



# UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

## TESIS DOCTORAL

Título
<b>Preparación de nuevos nanocomposites multifuncionales de matriz epoxi basados en el empleo de materiales grafénicos</b>
Autor/es
<b>Elena Garrido Martínez</b>
Director/es
Julio Gómez Cerdón y Pedro José Campos García
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico



**Preparación de nuevos nanocomposites multifuncionales de matriz epoxi basados en el empleo de materiales grafénicos**, tesis doctoral de Elena Garrido Martínez, dirigida por Julio Gómez Cordón y Pedro José Campos García (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported. Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.



TESIS DOCTORAL

**PREPARACIÓN DE NUEVOS  
NANOCOMPOSITES  
MULTIFUNCIONALES DE MATRIZ EPOXI  
BASADOS EN EL EMPLEO DE  
MATERIALES GRAFÉNICOS**

Memoria presentada en la Universidad de La Rioja para optar al grado de  
Doctor en Química por:

*Elena Garrido Martínez*

Julio 2017



**D. Julio Gómez Cordón**, Doctor en Química por la Universidad de La Rioja y Director de AVANZARE Innovación Tecnológica y

**D. Pedro José Campos García**, Catedrático de Química Orgánica del Departamento de Química de la Universidad de La Rioja.

**CERTIFICAN:**

Que la presente memoria, titulada **“Preparación de nuevos nanocomposites multifuncionales de matriz epoxi basados en el empleo de materiales grafénicos”**, ha sido realizada por la Licenciada **Elena Garrido Martínez**, en el Departamento de I+D+i del Instituto de Tecnologías Químicas Emergentes de La Rioja (Interquímica) y en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, bajo nuestra dirección y reúne las condiciones exigidas para optar al grado de Doctor en Química.

Logroño, julio 2017

Fdo.: Julio Gómez Cordón

Fdo.: Pedro J. Campos García



*“Sólo existen dos días en el año  
en que no se puede hacer nada.  
Uno se llama ayer y otro mañana.  
Por lo tanto, hoy es el día ideal para amar,  
creer, hacer y principalmente... vivir”.*

Dalai Lama

*A mis padres,  
por dárme todo*



## AGRADECIMIENTOS

La vida es una suma de experiencias, momentos y sobre todo de personas. Personas que forjan nuestro carácter y de las que de una manera directa o indirecta aprendemos. Por eso quiero dedicar unas líneas y dar las gracias a todas aquellas personas que han estado ahí desde siempre, también a las que un día se cruzaron en mi vida, y por supuesto a las que por desgracia ya no están.

Empezando por mi piedra angular, mi gran amor, Virto, sin el que no hubiera sido capaz de haber llegado tan lejos, gracias por formar parte de mi vida.

A mi familia y a mis amigas, por estar, simplemente, y sobre todo por acordarse de mí incluso cuando yo no me acuerdo de nadie.

A los grupos de laboratorio que he tenido la oportunidad de conocer en estos años, en especial a las chicas de Nebrija: Marta, Ana y Sandra, gracias por todos vuestros consejos, por vuestra ayuda y enseñanzas cuando tenía dudas, por compartir esos ratos de almuerzo hablando de lo humano y lo divino y sobre todo por mostrarme lo que es el trabajo bien hecho.

A mi “otro grupo” de laboratorio que durante un tiempo estuvieron aguatándome a mí y a mis resinas y de los que también he podido aprender mucho: Sheila, Bea, Sara, Vero, Imanol, Nico, Eva y algunos que llegaron después.

A Javi Pérez, por animarme a empezar en esto, y a todo el grupo de Avanzare.

Por supuesto a mis directores de Tesis con los que he podido desarrollar mi trabajo: Julio Gómez y Pedro J. Campos, por la tutela durante estos años, sus conocimientos y su gran profesionalidad.

Además me gustaría dar las gracias a las siguientes instituciones sin las que no hubiera sido posible la realización de este proyecto:

- A la Universidad de La Rioja y al Departamento de Química.
- Al *Instituto de Tecnologías Químicas Emergentes de La Rioja (Interquímica)*, por dejarme formar parte de su grupo de investigación.
- A *Avanzare*, por cederme sus instalaciones y sus equipos.
- A la Consejería de Industria, Innovación y Empleo del Gobierno de La Rioja por la financiación de las ayudas predoctorales para la investigación en los Centros Tecnológicos y Centros de Investigación de la Comunidad Autónoma de La Rioja, en aplicación de la orden 10/2012.



## RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se han preparado y caracterizado materiales compuestos nanoestructurados multifuncionales de matriz epoxi, basados en materiales derivados del grafeno (GRMs).

Se han caracterizado cuatro tipos de GRMs preparados mediante tres técnicas diferentes de exfoliación del grafito: Exfoliación en fase líquida (*Liquid Phase Exfoliation* o LPE), con la que se han obtenido dos tipos distintos de grafeno LPE de diferente tamaño lateral; ultraexpansión de un intercalado, partiendo de un *Stage I* de GIC (compuesto de intercalación de grafito), que ha dado origen a un grafeno de tamaño lateral muy elevado y *oxidación-exfoliación-reducción* obteniéndose un óxido de grafeno altamente reducido.

Mediante el empleo de la polimerización *in situ* se han preparado con éxito nanocomposites multifuncionales que presentan una combinación de propiedades eléctricas, térmicas y de resistencia al fuego, todo ello gracias a la incorporación de reactivos retardantes de llama (FRs) con GRMs como sinérgicos. Los puntos clave para lograrlo han sido la optimización de los procesos de dispersión de las distintas cargas y del procesado de los composites.

En lo que respecta a los GRMs, su presencia en la resina epoxi supuso una serie de cambios estructurales y funcionales en el polímero, como pudo comprobarse a través de la caracterización de los nanocomposites resultantes. La naturaleza química de los distintos tipos de GRMs estudiados así como su interacción con el resto de cargas presentes y con el propio polímero, definieron los procesos de reticulación, el comportamiento térmico, la conductividad eléctrica y térmica y la retardancia a la llama de los materiales multifuncionales obtenidos. De entre los materiales grafénicos investigados destacó OX-GIC-1, un material *multilayer* de grafeno pseudoprístino obtenido mediante intercalación del grafito, como el más eficiente para alcanzar un adecuado grado de sinergia con los CFRs para dotar a los composites de las propiedades deseadas de resistencia al fuego y conductividad eléctrica y térmica; eso fue posible con concentraciones del 3 %, y, en algunos casos, inferiores.

Se desarrollaron microencapsulaciones para los reactivos retardantes de llama que resultaron eficaces para la reducción parcial de su solubilidad acuosa así como para lograr una buena compatibilidad con la matriz epoxi, como pudo comprobarse mediante los estudios microestructurales por SEM-EDX y de inflamabilidad UL94 V, todo ello sin que la reticulación de la resina epoxi se viera afectada de una forma muy significativa. Precisamente, el efecto de

los retardantes de llama encapsulados (CFRs) sobre los fenómenos de resistencia a la llama de la matriz epoxi, significó unos tiempos de auto-extinción muy bajos y, por lo tanto, una elevada resistencia al fuego, lo que reveló la existencia de interacciones muy efectivas entre los CFRs y el polímero. Los niveles óptimos de retardancia de llama para los nanocomposites se lograron con una de las cuatro resinas epoxi estudiadas, utilizando formulaciones de CFRs cuyas concentraciones se situaron en un rango de 10-17 % (% en peso).

## ABSTRACT

In this PhD Thesis, multifunctional epoxy matrix nanocomposite materials have been prepared and characterized, based on graphene related materials (GRMs).

Four types of GRMs have been characterized by three different graphite exfoliation techniques: Liquid Phase Exfoliation (LPE) aiming to obtain two types of graphene with different lateral size; ultra-expansion of an intercalated compound, in this case a Stage I of GIC (graphite intercalation compound), producing a very high lateral size graphene; oxidation-exfoliation-reduction process to obtain a highly reduced graphene oxide.

By *in situ* polymerization, multifunctional nanocomposites have been successfully prepared owning a suitable combination of electrical, thermal and fire resistance properties, due to the incorporation of fire retardant reagents (FRs) and GRMs with synergistic effect. The key points to achieve good results have been the optimization of the dispersion processes at different loads and the composites processing.

Regarding GRMs, their presence in the epoxy resin involved structural and functional changes in the polymer as it could be verified through the characterization of the resulting nanocomposites. The crosslinking processes, thermal behaviour, electrical and thermal conductivity and flame retardancy of materials were defined by the chemical nature of the different types of GRMs studied as well as their interaction with the other loads and with the polymer. Among the graphene materials investigated, a multilayer pseudopristine graphene material obtained by intercalating the graphite was the most efficient to achieve a suitable degree of synergy with the CFRs (encapsulated fire retardant). This synergy makes possible to obtain the desired fire resistance, electrical and thermal conductivity using concentrations of 3%, and even lower in some cases.

Microencapsulations were studied for the flame retardant reagents aiming to partially reduce the water solubility and to improve the compatibility with the epoxy matrix, as it was proved by microstructural studies with SEM-EDX and the flammability test UL94 V; this improvement was obtained without causing problems in epoxy resin reticulation. Furthermore, the effect of CFRs in flame retardant properties of the epoxy resin implies very low auto-extinguishing times and high fire resistance, revealing a very effective interaction between CFRs and the polymer. The optimum levels of FRs for the composites were achieved for the four epoxy resin studied, using formulation of CFRs with concentrations between 10-17% (% in weight).

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

**ABS:** copolímero de estireno, butadieno y acrilonitrilo

**AFM:** microscopía de fuerza atómica

**APP:** polifosfatos de amonio

**ATH:** trihidróxido de aluminio

**ATR:** reflexión total atenuada (FT-IR)

**BDP:** bisfenol A bis (fosfato de difenilio)

**BET:** Método de determinación de la superficie específica

**BPA:** bisfenol A, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

**CFR:** *retardante* de llama encapsulado

**CMG:** grafeno modificado químicamente

**CNT:** nanotubos de carbono

**CVD:** deposición química en fase vapor

**D:** rigidez elástica de tercer orden

**DCM:** diclorometano

**DGEBA:** diglicil éter de bis fenol A

**DGEBF:** diglicil éter de bis fenol F

**DMF:** dimetilformamida

**DMSO:** dimetilsulfóxido

**DOPO:** 10-[9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno]

**DRX:** difracción de rayos X

**DSC:** calorimetría diferencial de barrido

**DTG:** termogravimetría derivada

**E:** módulo de Young

**EG:** grafito expandible

**EDS / EDX:** espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

**EIS:** espectroscopia de impedancia electroquímica

**EP:** resina epoxi

**EVA:** poli (etileno-acetato de vinilo), copolímero

**FLG:** grafeno multicapa de 2 a 5 capas

**FR:** retardantes de llama

**FRA:** respuesta de frecuencia, analizador

**FT-IR:** espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

**GB:** defecto de límite de grano (*grain boundary*)

**GIC:** compuesto de intercalación del grafito

**GO:** óxido de grafeno

**GQD:** puntos cuánticos de grafeno

**GRM:** materiales derivados del grafeno

**HIPS:** poliestireno de alto impacto

**HrGO:** óxido de grafeno atamente reducido

**HRR:** velocidad de desprendimiento de calor

**LDH:** hidróxidos dobles laminares

**LDPE:** polietileno de baja densidad

**LOI:** índice crítico de oxígeno

**LPE:** exfoliación en medio líquido

**MDH:** dihidróxido de magnesio:

**MDSC:** calorimetría diferencial de barrido modulada

**MEK:** metiletilcetona

**MLG:** grafeno multicapa

**MMA:** metacrilato de metilo

**MMT:** montmorillonita

**MWCNT:** nanotubos de carbono de pared múltiple

**NMP:** N-metilpirrolidona

**PA:** poliamida

**PANI:** polianilina

**PBASE:** éster de ácido pirenobutanoico y succinimidilo

**PBDE:** polibromo difenil éter

**PC:** policarbonato

**PET:** poli(tereftalato de etileno)

**PHRR:** pico máximo de velocidad de desprendimiento de calor

**PMLR:** tasa de pérdida de masa máxima

**PMMA:** poli (metacrilato de metilo)

**POSS:** poli(silsesquioxanos octaédricos) - silsesquioxano oligomérico poliédrico

**PP:** polipropileno

**PS:** poliestireno

**PTFE:** politetrafluoroetileno, teflón

**PU:** poliuretano

**Py-PGMA:** poli(acrilato de glicidilo) conteniendo grupos pireno

**RDP:** resorcinol bis (difenil fosfato)

**rGO:** óxido de grafeno reducido

**SEM:** microscopia electrónica de barrido

**SSA:** área superficial específica

**SWCNT:** nanotubos de carbono de pared simple

**TBBPA:** tetrabromobisfenol A

**TEM:** microscopía electrónica de transmisión

**T<sub>g</sub>:** temperatura de transición vítrea

**TGA:** análisis termogravimétrico

**TGPSO:** óxido de triglicildifenilsilano

**THF:** tetrahidrofurano

**THR:** calor total liberado

**TOF:** tiempo de combustión o extinción

**TPP:** fosfato de trifenilo

**TSR:** humo total liberado

**TTL:** tiempo de ignición

**UHMWPE:** polietileno de ultra alto peso molecular

**UL-94 V:** ensayos para evaluar la capacidad de inflamación de polímeros

**UV-VIS:** espectroscopia ultravioleta-visible

**VPA:** ácido vinil fosfónico

**VTES:** viniltrietoxi silano

**0D:** nanomateriales cero-dimensionales (nanopartículas). Estructuras con sus tres dimensiones de tamaño nanométrico

**1D:** nanomateriales uni-dimensionales (nanofibras). Estructuras con dos de sus dimensiones de tamaño nanométrico

**2D:** nanomateriales bi-dimensionales (nanoláminas). Estructuras con una de sus dimensiones de tamaño nanométrico

**3D:** materiales con sus tres dimensiones en tamaño no nanométrico

**V0:** clasificación UL94 V para el ensayo de inflamabilidad. Tiempo necesario para extinción de una probeta tras la aplicación de llama  $\leq 10$  s.

**V1:** clasificación UL94 V para el ensayo de inflamabilidad. Tiempo necesario para extinción de una probeta tras la aplicación de llama  $\leq 30$  s.

**V2:** clasificación UL94 V para el ensayo de inflamabilidad. Tiempo necesario para extinción de una probeta tras la aplicación de llama  $\leq 30$  s con goteo de material.

**NC:** *no clasificable*, en el ensayo de inflamabilidad UL 94 V.



## ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN</b>	I
<b>ABSTRACT</b>	III
<b>ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS</b>	IV
<b>ÍNDICE GENERAL</b>	IX
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. GRAFENO	3
1.1.1. METODOS DE PREPARACIÓN DE GRAFENO	4
Métodos “top-down”	5
Exfoliación mecánica	5
Exfoliación en medio líquido	5
Exfoliación del sólido	7
Oxidación-exfoliación-reducción	7
Intercalación-exfoliación	10
Métodos “bottom-up”	11
Crecimiento epitaxial	11
1.1.2. PROPIEDADES DEL GRAFENO	13
Propiedades eléctricas	13
Propiedades térmicas	15
Calor específico y conductividad térmica del grafeno	15
Reactividad química	17
Propiedades mecánicas	19
Propiedades ópticas	20
1.2. NOMENCLATURA PARA COMPUESTOS DE CARBONO BIDIMENSIONALES: NOMENCLATURA DEL GRAFENO	22
1.2.1. DEFINICIONES PARA EL GRAFENO Y MATERIALES BASADOS EN GRAFENO	23
1.3. NANOCOMPOSITES DE RESINA EPOXI CON GRAFENO	28
1.3.1. MATERIALES COMPUESTOS	28
1.3.1.1. Resinas epoxi	31
Proceso de curado	32
1.3.1.2. Nanocomposites de resinas epoxi con grafeno	35
Funcionalización química del grafeno	36
Preparación de nanocompuestos de grafeno	39

Propiedades de los nanocomposites epoxi-grafeno	40
Morfología	40
Propiedades eléctricas	41
Conductividad térmica	45
Resistencia al fuego	48
1.4. RETARDANTES DE LLAMA	49
1.4.1. COMBUSTIÓN DE UN POLÍMERO	49
1.4.1.1. Degradación térmica de una resina epoxi	50
1.4.2. RETARDANCIA DE LLAMA	51
1.4.3. RETARDANTES DE LLAMA	54
1.4.3.1. <i>Retardantes</i> halogenados	54
Reactivos <i>retardantes</i> halogenados: Monómeros y copolímeros halogenados	55
1.4.3.2. <i>Retardantes</i> no halogenados	56
Compuestos fosforados	56
Fósforo rojo	58
Fosfatos inorgánicos	59
Compuestos organofosforados	60
<i>Retardantes</i> de llama basados en nitrógeno	61
Restardantes de llama basados en silicio	62
Siliconas	62
Sílice	63
1.4.3.3. <i>Retardantes</i> de llama inorgánicos	64
Hidróxidos metálicos	64
Hidroxicarbonatos	65
Boratos	66
1.4.3.4. Nanomateriales	66
Nanoarcillas	67
Aditivos basados en nanopartículas	69
Silsesquioxano	69
Partículas de óxidos metálicos	71
Nanotubos de carbono	71
Grafeno y óxido de grafeno	74
Grafito y sus derivados	76
Hidróxidos dobles laminados	78

1.4.4. SINERGIAS ENTRE <i>RETARDANTES</i> DE LLAMA	79
1.4.5. SISTEMAS INTUMESCENTES <i>RETARDANTES</i> DE LLAMA	82
1.4.6. TEST DE LABORATORIO PARA EVALUAR LA RESISTENCIA A LA LLAMA	83
1.4.6.1. Cono calorimétrico	83
1.4.6.2. Índice crítico de oxígeno: LOI	84
1.4.6.3. Test UL94 V	85
1.4.6.4. Análisis termogravimétrico (TGA)	86
1.5. REFERENCIAS	87
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS</b>	<b>105</b>
<b>CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>109</b>
3.1. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN	111
3.1.1. TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO	111
Análisis termogravimétrico (TGA)	111
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	112
3.1.2. TÉCNICAS MICROSCÓPICAS	115
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	115
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	117
3.1.3. TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN	118
Difracción de rayos X (DRX)	118
3.1.4. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	120
Espectroscopia RAMAN	120
Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR)	123
Espectroscopia de absorción Ultravioleta-visible (UV-VIS)	124
3.1.5. ÁREA SUPERFICIAL	126
Área superficial específica: Adsorción física de gases por el Método BET	126
3.1.6. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES	128
Caracterización eléctrica: medidas de impedancia y resistencia por excitación	128
Medidas de conductividad térmica	132
Caracterización de resistencia al fuego: Ensayo UL94 V	134
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	137
3.2.1. MATERIALES DE PARTIDA	137
3.2.1.1. Matriz polimérica	137
3.2.1.2. Cargas	142

Materiales derivados de grafeno (GRMs)	142
Caracterización	142
RGO-1	142
OX-GIC-1	149
LPE-1	155
LPE-2	161
3.2.1.3. Dispersiones de grafeno en diferentes disolventes. Estabilidad a lo largo del tiempo.	166
Introducción	166
Exfoliación y dispersión de materiales de grafeno en medio líquido	166
Dispersiones de grafeno	169
Metodología	171
Materiales	171
Preparación de las muestras	172
Caracterización	173
Estabilidad de las dispersiones de rGO en diferentes disolventes	173
Resultados y discusión	177
Estabilidad las dispersiones de grafeno en THF a lo largo del tiempo	179
Resultados y discusión	181
3.2.1.4. Encapsulaciones de los <i>retardantes</i> de llama	184
Introducción	184
Metodología	187
Materiales	187
Preparación de los FRs microencapsulados con SiO <sub>2</sub> (CFRs)	188
Encapsulación del compuesto FR1	189
Caracterización de CFR1	193
Encapsulados del compuesto FR2	194
Caracterización de CFR2	196
Encapsulados del compuesto FR3	197
Caracterización de CFR3	198
3.3. REFERENCIAS	200
<b>CAPÍTULO 4: NANOCOMPOSITE EPOXI CON GRAFENO</b>	<b>205</b>
4.1. NANOCOMPOSITES EPOXI CON GRAFENO	207
4.1.1. INTRODUCCIÓN	207

4.1.2. METODOLOGÍA	207
4.1.2.1. Preparación de los nanocomposites	207
4.1.2.2. Resultados y discusión	210
Caracterización estructural	210
Análisis de difracción de rayos X	210
Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR)	212
Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX	214
Estabilidad térmica	218
Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)	218
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	225
Conductividad térmica	230
Conductividad eléctrica	234
Inflamabilidad: Test UL94 V	239
4.2. REFERENCIAS	243
<b>CAPÍTULO 5: NANOCOMPOSITES EPOXI CON GRAFENO Y <i>RETARDANTES</i> DE LLAMA</b>	<b>245</b>
5.1. NANOCOMPOSITES EPOXI CON <i>RETARDANTES</i> DE LLAMA	247
5.1.1. INTRODUCCIÓN	247
5.1.2. METODOLOGÍA	248
Preparación de nanocomposites con diferentes resinas epoxi	248
Inflamabilidad: Test UL94 V. Resultados y discusión	250
Nanocomposites de resina epoxi Robnor	255
Inflamabilidad: Test UL94 V. Resultados y discusión	256
Caracterización estructural	257
Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX	257
5.2. NANOCOMPOSITES EPOXI CON GRAFENO Y <i>RETARDANTES</i> DE LLAMA	264
5.2.1. Introducción	264
5.2.1.1. Multifuncionalidad en nanocomposites	264
5.2.2. Metodología	265
5.2.2.1. Preparación de los nanocomposites	265
5.2.3. Resultados y discusión	269
5.2.3.1. Nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1	269
Inflamabilidad: Test UL94 V	269
Caracterización estructural	272

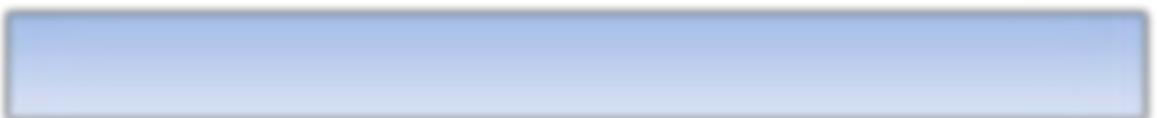
Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX	272
Conductividad térmica	279
Conductividad eléctrica	282
Conductividad eléctrica y su dependencia de la temperatura	288
5.2.3.2. Nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y RGO-1	302
Inflamabilidad: Test UL94 V	302
Análisis de difracción de rayos X	303
Conductividad eléctrica	305
5.2.3.3. Nanocomposites epoxi con CFR3 y OX-GIC-1	306
Inflamabilidad: Test UL94 V	306
Caracterización estructural	308
Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX	308
Conductividad térmica	311
Conductividad eléctrica	314
5.2.3.4. Nanocomposites epoxi con CFR3 y LPE-1	318
Inflamabilidad: Test UL94 V	318
Caracterización estructural	319
Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX	319
5.2.3.5. Nanocomposites epoxi con CFR3 y LPE-2	322
Inflamabilidad: Test UL94 V	322
Caracterización estructural	323
Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX	323
5.2.3.6. Conductividad eléctrica y conductividad térmica de nanocomposites epoxi con CFR3 y LPE-1 y con CFR3 y LPE2	325
5.3. REFERENCIAS	327
<b>CAPÍTULO 6: OBJETIVOS</b>	<b>329</b>

# Capítulo



1

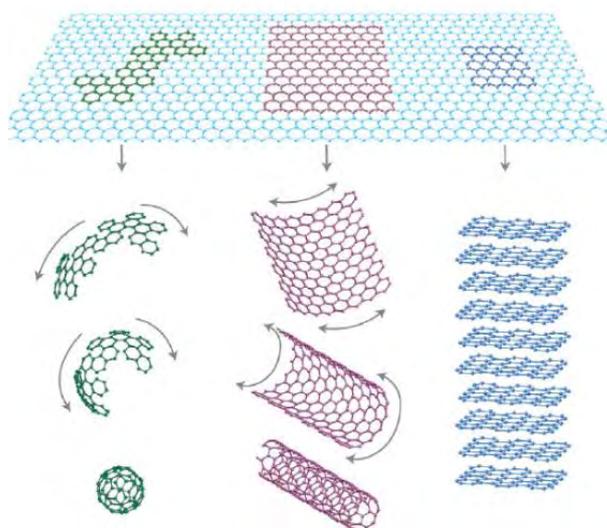
Introducción y  
antecedentes





## 1.1. GRAFENO

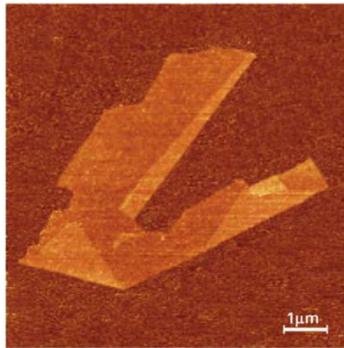
Con este término se define a una lámina de un átomo de espesor constituida por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  y con una disposición hexagonal formando una red. Este compuesto bidimensional se presenta como la base para el resto de estructuras gráficas<sup>1</sup>, en las que las láminas de grafeno se encuentran formando esferas (estructura de 0D, fullerenos), enrolladas (1D, nanotubos de carbono) o apiladas (3D, grafito) (Figura 1). Los átomos de carbono, unidos mediante enlaces covalentes de una longitud aproximada de 0,142 nm, y su especial disposición siguiendo un patrón a modo de panal de abeja, hacen que el grafeno posea una serie de características que lo han convertido en un material muy estudiado desde su caracterización en 2004, siendo cada vez mayores los esfuerzos desarrollados en el estudio de su preparación, propiedades y aplicaciones<sup>2,3,4</sup>.



**Figura 1.** Representación esquemática de estructuras de carbono, a partir de grafeno<sup>1</sup>.

Teóricamente se conocía la existencia del grafeno desde los años 40 pero no se había conseguido aislar<sup>5</sup>. Muchos investigadores trataron de sintetizar los cristales de grafeno pero no fue posible, obteniéndose en muchos casos cristales de tamaño nanométrico<sup>6</sup>. Estos resultados reforzaban la idea que decía que no era posible la existencia de cristales verdaderamente bidimensionales<sup>7,8,9</sup>. 60 años después, en 2004, A.K.Geim y K.S.Novoselov lograron revolucionar el mundo de la ciencia al conseguir experimentalmente unas pocas láminas de alta calidad de tamaño lateral micrométrico (Figura 2), a partir de grafito, mediante un proceso de exfoliación mecánica<sup>10,11</sup> usando una cinta adhesiva. Empleando técnicas

similares también se obtuvieron cristales bidimensionales de otros materiales como el nitruro de boro<sup>11</sup>. Con su nuevo hallazgo estos científicos demostraron que a partir de cristales tridimensionales se podían obtener cristales bidimensionales estables a temperatura ambiente, lo que les valió el Nobel de Física en 2010.



**Figura 2.** Imagen por AFM de cristales de grafeno de una sola capa<sup>11</sup>.

### 1.1.1. METODOS DE PREPARACIÓN DE GRAFENO

Desde el descubrimiento del grafeno han surgido diversas estrategias para obtener grafeno monocapa o multicapa en grandes cantidades. Dependiendo del método utilizado surgen muchas diferencias en cuanto al rendimiento, eficiencia, o escalabilidad del proceso de fabricación, así como en las propias características del material producido: morfología, estructura y propiedades tales como espesor, tamaño lateral, química superficial, defectos, etc.

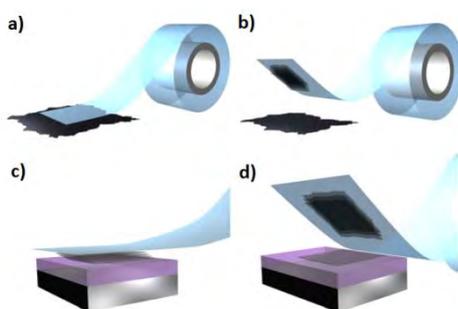
Las estrategias para preparar materiales nanoestructurados podrían clasificarse en métodos *top-down* (de arriba-abajo) o métodos *botton-up* (de abajo-arriba). Para el grafeno, los métodos *botton-up* implican la descomposición de un precursor, a partir de cuyos átomos de carbono se generaría después el grafeno. En los métodos *top-down* el grafeno se obtiene de otros materiales carbonosos que presentan grafeno como unidad estructural; éste método se basa generalmente en procesar el grafito, o también nanotubos de carbono o nanofibras como producto de partida.

A continuación se describen los procedimientos más comúnmente utilizados para preparar grafeno:

## Métodos “top-down”

### Exfoliación mecánica

Dentro de los procesos de exfoliación mecánica uno de los más simples, y que supuso la popularización del grafeno, es la exfoliación mediante una cinta adhesiva<sup>10</sup> partiendo de grafito pirolítico. Este proceso micromecánico permite exfoliar sucesivamente láminas de grafeno que posteriormente pueden ser transferidas sobre un sustrato Si/SiO<sub>2</sub> para ser caracterizadas (Figura 3). El grafeno que se obtiene mediante esta técnica es de alta calidad a nivel estructural pero en la práctica este método no resulta viable, aunque sencillo es lento y el rendimiento es muy bajo, por lo que su producción se reduce a nivel de laboratorio.



**Figura 3.** Esquema del proceso de exfoliación micromecánica de cristales de grafeno: La cinta adhesiva se presiona contra los cristales de grafito (a), de forma que las capas superiores se unen a la cinta (b). La cinta se presiona contra una superficie elegida (c). Al despegar la capa inferior queda sobre el sustrato (d)<sup>12</sup>.

### Exfoliación en medio líquido

El proceso de exfoliación en medio líquido (LPE, *liquid phase exfoliation*) puede ser inducido por ultrasonidos, mediante un mezclado de alta cizalla (*high shear mixing*), o combinando ambos procesos, todo ello empleando un disolvente adecuado.

Los ultrasonidos son ondas sonoras con frecuencias por encima del rango auditivo humano (20-100 KHz). Los fenómenos asociados a las ondas ultrasónicas son la cavitación y la nebulización. La cavitación tiene lugar cuando las ondas, al atravesar el medio líquido, provocan la expansión de las burbujas presentes generando unos pequeños huecos o burbujas de vacío. Cuando estas burbujas alcanzan un volumen en el que ya no pueden absorber más energía, se contraen, en una fase de alta presión, e implosionan. La nebulización es el proceso reactivo que ocurre dentro de las gotas generadas. Estos fenómenos se repiten miles de veces por segundo y las colisiones entre las burbujas de cavitación desencadenan la aparición de

especies químicamente muy reactivas como peróxidos y radicales<sup>13</sup>. Son por tanto las responsables de los efectos químicos y físicos, (cada choque puede alcanzar temperaturas >5000 K y presiones >1000 atm), que se pueden utilizar para la síntesis de una gran variedad de materiales nanoestructurados<sup>14</sup>. A nivel de laboratorio los dispositivos ultrasónicos utilizados van desde los sistemas compuestos por sondas (como los sonotrodos de titanio) hasta los baños de ultrasonidos. A pesar de que el método es muy eficaz en la exfoliación de diferentes materiales<sup>15,16</sup> su escalado a nivel industrial se ve muy limitado por el elevado consumo energético que lleva asociado la *sonicación*.

Como una alternativa, o complemento, para lograr una exfoliación eficiente del grafito en medio líquido estaría la mezcla de alta cizalla<sup>17</sup> (*high-shear mixing*). En este caso el proceso de exfoliación tiene lugar utilizando un rotor que al girar crea un efecto cortante sobre las partículas de grafito. Con la rotación la cizalla (*shear rate*) llega a superar un valor crítico de  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , produciéndose la exfoliación del sólido. Para conseguir unos resultados óptimos son varios los parámetros que han de tenerse en cuenta como el diámetro y la velocidad del rotor, la concentración de grafito inicial, el tiempo de mezclado o el volumen de disolvente utilizado.

Dentro de estos procedimientos, son de especial relevancia los trabajos desarrollados por J.N. Coleman del *Trinity College*<sup>15,17</sup>. En los que se trata como obtener grafeno mediante procesos de exfoliación en medio líquido asistidos por ultrasonidos y/o empleando técnicas de alta cizalla. Para todos estos procesos la elección del disolvente más adecuado es uno de los factores más decisivos, puesto que es necesaria la obtención de dispersiones coloidales de grafeno que permanezcan estables en el tiempo, sin que se dé la aparición de un precipitado. Para la selección del disolvente ha de tenerse en cuenta la entalpía de la mezcla (energía cohesiva) y la tensión interfacial entre las capas de grafeno y las moléculas de disolvente. Esto implica que serán más favorables aquellos casos en los que las energías superficiales del grafeno y del disolvente sean más parecidas, de manera que se considera un buen disolvente<sup>15</sup> aquel cuya energía superficial es  $70\text{-}80 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ , o el que posee una tensión superficial de  $40\text{-}50 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Estos valores son relativamente altos y propios de disolventes con puntos de ebullición y tensiones superficiales elevadas, como N,N-dimetilformamida (DMF) y N-metil-2-pirrolidona (NMP)<sup>18,19</sup>. Para poder obtener dispersiones estables no se suele utilizar el agua como disolvente, ya que su energía superficial difiere mucho de la del grafeno, para ello sería necesaria la incorporación de algún agente estabilizante como surfactantes<sup>20</sup> o polímeros<sup>21</sup>, o hacer uso de la interface formada por dos soluciones inmiscibles<sup>22</sup>.

Aunque todos estos procedimientos son fáciles de realizar y de escalar presentan como inconveniente que las láminas de grafeno obtenidas suelen ser una mezcla de láminas tipo *monolayer* y *fewlayers*, e incluso *flakes* de grafeno, con un bajo tamaño lateral ( $< 1\mu\text{m}$ ) y que a menudo presentan cierta contaminación debida al uso de surfactantes o a los propios disolventes.

### Exfoliación del sólido

Este método mecánico-químico se basa en la exfoliación del grafito a través de un proceso de funcionalización selectiva de las láminas y por molienda con bolas<sup>23</sup> (Figura 4). Mediante un proceso de molienda con un molino planetario de bolas de acero y en presencia de hielo seco,  $\text{CO}_2$  gas u otros agentes químicos como ácido oxálico (en el caso de un proceso de carboxilación), se produce la funcionalización de los bordes, y, una vez que dichos grupos funcionales se encuentran unidos a las láminas, los fenómenos de repulsión que se generan entre ellos desencadenan un aumento del espacio interlaminar y finalmente la auto-exfoliación del grafito. Estos grupos funcionales junto con el efecto de la molienda mejoran la dispersabilidad en varios disolventes.

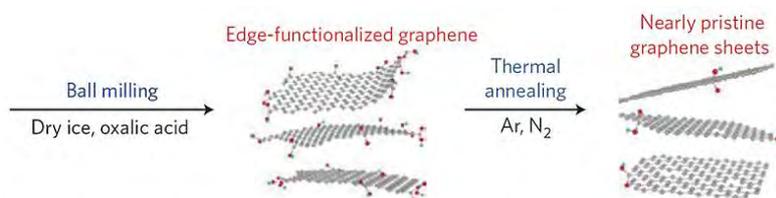


Figura 4. Esquema del proceso de exfoliación del grafito mediante molienda con bolas<sup>24</sup>.

Las ventajas que presenta este método, frente a otros procesos de funcionalización como la oxidación (en los óxidos de grafeno, GO) es que al afectar solo a los bordes se mantiene la estructura cristalina de los planos basales de las láminas y, además, no son necesarias sustancias químicas peligrosas ni procedimientos complejos para obtener nanoláminas de gran calidad con bajos costes.

### Oxidación-exfoliación-reducción

Esta técnica es muy utilizada para producir *derivados químicos del grafeno* en grandes cantidades. Se basa en la oxidación del grafito, mediante un proceso de funcionalización

covalente, seguido de su exfoliación y finalmente de un proceso de reducción<sup>25</sup> (Figura 5). Los derivados de grafeno generados pueden dispersarse en medios acuosos, gracias a las interacciones químicas que se dan entre el disolvente y los grupos funcionales que contienen oxígeno (principalmente epóxidos e hidróxido) que a su vez debilitan las fuerzas cohesivas entre las láminas. Son muchas las investigaciones que se han centrado en el estudio de la obtención de grafeno monocapa en disolución<sup>2,26,27,28</sup>.

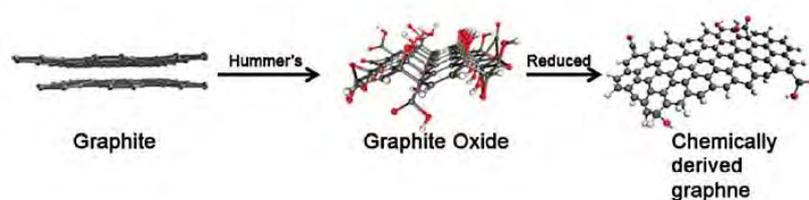
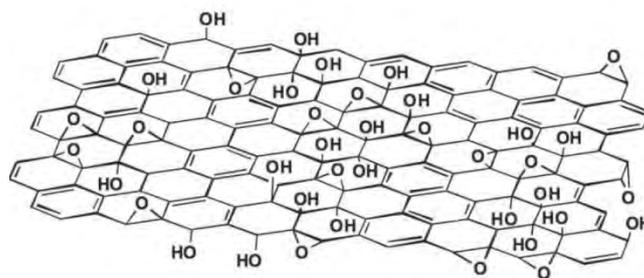


Figura 5. Esquema del proceso de conversión del grafito a un derivado químico del grafeno<sup>29</sup>.

Los métodos de oxidación del grafito implican el uso de medios muy ácidos (ácidos fuertes) y agentes oxidantes, que oxidan las capas de grafeno del grafito dando lugar a grupos funcionales unidos covalentemente a dichas láminas. Estas uniones provocan la aparición de átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  y un aumento en el contenido de oxígeno<sup>30</sup> que puede alcanzar un valor  $\approx 0,47$  relación C/O. Existen diversos métodos de oxidación, los más conocidos los de Brodie<sup>31</sup>, Staudenmaier<sup>32</sup> y de Hummers<sup>25</sup>, siendo éste último uno de los más utilizados. Este método se basa en la aplicación sobre el grafito de un tratamiento con  $H_2SO_4$  (ácido sulfúrico) concentrado y  $NaNO_3$  (nitrato sódico), para después adicionar  $KMnO_4$  (permanganato potásico). Este proceso libera gran cantidad de protones que junto con el  $HNO_3$  (ácido nítrico) formado provocan la oxidación. El exceso de permanganato se reduce posteriormente con la adición de  $H_2O_2$  (agua oxigenada), que a su vez también libera especies oxidantes (radicales hidroxilo), y finalmente el sólido resultante se lava sucesivamente para eliminar las sales como los sulfatos o nitratos.

El óxido de grafito posee una estructura laminar<sup>33</sup>, con apilamientos tipo AB, pero su estequiometría puede presentar variaciones, pues depende de los procesos de oxidación y de los grupos funcionales presentes, de manera que no existe un modelo único para explicar su estructura, aunque uno de los más aceptados actualmente es el modelo de Lerf-Klinowski<sup>34</sup> (Figura 6). En este modelo los epóxidos e hidróxidos se localizarían mayoritariamente en la zona basal mientras los grupos carbonilo, carboxilo, lactonas, etc. estarían en los bordes de las láminas.



**Figura 6.** Esquema de la estructura para el óxido de grafeno propuesta por Lerf-Klinowski<sup>34</sup>.

Partiendo del óxido de grafito es relativamente sencillo obtener óxido de grafeno (GO). Como ya se ha mencionado antes, la presencia de los grupos oxigenados favorece la exfoliación en diversos medios líquidos, agua u otros disolventes polares, de forma que mediante tratamientos como *sonicación*, pueden obtenerse dispersiones estables de monocapas de óxido de grafeno. El GO, por su alto contenido en oxígeno, es muy hidrofílico y carece de conductividad eléctrica, pero mediante un proceso de reducción la red atómica puede ser restaurada, en mayor o menor medida, obteniéndose unas estructuras más cercanas al grafeno, al recuperarse gran parte de las hibridaciones  $sp^2$ , y con unas propiedades muy similares a él. Estos métodos de oxidación y reducción presentan mucha versatilidad y hacen posible conseguir materiales de grafeno de una manera controlable<sup>35,36</sup>.

Para conseguir el grafeno reducido (rGO) a partir de GO pueden utilizarse diferentes procedimientos: mediante agentes químicos reductores (hidracina<sup>26</sup>, hidroquinona<sup>37</sup>, dimetilhidracina<sup>2</sup>, borohidruro de sodio<sup>38</sup> o ácido ascórbico<sup>39</sup>), con tratamientos térmicos (a temperaturas  $\geq 1000$  °C, partiendo de GO o de óxido de grafito<sup>40,41</sup>), con tratamientos electroquímicos<sup>42</sup>, mediante procesos fotocatalíticos<sup>43,44</sup> o con técnicas solvotérmicas (dispersión de GO en medio líquido sometido a altas presiones y temperaturas<sup>45</sup>). Aunque bastante efectivos, muchos de estos métodos no logran eliminar el contenido íntegro de oxígeno de las láminas, lo que a menudo provoca la aparición de defectos estructurales (arrugas, pliegues, huecos, etc.), como consecuencia de los procesos de rehibridación, y las propiedades eléctricas, principalmente la movilidad electrónica, se ven afectadas<sup>26</sup>. A pesar de eso, los métodos de oxidación-exfoliación-reducción son muy utilizados para la producción masiva de derivados de grafeno, cuyas láminas presentan unos espesores muy bajos ( $\leq 3$  nm), que puede ser utilizado en catálisis, en baterías y capacitadores o para mejorar las propiedades térmicas, mecánicas, y eléctricas de composites<sup>46,47</sup>.

### Intercalación-exfoliación

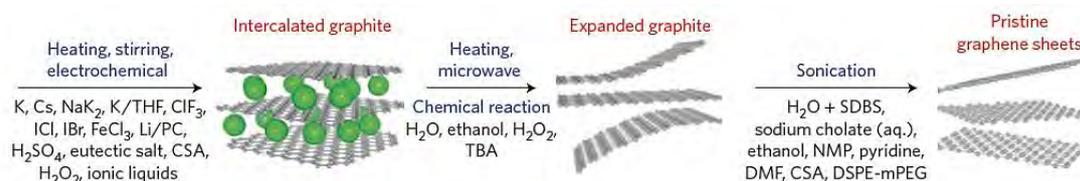
La estructura laminar del grafito permite intercalar un gran número de especies químicas entre los planos basales del mismo<sup>48</sup>. Se podría decir que uno de los compuestos de intercalación de grafito (GIC) más conocido y estudiado es el GO. Los GICs se originan mediante la inserción de partículas o especies químicas (intercalantes) entre las láminas del grafito (huésped), y para que eso sea posible es necesario que las fuerzas que mantienen unidas a dichas láminas sean débiles, y por el contrario que exista una fuerte cohesión dentro de ellas. En estos compuestos el grado de intercalación (*stage*) hace referencia al número de capas gráficas distribuidas de manera equidistante entre los planos de intercalantes.

Los GICs son un tipo de compuestos que representan una ruta posible para la obtención de grafeno a partir de la exfoliación de grafito<sup>49,50</sup> (Figura 7) intercalando diversos compuestos, como los de potasio<sup>51</sup>, sodio<sup>52</sup>, polímeros<sup>53</sup> o moléculas orgánicas<sup>54</sup>. Además la separación entre las láminas de los GICs también puede aumentarse adicionalmente mediante choque térmico, para producir un grafito "expandido", que puede ser empleado como material de partida para otras técnicas<sup>53</sup>.

Los primeros procesos de intercalación en grafito, en los que se utilizó ácido sulfúrico para obtener grafito-sulfato, fueron desarrollados por Hofmann y Rüdorff<sup>55</sup>. En los procesos de intercalación el primer paso es la conversión de grafito en un compuesto de intercalación de grafito en *stage* 1<sup>56</sup>. Esta etapa comienza inmediatamente después de exponer al grafito a un medio oxidante ácido y supone un cambio muy característico en la coloración del grafito (azul oscuro). El segundo paso es la conversión del GIC de *stage* 1 en grafito oxidado, e implica la difusión del agente oxidante a través de las galerías del grafito que se encuentran ocupadas por el agente intercalante. Este paso es lento y a su vez determinante de la velocidad, haciendo que todo el proceso sea controlado por difusión. La formación del óxido de grafito tiene lugar directamente, sin que se den reordenamientos adicionales en la estructura del grafito. Finalmente, el último paso es la conversión del óxido de grafito en GO convencional<sup>57</sup>, después de exponerlo al agua, e implica la hidrólisis de los compuestos unidos covalentemente (por ejemplo sulfatos, en caso de que se emplee ácido sulfúrico), así como una modificación adicional de las especies oxigenadas presentes y la pérdida de la capa intermedia y que supone la exfoliación en láminas.

Los procesos de intercalación presentan una gran versatilidad, no solo por los distintos tipos de especies que pueden intercalarse (elementos alcalinos, alcalinotérreos, tierras raras, halógenos, protones, ácidos de Lewis, etc.) sino porque especies diferentes pueden

intercalarse incluso de manera simultánea en un proceso de *co-intercalación*. Las estructuras electrónicas/magnéticas así como las propiedades ópticas y catalíticas de los GICs van a variar mucho dependiendo del tipo y de la concentración de las especies intercaladas.



**Figura 7.** Esquema del proceso de exfoliación del grafito mediante procesos de intercalación<sup>24</sup>.

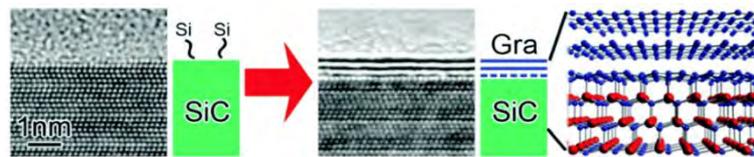
Los mecanismos que dominan los procesos de intercalación son bien conocidos desde hace décadas<sup>48,58,59</sup>. Se sabe que la inserción de los intercalantes conduce a un aumento en la separación de las capas de átomos de carbono (*d-spacing*), que pasa de un valor  $d_0 = 0,35$  nm para el grafito a un valor  $d_1 > 1$  nm para muchos GICs que presentan intercalantes de gran tamaño. Esto da lugar a que la anisotropía de muchas de las propiedades (eléctricas, térmicas o magnéticas) sea un factor muy considerable en los compuestos resultantes<sup>59,49</sup>. Además del aumento en la separación de las láminas gráficas los procesos de intercalación vienen acompañados de transferencia de carga entre el compuesto intercalante y las capas de grafeno, de manera que hay intercalantes tipo donante (metales alcalinos, que aportan electrones) y tipo aceptor (halógenos, que aportan huecos para alojar cargas). Se sabe por ejemplo que la conductividad eléctrica a lo largo del eje  $z$  aumenta  $10^4$  veces (en comparación con el plano  $XY$  donde aumenta 10 veces) con elevadas concentraciones de especies iónicas intercaladas<sup>60,61,62</sup>. Aprovechando la relación que existe entre estructura y propiedades, los GICs van a poder utilizarse en el almacenamiento de energía, en catalizadores y en conductores eléctricos / térmicos<sup>63,64,65</sup>.

## Métodos “bottom-up”

### **Crecimiento epitaxial**

Este procedimiento agrupa a una serie de métodos que se basan en la deposición sobre un determinado sustrato de capas de grafeno a partir de unos materiales precursores. El crecimiento epitaxial con carburo de silicio (SiC) es el método más empleado (Figura 8). Se basa en una reducción del SiC, por sublimación, en un sistema sometido a ultra-alto vacío (6-10

torr) y temperaturas elevadas (>1000 °C). Los átomos de silicio experimentan una desorción mientras que los átomos de carbono con los que se enlazaban se reorganizan, para lograr una situación de mínima energía, formando unas pequeñas islas de carbonos grafitizados (láminas de grafeno)<sup>66,67,68,69</sup>. Algunas investigaciones han tratado de modelar el proceso de crecimiento epitaxial mediante fotolitografía, para poder aplicarlo en localizaciones muy concretas, como en dispositivos electrónicos<sup>70</sup>.



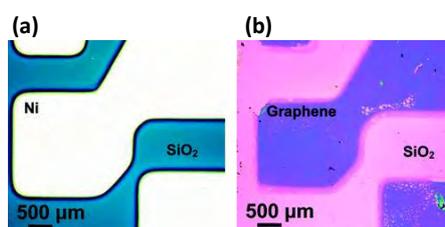
**Figura 8.** Esquema de un proceso de síntesis de grafeno por crecimiento epitaxial en un sustrato de carburo de silicio<sup>71</sup>.

El grafeno producido mediante esta técnica es de gran calidad pero está muy influenciado por factores de crecimiento así como por factores interfaciales con el sustrato, de manera que las propiedades físicas (grosor) o propiedades eléctricas difieren del grafeno obtenido por procedimientos como la exfoliación mecánica<sup>67,72</sup>. Un problema que se plantea, y que hace que esta técnica se vea limitada a nivel industrial, son las drásticas condiciones para la síntesis y las fuertes uniones que se crean con el sustrato que dificultan su transferencia a otros sustratos para aplicaciones posteriores<sup>73</sup>.

El método por excelencia que se utiliza y que se sirve de un sustrato para conseguir la deposición de grafeno es la deposición química en fase vapor (CVD). En esta técnica, que tiene lugar en ausencia de oxígeno, un compuesto orgánico en fase vapor, que actúa como fuente de carbono y precursor del grafeno, entra en contacto con una superficie metálica, normalmente de metales de transición como cobre (Cu) o níquel (Ni), que se encuentra a alta temperatura<sup>74,75,76</sup> (>1200 °C). En estas condiciones el compuesto orgánico sufre una descomposición (deshidrogenación) depositándose los átomos de carbono en torno a los átomos metálicos del sustrato que actúan como una plantilla para la formación de unas estructuras hexagonales de átomos de carbono. Cada tipo de sustrato implica unos mecanismos diferentes para la formación de grafeno<sup>77</sup>, de manera que el proceso puede tener lugar a nivel superficial o ser una unión más directa con el metal mediante procesos de absorción y posterior precipitación. En el caso del Ni se utiliza gas metano, cuyos átomos de carbono, una vez que el sustrato se ha enfriado, sufren un descenso en su solubilidad en el

metal de transición y precipitan sobre la superficie, creándose entonces una fina película de carbono. Varios factores como los tiempos de exposición del carbono, tiempos de enfriamiento, posición y morfología del catalizador, etc. pueden controlarse<sup>77,78</sup> de manera que se puede conseguir un grafeno de gran calidad y con la geometría deseada (Figura 9).

A diferencia de lo que ocurriría con el crecimiento epitaxial con SiC, el grafeno obtenido con esta técnica puede ser transferido a un sustrato diferente con mayor facilidad, esto, junto con la gran superficie que pueden alcanzar las deposiciones hacen posible que estos materiales puedan ser utilizados en sistemas de conducción basados en electrodos transparentes<sup>79</sup>.



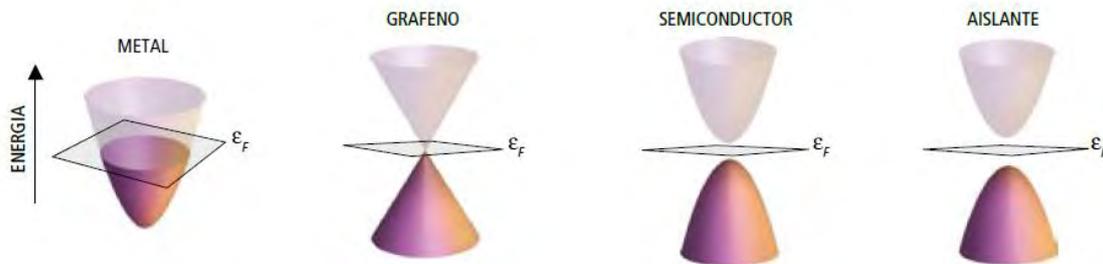
**Figura 9.** CVD sobre una superficie de Ni, se produce un crecimiento directo del grafeno a partir de pre-moldes de estructuras de níquel: Imagen óptica de una película de Ni sobre SiO<sub>2</sub>/Si (a) e imagen óptica del grafeno transferido desde la superficie de Ni a otro sustrato de SiO<sub>2</sub>/Si (b)<sup>74</sup>.

## 1.1.2. PROPIEDADES DEL GRAFENO

### Propiedades eléctricas

Los átomos de carbono que conforman la red del grafeno presentan una hibridación  $sp^2$  y están unidos mediante enlaces covalentes tipo  $\sigma$  a 3 átomos de carbono adyacentes. Los orbitales  $p_z$  no hibridados, perpendiculares al plano que ocupan los orbitales  $sp^2$ , forman los enlaces  $\pi$  con los átomos vecinos. Se crea así una deslocalización de electrones  $\pi$  que conforma una nube electrónica de elevada movilidad en las zonas paralelas al plano XY y que es responsable de definir el comportamiento y las propiedades eléctricas del grafeno. Considerando la posición del nivel de Fermi (nivel de energía más alto que se encuentra ocupado) y su estructura de bandas electrónicas: en el grafeno la banda de valencia (orbital molecular HOMO) y la banda de conducción (orbital molecular LUMO) no se solapan como ocurre en un metal, pero tampoco presentan un *gap* energético como en los no metales, lo que ocurre es que los orbitales moleculares se tocan un punto, *punto de Dirac*. Esto provoca que el desplazamiento de los electrones sea el correspondiente a una situación intermedia,

entre un material metálico (conductor) y un material semiconductor<sup>11</sup> (Figura 10). De este modo el movimiento de los portadores de carga (electrones y huecos) queda definido según términos relativistas, con una velocidad para los electrones de  $10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 10.** Representación de la estructura de bandas: Nivel de Fermi ( $\epsilon_F$ ), banda de conducción (superior) y banda de valencia (inferior)<sup>80</sup>.

Precisamente, debido esta estructura de bandas tan única, en el grafeno se dan unos fenómenos de transporte que no se encuentran en la mayoría de los materiales convencionales<sup>81</sup> y que han sido objeto de muchos estudios. El investigador A.K.Geim y su equipo estudiaron la movilidad ( $\mu$ ) en un grafeno *multilayer*<sup>10</sup> y obtuvieron que a temperatura ambiente ésta tenía un valor mayor de  $15.000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ . En el grafeno el transporte eléctrico se puede ver afectado por diversos factores como los fonones<sup>82</sup>, la presencia de defectos e impurezas<sup>83</sup>, las interacciones que se dan con el sustrato<sup>84</sup> o por los bordes y ondulaciones de la propia lámina. Estas perturbaciones alteran sus propiedades electrónicas, por un lado introduciendo inhomogeneidades espaciales en la densidad de portadores y por otro, actuando como fuentes de dispersión que reducen la trayectoria libre media de los electrones<sup>85</sup>. Así por ejemplo, para grafeno que se encuentra sobre un sustrato (soporte) de  $\text{SiO}_2$ , la movilidad va a depender de la temperatura<sup>86,87</sup> (valores significativos para un rango de 10-100 K) y a su vez se va a ver limitada por los mecanismos de dispersión debidos a los fonones y a la presencia de defectos<sup>84</sup> dando lugar a unos valores de movilidad de  $10000\text{-}15.000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  para una densidad de carga  $n \approx 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . En cambio, para grafeno que no interactúa con ningún soporte<sup>88,89</sup> (Figura 11) se han registrado valores de  $200.000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  para una densidad de carga por debajo de  $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ . Además de la movilidad, otro de los factores destacables en el grafeno es su resistividad:  $10^{-8} \Omega\cdot\text{m}$ , mucho menor que la de metales como la plata, por lo que es considerado el material con la menor resistividad conocida a temperatura ambiente.

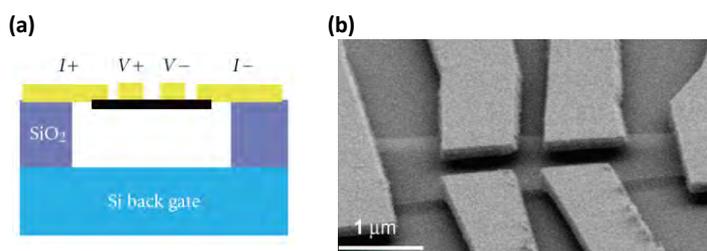


Figura 11. Grafeno suspendido, representación esquemática<sup>88</sup> (a) e imagen AFM de un dispositivo<sup>89</sup> (b).

## Propiedades térmicas

### Calor específico y conductividad térmica del grafeno

El calor específico ( $C$ ) de un material representa el cambio que se produce en la densidad de energía ( $U$ ) cuando hay un cambio de temperatura de 1K ( $T$  es la temperatura absoluta):

$$C = \frac{dU}{dT} \quad (1)$$

Con él se puede determinar la energía térmica almacenada dentro de un cuerpo así como la rapidez con la que dicho cuerpo se enfría o se calienta, es decir, su constante de tiempo térmico  $\tau$ :

$$\tau \approx R \cdot C \cdot V \quad (2)$$

Donde  $V$  = volumen del cuerpo y  $R$  = resistencia térmica para la disipación de calor ( $R=1/G$ , la inversa de la conductancia). A escala nanométrica estos valores de tiempo térmico pueden ser muy pequeños, del orden de 0,1 ns para una única lámina de grafeno o para los nanotubos de carbono<sup>90</sup>.

El calor específico posee contribuciones procedentes de las vibraciones de la red (fonones) y de los electrones de conducción libre ( $C = C_p + C_e$ ). En el grafeno, para valores de temperatura mayores a 1 K,  $C$  está gobernado por los fonones<sup>91</sup>, cuyo calor específico ( $C_p$ ) aumenta con la temperatura<sup>92,93</sup>. A temperaturas muy altas (>2000 K) ese valor se hace casi constante, tomando un valor aproximado de  $2,1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , que es conocido como límite Dulong-Petit. Este comportamiento podría decirse que es el esperado para sólidos sometidos a alta temperatura.

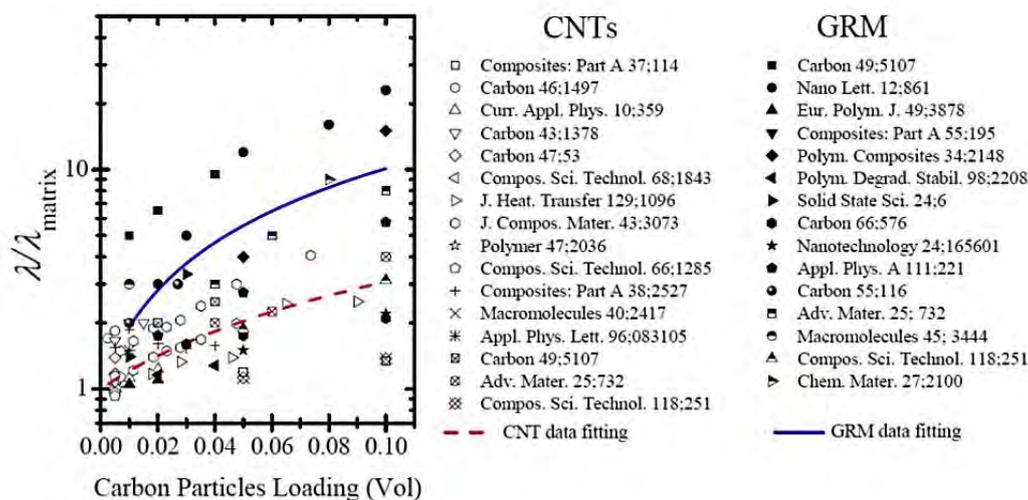
A temperatura ambiente, en cambio, los datos esperados para una lámina de grafeno aislada revelan un valor de  $C_p \approx 0,7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Algunos experimentos con grafeno epitaxial sobre metales sugieren que  $C_p$  puede tomar un valor incluso más bajo si el grafeno se encuentra sobre un sustrato, debido a las fuertes interacciones que se dan entre ellos<sup>94</sup>. Para valores de temperatura inferiores a 50 K cálculos teóricos muestran que el calor específico para una lámina grafeno aislada es lineal con la temperatura<sup>95</sup>.

La conductividad térmica en un material ( $\kappa$ ), es la propiedad que relaciona el flujo de calor por unidad de área ( $Q''$ ) con el gradiente de temperatura:

$$Q'' = -\kappa \cdot \nabla T \quad (3)$$

A temperatura ambiente la conductividad térmica en el plano del grafeno es una de las más altas de los materiales existentes:  $2000\text{-}4000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  para grafeno suspendido<sup>96</sup>. Este valor puede variar considerablemente debido a que cualquier defecto o impureza presente en la muestra puede introducir más dispersión de los fonones y provocar su disminución. Para el caso de los planos transversales del grafeno y del grafito debido a las débiles interacciones interplanares de Van der Waals, la conductividad térmica a lo largo del eje z es de  $\approx 6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente<sup>97,98</sup>. Además, el flujo de calor perpendicular a la lámina de grafeno también se ve limitado por las interacciones débiles de Van der Waals con sustratos adyacentes tales como  $\text{SiO}_2$ . Otro dato a tener en cuenta es que para el grafeno la conductividad térmica disminuye con el aumento de capas<sup>99</sup>, aunque la resistencia térmica ( $1/G''$ ) no cambia significativamente para muestras que poseen pocas capas<sup>100</sup> (1-10 capas).

En general, la conductividad térmica del grafeno está dominada por la propagación de los fonones<sup>101</sup> y son los que definen su comportamiento. La gran capacidad de conducción térmica convierte al grafeno en un material excelente para aplicaciones electrónicas, donde la disminución del tamaño de los dispositivos y el aumento en los valores de potencia de disipación para circuitos de escala reducida requieren de materiales que puedan gestionar de manera muy eficiente el calor. También resultan de gran interés los nanocompuestos poliméricos térmicamente conductores para aplicaciones en las que se necesita una gran resistencia a la corrosión o una fácil procesabilidad y en términos de incremento de conductividad térmica su uso resulta mucho más eficiente, en comparación con los materiales que están basados en nanotubos de carbono<sup>102</sup> (Figura 12).



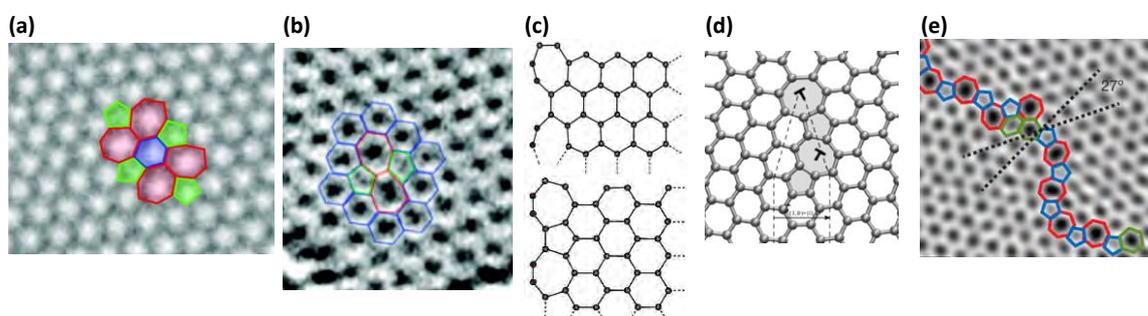
**Figura 12.** Datos de conductividad térmica normalizada ( $\lambda$ ) de nanocomposites poliméricos con nanotubos de carbono (CNT) y con grafeno *multilayer* (GRM), en función de la carga volumétrica de partículas de carbono<sup>102</sup>.

### Reactividad química

La estructura que presenta el grafeno le confiere la capacidad de ser reactivo tanto en los bordes de la lámina como en la superficie  $\pi$  (plano basal). En el plano, la densidad electrónica que existe en ambas caras le permite interactuar con muchas moléculas orgánicas y participar en reacciones que implican cicloadiciones, reacciones de inserción de carbenos, etc.<sup>103</sup> Los bordes, que se forman a partir de la ruptura de los enlaces  $\sigma$  entre átomos de carbono adyacentes de la red  $\pi$  y cuya configuración (tipo silla o tipo zigzag) depende de cómo estén orientados a lo largo de la red, son mucho más reactivos que los planos basales, lo que revela que la reactividad del grafeno está asociada a su anisotropía. De hecho los bordes en zigzag son los lugares más reactivos del grafeno<sup>104</sup>. En ausencia de reactivos, los átomos de los bordes son di-radicales, con orbitales  $sp^2$  y  $p_z$  insaturados<sup>105</sup>. En los bordes en zigzag los electrones  $p_z$  se encuentran confinados en cada átomo de carbono externo y mantienen una configuración de singlete radical, responsable de lo que se denomina *estado de borde*<sup>106</sup>. Como consecuencia estos bordes son muy energéticos de manera que cuando se produce la reconstrucción de los anillos bencénicos de la red tienden a adoptar estructuras pentagonales o heptagonales para disminuir su energía<sup>106</sup> (Figura 13c).

La manera en la que el grafeno reacciona químicamente es muy parecida a la de los nanotubos de carbono pero difiere de ellos, así como de los fullerenos, en que al tratarse de una superficie plana, y no curvada, su reactividad es menor<sup>107</sup>. Independientemente de los lugares reactivos,

el grafeno prístino posee una reactividad química baja, pero es muy susceptible de ser funcionalizado covalentemente<sup>108,109,110</sup> lo que implica procesos de rehibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$ . Con ello se produce la saturación de los dobles enlaces y la perturbación del sistema  $\pi$ , además se generan deformaciones en la red debido a las estructuras tetraédricas  $sp^3$  que sobresalen del plano, esas deformación son menores cuando se localizan en los bordes. Como resultado de todos estos procesos de rehibridación a menudo aparecen defectos en la red y se dan cambios en la conductividad eléctrica. En el grafeno los defectos más típicos observados experimentalmente (Figura 13) son vacantes<sup>111</sup>, defectos Stone-Wales<sup>112</sup>, defectos en los bordes<sup>111</sup>, dislocaciones<sup>113</sup> y defectos de límite de grano (GB, *grain boundary*)<sup>113</sup>.



**Figura 13.** Representaciones e imágenes TEM de defectos de vacante (a), Stone-Wales (b), en los bordes (bordes tipo silla y en zigzag)(c), dislocaciones (d) y GB (e)<sup>114</sup>.

La presencia de esas imperfecciones hace que la reactividad química en esas regiones sea mayor, debido a que los átomos que se sitúan en sus proximidades poseen estructuras electrónicas diferentes y por tanto diferente reactividad química. Esto convierte a los defectos de la red en lugares óptimos para que se produzcan reacciones químicas adicionales<sup>115</sup>.

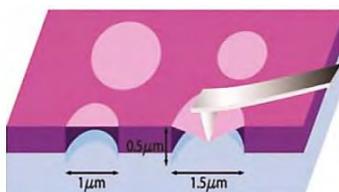
Dentro de las reacciones químicas asociadas al grafeno su transformación en óxido de grafeno<sup>98</sup> ha sido una de las más estudiadas por la aplicabilidad que presenta. Mientras que el grafeno prístino se presenta como un material insoluble en disolventes orgánicos y muy susceptible de formar agregados en medios acuosos, la presencia de grupos oxigenados hace que mejore su dispersabilidad en estos medios, así como también su capacidad a la hora de combinarse con otros materiales como los polímeros<sup>2</sup>.

### Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico que presenta el grafeno hace de él un material excepcional. Experimentalmente se sabe que el grafeno muestra tanto un comportamiento de tipo elástico no lineal como un comportamiento frágil, que implica procesos de fractura sin deformación plástica<sup>116</sup> (Figura 14). Para el grafeno la respuesta elástica no lineal a la carga de tracción se describe como:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon + D \cdot \varepsilon^2 \quad (4)$$

Donde  $\sigma$  = tensión aplicada,  $\varepsilon$  = deformación elástica,  $E$  = módulo de Young y  $D$  = rigidez elástica de tercer orden. Resultados experimentales<sup>116</sup>, muestran que el grafeno posee un módulo Young de 1,0 TPa y un valor  $D = -2,0$  TPa. El valor de  $E$  es muy elevado y muy parecido a los que se registran para los nanotubos de carbono. En cuanto a los resultados obtenidos para la resistencia a la fractura de 130 GPa es el valor más alto jamás medido para un material.



**Figura 14.** Esquema de un proceso de nanoindentación que utiliza una punta AFM sobre una membrana de grafeno suspendida<sup>116</sup>.

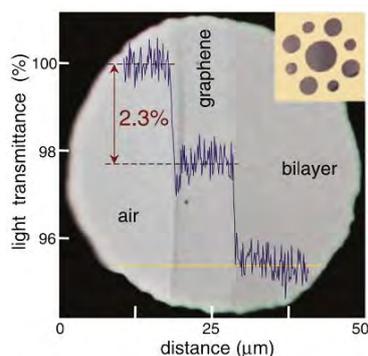
El comportamiento mecánico del grafeno puede verse afectado de manera muy notable por la presencia de defectos. Las dislocaciones y los defectos de límite de grano son los que provocan los efectos más significativos. Concretamente, las dislocaciones pueden servir como iniciadores de los procesos de deformación plástica<sup>117,118</sup>, mientras que los GB son los responsables de los descensos en los valores de resistencia<sup>119,120</sup>.

A pesar de esos aspectos, las buenas propiedades mecánicas que posee el grafeno lo convierten en candidato ideal para ser utilizado como recubrimiento en aplicaciones electrónicas y estructurales o para formar parte de nanocompuestos. Gracias a las inclusiones de grafeno, a modo de material estructural y/o funcional, es posible conseguir mejoras en la resistencia a la fractura de nanocomposites de matriz cerámica a partir de *nanoplatelets* de

grafeno<sup>121</sup> o lograr incrementos en la resistencia y en el módulo de Young en nanocomposites de resina epoxi utilizando láminas de grafeno parcialmente oxigenadas<sup>122</sup>. Muchas investigaciones muestran como la química superficial de los GRMs juega un papel crucial en la determinación de las propiedades mecánicas de los composites. De manera similar al caso anterior, se encontró que en composites epoxi la resistencia a la fractura era más alta cuando se incorporaba GO reducido térmicamente, gracias a las fuertes interacciones que se producían con la matriz<sup>123</sup>.

### **Propiedades ópticas**

En el grafeno se dan fenómenos de absorción óptica, los cuales surgen a partir de dos tipos de contribuciones, las transiciones ópticas intrabanda y las transiciones ópticas entre bandas<sup>124,125</sup>. Estas transiciones tienen lugar a diferentes frecuencias y su contribución en los fenómenos de absorción depende del rango de frecuencia considerado. En el caso del rango UV-Vis se ha estudiado el fenómeno de absorción de la luz para una lámina de grafeno prístino<sup>126, 127</sup> resultando un valor del 2,29% (Figura 15). Se obtuvo además que este valor de opacidad aumentaba al incrementarse el número de láminas<sup>126</sup>, de manera que cada lámina suponía un incremento de otro 2,3%. Las transiciones electrónicas características del grafeno en dicha región presentan un valor máximo de 270 nm, y se corresponde con transiciones entre los estados  $\pi \rightarrow \pi^*$ , propio de enlaces C-C aromáticos.



**Figura 15.** Fotografía de una abertura de 50  $\mu\text{m}$  cubierta parcialmente por grafeno y por su bicapa. El perfil de la línea de exploración muestra la intensidad de la luz blanca transmitida a lo largo de la línea amarilla<sup>126</sup>.

Los valores tan bajos de absorción que presenta el grafeno (97,9% de transmitancia) demuestran la gran transparencia óptica que posee y las posibilidades que ofrece para ser utilizado, por ejemplo, en la fabricación de pantallas táctiles<sup>128</sup> o de células fotovoltaicas<sup>129</sup>.

Muchos de los fenómenos asociados con la absorción óptica implican a los llamados *plasmones*<sup>130</sup>, cuantizaciones del movimiento ondulatorio de los portadores de carga en los procesos de conducción en el grafeno. Los plasmones de grafeno tienen la capacidad de propagarse con longitudes de onda muy cortas, menores que las de los fotones. Además pueden concentrar campos eléctricos en dimensiones también muy reducidas y sus propiedades pueden ser controladas eléctricamente<sup>131,132</sup>, esto hace posible “modular la velocidad de la luz”, de manera similar a lo que se hace con los electrones en un transistor. Estas propiedades pueden ser aprovechadas en los sectores de la electrónica y las comunicaciones<sup>133</sup> para crear nanosensores, procesadores cuánticos o mejoras en las redes de comunicación inalámbricas.

Otro fenómeno destacable en el grafeno y que tiene que ver con procesos de emisión de luz es la fotoluminiscencia. El grafeno por su conjugación  $\pi$  y su estructura, en principio, no es fotoluminiscente, pues su *gap* de banda es cero, pero puede llegar a transmitir emisiones fluorescentes mediante la creación de *band gaps* de energía<sup>134</sup>. Estos *band gaps* pueden crearse mediante varias técnicas que conllevan la ruptura de la simetría de la red electrónica, a través de la formación o de la utilización de los defectos estructurales.

## 1.2. NOMENCLATURA PARA COMPUESTOS DE CARBONO BIDIMENSIONALES: NOMENCLATURA DEL GRAFENO

Son muchos los estudios relacionados con grafeno que continúan acaparando gran interés de la sociedad científica y, del mismo modo, son muchas las publicaciones que recogen los trabajos basados en compuestos de carbono bidimensionales. Es lógico pensar que todas las disciplinas utilicen una nomenclatura adecuada para referirse a dichos compuestos, pero a menudo cuando se hace referencia al nombre para designar al grafeno como una lámina aislada de un átomo de espesor<sup>135</sup> se da cierta inconsistencia ya que se habla de otros compuestos de carbono bidimensionales (2D) tipo lámina o tipo *flake*. A todos ello habría que añadir también una serie de materiales multicapa ultrafinos procedentes de la exfoliación de grafito, así como óxidos de grafeno y otros grafenos químicamente modificados<sup>136</sup> o diversos materiales de carbono hechos a partir de precursores basados en el propio grafeno o en sus óxidos, que conforman unas arquitecturas tridimensionales (3D) a modo de apilamientos, pliegues, etc.<sup>137,138</sup>. Muchos de esos materiales son nuevos y, junto con el grafeno, se engloban dentro de una gran familia de compuestos de carbono ultrafinos-bidimensionales denominados GRM (*graphene-related material*), del mismo modo que las nanofibras y los nanotubos de carbono se encuentran formando parte de un gran grupo de compuestos de carbono monodimensionales.

La denominación que se suele utilizar para muchos de esos compuestos, por parte de investigadores y productores, a menudo es incorrecta, de manera que se habla de “grafeno” cuando en realidad el contenido del material es de cientos de láminas y por lo tanto deben ser llamados grafito. Es por esto, que para evitar confusiones, se hace necesaria una nomenclatura científica, racional y unificada que designe correctamente a cada compuesto. Para ello muchos autores proponen como punto de partida una serie de principios básicos, como son:

- Reemplazar el termino único de “grafeno” por otros más precisos que permitan hacer una distinción dentro de los materiales que conforman la familia de GRM. De este modo se reservaría la palabra grafeno para la monocapa aislada y para otros materiales habría otros términos específicos, que lo distinguirían de dicho grafeno prístino (sin defectos), como por ejemplo “grafeno bicapa” u “óxido de grafeno reducido”.
- Distinguir “grafeno”, el material bidimensional, del término “lámina de grafeno”, el elemento estructural en el grafito y en otros compuestos carbonos 3D.

- Considerar las dimensiones laterales. El tamaño lateral del grafeno va desde los nanómetros hasta valores de dimensiones macroscópicas, viéndose por ello afectadas las propiedades y comportamientos como el umbral de percolación, las interacciones de celda, o los *band gaps*. Por eso la nomenclatura utilizada debería indicar no solo el espesor o el número de láminas sino también el tamaño del plano lateral, para definir si se trata de “microláminas” o “nanoláminas”.
- Basar la nomenclatura en la cristalografía y en la morfología. La cristalografía se presenta como un enfoque adecuado porque las disposiciones atómicas definen las fases de la materia y son lo más fundamental comparado con cualquier otra propiedad o conjunto de las mismas. Pero en el caso de la clasificación de los materiales a nanoescala, es necesario no basarse únicamente en la fase sino incluir también descriptores morfológicos de forma y tamaño, siendo para los materiales de grafeno el número de láminas (o espesor), las dimensiones laterales y la forma en el plano. De ellos la variable clave es el número de láminas y por eso debería especificarse siempre que sea posible.
- Hacer un uso de las definiciones establecidas en la ciencia de la nanoescala. En el caso de la Comisión Europea, define a los nanomateriales como aquellos que presentan una o más de sus dimensiones externas en un rango de tamaño de 1-100nm, y además incluyen una clausula en la que fulerenos, *flakes* de grafeno, y nanotubos monocapa, con una o más de sus dimensiones externas por debajo de 1 nm, son considerados como nanomateriales. De este modo si se habla de grafeno ya quedaría implícito el término nano, pues se trata de un material 2D cuyo espesor es siempre mucho menor de 100 nm.

Atendiendo a todos estos principios se recogen una serie de definiciones:

### 1.2.1. DEFINICIONES PARA EL GRAFENO Y MATERIALES BASADOS EN GRAFENO

- **Grafeno:** Una única lámina de un átomo de espesor con disposición hexagonal de átomos de carbono con enlaces tipo  $sp^2$  que no es una parte integral de un material de carbono, sino que se encuentra libremente suspendido o adherido en un sustrato. Las dimensiones laterales del grafeno pueden variar desde los nanómetros a la

macroescala. Con esta definición otros miembros de la familia del grafeno, de materiales 2D, no pueden ser simplemente llamados "grafeno", sino que deben ser nombrados utilizando un término de varias palabras que los distinga de la monocapa aislada.

- **Capa de grafeno:** Una única lámina de un átomo de espesor con disposición hexagonal de átomos de carbono con enlaces tipo  $sp^2$  que se encuentra dentro de un material de carbono, independientemente de si la estructura de ese material tiene un orden 3D (grafítica) o no (turbostrático o con fallo rotacional). La "capa de grafeno" es un concepto de unidad estructural que se ha utilizado durante muchos años para describir la estructura y la textura de los materiales 3D de carbono con hibridación  $sp^2$ .
- **Grafeno bicapa, grafeno tricapa:** materiales 2D (en forma de lámina), ya sea como películas independientes o como *flakes*, o como un recubrimiento unido a un sustrato, que consiste en 2 o 3 capas de grafeno bien definidas, apiladas, y con una dimensión lateral extendida. Si se conoce el tipo de apilamiento, se puede especificar por separado, como "grafeno bicapa con apilamiento AB" o "grafeno tricapa con fallo rotacional".
- **Grafeno multicapa (MLG):** material 2D (en forma de lámina), ya sea como película independiente o como *flakes*, o como un recubrimiento unido a un sustrato, que consiste en un número pequeño de capas de grafeno apiladas ( $\leq 3$ ), bien definidas, de dimensión lateral extendida. Si se conoce el tipo de apilamiento se puede especificar por separado, como "grafeno multicapa con apilamiento ABA", " Grafeno multicapa con apilamiento tipo Bernal " o " grafeno multicapa con fallo rotacional". Las películas de carbono que contienen capas de grafeno discontinuas o fragmentadas de dimensión lateral muy pequeña deberían ser llamadas "películas delgadas de carbono" en vez de "grafeno multicapa ", ya que no consisten en un número definido de capas de grafeno contables de dimensión lateral extendida.
- **Grafeno Few-layer (FLG):** Subconjunto, dentro de los grafenos multicapa, con un número de capas aproximadamente de 2 a 5.
- **Nanoplates, nanoflakes, nanosheets de grafito:** Materiales 2D de grafito con apilamiento ABA o ABCA y con un espesor y/o dimensión lateral inferior a 100 nm y superior a 3 nm. El uso de la terminología de la nanoescala puede servir de ayuda para distinguir estas nuevas formas ultra finas de los polvos de grafito convencionales (finamente molidos) cuyo espesor es típicamente  $>100$  nm. Un término alternativo sería "grafito ultra fino", aunque "ultra" es menos específico que "nano" al describir el espesor máximo.

- **Grafito exfoliado:** Multicapa obtenida por exfoliación parcial (térmica, química o mecánica) del grafito. Esta es una definición basada más en el proceso de fabricación que en el material resultante.
- **Nanosheet de grafeno:** Una sola hoja de un átomo de espesor con disposición hexagonal de átomos de carbono con enlaces tipo  $sp^2$  que no es una parte integral de un material de carbono, sino que se encuentra libremente suspendido o adherido en un sustrato ajeno y tiene una dimensión lateral inferior a 100 nm. “*Nanosheet de grafeno*” es un término que se usa comúnmente en la literatura para referirse a todos los materiales de grafeno, pero en realidad no necesita de la designación “nano”, ya que cualquier muestra de “grafeno” es nano.
- **Microsheet de grafeno** Una sola hoja de un átomo de espesor con disposición hexagonal de átomos de carbono con enlaces tipo  $sp^2$  que no es una parte integral de un material de carbono, sino que se encuentra libremente suspendido o adherido en un sustrato ajeno y tiene una dimensión lateral entre 100 nm y 100  $\mu$ m.
- **Nanoribbon de grafeno:** Una cinta de un átomo de espesor con disposición hexagonal de átomos de carbono con enlaces tipo  $sp^2$  que no es una parte integral de un material de carbono, sino que se encuentra libremente suspendido o adherido en un sustrato ajeno. La dimensión lateral más larga debe superar a la dimensión lateral más corta en al menos un orden de magnitud para que pueda considerarse un *nanoribbon* y la dimensión lateral más corta (anchura) debe ser inferior a 100 nm para que pueda llevar el prefijo “ nano ”.
- **Óxido de grafeno (GO):** Grafeno químicamente modificado preparado por oxidación y exfoliación que se acompaña de una amplia modificación oxidativa del plano basal. El óxido de grafeno es un material monocapa con un alto contenido en oxígeno, típicamente caracterizado por una relación C/O inferior a 3,0 y normalmente próxima a 2,0.
- **Óxido de grafito:** Sólido obtenido por oxidación de grafito a través de procesos implican la funcionalización de los planos basales y el aumento de la separación entre capas. El óxido de grafito puede ser exfoliado en disolución, para formar óxido de grafeno (monocapa) o parcialmente exfoliado, para formar óxido de grafeno tipo *few-layer*.
- **Óxido de grafeno reducido (rGO):** Óxido de grafeno que ha sido procesado reductivamente por métodos químicos, térmicos, fotoquímicos, fototérmicos, microbianos / bacterianos o con microondas para reducir su contenido de oxígeno.

- **Materiales de grafeno** (también llamados materiales basados en grafeno, nanomateriales de grafeno, nanomateriales de la familia del grafeno): Términos generales que recogen el grupo de materiales 2D, definidos anteriormente, que contienen la palabra grafeno, incluyendo materiales multicapa (N menor de 10, aproximadamente), formas modificadas químicamente (GO, rGO) y materiales fabricados con grafeno, óxido de grafeno u otro material con grafeno como precursor.
- **Materiales grafénicos de carbono:** La clase más amplia de sólidos carbonosos que consisten principalmente en carbono elemental unidos mediante hibridación  $sp^2$ . Los materiales grafénicos de carbono, o “materiales grafénicos”, incluyen las formas 2D descritas antes (materiales de grafeno), así como las formas 3D cuyas estructuras se basan en la capa de grafeno como unidad estructural, incluyendo carbonos activados, fibras de carbono, coques y grafito en masa.
- **Carbono turbostrático:** Material 3D de carbono con enlaces  $sp^2$  en el que no existe un registro definido de las capas, lo que significa que no existe una relación espacial entre las posiciones de los átomos de carbono en una capa de grafeno con aquellos que se encuentran en las capas adyacentes. Esta es una estructura muy común en materiales de carbono preparados a temperaturas más bajas o en “carbones duros”, que no pasan por una fase fluida durante la carbonización, y no desarrollan un orden cristalino 3D, incluso tras un tratamiento térmico a temperaturas muy altas.
- **Puntos cuánticos de grafeno (*quantum dots*) (GQD):** Un término alternativo para las *nanosheets* del grafeno o las *nanoheets* del grafeno *few-layers*, que se utiliza en estudios de fotoluminiscencia. En general, los GQD tienen dimensiones laterales muy pequeñas <10 nm (promedio  $\approx 5$  nm), dentro de las *nanosheet* de grafeno éstas se localizarían en la parte más baja del rango, siendo <100 nm de tamaño lateral<sup>139</sup>. Algunos GQD pueden ser materiales *few-layer*.

Además de todos estos términos existen muchos otros derivados, que se pueden combinar para describir nuevos materiales como:

- **Nanoláminas de óxido de grafeno:** Óxido de grafeno (monocapa) con una dimensión lateral inferior a 100 nm. Estos materiales forman una subclase de óxidos de grafeno que son más fácilmente dispersables y que resultan de gran interés para aplicaciones biomédicas.

- *Nanoribbons* de grafeno *few-layer*: Un material 2D con número de capas de 2 a aproximadamente 5, una relación de aspecto en el plano lateral mayor de 10 y una anchura inferior a 100 nm.
- *Film de óxido de grafeno multilayer*: Una estructura de múltiples capas (con  $N \geq 2$ ) obtenida normalmente por el re-apilamiento de hojas monocapa de óxido de grafeno.

Del mismo modo habría que añadir otros términos, que se corresponden con materiales de grafeno que han sido procesados o hibridados de diversas formas y que por ello recogen términos como “plegado” (*folded*), “arrugado” (*wrinkled*), “decorado” o “funcionalizado”.

### 1.3. NANOCOMPOSITES DE RESINA EPOXI CON GRAFENO

#### 1.3.1. MATERIALES COMPUESTOS

Los materiales compuestos o composites pueden definirse como materiales formados por dos o más componentes, con propiedades superiores respecto de cada uno de los componentes que lo integran, y en los que se distinguen fases químicamente diferentes, una fase continua llamada matriz, una segunda fase que rodea a la primera, denominada fase dispersa o refuerzo, y una tercera fase, situada entre las anteriores, y que surge de la interacción entre ellas, llamada interfase o intercara<sup>140</sup>. Los composites constituyen un grupo de materiales que no se pueden definir de una manera simple a partir de las propiedades que los caracterizan, como ocurre por ejemplo con los compuestos cerámicos o los metales, los composites cumplen con una serie de requerimientos, propios a su composición, estructura o métodos de síntesis que los diferencia del resto de tipo de materiales.

En estos compuestos, la matriz es la encargada de contener a los constituyentes de la fase de refuerzo. Su naturaleza puede ser orgánica (de tipo polimérica), metálica o cerámica y tanto su composición química como su estructura definen el comportamiento y las propiedades químicas del material del que forman parte. La fase dispersa o refuerzo constituye el elemento discontinuo y su función dentro de la matriz es la de mejorar las propiedades de ésta. Pueden clasificarse de acuerdo a su composición (pudiendo ser de tipo polimérico, metálico o cerámico) así como por su geometría (partículas, fibras, láminas, etc.) o dimensiones (macro-, micro- o nano-compuestos). La interfase forma parte de la zona de interacción entre la matriz y la carga y es la que define su compatibilidad química, además de ser la responsable de los fenómenos de conducción eléctrica y térmica así como de recibir los esfuerzos mecánicos a los que se somete el material. Por lo tanto un factor determinante para conseguir composites con propiedades determinadas va ser el control de la interfase.

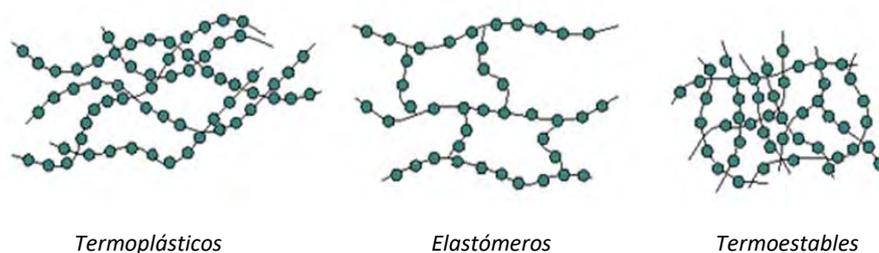
Desde la aparición en 1907 del primer polímero sintético (la baquelita) estos compuestos han ido cobrando gran protagonismo dentro de la familia de los materiales compuestos. Durante los últimos 100 años se han ido desarrollando matrices muy diversas: fenólicas, poliéster, viniléster, epoxi, así como de tipo termoplástico: polipropileno (PP), poliamida (PA), etc. El rápido desarrollo de los procesos de fabricación de estos materiales da idea de su avance con

respecto otros como los metales, cuyas técnicas de transformación han variado poco desde hace más de doscientos años.

Las propiedades de los polímeros están definidas por los tipos de enlaces presentes en sus estructuras: enlaces primarios, de tipo covalente y que conforman el esqueleto molecular, y enlaces secundarios, que surgen por interacciones intermoleculares entre las cadenas poliméricas y que determinan las propiedades del material. Considerando este último tipo de enlaces los polímeros pueden clasificarse en tres grupos: Termoplásticos, termoestables y elastómeros (Figura 16):

- Los Termoplásticos poseen estructuras lineales, sencillas o ramificadas, con enlaces intermoleculares débiles entre las cadenas poliméricas. Esto hace que puedan conformarse a través del calentamiento, pues al aportar la energía suficiente se origina la ruptura de esos enlaces débiles y las cadenas pueden deslizarse entre sí, en función de la libre rotación de los enlaces C-C. Su procesado es relativamente sencillo, porque solo hay una transformación física (fundido) y no se liberan gases o vapor de agua, si previamente han sido secados correctamente. Además, pueden someterse a múltiples ciclos de calentamiento y enfriamiento sin sufrir daños severos, lo que permite su re-procesabilidad y reciclado<sup>141</sup>.
- Los Elastómeros presentan cierta reticulación, es decir, una serie de enlaces fuertes intermoleculares, de tipo covalente, entre algunas de sus cadenas, lo que hace que a diferencia de los termoplásticos no puedan reprocesarse. Si el número de esos enlaces químicos no es muy elevado estos polímeros pueden presentar una gran flexibilidad, gracias a que son capaces de modificar su geometría al ejercer sobre ellos una tensión y volver a recuperarse cuando cesa la fuerza aplicada.
- Los Termoestables se caracterizan por ser polímeros con estructuras tridimensionales, que se consiguen a través de unos procesos de reticulación (curado) mediante calor, agentes *entrecruzantes* (endurecedor) y/o radiación. Estos procesos de transformación son irreversibles e implican la formación de enlaces químicos fuertes entre las cadenas, limitándose su movilidad, con lo que el material adquiere una forma permanente (bajo la acción del calor o la presión mantienen su forma) sin que pueda ser conformado de nuevo. Las redes tridimensionales formadas dotan al polímero de una gran tenacidad, buena resistencia al impacto, a los disolventes, gran

impermeabilidad a los gases y además los hace infusibles (no funden con temperatura elevadas si no que se degradan sin pasar por un estado fundido). Esta última característica aporta ventajas en cuanto a su resistencia térmica ante el fuego, de manera que no gotean y generan residuos cuya cohesión física puede generar un efecto barrera. Dentro del grupo de compuestos termoestables destacan los poliésteres insaturados, las resinas fenólicas y las resinas epoxi, objeto de nuestro estudio.



**Figura 16.** Representación de las estructuras de los polímeros termoplásticos, elastómeros y termoestables.

Como se ha visto, los polímeros están dotados de buenas y muy diversas propiedades, sin embargo, a menudo presentan ciertas limitaciones mecánicas, en sus propiedades térmicas, en el procesado, etc. Esto es debido a que en los composites tradicionales (*microcomposites*) la gran diferencia de tamaño que existe entre los refuerzos, que son de un tamaño de micras ( $10^{-6}$  m), con respecto al de los componentes de la matriz de escala nanométrica ( $10^{-9}$  m), hace que se cree una separación a nivel macroscópico entre ambas fases, generándose interacciones muy débiles matriz-interfase, lo que va en detrimento de muchas de las propiedades del composite. Por ello, la aparición de un nuevo tipo de composite<sup>142</sup>, los *nanocomposites*, supuso una gran revolución en cuanto al grado de mejora que se podía alcanzar en muchas de las propiedades de los materiales con respecto a los polímeros puros o con cargas convencionales. Habría que destacar el gran crecimiento experimentado por los nanocomposites en esta última década pasando de ser el 0,25% del mercado al 25%.

Los nanocomposites se caracterizan porque al menos una de las dimensiones del material de refuerzo es del orden del nanómetro ( $10^{-9}$  m) y porque las interacciones existentes entre la matriz y el refuerzo se dan a nivel molecular. Los materiales nanométricos poseen una elevada relación superficie/volumen, lo que hace que sus propiedades queden controladas no por sus características volumétricas sino por sus características superficiales. Según el número de dimensiones a escala nanométrica que presenten estos materiales se habla de: Nanoláminas

(2D), Nanofibras (1D) y Nanopartículas (0D). Más adelante se comentarán más aspectos en relación al uso de nanocompuestos para formar nanocomposites.

### 1.3.1.1. Resinas epoxi

Las resinas epoxi son compuestos que derivan de la química del petróleo y uno de los polímeros termoestables más utilizados gracias a sus propiedades y gran versatilidad. Su denominación proviene de los grupos químicos que contienen: grupos epóxido (o anillos oxirano) (Figura 17). Debido a las tensiones de ciclo a las que está sometido el anillo presentan una gran reactividad con diversos agentes de curado<sup>143</sup> para originar estructuras reticuladas tridimensionales muy estables. Algunas de sus principales propiedades son:

- Elevada resistencia a agentes químicos y a la corrosión
- Impermeabilidad a gases y vapores
- Gran capacidad de adhesión
- Buen aislamiento eléctrico y térmico
- Buen rendimiento en un rango de temperaturas de 80-100 °C
- Baja contracción durante el curado
- Buena resistencia mecánica y resistencia al desgaste

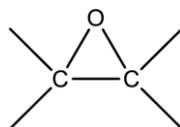
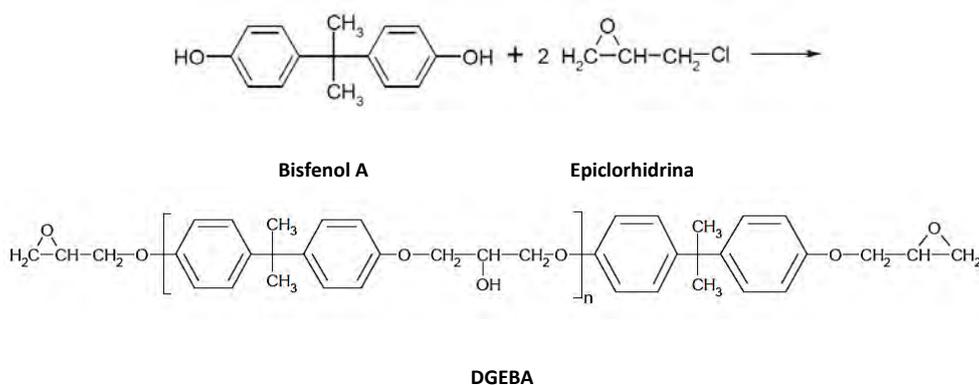


Figura 17. Grupo funcional epóxido.

La formación de una resina epoxi está definida por dos procesos: la formación previa de un prepolímero o resina primaria, cuya funcionalidad viene dada por su número de grupos epoxi, y la formación como tal de la resina epoxi, a partir de la reacción del prepolímero con un endurecedor.

Más del 90% de las resinas epoxi convencionales son de tipo glicídico, y provienen del prepolímero diglicidil éter de bisfenol A o DGEBA (Figura 18), que es producto de la reacción

de los compuestos 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (Bisfenol A o BPA) y 1-cloro-2,3-epoxipropano (Epiclorhidrina):



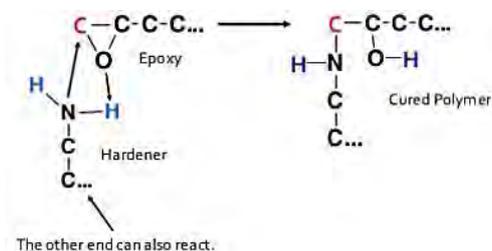
**Figura 18.** Esquema de la reacción de bisfenol A con epiclorohidrina para dar DGEBA.

### Proceso de curado

Los agentes de curado promueven los procesos de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas gracias a los grupos reactivos que poseen, que pueden reaccionar con los grupos epoxi, con los grupos hidroxilo incluso también los hay que actúan como iniciadores de los procesos de homopolimerización del propio prepolímero<sup>144,145</sup> (iniciadores catiónicos y aniónicos). La estructura final que puede presentar la resina, lineal o en forma de red tridimensional, va a depender del número de grupos funcionales que posean el endurecedor y el DGEBA, de manera que cuando dicha funcionalidad es igual o mayor a tres en el prepolímero y/o en el endurecedor la resina adquirirá una estructura reticulada. De los muchos tipos de agentes de curado uno de los más utilizados son los de tipo amina. Estos presentan como característica que pueden reaccionar a temperatura ambiente, proporcionando un curado rápido y una buena resistencia química en la resina reticulada.

Las aminas son compuestos nucleófilos (aunque también pueden actuar como una base Brönsted-Lowry aceptando un protón), ya que poseen un par de electrones no enlazados que les permiten formar un enlace con un electrófilo. El gran momento dipolar de ese par electrónico junto con la suma de los momentos dipolares de los enlaces C-N y N-H confieren a las aminas una fuerte polaridad. Las que se emplean como agentes de curado son normalmente aminas primarias, ya sean aromáticas, cicloalifáticas (cíclicas) o alifáticas. Una amina primaria o secundaria tiene hidrógenos activos, es decir que son capaces de reaccionar con los grupos epoxi (Figura 19). En el caso de las aminas terciarias, que no tienen dichos

hidrógenos activos, no reaccionan directamente con las resinas epoxi sino que actúan catalíticamente, dando lugar a procesos de homopolimerización, así como también contribuyen a acelerar la curación desarrollada con aminas primarias y secundarias.



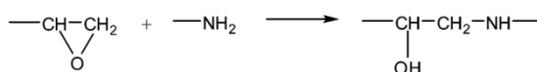
**Figura 19.** Esquema del proceso de reacción de los hidrógenos del agente de curado tipo amina.

El proceso de curado se inicia con la apertura del anillo epoxi y la unión del endurecedor a la cadena polimérica. Según vaya avanzando el proceso las cadenas irán creciendo, aumentando el peso molecular del polímero, e irán apareciendo conexiones entre ellas a modo de estructuras ramificadas de un peso molecular infinito. Durante el proceso de polimerización tienen lugar dos importantes transformaciones del sistema<sup>146</sup>: Una es la gelificación. Este proceso, característico de los termoestables, supone la pérdida de fluidez de la mezcla, debido a que tiene lugar una transformación irreversible y repentina del líquido viscoso a un gel elástico. Con esta transformación la velocidad de la reacción no se ve modificada, pudiendo continuar la polimerización. A nivel práctico conocer el punto de gel es importante para poder manipular la mezcla antes de su curado. Tras la gelificación se da una coexistencia en la mezcla de una fracción soluble (*sol*) y otra insoluble (*gel*), la cual irá creciendo progresivamente a expensas del *sol* hasta alcanzar un valor que podría considerarse infinito. Otra de las transformaciones que tienen lugar es la vitrificación, y tiene que ver con los cambios que se producen en la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . Según avanza la reacción,  $T_g$  aumenta<sup>147</sup> (como consecuencia del aumento en el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas) pasando de un valor inicial  $T_g^0$ , que se corresponde con el estado en el que resina y endurecedor todavía no han reaccionado, a un valor máximo de  $T_g^\infty$ , que es la temperatura en la que la mezcla completa su conversión. Este aumento de  $T_g$  significa que las cadenas poliméricas necesitan de una temperatura mayor para poder moverse, por lo tanto  $T_g$  está condicionada por el grado de curado. La vitrificación se producirá cuando la  $T_g$  ( $T_g^\infty$ ) del sistema se iguale a la temperatura de curado, lo que supone el paso de un gel elástico a un estado sólido. Este cambio ocurre normalmente tras la gelificación, aunque puede darse en cualquier fase del curado si la temperatura de la muestra es suficientemente elevada. A diferencia de lo que ocurre en la gelificación, en la vitrificación la velocidad de la reacción es

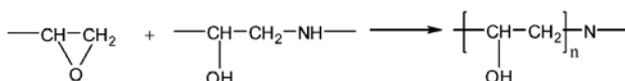
extremadamente lenta y puede considerarse que la polimerización se detiene. Solo cuando los polímeros tengan una  $T_g^\infty$  menor a la temperatura de polimerización no tendrá lugar esta transformación. A menudo, para asegurar que la reacción de reticulación ha tenido lugar de manera completa es necesario realizar un post-curado de la resina.

En el desarrollo de nuestro trabajo los procesos de curado de los composites de resina epoxi se llevaron a cabo utilizando compuestos basados en aminas primarias y secundarias. El proceso de polimerización que tiene lugar con este tipo de compuestos es un proceso de poliadición con crecimiento en etapas (Figura 20). Las reacciones que tienen lugar pueden ocurrir de manera simultánea y en ellas los grupos hidroxilo van a actuar como catalizadores de las reacciones entre los grupos epoxi y las aminas<sup>148</sup>:

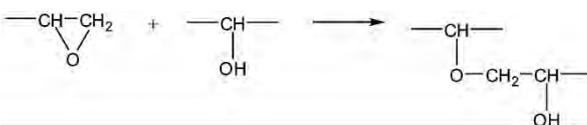
*Adición amina primaria-epoxi*



*Adición amina secundaria-epoxi*



*Esterificación hidroxilo-epoxi*



**Figura 20.** Esquema de las reacciones para un sistema epoxi-amina.

- Inicialmente las aminas primarias reaccionan con los grupo epoxi, produciéndose la apertura del anillo y generándose grupos hidroxilo y aminas primarias.
- Las aminas secundarias formadas (o las presentes en el agente de curado) reaccionan con otros grupos epoxi, generando aminas de tipo terciario y más grupos hidroxilo.
- Los grupos epoxi reaccionan con los hidroxilos en una reacción de esterificación. Esta reacción a menudo no se considera muy relevante y se estima que solo tiene lugar a temperaturas altas o cuando se da un exceso de epoxi<sup>149,150</sup>.

Puede tener lugar un tipo de reacciones de homopolimerización de los grupos epoxi, que solo se darán en presencia de determinados catalizadores<sup>151,152</sup>:

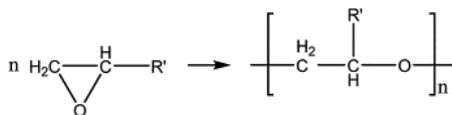


Figura 21. Reacción de homopolimerización de los grupos epoxi.

### 1.3.1.2. Nanocomposites de resinas epoxi con grafeno

Las resinas epoxi y sus composites son materiales muy versátiles, con multitud de aplicaciones industriales, ya sean eléctricas, térmicas, o como elementos estructurales en nanocomposites de alto rendimiento para sectores como la aeronáutica o la automoción. Sin embargo, estos materiales presentan ciertas limitaciones por lo que requieren de modificaciones que permitan superarlas. La incorporación de diferentes nanocargas, como el grafeno, se presenta como una gran alternativa para conseguirlo, como así lo muestra el gran número de trabajos de investigación que se centran en los nanocomposites epoxi-grafeno en los últimos años.

En el desarrollo del *Apartado 1.1* se muestra como las características y propiedades del grafeno hacen de él un material único, gracias a lo cual su incorporación en pequeñas cantidades en los polímeros puede dar lugar a nuevos nanocompuestos con propiedades estructurales y funcionales mejoradas. En comparación con los CNTs, otro nanocompuesto de carbono muy utilizado, el grafeno tiene una relación superficie/volumen más alta, lo que hace que sea potencialmente más favorable para mejorar tanto las propiedades de la matriz polimérica, como las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, de permeabilidad a los gases, etc.

Como ya se ha mencionado, a diferencia de lo que pasa con los composites convencionales, los nanocomposites poliméricos se caracterizan por contener cargas con un tamaño nanométrico (<100 nm). Esto supone una gran ventaja y es que se puede conseguir mejorar propiedades del polímero prístino sin sacrificar otras, como las propiedades mecánicas o su procesabilidad, y todo ello sin que se dé un gran aumento en el peso del composite final<sup>153,154</sup>.

Una serie de elementos van a ser clave en la síntesis y en las propiedades de los nanocomposites epoxi-grafeno, por un lado el tamaño del grafeno (y sus derivados) y su estructura (defectos, grado de oxidación, etc.) y por otro, las interacciones interfaciales con la matriz polimérica<sup>155</sup>, que está relacionado con el estado de dispersión del grafeno en la matriz polimérica<sup>156</sup>. Por ello dos de los grandes desafíos a la hora de usar grafeno para formar nanocomposites con resinas epoxi son:

- Evitar su aglomeración para controlar su distribución en la matriz epoxi.
- Mejorar los fenómenos de interacción con la matriz para obtener interfases con propiedades controladas que no fomenten los procesos de aglomeración.

Esto se puede conseguir mediante la utilización de métodos adecuados en los procesos de síntesis de los nanocomposites y mediante los procesos de funcionalización del grafeno, en los casos en los que sea necesario aumentar su compatibilidad con la matriz polimérica.

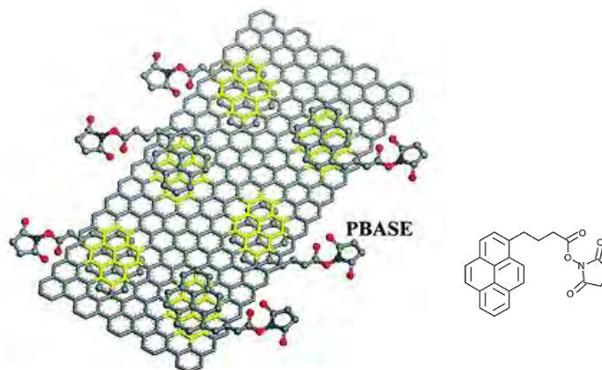
### **Funcionalización química del grafeno**

El grafeno, debido a su enorme relación de aspecto y a su geometría, posee una tendencia muy pronunciada a aglomerarse en las matrices poliméricas (como le ocurre al grafeno prístino) debido a la alta energía superficial disponible<sup>157,158</sup>, lo que no resulta adecuado para la intercalación con especies grandes como las cadenas de polímero<sup>159</sup>, ya que las mejoras en las propiedades finales del composite solo se van a conseguir cuando la carga esté dispersa homogéneamente. En las matrices poliméricas la carga externa aplicada sobre el composite se transfiere de una manera eficiente cuando se dan fuertes interacciones interfaciales polímero-carga, por eso la dispersión y las interacciones entre el grafeno y la matriz van a jugar un papel importante en el rendimiento de los nanocomposites de grafeno<sup>160</sup>. Con la idea de potenciar esas interacciones con los polímeros, además de favorecer la procesabilidad o la solubilidad y a su vez potenciar otros efectos (como la resistencia al fuego o los procesos de conductividad) la funcionalización química del grafeno se presenta como punto de gran interés.

Se han investigado diversas maneras para conseguir esa funcionalización, en la que los grupos funcionales unidos al grafeno pueden ser desde pequeñas moléculas<sup>161</sup> a cadenas poliméricas largas<sup>162</sup>. Las principales funcionalizaciones que se puede dar para el grafeno<sup>163</sup> (válidas también para el GO y el rGO) son la funcionalización covalente y la funcionalización no covalente:



posible gracias a que su superficie está cargada negativamente, debido a la presencia de grupos funcionales oxígeno, y a que su estructura gráfica posee orbitales  $\pi$  deslocalizados que permiten las interacciones  $\pi$ - $\pi$ .



**Figura 23.** Representación de las interacciones no covalentes mediante apilamientos  $\pi$ - $\pi$  entre moléculas del éster de ácido pirenobutanoico de succinimidilo (PBASE) y grafeno<sup>167</sup>.

Además de estas funcionalizaciones se podría considerar un tercer tipo, son las basadas en la inmovilización de nanopartículas inorgánicas en las láminas de grafeno (Figura 24). El grafeno se presenta como un sustrato muy interesante para dispersar partículas metálicas con las que es posible desarrollar nanocompuestos con aplicaciones muy prometedoras en catálisis, en magnetismo o en electrónica. Además de las ventajas propias del grafeno se pueden añadir otras propias de las nanopartículas inorgánicas incorporadas<sup>173</sup>, tales como propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, etc. Gran parte de las investigaciones se centran en el uso de partículas de metales nobles como oro<sup>174</sup>, platino<sup>175</sup>, paladio<sup>176</sup> o plata<sup>177</sup>, aunque también hay un gran interés hacia otros metales como hierro, cobre, estaño y cobalto.

La mayoría de los procesos de preparación de los compuestos de grafeno con metales se basan en el uso de unos agentes espaciadores orgánicos como octadecilamina, que permiten el anclaje de las moléculas metálicas a la superficie del grafeno, o bien en disolventes orgánicos como tetrahidrofurano (THF) metanol o etilenglicol<sup>178</sup>. También son muy populares otras técnicas como la síntesis *in situ* de las nanopartículas metálicas en presencia de GO, ya que permiten un crecimiento controlado de las nanopartículas sobre la superficie del grafeno mediante precursores de las moléculas metálicas, que luego se reducen por adición de agentes reductores al mismo tiempo que también lo hace el GO.

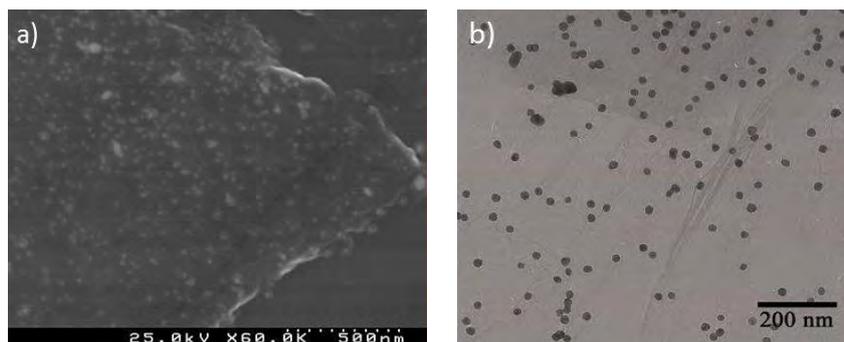


Figura 24. Imágenes a) SEM y b) TEM de compuestos de oro-grafeno preparados a partir de GO<sup>179</sup>.

### Preparación de nanocompuestos de grafeno

De acuerdo con la literatura, en la preparación de nanocomposites poliméricos de matriz termoestable con grafeno (o sus derivados GO, rGO) pueden seguirse varias estrategias, entre las que destacan:

- **Mezcla en disolución:** Se trata de un método muy utilizado para procesar nanocompuestos de epoxi-grafeno, y se basa en aprovechar la presencia de los grupos funcionales unidos a la superficie del grafeno para llevar a cabo una dispersión directa del grafeno, ya sea a través de una disolución (con el disolvente adecuado) o con la disolución de la suspensión de grafeno en el polímero. Diversos estudios explican cómo la modificación superficial del grafeno con grupos funcionales tipo amina, fosfatos orgánicos, o silanos<sup>180,181,182</sup> favorecen estos procesos. Se puede utilizar una amplia gama de disolventes para las dispersiones de grafeno, como tetrahydrofurano (THF), N,N-dimetilformamida (DMF), acetona, etanol, agua, diclorometano (DCM), metiletilcetona (MEK), etc. Para realizar el proceso de dispersión pueden emplearse diversos métodos, como *sonicación* (con baño o sonda), agitación mecánica, mezcla con alta cizalla, etc. y posteriormente, una vez que el disolvente se haya evaporado bajo unas condiciones controladas (por secado o por coagulación con un disolvente en el que precipite la mezcla) realizar la mezcla del grafeno resultante con la resina epoxi. Durante el proceso de eliminación del disolvente, la viscosidad de éste, así como las interacciones existentes entre las láminas de grafeno y el polímero van a dificultar las posibles reagregaciones de las láminas. Los dos grandes factores a tener en cuenta al utilizar este método son la correcta elección del disolvente, que debe ser

compatible con los grupos funcionales en la superficie del grafeno, así como que los grupos funcionales del grafeno sean también compatibles con la resina epoxi.

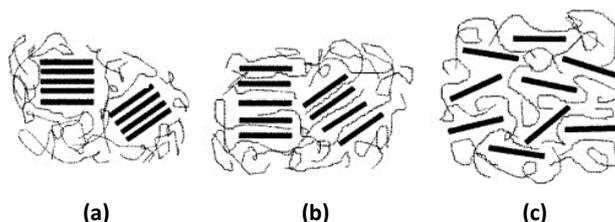
- **Polimerización *in situ*:** este procedimiento generalmente implica la mezcla del grafeno con el monómero puro (o una solución del mismo) o, como en el caso de los composites epoxi, con la propia resina, seguida de un proceso de polimerización, en presencia de la carga dispersada. La incorporación del grafeno al monómero, o a la resina, puede hacerse a través de una dispersión en algún disolvente o por impregnación. Una vez iniciado el proceso de polimerización, por adición del correspondiente agente de curado, el monómero crecerá interaccionando de manera directa con las láminas de grafeno, quedando el polímero intercalado entre ellas. Uno de los principales problemas que presenta esta técnica es el aumento de la viscosidad con el avance del proceso de polimerización que dificulta la manipulación y limita la incorporación de más carga<sup>183</sup>. A pesar de ello, este procedimiento, se aplica con una gran variedad de polímeros, además de en resinas epoxi<sup>184</sup> se utiliza en poliuretano (PU)<sup>185</sup>, poliestireno (PS)<sup>186</sup>, polianilina (PANI)<sup>187</sup>, poli(tereftalato de etileno) (PET)<sup>188</sup>, etc.

### **Propiedades de los nanocomposites epoxi-grafeno**

#### **Morfología**

Las propiedades de los nanocomposites epoxi-grafeno están muy ligadas con su microestructura, y ésta a su vez se va a ver influenciada tanto por los métodos de preparación de los propio nanocomposites como por el tipo y características de los componentes: la matriz epoxi y las cargas grafénicas o gráficas (grafeno, GO, rGO, grafito, grafito expandido, etc.). Esto lleva a que en los composites puedan diferenciarse varias estructuras: apiladas, intercaladas o exfoliadas<sup>189</sup>, atendiendo al nivel de dispersión de las láminas de grafeno en la matriz epoxi (Figura 25). Esta clasificación se basa en el comportamiento que muestran las nanoarcillas cuando se dispersan en una matriz polimérica (*Apartado 1.4.3.4*), muy similar a lo que le ocurre a las estructuras gráficas. Tanto el grafito como el GO (así como otros materiales a base de grafeno) tienen una estructura en capas similar a ciertos silicatos (Montmorillonita) y puede verse que cuando se dispersan en una matriz polimérica tanto las

nanoarcillas como los *platelets* a base de grafeno presentan estados de dispersión muy similares. Incluso las cargas a base de nanoarcillas a menudo presentan unas relaciones de aspecto comparables con las cargas a base de grafeno que son producidas por LPE (exfoliación en medio líquido)<sup>190</sup>. Dicha relación de aspecto es inferior a la que presentan GO y rGO.



**Figura 25.** Representación de los tipos de composites: (a) Microcomposite con fases separadas; (b) Nanocomposite intercalado, (c) Nanocomposite exfoliado<sup>190</sup>.

En el caso de apilamiento de las láminas, se aprecia como el polímero no se encuentra intercalado entre las láminas de grafeno, por lo que se da una separación de fases, similar a lo que podría encontrarse en los composites tradicionales (*microcomposites*). En los otros dos casos (*nanocomposites*) las cadenas poliméricas están intercaladas entre los planos de grafeno, originando una morfología de multicapas donde se alternan capas de grafeno y de polímero. Solo cuando las láminas de grafeno se encuentran total y uniformemente distribuidas en la matriz se consiguen un nanocomposites con una estructura exfoliada.

### Propiedades eléctricas

La incorporación de grafeno en matrices poliméricas ofrece nuevas posibilidades para sintetizar nanocomposites conductores o con propiedades eléctricas más atractivas que encuentran su aplicación en diferentes campos, como en ingeniería, recubrimientos y películas antiestáticas, blindajes electromagnéticos para reducir interferencias en dispositivos electrónicos, materiales de interfaz térmica, etc.<sup>191</sup> Estos nanocomposites conductores siguen el principio del *umbral de percolación*, que, en términos generales, explica el cambio en el comportamiento de aislante a conductor de un material.

Los materiales compuestos con cargas muestran un aumento no lineal de la conductividad eléctrica en función de la concentración de carga, aunque existe un valor de concentración con el que la conductividad eléctrica de una matriz polimérica aislante aumenta notablemente, es lo que se conoce como umbral de percolación<sup>154</sup>. Para que eso se produzca las nanocargas del

composite crean una red conductora continua en la que los electrones pueden ser transportados entre las propias nanocargas. Más allá de este valor de concentración los valores de conductividad aumentan de una manera más discreta<sup>192</sup>. En composites con grafeno la variación en la conductividad, según la teoría de la percolación, podría considerarse un proceso que se desarrolla en tres etapas (Figura 26): Inicialmente los valores de conductividad son bajos, debido a la escasa presencia de grafeno en la matriz polimérica (Figura 26 a), pero gradualmente se van formando unos *clusters* de las cargas que provocan un ligero aumento en la conductividad (Figura 26 b). En esta etapa empiezan a darse los llamados efectos *tunneling* (flecha azul) donde el flujo de electrones es posible entre grafenos vecinos. Según el número de láminas o *flakes* de grafeno sigue aumentando la gran proximidad que existe entre ellos deriva en la formación de unos caminos de conducción completos (rojo) dándose el fenómeno de la percolación (Figura 26 c). A medida que continúe aumentando la presencia de partículas conductoras irán incrementándose las redes conductoras, hasta alcanzar unos niveles a partir de los cuales la conductividad sufrirá una desactivación<sup>193</sup>.

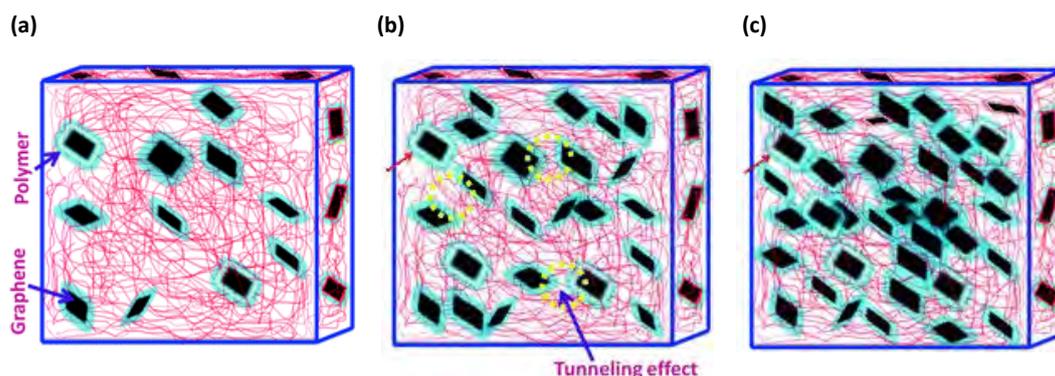
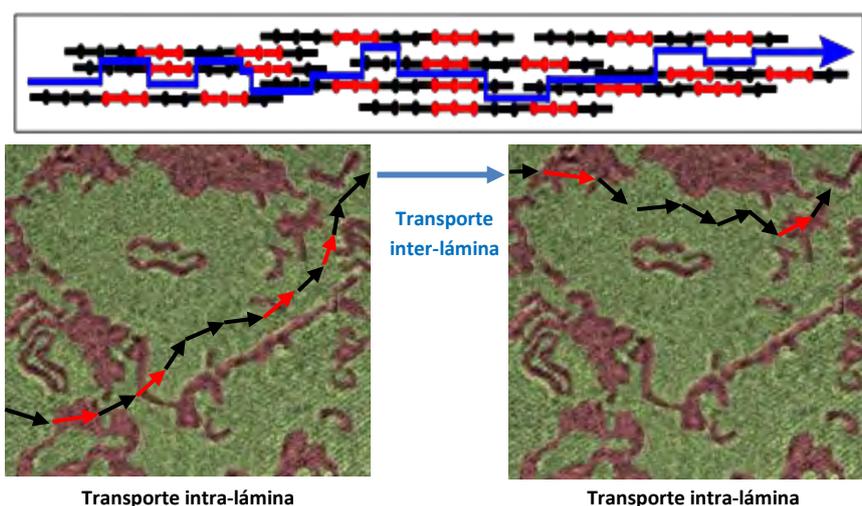


Figura 26. Esquema del proceso de percolación en nanocomposites conductores<sup>194</sup>.

Para que se dé un flujo de corriente dentro del composite las cargas no necesitan estar en contacto directo. En términos generales la conductividad viene determinada por el efecto combinado de tres mecanismos: a) el *tunneling* cuántico o *hopping* de electrones, es decir, mecanismo de conducción de los electrones de efecto túnel o mecanismo basado en saltos (mecanismos genéricamente llamados “camino de conducción”) a través de delgadas películas aislantes que se pueden formar en la superficie de las cargas incorporadas; b) la resistencia de contacto partícula-partícula; c) la conductividad intrínseca de las propias cargas<sup>195</sup>. En el caso de composites con cargas a base de carbono, como grafeno, existe una gran dependencia entre los procesos de conductividad eléctrica y la resistencia interfacial de las partículas<sup>196</sup>. Esa resistencia interfacial está definida principalmente por las contribuciones de: la resistencia de contacto, que domina cuando se da una elevada presencia de carga en el

composite y hay contacto entre las partículas; y la resistencia *tunneling*, debida, como se ha comentado antes, a la presencia de una película polimérica aislante sobre las superficie de las partículas de carga y que lleva asociada una resistencia de contacto o barrera de potencial que disminuye la efectividad de la conducción.

Los procesos de *tunneling* son fenómenos de transporte dependientes de las fluctuaciones térmicas<sup>197</sup>, de manera que los incrementos en la temperatura reducirían la resistencia *tunneling*, aumentando la conductividad<sup>198</sup>. Del mismo modo se daría un aumento en la conductividad al aumentar la cantidad de carga en la matriz, ya que disminuiría la distancia entre las partículas de carga (Figura 27) haciendo que los saltos energéticos de los electrones durante su movimiento a través de las láminas se vean favorecidos, lo que reduciría la resistencia de contacto.



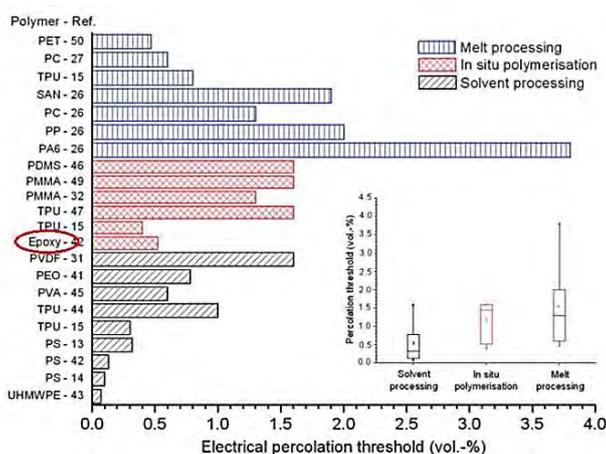
**Figura 27.** Representación del movimiento electrónico intra- e inter-laminar. Las flechas rojas indican el paso por regiones  $sp^3$  (defectos) donde el valor de la resistencia eléctrica es mucho mayor.

El grafeno gracias a su estructura 2D y a su elevada conductividad intrínseca, es un candidato ideal para favorecer los procesos de conductividad de composites como los de resina epoxi, ya que con pequeñas fracciones de carga se pueden crear unas redes de conducción muy efectivas. Para los nanocomposites con grafeno son muchos los factores que influyen en la conductividad eléctrica y en el umbral de percolación: la concentración de carga, su estado de agregación, los métodos de procesamiento del composite, la presencia de grupos funcionales en el grafeno, los defectos y/o pliegues de las láminas, su relación de aspecto y área superficial, etc.<sup>199</sup>

Existe un creciente interés en la aplicación de diferentes métodos de dispersión del grafeno en la matriz epoxi que tratan de evaluar cómo se ven afectados los valores de conductividad

eléctrica<sup>200</sup>. Los resultados muestran unos umbrales de percolación bajos, con unas concentraciones de grafeno del 0,088% en volumen, partiendo de dispersiones de grafeno que han sido procesadas mediante mezclado mecánico con alta cizalla y *ultrasonificación*. De manera similar, se ha estudiado la conductividad eléctrica en nanocompuestos epoxi-grafeno en los que el grafeno se ha dispersado mediante *sonicación* con baño y mezclado mecánico, obteniéndose un aumento significativo de la conductividad desde  $0,8 \cdot 10^{-10}$  a  $0,8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , mediante la incorporación de un 8% en volumen de rGO<sup>201</sup>, incluso se han conseguido valores superiores a  $5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  con un 1% en volumen de HrGO (óxido de grafeno altamente reducido)<sup>202</sup>. Todas las mejoras en los valores de umbral de percolación y de conductividad eléctrica sólo se van a poder conseguir cuando el grafeno se encuentre completamente dispersado de una manera homogénea en la matriz polimérica.

De acuerdo con los métodos de producción de los nanocomposites (mezcla en disolución, polimerización *in situ* y procesamiento en fundido) se ha visto como éstos influyen en los valores del umbral de percolación eléctrico para diferentes tipos de materiales compuestos, incluidos los de resinas epoxi<sup>154</sup> (Figura 28).



**Figura 28.** Umbrales de percolación eléctrica de varios tipos de nanocomposites con grafeno según las estrategias seguidas para su procesamiento<sup>154</sup>.

Como se puede observar en la Figura 28 los umbrales de percolación varían en un amplio rango de fracciones de carga, desde los más bajos para composites de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) y poliestireno (PS) con un 0,07% y un 0,17% en peso, respectivamente, a los más altos para unos valores del 3,8% en volumen para poliamida 6 (PA6), aunque recientes estudios lo sitúan en un valor menos del 0,25% en volumen<sup>203</sup>. Estas

diferencias surgen del tipo de grafeno y de la funcionalización que incorpore, así como se su grado de dispersión en la matriz polimérica. Los valores más bajos del umbral de percolación se alcanzan para los rGO que han sido reducidos químicamente (mediante hidracina e isocianato) en un procesamiento en disolución, mientras que los valores más altos son para GO exfoliado térmicamente en un procesamiento en fundido.

También va a afectar a la conductividad eléctrica el tipo de grafeno y/o los métodos seguidos para su obtención. El grafeno prístino tiene una elevada conductividad eléctrica sin embargo la dificultad para producirlo en grandes cantidades limita su uso. Normalmente su obtención está ligada a procesos de reducción del GO (que es aislante eléctrico) lo que supone la eliminación de los grupos funcionales oxigenados y con ello la restauración parcial de la conductividad eléctrica. El rGO así obtenido resulta muy adecuado para emplearlo como caga conductora.

Se ha visto como para un óxido de grafeno reducido y exfoliado a través de una dispersión coloidal con hidracina<sup>204</sup> es posible alcanzar un valor de conductividad de  $2400 \pm 200 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , siendo  $2500 \pm 20 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  la conductividad para el grafito y  $0,021 \pm 0,02 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  la de GO. El uso de diferentes tipos de agentes reductores puede dar lugar a la obtención de un rGO con altos valores de conductividad. En un estudio en el que se usó glucosa<sup>205</sup> se obtuvo un valor de  $2,5\cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , cuatro órdenes de magnitud mayor que para el rGO reducido térmicamente ( $2,8\cdot 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) y mucho mayor que para el GO ( $2,7\cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Sin duda, el contenido de oxígeno presente en las láminas de grafeno va a ser un factor muy limitante de la conductividad intrínseca del mismo, de manera que los valores del umbral de percolación más altos se corresponderán con los mayores contenidos en oxígeno. Esto se debe a que la presencia de grupos oxigenados provoca una disrupción de la red  $sp^2$  de las láminas de grafeno, disminuyendo la conducción, de manera que a mayor contenido en oxígeno menor será la conductividad intrínseca.

### **Conductividad térmica**

Los polímeros poseen una conductividad térmica intrínseca mucho más baja que la de metales o materiales cerámicos. En el caso de una resina epoxi es de  $0,20 \pm 0,01 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

En los nanocomposites la incorporación de nanocargas conductoras térmicas, como grafeno, el cual posee una elevada conductividad térmica a temperatura ambiente ( $\approx 3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) y una elevada relación de aspecto que le aporta un gran área de contacto con la matriz

polimérica y la posibilidad de alineación, puede contribuir a mejorar no solo valores de conductividad térmica sino también la estabilidad térmica de los composites, con cantidades relativamente bajas.

La conductividad térmica de los nanocomposites epoxi-grafeno parece no generar tanto interés como la conductividad eléctrica, quizá debido a que las mejoras en conductividad eléctrica de varios ordenes de magnitud que se pueden conseguir con compuestos de carbono, no resultan tan significativas en conductividad térmica, donde esas mejoras son más discretas<sup>206</sup>. Cabe destacar que la diferencia en conductividad eléctrica entre la matriz y el grafeno es varios órdenes de magnitud más alta que la diferencia en conductividad térmica de los mismos.

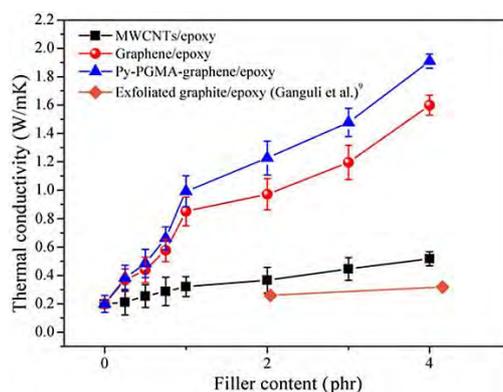
Esas diferencias están relacionadas con la naturaleza del transporte asociado a la conducción térmica. En los materiales sólidos la transferencia de calor tiene lugar a través de procesos de conducción e implica principalmente dos mecanismos: las vibraciones de red (de átomos o moléculas) y el transporte de electrones libres<sup>207</sup>. En los composites poliméricos donde la cantidad de electrones libres es muy limitada la energía térmica se transporta principalmente por vibraciones, en concreto a través de fonones. En composites no cristalinos, como en las resinas epoxi, estos fonones se desplazan a través del material recorriendo distancias muy cortas antes de sufrir dispersiones, fruto de las interacciones con otros fonones o por las propias irregularidades del material. Por ello los valores de conductividad térmica son mucho más bajos para este tipo de composites que para aquellos que poseen una estructura cristalina.

En los nanocomposites la conductividad térmica, al igual que en la conducción eléctrica, se ha modelado con la teoría de la percolación<sup>208</sup> pero mientras que en ésta las cargas eléctricas fluyen y puede desplazarse vía *tunneling*, en la conducción térmica se debe a los procesos de transporte de fonones. Esto quiere decir que un acoplamiento deficiente entre las interfases grafeno-matriz epoxi tendrá una gran influencia en la resistencia térmica interfacial<sup>209</sup>. La resistencia térmica interfacial (o *resistencia Kapitza*) es una medida de la resistencia de una interfase al flujo térmico. Esta resistencia difiere de la resistencia de contacto (resistencia de contacto en conducción eléctrica) en que existe como tal incluso en interfases que son atómicamente perfectas. De manera que cuando un portador de energía (fonón o electrón) intenta atravesar la interfase de un material, debido a las diferencias en las propiedades electrónicas y vibracionales, sufrirá una dispersión en la interfase. Tras de esa dispersión la probabilidad de transmisión dependerá de los estados de energía disponibles en ambos lados

de la interfase. Por eso, para entender las propiedades térmicas observadas en un material, es importante comprender la influencia de la interfase en los procesos de conducción térmica. Una manera de conseguir una buena conductividad térmica en los composites es logrando una fuerte cohesión carga-polímero<sup>210</sup> a través de dispersiones adecuadas de la carga. Además la existencia de interconexiones efectivas entre éstas también va a ser esenciales a la hora de formar una fase secundaria continua en la matriz y reducir el umbral de percolación<sup>211,212,213</sup>.

El grafeno por sus propiedades características proporciona una resistencia térmica interfacial menor que otros compuestos de carbono, como los CNTs, aunque posean una conductividad térmica intrínseca muy similar. Se han reportado aumentos significativos en la conductividad térmica en nanocomposites epoxi-grafeno mucho mayores que los obtenidos con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT)<sup>214</sup> (Figura 29). Además, para nanocomposites con grafeno modificado químicamente (CMG) se vieron las mayores mejoras. Por ejemplo con una cantidad de 1 *phr* de carga de CMG (1 parte por cada 100 partes de resina) la conductividad térmica del material mejoró en un 208,7%. Esta mejora tan significativa puede deberse a varios factores como al estado de la estructura del grafeno (pocos defectos), a una baja resistencia térmica interfacial debido a que existen fuertes interacciones entre el CMG y la matriz epoxi, o a que se da un mayor área de contacto entre el grafeno y la matriz gracias a que se ha alcanzado una dispersión homogénea de la carga.

De manera similar a lo que ocurría con la conducción eléctrica existen diversos factores que también pueden afectar a la conductividad térmica. Los métodos de preparación del composite y del grafeno utilizado afectan significativamente en la dispersión de las cargas en la matriz, dando lugar a diferentes valores de conductividad. Algunos trabajos<sup>215</sup> muestran como mediante el uso de un alcohol y un tratamiento oxidativo con ácido, con la ayuda de una *sonicación* intensa y prolongada de grafito expandido térmicamente, se pueden conseguir nanoláminas de grafeno bien dispersas en la matriz epoxi, de un grosor inferior a 10 nm, dando lugar, a través de la incorporación de un 33% en volumen de dichas nanoláminas, a una mejora de la conductividad térmica en el plano de  $80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Sin embargo, también se vio que los resultados para la conductividad térmica a través del plano solo eran una décima o quinta parte del valor promedio obtenido en el plano. Se observa como la naturaleza altamente anisotrópica de los composites epoxi-grafeno son resultado de la estructura 2D de las propias láminas de grafeno. Partiendo de óxido de grafito preparado vía expansión térmica también se han conseguido aumentos en la conductividad térmica de resinas epoxi, con un 5% de carga, alcanzándose valores por encima de  $0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , además de una disminución en el coeficiente de expansión térmica de un 31,7% por debajo del valor de la  $T_g$ <sup>216</sup>.



**Figura 29.** Conductividad térmica con diversos contenidos de carga: MWCNTs, grafeno y Py-PGMA en composites de resina epoxi<sup>214</sup>.

Una estrategia muy útil y prometedora pasa por la funcionalización del grafeno para mejorar las uniones con la matriz, aunque, los grupos funcionales pueden comprometer la conductividad térmica intrínseca del grafeno, de manera que es importante realizar una selección adecuada de dichos grupos y controlar el grado de funcionalización de las láminas de grafeno. Muchos trabajos con nanocomposites epoxi-grafeno se centran en el uso de compuestos gráfiticos funcionalizados<sup>217</sup>. Utilizando un 20% en peso de grafito expandido térmicamente funcionalizado con silanos se han logrado mejoras en la conductividad térmica, pasando de 0,2 a 5,8  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Estas funcionalizaciones con silanos pueden favorecer la formación de enlaces covalentes con la matriz epoxi, reduciendo la resistencia de contacto en el área interfacial y mejorando así la transferencia de calor interfacial entre los dos componentes.

### Resistencia al fuego

La revisión bibliográfica de las aplicaciones del grafeno como *retardante* de llama se incluye en el *Apartado 1.4.3.4 Nanomateriales*.

## 1.4. RETARDANTES DE LLAMA

Como ya se ha descrito anteriormente las resinas epoxi presentan una serie de propiedades que hace sean muy utilizadas en muchos campos industriales, entre ellos hay que destacar su uso como materiales estructurales para formar composites<sup>218,219</sup>. Sin embargo, frente a todas las ventajas que tienen presentan un gran inconveniente y es su alto índice de inflamabilidad, debido a su naturaleza orgánica. Con una composición química basada principalmente en carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, presentan una baja resistencia al fuego<sup>220</sup> y en sus procesos de combustión suelen liberarse humo y gases corrosivos o tóxicos. Esto ha hecho que los requerimientos en materia de seguridad para las resinas epoxi y sus composites sean cada vez más restrictivos. A todo ello habría que añadir una serie de consideraciones en cuanto al uso de ciertos aditivos que hasta ahora estaban presentes como *retardantes* de llama (aditivos halogenados) y que están siendo eliminados, por sus efectos adversos sobre la salud y el medio ambiente. Surge de este modo un reto combinado en la síntesis de nuevos composites epoxi y que consiste en desarrollar sistemas resistentes al fuego y con baja toxicidad de los mismos y de los humos que puedan generar.

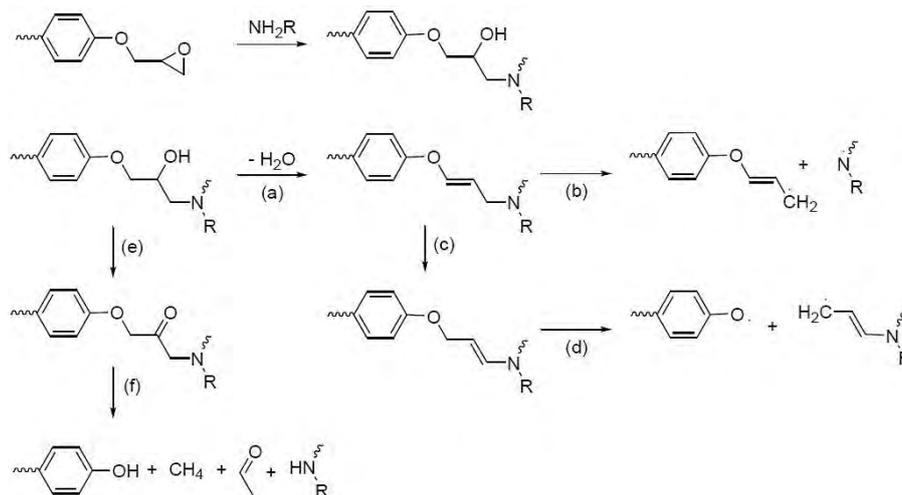
### 1.4.1. COMBUSTIÓN DE UN POLÍMERO

La reacción de combustión para un polímero implica a uno o más combustibles (agentes reductores) y a un comburente (agente oxidante). El comburente es generalmente el oxígeno del aire. Normalmente el proceso comienza con el fenómeno de la *pirolisis*, que supone un aumento de la temperatura del material polimérico debido a la existencia de una fuente de calor, hasta tal punto que la cantidad de energía acumulada provoca una degradación térmica y en último término la ruptura de los enlaces covalentes dentro del polímero (200-400 KJ/mol para la mayoría de enlaces C-C). Este proceso endotérmico, que supone la descomposición del polímero, podría definirse como la "gasificación del polímero" y en ella la escisión de la cadena polimérica puede darse de dos formas: Por formación de radicales libres, en la que la reacción no se detiene porque se genera una reacción radicalaria en cascada, o por eliminación de átomos de hidrógeno y formación de dobles enlaces C-C reactivos. Siguiendo con el ciclo de combustión estaría el fenómeno de *ignición*, donde la fracción volátil de los fragmentos

poliméricos resultantes difunde y crea una mezcla gaseosa combustible (a veces denominada *fuel*). Esta mezcla gaseosa prende cuando se alcanza la temperatura de auto-ignición (definida como la temperatura a la que se alcanza la energía de activación de la reacción de combustión), liberándose calor. Alternativamente, la mezcla combustible también puede sufrir ignición a una temperatura más baja (llamado *flash point* o punto de inflamación) al reaccionar con una fuente externa de energía intensa (chispa, llama, etc.) finalmente tienen lugar el proceso de *combustión* como tal, en el que la superficie sólida del polímero o el propio polímero gasificado reaccionan con el oxígeno del aire originando una llama que puede ser o no visible (combustión con llama/combustión sin llama) y el proceso de propagación de la llama, en el que el frente de la pirolisis, acompañado o no de la llama, avanza más allá del punto de origen. Todos estos procesos forman parte de un ciclo que implica diversas reacciones y fenómenos de transporte y migración entre fases sólidas, gaseosas e interfases.

#### 1.4.1.1. Degradación térmica de una resina epoxi

Como ocurre con otras resinas termoestables, la matriz orgánica de las resina epoxi sufre un proceso de descomposición cuando es expuesta a altas temperaturas (300-400 °C), liberando calor, humo, sustancias volátiles tóxicas y hollín<sup>221</sup>. La primera etapa del proceso de descomposición térmica de una resina epoxi curada con aminas (Figura 30) es la deshidratación o deshidrogenación del alcohol secundario, formado durante la reacción de reticulación, para producir aminas alílicas<sup>222,223,224</sup> (éteres vinílicos) (Figura 30 a). En estos compuestos la sección insaturada puede sufrir un proceso de isomerización (Figura 30 c), que suele ir acompañado de una escisión del enlace alilo-oxígeno<sup>222</sup> (Figura 30 d) ya que el enlace de éter alquílico es térmicamente menos estable que el C-O original. Por otro lado, el débil enlace C-N de la amina alílica formado durante el curado, menos estable que el enlace éter-alílico entre C y O, experimenta una escisión por el enlace alílico (Figura 30 b) para formar partículas volátiles o contribuir al proceso de carbonización<sup>221</sup>. Las aminas usualmente se volatilizan como parte de los fragmentos de la cadena o permanecen en el residuo sólido y se carbonizan. En general, las resinas epoxi curadas con amina son menos estables que las epoxi curadas con anhídridos.



**Figura 30.** Degradación térmica de una resina epoxi curada por un compuesto tipo amina<sup>225</sup>.

Además de estos procesos principales de escisión de cadena, se han reportado otros procesos secundarios que tienen lugar, procesos de oxidación y descarboxilación (Figura 30 e, f), y que conducen a productos menores de descomposición térmica, que también pueden contribuir a la carbonización y/o a la retardación del fuego<sup>226</sup>.

### 1.4.2. RETARDANCIA DE LLAMA

Son muchas las estrategias que se han ido desarrollando para conseguir mejorar la reacción ante fuego de los materiales poliméricos: mediante el uso de polímeros intrínsecamente ignífugos PTFE (poli-tetrafluoroetileno)<sup>227</sup>, modificando químicamente la propia estructura del polímero (copolymerización con monómeros *retardantes* de llama)<sup>228</sup> o incorporando *retardantes* de llama en el polímero según los procedimientos habituales<sup>229</sup>.

Debido a que el uso de polímeros cuya naturaleza química es intrínsecamente ignífuga su aplicabilidad se ve limitada debido a sus elevadísimos costes, a nivel industrial son mucho más utilizadas las modificaciones y mejoras de los sistemas ya existentes, de manera que se prefieren las modificaciones químicas de los polímeros mediante elementos como P, B, Si, o N que en la mayoría de los casos proporcionan un buen comportamiento ante el fuego<sup>230</sup>. Sin embargo, en esos casos, el copolímero resultante a menudo presenta unas propiedades mecánicas muy diferentes del material de referencia, además de los altos costes asociados a su

producción, por lo que la incorporación de partículas ignífugas en los polímeros ha pasado a ser el sistema más utilizado.

Esta solución se plantea como la más simple y rentable pero también tiene una gran desventaja y es que para alcanzar los niveles necesarios de resistencia a la llama a menudo se necesitan elevados porcentajes en peso de esos aditivos, modificándose entonces las propiedades mecánicas de los materiales finales. Es por eso que se están empezando a utilizar *retardantes* de llama y/o partículas micro y nanodispersas<sup>231,232</sup> para proporcionar alta resistencia al fuego a materiales poliméricos, logrando un compromiso aceptable entre coste y propiedades y consiguiendo una gran flexibilidad a la hora de diseñar materiales con propiedades multifuncionales.

Los sistemas *retardantes* de llama están destinados a inhibir o detener el proceso de combustión del polímero, descrito en los párrafos anteriores.

En función de su naturaleza, estos sistemas pueden actuar físicamente (por enfriamiento, formación de una capa protectora o dilución de combustible) o químicamente (reacción en fase condensada o en fase gaseosa) y además pueden interferir con los diversos procesos implicados en el proceso de combustión del polímero.

Las principales vías de acción de los sistemas *retardantes* de llama<sup>233,234</sup>:

Por *acción física*:

- Mediante la **formación de una capa protectora** compacta de residuo calcinado (*char*) en la superficie, que actúa como barrera limitando el intercambio de calor y el flujo de moléculas volátiles entre la llama y el material degradado<sup>235</sup>. El ácido bórico o los aditivos fosforados actúan de esta manera.
- Por **dilución**, del material combustible en las fases sólidas y gaseosas. La incorporación de ciertas sustancias inertes (por ejemplo, cargas tales como talco) y aditivos que desprenden gases inertes al descomponerse, diluyen el material de modo que no se excede el límite inferior de ignición de la mezcla gaseosa<sup>236</sup>.
- Por **enfriamiento**, mediante la descomposición endotérmica del aditivo incorporado, disminuyendo la temperatura del sustrato a un valor en el que no se puede mantener la combustión, los trihidróxidos de aluminio (ATH) actúan parcialmente de este modo y su eficiencia depende mucho de la cantidad incorporada en el polímero<sup>237</sup>.

Por *acción química*: tienen lugar reacciones químicas que interfieren en el proceso de combustión en las fases gaseosa y condensada:

- Reacción en la **fase condensada**: tienen lugar dos tipos de reacciones, primero: una descomposición del polímero que puede verse acelerada por la acción del *retardante* de llama, provocando un flujo del polímero y con ello una menor concentración de la zona de llama y, segundo: el *retardante* provoca la formación de una capa carbonizada (*char*), una estructura tipo cerámica y/o vítrea sobre la superficie del polímero que actúa como aislante físico entre las fases gas y condensada<sup>238</sup>.
- En la **fase gaseosa**: El mecanismo radicalario de la fase gas, que se da durante la combustión, queda interrumpido por el *retardante* o por sus productos de degradación (por ejemplo radicales Cl<sup>•</sup>, Br<sup>•</sup>) que reaccionan con otras especies reactivas (como H<sup>•</sup>, OH<sup>•</sup>), dando lugar a moléculas menos reactivas o inertes. Esto provoca que los procesos exotérmicos que se producen en la zona de la llama se detengan, el sistema se enfríe, y el suministro de gases inflamables quede reducido y, en último caso, suprimido. Los óxidos metálicos pueden actuar como inhibidores de llama.

De manera general los *retardantes* de llama pueden clasificarse en dos grandes categorías:

- **Aditivos *retardantes* de llama**: Se incorporan generalmente durante el proceso de transformación y no reaccionan en esta etapa con el polímero, solo interaccionan con él a temperaturas más altas, al comienzo de la combustión. Suelen ser cargas minerales, compuestos híbridos u orgánicos que pueden incluir macromoléculas.
- **Reactivos *retardantes* de llama**: A diferencia de los aditivos éstos se introducen habitualmente en el polímero durante la síntesis (como monómeros o polímeros precursores) o en un proceso de post-reacción (por ejemplo mediante injerto químico). Este tipo de *retardantes* de llama están integrados en las cadenas del polímero.

### 1.4.3. RETARDANTES DE LLAMA

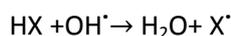
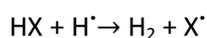
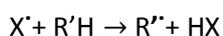
Actualmente existen varias clases de *retardantes* de llama que podrían clasificarse en cuatro grandes grupos:

- **Halogenados:** compuestos clorados y bromados.
- **No halogenados:** donde se incluyen los compuestos que contienen fósforo, nitrógeno o sílice.
- **Inorgánicos:** que agrupa a los hidróxidos metálicos (como el hidróxido de aluminio y el de magnesio), a los hidroxicarbonatos y a los compuestos que contienen boro.
- **Nanomateriales:** donde se incluirían las nanoarcillas, los aditivos basados en nanopartículas (como los silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS) o las partículas de óxidos metálicos), los nanotubos de carbono (CNT), el grafeno (y sus compuestos derivados) y los hidróxidos dobles laminares (LDH).

#### 1.4.3.1. Retardantes halogenados

La eficacia de los *retardantes* de llama halogenados depende del tipo de halógeno, de manera que los compuestos a base de flúor y yodo no se utilizan, porque no interfieren con el proceso de combustión del polímero. Los *retardantes* de llama halogenados han sido muy utilizados por su alta eficacia ignífuga, gracias a su acción en la fase gaseosa, al inhibir la reacción de oxidación exotérmica en la llama a través de un proceso radicalario, y, por lo tanto, disminuyendo la retroalimentación de energía hacia la matriz polimérica. A pesar de su gran capacidad para evitar la propagación del fuego o extinguir los procesos de combustión la toxicidad humana y los efectos nocivos en el medio ambiente están restringiendo su uso, además su descomposición da lugar a gases tóxicos<sup>239</sup>.

Se puede ver cómo actúan los *retardantes* de llama halogenados mediante la eliminación de radicales<sup>240</sup>:



La descomposición del polímero inducida térmicamente libera especies con radicales libres muy reactivas como  $H^\bullet$  y  $OH^\bullet$  ( $X^\bullet$  es mucho menos reactivo que  $OH^\bullet$  y  $H^\bullet$ ) que mantienen la combustión mediante un mecanismo en cadena en la fase gaseosa. Los *retardantes* de llama halogenados son capaces de reaccionar con estas especies, deteniendo la descomposición de la cadena y por lo tanto la combustión del polímero.

Dentro de los compuestos halogenados usados como *retardantes* el más utilizado es el tetrabromobisfenol A (TBBPA), para las resinas epoxi se incorpora principalmente como *retardante* de llama reactivo (en placas de circuitos impresos), seguido de los compuestos de polibromodifenil éter (PBDE) (Figura 31).

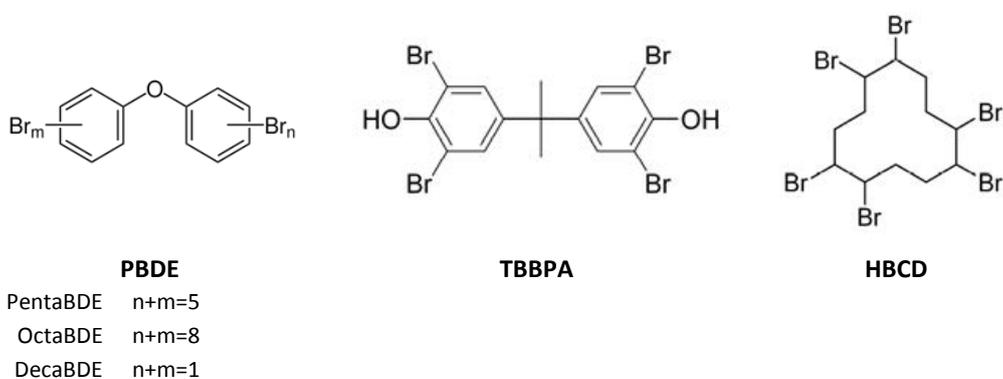


Figura 31. Estructuras químicas de algunos *retardantes* de llama halogenados.

### **Reactivos *retardantes* halogenados: Monómeros y copolímeros halogenados**

Una de las principales ventajas que presentan estos compuestos frente a otros aditivos *retardantes*, es que pueden usarse en concentraciones más bajas. Se incorporan directamente en la estructura del polímero con lo que se consigue:

- Aumentar la compatibilidad entre el polímero y el agente *retardante*.
- Limitar su influencia en las propiedades mecánicas del material
- Reducir la migración de los agentes *retardantes* de llama hacia la superficie del material.

Los monómeros y copolímeros *retardantes* de llama halogenados pueden usarse como monómeros de polimerización de radicales libres o de condensación, copolimerizados con monómeros virgenes o injertados sobre la cadena polimérica. La acción de estos productos

*retardantes* de llama reactivos es muy similar a otros aditivos ignífugos halogenados: reaccionan con las especies altamente reactivas  $H^\bullet$  y  $OH^\bullet$  y detienen la descomposición de la cadena. En algunos casos, se pueden añadir otros mecanismos al efecto convencional de los derivados halogenados<sup>241</sup>.

### 1.4.3.2. Retardantes no halogenados

#### Compuestos fosforados

La familia de compuestos a base de fósforo es muy amplia y su uso está muy extendido en las resinas epoxi gracias a su buena relación eficiencia-coste, a que no se liberan gases tóxicos ya que se requieren cantidades relativamente pequeñas. Estos compuestos están disponibles en diversas formas, como fósforo elemental (fósforo rojo), fosfatos, fosfinatos, fosfonatos, óxidos de fosfina y fosfinas (Figura 32) y pueden utilizarse como aditivos o bien ser incorporados durante el proceso de síntesis de la cadena polimérica.

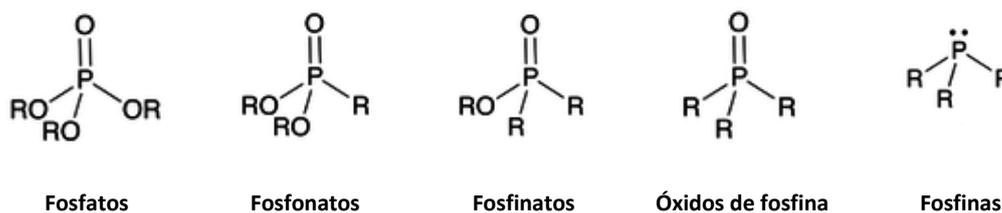
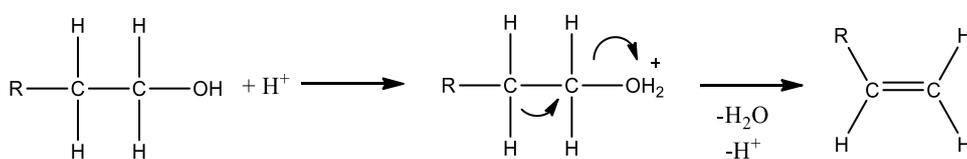


Figura 32. Estructuras químicas de varios compuestos de fósforo retardantes de llama.

En ese último caso pueden utilizarse como monómeros para la copolimerización con uno o dos co-monómeros<sup>242</sup> para obtener un polímero fosforado, o como oligómeros, que reaccionan con el polímero para formar un polímero fosforado ramificado o injertado. Con compuestos como el metilmetacrilato (MMA) se han copolimerizado una gran variedad de comonómeros con grupos fósforo ligados covalentemente como el ácido vinil fosfónico (VPA), varios dialquil vinil fosfonatos y varios óxidos de vinilo y alilfosfina<sup>242</sup>. Se ha observado que todos estos copolímeros generan *char*, tanto en los ensayos termogravimétricos (TGA) como en los experimentos LOI, y se han encontrado correlaciones entre la cantidad de fósforo en el copolímero y su LOI, y entre las cantidades de fósforo en el copolímero y en el *char*, indicando que la *retardancia* de llama involucra mecanismos de fase condensada.

Durante un proceso de combustión estos compuestos pueden actuar tanto en la fase gaseosa como en la fase condensada. En la fase condensada, resultan muy eficaces con polímeros que contienen oxígeno<sup>243,244</sup> (poliésteres, poliamidas, celulosa, etc.). Con la mayoría de ellos, la descomposición térmica conduce a la producción de ácido fosfórico, que condensa fácilmente para producir pirofosfatos y liberar agua. El agua liberada diluye la fase gaseosa oxidante. Además, el ácido fosfórico y el ácido pirofosfórico pueden catalizar la reacción de deshidratación de los alcoholes terminales que conducen a la formación de carbocationes y dobles enlaces C-C (Figura 33). Posteriormente, a altas temperaturas, esto puede dar lugar a la creación de unas estructuras reticuladas o carbonizadas (*char*).



**Figura 33.** Formación del doble enlace C-C después de la deshidratación de los grupos alcohol terminales.

Los procesos que experimentan los ácidos orto y pirofosfórico a altas temperaturas hacen que se transformen en ácido metafosfórico "(O)P(O)(OH)" y sus correspondientes polímeros "(PO<sub>3</sub>H)<sub>n</sub>". Los aniones fosfato (piro- y poli-fosfatos) intervienen entonces, con los residuos carbonizados, en la formación del *char*. Esta capa carbonizada aísla y protege al polímero de la llama, además:

- Aísla al polímero del calor.
- Limita la volatilización de las sustancias combustibles e impide la formación de nuevos radicales libres.
- Limita la difusión de oxígeno, reduciendo la combustión.

Estos retardantes también tienen la capacidad de estar presentes en la fase gaseosa, formando radicales activos (PO<sub>2</sub><sup>•</sup>, PO<sup>•</sup> y HPO<sup>•</sup>) y actuando como eliminadores de los radicales H<sup>•</sup> y OH<sup>•</sup>. De entre los inhibidores de combustión más eficaces los compuestos volátiles fosforados están entre los más eficaces, siendo los radicales a base de fósforo hasta 5 veces más eficaces que el bromo y 10 veces más eficaces que los radicales cloro<sup>245</sup>.

El efecto de estos retardantes les hace especialmente eficaces en compuestos con oxígeno o nitrógeno, por lo que la presencia de dichos átomos en la cadena polimérica es importante. Si

el polímero no puede contribuir al proceso de carbonización (formación de *char*) debido a la ausencia de grupos reactivos adecuados, debe introducirse un co-aditivo con capacidad para formar *char* en combinación con él. Este co-aditivo puede ser un poliol como el pentaeritritol<sup>246</sup>. Algunos polímeros como poliamidas o poliuretanos también se pueden usar como “agentes de carbonización”, en sistemas ignífugos intumescentes.

### Fósforo rojo

El fósforo rojo es el sistema más concentrado de fósforo como retardante la llama. Utilizado en pequeñas cantidades (menos del 10%) es muy eficaz en ciertos polímeros como poliuretano, poliésteres, o poliamidas<sup>247</sup>. En cuanto a su modo de actuar, son muchas las investigaciones que están de acuerdo en que en los polímeros con oxígeno y/o nitrógeno el fósforo rojo se convierte, principalmente por oxidación térmica, en ácido fosfórico o anhídrido fosfórico, que en presencia de calor origina ácido polifosfórico. Este ácido puede catalizar una reacción de deshidratación de las cadenas terminales del polímero y desencadenar la formación de un *char*. Hay casos en los que el fósforo puede actuar en la fase gaseosa aunque su principal acción tiene lugar en la fase condensada.

Diversos estudios proponen otros modos de actuación del fósforo en los que éste se despolimeriza en fósforo blanco<sup>248</sup> (P<sub>4</sub>). El P<sub>4</sub> puede volatilizarse a altas temperaturas y actuar en la fase gaseosa, pudiendo difundir desde el polímero hasta la superficie en combustión y una vez allí oxidarse dando lugar a derivados del ácido fosfórico, que eventualmente pueden entrar en contacto con la llama y formar ácido fosfórico. Este ácido fosfórico actuaría como un formador de *char* limitando físicamente el acceso al oxígeno y la volatilización del material combustible. Sin embargo, el fósforo rojo tiene una gran desventaja, a lo largo del proceso de combustión puede liberar fosfinas (PH<sub>3</sub>), que son altamente tóxicas, por reacción con la humedad (baja termoestabilidad del fósforo rojo). Para evitar la formación de dichas fosfinas puede realizarse una encapsulación previa del fósforo rojo<sup>249</sup>. Alternativamente a la encapsulación también hay sistemas para atrapar la fosfina formada a altas temperaturas. Estos sistemas utilizan la capacidad de las fosfinas para reaccionar con las sales metálicas. Compuestos como AgNO<sub>3</sub>, HgCl<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, HgO, PbO<sub>2</sub>, CuO, (FeCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) han demostrado ser muy eficaces para atrapar fosfina y, por ello, han sido incorporados en muchas formulaciones retardantes de llama basadas en fósforo rojo.

## Fosfatos inorgánicos

El polifosfato de amonio (APP) (Figura 34) es una sal inorgánica de ácido polifosfórico y amoníaco. La longitud de cadena ( $n$ ) de este compuesto polimérico, que puede ser ramificado o no ramificado, es variable,  $n$  puede ser  $>1000$ . Existen dos tipos de APP: los de cadena corta lineal (forma cristalina I: APP I,  $n < 100$ ) son más sensibles al agua (hidrólisis) y menos estables térmicamente que los APP de cadena más larga (forma cristalina II: APP II,  $n > 1000$ ), que presentan una solubilidad en agua muy baja ( $< 0,1$  g/100 ml).

Se sabe que los APPs son compuestos estables y no volátiles. Los de cadena larga comienzan a descomponerse en ácido polifosfórico y amoníaco a temperaturas superiores a  $300$  °C mientras que los de cadena corta comienzan a descomponerse a temperaturas por encima de los  $150$  °C. Por lo tanto, es muy importante adaptar la forma cristalina de los APPs a la temperatura de descomposición del polímero. Se sabe que la incorporación de APP en polímeros que contienen oxígeno y/o nitrógeno (poliésteres, poliamidas, poliuretano, etc.) conlleva un proceso carbonización del polímero (formación de *char*). La degradación térmica de los compuestos APPs crea grupos hidroxilo que condensan por deshidratación térmica dando lugar a ultrafosfato y ácido polifosfórico con una estructura altamente reticulada<sup>250</sup>. El ácido polifosfórico reacciona con los polímeros que contienen oxígeno o nitrógeno y cataliza su reacción de deshidratación y formación de *char*. La eficacia de APPs depende mucho de la cantidad incorporada, a menudo en muchos polímeros su eficacia se consigue con porcentajes superiores al 25%.

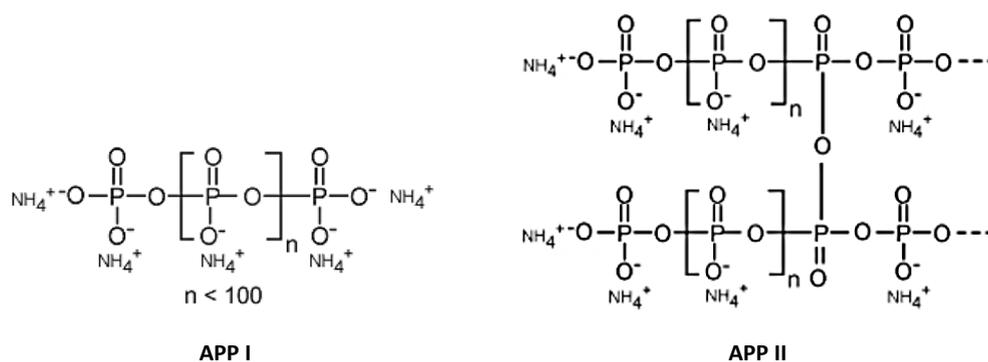


Figura 34. Estructuras químicas de APP I y APP II.

### Compuestos organofosforados

Aunque existen muchos organofosforados que poseen propiedades como retardantes de llama, solo algunos poseen un verdadero interés comercial, pues su uso queda muy limitado por la temperatura de procesado y la naturaleza del polímero. En el caso de los derivados orgánicos de fósforo, éstos pueden actuar como aditivos o como (co)monómeros/oligómeros reactivos. Los principales grupos de compuestos organofosforados son ésteres de fosfato, fosfonatos y fosfinatos<sup>251</sup>.

Muchos trabajos de investigación recogen el uso de compuestos como el 10-[9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno] (DOPO) (Figura 35) como retardante de llama en resinas epoxi. La especial estructura de DOPO, con una cadena ciclica rígida, hace que el composite de resina resultante muestre una elevada  $T_g$  y buena estabilidad térmica<sup>252</sup>.

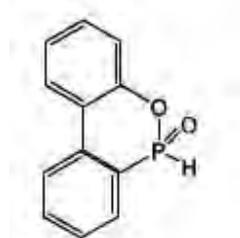


Figura 35. Estructura química de DOPO.

En el caso del sector de los plásticos, el uso de algunos compuestos como los fosfatos de triarilo (alquil sustituidos): fosfato de trifenilo (TPP), fosfato de cresil difenilo, fosfato de isopropilfenil difenilo, fosfato de tert-butilfenil difenilo o fosfato de tricresilo se ve muy limitado debido a su elevada volatilidad y relativamente baja eficiencia, por eso se suelen incorporar fosfatos oligoméricos tales como resorcinol bis (difencil fosfato) (RDP) y bisfenol A bis (fosfato de difenilo) (BDP), con menor volatilidad y mayor estabilidad térmica que los fosfatos de triarilo<sup>253</sup>.

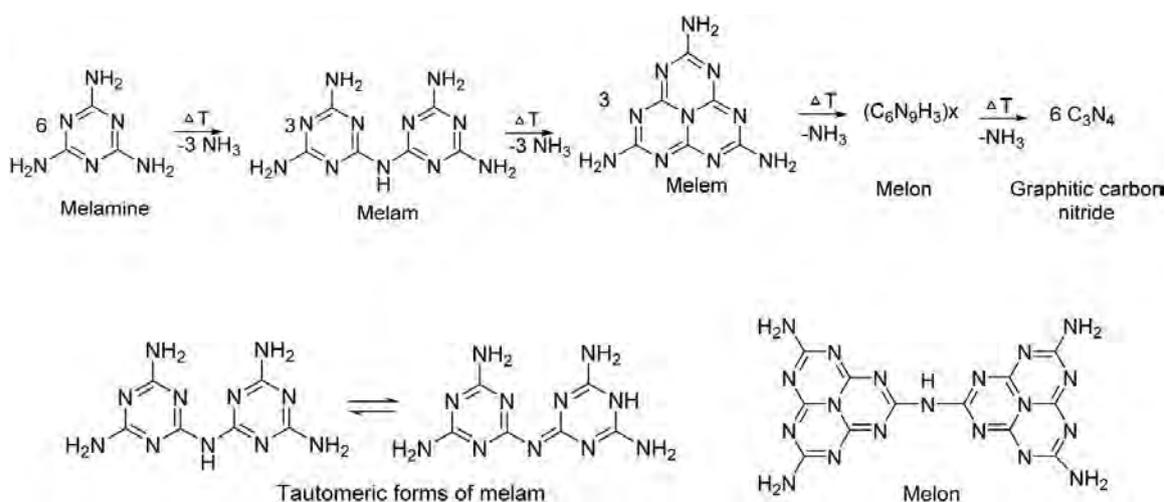
A menudo se buscan efectos sinérgicos por combinación de fosfatos volátiles y no volátiles<sup>254</sup>. Así, la combinación de RDP o BDP con TPP o incluso la combinación de BDP y RDP son mucho más efectivas que el uso de cada uno de estos aditivos por separado, al conseguir una combinación positiva de los efectos sobre las fases condensada y gaseosa de los fosfatos aromáticos menos y más volátiles, respectivamente.

### Retardantes de llama basados en nitrógeno

Al igual que los compuestos basados en fósforo, los compuestos de nitrógeno son otro de los *retardantes* de llama más utilizados. De entre ellos destaca la melamina.

La melamina es un compuesto cristalino estable térmicamente que caracteriza por tener un punto de fusión alto (345 °C) y por contener un 67% en peso de átomos de nitrógeno<sup>255</sup>. La melamina sublima aproximadamente a 350 °C, absorbiendo en ese proceso una gran cantidad de energía, lo que provoca una disminución de la temperatura. Cuando las temperaturas son muy elevadas la melamina se descompone originando amoníaco, que diluye el oxígeno y los gases combustibles para formar unos condensados térmicamente estables (Figura 36) conocidos como *melam*, *melem* y *melon*<sup>256,257</sup>. Estas reacciones compiten con la volatilización de la melamina y tienen lugar cuando se impide la volatilización de la melamina, por ejemplo, para formar una capa protectora.

La formación de melam, melem y melon genera residuos en la fase condensada y desencadena unos procesos endotérmicos que resultan eficaces para retardar la llama. Además, la melamina puede formar sales térmicamente estables con ácidos fuertes: cianurato de melamina, fosfato de melamina y pirofosfato de melamina. La melamina y las sales de melamina se caracterizan por poseer varios mecanismos de *retardancia* de llama. Al calentarse, las sales a base de melamina se disocian y la melamina se volatiliza, como en el caso de la melamina pura, pero a diferencia de ésta, condensando de una forma más progresiva<sup>256</sup>, por ello la eficacia de las sales en la fase condensada es significativamente mayor.



**Figura 36.** Descomposición térmica de la melamina y productos relacionados<sup>257</sup>.

A menudo se utilizan compuestos a base de nitrógeno y compuestos a base de fósforo para generar sinergias que favorezcan el proceso de *retardancia* de llama. En el caso del fosfato de melamina su descomposición térmica conlleva la formación de polifosfato de melamina, liberando melamina y ácido fosfórico<sup>258</sup>. Se sabe que el ácido fosfórico liberado fosforila muchos polímeros y produce efectos similares a los aditivos retardantes basados en fósforo.

### **Retardantes de llama basados en silicio**

Los compuestos a base de silicio, al igual que los de nitrógeno o fósforo, están muy considerados a nivel medioambiental como una buena alternativa frente a los compuestos retardantes de llama basados en halógenos. Muchos trabajos de investigación muestran como la adición de pequeñas cantidades de compuestos a base de silicio en polímeros mejora notablemente su *retardancia* a la llama<sup>259</sup>.

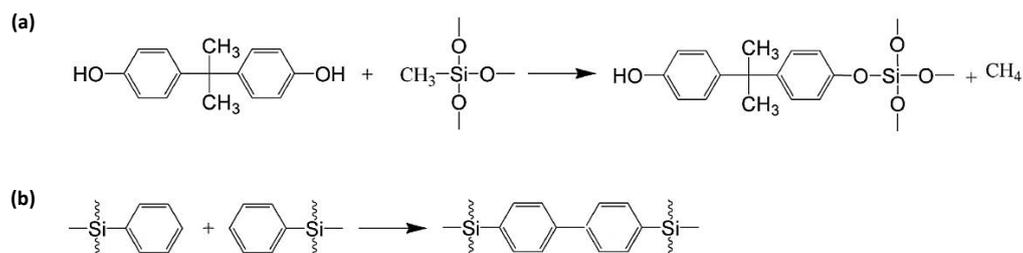
Este tipo de compuestos pueden utilizarse como cargas incorporadas en el polímero, como copolímeros o como matriz polimérica principal.

### **Siliconas**

Las siliconas están dotadas de una excelente estabilidad térmica y una alta resistencia al calor, con liberación muy limitada de gases tóxicos durante su descomposición térmica. Pueden usarse siliconas como agentes retardantes de llama mediante mezclado directo dentro de la matriz polimérica o sintetizando copolímeros bloque/injerto incluyendo segmentos de silicona. Algunos investigadores han estudiado varios tipos de siliconas y el efecto de la estructura de las mismas sobre sus propiedades como retardantes en polímeros como el policarbonato<sup>260</sup> (PC).

Teniendo en cuenta diferentes variables como la tipología de la cadena de silicona (tipo lineal o ramificado), los grupos presentes en la cadena (metilo, fenilo, mezcla de los dos) y la naturaleza de los grupos terminales (metilo, fenilo, hidroxilo, metoxilo, vinilo) se ha demostrado que aquellos polímeros con siliconas ramificadas que contienen una mezcla de grupos metilo y fenilo a lo largo de la cadena y como grupos terminales grupos metilo, han obtenido un mejor resultado en los procesos de *retardancia*. Además, se ha observado que las siliconas ramificadas son más eficaces cuando presentan menor peso molecular. Otros

estudios, centrados en la descomposición térmica de polímeros de PC que contienen metilfenil-silicona de estructura ramificada<sup>261</sup> sugirieron que los grupos hidroxilo presentes en los productos de degradación del PC podrían reaccionar con el enlace carbono-silicio en la silicona proporcionando una estructura reticulada (Figura 37 a) y una estructura aromática condensada por medio de una reacción de deshidrogenación entre grupos fenilo (Figura 37 b).



**Figura 37.** Formación de una estructura reticulada a alta temperatura en mezclas PC-siloxano (a) y reacción de deshidrogenación entre dos grupos fenilo-silicona (b).

Por ejemplo, para resinas epoxi se han utilizado estos compuestos basados en siliconas que incorporan óxido de triglicidilfenilsilano (TGPSO), y han demostrado tener una gran efectividad para producir *char* así como para alcanzar valores de LOI del 35%<sup>262</sup>.

## Sílice

Se ha estudiado el efecto que provoca el gel de sílice sobre las propiedades de resistencia a la llama de muchos polímeros, como por ejemplo el polipropileno.

El estudio de tres tipos de gel de sílice con diferente volumen de poro, tamaño de partícula y concentración de silanol superficial reveló que el factor que más influyó en la respuesta de los composites ante el fuego fué el tamaño de poro del gel de sílice, de manera que las partículas de mayor tamaño de poro lograron una reducción mayor del HRR (velocidad de desprendimiento de calor)<sup>263</sup>. Este fenómeno se ha justificado por la posibilidad que ofrecen los poros más grandes para acomodar las cadenas macromoleculares del PP o por el aumento de la viscosidad del fundido durante la pirólisis, que puede atrapar o retardar la volatilización y la evolución de los productos de degradación.

En otros trabajos, también se ha investigado el efecto de vario tipos de sílice, gel de sílice, sílice pirogénica y sílice fundida en termoplásticos que no forman sustancias carbonosas<sup>264</sup> (por ejemplo, polipropileno). Los resultados mostraron que el mecanismo de reducción de la inflamabilidad estaba basado en procesos físicos que tienen lugar en la fase condensada mas que en reacciones químicas. El equilibrio entre la densidad y la superficie del aditivo, junto con la viscosidad del fundido, determinan si el aditivo se acumula cerca de la superficie o en el interior, bajo la capa fundida de polímero. En este caso, la superficie específica de la sílice y el volumen de poro afectan a la estabilidad térmica y a la resistencia a la llama del polímero, modificando la viscosidad del sistema en el estado fundido. El control de la viscosidad demostró ser un factor clave en la formación de la capa protectora.

### **1.4.3.3. Retardantes de llama inorgánicos**

Las cargas inorgánicas, independientemente del tipo que sean, incluso las que son inertes, pueden influir en la reacción de los polímeros ante fuego de varias formas:

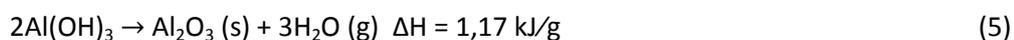
- Reduciendo el contenido de productos combustibles.
- Modificando la conductividad térmica del material resultante y todas sus propiedades termofísicas.
- Alterando la viscosidad del material.

En general, con el aumento de temperatura este tipo de cargas sufren una descomposición endotérmica y liberan moléculas no inflamables ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) que diluyen los gases combustibles y promueven la formación de una capa vítrea o de una capa protectora tipo cerámica sobre el polímero. Los más utilizados son los hidróxidos metálicos, los hidroxicarbonatos y los boratos.

#### **Hidróxidos metálicos**

Los hidróxidos metálicos son unos de los *retardantes* de llama no halogenados más utilizados para las resinas epoxi. Son fáciles de obtener, muy baratos ( $\approx 2$  €/Kg) y respetuosos con el medio ambiente. Los más utilizados son el trihidróxido de aluminio (ATH) y el dihidróxido de magnesio (MDH). Estos compuestos tienden a reaccionar a través de un mecanismo en la fase condensada, descomponiéndose en óxidos metálicos y agua (Ecuaciones

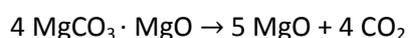
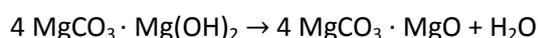
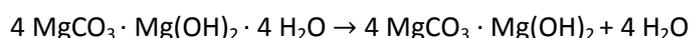
5 y 6), en una reacción altamente endotérmica que disminuye la energía aportada por la fuente de ignición. Para que resulten eficaces esos procesos de descomposición y liberación de agua han de producirse a una temperatura mayor al procesado del polímero y próxima a la temperatura de descomposición del polímero.



El agua liberada contribuye al enfriamiento de la superficie del polímero y diluye las sustancias volátiles inflamables<sup>237</sup>, además los óxidos metálicos forman una capa aislante sobre la superficie del polímero que sirve como aislante térmico, reduciendo la migración de material combustible y protegiendo al polímero de una descomposición adicional. Los hidróxidos ATH y MDH también pueden tener un efecto catalítico en la combustión de los residuos carbonizados producidos, lo que explicaría los fenómenos de incandescencia que a menudo se pueden observar durante los ensayos de fuego<sup>265</sup>. De estos hidróxidos destaca el uso de sus nanopartículas como aditivos ignífugos, como es el caso del MDH nanométrico, que presenta como gran ventaja que permite obtener una buena respuesta ante el fuego con unos niveles de carga más bajos<sup>266</sup>.

### Hidroxicarbonatos

A altas temperaturas, todos los carbonatos liberan  $\text{CO}_2$ , pero sólo los carbonatos de magnesio y de calcio lo liberan por debajo de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , siendo el carbonato de magnesio el que presenta la temperatura de liberación más baja ( $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Aunque los hidroxicarbonatos son menos utilizados que otros *retardantes* de llama convencionales, siguen siendo una alternativa a los hidróxidos metálicos. Además de liberar agua, el carbonato de magnesio natural (magnesita) y el hidroxicarbonato de magnesio sintético (hidromagnesita) descomponen endotérmicamente debido a la liberación de  $\text{CO}_2$  a alta temperatura. La reacción de descomposición de la hidromagnesita ( $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  o  $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en aire<sup>267</sup> puede describirse como:



La hidromagnesita libera agua y dióxido de carbono<sup>268</sup> a una temperatura entre 200 y 500 °C, lo que sugiere que podría tener una efectividad como *retardante* de llama igual o superior al ATH o al MDH.

### **Boratos**

Los boratos constituyen otra familia de aditivos inorgánicos *retardantes* de llama. Entre ellos, los boratos de zinc como el  $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  son los más utilizados. Su descomposición altamente endotérmica (503 kJ/kg) entre 290 y 450 °C libera agua, ácido bórico y óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). A 350 °C el  $\text{B}_2\text{O}_3$  formado se reblandece y por encima de 500 °C da lugar a la formación de una capa vítrea protectora.

En el caso de los polímeros que contienen átomos de oxígeno, la presencia de ácido bórico provoca la deshidratación, dando lugar a la formación de una capa carbonizada que protege al polímero del calor y del oxígeno. De este modo se consigue reducir la liberación de gases combustibles.

### **1.4.3.4. Nanomateriales**

El uso de nanomateriales ha permitido mejorar propiedades de los composites, como la resistencia térmica, al fuego o mecánica. Muchos de ellos se han utilizado como *retardantes* de llama en composites de matriz epoxi. La adecuada dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica permite además no solo la mejora de ciertas propiedades si no también una considerable reducción de la cantidad de cargas<sup>269</sup>.

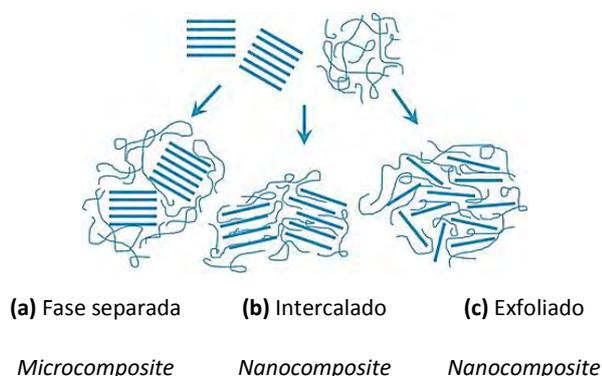
La estructura química, la morfología y el tamaño determinan la contribución de cada tipo de nanopartícula a la *retardancia* de llama. Atendiendo a criterios morfológicos podrían clasificarse en:

- *Materiales laminados*, como nanoarcillas (montmorillonita, MMT), hidróxidos dobles laminares (LDH), o grafeno, que se caracterizan por tener una dimensión nanométrica, son nanopartículas 2D.

- *Materiales fibrosos*, como los nanotubos de carbono (CNT) o la sepiolita, estructuras alargadas con dos dimensiones nanométricas, 1D.
- *Nanopartículas*, como oligosilsesquioxanos poliédricos (POSS), las nanopartículas esféricas de sílice o las nanopartículas de óxidos metálicos, que poseen tres dimensiones nanométricas, 0D.

### Nanoarcillas

Las nanoarcillas son uno de los compuestos mas comunmente utilizados como *retardantes* de llama en composites. Dependiendo de la naturaleza de los compuestos utilizados y del método de preparación se habla de tres tipos de composites (Figura 38) que pueden obtenerse cuando una arcilla esta asociada a una matriz polimérica<sup>269</sup>: microcomposites, cuando las moleculas del polimero no penetran en las estructura laminar de la arcilla (a), composites intercalados, en los que las moleculas del polimero estan insertadas dentro de la estructura laminar de la arcilla generando espacios entre ellas de forma regular (b) y composites exfoliados donde las láminas aisladas de la arcilla se encuentran realmente dispersas en la matriz del polímero (c).

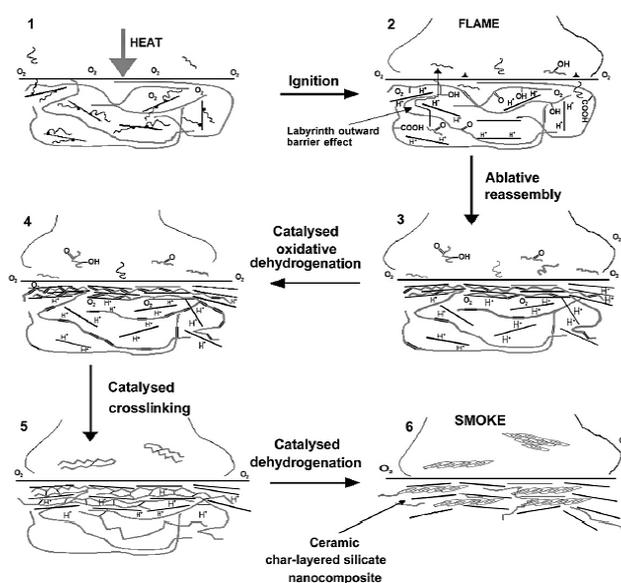


**Figura 38.** Representación de los tipos de composites segun las interacciones entre las cadenas polimericas y los silicatos laminares<sup>269</sup>: (a) Microcomposite con fase separada; (b) Nanocomposite intercalado, (c) Nanocomposite exfoliado.

Con el fin de favorecer la dispersión de los nanolaminas de arcilla dentro de la matriz polimérica a menudo se lleva a cabo una modificación de las arcillas naturales usando cationes orgánicos (cationes de alquilamonio, alquil fosfonio y alquil imidazol), dando lugar a la formación de nanoarcillas organomodificadas. Diversos estudios se centran en el comportamiento ante el fuego de estas nanopartículas. Para resinas epoxi cargadas con nanoarcillas se comparó el uso de dos tipos de bentonitas (5% en peso) modificadas con

cationes fosfonio y amonio<sup>270</sup>. Se evaluaron los procesos de combustión de los composites que contenían las nanoarcillas con respecto a la resina virgen y se obtuvieron notables mejoras con una disminución en los tiempos de combustión así como no se observó goteo para las muestras.

Durante los procesos de combustión del composite se crea una capa protectora como consecuencia de la incorporación de una cantidad relativamente baja de nanoarcillas (organomodificadas) en la matriz del polímero<sup>271</sup>. Al calentarse, la viscosidad del nanocompuesto fundido que contiene la nanoarcilla disminuye, y se facilita la migración de las nanolaminas de la arcilla hacia la superficie. Por otra parte, la transferencia de calor promueve la descomposición térmica del compuesto organomodificador y la creación de sitios catalíticos fuertemente protónicos sobre la superficie de arcilla, que puede catalizar la formación de un residuo de carbón estable (*char*)<sup>272</sup>. Por lo tanto, la acumulación de la arcilla en la superficie del material actúa como una barrera protectora que limita la transferencia de calor al material, la volatilización de productos de degradación combustibles y la difusión de oxígeno dentro del material. Además, la migración de nanoarcilla se ve reforzada por la formación de burbujas de gas, iniciadas por la descomposición tanto de los organomodificadores (caso del amonio cuaternario) como de las cadenas poliméricas. De manera general la combinación del *char* y el reensamblaje de la capa de silicato generan un nanocompuesto cerámico en la superficie del material (Figura 39).



**Figura 39.** Representación esquemática del mecanismo de combustión y montaje ablativo de un nanocompuesto durante una prueba de cono calorimétrico<sup>273</sup>.

A menudo las arcillas modificadas no reúnen propiedades suficientes para actuar por sí solas como *retardantes* de llama en un polímero, el efecto barrera de las arcillas en algunas resinas epoxi puede verse limitado, de manera que se suelen combinar con otros aditivos *retardantes* para lograr unas sinergias con las que se pueda alcanzar unos niveles adecuados de resistencia al fuego. En resinas epoxi, compuestos como el óxido de 10-[9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno] (DOPO) crean un efecto sinérgico con las nanoarcillas<sup>274</sup>.

### **Aditivos basados en nanopartículas**

Existe una familia de nanoaditivos, de entre los que destacan el silsesquioxano oligomérico poliédrico (POSS), la sílice y las nanopartículas de óxidos metálicos. Todos estos aditivos se caracterizan por sus dimensiones isométricas y por que presentan un buen comportamiento ante el fuego. El principal efecto asociado con el uso de estas nanopartículas como *retardantes* de llama es la de generar un efecto barrera para proteger la matriz polimérica, de manera que el grado de dispersión de las mismas va ser muy determinante.

### **Silsesquioxano**

Los POSS son compuestos inorgánicos a base de silicio y oxígeno con una estructura bien definida en forma de caja (Figura 40) y un tamaño que varía entre 1 y 3 nm, lo que los convierte en la versión más pequeña de sílice coloidal. Tienen una fórmula general de  $(\text{RSiO}_{3/4})_n$  donde  $n = 6-12$ , la más típica es la especie octaédrica con  $n = 8$ , y R representa a los grupos orgánicos, siendo al menos uno de ellos de tipo reactivo o polimerizable, que se disponen en las esquinas de la estructura permitiendo mejorar su compatibilidad con los polímeros orgánicos. Dependiendo de la reactividad del grupo orgánico R los POSS pueden clasificarse como no funcionales o funcionales. Referido a su uso como *retardantes* de llama han sido muy estudiados dos tipos de POSS: los que tienen ocho grupos R idénticos (R = metilo, fenilo, isobutilo o isoocilo) y los que poseen siete grupos R de la misma naturaleza y un grupo funcional R' como un éster, silano, isocianato, metacrilato, alcohol, epóxido o amina. Esta amplia variedad de grupo R y R' permite un uso selectivo de POSS (funcionalizado) según la naturaleza química del polímero matriz. La funcionalidad (reactiva) del grupo R' no sólo mejora la compatibilidad entre las nanocargas dispersos y la matriz polimérica, si no que permiten el

injerto químico de cadenas poliméricas reactivas o la inicialización de reacciones de polimerización desde la superficie del POSS.

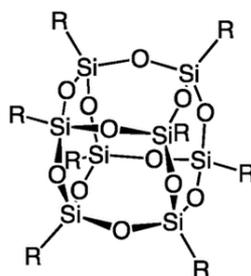


Figura 40. Estructura química de un silsesquioxano octaédrico.

Estos nanocompuestos son muy utilizados en diferentes matrices termoplásticas<sup>275,276</sup> pero también con matrices termoestables como las resinas epoxi<sup>277</sup>. Aunque su efecto sobre las propiedades mecánicas y térmicas o su influencia en la cinética de curado en los composites epoxi han sido más estudiados cabe destacar el interés que despiertan estos compuestos en cuanto a la mejora en la resistencia a la llama que aportan a dichos composites epoxi<sup>278,279</sup>. Durante los procesos de combustión el POSS actúa como un precursor en la formación de materiales cerámicos muy estables térmicamente a altas temperaturas, es por esto que a veces se les denomina *compuestos pre-cerámicos*.

El comportamiento de los POSS funcionales ha sido muy estudiado, debido a las reacciones que se producen entre sus grupos reactivos y los grupos epoxi de la resina. Varios trabajos de investigación muestran como se obtienen valores de LOI del 32,8% en lugar de 22,6% (valor obtenido para la resina virgen) cuando se incorpora en la resina un 5% en peso de ciclohexiltrisilanol POSS<sup>277</sup>. A menudo los POSS se combinan con otros compuestos con el fin de lograr un mayor aumento en sus propiedades de resistencia al fuego. La incorporación de octavinilPOSS en la matriz de una resina epoxi<sup>280</sup> con un contenido en fósforo del 2% puede llevar a la reducción del PHRR (pico máximo de velocidad de desprendimiento de calor) en un 44% para una muestra con un contenido de silicio del 3%. Muchos investigadores atribuyen el efecto positivo de la incorporación de POSS en el PHRR a la capacidad POSS para promover la formación de *char*.

### **Partículas de óxidos metálicos**

Conseguir mejoras en la estabilidad térmica y en la reacción al fuego ha llevado a investigar el efecto que supone incorporar partículas nanométricas de diversos óxidos metálicos<sup>281,282</sup> en diferentes composites.

Las nanopartículas de óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) incorporadas en polimetilmetacrilato (PMMA) en un porcentaje de un 5% en peso lograron mejorar la estabilidad térmica dichos composites<sup>283</sup>. Se estudió además como las partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que teniendo el mismo tamaño y área superficial que las de  $\text{TiO}_2$  provocaban una respuesta diferente en los test de cono calorimétrico. Las mejoras conseguidas en los composites de PMMA se atribuyen a la movilidad de las cadenas poliméricas, que experimentan restricciones debido a las fuertes interacciones entre PMMA y la superficie de las nanopartículas. Se vio también como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y los valores de LOI aumentaban con el contenido del óxido metálico.

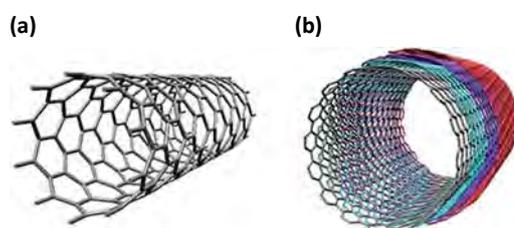
Las nanopartículas de óxido de manganeso también se utilizan para mejorar la estabilidad térmica<sup>281</sup>. Estudiando la estabilidad térmica del polipropileno en diferentes atmósferas se obtuvo que en presencia de una atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  no se veía afectada por la adición de  $\text{MnO}$  o  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , en cambio la situación resultó diferente en presencia de aire. La temperatura de descomposición máxima del PP aumentó desde 298 °C hasta 371 °C y 379 °C para PP + 10% en peso de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y PP + 10% en peso de  $\text{MnO}$ , respectivamente.

### **Nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono (CNT) han demostrado dar muy buenos resultados en muchas propiedades funcionales de los polímeros, su elevada relación de aspecto les permite disponerse formando una red en la matriz polimérica, incluso a bajas concentraciones, lo que genera efectos importantes en propiedades mecánicas<sup>284</sup>, reológicas<sup>285</sup> o de resistencia al fuego<sup>286,287,288</sup>.

Existen dos tipos diferentes de nanotubos: los de pared simple (SWCNTs), con un diámetro de 1-2 nm, y los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) con un diámetro mayor, de 10-100 nm. (Figura 41). Pueden sintetizarse con diferentes estructuras y morfologías, y para cantidades de laboratorio se emplean las técnicas: descarga de arco<sup>289</sup>, ablación con láser<sup>290</sup> y técnicas de

deposición química en fase vapor<sup>291</sup> (CVD:*chemical vapor deposition*). Los materiales producidos por los dos primeros métodos se encuentran en forma de membranas porosas y polvos que requieren procesamiento adicional, el uso de una pequeña cantidad de catalizador metálico y temperaturas muy elevadas. En cambio, en las técnicas CVD los CNTs se pueden obtener directamente sobre sustratos y permiten procesos síntesis a temperaturas más bajas, pero suelen presentar cantidades significativas de residuos de catalizador. Los CNTs se presentan como una alternativa interesante al uso de *retardantes* de llama convencionales o nanoarcillas. Su incorporación, con bajos valores de carga (<3% en peso) mejora la resistencia al fuego de una gran variedad de polímeros como EVA<sup>284</sup>, PS<sup>285</sup>, PMMA<sup>287</sup> PA-6<sup>292</sup>, LDPE<sup>286</sup> y PP<sup>288</sup>.



**Figura 41.** Representación de nanotubos de carbono: SWCNTs (a) y MWCNTs (b).

En el caso de nanocomposites de PP/MWCNTs, los mecanismos de combustión parecen estar gobernados por dos procesos físicos distintos. Por un lado, una red muy estructurada a modo de capa actúa como un escudo y difunde gran parte de la radiación incidente de vuelta a la fase gaseosa, disminuyendo con esto la degradación del polímero. Por otro lado, la presencia de nanotubos de carbono aumenta la conductividad térmica del polímero y como resultado el tiempo de encendido y la velocidad máxima de liberación de calor del composite aumentan. La menor velocidad de liberación de calor se alcanza con un contenido de al menos un 1% en peso de MWCNTs, muy probablemente debido al equilibrio que se establece entre la conductividad térmica y los efectos de blindaje. La formación de una capa tan eficiente y compacta de *char* se ve favorecida con el uso de MWCNTs con una elevada relación de aspecto (relación longitud-diámetro exterior).

En composites de PMMA se ha estudiado como afecta la dispersión de los nanotubos en las propiedades resistencia al fuego. La incorporación de sólo un 0,5% en peso de SWCNT correctamente dispersos en la matriz de PMMA puede dar lugar a una notable disminución de HRR, liberándose el calor en un intervalo de tiempo mucho más largo en comparación con los composites de PMMA puro. Sin embargo, el comportamiento de los nanocomposites con

SWCNTs poco dispersados se muestra muy similar al PMMA sin carga, sin experimentar una reducción significativa en la velocidad de liberación de calor. Este hecho evidencia que para los nanocompuestos con nanotubos relativamente bien dispersados la combustión tiene lugar más lentamente que para aquellas composiciones en las que se da una agregación de nanotubos.

También se ha estudiado el efecto de los CNTs en la inflamabilidad de resinas epoxi<sup>293</sup>. Evaluando el efecto de los CNTs que se encuentran altamente alineados en una matriz de resina epoxi se obtuvo una reducción en la tasa de pérdida de masa máxima (PMLR) del 45%, con una cantidad de CNTs muy pequeña, de un 0,0025% en peso. Los resultados muestran la tasa de pérdida de masa en función del tiempo en un sistema similar a un cono-calorímetro, con una atmósfera de nitrógeno, en lugar de aire, y se consiguió retardar, además, el tiempo total para completar la pérdida de masa. Se atribuyen todos estos resultados a la formación de una capa protectora sobre la superficie del composite.

A menudo, para favorecer los procesos de dispersión en el seno de la matriz polimérica, se trabaja con CNTs que han sido previamente funcionalizados, ya que debido a las fuerzas de Van der Waals las interacciones entre los nanotubos a menudo conllevan la formación de agregados y una incorrecta dispersión. Se ha trabajado con CNTs funcionalizados con viniltrietoxi silano (VTES) (Figura 42), incorporados en la matriz epoxi mediante un método sol-gel<sup>294</sup>. Con los materiales desarrollados por este método, que contenían hasta un 9% en peso de CNTs, se realizaron ensayos al fuego mediante LOI y UL-94 V. El valor de  $T_g$  que se obtuvo experimentó un aumento de 110 °C a 160 °C y se observó como el LOI aumentó gradualmente junto con el contenido de CNTs, alcanzando un valor del 29%, en lugar del 22% para el polímero virgen. La clasificación UL-94 V también se incrementó de V-1 para la resina virgen a V-0 para los composites con un contenido de un 3% en peso de CNTs.

Todos los procesos involucrados en el efecto *retardante* a la llama para compuestos con CNTs implican mecanismos basados en la formación de una capa protectora sobre la superficie de la muestra, de manera que a medida que aumenta la temperatura, disminuye la energía térmica que llega al polímero. También ocurre que a partir de ciertos valores de carga dicho efecto se ve perturbado por la alta conductividad térmica que presentan de los CNTs de manera que la transferencia de calor al polímero degradado que se dispone bajo el *char* aumenta, dando lugar a un efecto ignífugo menor para contenidos de CNTs altos.

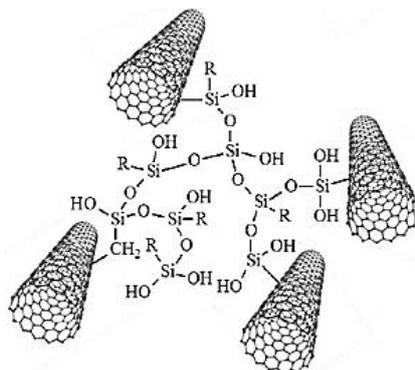


Figura 42. Representación de CNTs funcionalizados con VTES.

### Grafeno y óxido de grafeno

Con su estructura de monocapa 2D con átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  el grafeno presenta una serie de propiedades que lo convierten en una nanocarga muy interesante para ser empleada en multitud de nanocomposites y lograr muchas aplicaciones multifuncionales, como es el caso de la resistencia al fuego. Frente a la combustión el grafeno con alta pureza es bastante estable cuando se expone a una llama de gas natural durante unos segundos<sup>295</sup>. Para las matrices poliméricas reforzadas con grafeno se proponen varios mecanismo de *retardancia* de llama<sup>296</sup> donde el efecto barrera del grafeno juega un papel dominante.

Los *retardantes* de llama a base de grafeno pueden mejorar la resistencia al fuego de los polímeros a través de la inhibición de los factores clave en el proceso de combustión como son el calor y el combustible, pudiendo funcionar de tres maneras sinérgicas<sup>297</sup>. Por un lado tanto el grafeno como el óxido de grafeno (GO) poseen una estructura laminar 2D y pueden promover la formación de una capa de *char* continua y densa durante el proceso de descomposición. Este *char* puede actuar como una barrera física para evitar la transferencia de calor de la fuente de calor y retrasar la liberación de los productos de pirólisis procedentes del sustrato. El esqueleto de carbono de grafeno y GO tiene una alta estabilidad térmica y puede actuar como una "plantilla" para el *char* y promover la formación de *char* múltiple y solapado a través del llamado "efecto laberinto". Como resultado, se crea una "trayectoria tortuosa" que prolonga las rutas de intercambio de materia y de calor entre las fases gaseosa y condensada. Con esto se logra mejorar de la estabilidad térmica de los polímeros<sup>298</sup>. Por otro lado, el grafeno y el GO tienen una elevada área superficial específica y pueden adsorber efectivamente los compuestos volátiles orgánicos inflamables o dificultar su liberación y difusión durante la combustión. También pueden proporcionar una plataforma catalítica y de carbonización para otros materiales como los óxidos metálicos<sup>299</sup>. Por último, grafeno y GO

contienen abundantes grupos reactivos que contienen oxígeno (grupo carboxilo en los bordes y grupos epoxi e hidroxilo en los planos basales) y pueden ser muy útiles en diferentes situaciones. Por ejemplo, los grupos que contienen oxígeno del GO pueden sufrir descomposición y deshidratación a baja temperatura, absorbiendo así el calor y enfriando el sustrato polimérico durante la combustión. Mientras, los gases de deshidratación pueden diluir la concentración de oxígeno en la zona de ignición. Tanto el grafeno como el GO presentan además una buena compatibilidad, y pueden generar fuertes interacciones, con las matrices poliméricas, y una buena conductividad térmica. También pueden conformar una estructura de red tridimensional en la matriz polimérica, que aumenta la viscosidad del polímero, tras la exposición a elevadas temperaturas, y puede cambiar el comportamiento reológico del polímero y evitar su goteo, impidiendo así la liberación y difusión de los productos volátiles de descomposición<sup>300</sup>.

Es por esto que, gracias a sus buenas propiedades ignífugas, el grafeno se ha estudiado en muchas formulaciones poliméricas para preparar compuestos (por métodos como el *melt compounding* o mediante mezcla en disolución) con capacidad para actuar como *retardantes* de llama<sup>301</sup>. En las resinas epoxi se observó como con grafeno el PHRR presentaba una tendencia creciente comparada con la resina virgen, a pesar del incremento en los valores de LOI y la reducción de THR (calor total liberado) de manera simultánea. Este fenómeno es atribuido al balance que se establece entre dos efectos como son la conductividad térmica del grafeno y el efecto barrera que genera en los procesos de combustión.

También se ha comparado en resinas epoxi los diferentes efectos que tiene la incorporación de grafeno, óxido de grafito y óxidos de grafito funcionalizados en propiedades como en la *retardancia* de llama<sup>302</sup>. A partir del grafito expandible, se prepararon grafeno, óxido de grafito y óxidos de grafito funcionalizados con fosfato orgánico y se incorporaron en la matriz de resina epoxi. Se el comportamiento térmico se estudió mediante un análisis termogravimétrico y se obtuvo que los composites con grafeno mostraban una temperatura de inicio más alta y una temperatura de pérdida de peso máxima, en comparación con los composites con óxido de grafito y óxido de grafito funcionalizados. Mediante calorimetría de microcombustión se comprobó como tanto los composites EP/grafeno como EP/óxido de grafito funcionalizado daban mejores resultados que los compuestos EP/óxido de grafito, con una reducción máxima de 23,7% en el pico de velocidad de liberación de calor, cuando contienen 5% del óxido de grafito funcionalizado, y una reducción máxima de 43,9% con un 5% en peso de grafeno. Existen algunas diferencias en el rendimiento de degradación térmica y retardación de llama entre los tres sistemas. Los óxidos de grafito (y el GO) contienen muchos grupos oxígeno que

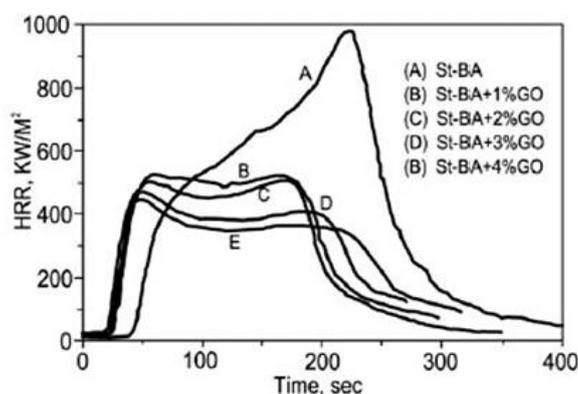
comienzan a liberarse a 200 °C, promoviendo la degradación de la resina a baja temperatura. En cambio, el grafeno y el rGO tienen menos grupos que contienen oxígeno y por ello las láminas se encuentran en cierta medida “restauradas” con lo que se pueden generar más residuos tipo *char* que contribuyen a aumentar la estabilidad térmica a alta temperatura, de este modo se obtiene una gran reducción en los valores de HRR y THR. En el grafito funcionalizado, el fósforo, que a menudo se utiliza como elemento ácido de los sistemas intumescentes *retardantes* de llama, se encuentra formando parte de los grupos que están unidos mediante enlaces covalentes a la superficie del grafito, acompañado de los grupos amina del agente de curado. Las aminas también pueden interactuar para mejorar la *retardancia* de llama en composites EP/óxido de grafito funcionalizado y hacer que ésta sea mucho mayor que la de los composites EP/óxido de grafito.

Los composites de grafeno a menudo incorporan compuestos híbridos inorgánicos como óxidos metálicos<sup>303</sup> (por ejemplo SnO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>) o incluso LDHs, combinados con el propio grafeno, y que suponen una alternativa a las funcionalizaciones de tipo covalente. Esas incorporaciones aportan estabilidad térmica al polímero, consiguiéndose mejoras en los valores de PHRR, el cual que puede disminuir hasta un 30% con un contenido en peso de solo un 2%. Además estos compuestos híbridos suponen una mejora respecto del grafeno prístino y es que con ellos se puede conseguir la supresión del humo y/o reducción de su toxicidad<sup>304</sup>.

### **Grafito y sus derivados**

Grafito y óxido de grafito también han sido estudiados como *retardantes* de llama en diferentes composites: PS, HIPS, ABS, PA-6 y PMMA<sup>305,306,307,308</sup>. Revisando los valores obtenidos de PHRR para grafito resultan muy comparables a los obtenidos usando otros compuestos nanodimensionales como Montmorillonita (MMT). La reducción en el PHRR para PS es del 48%, 36% para HIPS, 48% para ABS, 62% para PA-6 y 35% para PMMA. Es por eso que se plantea el uso del grafito como alternativa de algunos nanocompuestos como MMT. La MMT tiene una gran ventaja y es que las propiedades mecánicas del composite se mejoran, mientras que esto no siempre sucede con el grafito. Por otro lado, hay situaciones en las que es importante que se dé conductividad eléctrica y los nanocompuestos de grafito deberían ser capaces de ello. Además dependiendo de las aplicaciones del composite final hay que tener en cuenta que el uso de MMT no aporta coloración al material mientras que el grafito es de color negro.

Para el caso de nanocomposites con óxido de grafito, en copolímeros de estireno-acrilato de butilo con óxido de grafito<sup>309</sup> el PHRR obtenido se redujo en un 45% con un contenido de óxido de grafito de tan solo un 1% en peso. Pueden verse los valores de HRR para nanocompuestos de copolímeros de estireno-acrilato de butilo/óxido de grafito con diferentes fracciones de masa de óxido de grafito (Figura 43). Además, este sistema tiene la cualidad de poder disminuir la producción total de humo y la velocidad de liberación de humo durante la combustión. Ante estos resultados cabe plantearse el uso del óxido de grafito como un aditivo ignífugo, para obtener materiales resistentes al fuego libres de halógenos, no tóxicos, y de baja emisión de humos.



**Figura 43.** Curvas de velocidad de liberación de calor para nanocompuestos de copolímero estireno-acrilato de butilo/óxido de grafito con diferentes concentraciones de óxido de grafito<sup>309</sup>

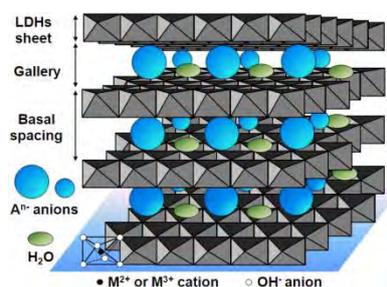
El grafito expandible (EG) es un compuesto de intercalación de grafito (GIC) y representa otra clase de sistemas intumescentes inorgánicos. Esta constituido por un sistema en capas formado por hojas de átomos de carbono fuertemente unidas entre sí. Entre las capas de carbono pueden insertarse diversas sustancias químicas (tales como ácido sulfúrico, de manera que cuando se exponga al calor, EG se expande y genera una capa aislante voluminosa, aportando una resistencia ante el fuego a la matriz polimérica. El EG se ha utilizado en revestimientos de poliuretano para desarrollar sistemas protectores contra incendios<sup>310</sup>.

### Hidróxidos dobles laminados

Los compuestos laminados conforman un tipo de compuestos donde los cristales se construyen mediante el apilamiento de unidades bidimensionales, conectadas entre sí a través de fuerzas débiles<sup>311</sup>. Algunos ejemplos serían el grafito o el grafeno, ya comentado, o los hidróxidos de metales alcalinotérreos o de metales de transición. Existen estructuras más complejas, como las de los hidróxidos dobles laminares (LDH), con una fórmula química que puede representarse como:  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$ , donde  $M^{2+}$  y  $M^{3+}$  son cationes que ocupan huecos octaédricos en una capa tipo brucita y  $A^{n-}$  aniones localizados en el espacio interlaminar hidratado (Figura 44).

La importancia de estos compuestos laminares reside en su capacidad para retener especies químicas con cargas eléctricas compatibles con las de las propias capas, esto permite expandir o contraer la dimensión a lo largo del eje basal (normalmente perpendicular a las capas), mientras que la estructura general se mantiene. Los enlaces en las capas son covalentes y el apilamiento se mantiene por interacciones débiles como fuerzas de Van der Waals (para capas neutras) y fuerzas electrostáticas (para las capas con carga)<sup>312, 313</sup>.

Una de las aplicaciones de los LDHs como carga en las matrices poliméricas es como *retardantes* de llama, presentándose como una alternativa a otros compuestos, ya que poseen una alta capacidad de supresión de humo y una baja o nula toxicidad. Además sus propiedades pueden mejorarse por modificación de las capas o por la intercalación de diferentes aniones.



**Figura 44.** Ilustración esquemática de los hidróxidos dobles laminares<sup>314</sup>.

El mecanismo que hace que estos compuestos sean efectivos ante el fuego se basa en la descomposición endotérmica que experimentan cuando se exponen a altas temperaturas. Esta descomposición permite la absorción de calor del sistema y la liberación de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, con capacidad para diluir los gases combustibles, favoreciendo la absorción y reducción del calor

durante la combustión. Además de todo esto, se genera una capa tipo cerámica sobre la superficie de la matriz que crea un efecto barrera protector<sup>315</sup>. Se ha investigado este comportamiento de auto-extinción en resinas epoxi mediante ensayos UL94 V así como por cono calorimétrico y se observó una importante reducción en el PHRR<sup>232</sup>. También se ha estudiado, para ver su efecto como *retardante* de llama, los LDHs MgAl intercalados con diversos compuestos como boratos y aplicados en polímeros de EVA<sup>316</sup> o con dodecil sulfato en resinas epoxi<sup>317</sup>. Todas las muestras que contenían estos compuestos mostraron un comportamiento de auto-extinción y se vio un descenso en el calor liberado. Del mismo modo investigaciones en torno a los efectos sinérgicos con otros compuestos como sílica o grafeno<sup>318</sup> también obtuvieron unos óptimos resultados en su comportamiento ante el fuego.

#### 1.4.4. SINERGIAS ENTRE *RETARDANTES* DE LLAMA

El término *sinergismo* se utiliza para hacer referencia a la optimización de las formulaciones y de las mezclas de dos o más aditivos, que presentes en el polímero, permitirán alcanzar unos niveles adecuados de rendimiento (ante el fuego), ya sea reduciendo el tiempo de ignición, mejorando el proceso de auto-extinción, disminuyendo la velocidad de calor liberado durante la combustión o evitando la formación de gotas inflamables. Es por esto que se busca combinar diferentes agentes ignífugos o con resistencia al fuego que conduzcan a un mejor resultado final del composite.

Se habla de alcanzar un sinergismo cuando el nivel de rendimiento debido a una mezcla de aditivos  $xA + yB$  ( $x + y = 1$ ) para una determinada propiedad ( $P$ ) es mayor que el predicho para la combinación lineal ( $xP_A + yP_B$ ) de los efectos individuales de cada aditivo ( $P_A$  y  $P_B$ ). La situación contraria conduciría a crear efectos antagónicos. Los fenómenos sinérgicos de *retardancia* llevan asociada la actuación de diversos mecanismos físicos y/o químicos que ocurren tanto en la fase gaseosa como en la fase condensada. Así, pueden verse involucrados la formación de *char*, por parte de un compuesto fosforado, con la acción, en la fase gaseosa, de un compuesto halogenado, o nanoarcillas y compuestos fosforados, que con un mecanismo similar, actuarían ambos en la fase condensada. Un ejemplo serían los aditivos halogenados, que tienen su efecto como *retardante* en la fase gaseosa, y ven mejorada su actuación con la incorporación de partículas de óxido de antimonio ( $Sb_2O_3$ ). El óxido, por reacción con los hidrógenos ácidos de los compuestos halogenados genera unas especies que actúan como "limpiadores" recogiendo los radicales más reactivos ( $H^*$ )<sup>319</sup>. Sin embargo las últimas

tendencias en cuanto al uso de agentes *retardantes* de llama van eliminado el uso de aditivos halogenados por lo que se buscan nuevas formulaciones que también generen sinergias efectivas.

Así pueden combinarse aditivos nitrogenados con *retardantes* de llama de fósforo<sup>320</sup>. En realidad el sinergismo fósforo-nitrógeno no es un fenómeno general, sino que va a depender de la naturaleza de los propios compuestos de fósforo y nitrógeno, así como de la estructura química del polímero. En las reacciones en las que intervienen conjuntamente estos dos compuestos se produce la formación de compuestos intermedios fósforo-nitrógeno, que puede acelerar la producción in situ de ácido fosfórico y por lo tanto de fosforilación del polímero. Los enlaces P-N son más reactivos que los enlaces P-O en el proceso de fosforilación, lo que hace que se mantenga el fósforo en la fase condensada, produciendo redes reticuladas que promueven la formación de *char*.

Se pueden considerar otros tipos de sinergia, por ejemplo cuando se busca preservar el efecto como *retardante* a unas temperaturas por encima de los 400 °C y a la vez disminuir la proporción de carga total, es el caso de los hidróxidos metálicos, donde su efecto endotérmico puede mejorarse mediante el uso de otros sistemas ignífugos, como podrían ser los boratos. En concreto los boratos metálicos, como los de zinc, se utilizan muy a menudo con hidróxido metálicos para actuar de manera sinérgica en poliolefinas<sup>321</sup>. En estos sistemas la descomposición térmica del MDH cataliza la descomposición del borato de zinc, generándose un óxido de boro a baja temperatura, y la formándose entonces una capa vítrea en combinación con el MgO del material.

Las nanopartículas también se han utilizado para formar parte de sistemas sinérgicos, puesto que a menudo su acción en el polímero, por sí solas, demuestra tener un efecto insuficiente para asegurar una respuesta adecuada frente al fuego. Hay que tener en cuenta que las partículas manométricas dependiendo de su naturaleza y geometría, pueden contribuir de diversas maneras a mejorar las prestaciones en los materiales poliméricos.

Se han estudiado combinaciones de óxidos metálicos nanométricos (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en PMMA<sup>322</sup>, con sistemas con una capacidad potencial para formar *char*, como los compuestos fosforados (polifosfatos y fosfinatos de amonio).

Se ha estudiado la reacción ante el fuego de termoplásticos como el poliuretano y poliamida-6 (PA6), que incorporan dos tipos de nanocargas diferentes como nanoarcillas y nanotubos de carbono. Los nanocomposites resultantes mostraron una reducción significativa del pico de

velocidad de liberación de calor. También se propone el estudio de los tiempos de ignición y se obtienen los mejores resultados para los compuestos combinados con *retardantes* de llama convencionales (fosfinato y fosfato) generando de esta manera un buen efecto sinérgico<sup>323</sup>.

También se han desarrollado muchos trabajos de investigación que giran en torno al uso del grafeno como un adyuvante en combinación con otros *retardantes* de llama convencionales, como los hidróxidos de aluminio<sup>324</sup>, polifosfato de melamina<sup>325</sup>, hidróxidos dobles laminares (LDHs)<sup>326</sup>, trióxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )<sup>327</sup> o hipofosfito de aluminio<sup>328</sup>. Como ya se ha comentado en apartados anteriores, la incorporación de grafeno junto con *retardantes* de llama convencionales puede incrementar el rendimiento en la generación de una capa de *char* y promover la formación de un escudo compacto, inhibiendo de una manera efectiva la liberación de calor y de sustancias volátiles orgánicas inflamables. También puede prolongar los TTIs (tiempos de ignición), proporcionando con ello más tiempo para que los *retardantes* de llama convencionales puedan actuar. En muchos composites la combinación de grafeno con *retardantes* de llama convencionales puede alcanzar el grado V0 (en la prueba UL94 V), lo que significa además que no se da goteo de sustancias combustibles provenientes de la matriz polimérica, inhibiendo de este modo la propagación del fuego. También los valores de PHRR se reducen significativamente en comparación con los valores para la matriz polimérica pura.

En resinas epoxi se ha trabajado con grafenos funcionalizados, donde compuestos como 10-[9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno] (DOPO) se combina con óxido de grafeno reducido<sup>329</sup> (DOPO-rGO), haciendo que los grupos epoxi de la matriz reaccionen con el grafeno reducido. Resultó que el fósforo y las estructuras laminares del GO del DOPO-rGO generaron una capa de *char* continua y estable que actuó como un aislante térmico y una barrera para el transporte de materia, aumentando así el LOI.

En general, la combinación con el grafeno de moléculas que contienen P, N, Si y P-N o N-Si originan una acción sinérgica en las fases condensada y gaseosa, mejorando la estabilidad térmica y la *retardancia* ante el fuego de los nanocomposites. Sin embargo en muchos casos para conseguir buenos resultados todavía es necesaria la incorporación de grandes concentraciones de aditivo *retardante*, lo que deteriora o no contribuye en las propiedades mecánicas del composite, de manera que ha de seguir investigándose para mejorar los procesos de dispersión y la estabilidad a la termo-oxidación del grafeno para optimizar las propiedades de los polímeros.

### 1.4.5. SISTEMAS INTUMESCENTES *RETARDANTES* DE LLAMA

El término intumescencia hace referencia al proceso de formación de una capa protectora, sobre la superficie del polímero, que lo aísla del calor y del fuego. Esa capa carbonizada expandida también limita la transferencia de combustible desde el polímero hacia la llama así como la difusión de oxígeno en el material. En general, una formulación de un sistema intumescente consta de tres componentes<sup>330</sup>:

- Una fuente de ácido: un ácido inorgánico, una sal ácida u otro ácido que promueva la deshidratación del *agente carbonizante* (fosfatos, polifosfatos, boratos, sulfatos, ácido bórico, ácido fosfórico, etc.).
- Una fuente de carbono (*agente carbonizante*): un hidrato de carbono que se deshidrata por acción del ácido para formar un *char*. (Almidón, dextrina, Sorbitol, manitol, poliamidas-6, nanoarcillas, grafeno, etc.).
- Un agente de expansión (urea, melanina, guanidina, etc.): que se descompone y libera gas, dando lugar a la expansión del polímero y la formación de una capa hinchada. El gas ha de liberarse durante la descomposición térmica del *agente carbonizante* para desencadenar la expansión de la capa de *char*.

El mecanismo propuesto para estos sistemas implica que una vez que se liberan las especies ácidas, por descomposición de la fuente de ácido, éstas catalizan la reacción de deshidratación del *agente carbonizante*, dando lugar a la formación de una capa carbonosa. Para que esto suceda el ácido tiene que liberarse a una temperatura por debajo de la temperatura de descomposición del *agente de carbonizante* y su deshidratación debe producirse alrededor de la temperatura de descomposición del polímero. La eficacia de la fuente de carbono, está relacionada con el número de átomos de carbono y los hidroxilos reactivos que contenga, de forma que la cantidad de *char* producido durante la descomposición térmica depende en gran medida del número de átomos de carbono, y la velocidad de formación de la estructura de *char* dichos hidroxilos reactivos.

De los compuestos ácidos uno de los más utilizados para estos sistemas es el polifosfato de amonio (APP). En poliolefinas, es necesario combinarlo con un *agente carbonizante* para generar el *char*, como la PA-6, además presenta la ventaja que durante la combustión esa capa de *char* contiene átomos de nitrógeno unidos a átomos de carbono que la hace más

estable<sup>331</sup>. La propia PA-6 puede ser sustituida de manera más efectiva en este tipo de sistemas por un compuesto organomodificado de PA-6 y nanoarcilla<sup>332</sup>. La presencia de estos nanocompuestos no solo mejora las propiedades mecánicas sino también la resistencia al fuego de los materiales producidos. Se ha observado que las arcillas mejoran la estabilidad térmica de la estructura intumescente fosforada-carbonosa formada durante la combustión.

En otros sistemas como en las resinas epoxi que contienen APP también se ha probado a combinar compuestos metálicos para mejorar el proceso de *retardancia* a la llama<sup>333</sup>. Los composites resultantes exhibían unas buenas propiedades como *retardantes*, alcanzando la categoría de V0 y con un valor de LOI >30%, para unas concentraciones muy bajas de contenido en fósforo.

#### **1.4.6. TEST DE LABORATORIO PARA EVALUAR LA RESISTENCIA A LA LLAMA**

Una serie de ensayos normalizados, mediante la aplicación de una llama, permiten comprobar cómo es la respuesta de un material ante el fuego y clasificar su respuesta ante la combustión en diferentes grados. Los ensayos más utilizados a nivel de laboratorio<sup>334</sup>:

##### **1.4.6.1. Cono calorimétrico**

El experimento (Figura 45), (estándar internacional ISO 5660) se basa en la medida del descenso que sufre la concentración de oxígeno en los gases de combustión de una muestra sometida a un determinado flujo de calor (10-100 kW/m<sup>2</sup>), considerando un principio de consumo de oxígeno por el que el calor liberado por un material durante el proceso de combustión es directamente proporcional a la cantidad de oxígeno consumido. Las medidas aportadas por el flujo de gas y la concentración de oxígeno permiten calcular la cantidad de calor liberado por unidad de tiempo y área superficial: HRR (velocidad de liberación de calor) expresado en kW/m y la evolución de HRR con el tiempo, en concreto el valor de su pico/máximo (PHRR o HRRmax), dato a tener en cuenta a la hora de evaluar las propiedades de resistencia al fuego. Integrando HRR vs. curva de tiempo se obtiene el calor total liberado

(THR) expresado en  $\text{kJ/m}^2$ . Además, de estos datos, esta prueba permite caracterizar el tiempo de ignición (TTI), el tiempo de combustión o extinción (TOF), la pérdida de masa durante la combustión y las cantidades de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  y el humo total liberado (TSR).

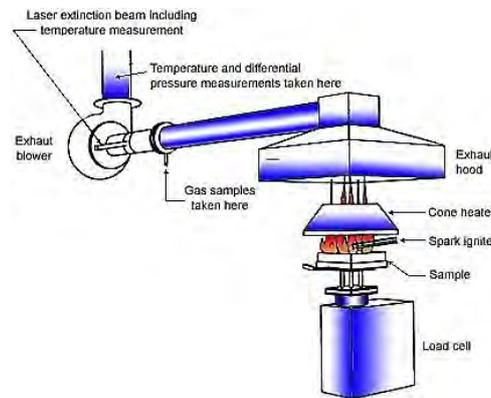


Figura 45. Montaje para el experimento de cono calorimétrico.

#### 1.4.6.2. Índice crítico de oxígeno: LOI

Este test (ISO 4589) permite determinar la inflamabilidad relativa de un material<sup>335</sup>. El valor de LOI se define como la concentración mínima de oxígeno en una mezcla de oxígeno y nitrógeno que permite mantener la combustión de una llama (durante 3 minutos o que puede consumir una longitud de 5 cm de una muestra colocada verticalmente estando la parte superior de la probeta expuesta a la llama) (Figura 46). El ensayo consiste en ir probando igniciones modificando la cantidad de oxígeno en el ambiente de ensayo con el fin de determinar el valor umbral que marque el punto en el que por encima de él se produzcan fenómenos de ignición.

Teniendo en cuenta que el aire contiene un 21% de oxígeno, se considera que un material con un LOI por encima de 21 se clasificaría como *auto-extinguible*, al presentar un buen comportamiento ante el fuego, mientras que los que tengan un LOI inferior a ese valor arderán fácilmente y se clasificarían como “combustible” en condiciones normales.

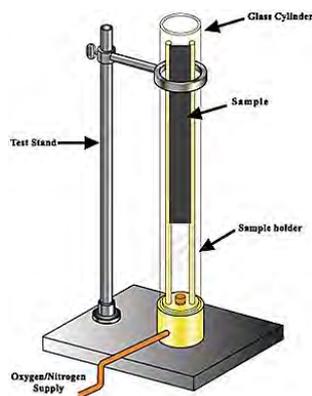


Figura 46. Montaje experimental para la medida de LOI.

Figura 47.

### 1.4.6.3. Test UL94 V

El conjunto de ensayos aprobados por *Underwriters Laboratories*<sup>336</sup> permiten evaluar la capacidad de inflamación de materiales poliméricos destinados a formar parte de dispositivos y aparatos electrónicos. Se basa en el tiempo de quemado, la velocidad de propagación de la llama y el goteo que experimenta el material durante el proceso. A nivel práctico, el más utilizado es el test UL94 V (Figura 48) que determina la capacidad de ignición y la propagación de la llama de muestras dispuestas verticalmente y expuestas a una llama pequeña. Los especímenes evaluados quedan clasificados como V0, V1 o V2, siendo V0 el valor más óptimo. En el dispositivo experimental se utiliza una fuente de calor (mechero Bunsen) con una llama azul de 20 mm de altura y una potencia de 50 W. Éste se dispone a una distancia de 10 mm respecto de la parte inferior del espécimen, que es donde se aplica la llama.

En el apartado de “Técnicas de Análisis y Caracterización” de esta memoria se explica más detalladamente las condiciones utilizadas para realizar este ensayo.

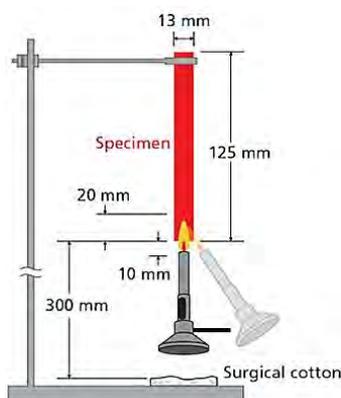


Figura 48. Montaje experimental para el test UL94 V.

El fenómeno de *retardancia* de llama de un material también puede ser estudiado desde el punto de vista de la estabilidad térmica. El estudio de la estabilidad térmica engloba un grupo de análisis térmicos que evalúan el comportamiento de una muestra cuando se ve sometida a un proceso programado de temperatura en atmósfera controlada, ya sea con calentamiento, enfriamiento o isoterma. El objetivo que se plantea con el uso de estas técnicas es la de establecer una relación entre la temperatura y las propiedades físicas del material. Uno de los más utilizados:

#### 1.4.6.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

En los materiales poliméricos se puede estudiar su estabilidad térmica mediante análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 49). Esta técnica se basa en la medida de la cantidad y rapidez del cambio de peso de una muestra en función del tiempo y/o la temperatura en una atmósfera controlada, de manera que queda registrada la pérdida de peso experimentada debida a la formación de productos volátiles tras un proceso de degradación térmica. Cuando, en el estudio de un proceso de calentamiento, se produce bajo un flujo de gas inerte, tiene lugar una degradación no oxidativa, mientras que el uso de aire u oxígeno generan una degradación oxidativa de las muestras<sup>337</sup>. Los datos que se pueden obtener a partir del análisis TGA incluyen la temperatura de inicio de la degradación, tomada típicamente como el punto en el que se produce el 10% de la degradación ( $T_{0,1}$ ) el punto medio de la degradación ( $T_{0,5}$ ) y la fracción de *char* que permanece al final del proceso<sup>338</sup>.

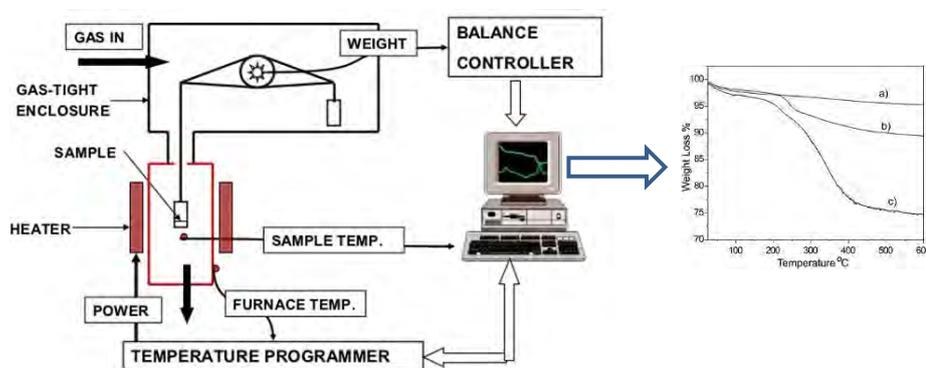


Figura 49. Representación esquemática del montaje para un TGA.

## 1.5. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Geim, A.K; Novoselov, K.S. The rise of graphene. *Nature Materials* 2007, 6, 183-191.
- <sup>2</sup> Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.B.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; Piner, R.D.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Graphene-based composite materials. *Nature* 2006, 442, 282-286.
- <sup>3</sup> Ramanathan, T.; Abdala, A.A.; Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Herrera-Alonso, M; Piner, R.D.; Adamson, D.H.; Schniepp, H.C.; Chen, X.; Ruoff, R.S.; Nguyen, S.T.; Aksay, I.A.; Prud'homme, R.K.; Brinson, L.C. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature Nanotechnology* 2008, 3, 327-331.
- <sup>4</sup> Dikin, D.A.; Stankovich, S.; Zimney, E.J.; Piner, R.D.; Dommett, G.H.B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* 2007, 448, 457-460.
- <sup>5</sup> Wallace, P.R. The band theory of graphite. *Physical Review* 1947, 71, 622-634.
- <sup>6</sup> Oshima, C.; Nagashima, A. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* 1997, 9, 1-20.
- <sup>7</sup> Landau, L.D. Theory of phase transformations. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* 1937, 11, 26-35.
- <sup>8</sup> Mermin, N.D. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review* 1968, 176, 250-254.
- <sup>9</sup> Peierls, R.E. Quelques propriétés typiques des corps solides. *Annales de l'institut Henri Poincaré* 1932, 5, 177-222.
- <sup>10</sup> Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004, 306, 666-669.
- <sup>11</sup> Novoselov K.S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T.J.; Khotkevich, V.V.; Morozov, S.V.; Geim, A.K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA* 2005, 102, 10451-10453.
- <sup>12</sup> Novoselov, K.S.; Castro Neto, A.H. Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties. *Physica Scripta* 2012, 014006.
- <sup>13</sup> Tapia, J. I.; Quintana, M. Chemical manipulation of graphene in dispersions. In *Handbook of Carbon Nano Materials*; D'Souza, F.; Kadish, K. M., Eds.; World Scientific Series on Carbon Nanoscience, World Scientific 2014, 5-6, 185-217.
- <sup>14</sup> Bang, J.H.; Suslick, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. *Advanced Materials* 2010, 22, 1039-1059.
- <sup>15</sup> Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F.M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I.T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'ko, Y.K; Boland, J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari A.C.; Coleman, J.N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology* 2008,3, 563-568.
- <sup>16</sup> Nicolosi, N.; Chhowalla, M; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid exfoliation of layered materials. *Science* 2013, 340, 1226419.
- <sup>17</sup> Paton, K.R.; Varrla, E.; Backes, C.; Smith, R.J.; Khan, U.; O'Neill, A.; Boland, C.; Lotya, M.; Istrate, O.M.; King, P.; Higgins, T.; Barwich, S.; May, P.; Puczkarski, P.; Ahmed, I.; Moebius, M.; Pettersson, H.; Long, E.; Coelho, J.; O'Brien, S.E.; McGuire, E.K.; Sanchez, B.M.; Duesberg, G.S.; McEvoy, N.; Pennycook, T.J.; Downing, C.; Crossley, A.; Nicolosi, V.; Coleman, J.N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials* 2014, 13, 624-630.
- <sup>18</sup> Giordani, S.; Bergin, S.D.; Nicolosi, V.; Lebedkin, S.; Kappes, M.M.; Blau, W.J.; Coleman, J.N. Debundling of single-walled nanotubes by dilution: observation of large populations of individual nanotubes in amide solvent dispersions. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 15708-15718.

- <sup>19</sup> Furtado, C. A.; Kim, U. J.; Gutierrez, H. R.; Pan, L.; Dickey, E. C.; Eklud, P.C. Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 6095-6105.
- <sup>20</sup> Smith, R. J.; Loyta, M.; Coleman, J.N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants. *New Journal of Physics* 2010, 12, 125008.
- <sup>21</sup> Bourlinos, A.B.; Georgakilas, V.; Zboril, R.; Steriotis, T.A.; Stubos, A.K.; Trapalis, C. Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes. *Solid State Communications* 2009, 149, 2172-2176.
- <sup>22</sup> Biswa, S.; Drzal, L.T. A novel approach to create a highly ordered monolayer film of graphene nanosheets at the liquid-liquid interface. *Nano Letters* 2008, 9, 167-172.
- <sup>23</sup> Jeona, I.-Y.; Shina, Y.-R.; Sohna, G.-J.; Choia, H.-J.; Baea, S.-Y.; Mahmooda, J.; Junga, S.-M.; Seo, J.-M.; Kima, M.-J.; Changa, D.W. Daia, L.; Baeka, J.B. Edge-carboxylated graphene nanosheets via ball milling. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2012, 109, 5588-5593.
- <sup>24</sup> Ren, W.; Cheng, H.-M. The global growth of graphene. *Nature Nanotechnology* 2014, 9, 726-730.
- <sup>25</sup> Hummers, W.S.; Offeman, R.E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* 1958, 80, 1339-1339.
- <sup>26</sup> Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007, 45, 1558-1565.
- <sup>27</sup> Jung, I.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Ruoff, R.S. Tunable electrical conductivity of individual graphene oxide sheets reduced at "low" temperatures. *Nano Letters* 2008, 8, 4283-4287.
- <sup>28</sup> Yang, D.; Velamakanni, A.; Bozoklu, G.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R.D.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D.A.; Ventrice, C.A.; Ruoff, R. S. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon* 2009, 47, 145-152.
- <sup>29</sup> Tung, V.C.; Allen, M.J.; Yang, Y.; Kaner, R.B. High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nature Nanotechnology* 2009, 4, 25-29.
- <sup>30</sup> Wang, H.; Hu, Y.H. Effect of oxygen content on structures of graphite oxides. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011, 50, 6132-6137.
- <sup>31</sup> Brodie, B.C. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1859, 149, 249-259.
- <sup>32</sup> Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1898, 31, 1481-1487.
- <sup>33</sup> Jeong, H.-K.; Lee, Y.P.; Lahaye, R.J.; Park, M.-H.; An, K.H.; Kim, I.J.; Yang, C.-W.; Park, C.Y.; Ruoff, R.S.; Lee, Y.H. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 1362-1366
- <sup>34</sup> Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of graphite oxide revisited. *Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 4477-4482
- <sup>35</sup> Boukhalov, D.W.; Katsnelson, M.I. Modeling of graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 10697-10701.
- <sup>36</sup> McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D.H.; Schniepp, H.C.; Abdala, A.A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D.L.; Car, R.; Prud'homme, R.K.; Aksay, I.A., Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials* 2007, 19, 4396-4404.
- <sup>37</sup> Wang, G.; Yang, J. Park, J.; Gou, X.; Wang, B.; Liu, H.; Yao, J. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 8192-8195.
- <sup>38</sup> Bourlinos, A.B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I. Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir* 2003, 19, 6050-6055.

- <sup>39</sup> Fernández-Merino, M.J.; Guardia, L.; Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D., Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114, 6426-6432.
- <sup>40</sup> Jung, I.; Vaupel, M.; Pelton, M.; Pinery, R.; Dikin, D.A.; Stankovich, S.; An, J.; Ruoff, R.S., Characterization of thermally reduced graphene oxide by imaging ellipsometry. *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 11, 8499-8506.
- <sup>41</sup> McAllister, M.; Li, J.-L.; Adamson, D.; Schniepp, H.; Abdala, A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials* 2007, 19, 4396-4404.
- <sup>42</sup> Low, C.T.J.; Walsh, F.C.; Chakrabarti, M.H.; Hashim, M.A.; Hussain, M.A. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon* 2012, 54, 1-21.
- <sup>43</sup> Akhavan, O.; Ghaderi, E. Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO<sub>2</sub> thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation. *Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113, 20214-20222.
- <sup>44</sup> Akhavan, O. Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol. *Carbon* 2011, 49, 11-18.
- <sup>45</sup> Zhou, D.; Cheng, Q.-Y.; Han, B.-H. Solvothermal synthesis of homogeneous graphene dispersion with high concentration. *Carbon* 2011, 49, 3920-3927.
- <sup>46</sup> J. Liang, Wanga, Y., Yi Huang, Y., Maa, Y.; Liua, Z.; Caib, J.; Zhangb, C.; Gaob, H., Chen, Y.; Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon* 2009, 47, 922-925.
- <sup>47</sup> Chatterjee, S.; Wangb, J.W.; Kuoc, W.S.; Taid, N.H.; Salzmann, C.; Lib, W.L.; Hollertza, R.; Nüescha, F.A.; Chuaet B.T.T. Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites. *Chemical Physics Letters* 2012, 531, 6-10.
- <sup>48</sup> Ebert, L.B. Intercalation compounds of graphite. *Annual Review of Materials Science* 1976, 6, 181-211.
- <sup>49</sup> Enoki, T.; Suzuki, M.; Endo, M. Graphite intercalation compounds and applications. Oxford University Press 2003.
- <sup>50</sup> Viculis, L.M.; Mack, J.J.; Mayer, O.M.; Hahn, H.T.; Kaner, R. B. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *Journal of Materials Chemistry* 2005, 15, 974-978.
- <sup>51</sup> Vallés, C.; Drummond, C.; Saadaoui, H.; Furtado, C.A.; He, M.; Roubeau, O.; Ortolani, L.; Monthieux, M.; Pénocaud, A. Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130, 15802-15804.
- <sup>52</sup> Jache, B.; Adelhelm, P.; Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena. *Angewandte Chemie International Edition* 2014, 53, 10169-10173.
- <sup>53</sup> Li, X.L.; Wang, X.R.; Zhang, L.; Lee, S.W.; Dai, H. Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors. *Science* 2008, 319, 1229-1232.
- <sup>54</sup> Hao, R.; Qian, W.; Zhang, L.; Hou, Y., Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets. *Chemical Communications* 2008, 48, 6576-6578.
- <sup>55</sup> Hofmann, U.; Rüdorff, W. The formation of salts from graphite by strong acids. *Transactions of the Faraday Society* 1938, 34, 1017-1021.
- <sup>56</sup> Dimiev, A.; Tour, J.M. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano* 2014, 8, 3060-3068.
- <sup>57</sup> Dimiev, A.; Kosynkin, D.V.; Alemany, L.B.; Chaguine, P.; Tour, J.M. Pristine graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society* 2012, 134, 2815-2822.
- <sup>58</sup> Shioyama, H. The interaction of two chemical species in the interlayer spacing of graphite. *Synthetic Metals* 2000, 114, 1-15.

- <sup>59</sup> Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics* 2002, 51, 1-186.
- <sup>60</sup> Sugihara, K. c-axis conduction in graphite intercalation compounds. *Physical Review B Covering condensed matter and materials physics* 1988, 37, 4752-4759.
- <sup>61</sup> Sugihara, K. c-axis conductivity and thermoelectric power in graphite intercalation compounds. *Physical Review B Covering condensed matter and materials physics* 1984, 29, 5872-5877.
- <sup>62</sup> Weller, T.E.; Ellerby, M.; Saxena, S.S.; Smith R.P.; Skipper, N.T. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C<sub>6</sub>Yb and C<sub>6</sub>Ca *Nature Physics* 2005, 1, 39-41.
- <sup>63</sup> Grüneis, A.; Attacalite, C.; Rubio, A.; Vyalikh, D.V.; Molodtsov, S.L.; Fink, J.; Follath, R.; Eberhardt, W.; Büchner, B; Pichler, T. Angle-resolved photoemission study of the graphite intercalation compound KC8: A key to graphene. *Physical Review B. Covering condensed matter and materials physics* 2009, 80, 075431.
- <sup>64</sup> Cheng, H.; Sha, X.; Chen, L.; Cooper, A.C.; Foo, M-L.; Lau, G.C.; Bailey III, W.H.; Pez, G.P. An Enhanced hydrogen adsorption enthalpy for fluoride intercalated graphite compounds. *Journal of American Chemical Society* 2009, 131, 17732-17733.
- <sup>65</sup> Park, S.; Ruoff, R.S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology* 2009, 4, 217-224.
- <sup>66</sup> Berger, C.; Song, Z.M.; Li, X.B.; Wu, X.S.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T.B.; Hass, J.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science* 2006, 312, 1191-1196.
- <sup>67</sup> de Heer, W.A.; Berger, C.; Wu, X.S.; First, P.N.; Conrad, E.H.; Li, X. B.; Li, T.B.; Sprinkle, M.; Hass, J.; Sadowski, M.L.; Potemski, M.; Martinez, G. Epitaxial graphene. *Solid State Communications* 2007, 143, 92-100.
- <sup>68</sup> Hass, J.; de Heer, W. A.; Conrad, E. H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2008, 20, 323202.
- <sup>69</sup> Kedzierski, J.; Hsu, P.L.; Healey, P.; Wyatt, P.W.; Keast, C.L.; Sprinkle, M.; Berger, C.; de Heer, W. A. Epitaxial graphene transistors on SiC substrates. *IEEE Transactions on Electron Devices* 2008, 55, 2078-2085.
- <sup>70</sup> Berger, C.; Song, Z.M.; Li, X.B.; Wu, X.S.; Brown, N.; Maud, D.; Naud, C.; de Heer, W.A. Magnetotransport in high mobility epitaxial graphene. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science* 2007, 204, 1746-1750.
- <sup>71</sup> W. Norimatsu, W.; Kusunoki, M. Epitaxial graphene on SiC{0001}: advances and perspectives *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014, 16, 3501-3511.
- <sup>72</sup> Berger, C.; Song, Z.M.; Li, T. B.; Li, X.B.; Ogbazghi, A Y.; Feng, R.; Dai, Z.T.; Marchenkov, A.N.; Conrad, E.H.; First, P.N.; de Heer, W.A. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, 19912-19916.
- <sup>73</sup> Peng, T.; Lv, H.F.; He, D.P.; Pan, M.; Mu, S.C. Direct transformation of amorphous silicon carbide into graphene under low temperature and ambient pressure. *Scientific Reports-UK* 2013, 3, 1148.
- <sup>74</sup> Reina, A.; Jia, X.T.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.B.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M.S.; Kong, J. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters* 2009, 9, 30-35.
- <sup>75</sup> Kim, K.S. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 2009, 457, 706-710.
- <sup>76</sup> Sutter, P.W.; Flege, J.I.; Sutter, E.A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials* 2008, 7, 406-411.
- <sup>77</sup> Li, X.S.; Cai, W.W.; Colombo, L.; Ruoff, R.S. evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano Letters* 2009, 9, 4268-72

- <sup>78</sup> Sutter, E.P.S. Au-induced encapsulation of Ge nanowires in protective C shells. *Advanced Materials* 2006, 18, 2583-2588.
- <sup>79</sup> Singh, V.; Joung, D.; Zha, L.; Das, S.; Khondaker, S.I.; Seal, S. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* 2011, 56, 1178-1271.
- <sup>80</sup> González Carmona, J.; Vozmediano, Hernández, M.A.; Guinea, F. *Electrónica del grafeno. Investigación y ciencia* 2010, 408, 42-48.
- <sup>81</sup> Wu, Y.H.; Yu, T.; Shen, Z.X. Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization and potential applications. *Journal of Applied Physics* 2010, 108, 071301.
- <sup>82</sup> Bolotin, K.I.; Sikes, K.J.; Hone, J.; Stormer, H.L.; Kim, P. Temperature-dependent transport in suspended grapheme. *Physical Review Letters* 2008, 101, 096802.
- <sup>83</sup> Chen, J.H.; Cullen, W.G.; Jang, C.; Fuhrer, M.S.; Williams, E.D. Defect scattering in grapheme. *Physical Review Letters* 2009, 102, 236805.
- <sup>84</sup> Chen, J.H.; Jang, C.; Xiao, S.; Ishigami, M.; Fuhrer, M.S. Intrinsic and extrinsic performance limits of grapheme devices on SiO<sub>2</sub>. *Nature Nanotechnology* 2008, 3, 206-209.
- <sup>85</sup> Giannazzo, F.; Raineri, V.; Rimini, E.; Transport properties of graphene with nanoscale lateral resolution. *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology* 2011, 2, 247-258.
- <sup>86</sup> Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Katsnelson, M.I.; Grigorieva, I.V.; Dubonos, S.V.; Firsov, A.A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 2005, 438, 197-200.
- <sup>87</sup> Morozov, S.V.; Novoselov, K.S.; Katsnelson, M.I.; Schedin, F.; Elias, D.C.; Jaszczak, J.A.; Geim, A.K. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters* 2008, 100, 016602.
- <sup>88</sup> Du, X.; Skachko, I.; Barker, A.; Andrei, E.Y. Approaching ballistic transport in suspended grapheme. *Nature Nanotechnology* 2008, 3, 491-495.
- <sup>89</sup> Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended grapheme. *Solid State Communications* 2008, 146, 351-355.
- <sup>90</sup> Ong, Z.Y.; Pop, E.J. Frequency and polarization dependence of thermal coupling between carbon nanotubes and SiO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics* 2010, 108, 103502.
- <sup>91</sup> Nihira, T.; Iwata, T. Temperature dependence of lattice vibrations and analysis of the specific heat of graphite. *Physical Review B* 2003, 68, 134305.
- <sup>92</sup> Benedict, I.X.; Louie, S.G.; Cohen, M.L. Heat capacity of carbon nanotubes. *Solid State Communications* 1996, 100, 177-180.
- <sup>93</sup> Tohei, T.; Kuwabara, A.; Oba, F.; Tanaka, I. Debye temperature and stiffness of carbon and boron nitride polymorphs from first principles calculations. *Physical Review B* 2006, 73, 064304.
- <sup>94</sup> Aizawa, T.; Souda, R.; Ishizawa, Y.; Hirano, H.; Yamada, T.; Tanaka, K.i.; Oshima, C. Phonon dispersion in monolayer graphite formed on Ni (111) and Ni (001). *Surface Science* 1990, 237, 194-202.
- <sup>95</sup> Hone, J. Phonons and thermal properties of carbon nanotubes. *Topics in Applied Physics* 2001, 80, 273-286
- <sup>96</sup> Chen, S.; Moore, A.L.; Cai, W.; Suk, J.W.; An, J.; Mishra, C.; Amos, C.; Magnuson, C.W.; Kang, J.; Shi, L.; Ruoff, R.S. Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments. *ACS Nano* 2011, 5, 321-328.
- <sup>97</sup> Balandin, A.A. Thermal properties of graphene, carbon nanotubes and nanostructured carbon materials. *Nature Materials* 2011, 10, 569-581.
- <sup>98</sup> Pierson, H.O. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Noyes Publications. Park Ridge. New Jersey, USA 1993.

- <sup>99</sup> Nika, D.L.; Balandin, A.A. Two-dimensional phonon transport in graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2012, 24, 233203.
- <sup>100</sup> Koh, Y.K.; Bae, M.H.; Cahill, D.G.; Pop, E. Heat conduction across monolayer and few-layer graphenes. *Nano Letters* 2010, 10, 4363-4366.
- <sup>101</sup> Yu, CH.; Shi, L.; Yao, Z.; Li, DY.; Majumdar, A. Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube. *Nano Letters* 2005, 5, 1842-1846.
- <sup>102</sup> Colonna, S.; Monticelli, O.; Gomez, J.; Novara, C.; Saracco, G.; Fina, A. Effect of morphology and defectiveness of graphene-related materials on the electrical and thermal conductivity of their polymer nanocomposites. *Polymer* 2016, 102, 292-300.
- <sup>103</sup> Loh, K.P.; Bao, Q.; Ang, P.K.; Yang, J. The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry* 2010, 20, 2277-2289.
- <sup>104</sup> Nakada, K.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B covering condensed matter and materials physics* 1996, 54, 17954.
- <sup>105</sup> He, K.; Lee, G.-D.; Robertson, A.W.; Yoon, E.; Warner, J.H. Hydrogen-free graphene edges. *Nature Communications* 2014, 5, 3040.
- <sup>106</sup> Koskinen, P.; Malola, S.; Häkkinen, M. Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair. *Physical Review B* 2009, 80, 073401.
- <sup>107</sup> Ryu, S.; Han, M.Y.; Maultzsch, J.; Heinz, T.F.; Kim, P.; Steigerwald M.L.; Brus, L.E. Reversible basal plane hydrogenation of graphene. *Nano Letters*, 2008, 8, 4597-4602.
- <sup>108</sup> Yang, H.; Li, F.; Shan, C.; Han, D.; Zhang, Q.; Niu, L.; Ivaska, A. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. *Journal of Materials Chemistry* 2009, 19, 4632-4638.
- <sup>109</sup> Hsiao, M.C.; Liao, S.H.; Yen, M.Y.; Liu, P.; Pu, N.W.; Wang, C.A.; Ma, C.C Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2010, 2, 3092-3099.
- <sup>110</sup> Bekyarova, E.; Itkis, M.E.; Ramesh, P.; Berger, C.; Sprinkle, M.; Heer, W.A.; Haddon, R.C. Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, 1336-1337.
- <sup>111</sup> Meyer, J.C.; Kisielowski, C.; Erni, R.; Rossell, M.D.; Gommie, M.F.; Zettl, A. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano Letters* 2008, 8, 3582-3586.
- <sup>112</sup> Stone, A. J.; Wales, D. J. Theoretical studies of icosahedral C<sub>60</sub> and some related species. *Chemical Physics Letters* 1986, 128, 501-503.
- <sup>113</sup> Yazyev, O.V.; Louie, S. Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries. *Physical Review B* 2010, 81, 195420
- <sup>114</sup> Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A.V. Structural defects in graphene. *ACS Nano*, 2011, 5, 26-41.
- <sup>115</sup> Gao, X.; Wang, Y.; Liu, X.; Chan, T.L.; Irle, S.; Zhao, Y.; Zhang, S.B. Regioselectivity control of graphene functionalization by ripples. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2011, 13, 19449-19453.
- <sup>116</sup> Lee, C.; Wei, X.; Kysar J.K.; Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008, 321, 385-388.
- <sup>117</sup> Warner, J.H.; Margine, E.R.; Mukai, M.; Robertson, A.W.; Guistino, F.; Kirkland, A.I. Dislocation-driven deformations in graphene. *Science* 2021, 337, 209-212.
- <sup>118</sup> L.L. Bonilla, L.L.; Carpio, A. Driving dislocations in graphene. *Science* 2012, 337, 161-162.
- <sup>119</sup> Huang, P.Y.; Ruiz-Vargas, C.S.; Van der Zande, A.M.; Whitney, W.S.; Levendorf, M.P.; Kevek, J.W.; Garg, S.; Alden, J.S.; Hustedt, C.J.; Zhu, Y.; Park, J.; McEuen, P.L.; Muller, D.A. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature* 2011, 469, 389-392.

- <sup>120</sup> Ruiz-Vargas, C.S.; Zhuang, H.L.; Huang, P.Y.; Van der Zande, A.M.; Garg, S.; McEuen, P.L.; Miller, D.A.; Hennig, R.C.; Park, J. Softened elastic response and unzipping in chemical vapor deposition graphene membranes. *Nano Letters* 2011, 11, 2259-2263
- <sup>121</sup> Kvetkova, L.; Duszova, A.; Hvizdos, P.; Dusza, J.; Kun, P.; Balazsi, C. Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites. *Scripta Materialia* 2012, 66, 793-796.
- <sup>122</sup> Rafiee, M.A.; Rafiee, J.; Srivastana, I.; Wang, Z.; Song, H.; Yu, Z.-Z.; Koratkar, N. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites. *Small* 2021, 6, 179-183.
- <sup>123</sup> Chandrasekaran, S.; Sato, N.; Toelle, F.; Mülhaupt, R.; Fiedler, B.; Schulte, K. Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites. *Composites Science and Technology* 2014, 97, 90-99.
- <sup>124</sup> Gusynin, V.P.; Sharapov, S.G.; Carbotte, J.P. Unusual microwave response of Dirac quasiparticles in graphene. *Physical Review Letters* 2006, 96, 256802.
- <sup>125</sup> Peres, N.M.R. The transport properties of graphene: An introduction. *Review of Modern Physics* 2010, 82, 2673-2700.
- <sup>126</sup> Nair, R.R.; Blake, P.; Grigorenko, A.N.; Novoselov, K.S.; Booth, T.J.; Stauber, T.; Peres, N.M.R.; Geim, A.K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* 2008, 320, 1308-1308.
- <sup>127</sup> Mak, K.F.; Sfeir, M.Y.; Wu, Y.; Lui, C.H.; Misewich, J.A.; Heinz, T.F. Measurement of the optical conductivity of graphene. *Physical Review Letters* 2008, 101, 196405.
- <sup>128</sup> Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y.I.; Kim, Y.-J.; Kim, K.S.; Özyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B.H.; Iijima, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology* 2010, 5, 574-578.
- <sup>129</sup> Matyba, P.; Yamaguchi, H.; Eda, G.; Chhowalla, M.; Edman, L.; Robinson, N.D. Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices. *ACS Nano* 2010, 4, 637-642.
- <sup>130</sup> Maka, K.F.; Ju, L.; Wan, F.; Heinz, T.F. Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet. *Solid State Communications* 2012, 152, 1341-1349.
- <sup>131</sup> Hill, A.; Mikhailov, S. A.; Ziegler, K. Dielectric function and plasmons in graphene. *Europhysics Letters* 2009, 87, 27005.
- <sup>132</sup> Hwang, E. H.; Das Sarma, S. Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene. *Physical Review B* 2007, 75, 205418.
- <sup>133</sup> Tonouchi, M. Cutting-edge terahertz technology. *Nature Photonics* 2007, 1, 97-105.
- <sup>134</sup> Gokus, T.; Nair, R.R.; Bonetti, A.; Böhmeler, M.; Lombardo, A.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Ferrari, A.C.; Hartschuh, A. Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment. *ACS Nano* 2009, 3, 3963-3968.
- <sup>135</sup> Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004, 306, 19666-19669.
- <sup>136</sup> Ruoff, R., Graphene: Calling all chemists. *Nature Nanotechnology* 2008, 3, 10-11.
- <sup>137</sup> Compton, O.C.; Nguyen, S.T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small* 2010, 6, 711-723.
- <sup>138</sup> Luo, J.; Jang, H.D.; Sun, T.; Xiao, L.; He, Z.; Katsoulidis, A.P.; Kanatzidis, M.G.; Gibson, J.M.; Huang, J. Compression and aggregation-resistant particles of crumpled soft sheets. *ACS Nano* 2011, 5, 8943-8949.
- <sup>139</sup> Li, L.; Wu, G.; Yang, G.; Peng, J.; Zhao, J.; Zhu, J.J. Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives. *Nanoscale* 2013, 5, 4015-4039.
- <sup>140</sup> Chawla, K.K. Composite materials. Science and Engineering. Springer. New York 1998.
- <sup>141</sup> Biron, M. Thermoplastics and thermoplastic composites. William Andrew 2012.

- <sup>142</sup> Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi M., Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* 1993, 8, 1179-1184.
- <sup>143</sup> Pascault, J.P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R.J.J. *Thermosetting polymers*, Marcel Dekker. New York 2002, 1, 12-15.
- <sup>144</sup> Matejka, L.; Chabanne, P.; Tighzert, L.; Pascault, J.P. Cationic polymerization of diglycidyl ether of bisphenol A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1994, 32, 1447-1458.
- <sup>145</sup> Heise, M.S.; Martin, G.C. Analysis of the cure kinetics of epoxy/imidazole resin systems. *Journal of Applied Polymer Science* 1990, 39, 721-738.
- <sup>146</sup> Gillham, J.K. Formation and properties of thermosetting and high  $T_g$  polymeric materials. *Polymer Engineering and Science* 1986, 26, 1429-1433.
- <sup>147</sup> Turi, C.A. *Thermal characterization of polymeric materials*. Academic Press, Inc. San Diego 1981.
- <sup>148</sup> Schechter, L.; Wynstra, J.; Kurkijy, R.P. Glycidyl ether reactions with amines. *Industrial and Engineering Chemistry* 1956, 48, 94-97.
- <sup>149</sup> Kwei, T.K. Swelling of highly crosslinked network structure. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1963, 1, 2977-2988.
- <sup>150</sup> Bokare, U.M.; Gandhi, K.S. Effect of simultaneous polyaddition reaction on the curing of epoxides *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1980, 18, 857-870.
- <sup>151</sup> Horie, K.; Hiura, H.; Sawada, M.; Mita, I.; Kambe, H. Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1970, 8, 1357-1372.
- <sup>152</sup> Cole, K.C. A new approach to modeling the cure kinetics of epoxy/amine thermosetting resins. 1. Mathematical development. *Macromolecules* 1991, 24, 3093-3097.
- <sup>153</sup> Vaia, R.A.; Wagner, H.D. Framework for nanocomposites. *Materials Today* 11, 2004, 7, 32-37.
- <sup>154</sup> Verdejo, R.; Bernal, M.M.; Romasanta, L.J.; Lopez-Manchado, M.A. Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 2001, 21, 3301-3310.
- <sup>155</sup> Terrones, M.; Martín, O.; González, M.; Pozuelo, J.; Serrano, B.; Cabanelas, J.C.; Vega-Díaz, S.M.; Baselga, J. Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: Achievements and challenges. *Advanced Materials* 2011, 23, 5302-5310.
- <sup>156</sup> Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N.H.; Bose, S.; Lee, J.H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* 2010, 35, 1350-1375.
- <sup>157</sup> Fiedler, B.; Gojny, F.H.; Wichmann, M.H.G.; Nolte, M.C.M.; Schulte, K. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites Science and Technology* 2006, 66, 3115-3125.
- <sup>158</sup> Chong, K.P. Nanoscience and engineering in mechanics and materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2004, 65, 1501-1506.
- <sup>159</sup> Inam, F.; Heaton, A.; Brown, P.; Peijs, T.; Reece, M.J. Effects of dispersion surfactants on the properties of ceramic-carbon nanotube (CNT) nanocomposites. *Ceramics International*, 2014, 40, 511-516.
- <sup>160</sup> Liew, K.M.; Lei, Z.X.; Zhang, L.W. Mechanical analysis of functionally graded carbon nanotube reinforced composites: a review. *Composite Structures* 2015, 120, 90-97.
- <sup>161</sup> Jiang, T.; Kuila, T.; Kim, N.H.; Ku, B-C.; Lee, J.H. Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 2013, 79, 115-125.
- <sup>162</sup> Layek, R.K.; Nandi, A.K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. *Polymer* 2013, 54, 5087-5103.
- <sup>163</sup> Hu, K.; Kulkarni, D.D.; Choi, I.; Tsukruk, V.V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science* 2014, 39, 1934-1972.
- <sup>164</sup> Georgakilas, V. Functionalization of graphene by other carbon nanostructures, 2014.

- <sup>165</sup> Park, M.J.; Lee, J.K.; Lee, B.S.; Lee, Y.W.; Choi, I.S.; Lee, S.G. Covalent modification of multiwalled carbon nanotubes with imidazolium-based ionic liquids: Effect of anions on solubility. *Chemistry of Materials* 2006, 18, 1546-1551.
- <sup>166</sup> Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A.K.; Khanra, P.; Kim, N.H.; Lee, J.H.. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 2012, 57, 1061-1105
- <sup>167</sup> Loh, K.P.; Bao, Q.L.; Ang, P.K.; Yang, J.X. The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry* 2010, 20, 2277-2289.
- <sup>168</sup> Bao, C; Guo, Y.; Song, L.; Kan, Y.; Qian, X.; Hu, Y.; In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21, 13290-13298.
- <sup>169</sup> Cai D, Song M. Recent advance in functionalized graphene/polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 2010, 20, 7906-7915.
- <sup>170</sup> Fan, J.; Shi, Z.; Wang, J.; Yin, J. Glycidyl methacrylate-modified gum arabic mediated graphene exfoliation and its use for enhancing mechanical performance of hydrogel. *Polymer* 2013, 54, 3921-3930.
- <sup>171</sup> Muradyan, V. E.; Arbuzov, A. A.; Sokolov, E. A.; Babenko, S. D.; Bondarenko, G. V. The effect of addition of functionalized graphene oxide on the dielectric properties of epoxy composite. *Technical Physics Letters* 2013, 39, 798-800.
- <sup>172</sup> Wang, X.; Xing, W.; Feng, X.; Yu, B.; Song, L.; Hu, Y. Functionalization of graphene with grafted polyphosphamide for flame retardant epoxy composites: synthesis, flammability and mechanism. *Polymer Chemistry* 2014, 5, 1145.
- <sup>173</sup> Kamat, P.V. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2010, 1, 520-527.
- <sup>174</sup> Hong, W.; Bai, H.; Xu, Y.; Yao, Z.; Gu, Z.; Shi, G. Preparation of gold nanoparticle/graphene composites with controlled weight contents and their application in biosensors. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114, 1822-1826.
- <sup>175</sup> Si, Y.; Samulski, E.T. Exfoliated graphene Separated by platinum nanoparticles. *Chemistry of Materials* 2008, 20, 6792-6797.
- <sup>176</sup> Scheuermann, G.M.; Rumi, L.; Steurer, P.; Bannwarth, W.; Mülhaupt, R. Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki–Miyaura coupling reaction. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, 8262-8270.
- <sup>177</sup> Shen, J.; Shi, M.; Li, N.; Yan, B.; Hu, M.H.I.; Ye, M. Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano Research* 2010, 3, 339-349.
- <sup>178</sup> Muszynski, R.; Seger, B.; Kamat, P.V. Decorating graphene sheets with gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 5263-5266
- <sup>179</sup> Goncalves, G.; Marques, P.; Granadeiro, C.M.; Nogueira, H.I.S.; Singh, M.K.; Gracio, J. Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: the role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth. *Chemistry of Materials* 2009, 21, 4796-4802.
- <sup>180</sup> Chatterjee, S.; Wang, J.W.; Kuo, W.S.; Tai, N.H.; Salzmann, C.; Li, W.L.; Hollertz, R.; Nüesch, F.A.; Chu, B.T.T. Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites. *Chemical Physics Letters* 2012, 531, 6-10.
- <sup>181</sup> Guo, Y.; Bao, C.; Song, L.; Yuan, B.; Hu, Y. In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and functionalized graphite oxide into epoxy resin and comparison study of on-the-flame behavior. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2011, 50, 7772-7783.
- <sup>182</sup> Ganguli, S.; Roy A.K.; Anderson, D.P. Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites. *Carbon* 2008, 46, 806-817.
- <sup>183</sup> An, X.; Simmons, T.; Shah, R.; Wolfe, C.; Lewis, K.M.; Washington, M.; Nayak, S.K.; Talapatra, S.; Kar, S. Stable aqueous dispersions of non-covalently functionalized graphene

- from graphite and their multifunctional high-performance applications. *Nano Letters* 2010, 11, 4295-4301.
- <sup>184</sup> Liang, J.; Wang, Y.; Huang, Y.; Ma, Y.; Liu, Z.; Cai, J.; Zhang, C.; Gao, H.; Chen, Y. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon* 2009, 47, 922-925.
- <sup>185</sup> Lee, Y. R.; Raghu, A. V.; Jeong, H. M.; Kim, B. K. Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2009, 210, 1247-1254.
- <sup>186</sup> Hu, H.; Wang, X.; Wang, J.; Wan, L.; Liu, F.; Zheng, H.; Chen, R.; Xu, C. Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization. *Chemical Physics Letters* 2010, 484, 247-253.
- <sup>187</sup> Wang, D. W.; Li, F.; Zhao, J.; Ren, W.; Chen, Z. G.; Tan, J.; Wu, Z. S.; Gentle, I.; Lu, G. Q.; Cheng, H.M., Fabrication of graphene/polyaniline composite paper via in situ anodic electropolymerization for high-performance flexible electrode. *ACS Nano* 2009, 3, 1745-1752.
- <sup>188</sup> Lee, W.D.; Im, S.S. Thermomechanical properties and crystallization behavior of layered double hydroxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites prepared by In-situ polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2007, 45, 28-40.
- <sup>189</sup> Potts, J.R.; Dreyer, D.R.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer* 2011, 52, 5-25.
- <sup>190</sup> Sinha Ray, S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 2003, 28, 1539-1641
- <sup>191</sup> Bai, H.; Li, C.; Shi, G. Functional composite materials based on chemically converted graphene. *Advanced Materials* 2011, 23, 1089-1115.
- <sup>192</sup> Cooper, D.R.; D'Anjou, B.; Ghattamaneni, N.; Harack, B.; Hilke, M.; Horth, A.; Majlis, N.; Massicotte, M.; Vandsburger, L.; Whiteway, E.; Yu, V. Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics* 2012, 2012, 1-56.
- <sup>193</sup> Alamusi, N.H.; Hisao, F.; Satoshi, A.; Yaolu, L.; Jinhua, L. Piezoresistive strain sensors made from carbon nanotubes based polymer nanocomposites. *Sensor* 2001, 11, 10691-10723
- <sup>194</sup> Khanam, P.N; Ponnamma, D.; AL-Madeed, M.A. Electrical properties of graphene polymer nanocomposites. *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics* 2015, 25-47.
- <sup>195</sup> Ruschau, G.R.; Yoshikawa, Y.; Newnham, R.E. Resistivities of conductive composites. *Journal of Applied Physics* 1992, 72, 953-959.
- <sup>196</sup> Celzard, A.; McRae, E.; Mareche, J.F.; Furdin, G.; Sundqvist, B. Conduction mechanisms in some graphite-polymer composites: Effects of temperature and hydrostatic pressure. *Journal of Applied Physics* 1998, 83, 1410-1419.
- <sup>197</sup> Sheng, P.; Sichel, E.K.; Gittleman, J.I. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites. *Physical Review Letters* 1978, 40, 1197-1200.
- <sup>198</sup> Celzard, A.; McRae, E.; Furdin, G.; Mareche, J.F. Conduction mechanisms in some graphite - polymer composites: the effect of a direct-current electric field. *Journal of Physics: Condensed Matter* 1997, 9, 2225-2237.
- <sup>199</sup> Singh, V.; Jounaga, D.; Zhaia, L.; Dasa, S.; Khondakera, S.I.; Seal, S. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* 2011, 56, 1178-1271.
- <sup>200</sup> Wajid, A.S.; Ahmed, H.S.T.; Das, S.; Irin, F.; Jankowski, A.F.; Green, M.J. High-performance pristine graphene/epoxy composites with enhanced mechanical and electrical properties. *Macromolecular Materials and Engineering* 2013, 298, 339-347.
- <sup>201</sup> Liang, J.; Wang, Y.; Huang, Y.; Ma, Y.; Liu, Z.; Cai, J.; Zhang, C.; Gao, H.; Chen, Y. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon* 2009, 47, 922-925.
- <sup>202</sup> Preparation of ultralow percolation threshold graphene composites. Gomez, J.; Perez, J.; Villaro, E. *Carbonhagen* 2017, Copenhagen.

- <sup>203</sup> Colonna, S.; Monticelli, O.; Gomez, J.; Novara, C.; Saracco, G.; Fina, A. Effect of morphology and defectiveness of graphene-related materials on the electrical and thermal conductivity of their polymer nanocomposites. *Polymer* 2016, 102, 292-300.
- <sup>204</sup> Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* 2010, 39, 228-240.
- <sup>205</sup> Shen, Y.; Jing, T.; Ren, W.; Zhang, J.; Jiang, Z-G.; Yu, Z-Z.; Dasari, A. Chemical and thermal reduction of graphene oxide and its electrically conductive polylactic acid nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2012, 72, 1430-1435.
- <sup>206</sup> Huxtable, S.T.; Cahill, D.G.; Shenogin, S.; Xue, L.; Ozisik, R.; Keblinski, P. Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions. *Nature Materials* 2003, 2, 731-734.
- <sup>207</sup> Holman, J. P. *Heat Transfer*. McGraw-Hill. New York 2010.
- <sup>208</sup> Zhang, G.; Xia, Y.; Wang, H.; Tao, Y.; Tao, G.; Tu, S.; Wu, H. A percolation model of thermal conductivity for filled polymer composites. *Journal of Composite Materials* 2010, 44, 963-970.
- <sup>209</sup> Pollack, G. Kapitza Resistance. *Reviews of Modern Physics* 1969, 41, 48-81.
- <sup>210</sup> Martin-Gallego, M.; Verdejo, R.; Khayet, M.; Zarate, J.M.O.D.; Essalhi, M.; Lopez-Manchado, M.A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and graphene in epoxy nanofluids and nanocomposites. *Nanoscale Research Letters* 2011, 6, 610-616.
- <sup>211</sup> Pop, E.; Varshney, V.; Roy, A.K. Thermal Properties of graphene: Fundamental and applications. *MRS Bulletin* 2012, 37, 1273-1281.
- <sup>212</sup> Jia, J.J.; Sun, X.Y.; Lin, X.Y.; Shen, X.; Mai, Y.W.; Kim, J.K. Exceptional electrical conductivity and fracture resistance of 3D interconnected graphene foam/epoxy composites. *ACS Nano* 2014, 8, 5774-5783.
- <sup>213</sup> Ni, Y.; Chen, L.; Teng, K.Y.; Shi, J.; Qian, X.M.; Xu, Z.W.; Tian, X.; Hu, C.S.; Ma, M. J. Superior mechanical properties of epoxy composites reinforced by 3D interconnected graphene skeleton. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2015, 7, 11583-11591.
- <sup>214</sup> Teng, C.-C.; Ma, C.-C.M.; Lu, C.-H.; Yang, S.-Y.; Lee, S.-H.; Hsiao, M.-C.; Ming-Yu Yen, M.-Y.; Chiou, K.-C.; Lee, T.-M. Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites. *Carbon* 2011, 49, 5107-5116.
- <sup>215</sup> Veca, L.M.; Meziani, M.J.; Wang, W.; Wang, X.; Lu, F.; Zhang, P.; Lin, Y.; Fee, R.; Connell, J.W.; Sun, Y.P. Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity. *Advanced Materials* 2009, 21, 2088-2092.
- <sup>216</sup> Wang, S.; Tambraparni, M.; Qiu, J.; Tipton, J.; Dean, D. Thermal expansion of graphene composites. *Macromolecules* 2009, 42, 5251-5255.
- <sup>217</sup> Ganguli, S.; Roy, A.K.; Anderson, D.P. Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites. *Carbon* 2008, 46, 806-817.
- <sup>218</sup> Pascault, J.P.; Sautereau, H.; Verdu, J.; Williams, R.J.J. *Thermosetting Polymers*. Marcel Dekker. New York 2002.
- <sup>219</sup> Morell, M.; Ramis, X.; Ferrando, F.; Yingfeng Yua; Serra, A. New improved thermosets obtained from DGEBA and a hyperbranched poly(ester-amide). *Polymer* 2009, 50, 5374-5383.
- <sup>220</sup> Pal, G.; Macskasy, H. *Plastics: Their behavior in fires*. Elsevier, New York 1991.
- <sup>221</sup> Vogt, J. Thermal analysis of epoxy-resins: Identification of decomposition products. *Thermochemica Acta* 1985, 85, 411-414.
- <sup>222</sup> Bishop, D.P.; Smith, D.A. Combined pyrolysis and radiochemical gas chromatography for studying the thermal degradation of epoxy resins and polyimides. *Journal of Applied Polymer Science* 1970, 14, 205-223.
- <sup>223</sup> Patterson-Jones, J.C. The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine-cured glycidyl ether-type epoxide resins. *Journal of Applied Polymer Science* 1975, 19, 1539-547.

- <sup>224</sup> Lee, L.H. Mechanism of thermal degradation of phenolic condensation polymers. thermal stability and degradation schemes of epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1965, 3, 859-882.
- <sup>225</sup> Rakotomalala, M.; Wagner, S.; Döring, M. Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications. *Materials* 2010, 3, 4300-4327.
- <sup>226</sup> Maxwell, I.D.; Pethrick, R.A. Low temperature rearrangement of amine cured epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability* 1983, 5, 275-301.
- <sup>227</sup> Bourbigot, S.; Flambard, X. Heat resistance and flammability of high performance fibres: A review. *Fire and Materials* 2002, 26, 155-168.
- <sup>228</sup> Chen, D.Q.; Wang, Y.Z.; Hu, X.P.; Wang, D.Y.; Qu, M.H.; Yang, B. Flame-retardant and anti-dripping effects of a novel char-forming flame retardant for the treatment of poly(ethylene terephthalate) fabrics. *Polymer Degradation and Stability* 2005, 88, 349-356.
- <sup>229</sup> Bourbigot, S.; Le Bras, M. and Troitzsch, J. Introduction, in *Flammability Handbook*, ed. J. Troitzsch, Hanser Verlag Pub., Munich, 2003, 3-7.
- <sup>230</sup> Lu, S.Y.; Hamerton, I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science* 2002, 27, 1661-1712.
- <sup>231</sup> Rahatekar, S.S.; Zammarano, M.; Matko, S.; Koziol, K.K.; Windle, A.H.; Nyden, M.; Kashiwagi, T.; Gilman, J.W. Effect of carbon nanotubes and montmorillonite on the flammability of epoxy nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95, 870-879.
- <sup>232</sup> Zammarano, M.; Franceschi, M.; Bellayer, S.; Gilman, J.W.; Meriani, S. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polymer* 2005, 46, 9314-9328.
- <sup>233</sup> Troitzsch, J. *International plastics flammability handbook*. Hanser Publishers. Munich 1990.
- <sup>234</sup> Horrocks, A.R.; Price, D. *Fire Retardant Materials*. CRC Press. Cambridge, UK 2001.
- <sup>235</sup> Ricciardi, M.R.; Antonucci, V.; Zarrelli, M.; Giordano, M. Fire behavior and smoke emission of phosphate-based inorganic fire-retarded polyester resin. *Fire Mater*, 2012, 36, 203-215.
- <sup>236</sup> Horsnby, P.R.; Rothon, R.N. *Fire Retardant Fillers for Polymers*, in *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers*, ed. M. Le Bras, S. Bourbigot, S. Duquesne, C. Jama and C. A. Wilkie, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2005, 19-41.
- <sup>237</sup> Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Leeuwendal, R.; Shen, K.; Schubert, D. Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 64, 419-425.
- <sup>238</sup> Bourbigot, S. and Le Bras, M. *Fire Retardant Plastics*, in *Flammability Handbook*, ed. J. Troitzsch. Hanser Verlag Pub., Munich, 2003, 133-157.
- <sup>239</sup> Price, D.; Bullett, K.; Cunliffe, L. K.; Hull, T. R.; Milnes, G. J.; Ebdon, J. R.; Hunt, B. J.; Joseph, P. Cone calorimetry studies of polymer systems flame retarded by chemically bonded phosphorus. *Polymer Degradation and Stability* 2005, 88, 74-79.
- <sup>240</sup> Lewin, M.; Weil, E. Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers. *Fire retardant materials* 2001, 31-68.
- <sup>241</sup> Janovic, Z. Brominated copolymers of reduced flammability. *Polymer Degradation and Stability* 1999, 64, 479-478.
- <sup>242</sup> Ebdon, J.R.; Price, D.; Hunt, B.J.; Joseph, P.; Gao, F.; Milnes, G.J.; Cunliffe, L.K. Flame retardance in some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s with covalently bound phosphorus-containing groups: Initial screening experiments and some laser pyrolysis mechanistic studies. *Polymer Degradation and Stability* 2000, 69, 267-277.
- <sup>243</sup> Weil, E.D. in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 11, Wiley Interscience, New York 1986.
- <sup>244</sup> Aronson, A.M. Phosphorous Chemistry, in: *ACS Symposium*, 1992, 486,218.
- <sup>245</sup> Babushok, V.; Tsang, W. Inhibitor rankings for alkane combustion. *Combustion and Flame* 2000, 24, 488-506.

- <sup>246</sup> Camino, G.; Costa, L.; Trossarelli, L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part VI-Mechanism of ester formation in ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures. *Polymer Degradation and Stability* 1985,12, 213-228.
- <sup>247</sup> Davis, J.; Huggard, M. The technology of halogen-free flame retardant phosphorus additives for polymeric systems. *Vinyl & Additive Technology* 1996, 2, 69-75.
- <sup>248</sup> Braun, U.; Schartel, B. Fire retardancy mechanisms of red phosphorus in thermoplastics, *Proceeding of the Additives 2003 conference, San Francisco, CA, 2003.*
- <sup>249</sup> Qiang, W.; Jianping, L.; Baojun, Q. *Polymer International. Microencapsulated red phosphorous as flame retardant* 2003, 52, 1326-1331.
- <sup>250</sup> Camino, G.; Grassie, N.; McNeill, I.C. Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science* 1978, 16, 95-106.
- <sup>251</sup> Levchik, S.V.; Weil, D. Flame retardancy of thermoplastic polyesters - A review of the recent literature. *Polymer International* 2005, 54, 11-35.
- <sup>252</sup> Lin, C.-H.; Wu, C.; Wang, C.-S. Synthesis and properties of phosphorus-containing advanced epoxy resins. II. *Journal of Applied Polymer Science* 2000, 78, 228-235.
- <sup>253</sup> Levchik, S.V.; Bright, D.A.; Alessio, G.R.; Dashevsky, S.; New halogen-free fire retardant for engineering plastics applications. *J. Vinyl & Additive Technology*. 2001, 7, 98-103.
- <sup>254</sup> Levchik, S.V.; Weil, E.D. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants. *Journal of Fire Sciences* 2006, 24, 345-364.
- <sup>255</sup> Levchik, S.V., Introduction to flame retardancy and polymer flammability. In: Morgan, A.B. & Wilkie, C.A. editors. *Flame retardant polymer nanocomposites*; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc., 2007, 1-29.
- <sup>256</sup> Costa, L.; Camino, G.; Luda, D.; Cortemiglia, P. *Fire and Polymers, ACS Symposium, Washington DC, 1990.*
- <sup>257</sup> Liu, X.; Hao, J.; Gaan, S. Recent studies on the decomposition and strategies of smoke and toxicity suppression for polyurethane based materials. *RSC Advances* 2016, 6, 74742-74756.
- <sup>258</sup> Levchik, S.V.; Costa, L.; Camino, G. Effect of the fire-retardant ammonium polyphosphate on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. *Polymer Degradation and Stability*. 1994, 43, 43-54.
- <sup>259</sup> Mercado, L.; Galia, M.; Reina, J. Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties. *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91, 2588-2594.
- <sup>260</sup> Iji, M.; Serizawa, S. Silicone derivatives as new flame retardants for aromatic thermoplastics used in electronic devices. *Polymers for Advanced Technologies* 1998, 9, 593-600.
- <sup>261</sup> Zhou, W.; Yang, H. Flame retarding mechanism of polycarbonate containing methyl-phenyl-silicone. *Termochimica Acta* 2007, 452, 43-48.
- <sup>262</sup> Hsiue, G.H.; Wang, W.J.; Chang, F.C. Synthesis, characterization, thermal and flame-retardant properties of silicon-based epoxy resins. *Journal of applied polymer science* 1999, 73, 1231-1238.
- <sup>263</sup> J.W. Gilman, J.W.; T. Kashiwagi, T.; R.H. Hams, R.H. Jr; S.Lomakin, S.; I.D. Lichtenhan, I.D.; P Jones, P.; A Bolf, A. In: S.Al-Malaika, C.Wilkie, C.A.Golovoy, (Eds). *Chemistry and Technology of Polymer Additives*. London: Blackwell Science 1999, 135-150.
- <sup>264</sup> Kashiwagi, T.; Gilman, J.W.; Butler, K.M.; Harris, R.H.; Shields, J.R.; Asano, A. Flame retardant mechanism of silica gel/silica. *Fire and Materials* 2000, 24, 277-289
- <sup>265</sup> Delfosse, L.; Baillet, C.; Brault, A.; Brault, D. Combustion of ethyl-ene-vinyl acetate copolymer filled with aluminium and magnesium hydroxides. *Polymer Degradation and Stability* 1989, 23, 337-347.
- <sup>266</sup> Qiu, L.; Xie, R.; Ding, P.; Qu, B. Preparation and characterization of Mg(OH)<sub>2</sub> nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA. *Composite Structures* 2003, 62, 391-395.

- <sup>267</sup> Sawada, Y.; Yamaguchi, J.; Sakurai, O.; Uematsu, K.; Mizutani, N.; Kato, M. Thermogravimetric study on the decomposition of hydromagnesite  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Thermochimica Acta* 1979, 33, 127-140.
- <sup>268</sup> Haurie, L.; Fernández, A.I.; Velasco, J.I.; Chimenos, J.M.; Ticó-Grau, J.R.; Espiell, F. Synthetic Hydromagnesite as flame retardant. A study of the stearic coating process. *Macromolecular Symposia*. 221, (2005, 165-174).
- <sup>269</sup> Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2000, 28, 1-63.
- <sup>270</sup> Hartwig, A.; Pütz, D.; Scharrel, B.; Bartholmai, M.; Wendschuh-Josties, M. Combustion behaviour of epoxide based nanocomposites with ammonium and phosphonium bentonites. *Macromolecular Chemistry and Physics* 2003, 204, 2247-2257.
- <sup>271</sup> Lewin, M. Reflections on migration of clay and structural changes in nanocomposites, *Polymer for Advanced Technologies*. 2006, 17, 758-763.
- <sup>272</sup> Jang, B.N.; Costache, M.; Wilkie, C.A. The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites. *Polymer* 2005, 46, 10678-10687.
- <sup>273</sup> T. Kashiwagi, J.R. Shields, R.H. Harris Jr., R.D. Davis. Flame-retardant mechanism of silica: Effects of resin molecular weight. *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 87, 1541-1553.
- <sup>274</sup> Hussain, M.; Varley, R.; Mathys, Z.; Cheng, Y.; Simon, G. Effect of organo-phosphorus and nano-clay materials on the thermal and fire performance of epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 91, 1233-1253.
- <sup>275</sup> Fina, A.; Abbenhuis, H. C.; Tabuani, D.; Camino, G. Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91, 2275-2281.
- <sup>276</sup> Bourbigot, S.; Turf, T.; Bellayer, S.; Duquesne, S. Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane. *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 1230-1237.
- <sup>277</sup> Lu, T.; Liang, G.; Peng, Y.; Chen, T. Blended hybrids based on silsesquioxane-OH and epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 106, 4117-4123.
- <sup>278</sup> Zhang, Z.; Gu, A.; Liang, G.; Penggang, R.; Xie, J.; Wang, X. Thermo-oxygen degradation mechanisms of POSS/epoxy nanocomposites *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, 1986-1993.
- <sup>279</sup> Fu, J.; Shi, L.; Chen, Y.; Yuan, S.; Wu, J.; Liang, X.; Zhong, Q. Epoxy nanocomposites containing mercaptopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane: Morphology, thermal properties, and toughening mechanism. *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 109, 340-349.
- <sup>280</sup> Wang, X.; Hu, Y.; Song, L.; Xing, W.; Lu, H. Thermal degradation behaviors of epoxy resin/poss hybrids and phosphorus-silicon synergism of flame retardancy. *Journal of Polymer Science Part B* 2010, 48, 693-705.
- <sup>281</sup> Rault, F.; Pleyber, E.; Campagne, C.; Rochery, M.; Giraud, S.; Bourbigot, S.; Devaux, E. Effect of manganese nanoparticles on the mechanical, thermal and fire properties of polypropylene multifilament yarn. *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 955-964.
- <sup>282</sup> Dzunuzovic, E.; Marinovic-Cincovic, M.; Jeremic, K.; Nedeljkovic, J. Influence of cubic  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles on the thermal stability of poly(methyl methacrylate) synthesized by in situ bulk polymerization. *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 701-704.
- <sup>283</sup> Laachachi, A. Ph.D thesis: Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés. Université de Metz, France (2005).
- <sup>284</sup> Peeterbroeck, S.; Laoutid, F.; Taulemesse, J-M.; Monteverde, F.; Lopez-Cuesta, J-M.; Nagy, J.B.; Alexandre, M.; Dubois, P. mechanical properties and flame-retardant behavior of

- ethylene vinyl acetate/high-density polyethylene coated carbon nanotube nanocomposites. *Advanced Functional Materials* 2007, 17, 2787-2791.
- <sup>285</sup> Cipiriano, B.H.; Kashiwagi, T.; Raghavan, S.R.; Yang, Y.; Grulke, E.A.; Yamamoto, K.; Shields, J.R.; Douglas, J.F. Effects of aspect ratio of MWNT on the flammability properties of polymer nanocomposites. *Polymer* 2007, 48, 6086-6096.
- <sup>286</sup> Bocchini, S.; Frache, A.; Camino, G.; Claes, M. Polyethylene thermal oxidative stabilisation in carbon nanotubes based nanocomposites. *European Polymer Journal* 2007, 43, 3222-3235.
- <sup>287</sup> Kashiwagi, T.; Du, F.; Winey, K.I.; Groth, K.M.; Shields, J.R.; Bellayer, S.P.; Kim, H.; Douglas, J.F. Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: Effects of nanotube dispersion and concentration. *Polymer* 2005, 46, 471-481.
- <sup>288</sup> Kashiwagi, T.; Grulke, E.; Hilding, J.; Groth, K.; Harris, R.; Butler, K.; Shields, J.; Kharchenko, S.; Douglas, J. Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Polymer* 2004, 45, 4227-4239.
- <sup>289</sup> Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* 1992, 358, 16.
- <sup>290</sup> Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; Colbert, D. T.; Scuseria, G.E.; Tomanek, D.; Fischer, J. E.; Smalley, R. E. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science* 1996, 273, 483-487.
- <sup>291</sup> Ren, Z. F.; Huang, Z. P.; Xu, J. W.; Wang, J. H.; Bush, P.; Siegal, M. P.; Provencio, P. N. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science* 1998, 282, 1105.
- <sup>292</sup> Schartel, B.; Potschke, P.; Knoll, U.; Abdel-Goad, M. Fire behavior of polyamide/multiwall carbon nanotube nanocomposites. *European Polymer Journal*, 41, 2005, 1061-1070.
- <sup>293</sup> Rahatekar, S.S.; Zammarano, M.; Matko, S.; Koziol, K.K.; Windle, A.H.; Nyden, M.; Kashiwagi, T.; Gilman, J.W. Effect of carbon nanotubes and montmorillonite on the flammability of epoxy nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95, 870-879.
- <sup>294</sup> Kuan, C.F.; Chen, W.J.; Li, Y.L.; Chen, C.H.; Kuan, H.C.; Chiang, C.L. Flame retardance and thermal stability of carbon nanotube epoxy composite prepared from sol-gel method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2010, 71, 539-543.
- <sup>295</sup> Shi, Y.; Li, L.-J. Chemically modified graphene: flame retardant or fuel for combustion? *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21, 3277-3279.
- <sup>296</sup> Zhuo, D.; Wang, R.; Wu, L.; Guo, Y.; Ma, L.; Weng, Z.; Qi, J. Flame retardancy effects of graphene nanoplatelet/carbon nanotube hybrid membranes on carbon fiber reinforced epoxy composites. *Journal of Nanomaterials* 2013, 2013, 1-7.
- <sup>297</sup> Bin, S.; Zhi-wei, L.; Xiao-hong, L.; Lai-gui, Y.; Zhi-jun, Z. Graphene-based flame retardants: a review. *Journal of Materials Science* 2016, 51, 8271-8295.
- <sup>298</sup> Huang, G.; Gao, J.; Wang, X.; Liang, H.; Ge, C. How can graphene reduce the flammability of polymer nanocomposites? *Materials Letters* 2012, 66, 187-189.
- <sup>299</sup> Han, Y.; Wu, Y.; Shen, M.; Huang, X.; Zhu, .; Zhang, X. Preparation and properties of polystyrene nanocomposites with graphite oxide and graphene as flame retardants *Journal of Materials Science* 2013, 48, 4214.
- <sup>300</sup> Wang, D.; Zhang, Q.; Zhou, K.; Yang, W.; Hu, Y.; Gong, X. The influence of manganese-cobalt oxide/graphene on reducing fire hazards of poly (butylene terephthalate). *Journal of Hazardous Materials* 2014, 278, 391.
- <sup>301</sup> Liu, S.; Yan, H.; Fang, Z.; Wang, H. Effect of graphene nanosheets on morphology, thermal stability and flame retardancy of epoxy resin. *Composites Science and Technology* 2014, 90, 40-47.
- <sup>302</sup> Guo, Y.Q.; Bao, C.L.; Song, L.; Yuan, B.H.; Hu, Y. In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and functionalized graphite oxide into epoxy resin and comparison study of on-the-flame behavior. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2011, 50, 7772-7783.

- <sup>303</sup> Wang, X.; Xing, W.; Feng, X.; Yu, B.; Lu, H.; Song, L.; Hu, Y. The effect of metal oxide decorated graphene hybrids on the improved thermal stability and the reduced smoke toxicity in epoxy resins. *Chemical Engineering Journal* 2014, 250, 214-221.
- <sup>304</sup> Hong, N.; Song, L.; Wang, B.; Stec, A. A.; Hull, T. R.; Zhan, J.; Hu, Y. Co-precipitation synthesis of reduced graphene oxide/NiAl-layered double hydroxide hybrid and its application in flame retarding poly (methylmethacrylate). *Materials Research Bulletin* 2014, 49, 657-664.
- <sup>305</sup> Uhl, F.M.; Wilkie, C.A. Polystyrene/graphite nanocomposites: effect on thermal stability. *Polymer Degradation and Stability* 2002, 76, 111-122.
- <sup>306</sup> Uhl, F.M.; Wilkie, C.A. Preparation of nanocomposites from styrene and modified graphite oxides. *Polymer Degradation and Stability* 2004, 84, 215-226.
- <sup>307</sup> Uhl, F.M.; Yao, Q.; Nakajima, H.; Manias, E.; Wilkie, C.A. Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2005, 89, 70-84.
- <sup>308</sup> Uhl, F.M.; Yao, Q.; Wilkie, C.A. Formation of nanocomposites of styrene and its copolymers using graphite as the nanomaterial. *Polymer for Advanced Technologies* 2005, 16, 533-540.
- <sup>309</sup> Zhang, R.; Hu, Y.; Xu, J.Y.; Fan, W.C.; Chen, Z.Y. Flammability and thermal stability studies of styrene-butyl acrylate copolymer/graphite oxide nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability* 2004, 85, 583-588.
- <sup>310</sup> Duquesne, S.; Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Vezin, H.; Camino, G.; Eling, B.; Lindsay, C.; Roels, T. Expandable graphite: a fire retardant additive for polyurethane coatings. *Fire and Materials* 2003, 27, 103-117.
- <sup>311</sup> Schöllhorn, R. in: W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn (Eds.), *Progress in intercalation research*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
- <sup>312</sup> Lerf, A. Different modes and consequences of electron transfer in intercalation compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2004, 65, 553-563.
- <sup>313</sup> O'Hare, D. in: D.W. Bruce, D. O'Hare (Eds.), *Inorganic Materials*, J. Wiley, England, 1992, p. 166.
- <sup>314</sup> Bi, X.; Hui Zhang, H.; Dou, L. Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery. *Pharmaceutics* 2014, 6, 298-332.
- <sup>315</sup> Camino, G.; Maffezzoli, A.; Braglia, M.; De Lazzaro, M.; Zammarano, M. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability* 2001, 74, 457-464.
- <sup>316</sup> Shi, L.; Li, D.Q.; Wang, J.R.; Li, S.F.; Evans, D.G.; Duan, X. Synthesis, flame-retardant and smoke-suppressant properties of a borate-intercalated layered double hydroxide. *Clays and Clay Minerals* 2005, 53, 294-300.
- <sup>317</sup> Becker, C. M.; Dick, T. A.; Ramos, J. T.; Wypych, F.; Amico, S. C. The Effect of the Addition of Mg-Al LDH Intercalated with Dodecyl Sulfate on the Fire Retardancy Properties of Epoxy. *Macromolecular Symposia*, 2012: Wiley Online Library.
- <sup>318</sup> Wang, X.; Zhou, S.; Xing, W.; Yu, B.; Feng, X.; Song, L.; Hu, Y. Self-assembly of Ni-Fe layered double hydroxide/graphene hybrids for reducing fire hazard in epoxy composites. *Journal of Materials Chemistry A* 2013, 1, 4383-4390.
- <sup>319</sup> Lyons, J.W. *The chemistry and uses of fire retardants*. Malabar, FL: RE Krieger Publishing Company, 1987.
- <sup>320</sup> Horacek, H.; Grabner, R. Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds. *Polymer Degradation and Stability* 1996, 54, 205-215.
- <sup>321</sup> F. Carpentier, F. Ph.D thesis: Procédés de formulations de polymères hautement chargés. Application à un copolymère éthylène-acétate de vinyle. Université des sciences et technologie de Lille, France 2000.
- <sup>322</sup> Laachachi, A. Ph.D thesis: Polyméthacrylate de méthyle (PMMA): Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés. Université de Metz, France (2005).

- <sup>323</sup> Bourbigot, S.; Samyn, F.; Turf, T.; Duquesne, S. Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95, 320-326.
- <sup>324</sup> Han, Z.; Wang, Y.; Dong, W.; Wang, P. Enhanced fire retardancy of polyethylene/alumina trihydrate composites by graphene nanoplatelets. *Materials Letter* 2014, 128, 275-278.
- <sup>325</sup> Huang, G.; Liang, H.; Wang, Y.; Wang, X.; Gao, J.; Fei, Z. Combination effect of melamine polyphosphate and graphene on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol). *Materials Chemistry and Physics* 2012, 132, 520-528.
- <sup>326</sup> Liu, S.; Yan, H.; Fang, Z.; Guo, Z.; Wang, H. Effect of graphene nanosheets and layered double hydroxides on the flame retardancy and thermal degradation of epoxy resin. *Rsc Advances* 2014, 4, 18652-18659.
- <sup>327</sup> Ran, S.; Guo, Z.; Han, L.; Fang, Z. Effect of Friedel-Crafts reaction on the thermal stability and flammability of high density polyethylene/brominated polystyrene/graphene nanoplatelet composites. *Polymer International* 2014, 63, 1835-1841.
- <sup>328</sup> Pan, Y.; Hong, N.; Zhan, J.; Wang, B.; Song, L.; Hu, Y. Effect of graphene on the fire and mechanical performances of glass fiber-reinforced polyamide 6 composites containing aluminum hypophosphite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 2014, 5, 1467-14675.
- <sup>329</sup> Liao, S-H.; Liu, P-L.; Hsiao, M-C et al. One-step reduction and functionalization of graphene oxide with phosphorus-based compound to produce flame-retardant epoxy nanocomposite. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2012, 51, 4573-4581.
- <sup>330</sup> Wang, X.; Hu, Y.; Song, L.; Xuan, S.; Xing, W.; Bai, Z.; Lu, H. Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant poly (lactic acid)/starch biocomposites. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010, 50, 713-720.
- <sup>331</sup> Duquesne, S.; Le Bras, M.; Jama, C.; Weil, E.D.; Gengembre, L. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of fire retarded polymeric materials: application to the study of an intumescent system. *Polymer Degradation and Stability* 2002, 77, 203-211.
- <sup>332</sup> Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Dabrowski, F.; Gilman, J.W.; Kashiwagi, T. PA-6 clay nanocomposites hybrids as char-forming agent intumescent formulations. *Fire and Materials* 2000, 24, 201-208.
- <sup>333</sup> Yang, S.; Wang, J.; Huo, S.; Cheng, L.; Wang, M. Preparation and flame retardancy of an intumescent flame-retardant epoxy resin system constructed by multiple flame-retardant compositions containing phosphorus and nitrogen heterocycle. *Polymer Degradation and Stability* 2015, 119, 251-259.
- <sup>334</sup> *Flammability Handbook for Plastics*, 5th. Ed: Hilado C.J. Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster, 1998.
- <sup>335</sup> Camino, G.; Costa, L.; Casorati, E.; Bertelli, G.; Locatelli, R. The oxygen index method in fire retardance studies of polymeric materials. *Journal of Applied Polymer Science* 1988, 35, 1863-1876.
- <sup>336</sup> Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. UL 94 Standard. Underwriters Laboratories Inc. 2000.
- <sup>337</sup> Pavlidou, S.; Papaspyrides, C. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 2008, 33, 1119-1198.
- <sup>338</sup> Wang, L.J.; Su, S.P.; Chen, D.; Wilkie, C.A. Fire retardancy of bis [2-(methacryloyloxy)ethyl] phosphate modified poly(methyl methacrylate) nanocomposites containing layered double hydroxide and montmorillonite. *Polymer Degradation and Stability* 2009, 94, 1110-1118.



# Capítulo



2

## Objetivos





El mercado global de las resinas epoxi representó en 2015 unos 8.000 M€, y se espera que en los próximos años tenga lugar un fuerte crecimiento con el que se prevé llegar hasta los 15.000 M€ en 2024. Este enorme crecimiento está motivado por la expansión de sectores como el aeronáutico, el energético, automoción, pinturas o el de la construcción. Para poder cumplir con los requerimientos de estos sectores industriales es necesario dotar a las resinas epoxi de una serie de prestaciones y de mejoras que suponen, en muchos casos, el desarrollo de varias propiedades a la vez, es decir, conseguir la multifuncionalidad en composites de matriz epoxi.

Una propiedad destacable, no solo para las resinas epoxi, sino también para los materiales poliméricos en general, es la resistencia a la llama. La elevada inflamabilidad que muestran estos materiales supone la pérdida a nivel global de decenas de millones de €, y lo que es aún más dramático la pérdida de miles de vidas al año, es por esto que se impone la necesidad de alcanzar mejoras en materia de seguridad para estos compuestos.

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral está centrado en el empleo de materiales derivados del grafeno (GRMs) para la preparación de materiales compuestos nanoestructurados multifuncionales de resina epoxi.

De acuerdo con el concepto de multifuncionalidad, el objetivo global planteado gira en torno a la preparación y caracterización de nanocomposites de resina epoxi con elevada resistencia al fuego y conductividad eléctrica y/o térmica, todo ello gracias a la incorporación de GRMs y de reactivos retardantes de llama (FRs), empleando el grafeno como sinérgico para reducir el consumo de los mismos.

De una forma más específica los objetivos de la presente Tesis Doctoral son los siguientes:

- *Estudio y caracterización de GRMs para su utilización en la síntesis de nanocomposites.* Van a ser caracterizados cuatro tipos de GRMs, que han sido obtenidos empleando tres metodologías diferentes: *Liquid Phase Exfoliation (LPE-1 y LPE-2)*, oxidación/reducción (*RGO-1*) y súperexpansión de GICs (*OX-GIC-1*). Para ello se van a determinar las características fisicoquímicas y morfológicas que mejor definen a cada uno de ellos y que ayudarán a comprender los resultados finales obtenidos al interaccionar con la matriz.
- *Preparación de dispersiones estables de grafeno en diversos disolventes.* Se busca una aproximación hacia los procesos de dispersión que tienen lugar en medios líquidos y que servirán como base para el desarrollo de dispersiones en resinas epoxi sin polimerizar. Así mismo, se estudiará el comportamiento y la estabilidad a lo largo del tiempo de dichas

dispersiones, considerando los cambios que se producen en la concentración del grafeno en suspensión.

- *Micro-encapsulación de compuestos retardantes de llama.* Con la idea de mejorar algunas de las propiedades de estos materiales, se va a realizar su micro-encapsulación mediante recubrimientos de sílice. Principalmente se espera lograr una reducción en su solubilidad además de mejorar la compatibilidad con las matrices poliméricas y aumentar su estabilidad térmica.
- *Integración eficaz de GRMs en matrices termoestables de resina epoxi.* Mediante polimerización *in situ* se van a preparar compuestos nanoestructurados de resina epoxi con diferente contenido en GRMs con el objetivo de mejorar la conductividad eléctrica y térmica, respecto de la resina epoxi pura. Para ello se van a tratar de optimizar los procesos de dispersión de las nanoláminas en la matriz polimérica y las técnicas de procesado de los nanocomposites.
- *Incorporación de compuestos retardantes de llama encapsulados en matrices termoestables de resina epoxi.* Se va a investigar qué formulaciones de estos compuestos resultan más eficaces para conseguir compuestos poliméricos epoxi con elevada resistencia al fuego y para disminuir el consumo de retardantes a la llama mediante el empleo de GRMs. Los nanocomposites van a ser sintetizados mediante polimerización *in situ*, empleando técnicas optimizadas de dispersión y procesado.
- *Producción de nanocomposites multifuncionales de matriz termoestable de resina epoxi con GRMs y retardantes de llama.* En la búsqueda de nanocomposites con capacidad para combinar una buena resistencia al fuego y elevada conductividad eléctrica y térmica se van a sintetizar materiales compuestos de resina epoxi mediante polimerización *in situ*, considerando formulaciones constituidas por una combinación de diferentes concentraciones GRMs y FRs.
- *Caracterización y estudio de los nanomateriales fabricados.* Los nanocomposites sintetizados van a ser caracterizados utilizando varios tipos de técnicas de análisis, con el fin de detectar las posibles interacciones entre sus diferentes componentes y la influencia de la composición en las propiedades finales de los materiales composites.

# Capítulo



3

## Materiales y métodos





### 3.1. TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN

#### 3.1.1. TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO

##### Análisis termogravimétrico (TGA)

Como ya se comentó en las secciones anteriores esta técnica se utiliza para estudiar la estabilidad térmica de un material a partir de la determinación de la variación de la masa en función del tiempo (método isoterma) y/o la temperatura (método dinámico), en una atmósfera controlada<sup>1</sup>. Esos cambios pueden ser provocados por procesos físicos y/o químicos. Además de los datos del TGA (curvas termogravimétricas) se puede utilizar la termogravimetría derivada (DTG) para representar la velocidad de variación de la masa frente al tiempo o la temperatura utilizando la primera derivada de las curvas del TGA<sup>2,3</sup>.

Para nuestro estudio los análisis termogravimétricos se utilizaron para caracterizar los GRM, que formaban parte de los composites epoxi, y los mecanismos de descomposición de dichos composites.

Para los materiales de grafeno este análisis resulta muy útil para conocer su grado de oxidación, los grupos funcionales y su estabilidad térmica. El comportamiento térmico de los GRM tanto en atmósfera inerte como al aire es muy característico del tipo de material, por lo que puede estimarse como de reducido se encuentra a partir de su pérdida de masa en función de la temperatura, que será mayor cuanto mayor sea la presencia de grupos oxigenados<sup>4,5,6</sup>.

En cuanto al proceso de degradación de los nanocomposites de grafeno, es posible evaluar su comportamiento en función de varios parámetros, como son la temperatura de inicio ( $T_{onset}$ ) en la que se considera que comienza la degradación; la temperatura de degradación, en la que se daría la velocidad máxima de degradación, y la velocidad de degradación, que vendría dada por la curva del DTG. Gracias a que el grafeno, y muchos de sus derivados, poseen una elevada estabilidad térmica y además una estructura laminar, su incorporación en los polímeros puede mejorar, entre otras propiedades, la estabilidad térmica o la resistencia al fuego<sup>7</sup>.

Para el análisis se utilizó un equipo *METTLER TOLEDO* modelo *TGA/SDTA 851<sup>e</sup>/SF/1100*, capaz de trabajar en un rango de temperaturas desde  $T_{ambiente}$  ( $\approx 22$  °C) hasta 1100 °C, y bajo unas condiciones de atmosfera inerte (con  $N_2$ ) o en un medio oxidante ( $N_2:O_2$ ).

Condiciones a las que fueron sometidas las muestras:

- GRM: 1,2-2,5 mg fueron colocados en un porta-muestras de óxido de aluminio *KER 610* y sometidos a un proceso de calentamiento desde  $T_{amb}$  hasta los 900 °C, con una rampa (velocidad) de 10 °C/min en atmósfera de aire ( $N_2$  y  $O_2$ , 80:20) con una velocidad de flujo de 100 ml/min.
- Composites de resina epoxi con grafeno: 4-4,3 mg fueron colocados en un porta-muestras de óxido de aluminio *KER 610* y sometidos a un proceso de calentamiento desde  $T_{amb}$  hasta los 800 °C, con una rampa de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno ( $N_2$ ) con una velocidad de flujo de 100 ml/min.

### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La DSC (*Differential scanning calorimetry*) se trata de una técnica en la que se miden las diferencias referidas a la cantidad de calor suministrado a una muestra de sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra, cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlado<sup>8</sup>. Es decir, se trata de una técnica con la que se miden las variaciones en la entalpía (entre una muestra y el medio) cuando se producen cambios de estado o reacciones químicas. Esos procesos llevan asociado el desprendimiento o absorción de calor, que se registra a través de la medida del flujo calorífico diferencial necesario para que la muestra y una referencia (que no sufre cambios estructurales o químicos) se mantengan a la misma temperatura. Por tanto es una forma de conocer de manera continua las transformaciones de un material durante un proceso térmico y obtener las temperaturas en las que ocurren esas transformaciones.

El análisis por DSC puede ser de dos tipos: de flujo de calor o de potencia compensada. En el primero se mide la diferencia de cantidad de calor entre la muestra y la referencia cuando se aumenta o disminuye de una manera lineal la temperatura de la muestra. En el segundo la muestra y la referencia se calientan con calentadores independientes, aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras la temperatura del proceso aumenta o disminuye linealmente. Además, al igual que en el TGA, la DSC también pueden realizarse de manera isoterma (a temperatura constante, el flujo de calor en función del tiempo) o dinámica (flujo de calor en función de la temperatura).

En un experimento DSC la ecuación general que describe el flujo de calor resultante en cualquier punto queda definida como:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \cdot \beta + f(T, t) \quad (7)$$

Donde  $C_p$  = capacidad calorífica =  $dH/dT$  ( $J \cdot K^{-1}$ ),  $\beta$  = velocidad de calentamiento =  $dT/dt$  ( $K \cdot s^{-1}$ ) y  $f(T, t)$  = flujo de calor correspondiente a procesos cinéticos (dependiente de la temperatura y del tiempo). Existen por lo tanto dos componentes, una es una función de la capacidad calorífica de la muestra y la velocidad de cambio de temperatura (componente termodinámica) y la otra es una función de la temperatura y el tiempo (componente cinética). Mediante DSC convencional es posible determinar el flujo de calor, y con ello, la componente termodinámica del sistema. Existe otro tipo de DSC que se basa en aplicar un perfil de calentamiento diferente a la muestra y a la referencia y con la que se puede determinar la componente cinética, es la que se conoce como MDSC o *DSC modulada*. Esta técnica se basa en la aplicación de una modulación sinusoidal (oscilación) que se superpone a la rampa de calentamiento o enfriamiento lineal convencional, para producir un perfil en el que la temperatura media de la muestra cambia continuamente con el tiempo pero no de manera lineal. Esto aporta un conocimiento más preciso de las transiciones complejas que se pueden dar en un material. El efecto de imponer ese perfil de calentamiento más complejo sobre la muestra sería el mismo que si dos experimentos se realizaran de manera simultánea en el material, uno a la velocidad de calentamiento lineal (promedio) tradicional y otro a una velocidad de calentamiento sinusoidal (instantánea).

Habitualmente los sistemas que se utilizan para DSC cuentan con un calorímetro, donde se disponen la muestra de estudio y una referencia para someterlas al proceso térmico (una velocidad de calentamiento típica es de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) y con un ordenador acoplado, que regula la velocidad a la que se producen los cambios de temperatura y se registran y analizan los datos obtenidos para generar los gráficos correspondientes. Durante un proceso térmico, a partir de una cantidad de calor dada, se produce una variación en la velocidad de cambio de temperatura para la muestra y la referencia (la muestra sufre procesos endotérmicos o exotérmicos) de manera que para mantenerlas a la misma temperatura el sistema suministra distintas cantidades de calor al calorímetro, quedando registrada entonces la diferencia de potencias necesaria para mantener estas condiciones isotermas y con ello el termograma correspondiente al proceso. El calorímetro puede ser utilizado con un gas inerte, que permite mantener una atmosfera controlada.

Las aplicaciones de esta técnica son muy diversas: medidas de temperaturas de fusión, de temperaturas de cristalización, de capacidades caloríficas, estudios de cinéticas de reacción, cambios de fase, etc. En nuestro caso el interés se centró en la determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para los nanocomposites con grafeno así como en la caracterización de los mecanismos de curado de la resina epoxi y como pueden verse afectados por la presencia de los materiales de grafeno. Diversas investigaciones muestran como la incorporación de grafeno o de sus derivados, como el GO, pueden mejorar la rigidez y la estabilidad térmica de composites de resinas epoxi, así como también pueden afectar a los procesos de curado, modificando los tiempos de gel<sup>9,10</sup>.

A partir de los termogramas obtenidos (curvas de flujo de calor) se puede determinar la  $T_g$  observando los cambios que sufre la curva de flujo de calor frente a la temperatura. En el *Apartado .1.* se explica más detalladamente como se realiza la determinación de  $T_g$  mediante un método gráfico y mediante el cálculo de la derivada de la curva de flujo de calor. En el caso de compuestos como resinas que no poseen cargas este valor es fácil de determinar pero para los nanocomposites a veces es más complicado, porque además de que el contenido en resina en la muestra es menor cuanto mayor sea la reticulación que presente menor será el cambio en la capacidad térmica.

Para nuestro estudio se utilizó un equipo MDSC TA Instruments Q100 con el que se realizaron ensayos DSC de flujo de calor a través de un proceso dinámico.

Condiciones de trabajo:

- Muestras de composites epoxi con grafeno: 1,14-1,40 mg
- Proceso de calentamiento: desde  $T_{amb}$  hasta 300 °C
- Rampa de temperatura: 10 °C/min
- Atmósfera controlada: De nitrógeno ( $N_2$ ), con una velocidad de flujo de 100 ml/min

### 3.1.2. TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

#### **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Se trata de una técnica muy utilizada para el análisis morfológico y topográfico de sólidos. Gracias a su gran resolución (hasta 1.000 veces mayor que la de un microscopio óptico) y a la gran profundidad de campo de la que disponen se puede obtener información de la muestra a través de imágenes tridimensionales. El funcionamiento de este tipo de microscopio se basa en un haz de electrones, de corta longitud de onda, cuya energía puede alcanzar hasta los 50 keV, y que incide sobre la superficie de una muestra. El haz se focalizado sobre dicha muestra para que ejecute un barrido en las direcciones de los ejes x e y logrando un mapa completo de ella<sup>11</sup>.

Para poder visualizar las muestras es necesario que sean conductoras de electricidad, para evitar acumulaciones de cargas eléctricas y daños en la muestra debido a la radiación, por ello hay que disponer sobre su superficie una capa conductora metálica (proceso de *sputtering*), en nuestro caso se utilizó Au/Pd (buena capacidad de conducción eléctrica y térmica) para visualizarlas correctamente.

Como fruto de las interacciones entre el haz electrónico incidente y la muestra se generan electrones de distintos orígenes desde ésta que son captados por diversos detectores. Los más destacados son los electrones llamados secundarios, que surgen de los átomos más cercanos a la parte superficial de la muestra, y los electrones retrodispersados, que son los que han sido reflejados tras interactuar con los átomos de la muestra. La intensidad que poseen todos ellos dependerá directamente de la topografía de la muestra. Además de la morfología de la muestra es posible conocer de manera cualitativa y cuantitativa los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1mm) presentes en la muestra, mediante la espectroscopia de energía EDS (*Energy dispersive spectroscopy*, a veces también denominada EDX). Resultado de la interacción con los electrones más internos de los átomos de la muestra se genera este tipo de radiación que posee una energía característica, correspondiente al elemento del que proviene y de la transición de la que se produce, de manera que a partir del espectro de emisión de rayos X se pueden identificar los elementos químicos presentes<sup>12</sup>.

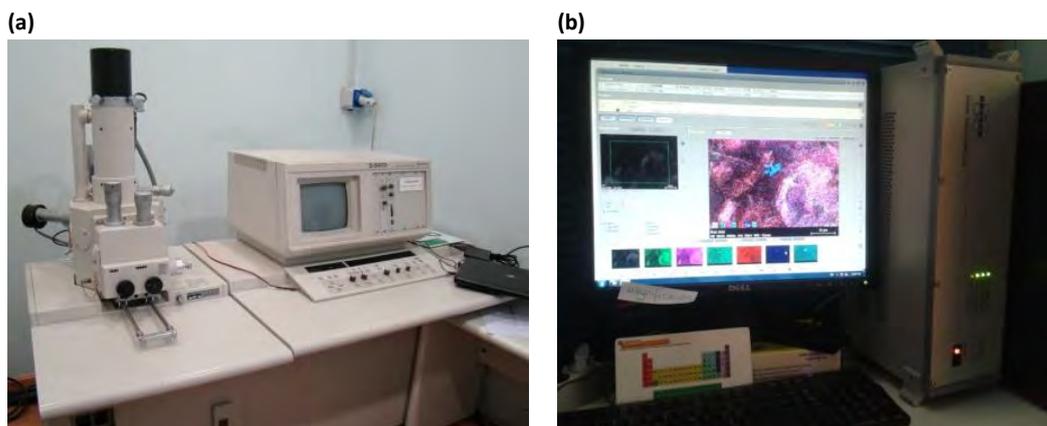
El uso esta técnica permitió obtener imágenes de gran calidad de la distribución de las diferentes cargas presentes en la matriz polimérica además de información cualitativa acerca

de las especies químicas constituyentes del composite y de los residuos resultantes de sus procesos de combustión (*char*).

Las muestras se observaron con un microscopio *HITACHI-S2400*, que trabaja a 18 kV, provisto de los detectores:

- De electrones secundarios (SE).
  - De electrones retrodispersados (BSE).
  - De energía dispersiva (EDX): Detector *BRUKER QUANTAX 200*.
- 
- Se tomaron pequeños fragmentos obtenidos mediante criofractura de las probetas (para el estudio de la dispersión de cargas), o mediante cortes específicos (estudio de la combustión). Para realizar la criofractura las muestras se introdujeron en nitrógeno líquido (-196 °C) durante varios segundos, para realizar una congelación rápida, y seguidamente fueron fracturadas con la ayuda de un pequeño martillo.

Previo a su observación todas las muestras fueron sometidas a un proceso de *sputtering* durante 40 s con un equipo *Emitech SC7620*, con el que se depositó una fina capa superficial de Au/Pd.



**Figura 50.** Imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) (a) y del detector EDX (b).

### **Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Esta técnica se basa en el uso de un potente microscopio electrónico en el que un fino haz de electrones acelerados incide sobre una muestra, para ser posteriormente transmitido tras interactuar con ella. Esto permite generar imágenes bidimensionales de alta resolución (2-5 Å) con aumentos de hasta 500.000 veces para los equipos más potentes, que aportan información morfológica y cristalográfica de la muestra<sup>13</sup>.

Su funcionamiento es similar al de un microscopio óptico solo que en vez de fotones se utilizan electrones y las lentes de vidrio son reemplazadas por lentes electromagnéticas. Los electrones son emitidos por un filamento de W o LaB6 (cátodo) y sufren una aceleración al aplicarles un potencial negativo (100-1000 kV). Los electrones, antes de incidir sobre la muestra en una cámara de vacío, son enfocados mediante una serie de lentes condensadoras, de manera que solo se ilumina el área de la muestra que está siendo examinada. Tras atravesar la muestra una lente objetivo focaliza los electrones en una imagen que, tras pasar a través de otras lentes objetivo será finalmente proyectada sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica. Las imágenes formadas son imágenes en blanco y negro donde las zonas claras representan sitios donde un mayor número de electrones han atravesado la muestra mientras que las oscuras son áreas más densas. A su vez esas imágenes se pueden formar a partir del haz de electrones transmitido que no ha sufrido proceso de dispersión: “imagen en campo claro” (imagen oscura sobre un fondo brillante) o mediante los electrones dispersados: “imagen en campo oscuro” (imagen brillante sobre un fondo oscuro). La primera suele ser la más utilizada.

Con esta técnica tanto si la muestra es amorfa como cristalina es posible obtener información sobre su estructura. Para este último caso incluso es posible obtener un diagrama de difracción a partir de la estructura periódica de planos que existe en dicho cristal, de manera que se generan imágenes de puntos ordenados, respecto de un punto central (electrones transmitidos no desviados), que aportan información sobre orientación y estructura de los cristales presentes.

Las muestras que van a ser estudiadas con este microscopio han de colocarse sobre unas rejillas o anillos circulares perpendiculares al eje óptico y cercanas a foco de la lente objetivo. Deben, además, cumplir con una serie de características como ser lo suficientemente delgadas para que los electrones puedan atravesarlas (1-500 nm), lo que se conoce como “transparencia al electrón” y han de ser capaces de soportar la presión de la cámara de vacío. A menudo

también necesitan de una preparación previa lo que implica someterlas a procesos de deshidratación, *sputtering*, criofijación, seccionamiento, etc.,

Para nuestro estudio se utilizó este tipo de microscopio para obtener imágenes muy detalladas de la morfología de las láminas de grafeno. Se emplearon dos equipos:

- Un *JEOL JEM 1400 Plus* que trabaja a 120 kV y está dotado de una cámara de adquisición de imágenes *ORIOUS*. La resolución que alcanza es 0,38 nm entre puntos y 0,2 nm entre líneas.
- Un *JEOL JEM-2010* que trabaja a 200 kV y está dotado de una cámara de adquisición de imágenes *GATAN ORIOUS SC600*. Está 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*.
- Pevio al análisis se realizó un tratamiento de las muestras: se prepararon dispersiones de los grafenos en isopropanol (IPA) y se les sometió a *sonicación* durante  $\approx 15$  minutos con un *ultrasonificador Hielscher UP200S* de 200W de potencia con una sonda de titanio S7 de 7 mm de diámetro. Después, para su observación, las muestras de grafeno resultantes fueron soportadas sobre una rejilla de 3,05 mm con una película de *Lacey* recubierta de carbono.

### 3.1.3. TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN

#### Difracción de rayos X (DRX)

Este método utiliza los rayos X para interaccionar sobre un material y obtener información cualitativa y cuantitativa sobre sus compuestos cristalinos, basándose en el principio de que cada sustancia de tipo cristalino genera un diagrama de difracción único<sup>8</sup>. El estudio de difracción de rayos X hace posible trabajar con monocristales o con polvo cristalino, obteniéndose en cada caso información diferente. Para el método de difracción de rayos X de polvo (que es el que se ha utilizado en esta investigación) se pueden estudiar especies que no presentan, o no se pueden obtener, en forma de monocristales.

El proceso para analizar una muestra con esta técnica se basa en la dispersión que se produce cuando la radiación electromagnética (rayos X) interacciona con los electrones de la muestra (el haz incide con un determinado ángulo  $\theta$  sobre la superficie). Al darse esa dispersión, que depende de las distancias entre los distintos planos atómicos de la muestra, se crean interferencias entre los rayos dispersados y el resultado final es la difracción, que genera un patrón de intensidades. Esas intensidades, por medio de la *Ley de Bragg* permiten interpretar la ubicación de los átomos en el cristal:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (8)$$

Con  $n$  = número entero,  $\lambda$  = longitud de onda de la radiación incidente,  $d_{hkl}$  = distancia interplanar que corresponde a la familia de planos cristalográficos definida por los índices de Miller  $hkl$  y  $\theta$  = ángulo de dispersión de la radiación electromagnética. Así que el fenómeno de la difracción solo será posible si el espaciado entre las capas de átomos es aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación incidente y si los centros de dispersión están distribuidos en el espacio de una manera regular. Aunque para una muestra la mayoría de los cristales no producen difracción suele darse un número suficientes de cristales con una orientación adecuada para que la intensidad de la difracción sea considerable como para quedar registrada.

El difractograma que resulta para una muestra recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes que se pueden extraer de ese difractograma son la posición de los picos, su intensidad (las intensidades se pueden tomar como alturas o áreas), y el perfil que presentan.

El estudio de difracción de rayos X nos permitió caracterizar por un lado los tipos de grafeno utilizados, evaluar su orden estructural y/o su grado de oxidación, y por otro, los composites de resinas epoxi que los contenían, donde se pudo evaluar el grado de exfoliación del grafeno y su estado de dispersión en la matriz polimérica.

Se utilizó un difractómetro *Rigaku MiniFlex II* equipado con una fuente de radiación *X-Ray Tube*  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda = 0.154$  nm). Las condiciones de uso del difractómetro: aplicación de un voltaje de 30kV e intensidad de corriente de 15 mA. Las condiciones de medida se ajustaron al tipo de muestra:

- Muestras de grafeno: Barrido en el rango  $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  con un tamaño de paso de  $0,005^\circ$  y un tiempo de recogida de  $0,600^\circ/\text{min}$ .
- Muestras de FRs, de composites epoxi con FRs y de composites epoxi con FRs y grafeno: Barrido en el rango  $3^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$  con un tamaño de paso de  $0,020^\circ$  y un tiempo de recogida de  $5^\circ/\text{min}$ .
- Muestras de composites epoxi con grafeno: Barrido en el rango  $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  con un tamaño de paso de  $0,020^\circ$  y un tiempo de recogida de  $4^\circ/\text{min}$ .



Figura 51. Imagen del equipo de DRX.

### 3.1.4. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

#### Espectroscopia RAMAN

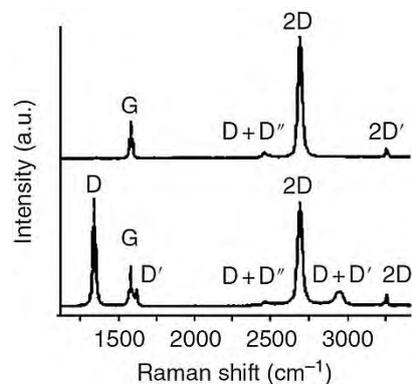
La espectroscopia Raman se basa en el estudio de los fenómenos de dispersión cuando un haz de luz monocromática incide sobre una muestra. Cuando los fotones de ese haz inciden tienen lugar procesos de reflexión, absorción, transmisión y dispersión de los mismos. De los que son dispersados unos lo son de manera elástica (dispersión Rayleigh, misma frecuencia que la de los fotones incidentes,) y otros de manera inelástica (Raman, con diferente frecuencia a la incidente). En estos últimos pueden darse además situaciones en las que la frecuencia a la que se dispersan sea mayor que la frecuencia de los fotones incidentes, lo que supone un proceso de transferencia de energía de la muestra hacia los fotones (dispersión de *Raman anti-Stokes*) o también puede ocurrir que los valores de frecuencia sean inferiores a la de los incidentes, que implica una transferencia de energía de los fotones a la muestra (dispersión de *Raman*

*Stokes*). Los procesos de dispersión tipo Raman no son los dominantes, afectando solo a una cantidad muy pequeña de los electrones dispersados ( $10^{-3}$ ), y de ellos, las transiciones más probables son las de tipo Stokes, de manera que se suele trabajar midiendo el efecto Stokes.

Los equipos que se utilizan poseen un láser que genera el haz e incide sobre la muestra, una vez que se enfoca con un objetivo óptico. Este objetivo recoge a su vez la radiación reflejada y los fotones que han sufrido dispersión. Finalmente esta radiación es descompuesta por un monocromador y se analiza con un fotomultiplicador. Los datos obtenidos quedan registrados por un ordenador y se obtiene el espectro correspondiente, donde se representa la intensidad de la radiación frente al número de onda.

La espectroscopia Raman es muy utilizada en la caracterización de materiales sólidos<sup>2</sup> pues esta radiación dispersada, independiente de la radiación incidente, es característica de cualquier material, ya sea cristalino o amorfo, y depende de la naturaleza química y del estado físico de la muestra. Algunas de las ventajas que ofrece el uso de esta técnica, además de ser bastante rápida y de no causar daños en la muestra, es que posee una gran resolución espacial, pudiendo analizarse áreas muy pequeñas de la superficie, algo útil cuando se quieren ver los elementos que forman parte de los materiales compuestos, y además se pueden analizar zonas que no se encuentran en la superficie (poder de penetración  $\approx 100$  nm).

Para la caracterización de GRM resulta ser una herramienta también muy útil y a menudo ofrece información complementaria a los procesos de difracción de rayos X, puesto que tiene que ver con el grado de ordenamiento del material. En nuestro estudio se utilizó para identificar los distintos tipos de grafeno y para evaluar su calidad estructural, gracias a que los compuestos de grafeno poseen una serie de bandas en el rango  $800-3200\text{ cm}^{-1}$  que son características<sup>14, 15</sup> (Figura 52).



**Figura 52.** Espectro Raman de grafeno (arriba) y grafeno con defectos (abajo) con los picos principales etiquetados como D, G y 2D<sup>15</sup>.

En el grafeno, la estructura electrónica es la base de la interpretación de los espectros Raman. En dichos espectros destacan principalmente los picos o bandas G y 2D (a veces también indicado como G') con unos desplazamientos a  $1580\text{ cm}^{-1}$  y  $2700\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente<sup>16</sup>. La presencia del pico G<sup>17</sup> se debe a un movimiento relativo de electrones en los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ . La banda 2D, es un sobretono de otra banda, la banda D, cuya aparición a  $1360\text{ cm}^{-1}$  es característica de la presencia de defectos y desorden (el pico 2D es activo en Raman sin activación por un defecto), de manera que cuanto menor sea su intensidad menor será la cantidad de defectos de la lámina. Este pico D, atribuido a movimientos radiales de los átomos de carbono dentro del anillo aromático, es de tipo dispersivo, debido a la interacción de fonones y electrones, y en función de la longitud de onda de excitación su posición puede sufrir variaciones entre  $1310\text{ cm}^{-1}$  (Excitación láser rojo) y  $1400\text{ cm}^{-1}$  (excitación por láser ultravioleta)<sup>15</sup>. La banda 2D resulta de gran utilidad porque existe una dependencia entre su forma y posición y el número de láminas presentes en la muestra<sup>18</sup>, de manera que si la muestra posee cierto ordenamiento (apilamientos AB) es posible estimar si se trata de un grafeno *monolayer*, *bilayer* o *fewlayer* de hasta 5 láminas, por encima de 5 algunas investigaciones sostienen que no es posible distinguir de una manera clara un grafeno *fewlayer* de un grafito<sup>18</sup>. Además de estos picos principales, en el espectro también pueden verse, según el tipo de muestra, otros picos como D' a  $1620\text{ cm}^{-1}$ , que aparece como un hombro de la banda G, y el pico 2D' a  $3250\text{ cm}^{-1}$ , sobretono de D' <sup>16</sup>, así como también otros picos,  $2450\text{ cm}^{-1}$  (D+D'') y  $2900\text{ cm}^{-1}$  (D+D'), que son sobretonos correspondientes a procesos de resonancia de fonones de diferentes orígenes.

El equipo se utilizó en nuestro estudio fue un microscopio confocal *Raman Renishaw inVia*, dotado de un láser con longitud de onda de excitación de 532 nm y un detector CCD. También disponía del software *Wire* para el registro y tratamiento de datos.

Dependiendo de la muestra algunas condiciones variaron ligeramente pero de manera general:

- Potencia de láser utilizada: 10%, con un tiempo de exposición de 10s.
- Anchura de la rendija: 65  $\mu\text{m}$ .
- Objetivo utilizado: x20 aumentos.
- Los espectros: se realizaron con 2 acumulaciones de 10s, en el intervalo  $1100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ .

Para alguna de las medidas las muestras se dispusieron en un portaobjetos, dispersas en una pequeña cantidad de isopropanol, mientras que otras fueron observadas directamente a partir de una pastilla de la propia muestra de grafeno.



Figura 53. Imagen del equipo de Raman.

### **Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR)**

La espectroscopia de infrarrojos (IR) se basa en el estudio del espectro de absorción o de reflexión de sustancias tanto cristalinas como amorfas en el rango IR del espectro electromagnético ( $12800$  y  $10\text{ cm}^{-1}$ ). Se fundamenta en los procesos de excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces de los átomos cuando son irradiados por un haz de radiación infrarroja. Esto permite identificar a las moléculas presentes gracias a que los enlaces de cada una de ellas absorberán radiación de una o varias longitudes onda específicas. En el caso de muestras sólidas y líquidas, sólo se tienen en cuenta los cambios de tipo vibracional, lo que facilita la caracterización de los grupos funcionales principales de la estructura molecular del compuesto.

Para que se de absorción en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo así el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos<sup>8</sup>. Los espectros resultantes, en los que se representa la transmitancia (o la absorbancia) en función del número de onda, presentan una serie de bandas cuyo número dependerá del número de átomos y de la simetría de las

moléculas mientras que su intensidad y posición quedarán determinadas por la naturaleza química de la muestra.

La espectroscopia de IR con transformada de Fourier (FT-IR) presenta como característica que se sirve de una función matemática para el tratamiento de datos, lo que permite obtener unos perfiles espectrales de forma más rápida y fiable. Para nuestro estudio espectroscópico de FTIR se empleó la técnica por reflexión total atenuada o ATR (*Attenuated total reflectance*) como método de medida. Esta técnica esta basad en los procesos de reflexión y atenuación que experimenta el haz de radiación cuando incide sobre la muestra y penetra cierta distancia sobre ella. El equipo que se utiliza posee un material cristalino transparente de alto índice de refracción sobre el que se coloca la muestra y donde la radiación experimentara múltiples reflexiones internas antes de pasar a un detector. En cada una de esas reflexiones tienen lugar procesos de absorción y de atenuación. Una de las principales ventajas que presenta esta técnica es que se pueden obtener fácilmente los espectros de muestras muy diversas (polvos, suspensiones, fibras, tejidos, etc.) de una manera casi directa, con una mínima preparación.

Esta técnica se utilizó para caracterizar los composites epoxi que contenían GRMs y para caracterizar y evaluar el grado de reducción de los GRMs, gracias a la presencia de una serie de bandas características y a su intensidad<sup>19,20,21</sup>.

El equipo empleado fue un espectrofotómetro de Infrarrojos por Transformada de Fourier-UATR *Perkin Elmer Spectrum Two*, que emplea una fuente MIR (8000-30  $\text{cm}^{-1}$ ). Posee un sistema óptico de divisores de haz de bromuro de potasio (KBr) (7800-400  $\text{cm}^{-1}$ ), un cristal de diamante, responsable de la reflexión de la radiación, y un detector de tantalato de litio ( $\text{LiTaO}_3$ ). Empleando este equipo se trabajó bajo unas condiciones:

- Método de medida: Reflexión.
- Nº de barridos: 4.
- Resolución ( $\text{cm}^{-1}$ ): 4.
- Rango de barrido ( $\text{cm}^{-1}$ ): 4000-450.

### **Espectroscopia de absorción Ultravioleta-visible (UV-VIS)**

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la absorbancia (Abs), o transmitancia (T), de una muestra cuando incide una radiación en el rango electromagnético visible-ultravioleta. El estudio de la energía de la radicación absorbida permite caracterizar los

constituyentes que forman parte de una muestra, pues los niveles electrónicos de energía sobre los que inciden los fotones de la radiación son característicos de cada especie. Para que se dé un proceso de absorción es necesario que la energía de los fotones incidentes coincida con la diferencia de energía entre dos de los estados discretos de energía de la muestra<sup>8</sup>. Las bandas de absorción poseen una energía asociada fruto de la contribución de la energía excitación electrónica, de la energía vibracional, y de excitaciones rotacionales. En el caso de disoluciones o muestras líquidas debido a los procesos de solvatación e interacción con otras moléculas se pierden las dos últimas contribuciones, y el resultado son unas bandas anchas centradas en las frecuencias correspondientes a las transiciones electrónicas<sup>2,8</sup>.

En nuestro estudio se utilizó la espectroscopia de absorción UV-Vis para analizar cualitativamente y cuantitativamente el grafeno que contenían las suspensiones preparadas con diversos disolventes. La concentración de un analito absorbente normalmente se relaciona linealmente con la absorbancia a través de la ecuación de Lambert-Beer:

$$Abs = -\log \left( \frac{I_s}{I_0} \right) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (9)$$

Donde  $I_0$  = intensidad de la radiación incidente,  $I_s$  = intensidad de radiación transmitida,  $\epsilon$  = coeficiente de extinción o absortividad molar ( $mol \cdot l^{-1}$ ),  $l$  = camino óptico de la cubeta, que suele ser de 1 cm, y  $c$  = concentración de la disolución de analito ( $mol \cdot l^{-1}$ ). La presencia de grafeno o de sus formas oxidadas o reducidas se puede determinar gracias a que al poseer sistemas aromáticos éstos son susceptibles de ser detectados. Los espectros de absorción frente a la longitud de onda para estos sistemas presentan unas bandas características que pueden sufrir desplazamiento batocrómico, según el grado de reducción del compuesto<sup>22</sup>.

Los equipos que se emplean para la medida de la radiación absorbida (o transmitida) son espectrofotómetros, donde una fuente de luz es focalizada sobre la muestra, a través de un sistema óptico que selecciona una determinada longitud de onda. La muestra que se dispone en la cubeta de paso óptico recibe la radiación y un sistema óptico recibe la radiación transmitida, que es a su vez focalizada y seleccionada una longitud de onda para finalmente pasar a un detector que registra la señal.

En este estudio se utilizó un espectrofotómetro *SHIMADZU-UV2450*, de doble haz, barriendo un rango de longitudes de onda de 250-800 nm y empleando cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

- Se hizo una dilución previa de las dispersiones para su medida y después se obtuvieron los valores de absorbancia correspondientes.



Figura 54. Imagen del espectrofotómetro UV-Vis.

### 3.1.5. ÁREA SUPERFICIAL

#### **Área superficial específica: Adsorción física de gases por el Método BET**

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller<sup>23</sup>, se basa en los procesos de adsorción y desorción física de una gas inerte, como  $N_2$ , (adsorbato) a baja temperatura sobre una superficie de un sólido o de un líquido (adsorbente). Como resultado de los procesos de adsorción se crea una capa de moléculas, que resultan adheridas sobre dicha superficie. Este método se asienta en las teorías desarrolladas por Langmuir pero extendido a los procesos de formación de multicapas.

Los fenómenos de adsorción pueden explicarse a través de los mecanismos de quimisorción, que implica la formación de enlaces químicos entre el sustrato y el adsorbato, y de fisisorción, donde surgen fuerzas de atracción de Van de Waals entre ellos, precisamente es éste último en el que se basa la metodología BET. La cantidad de gas adsorbido por una muestra va a depender no solo de la superficie expuesta sino también de factores como la temperatura, la

presión del gas o la fuerza de interacción entre el gas y el sólido. Esto permite establecer una relación lineal entre las moléculas adsorbidas y la presión, a un valor constante de temperatura, mediante una isoterma de adsorción<sup>24</sup>:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (10)$$

Donde  $V$  = volumen de gas adsorbido (a una  $P = 760$  mm Hg y una  $T = 273,15$  K),  $P$  = presión parcial del adsorbato,  $P_0$  = presión de saturación del gas,  $V_m$  = volumen de gas necesario para formar una monocapa y  $C$  = constante, que relacionada el calor de adsorción de la monocapa y el calor de licuefacción del adsorbato. Aunque existen modelos más precisos basados en modificaciones de esta ecuación, en principio estas isotermas permiten determinar, además del volumen de gas adsorbido, el área superficial del sólido y el tamaño y distribución de los poros de la superficie de la muestra. El cálculo del área superficial<sup>25</sup>, una vez conocidos los valores de  $V_m$  y de  $C$ , viene dado por la expresión

$$S = \frac{V_m \cdot A_m \cdot N}{M} \quad (11)$$

Donde  $M$  = peso molecular del adsorbato,  $N$  = número de Avogadro, y  $A_m$  = área ocupada por cada molécula de  $N_2$  adsorbida ( $0,162 \text{ nm}^2$ ).

En la práctica, para la determinar una cantidad detectable de gas adsorbido sobre un sólido, una muestra, previamente pesada y desgasificada a alta temperatura, se dispone en una celda del analizador donde se enfría con un gas inerte, como el  $N_2$  líquido ( $77$  K), y se mantiene a temperatura constante. Bajo esas condiciones se suministra sobre la muestra una cantidad conocida de adsorbato. Para que se dé la adsorción se crean unas condiciones de baja presión, mediante procesos de vacío, que alcanzarán finalmente un valor de presión de saturación, en el que cualquier aumento adicional de presión ya no produce más adsorción. Ya formadas las capas de adsorción, la muestra se retira y se calienta para liberar el gas adsorbido y cuantificarlo. Unos sistemas basados en transductores de presión muy precisos monitorizan

durante todo el proceso de adsorción los cambios de presión que se han producido y permiten el cálculo de los volúmenes de gas.

Para nuestro estudio se determinaron las superficies específicas de los grafenos utilizados por el método BET, aplicado a las isothermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196$  °C. Se aplicó el método volumétrico, con el que se determinó  $V_m$ , la cantidad de  $N_2$  adsorbida (ml) por cada gramo de muestra, necesaria para la formación de una monocapa continua y finalmente se determinó el valor del área específica siguiendo la Ecuación 5.

El equipo utilizado fue un *QUADRASORB SI*, que posee cuatro estaciones de análisis independientes y permite analizar superficies y tamaños de poros. Las condiciones de trabajo empleadas:

- Muestras de grafeno: 7-10 mg,
- Desgasificación previa al análisis: calentamiento a vacío  $250$  °C, 8 horas.
- Adsorbato:  $N_2$ , temperatura:  $77,5$  K.

### **3.1.6. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES**

#### **Caracterización eléctrica: medidas de impedancia y resistencia por excitación**

La impedancia eléctrica  $Z$  (*Ohm*) se define como la oposición que presenta un determinado material al paso de una corriente a través de él, y este es el concepto en el que se asienta la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), donde mediante medidas electroquímicas se pueden caracterizar la microestructura de un material y sus propiedades eléctricas. Esta técnica, que permite también establecer una relación a nivel teórico con las propiedades dieléctricas, se basa en el estudio de la respuesta eléctrica que se genera (corriente o tensión) en un determinado medio material, cuando se aplica un estímulo eléctrico senoidal (intensidad o corriente) a diferentes frecuencias<sup>26</sup>. Como resultado se obtiene un valor de impedancia para cada frecuencia, esa respuesta eléctrica generada varía en función de diversos factores como las cargas presentes, la microestructura del material, su geometría, etc.

Si se considera un circuito de corriente alterna (CA), en los que las ondas electromagnéticas suelen aparecer caracterizadas como fasores según su módulo y fase, la impedancia eléctrica

Z se representa como el cociente entre un fasor tensión  $V$  y un fasor intensidad de corriente  $I$  (“Ley de Ohm generalizada”):

$$Z = \frac{V}{I} \quad (12)$$

A su vez se admite una representación de tipo binómica para la impedancia como un valor complejo, suma de una parte real ( $Z'$ ) y otra parte imaginaria ( $-Z''$ ), donde la parte real se corresponde con los componentes resistivos de la muestra y la parte imaginaria se relaciona con los componentes reactivos. Las formas habituales de representación:

- **Diagrama de Nyquist:** es una representación de los valores de la impedancia de la parte imaginaria frente a los valores de la impedancia de la parte real. Su representación suele ser un semicírculo cuyo diámetro representa  $R_p$ , valor de la resistencia de polarización (resistencia a la transferencia de carga).
- **Diagrama de Bode:** donde quedan representados el módulo de una función de transferencia sinusoidal (el valor absoluto de la impedancia) y el ángulo de fase  $\theta$  (los cambios de fase). Ambos son representaciones en función de la frecuencia en escala logarítmica ( $\text{Log}(Z)$  y fase  $\theta$  vs.  $\log(f)$ ).

Conocido el valor de la resistencia del material ( $R_p$ ) se puede definir la conductividad eléctrica a través de los valores de resistividad eléctrica  $\rho$  (Ohm·m). En un material la conductividad eléctrica  $\sigma$  ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) es una propiedad que determina su capacidad para permitir la circulación de corriente eléctrica, y depende de la estructura atómica y molecular del propio material así como de otros factores como la temperatura. En general las propiedades eléctricas quedan definidas por los tipos de enlaces que conforman la estructura del material, de manera que en el caso de los compuestos poliméricos los enlaces que forman las cadenas poliméricas son enlaces de tipo covalente que contienen muy pocos electrones libres que puedan transportar la corriente a través del material, por ello estos materiales son considerados como dieléctricos. Para este tipo de materiales, de escasa o nula conductividad, a menudo se hace referencia al término de resistividad, en vez de hablar de conductividad. Esta propiedad intrínseca del material puede representarse como:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (13)$$

Donde  $R$  = resistencia eléctrica total que ofrece la muestra al movimiento de la corriente eléctrica (valor de la medida),  $A$  = área del electrodo (sección del material) y  $l$  = longitud entre los electrodos (espesor de la probeta). De aquí la relación que existe con la conductividad eléctrica es:

$$\rho = \frac{l}{\sigma A} \quad (14)$$

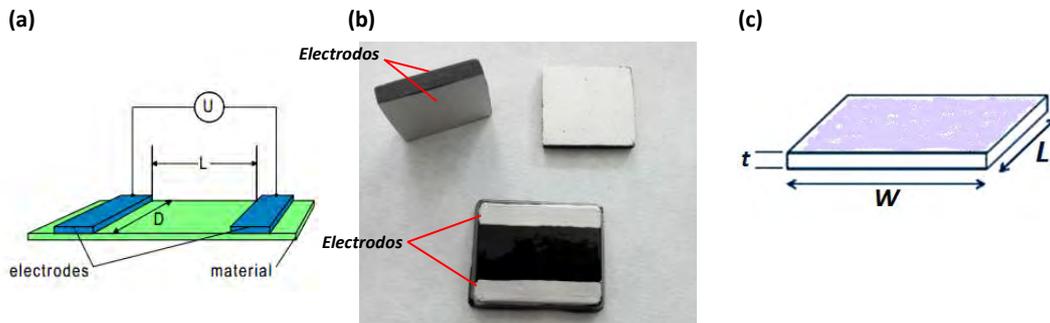
Para este trabajo se determinaron las conductividades, a través de medidas de resistividad e impedancia, para determinar los mecanismos de conductividad y de relajación de los nanocomposites y estudiar la influencia que puede tener el contenido de la matriz cuando hay compuestos de una elevada conductividad eléctrica como el grafeno. Se evaluaron los efectos sobre la conductividad eléctrica de la incorporación de diferentes porcentajes de grafeno, y a su vez como la presencia de otras especies presentes en la matriz polimérica (FRs) podrían influir en los resultados de conductividad.

Para realizar el análisis se utilizó un analizador de respuesta de frecuencia o *FRA* (*Frequency Response Analyser*) que constaba de un potenciostato /galvanostato *AUTOLAB PGSTAT302N* con un amplificador electrométrico diferencial (*DEA*) *PGSTAT12/30/30* (Figura 55). La impedancia se midió en un rango de 1 MHz-1 Hz y, a partir de los correspondientes diagramas de Nyquist y Bode, se calcularon los valores de la Resistencia Superficial (Ohm/sq) y la Conductividad Volumétrica (S/m) de los composites.



Figura 55. Imagen del equipo *AUTOLAB* Potenciostato-Galvanostato.

- Las medidas se realizaron sobre las probetas (Figura 56) de los composites con forma cuadrada o rectangular, de un espesor de 3-6 mm y caras plano-paralelas. Para los electrodos se utilizó pintura de plata (pintura de plata para reducir la resistencia de contacto).



**Figura 56.** Esquemas (a) y (c) e imagen (b) de las probetas sobre las que se dispusieron los electrodos para realizar las medidas de resistencia superficial y conductividad eléctrica volumétrica.

- Para determinar la resistencia superficial (Ohm/sq), según esquema de Figura 56 a, se utilizó la ecuación:

$$\rho_s = R \frac{D}{L} \tag{15}$$

- Para determinar la *conductividad volumétrica* (S/m), basándonos en la Ecuación 14, se utilizó la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{t}{R \cdot A} = \frac{t}{R \cdot L \cdot W} \tag{16}$$

Para aquellas muestras cuyos valores de resistividad no hicieron posible las medidas de impedancia, porque estaban fuera del rango de medida de *AUTOLAB*, se utilizó un medidor de resistencia *Metriso B530*, que a través de excitación con 10, 100 o 500 V permitió obtener los valores de resistencia del material.

### **Medidas de conductividad térmica**

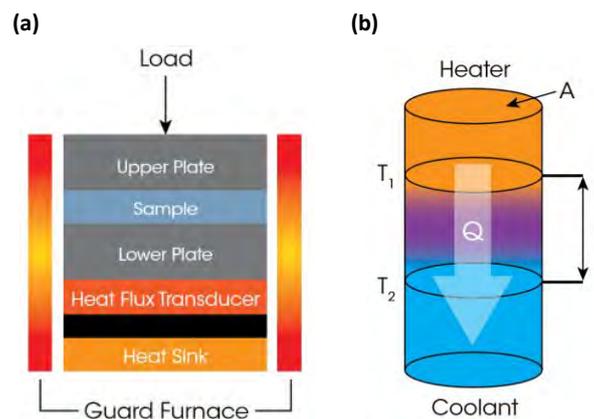
En un material la transferencia de calor puede tener lugar a través de varios mecanismos: conducción, convección y radiación. En el caso de materiales sólidos la transferencia de calor depende principalmente de los mecanismos de conducción. Dicha conducción de calor se basa en la transferencia de energía térmica a nivel molecular, y es debida a la combinación de las vibraciones de las moléculas en la red, a sus colisiones durante su movimiento al azar (en fluidos) y a los procesos de transferencia de energía por electrones libres. La capacidad de conducción de calor de un material se expresa a través de la conductividad térmica, que es una propiedad intrínseca del material, es decir, representa la facilidad con la que el calor puede propagarse al pasar de unas moléculas a otras<sup>27</sup>. Los cálculos para la determinación de la conductividad termica  $k$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), basados en la ley de Fourier (Ecuación 17), permiten determinar la cantidad de calor  $Q$  (W) que pasa a través de un corte transversal  $A$  ( $\text{m}^2$ ) de un determinado material, causando una diferencia de temperatura  $\Delta T$  (K) sobre una distancia  $\Delta L$  (m):

$$k = \frac{Q/A}{\Delta T/\Delta L} \quad (17)$$

Existen varias técnicas experimentales que permiten medir la conductividad térmica, y se agrupan en dos categorías los métodos de estado estacionario, basados principalmente en la ley de Fourier, y los métodos transitorios. Los métodos de estado estacionario se basan en la medida del flujo de calor necesario para mantener una diferencia de temperatura, constante en el tiempo, entre dos superficies de una muestra sólida. Por ello, como se ha mencionado antes, la conductividad térmica se calcula como una función del flujo de calor, el gradiente de temperatura, y la geometría de la muestra. Hay varios métodos de estado estacionario que pueden aplicarse en sólidos, entre ellos el método de flujo de calor *protegido*, (utilizado en nuestro estudio). Este método integra la norma ASTM E1530, que es una prueba estándar para evaluar la resistencia a la transmisión térmica de materiales. Dicho método está diseñado para medir y comparar tanto las propiedades térmicas de un material bajo unas condiciones controladas como su capacidad para mantener los niveles que sean requeridos de conductancia térmica.

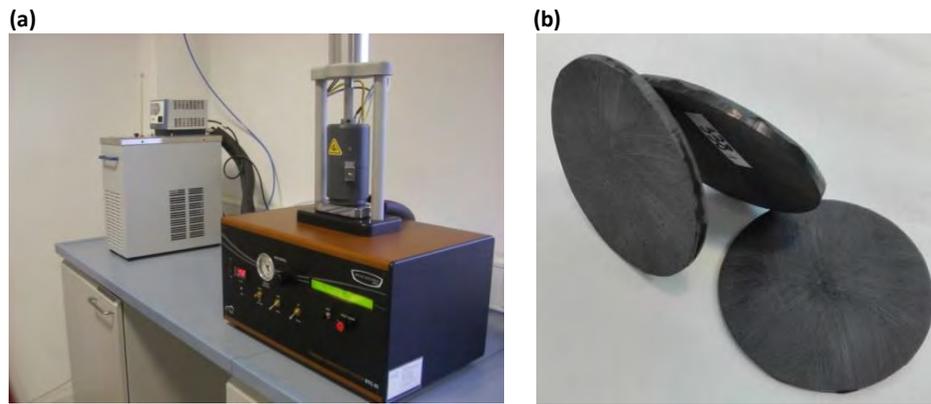
En este trabajo, se empleó el método de flujo de calor protegido para evaluar la conductividad térmica de los composites de resinas epoxi con grafeno (Figura 57). Para ello se utilizó un

medidor de conductividad térmica lineal con dos bloques cilíndricos, compuestos por dos superficies metálicas pulidas, una correspondiente al foco caliente (parte superior) que está a una temperatura de  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la otra al foco frío (parte inferior) que se encuentra a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. La superficie superior se calienta mediante una fuente de calor eléctrica regulable y la inferior es parte de un transductor de flujo de calor calibrado, que se une a un dissipador de calor refrigerado por líquido. La muestra se dispone entre ambos focos y para disminuir la resistencia por contacto además de ser impregnada superficialmente con una pasta polimérica conductora la muestra es sometida a una carga de compresión de  $40\text{ psi}$  ( $0,28\text{ MPa}$ ). El calor fluye desde el disco caliente a través de la muestra y del calorímetro de referencia, hasta llegar al dissipador de calor. Esto genera un gradiente térmico en la muestra que es registrado, junto con el flujo de calor, mediante sensores que se localizan en las superficies metálicas de ambas caras de la muestra. Conocidos estos datos, y el espesor y área de la muestra (que se determinan por medida con un calibre), con ayuda de un *software*, se puede obtener el valor de la conductividad térmica, con su correspondiente graficación.



**Figura 57.** Esquema del sistema de medida de conductividad térmica según el método de flujo de calor protegido (a), y representación del flujo de calor a través de una sección de material de área  $A$  (b).

El dispositivo utilizado (Figura 58) fue un analizador de conductividad Térmica TA Instruments DTC-25, que permite evaluar la resistencia a la transmisión térmica de un material sólido o líquido. Este equipo funciona desde  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  para pruebas subambiente y posee un compartimiento hermético que hace que la muestra se mantenga relativamente exenta de humedad con una purga de aire seco. Su rango de resistencia térmica es de  $0,0004$  a  $0,012\text{ m}^2\text{ K/W}$  y se pueden determinar conductividades térmicas en un rango de  $0,1$  a  $20\text{ W/m}\cdot\text{K}$ .



**Figura 58.** Imagen del equipo de medida de conductividad térmica (a) y probetas caracterizadas (b).

- Las muestras analizadas se hicieron de forma circular (Figura 58) con caras plano paralelas, de un diámetro de 50 mm y con un espesor no mayor de 35 mm.

#### **Caracterización de resistencia al fuego: Ensayo UL94 V**

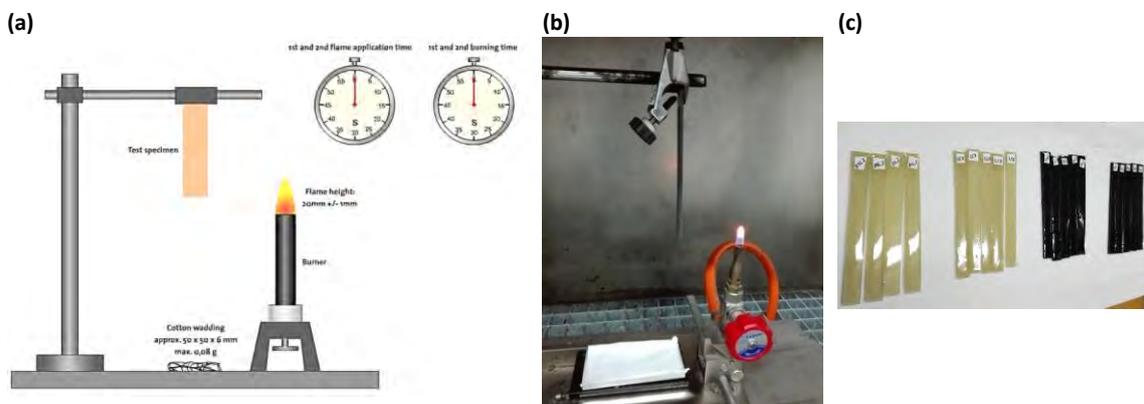
Como ya se comentó este test forma parte de una serie de ensayos aprobados por *Underwriters Laboratories*<sup>28</sup> que permiten evaluar la capacidad de inflamación de materiales poliméricos que están destinados a formar parte de dispositivos y aparatos. Este ensayo permite determinar la capacidad de ignición y la propagación de llama de muestras que se disponen verticalmente y que están expuestas a una llama pequeña.

El equipo necesario para realizar el ensayo (Figura 59) requiere de un soporte vertical, donde se sujeta la muestra por el extremo superior, una pequeña fuente de calor, que normalmente es un mechero Bunsen (alimentado con propano) que ha de colocarse a una distancia de 10 mm respecto de la parte inferior de la probeta y cuya llama debe tener 20 mm de altura y una potencia de 50 W. A 300 mm bajo la probeta se coloca un algodón que servirá como indicador en caso de que haya goteo de material combustible. Todo este conjunto de elementos se dispone en el interior de una cabina sobre la que sitúa un sistema de extracción de aire helicocentrífugo en línea, cuyo caudal y presión están regulados por la norma.

Las muestras que van ser evaluadas deben cumplir con unas dimensiones de longitud:  $125 \pm 5$  mm y anchura  $13 \pm 0,5$  mm. El espesor puede variar, aunque se suele trabajar con valores de 0,7 mm; 1,5 mm o 3,0 mm. Para realizar el ensayo se evalúan sets de 10 probetas de una misma composición, el procedimiento a seguir es el siguiente:

1. 5 probetas son sometidas a un proceso de acondicionamiento previo de 23 °C y un 50% humedad relativa, durante 48 horas; Otras 5 probetas del mismo set son sometidos al test bajo un proceso de acondicionamiento previo de 7 días a 70 °C.
2. Cada espécimen se dispone verticalmente (como se ha descrito antes).
3. Se realiza una primera aplicación de llama sobre la probeta durante 10 s, manteniendo constante la distancia entre el mechero y dicha probeta, y después se retira la llama, anotando el tiempo  $t_1$  que transcurre una vez hecho esto y que sería el tiempo que necesitaría el espécimen para auto-extinguirse.
4. Si la auto-extinción ocurre en menos de 30 s se realiza una segunda aplicación de la llama durante otros 10 s y se anota  $t_2$  (como en el caso anterior) y, además, un valor  $t_3$ , tiempo de incandescencia (si la hubiera) tras retirar la llama.
5. Si durante el proceso ocurre goteo de material combustible se anota.

El comportamiento de las probetas se clasifica, de acuerdo con los tiempos obtenidos, dentro de las categorías de: V0, V1 o V2, siendo V0 el valor más óptimo. En Tabla 1 se recoge un resumen de la clasificación de las probetas según el resultado del ensayo:



**Figura 59.** Esquema del montaje experimental (a) e imágenes del sistema utilizado (b) y de las probetas (c) para el test UL94 V.

- Se aplicó este test para determinar las propiedades de resistencia al fuego de los nanocomposites:
  - De resina epoxi con FRs.
  - De resina epoxi con grafeno.
  - De resina epoxi con FRs y grafeno.

- Se prepararon set de 10 probetas para cada muestra. Todas las probetas cumplían con las dimensiones: Longitud:  $125 \pm 5$  mm, anchura  $13,0 \pm 0,5$  mm y espesor medio de 3 mm.

**Tabla 1.** Clasificación de las probetas según ensayo UL 94 V

		V0	V1	V2
<b>UL94 V</b>	Tiempo necesario para la extinción de cada probeta tras la aplicación de la llama: $t_1 + t_2$ (s)	$\leq 10$	$\leq 30$	$\leq 30$
	Tiempo total para extinguir 5 probetas (10 aplicaciones de llama): $t_1 + t_2$ (s)	$\leq 50$	$\leq 250$	$\leq 250$
	Tiempo necesario para la extinción y tiempo de incandescencia, de cada probeta, después de la segunda aplicación de la llama: $t_2 + t_3$ (s)	$\leq 30$	$\leq 60$	$\leq 60$
	Goteo de material combustible	No	No	Si
	Probetas completamente quemadas	No	No	No

## 3.2. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.2.1. MATERIALES DE PARTIDA

Para este trabajo de investigación se han estudiado las características y el comportamiento de diferentes nanocomposites de resina epoxi, preparados a partir de cuatro matrices epoxi diferentes, cuatro tipos de grafenos y tres aditivos retardantes de llama encapsulados. También se prepararon dispersiones en varios disolventes con un óxido de grafeno altamente reducido. Las matrices de resina epoxi utilizadas fueron *Resoltech*<sup>®</sup> 1020T, *Resoltech*<sup>®</sup> 1050, *Resoltech*<sup>®</sup> 1800, y *Robnor*<sup>®</sup> RX771C/NC. Los grafenos estudiados fueron: *OX-GIC-1*, *RGO-1*, *LPE-1*, *LPE-2* y *LPE-3*. Los retardantes de llama (FRs) escogidos para los nanocomposites fueron: CFR1, CFR2 y CFR6. En las siguientes secciones se detallan las características de todos estos materiales.

#### 3.2.1.1. Matriz polimérica

Las resinas epoxi utilizadas para este trabajo fueron:

- El prepolímero epoxi *Robnor*<sup>®</sup> RX771C/NC (*Robnor Resins*) es una mezcla líquida incolora, de baja densidad, compuesta principalmente (80-90% concentración) por diglicidil éter de bisfenol A o DGEBA (de peso molecular promedio < 700), que es el producto de reacción de los compuestos 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (Bisfenol A) y 1-cloro-2,3-epoxipropano (Epiclorhidrina); y por 2-etilhexilglicidil éter (10-20% concentración) (Figura 60). El agente de curado utilizado fue *HY1300GB* (*Robnor Resins*), compuesto mayoritariamente por polioxipropilentríamina (72-80%) y trietilentetramina (12-20%) (Figura 61).

Este sistema epoxi posee una relación de mezcla de 100:33 en peso, con un tiempo de gel de 60 minutos (con el endurecedor utilizado en este trabajo) y un ciclo óptimo de curado a temperatura ambiente (20-25 °C) de 48 horas. Sus propiedades más importantes se recogen en la Tabla 2.

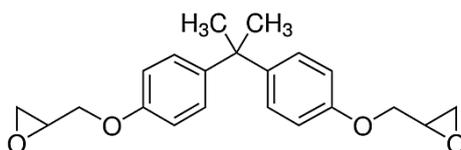


Figura 60. Estructura química de diglicidil éter de bisfenol A o DGEBA.

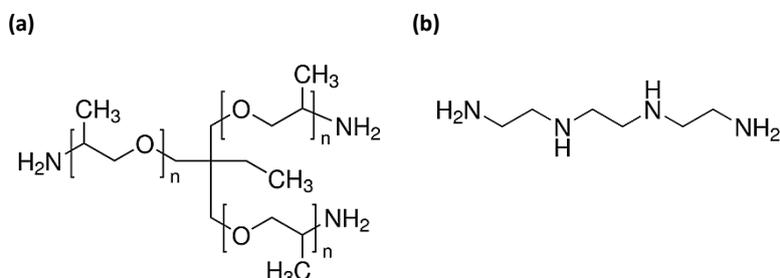


Figura 61. Estructura química de los principales compuestos del agente de curado HY1300GB: a) polioxipropilentríamina y b) trietilentetramina.

Tabla 2. Propiedades físicas y mecánicas de la resina Robnor®RX771C/NC y el endurecedor HY1300GB.

Viscosidad de la mezcla (mPa)	600
Densidad de la mezcla (g·cm <sup>-3</sup> )	1,12
Resistencia a la flexión (MPa)	90
Módulo de flexión (MPa)	3300
Pico exotérmico (°C) (150g a 25°C)	90
Contracción (% en volumen)	0,6
Conductividad térmica (W·m <sup>-1</sup> ·k <sup>-1</sup> )	0,21
Rango de temperatura operativo (°C)	-40 a +50
Fuerza eléctrica (kW·mm <sup>-1</sup> )	12-14
Resistividad volumétrica (Ohm·cm)	1.3·10 <sup>13</sup>
Dureza Shore D	84
Temperatura de deformación (°C)	60
Coefficiente de expansión (ppm/°C)	65-75
Permitividad (50 Hz)	3,8
Absorción de agua (mg)	15-25
Elongación de rotura (%)	3-5

- La resina epoxi *Resoltech® 1020T (CASTRO COMPOSITES)* es un sistema epoxi que puede utilizarse como elemento adhesivo y para realizar recubrimientos y laminaciones sobre diferentes materiales. Se trata de una mezcla líquida, de baja viscosidad, compuesta mayoritariamente por la mezcla de los prepolímeros DGEBA (40-80%) y por diglicidil éter de bisfenol F (DGEBF) (10-40%), que es producto de reacción de bisfenol F y epiclorhidrina (Figura 62). El agente de curado utilizado fue *Resoltech® 1026 (CASTRO COMPOSITES)*, compuesto en su mayoría por

poli(propilenglicol)bis(2-aminopropil)éter (40-70%), 1-(2-Aminoetil)piperazina (10-40%) y nonilfenol (10-40%) (Figura 63).

La relación de la mezcla es de 100 : 30 en peso, con un tiempo de gel de 60 minutos y un tiempo óptimo de curado a temperatura ambiente (22 °C) de 16 horas. Sus propiedades más importantes se recogen en Tabla 3.

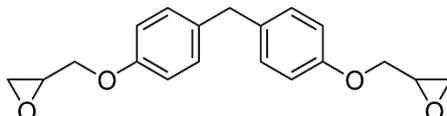


Figura 62. Estructura química de diglicidil éter de bisfenol F o DGEBF.

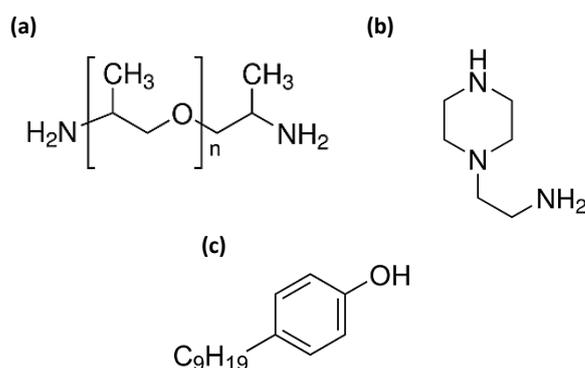


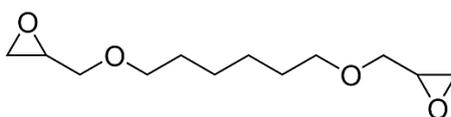
Figura 63. Estructura química de los principales compuestos del agente de curado Resoltech® 1026: Poli(propilenglicol)bis(2-aminopropil)éter (a), 1-(2-Aminoetil)piperazina (b) y nonilfenol (c).

Tabla 3. Propiedades físicas y mecánicas de la resina Resoltech®1020T y el endurecedor Resoltech®1026.

Viscosidad de la mezcla (mPa)	200-350
Densidad de la mezcla (g·cm <sup>-3</sup> )	1,10
Resistencia a la tracción (MPa)	65
Resistencia a la flexión (MPa)	90
Módulo de flexión (MPa)	3400
Módulo de tracción (MPa)	3200
Resistencia al impacto (KJ·m <sup>-2</sup> )	30
T <sub>g</sub> máxima (°C)	70
Elongación de rotura (%)	10

- La resina *Resoltech*<sup>®</sup> 1050 (*CASTRO COMPOSITES*) forma parte de un sistema epoxi muy utilizado en la fabricación de piezas estructurales ligeras de altas prestaciones mecánicas. Sus compuestos mayoritarios son los prepolímeros DGEBF (50-80%) y DGEBA (10-40%), y además el compuesto 1,6 hexanodioldiglicidileter (Figura 64). El agente de curado que se utilizó en este sistema fue *Resoltech*<sup>®</sup> 1056 (*CASTRO COMPOSITES*), compuesto principalmente por las sustancias poli(propilenglicol)bis(2-aminopropil)éter (40-80%), 1-(2-Aminoetil)piperazina (10-40%) y nonilfenol (10-40%) (Figura 63).

La relación óptima para la mezcla es 100:35 en peso, con un tiempo de gel de 37 minutos y un tiempo óptimo de curado a temperatura ambiente (22 °C) de 16 horas. Sus propiedades más importantes se recogen en Tabla 4.



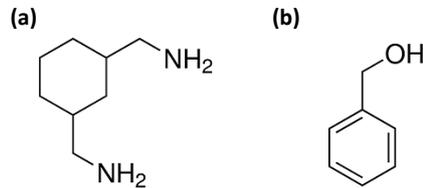
**Figura 64.** Estructura química de 1,6 hexanodioldiglicidiléter.

**Tabla 4.** Propiedades físicas y mecánicas de la resina *Resoltech*<sup>®</sup>1050 y el endurecedor *Resoltech*<sup>®</sup>1056.

Viscosidad de la mezcla (mPa)	300-400
Densidad de la mezcla (g·cm <sup>-3</sup> )	1,10
Resistencia a la tracción (MPa)	60
Resistencia a la flexión (MPa)	100
Módulo de flexión (MPa)	3200
Módulo de tracción (MPa)	3300
Dureza Shore D	89
Tg máxima (°C)	66,7
Elongación de rotura (%)	5

- La resina *Resoltech*<sup>®</sup> 1800 (*CASTRO COMPOSITES*) es un sistema epoxi dotado de una viscosidad baja y constante y una excelente capacidad de entrecruzamiento muy adecuado para ser utilizado en procesos de inyección e infusión y para fabricar moldes y piezas. Sus principales compuestos son los prepolímeros DGEBF (40-80%) y DGEBA (10-50%), y además el compuesto 1,6 hexanodioldiglicidileter (10-50%). Como agente

de curado se empleó *Resoltech*<sup>®</sup> 1808 (CASTRO COMPOSITES) compuesta por 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (20-60%), alcohol bencílico (20-60%), y 1-(2-Aminoetil)piperazina (10-30%).



**Figura 65.** Estructura química de algunos de los compuestos presentes en el agente de curado *Resoltech*<sup>®</sup> 1808: a) 1,3-bis(aminometil)ciclohexano y b) alcohol bencílico.

La relación en peso para la mezcla es 100:17, con un tiempo de gel de 50 minutos y un tiempo óptimo de curado de 24 horas a temperatura ambiente (22 °C) y un proceso de post-curado de 15 horas a 60 °C. Sus propiedades más importantes se recogen en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Propiedades físicas y mecánicas de la resina *Resoltech*<sup>®</sup>1800 y el endurecedor *Resoltech*<sup>®</sup>1808.

Viscosidad de la mezcla (mPa)	180
Densidad de la mezcla (g·cm <sup>-3</sup> )	1,11
Pico exotérmico (°C) (a 22°C)	>230
Resistencia a la tracción (MPa)	59
Resistencia a la flexión (MPa)	102
Módulo de flexión (MPa)	2800
Dureza Shore D	78
Tg máxima (°C)	83
Elongación de rotura (%)	6,6
Absorción de agua (%)	<0,17

### 3.2.1.2. Cargas

#### Materiales derivados de grafeno (GRMs)

Los GRMs fueron preparados y suministrados por *Avanzare Innovación Tecnológica*. El código que identifica a cada uno de ellos se recoge a continuación:

<b>RGO-1</b>	Óxido de grafeno <i>fewlayer</i> altamente reducido.
<b>OX-GIC-1</b>	Grafeno <i>multilayer</i> (espesor < 3nm) obtenido a partir de procesos de intercalación.
<b>LPE-1</b>	<i>Nanoplatelets</i> de grafito ( <i>multilayer</i> , n = 8) obtenido de procesos de exfoliación en medio líquido.
<b>LPE-2</b>	<i>Nanoplatelets</i> de grafito ( <i>multilayer</i> , n = 6) obtenido de procesos de exfoliación en medio líquido, de menor tamaño lateral que LPE-1.

#### Caracterización

##### **RGO-1**

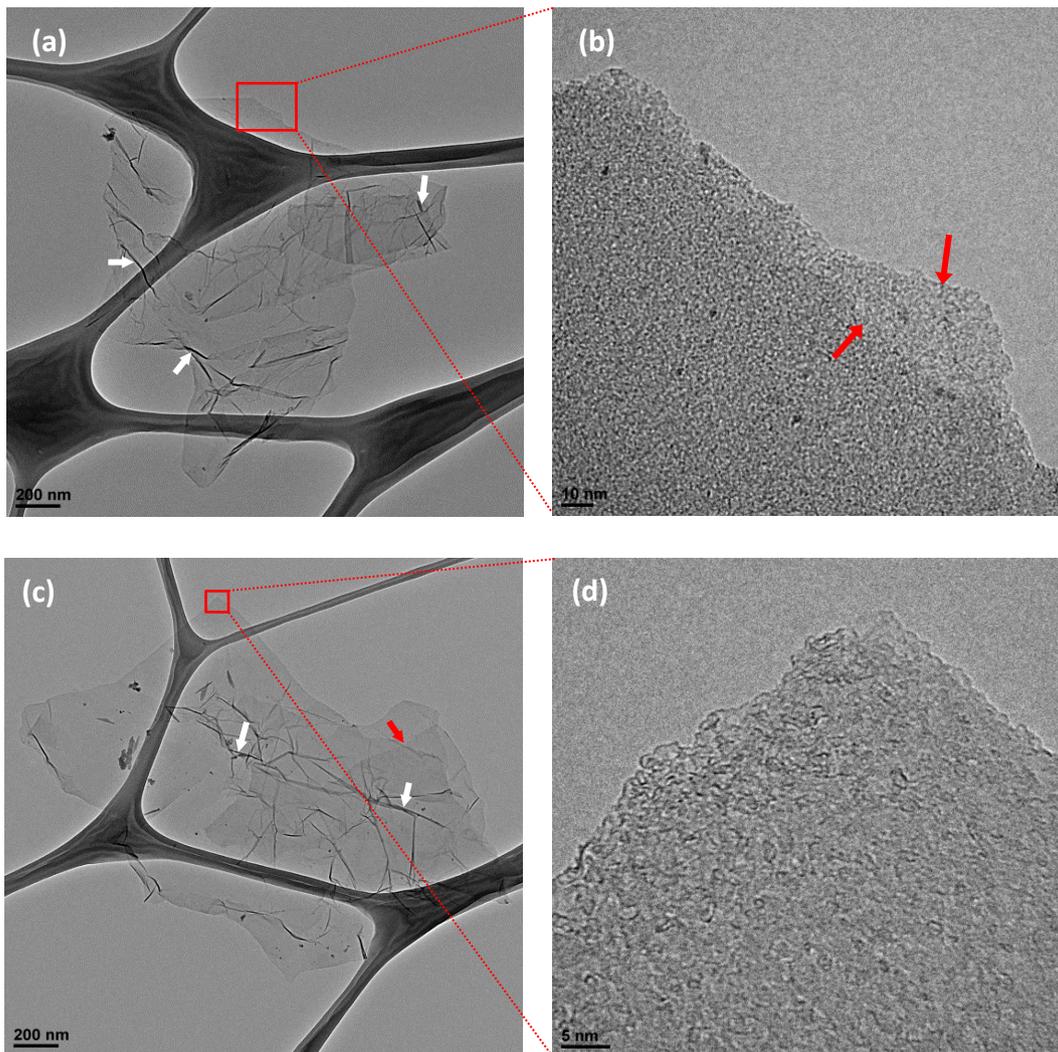
El área superficial específica (SSA) determinada por el método BET dio un valor de 512 m<sup>2</sup>/g. Los métodos utilizados en la síntesis de los GRMs influyen mucho en los valores de área superficial específica, a nivel experimental los valores típicos oscilan entre 100 y 1000 m<sup>2</sup>/g, y están fuertemente influenciados por el número de capas y su estructura, de manera que si se dan fenómenos de aglomeración o solapamiento de las láminas puede resultar un valor de superficie más baja<sup>29</sup>. El valor obtenido fue alto y, aunque alejado del valor reportado para una lámina de grafeno<sup>30</sup>: 2630 m<sup>2</sup>/g muchos autores hablan de monocapa para rGO con un BET ≈600 m<sup>2</sup>/g. Para grafeno se puede determinar la media de láminas presentes en un apilamiento utilizando la expresión<sup>31</sup>  $N=2630/A_{BET}$ . Con el valor de BET obtenido para la muestra de RGO-1 se pueden estimar N = 5,1 capas.

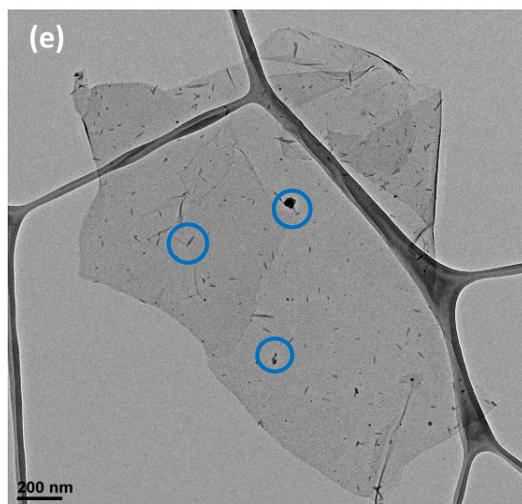
Del estudio TEM (Figura 66) se obtuvieron varias imágenes donde se puede observar una morfología *few-layer* de muy bajo espesor, probablemente inferior a 1nm, atendiendo al bajo contraste que muestran varias zonas en las imágenes. Existen zonas claramente diferenciadas, donde pueden apreciarse regiones con más contrastes (Figura 66 b) que se corresponden con apilamientos laminares de mayor espesor, pertenecientes a varios cristales diferentes (flechas

rojas), esto está de acuerdo con la pérdida de BET, ya que el espacio intercapa resulta inaccesible para las moléculas utilizadas ( $N_2$ ).

En las imágenes pueden distinguirse también arrugas y pliegues (flechas blancas) muy característicos de las láminas de grafeno, así como unas pequeñas nanopartículas procedentes, quizá, de los procesos de síntesis del propio RGO-1 (Figura 66 e, círculos azules).

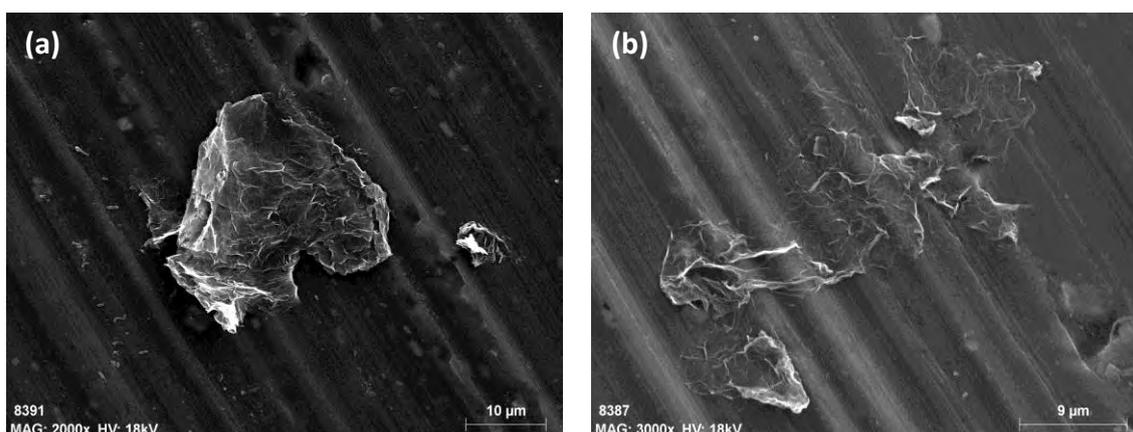
Pueden observarse con más detalle los aspectos morfológicos comentados en las imágenes con mayor magnificación.





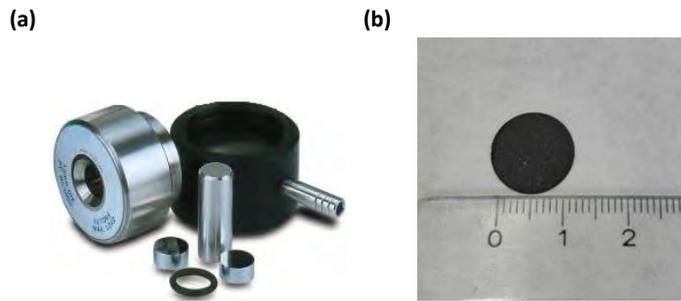
**Figura 66.** Imágenes TEM de 3 estructuras de RGO-1, (a), (c) y (e) y ampliaciones (b) y (d) de algunas de sus zonas.

Se realizó un estudio de la estructura de RGO-1 mediante SEM (Figura 67). Es posible apreciar el tamaño lateral para las partículas, que estaría comprendido entre 20 y 40  $\mu\text{m}$ . También pueden observarse además de las arrugas y pliegues, inducidos por el proceso de deposición para su observación, los apilamientos de algunos de los cristales (Figura 67 a) antes comentado. Para otros cristales, en cambio, las imágenes de un menor contraste son un reflejo de la existencia de un bajo contenido en láminas (Figura 67 b).



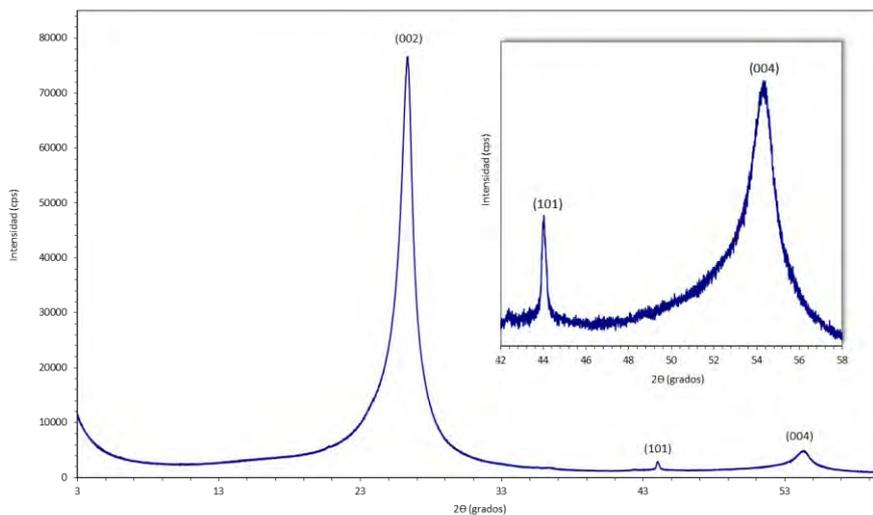
**Figura 67.** Imágenes SEM de RGO-1.

Para el estudio DRX se prepararon muestras de los GRMs a modo de pastilla (Figura 68) para obtener mejores señales de difracción. A partir de las muestras en polvo, y con ayuda de un molde de acero inoxidable, se realizó un proceso de prensado del sólido aplicando vacío (para eliminar aire y humedad) y se obtuvieron dichas pastillas, de un diámetro de 12 mm.



**Figura 68.** Imágenes de un molde utilizado para obtener las pastillas de grafeno (a) y de una pastilla (b).

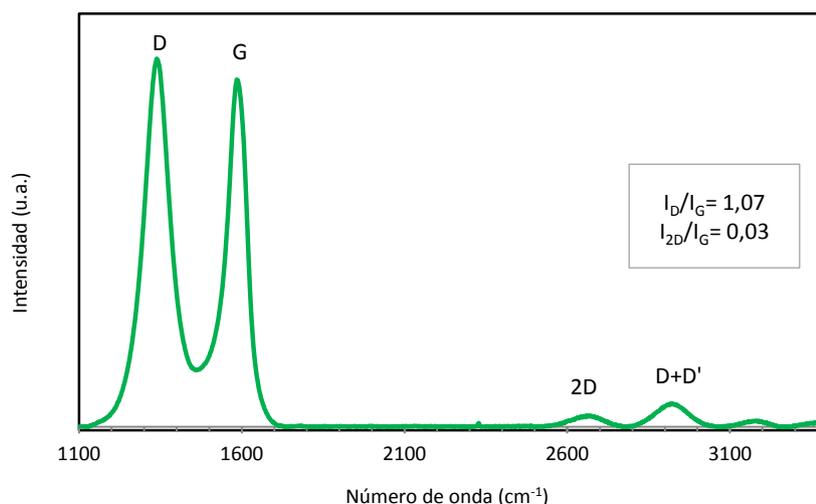
En el espectro de difracción de rayos X para RGO-1 (Figura 69) se observan tres señales, a unos valores de  $2\theta = 26,37^\circ$ ;  $44,02^\circ$  y  $54,30^\circ$  correspondientes a los planos de difracción (002), (101) y (004), respectivamente. Estos picos son característicos de estructuras laminares organizadas como el grafito, aunque en las señales se observó un ensanchamiento lo que podría indicar que aunque existía cierto ordenamiento laminar no había una estructura establecida de red cristalina. Frente al resto de picos de menor intensidad destacaba el pico de  $2\theta = 26,37^\circ$  que se corresponde con un espacio interlaminar  $d_{002} = 0,338$  nm. La ausencia de señales en  $2\theta \approx 9,5 - 11$  indicaba que no había presentes grupos oxigenados y por lo tanto que RGO-1 había sufrido un intenso proceso de reducción<sup>32</sup>.



**Figura 69.** Espectro de difracción de rayos X para RGO-1.

El espectro Raman (Figura 70) mostró la presencia de tres picos muy diferenciados, correspondientes a las bandas D ( $1340,1$   $\text{cm}^{-1}$ ), G ( $1584,9$   $\text{cm}^{-1}$ ) y 2D ( $2665,2$   $\text{cm}^{-1}$ ), y una señal

correspondiente a los sobretonos D+D' ( $\approx 2900 \text{ cm}^{-1}$ ). La forma e intensidad de las bandas obtenidas es muy característica de óxidos de grafeno que han sufrido un proceso de reducción. A la hora de evaluar la calidad estructural de un material la banda D resulta muy útil. Para el caso de los óxidos de grafeno, mientras que la presencia del pico D se debe principalmente a la existencia de una funcionalización química que afecta a un gran número de átomos de carbono  $\text{sp}^3$ , para los óxidos de grafeno reducidos esa banda se debe a defectos en las estructuras de carbono, y va depender de la densidad de defectos y de la distancia entre ellos. Mediante el proceso de reducción los grupos funcionales son eliminados de la superficie  $\pi$ , lo que ocasiona defectos debidos a la aparición de vacantes, a la reorganización de átomos en la estructura de carbono (anillos con cinco o siete miembros), etc.<sup>33</sup> Puesto que la intensidad relativa de  $I_D/I_G$  es inversamente proporcional al tamaño medio de los dominios  $\text{sp}^2$ , un aumento en dicha relación de intensidad sugiere que se forman unos dominios  $\text{sp}^2$  más pequeños durante el proceso de reducción<sup>34,35</sup>. En nuestro caso se obtuvo un valor de  $I_D / I_G$  igual a 1,07 lo que verifica la existencia de un desorden estructural en las láminas.

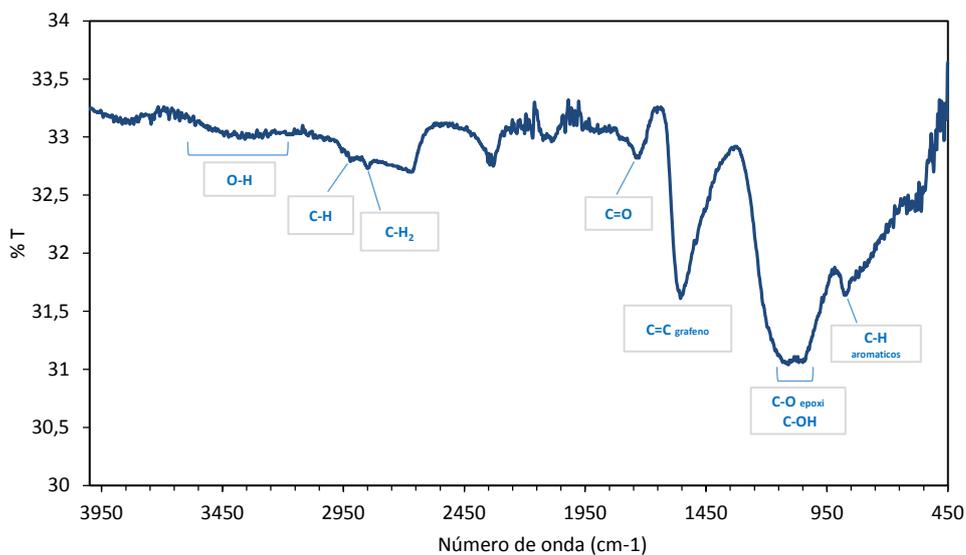


**Figura 70.** Espectro Raman para RGO-1.

El estudio de FTIR-ATR para RGO-1 (Figura 71) permitió obtener un espectro en el que, al tratarse de un óxido de grafeno reducido, si fue posible observar una serie de señales muy características de este tipo de materiales<sup>36,37</sup>. En general las señales asociadas a los grupos oxigenados, principalmente OH, CH y epoxi se muestran poco intensas, como consecuencia del proceso de reducción.

Así, se puede observar una señal ancha y poco intensa en la región  $3500\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ , es la vibración de tensión de los enlaces O-H; le siguen unas pequeñas señales correspondientes a la

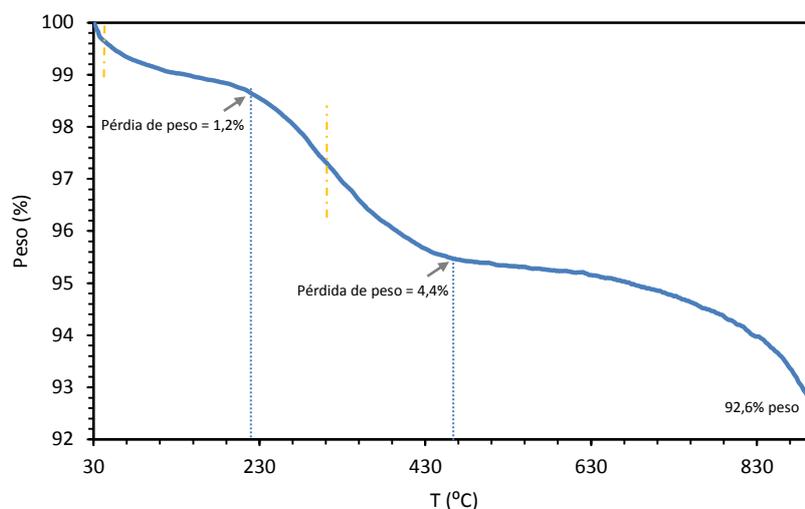
vibración de tensión de los enlaces C-H de los grupos  $-CH_2$  y  $-CH$  a  $2921$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente; en  $1728\text{ cm}^{-1}$  una pequeña señal para la vibración de tensión de los grupos carbonilo y carboxilo, esta señal presenta una intensidad baja debido a los procesos de reducción y en algunos casos incluso no sería visible; en  $1554\text{ cm}^{-1}$  una señal intensa, y muy característica de las estructuras de GO, la vibración de tensión del enlace  $C=C$  de los anillos aromático (son los modos de vibración de tensión del esqueleto de los dominios grafiticos sin oxidar, es decir del esqueleto de grafeno), en los óxidos sin reducir esta banda saldría a una frecuencia mayor y presentaría una intensidad menor, debido a la presencia de un mayor número de dominios  $sp^3$ ; en torno a  $1110\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  se puede ver una banda ancha, que podría ser un solapamiento de dos señales, la correspondiente al modo de tensión de los enlaces C-O de los grupos epoxi ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ) y la señal para la vibración de tensión de los enlaces C-OH ( $1200\text{ cm}^{-1}$ ); y una pequeña banda a  $872\text{ cm}^{-1}$  atribuible a la vibración de flexión de los enlaces C-H aromáticos.



**Figura 71.** Espectro FTIR de RGO-1.

El TGA en atmósfera  $N_2$  y  $O_2$  (80:20) (Figura 72) muestra un proceso de descomposición multi-etapa con estadios intermedios poco estables. Se observa una rápida pérdida de masa por debajo de  $50\text{ °C}$ , que apenas supuso un descenso de un  $0,5\%$ , y que puede deberse a procesos de desorción de agua de la muestra. A un valor próximo a  $250\text{ °C}$  se registró un descenso algo mayor del  $1,5\%$ , que pudo deberse a los grupos oxigenados que no habían sido eliminados durante el proceso de reducción, y que eran más lábiles térmicamente<sup>38,39</sup>, como los grupos fenólicos y que normalmente implican la liberación de  $CO$  y  $CO_2$ .

La mayor pérdida de masa, en torno al 5%, ocurrió a una temperatura  $\approx 450$  °C. Ésta pudo darse por la eliminación de especies con grupos oxigenados más estables y/o a la oxidación de los carbonos. La existencia de defectos estructurales favorece ese proceso de pérdida de masa, ya que son zonas muy reactivas. A partir de esa temperatura y hasta 900 °C apenas se registró una pérdida de un 4% de masa, lo que se correspondería con la gasificación de especies residuales procedentes del proceso de síntesis, como silicatos del grafito natural de partida. Globalmente la pérdida de masa ascendió a un 7,4%, un valor bajo que confirma la gran estabilidad térmica de RGO-1 y el bajo contenido en oxígeno del mismo.



**Figura 72.** Curva TGA para RGO-1.

Para la resolución más exacta de las curvas de TG se registró la curva DTG (Figura 73). Para RGO-1 se observa un proceso de descomposición donde la mayor velocidad de pérdida de masa se da en un primer momento en los estadios iniciales del análisis, a 42,2 °C y posteriormente, y de manera más notable a 293 °C, donde la pérdida alcanza el 2,36%.

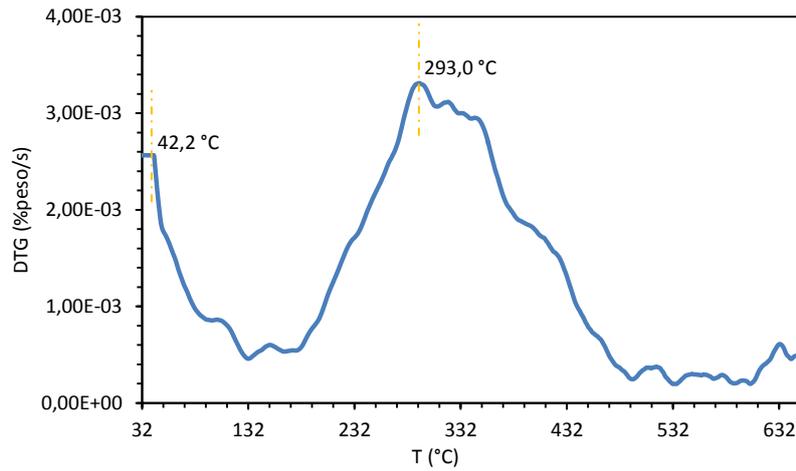
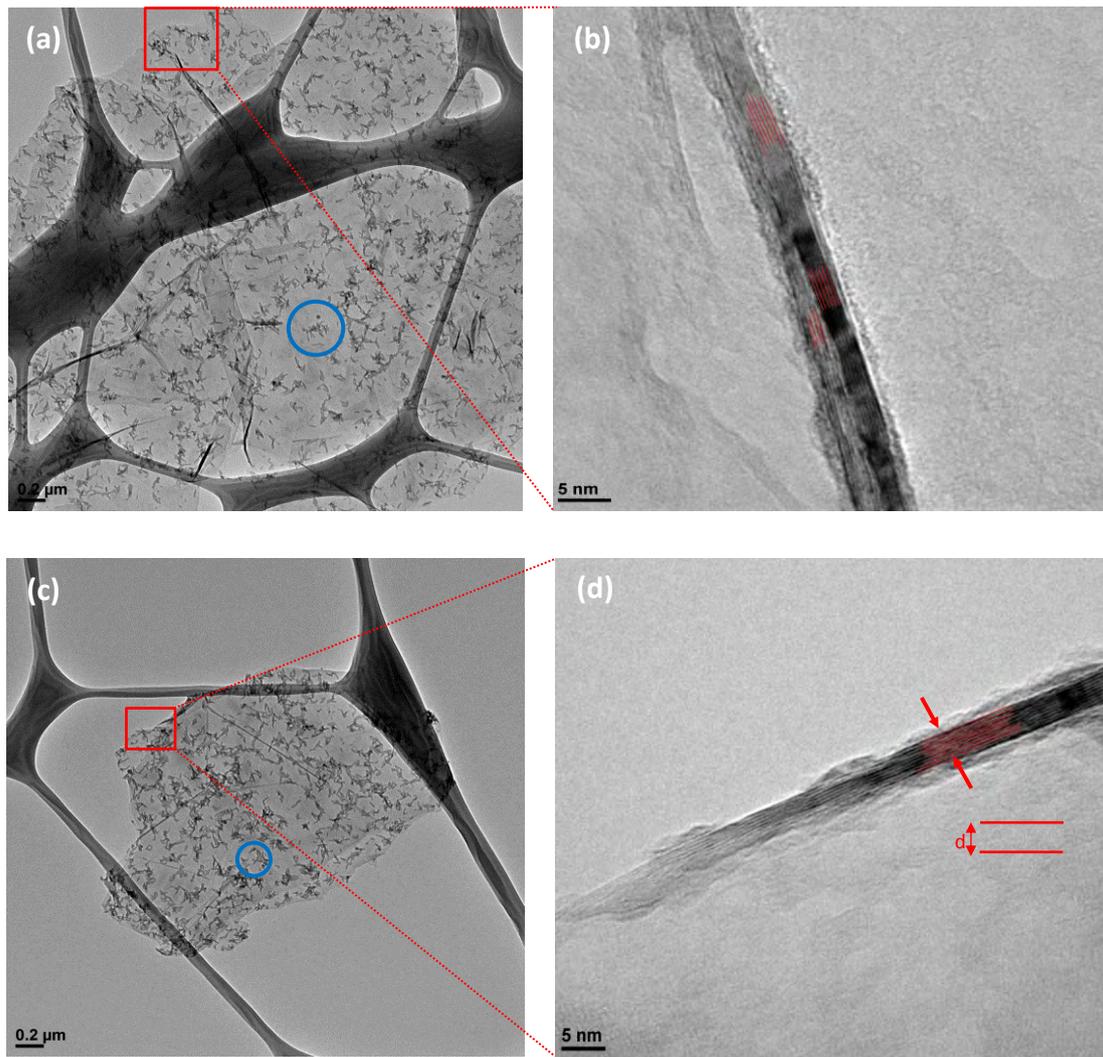


Figura 73. Curva DTG para RGO-1.

### ***OX-GIC-1***

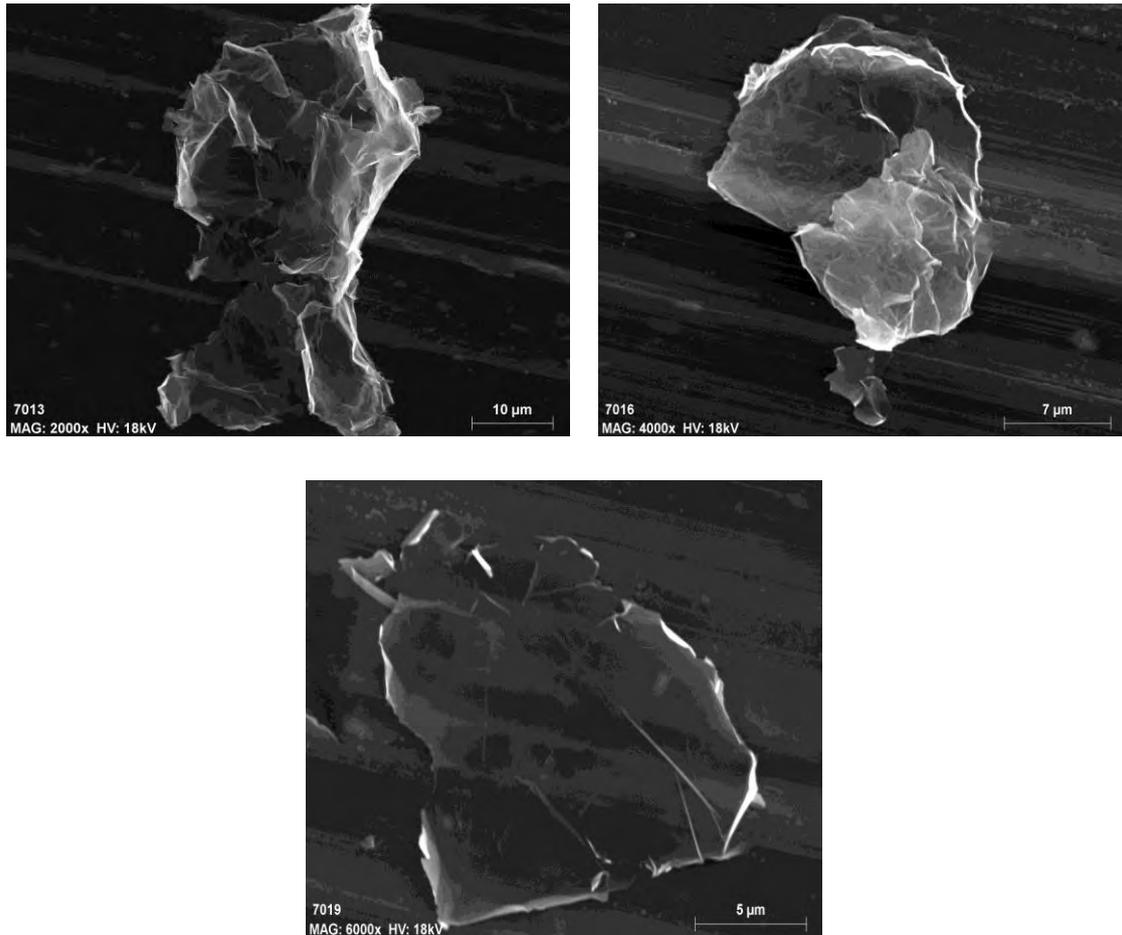
El valor de área superficial BET obtenido para OX-GIC-1 fue de 50,93 m<sup>2</sup>/g, mucho menor que para RGO-1, lo que podría justificarse a partir de la existencia de apilamientos y también un mayor número de láminas en el eje z (que limitan dicho área superficial), algo propio de las estructuras de los *nanoplatelets* obtenidos a partir de los procesos de intercalación del grafito.

Con el estudio TEM (Figura 74) pudieron hacerse visibles las estructuras para esos *nanoplatelets*. En varias zonas aparecen pliegues y arrugas de las láminas (Figura 74 a). También se observan pequeñas estructuras de tipo *nanorod* de un tamaño  $\approx 50$  nm x 10 nm (Figura 74 a y c, círculos azules), debido a los procesos de síntesis. En los bordes de las láminas se pueden ver disposiciones laminares muy definidas, donde es posible determinar incluso el número de ellas (Figura 74 d). Apilamientos de entre 6 y 8 láminas delimitaban un espacio interplanar  $d = 0,375$  nm, muy similar a los valores recogidos para grafeno *multilayer* de 0,34 nm.



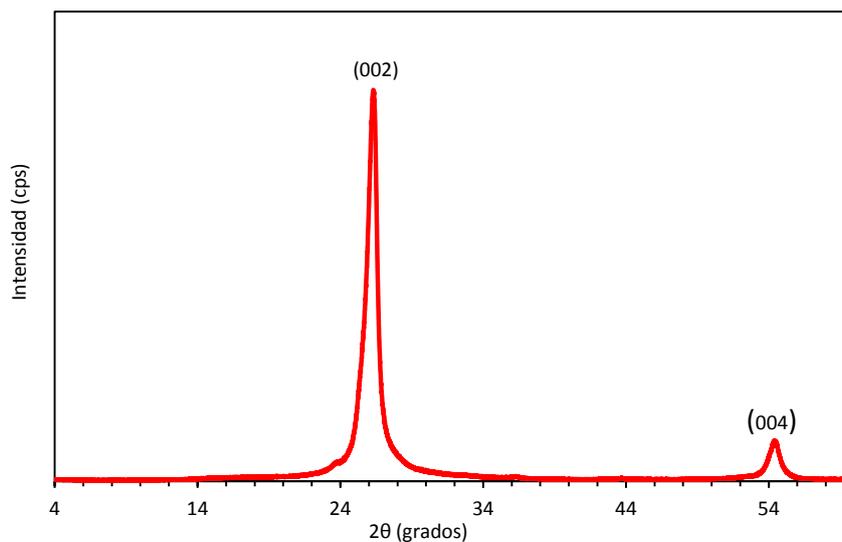
**Figura 74.** Imágenes TEM de estructuras de OX-GIC-1 (a) y (c), y ampliaciones de algunos de sus sectores (b) y (d), respectivamente.

Para OX-GIC-1 se realizó también un estudio de su estructura mediante SEM (Figura 75). Para estas partículas de un tamaño lateral medio de entre 14 y 50  $\mu\text{m}$  son claramente visibles unas disposiciones laminares, mostrando varios cristales aglomerados en algunas de las muestras (regiones más opacas). También se pudo observar como presentan pliegues y arrugas como consecuencia de los procesos de oxidación y de la creación de defectos asociados a los mismos.



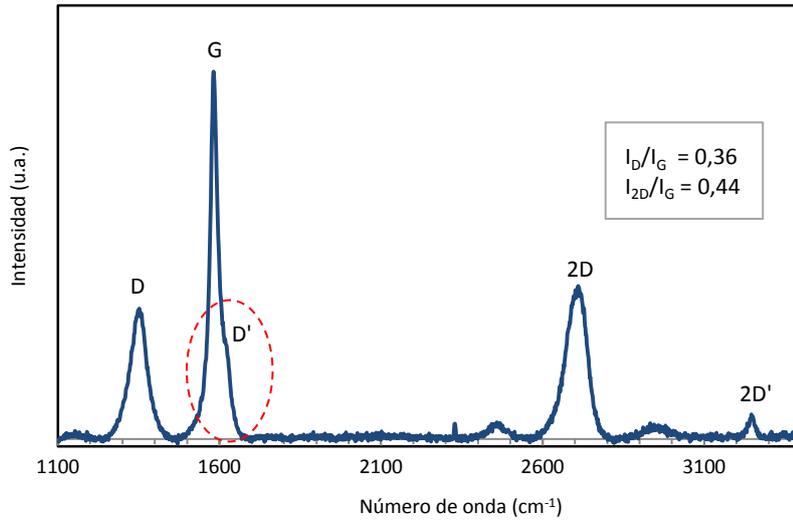
**Figura 75.** Imágenes SEM de OX-GIC-1.

Para el estudio DRX (Figura 76) se registraron unas señales correspondientes a unos valores de  $2\theta = 26,31^\circ$  y  $54,39^\circ$  propios de los planos de difracción (002) y (004), respectivamente. Este patrón de difracción se correspondía con un material que presentaba una ordenación laminar, similar a lo que se encuentra para grafito, cuyo pico dominante correspondiente al plano (002) toma un valor de  $2\theta = 26,5^\circ$ . El valor calculado de  $d_{002} = 0,338$  nm, similar al valor determinado a partir del estudio de TEM, y más próximo al valor interplanar para grafito, reafirmaba la existencia de una estructura laminar organizada en OX-GIC-1.

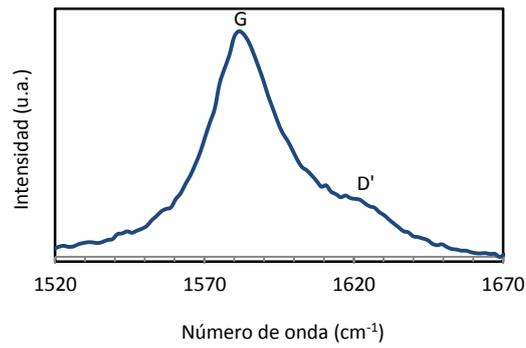


**Figura 76.** Espectro de difracción de rayos X para OX-GIC-1.

Para el espectro Raman (Figura 77) pueden observarse las bandas D ( $1349,5\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1581,6\text{ cm}^{-1}$ ) y 2D ( $2704,8\text{ cm}^{-1}$ ), propias de materiales con carbonos  $\text{sp}^2$ , con alto grado de ordenamiento. Se aprecian diferencias en comparación con lo obtenido para RGO-1 (Figura 10). Para OX-GIC-1 la intensidad de la banda D respecto de banda G es casi 3 veces menor. Por otro lado, como ya se había comentado, la banda D está asociada con la presencia de defectos, y su número y distancia definen la intensidad de dicha banda, de manera que en este caso también podría hablarse de la existencia de defectos, aunque en menor grado que en RGO-1. Relacionado con dichos defectos también estaba la banda D' ( $1612,9\text{ cm}^{-1}$ ), que se hacía visible junto a la banda G a modo de un pequeño hombro (Figura 78). En la zona espectral de segundo orden aparecían la banda 2D, bastante definida, y con una intensidad ligeramente superior a la banda D, así como la banda 2D' ( $3245,9\text{ cm}^{-1}$ ), sobretono de D'.



**Figura 77.** Espectro Raman para OX-GIC-1.



**Figura 78.** Bandas G y D' del espectro Raman de OX-GIC-1.

Se planteó el estudio de las muestras de OX-GIC-1 mediante FTIR-ATR (Figura 79) pero como se puede apreciar no se observan señales significativas, consecuencia de la naturaleza gráfica de este tipo de materiales.

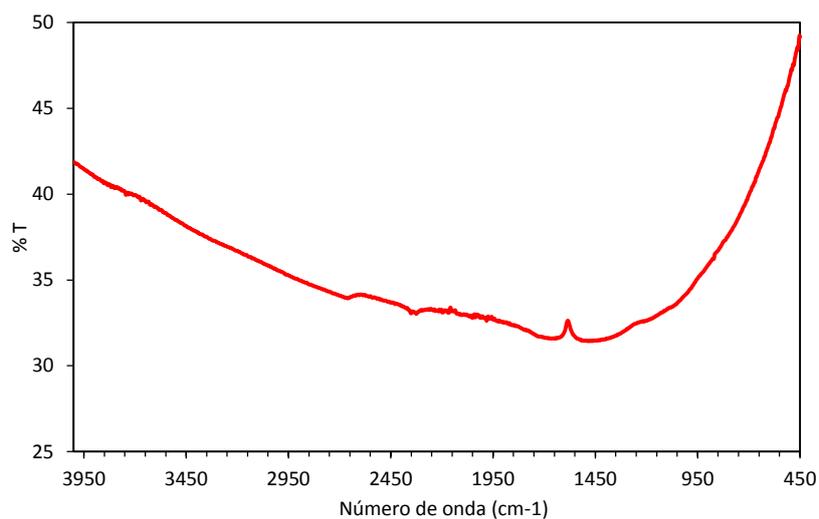


Figura 79. Espectro FTIR de OX-GIC-1.

Estudiando la estabilidad térmica mediante TGA (Figura 80), se ve un proceso simple en el que la combustión de OX-GIC-1 se inicia a una temperatura  $\approx 500$  °C, generando una pérdida de un 4%. Esta pérdida puede deberse a la descomposición de las estructuras de carbono<sup>40</sup>. Superada esa temperatura la pérdida de masa fue progresiva hasta llegar a la degradación total del material al finalizar el proceso.

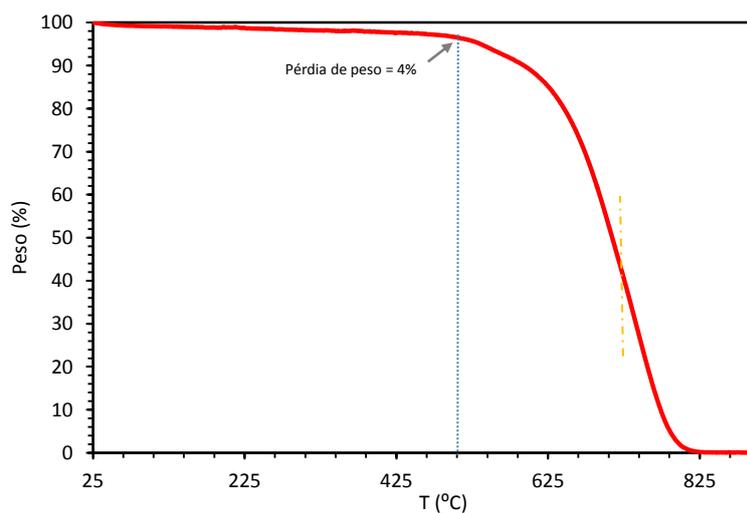
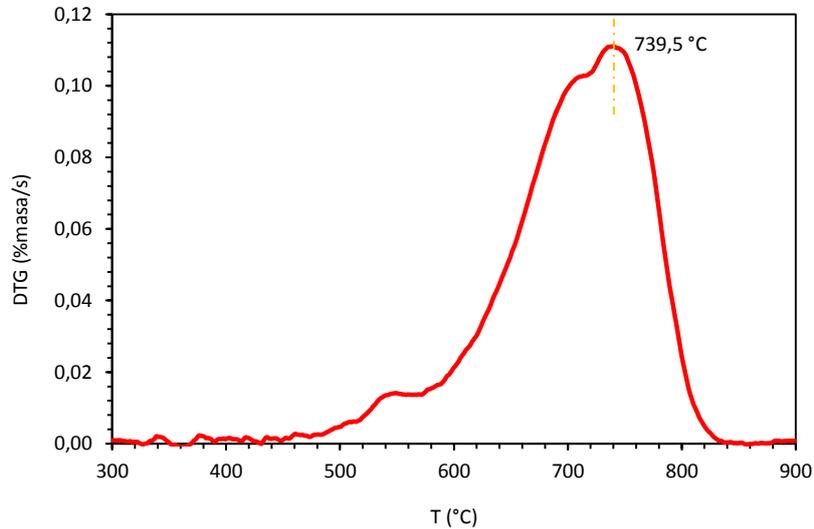


Figura 80. Curva TGA para OX-GIC-1

En el análisis DTG (Figura 81) se observó un curva propia de un proceso de descomposición simple, con un máximo para una temperatura de 739,5 °C donde se dio el mayor valor de pérdida de masa, ≈68%.

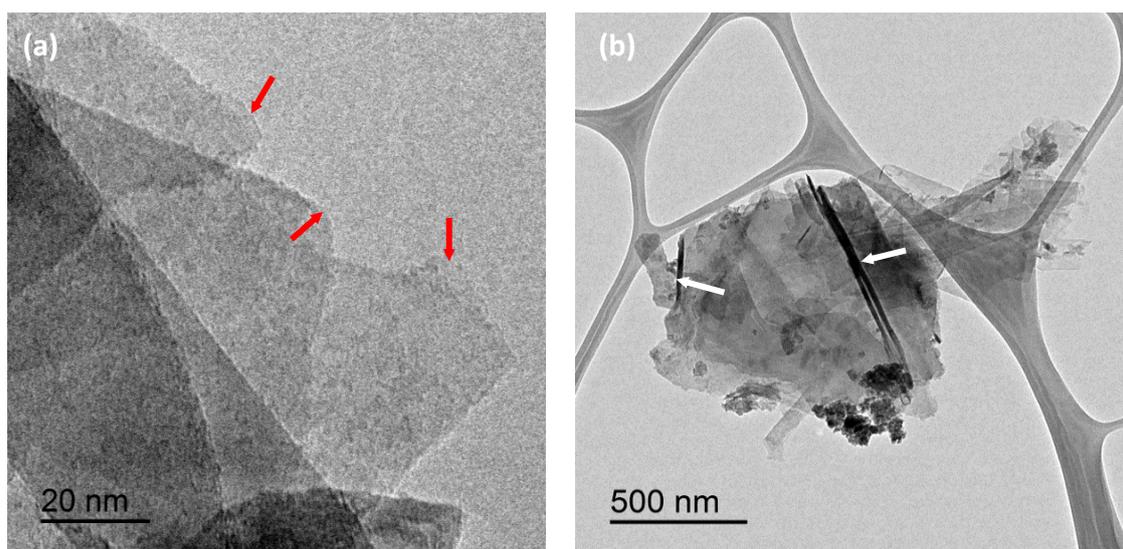


**Figura 81.** Curva DTG para OX-GIC-1.

### **LPE-1**

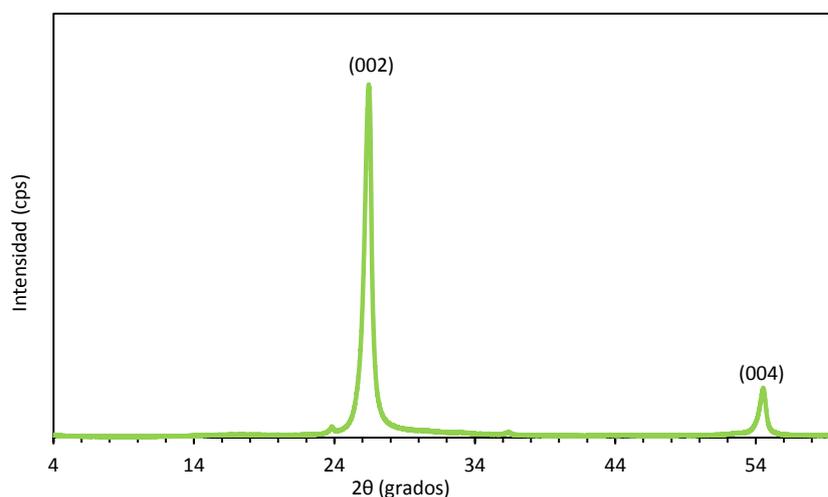
El valor de área superficial específica que se determinó por el método BET fué de 70,5 m<sup>2</sup>/g, algo mayor que el obtenido para OX-GIC-1, pero bajo si se compara con el de una lámina de grafeno. El menor BET es debido a los procesos de aglomeración que suelen tener lugar en los grafenos sintetizados por exfoliación en medio líquido. En esos casos se produce el solapamiento y la auto-agregación de las capas de grafeno, así por ejemplo grafenos LPE propuestos como *single* y *fewlayers* presentan valores de BET de 59,4 m<sup>2</sup>/g y 42 m<sup>2</sup>/g respectivamente<sup>41</sup>.

Las imágenes de LPE-1 de TEM (Figura 82) mostraron *nanoplatelets* de grafeno donde se aprecian apilamientos laminares (zonas con un mayor contraste). También son visibles varias cristales diferentes superpuestos (Figura 82 a, flechas rojas) así como pliegues y arrugas localizados por diferentes regiones de las partículas (Figura 82 b, flechas blancas).



**Figura 82.** Imágenes TEM para LPE-1.

Del difractograma de rayos X (Figura 83) se obtuvieron señales muy definidas para los picos con  $2\theta = 26,45^\circ$  y  $54,54^\circ$ , así como también pudo verse un pequeño pico de difracción en  $2\theta = 23,81^\circ$  de poca intensidad. Observando todas estas señales se confirma la presencia de apilamientos de láminas para LPE-1, con un valor de  $d_{002} = 0,336$  nm.



**Figura 83.** Espectro de difracción de rayos X para LPE-1.

En el estudio Raman (Figura 84) destacan las bandas D ( $1348,9$   $\text{cm}^{-1}$ ), G ( $1581,1$   $\text{cm}^{-1}$ ), 2D ( $2711,3$   $\text{cm}^{-1}$ ) y D' ( $1613,6$   $\text{cm}^{-1}$ ), visible ésta última como un hombro junto a la banda G (Figura 85 a). De manera similar a lo observado por otros autores, la presencia de las bandas D' y D da idea de la existencia de desorden estructural. En nuestro caso la intensidad de la banda D,

respecto de la banda G, resultó ser 2,3 veces menor. Después de la banda G la banda 2D es la segunda más prominente para muestras gráficas<sup>42</sup>, como se comprobó para LPE-1. Esta banda, a diferencia de lo que ocurre en el grafeno monocapa donde se observa un pico único y afilado, a menudo está presente como una banda que puede ser deconvolucionada en dos picos, dos componentes<sup>42</sup>: 2D<sub>1</sub> y 2D<sub>2</sub>. Muchos trabajos sugieren ese perfil de dos picos en la banda 2D para estructuras con múltiples capas de grafeno<sup>35,43,44</sup>. En el espectro que se obtuvo para LPE-1 el tratamiento de la banda 2D mostró la existencia de dos componentes (Figura 85 b): 2D<sub>1</sub> (2688,8 cm<sup>-1</sup>) y 2D<sub>2</sub> (2721,6 cm<sup>-1</sup>), con lo que se pudo confirmar la existencia de apilamientos laminares, algo que también fue visto a través de las imágenes de TEM.

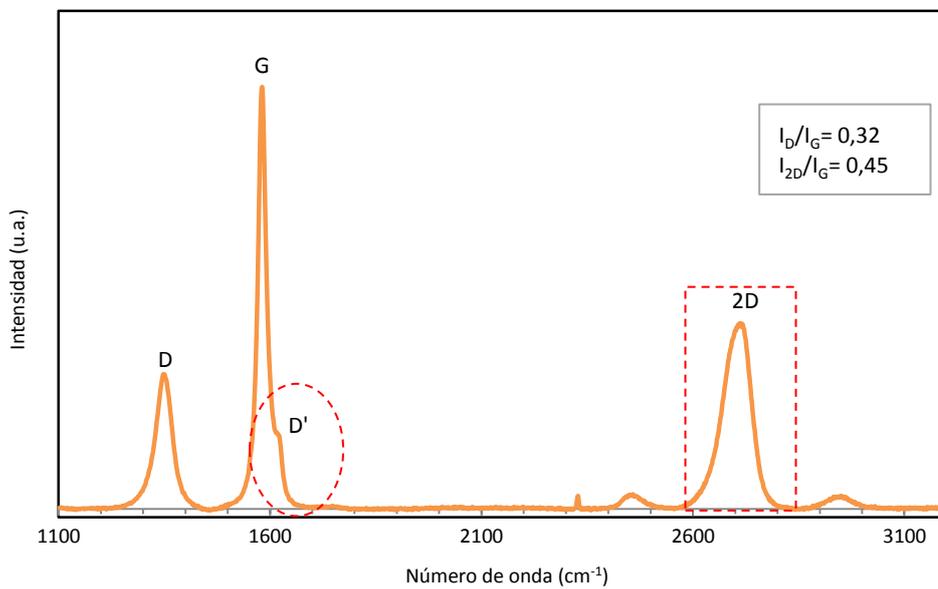


Figura 84. Espectro Raman para LPE-1.

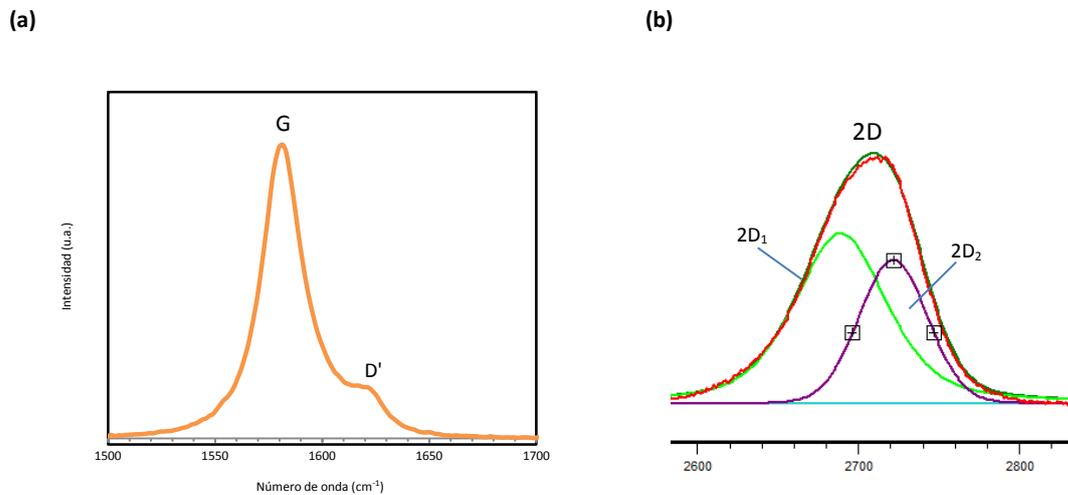
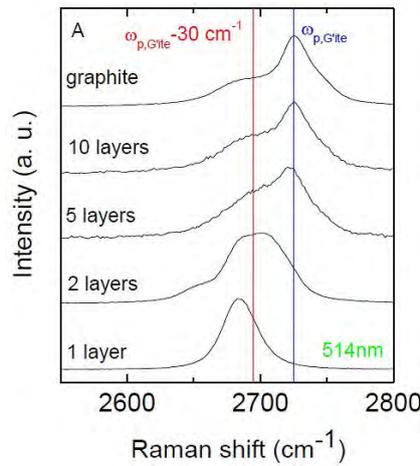


Figura 85. Ampliación de las bandas G y D' (a) e imagen de la deconvolución para la banda 2D (b), en el espectro Raman de LPE-1.

Para los GRMs obtenidos a partir de procesos de exfoliación en medio líquido algunos autores proponen el uso de la espectroscopia Raman para conocer el espesor de los *flakes* de grafeno<sup>45</sup>. Exponen que la forma de la curva 2D puede usarse para estimar de una manera cuantitativa el espesor de los *flakes* de grafeno, y para ello se propone utilizar como elemento de medida el ratio normalizado,  $M$ , ente la intensidad de la banda 2D, medida en el número de onda asociado al pico de la banda 2D del grafito ( $\omega_{p,G'ite}$  línea azul de la Figura 86), dividida por la intensidad del número de onda asociado con el hombro de baja energía de la banda 2D del grafito (línea roja de la Figura 86).



**Figura 86.** Espectro Raman para *flakes* de grafeno de diferentes espesores obtenidos mediante procesos de exfoliación micromecánica. Las líneas roja y azul muestran las posiciones utilizadas para los cálculos del espesor recogidos en la Ecuación 1<sup>45</sup>.

La fórmula propuesta por J.N.Coleman para determinar el espesor de los *flakes* de grafeno quedaría:

$$M = \frac{I_{G'ene}(\omega = \omega_{p,G'ite})/I_{G'ene}(\omega = \omega_{s,G'ite})}{I_{G'ite}(\omega = \omega_{p,G'ite})/I_{G'ite}(\omega = \omega_{s,G'ite})} \quad (18)$$

A partir de ésta expresión se desprende una relación con la que calcular el número de capas de grafeno midiendo el espesor directamente de la banda 2D de un espectro Raman para un *flake* de grafeno, o para un conjunto de ellos, siempre que se obtenga conjuntamente el espectro del grafito utilizado para sintetizar dicho grafeno.

$$N_G = 10^{0,84 M + 0,45 M^2} \quad (19)$$

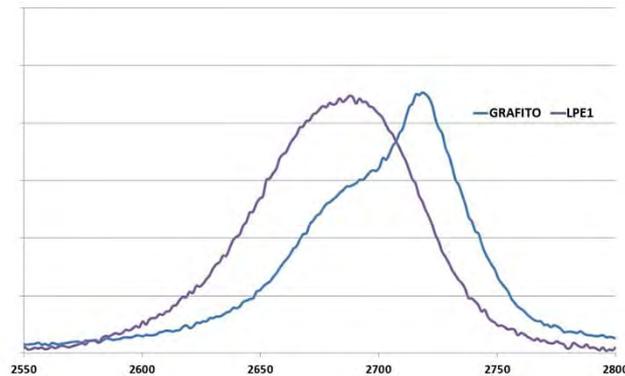
Siendo  $N_G$  el número de monocapas por *flake*.

En el estudio de LPE-1 y LPE-2 se utilizó esta expresión para estimar su número de láminas. Los valores obtenidos fueron:

$$N_G (\text{LPE-1}) = 8$$

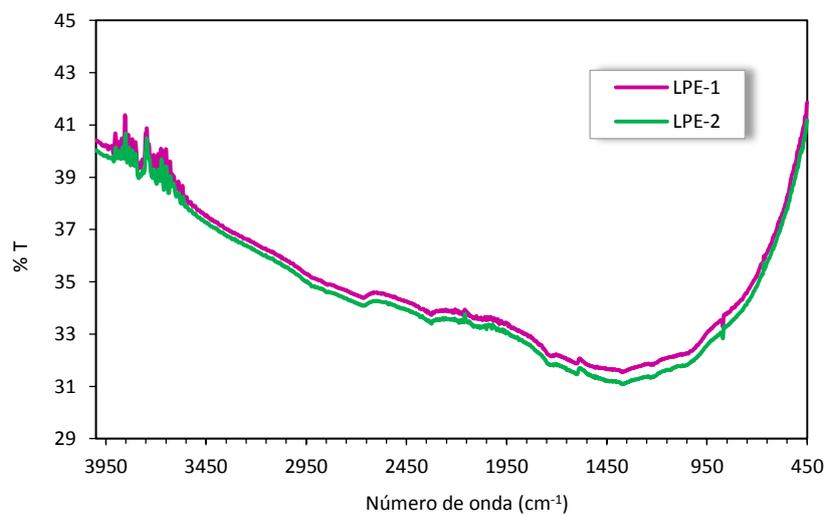
$$N_G (\text{LPE-2}) = 6$$

En Figura 87 se comparan las bandas 2D de grafito y de LPE-1.



**Figura 87.** Comparación de las bandas 2D de grafito y LPE-1.

De forma similar a lo obtenido en el estudio FTIR-ATR para OX-GIC-1 no se obtuvieron señales significativas para LPE-1 ni para LPE-2 (Figura 88), también debido a la naturaleza gráfica de este tipo de GRM (*nanoplatelets* de grafito).



**Figura 88.** Espectro FTIR de LPE-1 y LPE-2.

A partir del estudio del comportamiento térmico mediante TGA (Figura 89) se observó una buena estabilidad para LPE-1 hasta alcanzados  $\approx 565^{\circ}\text{C}$ , donde hubo pérdidas de masa destacables, en torno al 4,5%. Superados esos valores de temperatura el material experimentó una pérdida progresiva de masa hasta alcanzada la temperatura final. Este comportamiento podría explicarse a través de la presencia de estructuras poco compactas, con un escaso número de láminas, que pudieron favorecer el acceso del aire y con ello los fenómenos de combustión.

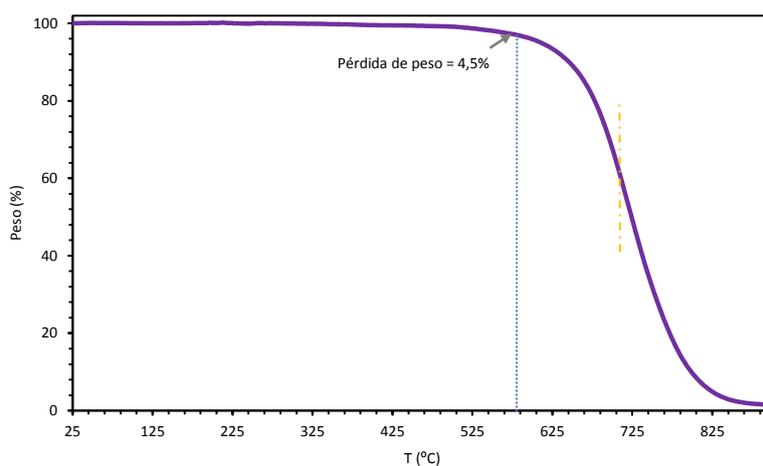


Figura 89. Curva TGA para LPE-1.

En la curva DTG (Figura 90) se registró una única señal en  $717,4^{\circ}\text{C}$  correspondiente a la máxima pérdida de masa sufrida por LPE-1 durante el transcurso del análisis.

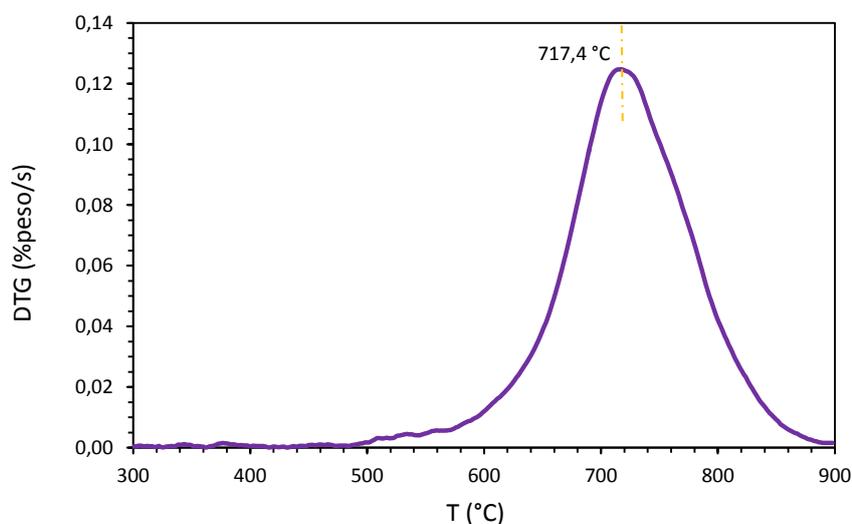
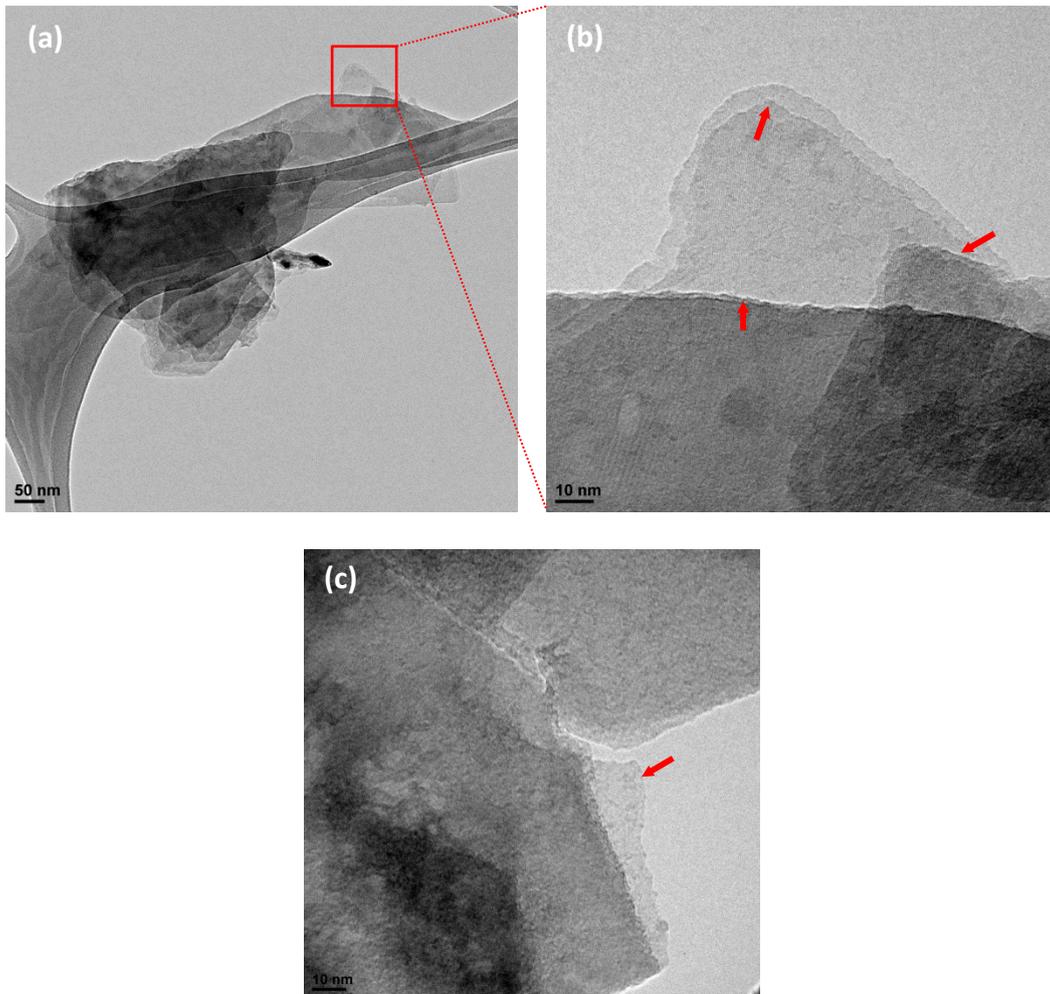


Figura 90. Curva DTG para LPE-1.

**LPE-2**

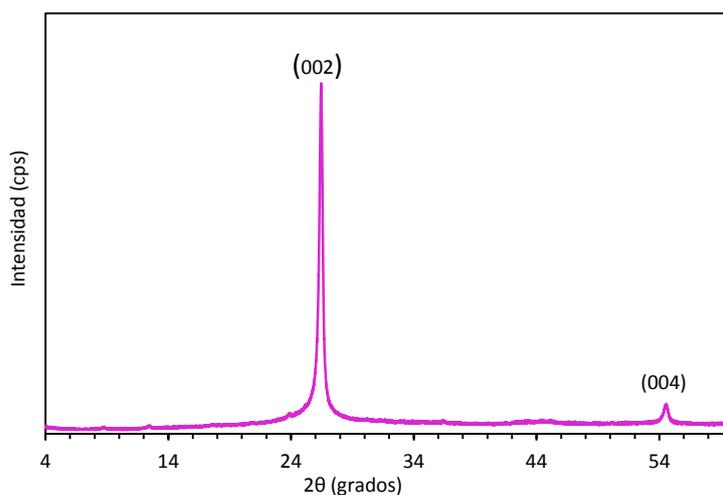
El área superficial específica determinada por el método BET para LPE-2 fue de  $201 \text{ m}^2/\text{g}$ . Es un valor mucho más alto que el que se obtuvo para OX-GIC-1 y LPE-1, lo que puede ser debido a que, aunque existe un apilamiento de láminas que reduce el valor del SSA, el tamaño lateral de las láminas de LPE-2 es mucho menor que en los otros casos.

Las imágenes TEM (Figura 91) muestran apilamientos laminares, con mayor número de láminas que para LPE-1. En las imágenes con más magnificación (Figura 91 b y c) se aprecian monocapas (regiones transparentes) y superposiciones de 2-4 láminas (zonas más oscuras). A partir de las imágenes se puede estimar un tamaño lateral para LPE-2 comprendido en un rango de  $0,23$  a  $0,65 \mu\text{m}$ .



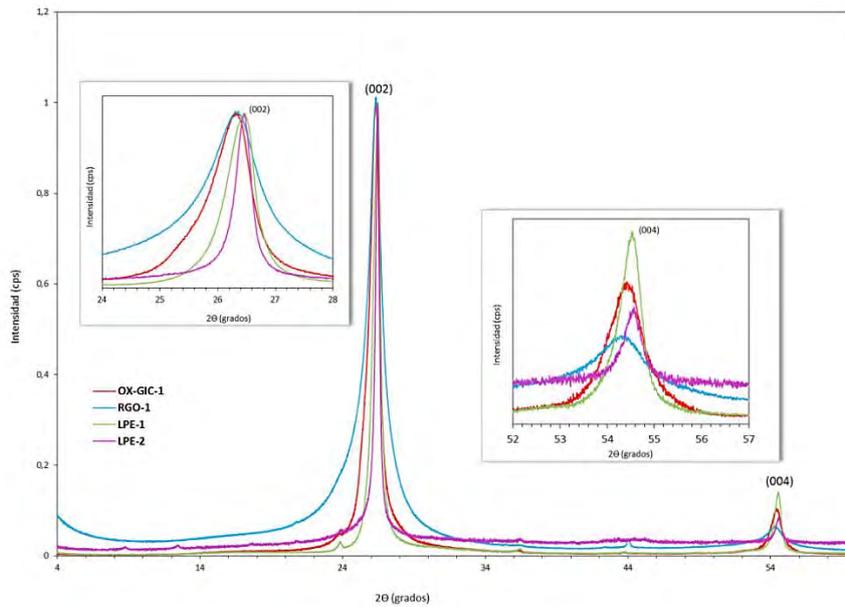
**Figura 91.** Imágenes TEM para LPE-2.

El estudio de difracción (Figura 92) muestra las señales correspondientes a los planos (002) y (004), en  $2\theta = 26,47^\circ$  y  $54,57^\circ$ , respectivamente. El valor calculado para  $d_{002}$  fue de 0,336 nm, confirmándose, como en los casos anteriores, la existencia de los ordenamientos laminares.



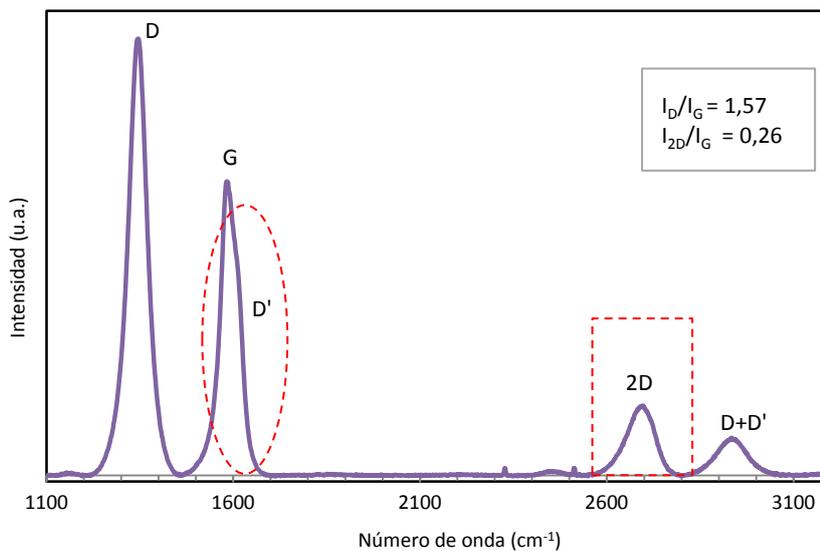
**Figura 92.** Espectro de difracción de rayos X para LPE-2.

En la Figura 93 se muestran conjuntamente los espectros normalizados para los diferentes tipos de grafeno utilizados. Observando las señales correspondientes a los planos (002) se aprecian diferencias en los valores de  $2\theta$  respecto del valor definido para el grafito<sup>46</sup> ( $26,3^\circ$ ). Para RGO-1 y OX-GIC-1 el plano (002) toma un valor de  $2\theta$  más parecido a ese valor mientras que para LPE-1 y LPE-2 esa señal está ligeramente desplazada hacia valores mayores. Este desplazamiento puede deberse a la existencia de algún tipo de distorsión en la red, como la presencia de grupos oxigenados, que pueden ocasionar una menor relación C/O y con ello un mayor desplazamiento.

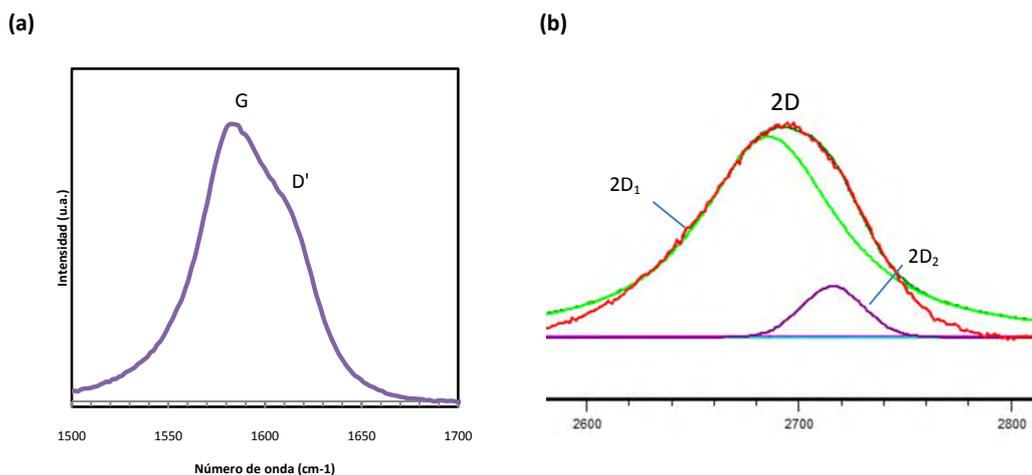


**Figura 93.** Espectros de difracción de rayos X, normalizados respecto de la señal para el plano (002), de los grafenos RGO-1, OX-GIC-1, LPE-1 y LPE-2.

Para el estudio Raman de LPE-2 (Figura 94) se distinguen las bandas D ( $1344,3 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1582,3 \text{ cm}^{-1}$ ), D' ( $1613,7 \text{ cm}^{-1}$ ), D+D' ( $2933 \text{ cm}^{-1}$ ) y 2D ( $2697,4 \text{ cm}^{-1}$ ), para esta última pudieron estudiarse los componentes que la integraban. Destacó en el espectro, por comparación con LPE-1, la intensidad de la banda D es mucho mayor que en LPE-1, la relación  $I_D/I_G = 1,57$  es un indicativo de la existencia de un mayor número de defectos. Esto es consecuencia, a su vez, de la presencia de un mayor número de fronteras de grano, pues el tamaño lateral de LPE-2 es menor.

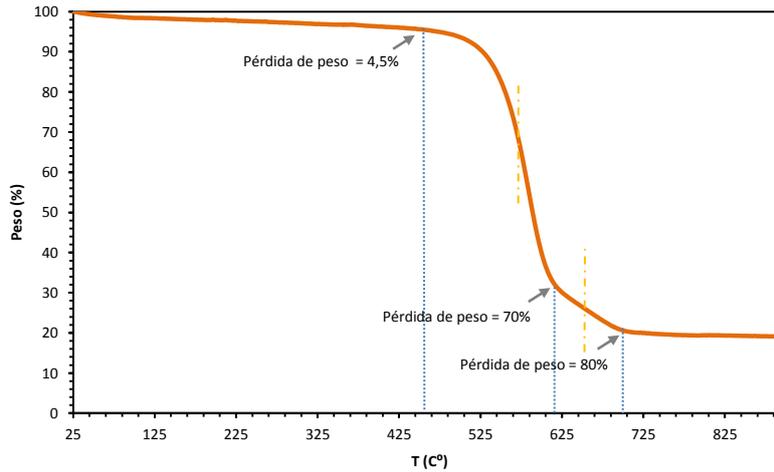


**Figura 94.** Espectro Raman para LPE-2.



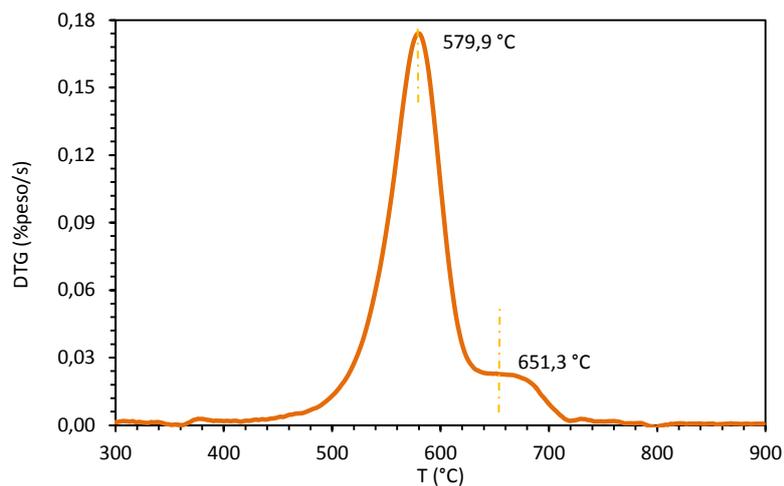
**Figura 95.** Ampliación de las bandas G y D' (a), e imagen de los componentes de la banda 2D (b) en el espectro Raman de LPE-2.

Los resultados de TGA mostraron dos puntos destacados de pérdida de masa, el primero a una temperatura  $\approx 465$  °C, que podría atribuirse a una gasificación conjunta tanto del agua adsorbida por las láminas como a la eliminación de grupos con contenido en oxígeno en los bordes de las láminas, y que supuso una pérdida aproximada de un 4%. Después se localiza un segundo punto, en torno a 625 °C, alcanzando un valor más significativo de pérdida,  $\approx 70\%$ . Dicho descenso pudo deberse a la oxidación de grafeno, que se produce a una menor temperatura debido al menor tamaño de grano. Tras este punto tiene lugar otra pérdida de un 10% hasta alcanzar una temperatura de  $\approx 700$ °C, a partir de la cual, el LPE-2 apenas experimentó pérdidas de masa hasta finalizar el proceso. Globalmente se registró un valor de pérdida de masa de un 80,9%; el 19,1% de masa restante puede ser carbono amorfizado generado en el proceso de exfoliación en medio líquido.



**Figura 96.** Curva TGA para LPE-2.

La curva DTG (Figura 97) muestra las temperaturas a las que se producen los cambios más significativos de masa. El pico principal, con un valor de temperatura de 579,9 °C se corresponde con el mayor descenso en masa observado en el análisis TGA en el que se alcanza un valor  $\approx 70\%$  y el segundo pico a 651,3 °C es el siguiente descenso más significativo, previo a una situación en la que apenas se registran cambios notables en la masa con el aumento de temperatura.



**Figura 97.** Curva DTG para LPE-2.

### 3.2.1.3. Dispersiones de grafeno en diferentes disolventes. Estabilidad a lo largo del tiempo.

#### Introducción

#### **Exfoliación y dispersión de materiales de grafeno en medio líquido**

Uno de los métodos más empleados para la producción de grafeno a gran escala es el que se basa en la exfoliación en medio líquido (LPE)<sup>47,48,49</sup>, y que suele emplear grafito (y otros materiales carbonosos como nanotubos, nanofibras u óxidos de grafito) como producto de partida. Una de las técnicas que se emplean dentro de esos métodos es la exfoliación por ultrasonidos. Como ya se ha citado en el *Capítulo 1*, en este campo fueron pioneros los trabajos desarrollados por J.N. Coleman y su equipo del *Trinity College* de Dublín, donde se exponía como producir grafeno con un alto rendimiento mediante procesos de exfoliación en medio líquido (en disolventes orgánicos) asistidos por ultrasonidos o mediante procesos mecano-químicos<sup>47, 50</sup>.

La mecánica que rige estos procesos de exfoliación, tanto del grafito como de sus derivados, está basada en los fenómenos de cavitación y nebulización del medio líquido cuando se propagan las ondas de ultrasonidos (Figura 98). Las microburbujas generadas en dicho proceso se distribuyen en torno a las láminas de grafito de manera que cuando colapsan generan unos microchorros de gran energía que provocan unas ondas de choque sobre la superficie de las láminas. Esas ondas ejercen esfuerzos de tracción sobre la superficie que terminan por exfoliar el grafito. Además de estas fuerzas también se generan esfuerzos de tipo lateral, a modo de cizalla, que separan las láminas, y tienen lugar divisiones de los *flakes* de grafito para dar partículas de menor tamaño, como consecuencia de un efecto cuña en las capas intermedias.

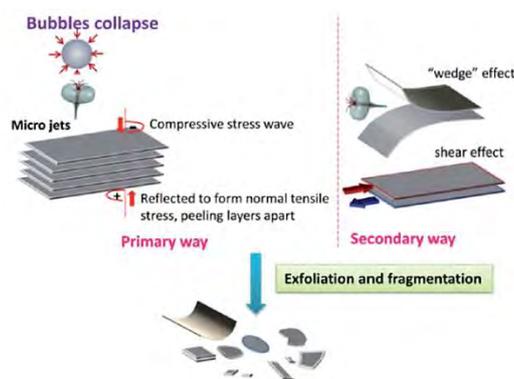


Figura 98. Ilustración del mecanismo de exfoliación por ultrasonificación<sup>51</sup>.

Estos fenómenos de exfoliación del grafito en medio líquido pueden justificarse a partir del bajo coste energético neto asociado al proceso<sup>47</sup>. Una expresión (Ecuación 20) para la entalpía de la mezcla por unidad de volumen muestra el balance de energía para un sistema grafeno-disolvente:

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} \approx \frac{2}{T_{flake}} (\delta_G - \delta_{sol})^2 \cdot \phi \quad (20)$$

donde  $T_{flake}$  = espesor de un *flake* de grafito,  $\phi$  = fracción volumétrica de grafito y  $\delta_i$  = raíz cuadrada de la energía superficial de la fase  $i$  ( $i$  denota grafito o disolvente), que se define como la energía por unidad de área necesaria para superar las fuerzas de Van der Waals cuando se separan dos láminas. Con este balance energético queda definida la facilidad con la que puede tener lugar un proceso de exfoliación, de manera que cuanto más parecidas sean las energías superficiales del grafito y del disolvente, menor será la entalpía del proceso y por tanto más favorecida estará la exfoliación. Es por esto que resulta de gran importancia el valor de la energía superficial del disolvente. Se considera como buen disolvente aquel cuya energía superficial es 70-80 mJ·m<sup>-2</sup> o aquel que posee una tensión superficial de 40-50 mJ·m<sup>-2</sup>, aunque estos valores deben ser tenidos en cuenta con ciertas restricciones porque están obtenidos a temperatura ambiente y para tiempos de *sonicación* cortos, de manera que si alguna de esas condiciones cambia también variarían dichos valores.

Esta técnica, a pesar de su gran utilidad, presenta ciertos inconvenientes en cuanto a su uso. Además del gran consumo energético que lleva asociado (las sondas de ultrasonidos necesitan densidades de energía de miles de vatios por litro<sup>52</sup>) y que limita su aplicación a escala de laboratorio, otros aspectos poco favorables serían la calidad del grafito generado, que como se ha demostrado presenta más defectos de los que cabría esperar<sup>53,54,55</sup>, así como la eficacia global de la exfoliación. Este último aspecto tiene que ver con que tanto si se utiliza un sonotrodo como si se trata de un baño, la fuente de ultrasonidos suele generar procesos de cavitación de carácter estático, localizado<sup>56,57</sup>. Esto provoca una distribución desigual en las intensidades del proceso de manera que en función de la región que ocupe la muestra en el líquido ésta se verá sometida a una cavitación más o menos intensa, haciendo que parte de la muestra se mantenga intacta durante el proceso de exfoliación.

Estas consideraciones conducen a la utilización de otros métodos de exfoliación en medio líquido que combinados con el empleo de ultrasonidos, o bien como alternativa a su uso,

generen grafeno de una manera más eficiente. Muchas investigaciones se centran en el estudio de la dinámica de fluidos para obtener grafeno en un medio líquido. Este tipo de método se considera potencialmente eficiente porque las partículas de grafito pueden moverse por todo el líquido y por tanto pueden exfoliarse repetidamente en diferentes posiciones, a diferencia de lo que ocurre con los ultrasonidos. La técnica se basa en el uso de un mezclador (*high shear mixer*) para generar esa dinámica de fluidos<sup>50,58</sup>. Estos dispositivos rotatorios generan un movimiento en el líquido que tiene un efecto de alta cizalla sobre las láminas de grafito.

Para estos mecanismos de exfoliación por cizalla se determinó que si el número de Reynolds  $Re_{Mix}$ , asociado al campo de flujo, tiene un valor  $\approx 10^4$ , (se corresponde con un tipo de flujo turbulento que no está totalmente desarrollado) es posible obtener un grafeno bien exfoliado, en cambio, si el valor de la velocidad de cizalla  $\dot{\gamma}$  (*shear rate*) es mucho menor de  $10^4 \text{ s}^{-1}$  el grafito presentará una mala exfoliación<sup>50</sup>. De esta manera es posible conseguir una producción de grafeno, a partir de unos niveles de exfoliación aceptables, utilizando cualquier mezclador en el que se alcance una *shear rate* mayor de  $10^4 \text{ s}^{-1}$  (flujo turbulento totalmente desarrollado). Son varios los trabajos que recogen el uso de agitadores basados en batidoras de cocina<sup>59,60,61</sup> con los que es posible alcanzar los valores de cizalla antes mencionados y lograr una exfoliación aceptable de grafeno en un medio líquido.

Una de las principales ventajas que poseen estas mezcladoras de cuchillas giratorias a la hora de producir grafeno por exfoliación es que pueden procesar volúmenes de líquido relativamente grandes y de forma bastante rápida. En cambio, con los sistemas de ultrasonidos como los de sonda no se pueden procesar de una manera eficaz volúmenes muy grandes, lo que supone una producción baja<sup>52,62</sup>; y con los sistemas de ultrasonidos de baño, aunque se pueden tratar volúmenes más grandes la transferencia de energía hacia el líquido es baja, por lo que se requieren tiempos más prolongados, dando lugar, al igual que en el caso anterior, a unas tasas de producción bajas<sup>47,63</sup>.

Una característica destacable en los agitadores tipo batidora de cocina, es que la región de alta cizalla no está localizada en una zona concreta del recipiente, y aunque la velocidad de cizalla disminuye al aumentar la distancia respecto de la cuchilla, la cizalla es capaz de abarcar todo el medio, siempre que el flujo turbulento esté completamente desarrollado. Por lo tanto, la turbulencia será la principal responsable del proceso de exfoliación (Figura 99). De una manera más concreta se pueden definir los procesos responsables de los fenómenos de exfoliación y fragmentación, asociados al flujo turbulento en este tipo de mezcladoras:

1. El gradiente de velocidad puede inducir una tensión de cizalla, relacionada con la viscosidad.
2. Las fluctuaciones intensas de la velocidad en la turbulencia pueden inducir esfuerzos de cizalla de Reynolds.
3. En la turbulencia el número de Reynolds es muy grande y, por lo tanto, las fuerzas de inercia dominan, favoreciendo las colisiones entre las partículas de grafito.
4. Las fluctuaciones en la presión turbulenta pueden crear una diferencia de presión que genera la exfoliación.

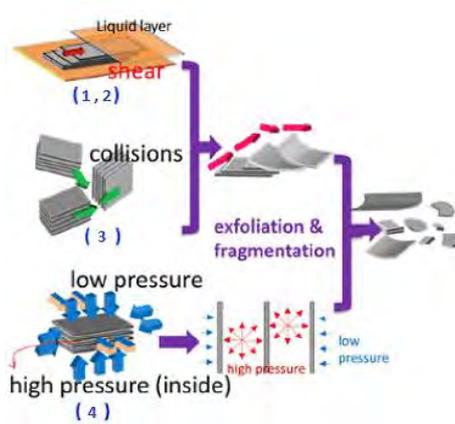


Figura 99. Esquema del mecanismo de exfoliación<sup>61</sup>.

### Dispersiones de grafeno

Las dispersiones de GRMs que se pueden generar a partir de los procesos de exfoliación en medio líquido necesitan alcanzar unos valores de concentración y de estabilidad adecuados a la aplicación final para la que estén destinados. Así, por ejemplo, si se necesita un almacenamiento durante un tiempo prolongado solo se considerarán estables si durante ese período no hay ningún cambio en la concentración. De esta forma los criterios básicos que definirán si una dispersión de grafeno resulta útil pasan por lograr que se disperse con una concentración útil, en un disolvente apropiado, y que permanezca disperso durante un periodo de tiempo razonable.

En las ciencias dedicadas al estudio coloidal se han establecido una serie de parámetros, basados en los principios de la química física<sup>64</sup>, con los que sería posible crear una buena dispersión. En un sistema coloidal la energía libre está determinada tanto por el área interfacial

como por la tensión superficial. Para el grafeno *monolayer* el valor teórico del área superficial<sup>65</sup> es  $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , por ello existe un rango de condiciones dentro las cuales puede ser dispersado, normalmente aquí se incluyen procesos de *sonicación* y disolventes de tipo polares aproticos<sup>48</sup>.

Para que una dispersión se mantenga estable es necesario que se introduzca una barrera energética que evite los procesos de re-agregación del sólido, algo que puede conseguirse a través de las repulsiones de tipo electrostático o con las de tipo estérico<sup>66</sup>, de manera que si esa barrera de energía es suficientemente alta el movimiento browniano mantendrá la dispersión<sup>64</sup>. Ante esto, una selección adecuada de los disolventes<sup>67,68,52</sup> y/o una funcionalización (covalente o no covalente) del grafeno se hacen imprescindibles<sup>69</sup>.

Dentro del contexto de las dispersiones de grafeno se encuentran también las dispersiones de óxido de grafeno (GO) y las dispersiones de óxido de grafeno reducido (rGO).

Para las dispersiones de grafeno, se han identificado las interacciones de los disolventes con el grafeno en términos de energía superficial y parámetros de solubilidad de Hansen<sup>47,68</sup>, que aunque suponen un enfoque no totalmente exacto sirven para proporcionar unos resultados útiles en cuanto a la identificación y predicción de los disolventes que mejor resultarían. En cuanto a la técnica a emplear, las dispersiones de grafeno pueden conseguirse, una vez identificado el disolvente orgánico más adecuado (varios estudios consideran como particularmente buenos disolventes como N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y N-metilpirrolidona (NMP)<sup>68</sup>, a partir de procesos de *sonicación*, mediante mezclado de alta cizalla o incluso con molinos de bolas.

Otra vía muy utilizada para obtener dispersiones de grafeno es a través del GO, que a su vez proviene de la oxidación del óxido de grafito. El óxido, respecto del grafito, se encuentra altamente funcionalizado, lo que le supone una mayor facilidad de dispersión<sup>70</sup> y en una gran variedad de disolventes<sup>71</sup>, gracias a la presencia de los grupos oxigenados (ácidos carboxílicos y epóxidos). Para las dispersiones de GO se pueden utilizar ultrasonidos intensos, lo que aumenta el número de disolventes en los que puede dispersar y exfoliar<sup>71</sup>, aunque uno de los disolventes más comunes para obtenerlo, a partir de la exfoliación y dispersión del óxido de grafito, es el agua<sup>72,73,74</sup>. En este medio se pueden usar ultrasonidos o agitación poco intensa y las dispersiones resultantes se mantendrán gracias a los procesos de repulsión electrostática de los grupos carboxilato presentes en las láminas, que poseen un potencial zeta típico de -64 mV en agua<sup>75</sup>.

En el caso del rGO, que procede de la reducción química del GO, es un material con unas propiedades muy cercanas al grafeno y su dispersabilidad también es muy parecida, pero en comparación con el grafeno se dispersa mucho más eficazmente en disolventes polares<sup>67</sup>, esto es resultado de la presencia de grupos funcionales residuales carbono-oxígeno<sup>76</sup>. En medios acuosos, su dispersabilidad es generalmente pobre, dándose muy rápidamente la agregación. Sin embargo, mediante el uso de procesos como los de reducción in situ de soluciones acuosas de GO se pueden generar dispersiones estables de rGO<sup>77,78</sup>.

Para este trabajo, como una primera aproximación hacia los procesos de exfoliación y dispersión en medio líquido y para utilizarlo como modelo de dispersión en la preparación de dispersiones en resinas epoxi, se prepararon varias dispersiones de grafeno en diferentes disolventes con el objetivo de identificar los más adecuados. También se trató de estudiar el comportamiento de las dispersiones y su estabilidad a lo largo de tiempo, según la concentración de grafeno presente en suspensión. Las técnicas empleadas se apoyaron en parte de los trabajos desarrollados por J.N. Coleman<sup>47,48,50,59</sup>.

## **Metodología**

### **Materiales**

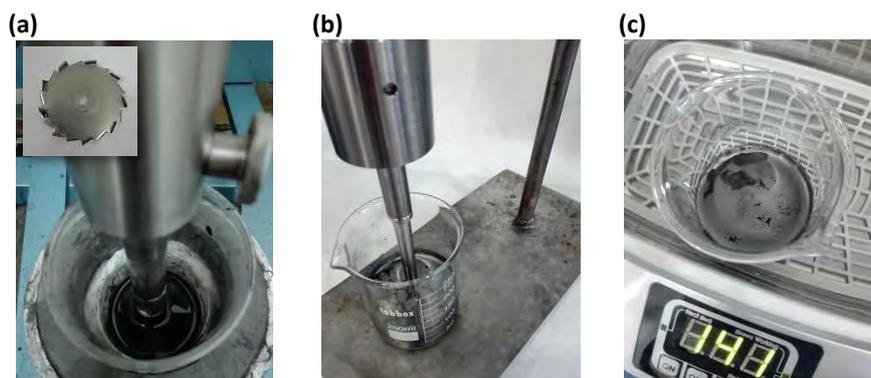
Para este estudio se utilizó el grafeno RGO-1 (óxido de grafeno altamente reducido), producido y sintetizado por *Avanzare Innovación Tecnológica* y caracterizado como se ha detallado en los apartados anteriores. Los disolventes empleados fueron agua destilada, isopropanol (99%, *Sigma-Aldrich*), acetona (99%, *Sigma-Aldrich*), dietiléter (99,9% *Sigma-Aldrich*), tolueno (QP, *Panreac*), acetilacetona (99%, *Sigma-Aldrich*), tetracloruro de carbono (99,5% *Panreac*), y tetrahidrofurano (99%, *Fluka*). Para la dispersión y desaglomeración previa de RGO-1 en solución acuosa y en isopropanol se utilizó el agitador mecánico vertical *Dispermat® LC 75* con un disco de 30 mm de diámetro (tipo hélice Cowles), un baño de ultrasonidos *Cobos CD-4820* de 170 W de potencia, un generador de ultrasonidos de 42KHz de frecuencia, y un ultrasonicador *Hielscher UP200S* de 200 W de potencia con una sonda de titanio *S7* de 7 mm de diámetro. Se emplearon filtros de nitrato de celulosa de un tamaño de poro de 200 nm de *Prat Dumas France* para filtrar y retener el sólido. Las medidas de absorbancia para estimar la

concentración de grafeno en suspensión se realizaron con un espectrofotómetro *Shimadzu UV-2450*.

### Preparación de las muestras

Se comenzó con el proceso de dispersión de RGO-1 en medio acuoso y en isopropanol, dos disolventes polares que se pensó podrían favorecer una primera desagregación de los *flakes* de grafeno. Se prepararon dos muestras, por un lado, en un vaso de precipitados de 250 ml se añadieron 0,5 g de RGO-1 en 100 ml de H<sub>2</sub>O destilada (5 mg/ml), muestra designada como GRM-1, y por otro, un segundo vaso de 250 ml con 0,5 g de RGO-1 en 100 ml de isopropanol (5 mg/ml), muestra GRM-2, mantenido en hielo durante casi todo el proceso para evitar el calentamiento del disolvente y reducir las pérdidas por evaporación del mismo. Cada una de las muestras se trató con (Figura 100):

1. Un ciclo de *Dispermat* de 3 min, aplicando 20.000 rpm.
2. Dos ciclos de:
  - Baño de ultrasonidos: 16 min.
  - Sonda de ultrasonidos: 45 min, con ciclo: 1, amplitud: 40-50%, inmersión de la punta: 3 cm.



**Figura 100.** Sistemas de exfoliación-dispersión utilizados: Dispermat y disco (a), sonda de ultrasonidos (b) y baño de ultrasonidos (c).

Finalizados estos procesos las muestras se mantuvieron en reposo durante 10 min. En ese tiempo fue posible observar la deposición en el fondo del vaso de algunos agregados de RGO-1 de mayor tamaño. En esos casos con la ayuda de una pipeta se decantó la solución

sobrenadante. La disolución resultante se filtró a vacío para separar el sólido, que quedó retenido en el filtro. Los sólidos recogidos se secaron en estufa para eliminar los restos de disolvente, para el sólido desaglomerado en medio acuoso se utilizó una temperatura de 75-80 °C, durante 10 horas. Las muestras se guardaron en viales en un desecador y preservadas de la luz.

Se escogió el uso combinado de ultrasonidos y mezclado de alta cizalla para proporcionar la disrupción mecánica necesaria para debilitar las fuerzas que mantienen unidas las láminas, romper los aglomerados existentes y suprimir, de una manera más o menos efectiva, la agregación de las láminas de grafeno generadas.

Como se ha comentado antes, el mezclado con alta cizalla proporciona un movimiento del grafeno por todo el líquido, favoreciendo una desaglomeración más repetitiva y en diferentes posiciones.

En el caso de los ultrasonidos, el uso de *sonicación* por baño se complementó con la sonda ultrasónica. Con el sistema de ultrasonidos de baño el efecto de la *sonicación* suele ser de menor intensidad, con una propagación irregular y, aunque los fenómenos de cavitación responsables de la exfoliación-dispersión ocurren por todo el sistema, algo que asegura el tratamiento de toda la muestra, los fenómenos se dan de una manera menos controlable. Es por eso que se optó por utilizar también la sonda. Los sonotrodos, a pesar de que desarrollan una *sonicación* más localizada (la zona de mayor intensidad se sitúa directamente debajo de la sonda) poseen mayor intensidad, lo que los convierte en sistemas muy eficaces para la exfoliación y desaglomeración, y, además, permiten el control de variables como la amplitud y el ciclo de los ultrasonidos.

## **Caracterización**

### ***Estabilidad de las dispersiones de rGO en diferentes disolventes***

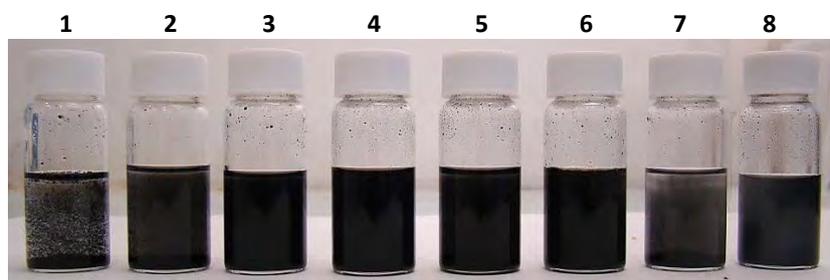
Para estudiar el comportamiento de diferentes dispersiones con óxido de grafeno reducido (rGO) se seleccionaron varios disolventes cuyas características físicas y parámetros de solubilidad de Hansen y Hildebrand<sup>79</sup> están recogidos en la Tabla 7. Inicialmente se utilizó la muestra de grafeno GRM-1 para preparar 8 dispersiones, en viales de 19 ml, utilizando 10 mg del sólido y 10 ml de cada uno de los disolventes (1 mg/ml). Las muestras, designadas como se

indica en la Tabla 6, se sometieron a *sonicación* con baño durante 240 minutos. Para evitar el calentamiento de las muestras y una evaporación excesiva de los disolventes, en cada grupo de 4 muestras, se aplicaron los ultrasonidos en ciclos de 8 min, alternando los 2 grupos de muestras. Finalizado el proceso de ultrasonidos las dispersiones se mantuvieron en reposo a temperatura ambiente ( $\approx 22$  °C) para observar si había precipitación de agregados.

**Tabla 6.** Dispersiones de GRM-1 en diferentes disolventes.

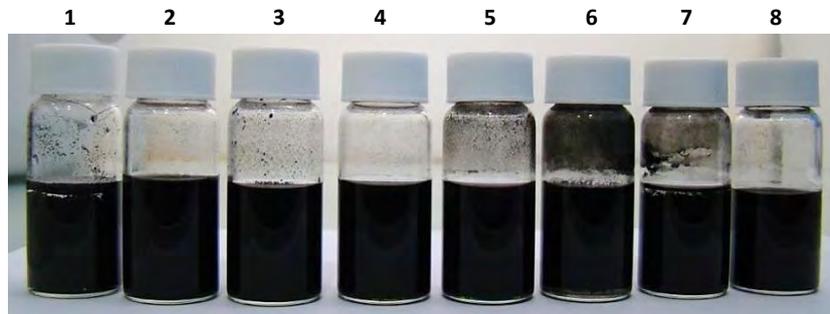
Código de la muestra		Disolvente
GRM1-1	GRM2-1	Agua ( <i>destilada</i> )
GRM1-2	GRM2-2	2-Propanol (Isopropanol)
GRM1-3	GRM2-3	Acetona
GRM1-4	GRM2-4	Acetilacetona
GRM1-5	GRM2-5	Tolueno
GRM1-6	GRM2-6	Tetracloruro de carbono
GRM1-7	GRM2-7	Dietiléter
GRM1-8	GRM2-8	Tetrahidrofurano (THF)

Mediante un análisis visual fue posible diferenciar las soluciones en las que el rGO se mantenía en suspensión frente a aquellas en las que se daba precipitación. Antes del tratamiento con ultrasonidos se observó para todos los disolventes una baja estabilidad de GRM-1, especialmente en agua (1) (Figura 101), cosa que es esperable para los rGO con muy bajo contenido en oxígeno, como ocurre con RGO-1.



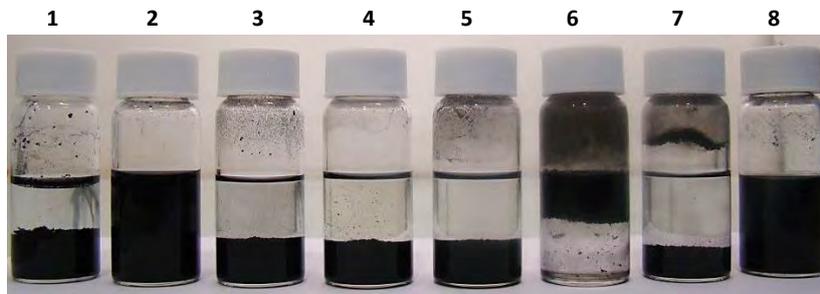
**Figura 101.** Muestras de GRM-1 sin tratamiento.

Tras 240 minutos de ultrasonidos se apreciaron diferencias para los viales que contenían las muestras con isopropanol (2) y con tetrahidrofurano (8), aparentemente mucho más estables que el resto, donde comenzó a precipitar GRM-1 pasados unos minutos en reposo.



**Figura 102.** Muestras de GRM-1 en suspensión después de 240 minutos de ultrasonidos de baño.

Para asegurar la estabilidad de las dispersiones a lo largo de un período de tiempo mayor todas las muestras se mantuvieron en reposo, en ausencia de luz y a temperatura ambiente durante 6 días (Figura 103). Transcurrido ese tiempo volvió a comprobarse el estado de las muestras y se confirmó que en el vial con THF el grafeno GRM2 permanecía estable (8), no era visible ninguna sedimentación en el fondo del vaso, mientras que en la muestra con isopropanol (2) ya se había formado un precipitado de forma similar al resto de muestras.



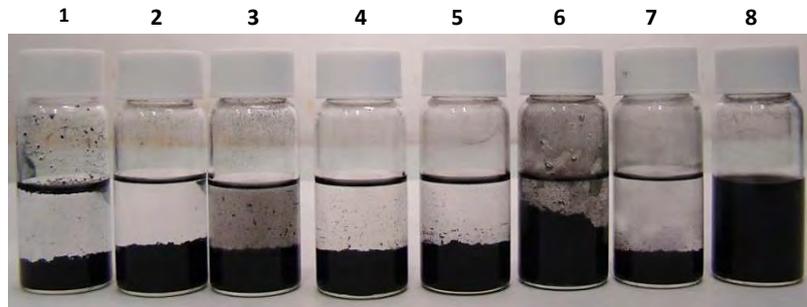
**Figura 103.** Muestras de GRM-1 en suspensión después del tratamiento con ultrasonidos y un reposo de 6 días

**Tabla 7.** Propiedades físicas y parámetros de Hansen y Hildebrand para los disolventes estudiados\*.

Disolvente	Fórmula molecular	Punto ebullición (°C)	Polaridad	Momento dipolar	Tensión superficial (mN/m)	$\delta_T$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_D$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_P$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta_P + \delta_H$ (MPa <sup>1/2</sup> )
Agua (destilada)	H <sub>2</sub> O	100	Polar Prótico	1,85	72,80	47,8	15,5	16,0	42,3	58,3
2-Propanol (isopropanol)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	82	Polar Prótico	1,66	21,66	23,6	15,8	6,1	16,4	22,5
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	56	Polar Aprótico	2,88	25,20	19,9	15,5	10,4	7,0	17,4
Acetilacetona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	139	Polar	3,03	31,20	20,6	16,1	11,2	6,2	17,4
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	111	No polar Aprótico	0,38	28,4	18,2	18	1,4	2	3,4
Tetracloruro de carbono	CCl <sub>4</sub>	77	No polar	0	26,3	18,1	16,1	8,3	0	8,3
Diéter	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	34	No polar Aprótico	1,15	17	15,6	14,5	2,9	5,1	8,0
Tetrahidrofurano (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	66	Polar Aprótico	1,75	26,4	19,5	16,8	5,7	8	13,7
<b>Resina epoxi</b>										<b>35-43</b>

\*Se ha incluido el valor de tensión superficial para una resina epoxi.

Para las muestras de GRM-2 (Figura 104) se realizó la misma prueba y tras el tratamiento y el periodo de reposo de 6 días el resultado obtenido fué similar, la dispersión más estable fue la que contenía THF (8) como disolvente.



**Figura 104.** Muestras de GRM-2 en suspensión después de 240 minutos de ultrasonidos de baño y un reposo de 6 días.

### Resultados y discusión

Se trató de obtener una justificación a lo observado para los disolventes en ambas muestras, considerando los Parámetros de solubilidad de Hansen<sup>79</sup> (Tabla 7), donde  $\delta_D$ ,  $\delta_P$ , y  $\delta_H$  son los parámetros de solubilidad debidos a fuerzas de dispersión, a fuerzas dipolo-dipolo y a puentes de hidrógeno, respectivamente. Como primera aproximación se determinó la suma  $\delta_P + \delta_H$  para cada disolvente. De acuerdo con los resultados, para el disolvente donde se vio precipitación desde un principio, agua,  $\delta_P + \delta_H$  tomaba el valor más alto con 58,3; por su parte el THF, donde mejor fue la dispersión,  $\delta_P + \delta_H$  era  $\approx 14$ ; por debajo de ese valor se situaron tolueno, tetracloruro de carbono y dietiléter, en un rango de  $\delta_P + \delta_H$  de 3-9; y finalmente, los situados en una zona intermedia y donde también se observó sedimentación fué para el rango de  $\delta_P + \delta_H$  de 17-23. Con estas valoraciones no se pudo sacar más que una conclusión orientativa y fué que solo se obtuvo una buena dispersión para valores de  $\delta_P + \delta_H$  de 13-14.

También se consideró la polaridad de los disolventes para definir el comportamiento de las dispersiones. Comparando los valores para los momentos dipolares se comprobó que los disolventes polares con un valor similar al THF (isopropanol, agua) o incluso mayor (acetona, acetilacetona) fallaron para dar una dispersión estable. Esto nos llevó a tener en cuenta otros

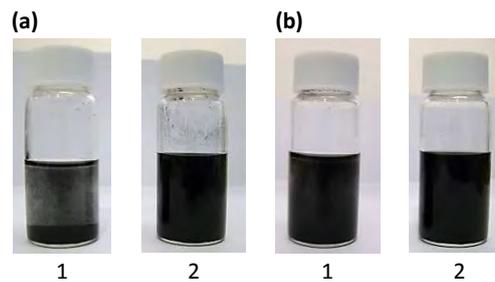
factores, puesto que la polaridad del disolvente no resultó ser un factor determinante para lograr una buena dispersión<sup>80</sup>.

Por otro lado, varios estudios sugieren que la tensión superficial es un elemento a tener en cuenta para determinar la efectividad de un disolvente para estabilizar una dispersión de grafeno o sus derivados<sup>52,47</sup>. Comparando un óxido de grafeno con un rGO se tiene que para el primero la presencia de grupos oxigenados supone una energía superficial mayor, puesto que en el rGO la pérdida de polaridad en la superficie aumenta su hidrofobicidad. Investigaciones basadas en medidas de humectabilidad y ángulos de contacto llevaron a estimar los valores para la energía superficial de GO y grafeno a temperatura ambiente, siendo éstas 62,1 mN/m y 46,7 mN/m, respectivamente<sup>81</sup>. Esto indica que disolventes con una tensión superficial similar a esos valores resultarán más eficaces para las dispersiones de GO o de rGO. Para el caso de nuestro grafeno, al tratarse de un rGO de bajo contenido en oxígeno y muy pocos grupos C=O y C-OH su dispersabilidad debería haber sido buena en disolventes con un valor de tensión superficial más próxima al rGO, como acetona o acetilacetona, disolventes polares y con un valor de tensión superficial cercana al THF (disolvente en que permaneció estable), y finalmente resultó que no fue así. Esto se debe a que en la mayoría de estudios, en los se asientan los razonamientos anteriores, se emplea rGO con un contenido en oxígeno significativamente mayor que en nuestro caso. En la Tabla 7 se ha incluido el dato de la tensión superficial de una resina epoxi genérica, que se situaría cercano a los valores reportados para grafeno, y que sugiere la posibilidad de obtener dispersiones estables de rGO en nuestras resinas epoxi estudiadas.

Clarificar los factores o mecanismos que influyeron en la estabilización de la muestra de grafeno en THF hubiera necesitado de un estudio más prolongado y detallado, pero como nuestro objetivo, en un primer momento, fue el de explorar de una manera aproximada este tipo de sistemas, se prefirió proseguir con el resto de estudios en las otras áreas de la tesis y retomar esta parte del trabajo en un futuro próximo.

### ***Estabilidad las dispersiones de grafeno en THF a lo largo del tiempo***

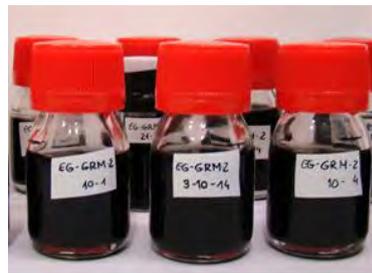
Se estudiaron las dispersiones de GRM en THF y como variaba su estabilidad en suspensión a lo largo del tiempo a partir de la estimación de la concentración de grafeno. Como ya se había observado en los ensayos anteriores el comportamiento de las soluciones de GRM en THF sometidas a un tratamiento con ultrasonidos de baño mostraban gran estabilidad (Figura 105), siendo muy diferenciables las muestras que habían sido tratadas (Figura 105 a-2 y b-2) respecto de las que no.



**Figura 105.** Dispersiones en THF de GRM1 (a) y de GRM2 (b), antes del tratamiento con ultrasonidos (1) y después de 240 minutos de ultrasonidos (2).

Para el estudio se escogió el grafeno GRM2, con el que se prepararon 7 muestras nombradas como se indica en la Tabla 8, con una concentración inicial de 1mg/ml.

Una vez tratadas con ultrasonidos las dispersiones se trasvasaron a viales de 30 ml y se mantuvieron a una temperatura  $\approx 22$  °C, en reposo y en ausencia de luz. Estos viales (**¡Error! o se encuentra el origen de la referencia.**) se sellaron con un tapón a presión para minimizar, en la medida de lo posible, las pérdidas de disolvente por evaporación hasta su medida.



**Figura 106.** Viales con las dispersiones de GRM2 en THF.

**Tabla 8.** Dispersiones de GRM-2 en THF

tratadas con ultrasonidos.

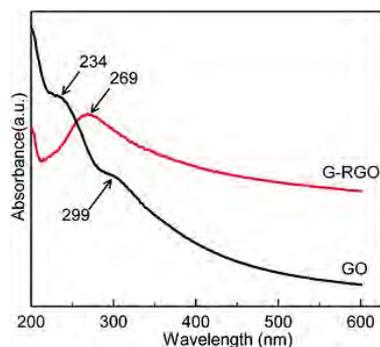
Código de la muestra	Tiempo en reposo (días)
GRM2-8A	60
GRM2-8B	55
GRM2-8C	50
GRM2-8D	45
GRM2-8E	40
GRM2-8F	35
GRM2-8G	30

Para estimar los valores de solubilidad del grafeno GRM2 en THF se utilizó la espectroscopia UV-Vis, en el rango de 250-800 nm, considerando la relación lineal entre absorbancia (A) y concentración del compuesto en disolución (C) que establece la Ley de Lambert-Beer (Ecuación 21):

$$Abs = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (21)$$

Donde  $\varepsilon$  = coeficiente de extinción o absortividad molar,  $l$  = camino óptico de la cubeta (1cm) y  $C$  = concentración de la disolución de analito.

El estudio de los espectros de absorción resulta muy útil tanto para estudiar de manera cuantitativa la concentración de grafeno o de óxido de grafeno en una dispersión como a nivel cualitativo para determinar de manera aproximada el estado de un proceso de reducción para un óxido de grafeno. Para el caso de dispersiones acuosas de un óxido de grafeno éstas presentan un espectro característico en el que se distinguen un máximo en torno a 231 nm, debido a transiciones tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los enlaces aromáticos C-C y un una segunda señal a modo de hombro  $\approx 300$  nm asignado a transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces C=O<sup>82</sup>. El máximo a 231 nm experimenta un desplazamiento hacia valores mayores de longitud de onda a medida que avanza el grado de reducción<sup>83</sup>. El desplazamiento batocrómico que se da con la reducción se explica a partir de la recuperación de la conjugación (se restaura la conjugación  $\pi$  de la red). En sistemas aromáticos el grado de conjugación influye de manera directa en la diferencia de energía que existe entre niveles electrónicos de forma que si se requiere menos energía para la transición se observará un desplazamiento de la absorción a regiones de longitud de onda mayores (Figura 107).



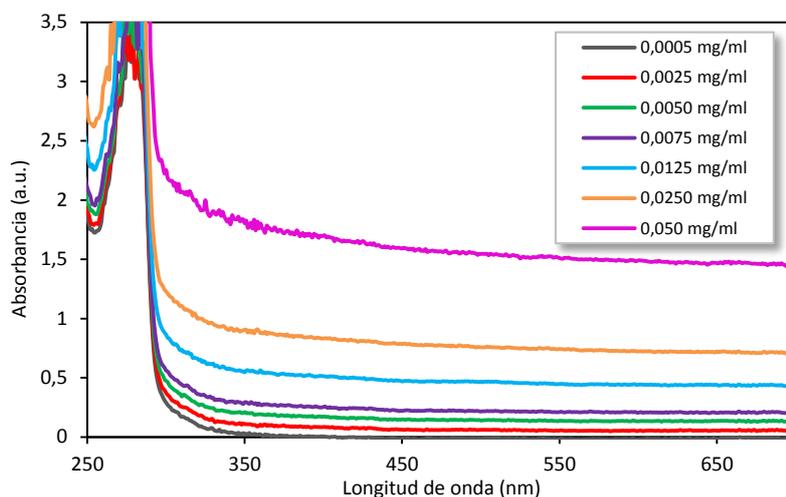
**Figura 107.** Espectro de absorción UV-Vis de GO y rGO<sup>84</sup>.

### Resultados y discusión

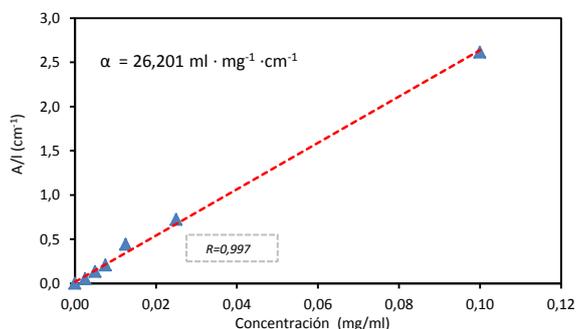
Para nuestras muestras (Figura 108 y Figura 110) no se observó la presencia del máximo a 231 nm, debido quizá a que el disolvente THF presenta una gran absorción en la zona de longitudes de onda por debajo de 250 nm y no es posible diferenciar dicha señal. Por otro lado, tampoco se encontró la presencia del hombro  $\approx 300$  nm, característico de un compuesto oxidado, lo que está de acuerdo con el porcentaje de oxígeno presente en el RGO-1 de partida. Los valores para el pico de máxima absorción se obtuvieron en un rango de valores  $\approx 270$ - $278$  nm, valores que podrían atribuirse a la señal de los enlaces aromáticos C-C pero que habrían sufrido algún tipo de desplazamiento debido al disolvente. El aspecto del espectro puede verse afectado por factores relacionados con el propio disolvente como su naturaleza, por ejemplo en la posición de los máximos de absorción<sup>85</sup>, o por su valor del *cutt-off* en UV, valores de longitud de onda umbral que definen los valores bajo los cuales el disolvente presenta absorción, haciendo difícil diferenciar si la absorción proviene del analito o del propio disolvente. Para el THF, según si se trabaja a nivel cuantitativo o cualitativo ese umbral se ajusta a un valor de 280 nm o de 220 nm, respectivamente. Así que para nuestras muestras, al encontrarse la señal del grafeno (máximo de absorción) en una región muy comprometida con la absorción del propio disolvente, para la estimación de la concentración en suspensión, se seleccionó otra región del espectro. La absorbancia a longitudes de onda  $\lambda > 500$  nm es plana, pero la densidad óptica depende de la concentración, de manera que se suele considerar esas  $\lambda$  para determinar la concentración de acuerdo con la ley de Lambert-Beer.

Para determinar la “solubilidad” de GRM2 en THF es necesario calcular el coeficiente de absorción, referido a la absorción por unidad de camino óptico:  $A/l$ . Para ello, se partió de una dispersión estable, previamente preparada, y de concentración conocida (5 mg/ml) de GRM2 en THF, de la que se tomaron 7 alícuotas diferentes con una micropipeta y se enrasaron con

THF a un volumen de 10 ml. Con esas 7 muestras se construyó la recta de calibración considerando la absorbancia para  $\lambda = 600$  nm. Estos valores de absorbancia, divididos entre el valor de la longitud de la cubeta (1 cm), se representaron frente a los valores de la concentración y de ahí se determinó  $\alpha$  (expresada como  $\text{ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

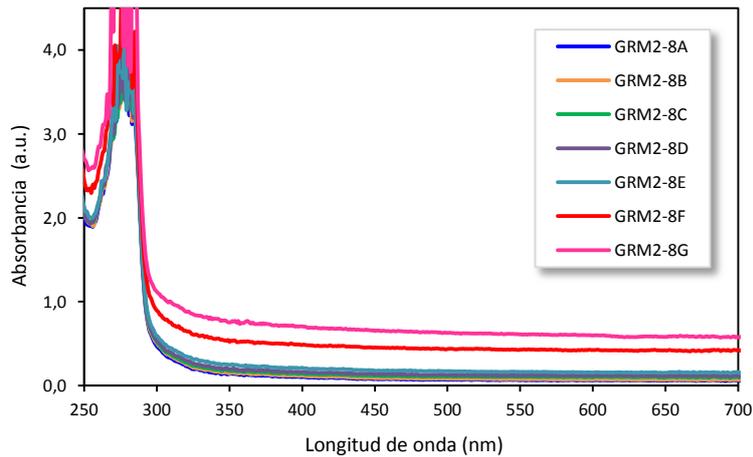


**Figura 108.** Espectro de absorción UV-Vis de dispersiones de GRM2 en THF a diferentes concentraciones.



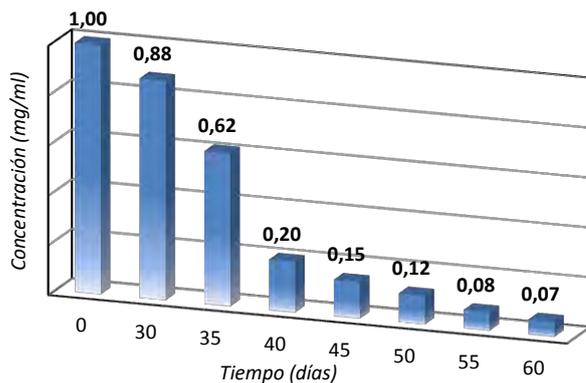
**Figura 109.** Relación lineal entre la absorbancia por unidad de camino óptico y la concentración de GRM2 en THF.

Para las muestras estudiadas (Tabla 8) que habían permanecido en reposo durante diferentes períodos de tiempo se tomaron pequeñas alícuotas que fueron diluidas en un volumen final de THF de 10 ml. Se determinó su absorbancia (Figura 110) y se estimaron sus valores de concentración a partir del valor de coeficiente de absorción calculado (Figura 111).



**Figura 110.** Espectro de absorción UV-Vis de dispersiones de GRM-2 en THF a lo largo del tiempo.

Se pudo observar como a largo de un periodo de 60 días el descenso en la estabilidad de GRM2 en THF tuvo lugar de una manera progresiva, pero no constante (Figura 111). El mayor descenso de concentración, respecto del valor inicial de 1 mg/ml, se dio superados los 35 primeros días, pasando a tener en suspensión un 62% de la muestra. A partir de ese periodo de tiempo, alcanzados los 40 días en reposo, el descenso fue mucho más acusado quedando en suspensión apenas un 20%. A los 60 días de la prueba el porcentaje en suspensión resultó ser de un 6,5%. Esto nos permitió afirmar que se podía hablar de una dispersión estable dentro de los 30 días desde su preparación.



% GRM2 en suspensión	Tiempo en reposo (días)
88,5	30
62,0	35
20,9	40
15,2	45
12,2	50
7,9	55
6,5	60

**Figura 111.** Representación de la estabilidad de las dispersiones GRM2 en THF a lo largo del tiempo.

Para futuras aplicaciones, donde sea necesario asegurar el estado de una dispersión que ha de permanecer estable hasta su utilización, como en los procesos de industrialización de las dispersiones de grafeno, estos resultados pueden ser útiles ya que pueden servir como

orientación de cara a conocer cuál es su rango útil en función de la concentración de grafeno presente en suspensión.

### 3.2.1.4. Encapsulaciones de los *retardantes* de llama

#### Introducción

Los *retardantes* de llama (FRs), compuestos principalmente por sustancias orgánicas e inorgánicos<sup>86,87</sup>, desempeñan un papel muy importante dentro de los composites, pero, a menudo, su uso se ve limitado debido a que presentan algunos inconvenientes, como una débil resistencia al agua, baja compatibilidad con la matriz polimérica, toxicidad, deficiente degradación térmica etc., que pueden generar un deterioro de las propiedades del composite. Se han desarrollado muchos métodos para tratar de hacer frente a esos problemas, tales como el desarrollo de procesamiento ultrafinos, las modificaciones superficiales con agentes de acoplamiento o la microencapsulación con polímeros insolubles en agua<sup>88,89,90</sup>. En los últimos años, el uso de técnicas basadas en la microencapsulación de los FRs se ha posicionado como uno de los métodos más eficaces<sup>91</sup>.

En términos generales la tecnología de la microencapsulación se basa en la utilización de materiales poliméricos, de origen natural o sintético, para recubrir sustancias sólidas, líquidos o gases y formar con ello unas microcápsulas, que protegen y aíslan el contenido del medio externo<sup>92</sup>, y cuyo diámetro se encuentra en el intervalo de 1-1000  $\mu\text{m}$ . Estas microcápsulas poseen formas muy variadas, regulares o irregulares, pero, en general, su estructura podría decirse que está compuesta por dos partes: núcleo y cáscara (Figura 112 a). Una pequeña porción de una sustancia activa (núcleo) queda rodeada por el agente de encapsulación (cáscara). Como cáscara pueden utilizarse desde polímeros naturales (agar, alginato, almidón, dextrina, oligosacáridos, quitina, etc.), polímeros sintéticos (poliuretano, poliéster, poliacrilato, poliamida, resina epoxi, etc.) o materiales inorgánicos (silicatos, sulfato de calcio, grafito, aluminio, bauxita, arcillas, etc.). Atendiendo a su morfología se puede hacer una clasificación de las microcápsulas en mononucleares, polinucleares y de matriz (Figura 112 b.)

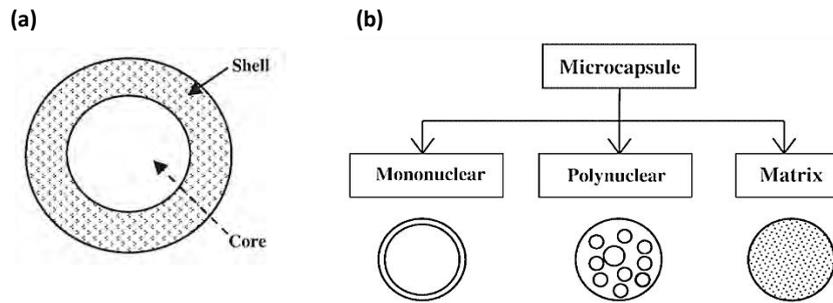


Figura 112. Esquema de la morfología de las microcápsulas<sup>92</sup>.

En las microcápsulas mononucleares (*core-shell*) la cáscara se dispone en torno al núcleo, a diferencia de lo que ocurre en las cápsulas polinucleares donde muchos núcleos quedan encerrados dentro de la cáscara. En la encapsulación de matriz, el material del núcleo queda distribuido homogéneamente en el material de la envoltura. Además de estas tres formas básicas, las microcápsulas también pueden ser mononucleares con múltiples cáscaras, o pueden formar racimos de microcápsulas.

Para el caso de los *retardante* de llama la microencapsulación va a suponer una serie de mejoras en sus propiedades, tales como:

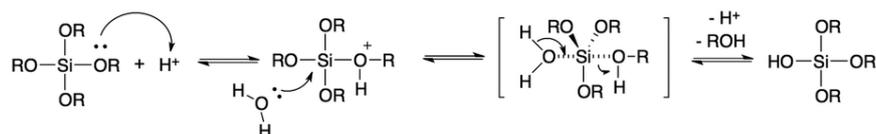
- Reducción de la solubilidad en agua: Cuando los compuestos poliméricos quedan expuestos a medios de humedad elevada, los FRs, debido a su débil resistencia al agua, tienden a disolverse o a migrar hacia la superficie del composite. Esto conlleva que algunas de sus propiedades como las mecánicas o la *retardancia* de llama se vean perjudicadas.
- Incremento de la compatibilidad entre los FRs y la matriz polimérica: Debido a su diferente polaridad, los FRs a menudo poseen una compatibilidad pobre con el polímero, lo que puede ocasionar su dispersión inadecuada en la matriz y con ello una disminución de las propiedades físicas de los composites. En cambio con un recubrimiento adecuado los FRs pueden ver mejorada su compatibilidad con el polímero.
- Modificación de la apariencia y/o el estado físico del FR: La microencapsulación hace posible, por ejemplo, que un FR en estado líquido pueda ser microencapsulado en un FR sólido, lo que favorece su mezclado con el polímero.
- Aumento de la temperatura de pirolisis del FR: La utilización de un microencapsulado cuya cáscara posea una buena estabilidad térmica permitirá mejorar la temperatura de pirolisis del FR.

- Prevención de la liberación de gases tóxicos: La microencapsulación puede servir para retener o reducir los olores o gases tóxicos que puedan desprender los FR durante un determinado proceso.

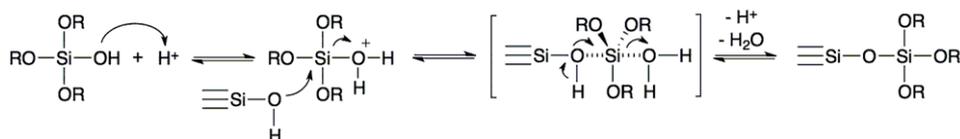
Un compuesto muy utilizado para desarrollar microencapsulados de FRs es la sílice ( $\text{SiO}_2$ ). En general los compuestos *retardantes* de llama a base de sílice han experimentado un importante desarrollo en los últimos años. Esta clase de compuestos presentan un comportamiento muy característico durante los procesos de combustión, ya que tienden a migrar y a concentrarse en la superficie de los materiales poliméricos. Se podría decir que forman una capa protectora de sílice a alta temperatura, lo que ayuda a proteger al material polimérico de una descomposición térmica adicional<sup>93,94</sup>.

La síntesis de los microencapsulados de sílice puede realizarse siguiendo varios procedimientos, uno de los utilizados es mediante procesos sol-gel. Con el nombre de procesos sol-gel se designa a cualquier serie de procesos en los que una solución o *sol* (dispersión de partículas coloidales en un líquido) experimenta una transición *sol-gel*. Un *gel* es una red interconectada y rígida con poros de dimensiones sub-micrométricas ( $<1\mu\text{m}$ ) y cadenas poliméricas, cuya longitud media es mayor a un micrómetro. En dicha transición la solución se convierte en una masa rígida y porosa. Un ejemplo de proceso sol-gel es el que implica los procesos de polimerización del tetraetilortosilicato (TEOS) en etanol y agua. Un alcóxido de silicio como TEOS experimenta procesos de hidrólisis y condensación en un alcohol en presencia de un catalizador ácido o básico para dar finalmente sílice<sup>95,96</sup> (Figura 113).

#### Hidrólisis

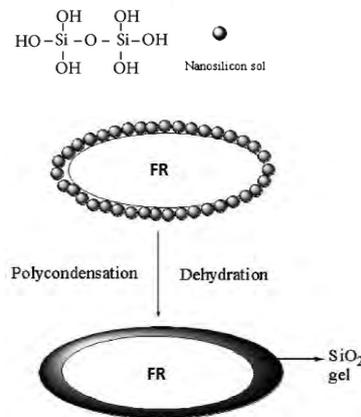


#### Condensación



**Figura 113.** Mecanismo general de hidrólisis y condensación de los alquinoxanos precursores para formar sílice en un proceso catalizado por ácidos<sup>97</sup>.

El procedimiento seguido en este trabajo para la síntesis de los recubrimientos de sílice estuvo basado en unas modificaciones del método sol-gel desarrollado por Stöber<sup>98</sup>. Ese método se basa en la síntesis de partículas de sílice por medio de la hidrólisis de TEOS, en una solución diluida de etanol catalizada por una base<sup>99</sup>. El método que se utilizó, basado en un sistema catalizado por un ácido, difiere del método Stöber en que mientras que en éste se forman partículas de sílice esféricas monodispersas en el otro caso se suelen producir estructuras de gel polimérico. Nuestro objetivo era lograr una microencapsulación de unos compuestos *retardantes* de llama (Figura 114) desarrollando los procesos antes mencionados, para conseguir modificar su solubilidad en agua y su hidrofilia hacia valores más bajos y mejorar sus propiedades de resistencia a la degradación térmica.



**Figura 114.** Diagrama esquemático de las etapas de reacción en la síntesis de los microencapsulados de FRs con sílice<sup>100</sup>.

## Metodología

### **Materiales**

Se utilizaron como reactivos tetraetilortosilicato (TEOS, 98%) y etanol (99,9%), suministrados por *Sigma Aldrich*, y ácido clorhídrico (HCl, 33%) de *Cofarcas*, sin ninguna purificación previa. Los *retardantes* de llama, que posteriormente serían utilizados en los composites de resina epoxi y nombrados como: CFR-1, CFR-2 y CFR-6, fueron suministrados por *Avanzare Innovación Tecnológica*. Se trata de productos químicamente modificados basados en sulfatos y fosfatos de amonio que fueron encapsulados con sílice, como se describe en los siguientes apartados.

### **Preparación de los FRs microencapsulados con SiO<sub>2</sub> (CFRs)**

Inicialmente se mezclaron en un vaso de precipitados, bajo agitación magnética, 94,5 ml de etanol, 500 µl de ácido clorhídrico y 5 g del compuesto FR1. Esta mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 10 min, tapada para evitar pérdidas, y después se adicionó lentamente, gota a gota, 5ml de la solución de TEOS, se obtuvo un volumen final de 120 ml. Se observó como la disolución resultante, de un pH≈3 se tornó opaca. Toda la mezcla se mantuvo tapada y bajo agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. Concluido ese tiempo, la suspensión resultante se mantuvo en reposo durante 5 minutos y se centrifugó 10 minutos a 3200 rpm en una centrífuga *Digicen 21 (Orto Alresa)*. El sobrenadante se retiró y el sólido precipitado se lavó con agua/etanol, para eliminar los posibles restos ácidos. Este procedimiento se repitió varias veces hasta obtener un valor de pH≈7. El sólido final obtenido, para liberarlo de las partículas de agua adsorbidas en su superficie, fué sometido a un proceso de calentamiento a 150 °C durante 4 horas (Muestra CFR1-1).

Una vez sintetizados los encapsulados de los retardantes de llama (CFRs) y previo a su caracterización, se realizaron pruebas de hidrólisis, para comprobar su solubilidad en agua y si poseían una capa hidrofóbica de SiO<sub>2</sub> suficientemente efectiva como para proteger el interior (con el FR) del agua. Para ello se tomaron 0,5 g de cada uno de los CFRs sintetizados y se adicionaron 25 ml de agua destilada. La suspensión se mantuvo con agitación magnética durante 30 min a temperatura ambiente (≈22 °C). Tras su agitación se comprobó si se daba la persistencia a lo largo del tiempo de un precipitado, indicativo de que la solubilidad del FR había disminuido, al resultar más efectivo el recubrimiento con silice. La suspensión se filtró para recoger el sólido y cuantificarlo una vez seco.

Para los procesos de síntesis de los encapsulados se estudiaron diferentes condiciones de trabajo para determinar cuáles podrían resultar más adecuadas para alcanzar un mayor rendimiento y unos encapsulados más estables. Se consideraron una serie de estequiometrías para la reacción, basadas en estudios previos de nuestro grupo de trabajo en sistemas de encapsulación similares. Se evaluó la influencia en el proceso de: tiempo de agitación (tiempo de reacción), temperatura de trabajo, concentración de TEOS y HCl y temperatura del tratamiento térmico. En las tablas siguientes quedan recogidas las condiciones utilizadas en cada prueba y con cada uno de los FRs.

**Encapsulación del compuesto FR1**

Estequiometría para TEOS : HCl : etanol → 1 : 0,7 : 70,4 (moles)

Muestra	Tiempo agitación (h)	Temperatura de trabajo (°C)	HCl 33% (μl)	TEOS (ml)	FR1 (g)	Temperatura tratamiento térmico (°C)	Peso del producto (g)
CFR1-1	1	22	500	5	5	150	4,15
CFR1-2	2	22	500	5	5	150	4,28
CFR1-3	6	22	500	5	5	150	4,39
CFR1-4	24	22	500	5	5	150	4,27

Las cantidades de producto obtenido fueron bajas, aunque se observó cómo eran ligeramente mayores para las reacciones que habían sido sometidas a tiempos de agitación más prolongados, excepto para la reacción que se mantuvo durante 24 horas, donde la cantidad de producto fue muy similar a lo obtenido con un tiempo de agitación de 2 horas. Estos resultados permiten concluir que una vez completada la reacción prologar el tiempo de agitación no reportaba mejoras significativas en la cantidad final de producto.

Para las siguientes pruebas se siguieron manteniendo los tiempos de agitación anteriores y se aumentó la temperatura de trabajo a 40 °C, para analizar su influencia en el proceso:

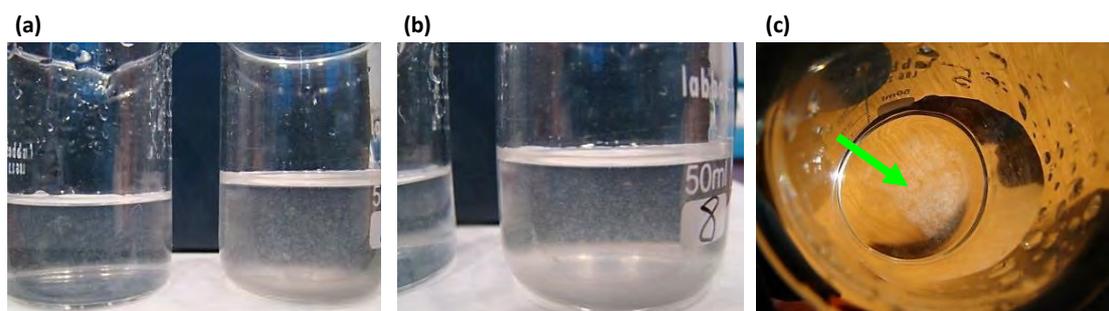
Estequiometría para TEOS : HCl : etanol → 1 : 0,7 : 70,4 (moles)

Muestra	Tiempo agitación (h)	Temperatura de trabajo (°C)	HCl 33% (μl)	TEOS (ml)	FR1 (g)	Temperatura tratamiento térmico (°C)	Peso del producto (g)
CFR1-5	1	40	500	5	5	150	4,32
CFR1-6	2	40	500	5	5	150	3,81
CFR1-7	6	40	500	5	5	150	4,33
CFR1-8	24	40	500	5	5	150	4,07

Las cantidades de producto final obtenido, considerando los tiempos de agitación, mostraron mucha variación, a la vez que no se observaron aumentos significativos respecto a lo obtenido en las pruebas anteriores.

Con los sólidos resultantes de las 8 pruebas (CFR1-1 a CFR1-8) se prepararon disoluciones acuosas para comprobar su estabilidad. Tras el proceso se evaluó el estado de las suspensiones y se cuantificó la cantidad de sólido recuperado (Tabla 9). El aspecto de todas las suspensiones (Figura 115) mostró como gran parte del sólido se disolvió, a la vez que se hizo visible un

depósito del mismo en el fondo del vaso (Figura 115 c) y una fina película blanca en la superficie de la solución, que podría tratarse de restos de TEOS que no habrían sufrido condensación. A pesar de ello en las muestras de los encapsulados CFR1-1 a CFR1-4 la cantidad de sólido recuperado fue ligeramente mayor que en las muestras CFR1-5 a CFR1-8. Además, para las muestras cuyos tiempos de reacción estaban comprendidos entre las 2 y 6 horas la estabilidad en medio acuoso fue mejor.



**Figura 115.** Fotos de las muestras CFR1-2 y CFR1-3 (a), CFR1-8 (b) y CFR1-5 (c), en disolución acuosa.

**Tabla 9.** Sólido recuperado (g) tras la prueba de hidrólisis para muestras con FR1.

CFR1-1	0,1512
CFR1-2	0,1608
CFR1-3	0,1549
CFR1-4	0,1532
CFR1-5	0,1316
CFR1-6	0,1475
CFR1-7	0,1402
CFR1-8	0,1004

Ante estos resultados, se trató de cerrar las cápsulas de sílice (aumentar su estabilidad en disolución mejorando el cerramiento) y para las siguientes pruebas se incrementó la temperatura del tratamiento térmico; y por otro lado, se optó por mantener el resto de condiciones de reacción, volviendo a la temperatura de trabajo de 22 °C. Se decidió utilizar una cantidad mayor de FR1 para ver su efecto en las partículas de sílice obtenidas:

Estequiometría para TEOS : HCl : etanol → 1 : 0,7 : 70,4 (moles)

Muestra	Tiempo agitación (h)	Temperatura de trabajo (°C)	HCl 33% (μl)	TEOS (ml)	FR1 (g)	Temperatura tratamiento térmico (°C)	Peso del producto (g)
CFR1-9	1	22	500	5	8	180	6,64
CFR1-10	2	22	500	5	8	180	6,93
CFR1-14	6	22	500	5	8	180	7,31

A pesar de que las cantidades de producto no fueron muy altas, las pruebas de hidrólisis de estas muestras mostraron una mayor estabilidad en la disolución, se observó una mayor cantidad de sólido precipitado, por comparación con los casos anteriores. El aumento en la temperatura del tratamiento térmico aparentemente resultó beneficioso para aumentar la cantidad de sólido recuperado.

**Tabla 10.** Sólido recuperado (g) tras la prueba de hidrólisis para muestras con FR1.

CFR1-9	0,3155
CFR1-10	0,3221
CFR1-14	0,2836

Para los siguientes ensayos se decidió hacer un pequeño escalado de alguna de estas últimas encapsulaciones. Bajo las condiciones con las que se preparó el compuesto CFR1-10 se prepararon 3 muestras por triplicado nombradas como: CFR1-15(1), CFR1-15(2), y CFR1-15(3). También se realizó una nueva prueba utilizando un tiempo diferente de agitación, intermedio entre 2 y 6 horas, los tiempos de reacción considerados con mejores resultados:

Estequiometría considerada (moles) para TEOS : HCl : etanol → 1 : 0,7 : 70,4

Muestra	Tiempo agitación (h)	Temperatura de trabajo (°C)	HCl 33% (μl)	TEOS (ml)	FR1 (g)	Temperatura tratamiento térmico (°C)	Peso del producto (g)
CFR1-15(1)*	2	22	1000	10	16	180	14,27
CFR1-15(2)*	2	22	1000	10	16	180	15,32
CFR1-15(3)*	2	22	1000	10	16	180	14,21
CFR1-16	4	22	500	5	8	180	7,22

**Tabla 11.** Sólido recuperado (g) tras la prueba de hidrólisis para muestras con FR1.

CFR1-15(1)	0,3102
CFR1-15(2)	0,3006
CFR1-15(3)	0,3275
CFR1-16	0,2873

Los resultados para las muestras de la prueba 15 estaban dentro de lo esperado. En la prueba 16 la cantidad de sólido fue similar a lo que se obtuvo bajo las condiciones de agitación con 2 y 4 horas, al igual que los resultados de solubilidad.

Teniendo en cuenta los datos recogidos hasta entonces se fijaron algunas condiciones consideradas óptimas: una temperatura de trabajo de  $\approx 22^{\circ}\text{C}$ , un tiempo de reacción comprendido entre 2 y 4 horas y una temperatura de tratamiento térmico de  $180^{\circ}\text{C}$ , todo ello fijando desde un principio una relación en moles entre TEOS : HCl : etanol de 1 : 0,7 : 70,4.

Bajo esas condiciones se realizaron pruebas para tratar de optimizar aún más el método, por ejemplo ajustando la cantidad de reactivos, para aumentar la cantidad de producto, todo ello sin modificar la estabilidad de los microencapsulados.

Se plantearon varias relaciones molares para los reactivos, se disminuyó la cantidad de disolvente para la reacción y se adicionaron diferentes cantidades de ácido. Para alguna de las muestras (CFR1-18 y CFR1-20) se hicieron pequeños escalados para disponer de mayor cantidad de producto para futuros análisis de caracterización:

Estequiometría (moles)			
	<i>TEOS</i>	<i>HCl</i>	<i>Etanol</i>
CFR1-17	1	0,1	21,3
CFR1-18	1	0,7	21,3
CFR1-19	1	0,05	21,3
CFR1-20	1	3,5	21,1

Muestra	Tiempo agitación (h)	Temperatura de trabajo ( $^{\circ}\text{C}$ )	HCl 33% (ml)	TEOS (ml)	FR1 (g)	Temperatura tratamiento térmico ( $^{\circ}\text{C}$ )	Peso del producto (g)
CFR1-17	2,5	22	0,2	15	8	180	7,13
CFR1-18	2,5	22	7,5	75	100	180	111,70
CFR1-19	2,5	22	0,1	15	8	180	7,13
CFR1-20	4	22	70,10	141,6	120	180	84,62

Las cantidades de producto resultantes fueron algo mayores para las reacciones donde se habían empleado un tiempo de reacción de 2,5 horas y una cantidad de ácido inferior a 3 moles (CFR1-17 a CFR1-19). Para CFR1-20 fueron necesarios muchos lavados y gran cantidad de agua/etanol para eliminar los restos de ácido del sólido. En las pruebas de solubilidad (Tabla 12) la mayor estabilidad correspondió a los encapsulados donde se utilizaron entre 0,7 y 3,5 moles de ácido.

**Tabla 12.** Sólido recuperado (g) tras la prueba de hidrólisis para muestras con FR1.

CFR1-17	0,2196
CFR1-18	0,3821
CFR1-19	0,1344
CFR1-20	0,3825

Tras las pruebas realizadas se establecieron las siguientes condiciones de reacción para obtener los encapsulados de FR1:

**Tabla 13.** Condiciones de reacción para la encapsulación de FR1.

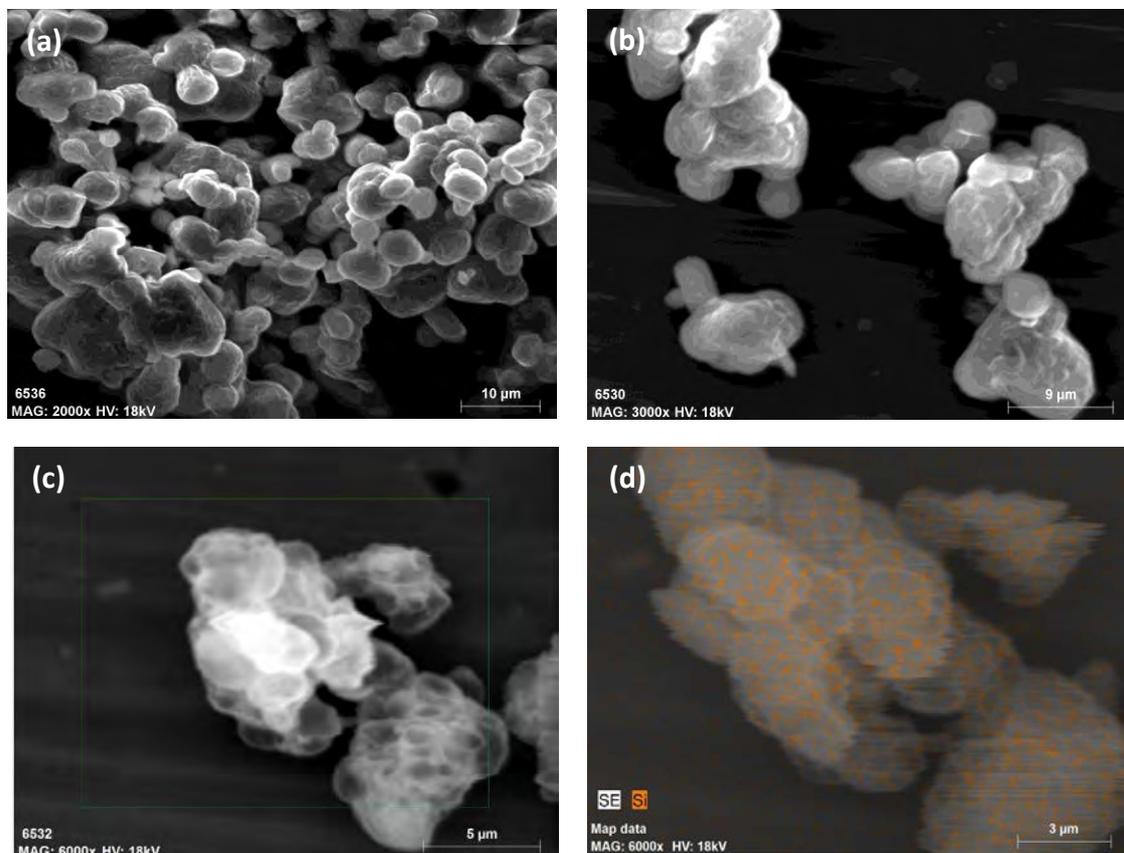
FR1 (g)	Tiempo agitación (h)	Temperatura de trabajo (°C)	Estequiometría TEOS : HCl : Etanol (moles)	Temperatura tratamiento térmico (°C)
10	2,5	22	1 : 0,7 : 21,3	180

### **Caracterización de CFR1**

Además de las pruebas de hidrólisis para comprobar la estabilidad en medio acuoso se realizó un análisis morfológico mediante SEM de los productos sintetizados, también se realizó un estudio EDX con un mapeo de los elementos de interés presentes en la muestra. Para ello se tomó una pequeña cantidad de sólido, que no requirió de ningún tratamiento previo. Se escogió la muestra correspondiente al encapsulado que había mostrado un mejor comportamiento: CFR-1-15 (1).

En la Figura 116 se observan las imágenes obtenidas para CFR1. El tamaño de las partículas resultantes es de 6  $\mu\text{m}$ , para las partículas más pequeñas, y 12  $\mu\text{m}$  para los encapsulados

mayores. Su morfología, bien definida, se corresponde con estructuras de forma variada, no esférica. Pueden verse también algunos aglomerados (Figura 116 b) con un gran número de partículas, de un tamaño que supera las 20  $\mu\text{m}$ . Mediante EDX se realizó un mapeo (Figura 116 b y c) para confirmar la presencia de sílice en los recubrimientos del sólido. La sílice está distribuida de una manera bastante homogénea por la superficie, como muestran las imágenes, aunque en un porcentaje pequeño, inferior al 1%, era lo esperado según estudios previos de encapsulaciones desarrollados por nuestro equipo. Con estos resultados se decidió seleccionar al sólido CFR1-15 (1) para ser utilizado como *retardante* de llama en los composites de resinas epoxi, nombrado como CFR1.



**Figura 116.** Imágenes SEM (a,b) y mapeo con EDX (d) de la imagen representada en (c), para los encapsulados CFR1-15 (1).

### ***Encapsulados del compuesto FR2***

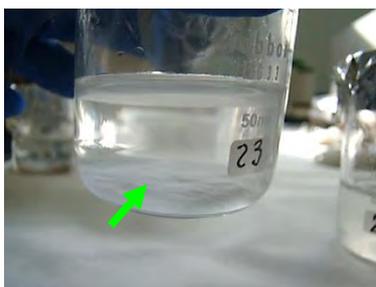
Se establecieron unas condiciones de reacciones para encapsular FR2 basadas en lo establecido para FR1, pero con algunas modificaciones en las cantidades de ácido y de etanol

presentes. Además se cambiaron las condiciones para el tratamiento térmico, se redujo la temperatura porque el compuesto FR2 posee una temperatura de descomposición  $\approx 150$  °C:

Estequiometría (moles)			
	<i>TEOS</i>	<i>HCl</i>	<i>Etanol</i>
CFR2-21	1	3,4	26,6
CFR2-22	1	0,7	21,0
CFR2-23	1	1,4	20,6

Muestra	Tiempo agitación (h)	Temperatura de trabajo (°C)	HCl 33% (ml)	TEOS (ml)	FR1 (g)	Temperatura tratamiento térmico (°C)	Peso del producto (g)
CFR2-21	2,5	22	5,80	11,8	10	120	8,56
CFR2-22	2,5	22	1,25	15	10	120	-
CFR2-23	2,5	22	3	15	10	120	8,48

Durante las síntesis, la prueba 22 se descartó, porque la cantidad de HCl que se adicionó a la reacción no fue suficiente para conseguir un medio ácido con un valor de pH  $\approx 2-3$  como en las otras pruebas. En el caso de las pruebas 21 y 23 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) las cantidades del sólido resultante y su comportamiento en medio acuoso fueron muy similares entre sí.



**Figura 117.** Foto de la muestras CFR3-23 en disolución acuosa

Una vez filtradas las suspensiones se obtuvo una mayor cantidad de sólido recuperado para el encapsulado CFR2-23 (Tabla 14), de manera que esas condiciones de síntesis se utilizarían para posteriores escalados del compuesto.

**Tabla 14.** Sólido recuperado (g) tras la prueba de hidrólisis para muestras con FR2.

CFR2-21	0,2510
CFR2-23	0,3145

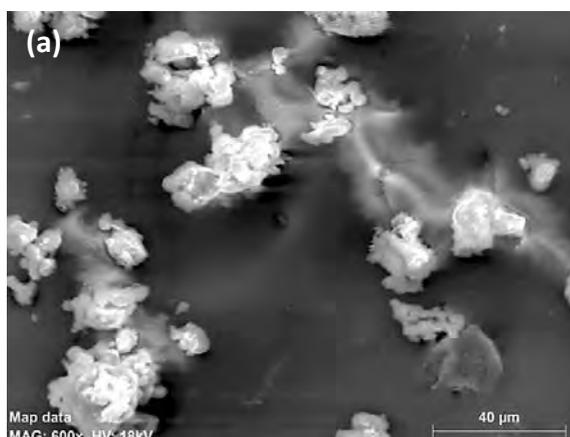
**Tabla 15.** Condiciones de reacción para la encapsulación de FR2.

FR2 (g)	Tiempo agitación (h)	Temperatura de trabajo (°C)	Estequiometría TEOS : HCl : Etanol (moles)	Temperatura tratamiento térmico (°C)
10	2,5	22	1 : 1,4 : 20,6	120

### **Caracterización de CFR2**

De forma similar a los compuestos de CFR1 se realizó un análisis morfológico mediante SEM-EDX del encapsulado que había mostrado un mejor comportamiento: CFR2-23.

En las imágenes obtenidas (Figura 118) puede observarse una morfología muy irregular, donde partículas de diferente tamaño se agrupan formando unos aglomerados más grandes,  $\approx 40 \mu\text{m}$  (Figura 118 b). Esas diferencias de tamaño se deben a la propia estructura que presentan el compuesto FR2 de partida. A través del mapeo EDX se observó la presencia de sílice (indicado en azul) dispuesto sobre la superficie de las partículas sólidas.



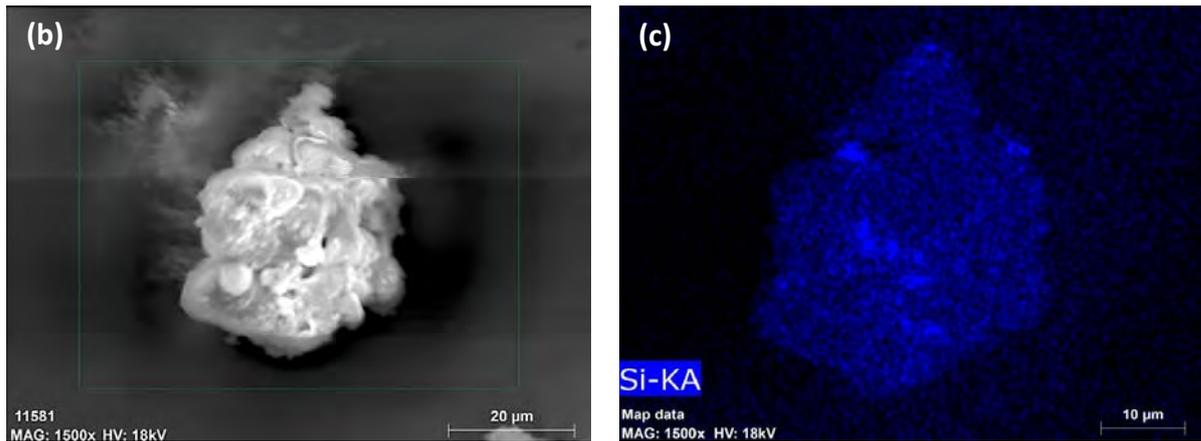


Figura 118. Imágenes SEM (a,b) y mapeo con EDX (c) de la imagen representada en (b), para los encapsulados CFR2-23.

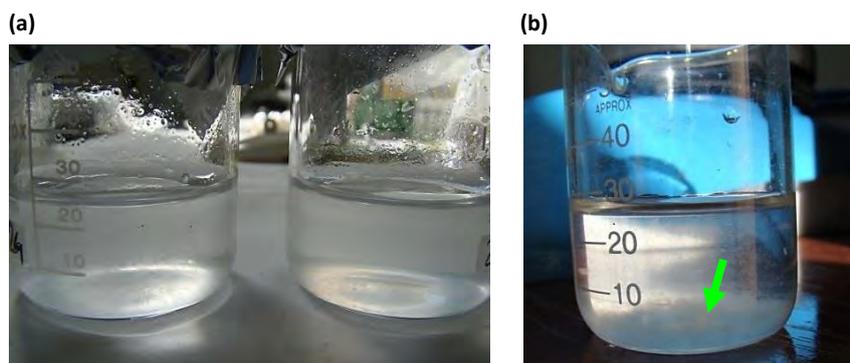
**Encapsulados del compuesto FR3**

Para encapsular FR3 se introdujeron pequeñas modificaciones, en las cantidades de disolvente y de ácido presentes, respecto de las condiciones establecidas como óptimas para encapsular FR1:

Estequiometría (moles)			
	<i>TEOS</i>	<i>HCl</i>	<i>Etanol</i>
CFR3-24	1	3,6	25,7
CFR3-25	1	0,07	21,3
CFR3-26	1	0,7	21,0

Muestra	Tiempo agitación (h)	Temperatura de trabajo (°C)	HCl 33% (ml)	TEOS (ml)	FR1 (g)	Temperatura tratamiento térmico (°C)	Peso del producto (g)
CFR3-24	2,5	22	5,84	11,8	10	180	8,92
CFR3-25	2,5	22	0,15	15	10	180	7,36
CFR3-26	2,5	22	1,5	15	10	180	8,30

Tanto la cantidad de sólido resultante como su estabilidad en medio acuoso (Figura 119 b) fueron mejores en las pruebas 24 y 26 donde se utilizó mayor cantidad de ácido (de 0,7 a 3,5 moles por mol de TEOS.)



**Figura 119.** Fotos de las muestras CFR3-24 y CFR3-25 (a) y CFR3-26 (b) en disolución acuosa.

**Tabla 16.** Sólido recuperado (g) tras la prueba de hidrólisis para muestras con FR3.

CFR3-24	0,3012
CFR3-25	0,2643
CFR3-26	0,3251

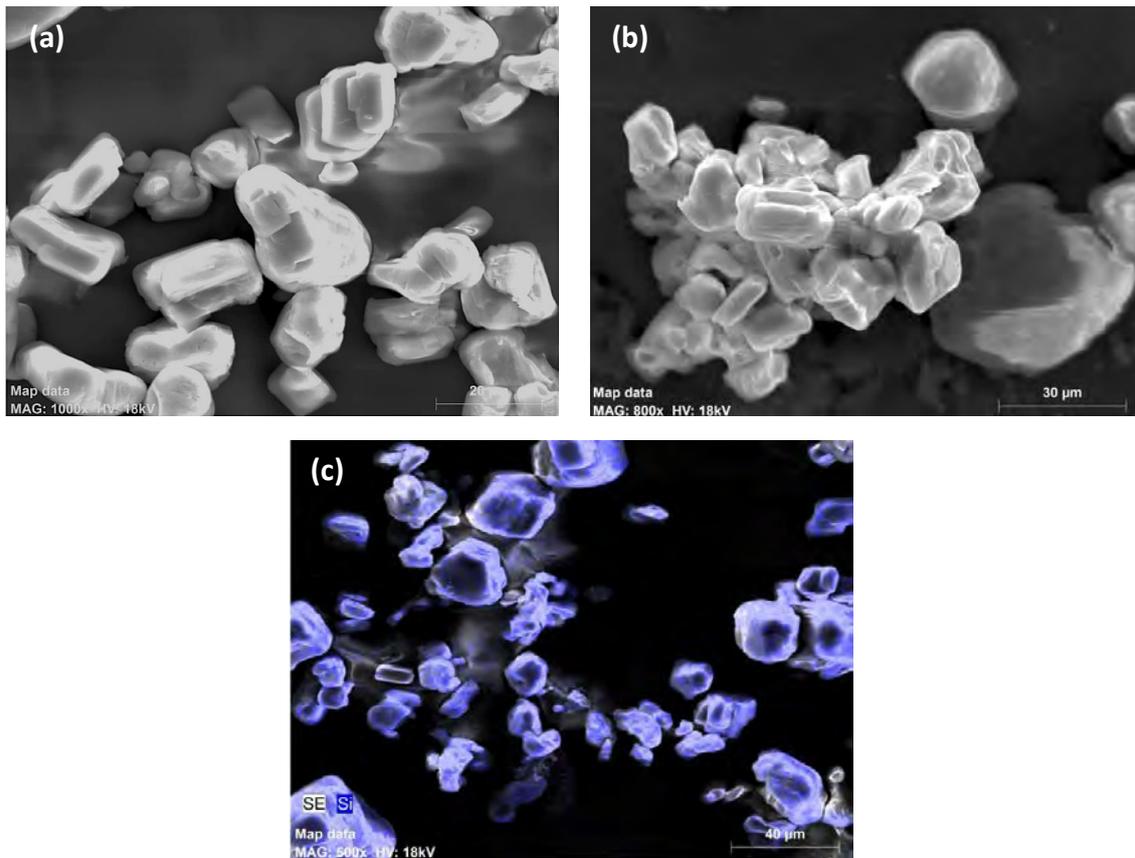
Como el sólido CFR3-24 necesito de más lavados para alcanzar  $\text{pH} \approx 7$  se escogieron como mejores condiciones de reacción para el escalado de las encapsulaciones del FR3 las correspondientes a la prueba 26 (Tabla 17):

**Tabla 17.** Condiciones de reacción para la encapsulación de FR3.

FR1 (g)	Tiempo agitación (h)	Temperatura de trabajo (°C)	Estequiometría TEOS : HCl : Etanol (moles)	Temperatura tratamiento térmico (°C)
10	2,5	22	1 : 0,7 : 21,0	180

### **Caracterización de CFR3**

Se realizó la caracterización del sólido CFR3-26 mediante SEM-EDX (Figura 120). En las imágenes pueden verse partículas con una morfología bien definida, tipo prismática, de un tamaño de  $\approx 20\text{-}30 \mu\text{m}$  (Figura 120 a y b). En algunos casos se puede apreciar como algunas partículas se agrupan formando pequeños agregados, aunque en general se encuentran bastante desaglomeradas. Como en los casos anteriores las imágenes de EDX muestran la disposición superficial de la sílice (color azul) sobre las partículas.



**Figura 120.** Imágenes SEM (a,b) y mapeo con EDX (c) para los encapsulados CFR3-26.

### 3.3. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Hatakeyama, T.; Quinn, F.X. Thermal analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science. John Wiley & Sons. Inc. New York 1994.
- <sup>2</sup> Faraldos, M.; Goberna, C. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas 2011.
- <sup>3</sup> Verdejo, R.; Bernal, M.M; Romasanta, L.J.; Lopez-Manchado, M.A. Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21, 3301-3310.
- <sup>4</sup> Wang, G.; Yang, Z.; Li, X.; Li, C. Synthesis of poly(aniline-co-oanisidine)-intercalated graphite oxide composite by delamination/reassembling method. *Carbon* 2005, 43, 2564-2570.
- <sup>5</sup> Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 4477-82.
- <sup>6</sup> Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007, 45, 1558-1565.
- <sup>7</sup> Bao, C.; Guo, Y.; Song, L.; Kan, Y.; Qian, X.; Hu, Y. In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21, 13290-13298.
- <sup>8</sup> Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. Principios de análisis instrumental. McGraw-Hill, Madrid 2001.
- <sup>9</sup> Wang, X.; Jin, J.; Song, M. An investigation of the mechanism of graphene toughening epoxy. *Carbon* 2013, 65, 324-333.
- <sup>10</sup> Umer, R.; Li, Y.; Dong, Y.; Haroosh, H.J.; Liao, K. The effect of graphene oxide (GO) nanoparticles on the processing of epoxy/glass fiber composites using resin infusion. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2015, 81, 2183-2192.
- <sup>11</sup> Goldstein, J.I.; Yakowitz, H. Practical scanning electron microscopy: electron and ion microprobe analysis. New York: Plenum Press 1977.
- <sup>12</sup> Reimer, L. Scanning electron microscopy physics of image formation and microanalysis. Springer Series in Optical Sciences. Berlin 1985.
- <sup>13</sup> Williams, D.B.; Carter, C.B. Transmission electron microscopy. A Textbook for Materials Science 2009.
- <sup>14</sup> Tuinstra, F.; Koenig, J.L. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics* 1970, 53, 1126-1130.
- <sup>15</sup> Ferrari, A.C.; Basko, D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology* 2013, 8, 235-246.
- <sup>16</sup> Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* 2007, 143, 47-57.
- <sup>17</sup> Ferrari, A.C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 2000, 61, 14095-14107.
- <sup>18</sup> Ferrari, A.C.; Meyer, J.C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K.S.; Roth, S.; Geim, A.K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letter* 2006, 97, 187401.
- <sup>19</sup> Naebe, M.; Wang, J.; Amini, A.; Khayyam, H.; Hameed, N.; Li, L.H.; Chen, Y.; Fox, B. Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites. *Scientific Reports* 2014, 4, 4375.
- <sup>20</sup> Mermoux, M.; Chabre, Y.; Rousseau, A. FTIR and <sup>13</sup>C NMR study of graphite oxide. *Carbon* 1991, 29, 469-474.
- <sup>21</sup> Zaman, I.; Phan, T.T.; Kuan, H-C.; Meng, Q.; Bao La, L.T.; Luon, L.; Youssf, O.; Ma, J. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength. *Polymer* 2011, 52, 1603-1611.

- <sup>22</sup> Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* 2008, 24, 10560-10564.
- <sup>23</sup> Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60, 309-319.
- <sup>24</sup> Brunauer, S. The adsorption of gases and vapours. Princeton University Press. Princeton 1945.
- <sup>25</sup> Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. Adsorption, Surface area and porosity. Academic Press, London 1982.
- <sup>26</sup> Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. Impedance spectroscopy theory, experiment, and applications. Wiley Interscience. New Jersey 2005.
- <sup>27</sup> Fourier, J.B.J. *Théorie analytique de la chaleur*. Paris 1822.
- <sup>28</sup> Standard for tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances. UL 94 Standard. Underwriters Laboratories Inc. 2000.
- <sup>29</sup> Sereshta, R.J.; Jahanshahia, M.; Rashidib, A.; Ghoreyssia, A.A. Synthesis and characterization of graphene nanosheets with high surface area and nano-porous structure. *Applied Surface Science* 2013, 276, 672-681.
- <sup>30</sup> Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.B.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; Piner, R.D.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Graphene-based composite materials. *Nature* 2006, 442, 282-286.
- <sup>31</sup> Guo, F.; Creighton, M.; Chen, Y.; Hurt, R.; Külaots, I. Porous structures in stacked, crumpled and pillared graphene-based 3D materials. *Carbon* 2014, 66, 476-484.
- <sup>32</sup> Chiang, C.L.; Yang, J.M. Flame retardance and thermal stability of polymer/graphene nanosheet oxide composites. *Fillers and reinforcements for advanced Nanocomposites. Composites Science and Engineering* 2015, 253-272.
- <sup>33</sup> Eigler, S. Mechanistic insights into the reduction of graphene oxide addressing its surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014, 16, 19832-19835.
- <sup>34</sup> Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen S.T.; Ruoff, R.S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007, 45, 1558-1565.
- <sup>35</sup> Ferrari, A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Journal of Solid State Communications* 2007, 143, 47-57.
- <sup>36</sup> Mermoux, M.; Chabre, Y.; Rousseau, A. FTIR and <sup>13</sup>C NMR study of graphite oxide. *Carbon* 1991, 29, 469-474.
- <sup>37</sup> Graphene Oxide. Fundamentals and Applications Characterization Techniques. Edited by Ayrat M. Dimiev and Siegfried Eigler. 2017 John Wiley & Sons, Ltd. UK.
- <sup>38</sup> Lorf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102, 4477-82.
- <sup>39</sup> Wang, G.; Yang, Z.; Li, X.; Li, C. Synthesis of poly(aniline-co-oanisidine)-intercalated graphite oxide composite by delamination/reassembling method. *Carbon* 2005, 43, 2564-2570.
- <sup>40</sup> Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir* 2009, 25, 5957-5968.
- <sup>41</sup> Zhang, R.; Zhang, B.; Shuqing Sun, S. Preparation of high-quality graphene with a large-size by sonication-free liquid-phase exfoliation of graphite with a new mechanism. *RSC Advances* 2015, 5, 44783-44791.
- <sup>42</sup> Vidano, R.P.; Fishbach, D.B.; Willis, L.J.; Loehr, T.M. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications* 1981, 39, 341-344.

- <sup>43</sup> Ferrari, A.C.; Meyer, J.C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K.S.; Roth, S.; Geim, A.K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters* 2006, 97, 187401-187404.
- <sup>44</sup> Gupta, A.; Chen, G.; Joshi, P.; Tadigadapa, S.; Eklund, P.C. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *NanoLetters*, 2006, 6, 2667-2673.
- <sup>45</sup> Paton, K.R.; Varrla, E.; Backes, C.; Smith, R.J.; Khan, U.; O'Neill, A.; Boland, C.; Lotya, M.; Istrate, O.M.; King, P.; Higgins, T.; Barwich, S.; May, P.; Puczkarski, P.; Ahmed, I.; Moebius, M.; Pettersson, H.; Long, E.; Coelho, J.; O'Brien, S.E.; McGuire, E.K.; Sanchez, B.M.; Duesberg, G.S.; McEvoy, N.; Pennycook, T.J.; Downing, C.; Crossley, A.; Nicolosi, V.; Coleman, J.N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials* 2014, 13, 624-30.
- <sup>46</sup> Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S.-J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* 2013, 53, 38-49.
- <sup>47</sup> Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F.M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I.T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y.K.; Boland, J.J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A.C.; Coleman, J.N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology* 2008, 3, 563-568.
- <sup>48</sup> Coleman, J.N. Liquid exfoliation of defect-free grapheme. *Accounts of Chemical Research* 2013, 46, 14-22.
- <sup>49</sup> Cui, X.; Zhang, C.; Hao R.; Hou, Y. Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. *Nanoscale*, 2011, 3, 2118-2126.
- <sup>50</sup> Paton, K.R.; Varrla, E.; Backes, C.; Smith, R.J.; Khan, U.; O'Neill, A.; Boland, C.; Lotya, M.; Istrate, O.M.; King, P.; Higgins, T.; Barwich, S.; May, P.; Puczkarski, P.; Ahmed, I.; Moebius, M.; Pettersson, H.; Long, E.; Coelho, J.; O'Brien, S.E.; McGuire, E.K.; Sanchez, B.M.; Duesberg, G.S.; McEvoy, N.; Pennycook, T.J.; Downing, C.; Crossley, A.; Nicolosi, V.; Coleman, J.N. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials* 2014, 13, 624-30.
- <sup>51</sup> Yi, M.; Shen, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3, 11700-11715.
- <sup>52</sup> Khan, U.; Porwal, H.; O'Neill, A.; Nawaz, K.; May, P.; Coleman, J.N. Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration. *Langmuir* 2011, 27, 9077-9082.
- <sup>53</sup> Bracamonte, M.V.; Lacconi, G.I.; Urreta, S.E.; Foa, Torres, L.E.F. On the nature of defects in liquid-phase exfoliated grapheme. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118, 15455-15459.
- <sup>54</sup> Polyakova Stolyarova, E.Y.; Rim, K.T.; Eom, D.; Douglass, K.; Opila, R.L.; Heinz, T.F.; Tepyakov, A.V.; Flynn, G.W. Scanning tunneling microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of graphene films prepared by sonication-assisted dispersion. *ACS Nano*, 2011, 5, 6102-6108.
- <sup>55</sup> Yi, M.; Shen, Z.; Liang, S.; Liu, L.; Zhang, X.; Ma, S. Water can stably disperse liquid-exfoliated graphene. *Chemical Communications* 2013, 49, 11059-11061.
- <sup>56</sup> Asakura, Y.; Nishida, T.; Matsuoka, T.; Koda, S. Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry* 2008, 15, 244-250.
- <sup>57</sup> Sutkar, V.S.; Gogate, P.R. Design aspects of sonochemical reactors: techniques for understanding cavitation activity distribution and effect of operating parameters. *Chemical Engineering Journal* 2009, 155, 26-36.
- <sup>58</sup> Liu, L.; Shen, Z.; Yi, M.; Zhang, X.; Ma, S. A green, rapid and size-controlled production of high-quality graphene sheets by hydrodynamic forces. *RSC Advances* 2014, 4, 36464-3670.
- <sup>59</sup> Varrla, E.; Paton, K.R.; Backes, C.; Harvey, A.; Smith, R.J.; McCauley, J.; Coleman, J.N. Turbulence-assisted shear exfoliation of grapheme using household detergent and a kitchen blender. *Nanoscale*, 2014, 6, 11810-11819.

- <sup>60</sup> Shen, Z.; Yi, M.; S. Ma, S.; Zhang, X. Turbulence method for preparing high-quality graphene, China Pat. Intellectual Property Office CN103350995A, 2013.
- <sup>61</sup> Yi, M.; Shen, Z. Kitchen blender for producing high-quality few-layer graphene. *Carbon*, 2014, 78, 622-626.
- <sup>62</sup> Smith, R.J.; Lotya, M.; Coleman, J.N. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants. *New Journal of Physics* 2010, 12, 125008.
- <sup>63</sup> Lotya, M.; King, P.J.; Khan, U.; De, S.; Coleman, J.N. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS Nano* 2010, 4, 3155-3162.
- <sup>64</sup> Everett, D.H. Basic principles of colloid science. The Royal Society of Chemistry. London 1988.
- <sup>65</sup> Qin, Z.; Taylor, M.; Hwang, M., Bertoldi, K., Buehler, M.J. Effect of wrinkles on the surface area of graphene: toward the design of nanoelectronics. *Nano Letters* 2014, 14, 6520-6525.
- <sup>66</sup> Hong, B.J.; Compton, O.C.; An, Z.; Eryazici, I.; Nguyen, S.T. Successful stabilization of graphene oxide in electrolyte solutions: enhancement of biofunctionalization and cellular uptake. *ACS Nano* 2012, 6, 63-73.
- <sup>67</sup> Ayán-Varela, M.; Paredes, J.; Villar-Rodil, S.; Rozada, R.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. A quantitative analysis of the dispersion behaviour of reduced graphene oxide in solvents. *Carbon* 2014, 75, 390-400.
- <sup>68</sup> Hernandez, Y.; Lotya, M.; Rickard, D.; Bergin, S.D.; Coleman, J.N. Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. *Langmuir* 2010, 26, 3208-3213.
- <sup>69</sup> Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A.K.; Khanra, P.; Kim, N.H.; Lee, J.H. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science* 2012, 57, 1061-1105.
- <sup>70</sup> Gudarzi, M.M.; Moghadam, M.H.M.; Sharif, F. Spontaneous exfoliation of graphite oxide in polar aprotic solvents as the route to produce graphene oxide organic solvents liquid crystals. *Carbon* 2013, 64, 403-415.
- <sup>71</sup> Konios, D.; Stylianakis M.M.; Stratakis, E., Kymakis, E. Dispersion behaviour of grapheme oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 2014, 430, 108-112.
- <sup>72</sup> Stankovich, S.; Piner, R.D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R.S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry* 2006, 16, 155-158.
- <sup>73</sup> Ogino, I.; Yokoyama, Y.; Iwamura, S.; Mukai, S.R. Exfoliation of graphite oxide in water without sonication: bridging length scales from nanosheets to macroscopic materials. *Chemistry of Materials* 2014, 26, 3334-3349.
- <sup>74</sup> Park, S.; Ruoff, R.S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology* 2009, 4, 217-224.
- <sup>75</sup> Xu, Z.; Gao, C. Aqueous liquid crystals of graphene oxide. *ACS Nano* 2011, 5, 2908-2915.
- <sup>76</sup> Schniepp, H.C.; Li, J.L.; McAllister, M.J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D.H.; Prud'homme, R.K.; Car, R.; Saville, .DA.; Aksay, I.A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 8535-8539.
- <sup>77</sup> Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir* 2009, 25, 5957-5968.
- <sup>78</sup> Jyothirmayee, Aravind, S.S.; Ramaprabhu, S. Surfactant free graphene nanosheets based nanofluids by in-situ reduction of alkaline graphite oxide suspensions. *Journal of Applied Physics* 2011, 110, 124326.
- <sup>79</sup> Hansen, C.M. Hansen solubility parameters: A user's handbook. CRC Press, Hoboken 2007.

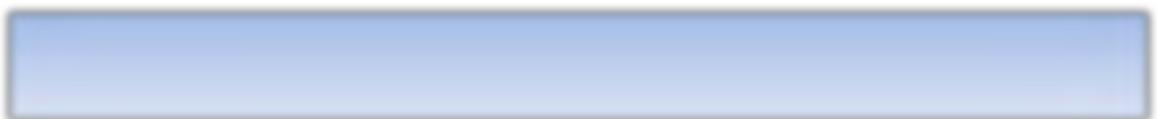
- <sup>80</sup> Villar-Rodil, S.; Paredes, J.I.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media. *Journal of Materials Chemistry* 2009, 19, 3591-3593
- <sup>81</sup> Wang, S.R.; Zhang, Y.; Abidi, A.; Cabrales, L. Wettability and surface free energy of graphene films. *Langmuir* 2009, 2, 11078-11081.
- <sup>82</sup> Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* 2008, 24, 10560-10564.
- <sup>83</sup> Li, D.; Muller, M.B.; Gilje, S.; Kaner, R.B.; Wallace, G.G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology* 2008, 3, 101-105.
- <sup>84</sup> Zhang, Y.; Ma, H.-L.; Zhang, Q.; Peng, J.; Li, J.; Zhai, M.; Yu, Z.-Z. Facile synthesis of well-dispersed graphene by  $\gamma$ -ray induced reduction of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry* 20<sup>12</sup>, 22, 13064-13069.
- <sup>85</sup> Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Principios de análisis instrumental*. Editorial Cengage Learning, México 2008.
- <sup>86</sup> Chen, L.; Wang, Y.Z. A review on flame retardant technology in China. Part I: Development of flame retardants. *Polymers for Advanced Technologies* 2010, 21, 1-26.
- <sup>87</sup> Lu, H.D.; Song, L.; Hu, Y. A review on flame retardant technology in China. Part II: Flame retardant polymeric nanocomposites and coatings. *Polymers for Advanced Technologies* 2011, 21, 379-394.
- <sup>88</sup> Zhang, L.; Li, C.Z.; Zhou, Q.L.; Shao, W. Aluminum hydroxide filled ethylene vinyl acetate (EVA) composites: Effect of the interfacial compatibilizer and the particle size. *Journal of Materials Science* 2007, 42, 4227-4232.
- <sup>89</sup> Chen, D.H.; Zheng, Q.K.; Liu, F.Y.; Xu, K.; Chen, M.C. Flame-retardant polypropylene composites based on magnesium hydroxide modified by phosphorous containing polymers. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 2010, 23, 175-192.
- <sup>90</sup> Su, Z.P.; Jiang, P.K.; Wei, P.; Wang, G.L.; Zhang, Y. Performance elevation of linear low-density polyethylene highly loaded with aluminum hydroxide by the grafting of methacrylic acid to the matrix. *Journal of Applied Polymer Science* 2005, 96, 162-168.
- <sup>91</sup> Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Camino, G.; Delobel, R. *Fire retardancy of polymers: The use of intumescence*. Royal Society of Chemistry Information Services 1998.
- <sup>92</sup> Ghosh, S.K. *Functional coatings and microencapsulation: A general perspective*. In *Functional Coatings: By Polymer Microencapsulation*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Germany 2006, 1-28.
- <sup>93</sup> Schartel, B.; Weiss, A.; Sturm, H.; Kleemeier, M.; Hartwig, A.; Vogt, C.; Fischer, R.X. Layered silicate epoxy nanocomposites: formation of the inorganic-carbonaceous fire protection layer. *Polymers for Advanced Technologies* 2011, 22, 1581-1592.
- <sup>94</sup> Lewin, M. Reflections on migration of clay and structural changes in nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies* 2006, 17, 758-763.
- <sup>95</sup> Klabunde, K.J.; Stark, J.; Koper, O.; Mohs, C.; Park, D.G.; Decker, S.; Jiang, Y.; Lagadic, I.; Zhang, D. Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry. *The Journal of Physical Chemistry* 1996, 100, 12142-12153.
- <sup>96</sup> Hench, L.L.; West, J.K. The Sol-Gel process. *Chemical Reviews* 1990, 90, 33-72.
- <sup>97</sup> Lofgreen, J.E.; Ozin, G.A. Controlling morphology and porosity to improve performance of molecularly imprinted sol-gel silica. *Chemical Society Reviews* 2014, 43, 911-933.
- <sup>98</sup> Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* 1968, 26, 62-69.
- <sup>99</sup> Echeverri, M.; Giraldo, L.; López, B. Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílica con morfología esférica. *Scientia et Technica Año XIII N° 36*, 2007.
- <sup>100</sup> Ni, J.; Chen, L.; Zhao, K.; Hu, Y.; Song, L. Preparation of gel-silica/ammonium polyphosphate core-shell flame retardant and properties of polyurethane composites. *Polymers for Advanced Technologies* 2011, 22, 1824-1831.

# Capítulo



4

Nanocomposites  
epoxi con grafeno





## 4.1. NANOCOMPOSITES EPOXI CON GRAFENO

### 4.1.1. INTRODUCCIÓN

Los composites de resina epoxi son utilizados en un gran número de sectores industriales diferentes, sin embargo, algunas de las aplicaciones que presentan requieren de una serie de mejoras que suponen la aparición de un nuevo tipo de composite de mayor potencial de aplicación<sup>1</sup>. El uso de nanomateriales como los GRMs supone un gran un paso hacia la mejora en las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas o de resistencia al fuego, gracias a que los propios GRMs poseen, entre otras cualidades, una alta conductividad térmica, unas propiedades mecánicas superiores, excelentes propiedades de transporte electrónico<sup>2,3</sup> e incluso una alta eficiencia en *retardancia* de llama<sup>4</sup>.

Dentro de este contexto uno de los objetivos que se planteó con esta parte del trabajo fue el de incorporar pequeñas cantidades de materiales derivados de grafeno en las matrices epoxi para producir nanocomposites con propiedades mejoradas en cuanto a conductividad eléctrica y térmica, así como para evaluar la influencia de dichos GRMs en la estabilidad térmica y la respuesta al fuego de los nanocomposites que los incorporaban.

### 4.1.2. METODOLOGÍA

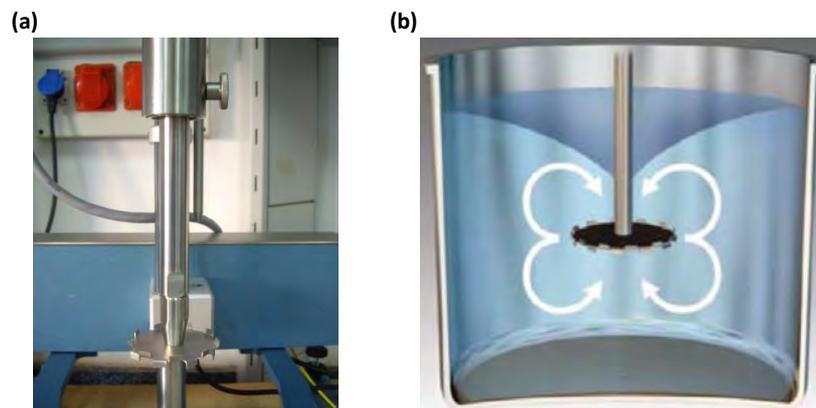
#### 4.1.2.1. Preparación de los nanocomposites

Para la preparación de los nanocomposites epoxi con los diferentes GRM se escogió el prepolímero epoxi *Robnor® RX771C/NC (Robnor Resins)* con el agente de curado HY1300GB (*Robnor Resins*). El método de preparación seguido fue el basado en la polimerización in-situ, de manera que partiendo del prepolímero de la resina epoxi tendría lugar la polimerización con el agente reticulante en presencia de la cargas, generando un composite con fuertes interacciones entre la matriz epoxi y dichas cargas.

Se fijaron determinadas cantidades (% en peso) de cada uno de los GRM para ser incorporadas a la resina (Tabla 18), mediante un proceso de mezclado con alta cizalla que daría lugar a una dispersión homogénea. Las cantidades de carga se escogieron a partir de consideraciones basadas en la viscosidad final de la mezcla. En cuanto al sistema de dispersión utilizado, éste juega un papel muy importante en el proceso de síntesis de los nanocomposites, puesto que

es necesario, por un lado, alcanzar unos valores óptimos de dispersión de las cargas que aseguren que no se van a dar procesos de re-agregación inmediatos de las mismas, que posteriormente podrían actuar como defectos en el nanocomposite, y por otro, que esas cargas no presenten defectos o daños significativos que podrían perjudicar a ciertas propiedades del material final, como la conductividad eléctrica. De manera que para desarrollar el proceso de dispersión de las cargas se tuvieron en cuenta los estudios previos desarrollados con las dispersiones de GRMs en diferentes disolventes y su estabilidad lo largo del tiempo así como otros estudios realizados por nuestro equipo, en los que se había investigado acerca de la influencia de parámetros como el tiempo y la velocidad angular de agitación en dispersiones de grafeno en matrices epoxi.

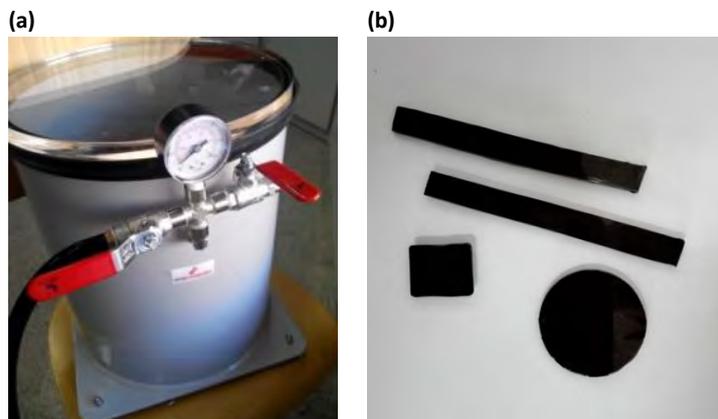
Para las diferentes mezclas se utilizó un agitador mecánico vertical *Dispermat*<sup>®</sup> LC 75 (Figura 121), dotado de unos discos de dispersión, hélice Cowles, de diferente diámetro, que fueron escogidos según el volumen de la mezcla. La cantidad de mezcla total con la que se trabajó fue de 50 g o de 100 g, de manera que se usó el disco de un diámetro de 30mm o de 40mm, respectivamente. El empleo de este tipo de hélices responde a la forma característica del patrón de flujo radial que generan dentro del recipiente (Figura 1), durante la agitación, a modo de vórtice, y que provoca el empuje del contenido del recipiente hacia los bordes de los discos. En esas zonas el sistema dentado que poseen desmenuza mecánicamente los sólidos, reduciendo su tamaño y al mismo tiempo dispersándolos en el medio.



**Figura 121.** Sistema de agitación *Dispermat*<sup>®</sup>, imagen del disco (a), y esquema de un ciclo de agitación (b).

Teniendo en cuenta estos aspectos se colocó en un recipiente el prepolímero epoxi y se fué adicionando de manera progresiva el GRM, mientras se agitaba a 1,57 m/s (para el disco de 30 mm) o 2,09 m/s (para el disco de 40 mm) durante 20 minutos. Como el uso de esta técnica genera una gran cantidad de microburbujas en la mezcla es aconsejable eliminarlo para que

durante el proceso de curado no aparezcan poros en el material final, de forma que, una vez concluida la dispersión, las mezclas fueron sometidas a una desgasificación en una cámara de desgasificación a vacío *Easy Composites* (Figura 122), durante 45 minutos. Para favorecer este proceso la temperatura de la mezcla se mantuvo en 45 °C. Finalizada la desgasificación, y a temperatura ambiente la mezcla se añadió el agente endurecedor, según las proporciones indicadas por el fabricante, y se realizó un mezclado manual durante 2 minutos. De nuevo, para eliminar las burbujas de aire que hubieran podido crearse durante la agitación se realizó una segunda desgasificación, en este caso a temperatura ambiente y durante un periodo de tiempo de 20 minutos, para evitar que se diera un proceso de vitrificación de la resina. Para concluir, la mezcla se vertió sobre varios moldes horizontales (*horizontal casting*) realizados en silicona o PVC (para favorecer el desmoldado de las probetas) y dispuestos sobre unas planchas de cristal que actuaron como soporte. Para evitar que los composites quedaran adheridos después del curado se utilizó un agente desmoldante para impregnar la superficie del cristal. Los diferentes tipos de probeta (Figura 122 b) fueron obtenidas a partir de moldes diseñados con la forma y el tamaño más adecuados de acuerdo con la caracterización a la que fuera a someterse la muestra. Durante el proceso de reticulación los moldes con los composites se mantuvieron a una temperatura media de 25 °C, y pasadas 48 horas fueron desmoldados.



**Figura 122.** Imagen del desgasificador por presión negativa (a) y probetas de los nanocomposites de resina epoxi (b.)

Las formulaciones utilizadas para los nanocomposites de resina epoxi se recogen en la siguiente tabla:

**Tabla 18.** Nanocomposites epoxi con GRM.

<b>Código de la formulación</b>	<b>Contenido (% peso GRM)</b>
EP	-
OX-GIC-1A/EP	1,00
OX-GIC-1B/EP	2,00
OX-GIC-1C/EP	2,50
OX-GIC-1D/EP	3,00
OX-GIC-1E/EP	3,50
OX-GIC-1F/EP	4,00
OX-GIC-1G/EP	4,50
OX-GIC-1H/EP	5,00
RGO-1A/EP	1,25
RGO-1B/EP	1,50
RGO-1C/EP	1,75
LPE-1A/EP	1,00
LPE-1B/EP	2,00
LPE-1C/EP	3,00
LPE-2A/EP	1,00
LPE-2B/EP	2,00
LPE-2C/EP	3,00

#### 4.1.2.2. Resultados y discusión

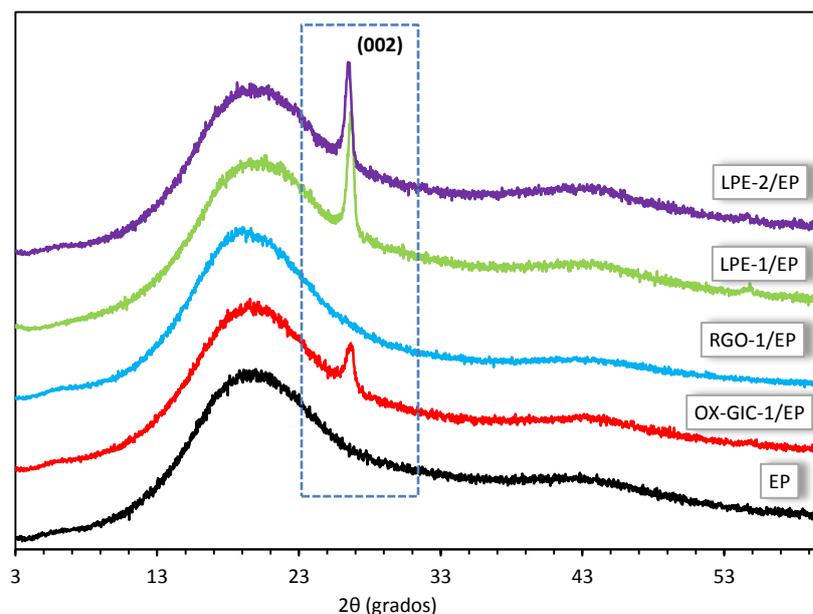
##### Caracterización estructural

##### **Análisis de difracción de rayos X**

La morfología de los nanocomposites con GRM fue caracterizada mediante un análisis de difracción de rayos X con el fin de determinar su microestructura. En el difractograma (Figura 123) se recogen las señales correspondientes a la resina epoxi pura (EP) y a los nanocomposites de resina epoxi con un contenido en peso de OX-GIC-1 del 3% (muestra OX-

GIC-1D/EP); 1,75% de RGO-1 (RGO-1C/EP); 3% de LPE-1 (LPE-1C/EP) y 3% de LPE-2 (LPE-2C/EP). Para RGO-1 la máxima concentración que se consiguió dispersar fue 1,75%.

El espectro para EP muestra una banda ancha de baja intensidad, centrada en un ángulo de difracción  $2\theta \approx 20^\circ$  y una señal más débil y ensanchada en  $2\theta \approx 43^\circ$ , que muestran que la resina epoxi es un compuesto amorfo. Los espectros de difracción de las muestras (las señales están normalizados respecto de la señal correspondiente a la resina  $2\theta \approx 20^\circ$ ) son una combinación del espectro de EP y del GRM correspondiente, excepto para una de las muestras. Se puede observar que para los composites que contienen OX-GIC-1, LPE-1 y LPE-2 están presentes los picos de difracción más intensos, situados en  $2\theta = 26,66^\circ$ ;  $26,72^\circ$ ; y  $26,46^\circ$  respectivamente, y debidas al conjunto de planos de difracción (002). Estas señales de difracción se corresponden con un espacio interlamilar  $d_{002} = 0,334$  nm;  $0,333$  nm y  $0,336$  nm, respectivamente ( $d_{002} = 0,34$  nm para grafito prístino), y son un indicativo de que el proceso de agitación de alta cizalla realizado para obtener las mezclas y el proceso de curado no han tenido un efecto muy significativo en la estructura laminar de estos GRMs. Sirven, por tanto, para definir el proceso de intercalación/exfoliación sufrido por los GRMs en la matriz epoxídica. La ausencia de esa señal en los nanocomposites de RGO-1/EP evidencia la existencia de desorden en la dirección perpendicular a las láminas de RGO-1, debido a un proceso de intercalación de la matriz epoxi<sup>5,6</sup> y al bajo espesor del mismo, que no permite la difracción de rayos X.



**Figura 123.** Espectro de difracción de rayos X normalizado, de la resina epoxi pura EP, y los nanocomposites OX-GIC-1/EP, RGO-1/EP, LPE-1/EP y LPE-2/EP.

En una imagen ampliada de las señales de difracción para el pico (002) (Figura 124) se aprecian mejor las diferencias para cada uno de los nanocomposites. Pero todas estas suposiciones han de confirmarse mediante otras técnicas.

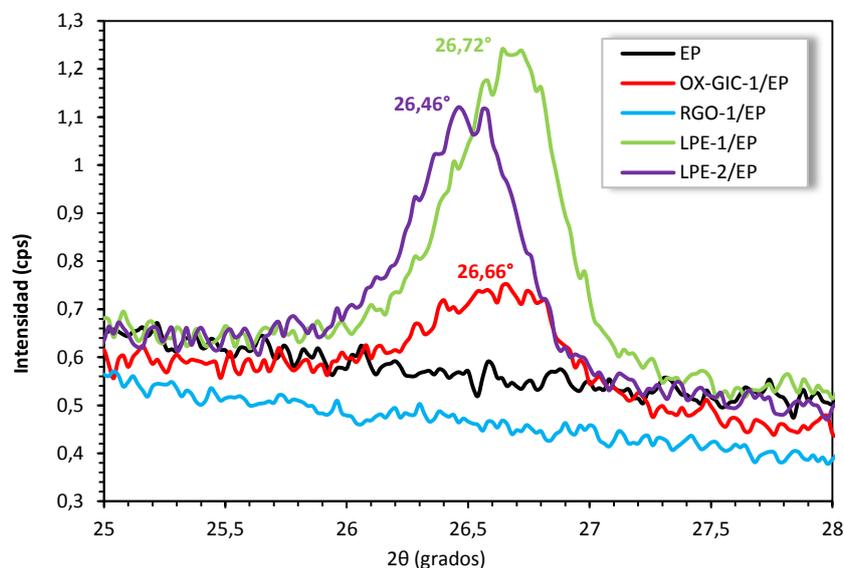


Figura 124. Imagen ampliada del espectro de difracción para los picos situados en  $2\theta \approx 26,5^\circ$ .

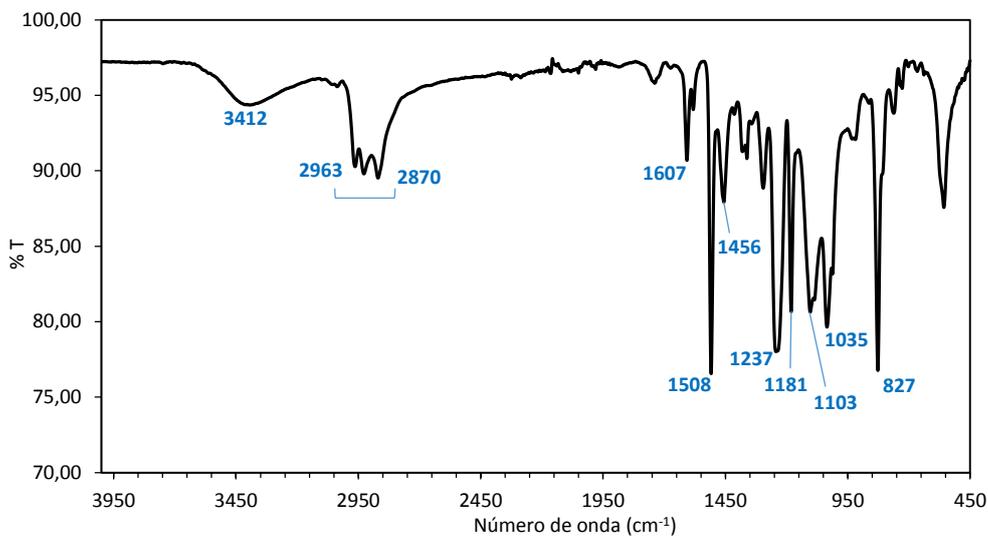
### Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR)

El estudio de infrarrojos puede resultar útil para entender la estructura de los nanocomposites ya que en muchos casos es posible conocer las interacciones que existen entre la matriz y las cargas y comprobar si se han formado enlaces químicos entre ellos, durante el proceso de mezclado y reticulación del nanocomposite.

Se realizó un estudio de los espectros a temperatura ambiente para los nanocomposites OX-GIC-1D/EP, RGO-1C/EP, LPE-1C/EP y LPE-2C/EP, y para la muestra de EP.

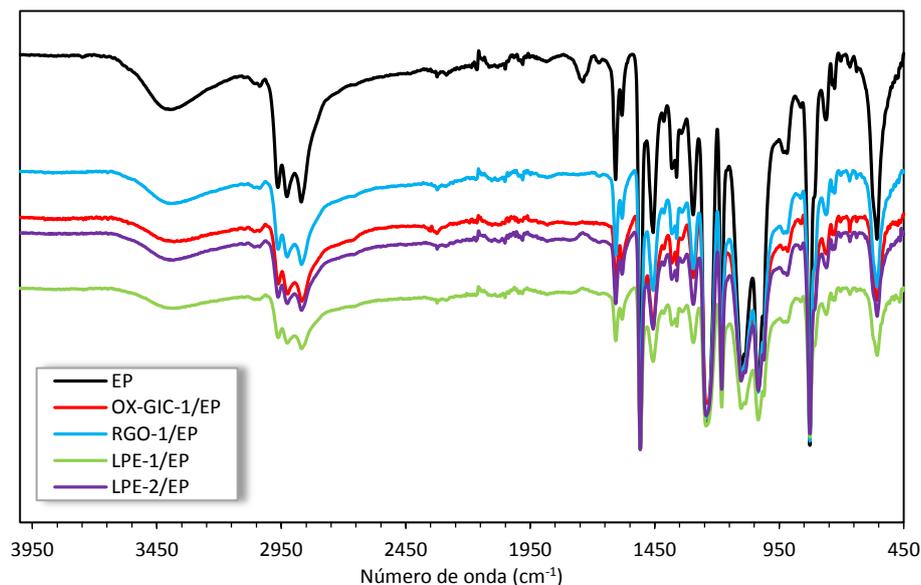
En el caso de la resina epoxi (Figura 125), presenta unos picos de absorción muy característicos<sup>7</sup> que se localizan en 3412, 2963-2870, 1607, 1508, 1456, 1237, 1181, 1035 y 827  $\text{cm}^{-1}$ . Estas señales se corresponden con la vibración de tensión del enlace O-H (3412  $\text{cm}^{-1}$ ), vibración de tensión del enlace C-H de los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$  aromáticos y alifáticos (2963-2870  $\text{cm}^{-1}$ ), vibración de tensión del enlace C=C de los anillos aromáticos (1607  $\text{cm}^{-1}$ ), vibración de

tensión del enlace C-C aromático ( $1508\text{ cm}^{-1}$ ), vibración de flexión de los enlaces  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  ( $1456\text{ cm}^{-1}$ ), vibración de tensión de la parte aromática de Ar-O-C ( $1237\text{ cm}^{-1}$ ), vibración de tensión de los enlaces  $-\text{C-C-O-C-}$  ( $1181\text{ cm}^{-1}$ ), vibración de tensión de los enlaces C-O-C de los grupos éter ( $1035\text{ cm}^{-1}$ ) y vibración de tensión de los enlaces C-O-C del grupo epoxi ( $827\text{ cm}^{-1}$ )<sup>8</sup>. También se pueden ver señales para la vibración de tensión de los enlaces  $-\text{C-N}$  ( $1103\text{ cm}^{-1}$ ), lo que confirma, junto con la presencia de las señales de los grupos  $-\text{OH}$ , que los grupos epoxi han sufrido un proceso de conversión (polimerización) así como que ha tenido lugar una reticulación.



**Figura 125.** Espectro FTIR de la resina epoxi EP.

Los espectros obtenidos para las muestras de los composites (Figura 6) se normalizaron y se hizo una comparativa entre ellos. Se puede ver como con respecto a las señales obtenidas para EP en los nanocomposites no se observan cambios significativos, debido a las bajas cantidades de GRMS presentes y a la gran absorción de la resina epoxi, que solapa las señales características de los GRMs, de manera que sólo fue posible visualizar las señales correspondientes a la matriz. Solo puede apreciarse en las señales de los nanocomposites pequeños descensos en la intensidad, respecto del espectro de EP, lo que puede deberse a que se han producido interacciones, reacciones, entre las cargas y la matriz polimérica.

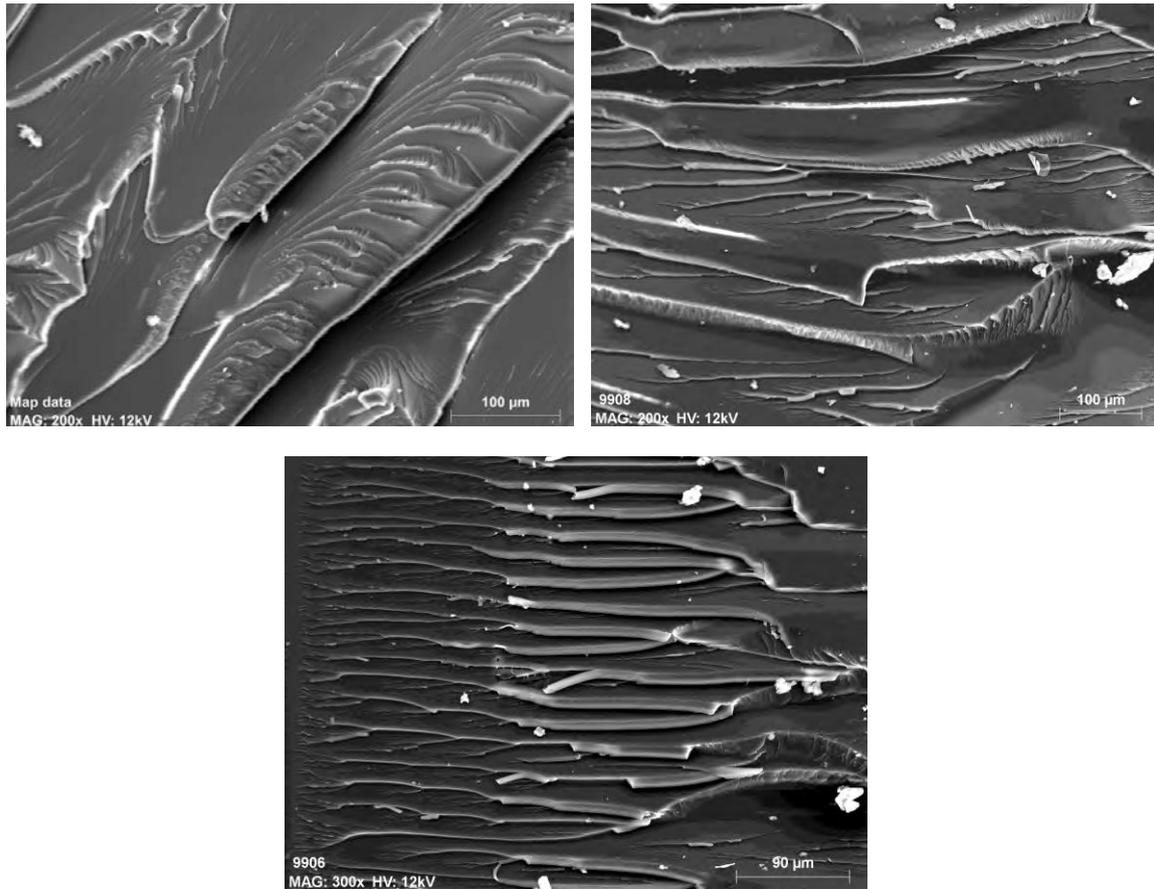


**Figura 126.** Espectro FTIR de la resina epoxi y de los nanocomposites con GRMs.

### Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX

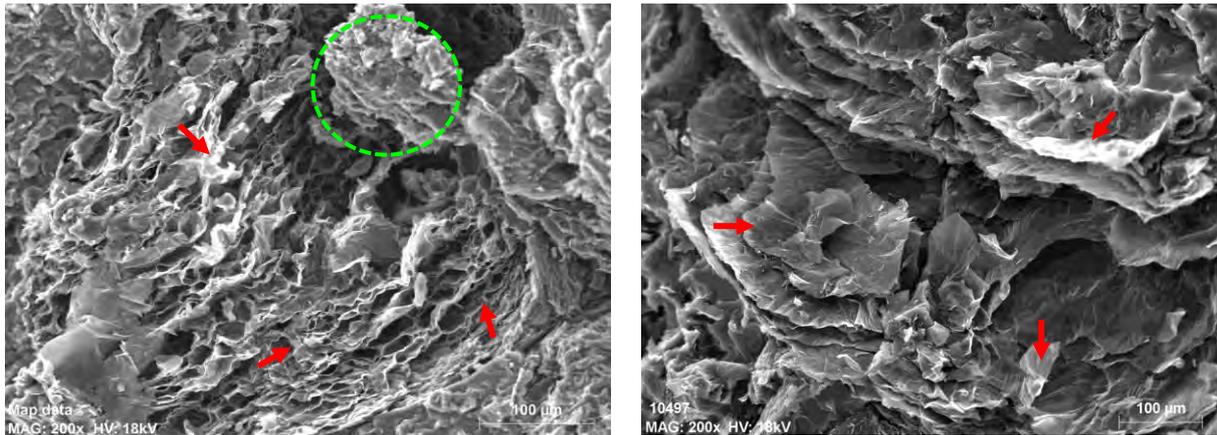
Se utilizó el SEM-EDX para observar el estado de la dispersión de los GRMs en la matriz epoxi, lo cual resultaría útil para visualizar las interacciones interfaciales GRM-epoxi y a la vez para obtener información que permitiera verificar los resultados obtenidos por DRX. La dispersión de las cargas en el polímero influye de manera decisiva en la reacción de polimerización de la resina epoxi y en las propiedades finales del composite. Se observó la micromorfología de las superficies de fractura de las muestras y se realizó un análisis semi-cuantitativo de los elementos presentes mediante un mapeo con EDX. Las probetas de los composites fueron sometidos a criofractura para obtener las muestras a estudiar.

En las imágenes obtenidas de la zona de criofractura para EP (Figura 127) se aprecia una textura homogénea de la resina donde destacan los perfiles irregulares y abruptos de la fractura del material. No se distinguen imperfecciones notables en la matriz, solo unas pequeñas partículas sobre la superficie que son fragmentos de la propia resina producidos durante la preparación de la muestra.



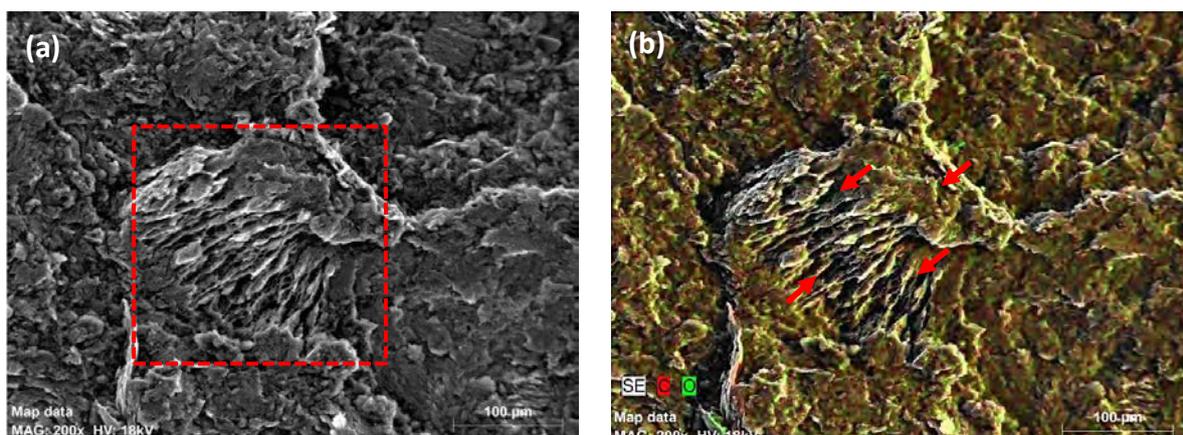
**Figura 127.** Imágenes SEM de la zona de fractura de EP.

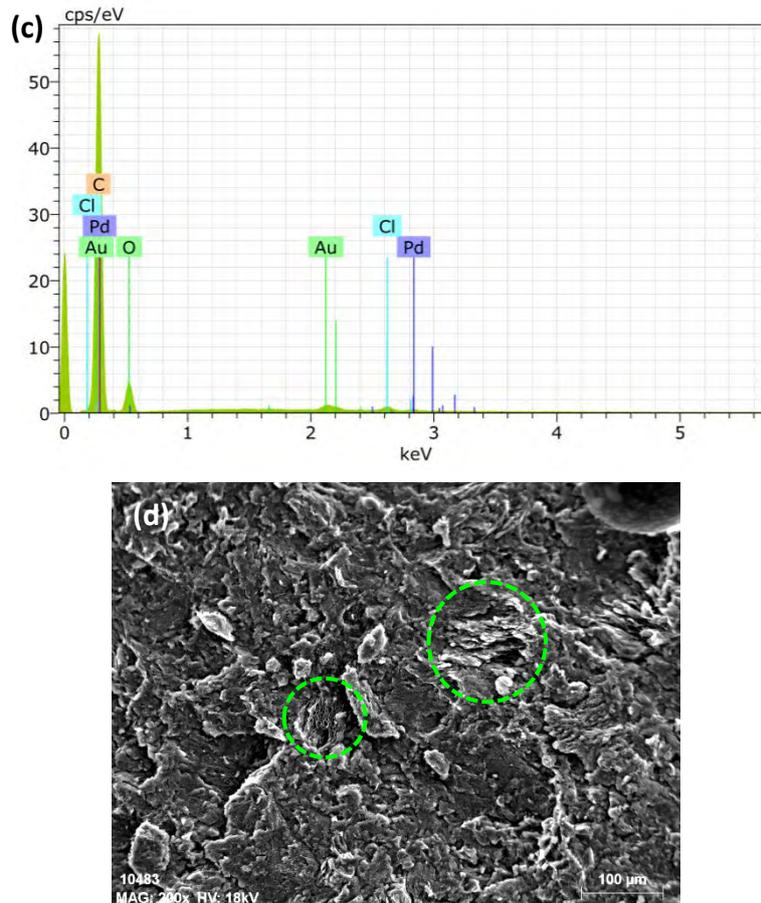
En los nanocomposites de OX-GIC-1 (Figura 128), se pueden ver, en cambio, un gran número de irregularidades en la matriz a modo de poros, rugosidades o aglomerados de la propia matriz (círculo verde). Esto quiere decir que el proceso de reticulación ha sufrido alteraciones, quizá debido a la presencia de la carga. Son destacables las estructuras con numerosas láminas, a modo de acordeón, de OX-GIC-1D (flechas rojas), que surgen formando unos agregados en la matriz y se encuentran repartidos de manera desigual por la zona estudiada.



**Figura 128.** Imágenes SEM de la zona de fractura de OX-GIC-1/EP.

En el caso de RGO-1C/EP (Figura 129) también se pueden apreciar bastantes imperfecciones en la resina. RGO-1 es visible a modo de unos apilamientos de diferente tamaño (cuadro rojo) distribuidos de una manera bastante irregular (Figura 129 c). Pero, a diferencia de lo que se vio para OX-GIC-1 /EP, entre las láminas de RGO-1 se observa como la matriz epoxi ha penetrado (Figura 129 b, flechas rojas) haciendo que aunque no se llegue a una total desaglomeración aumente el espaciado entre sus láminas. Se realizó un mapeo de la muestra (Figura 129 b,c) para ver los elementos químicos presentes y estimar en que cantidad estaban en la muestra. Tanto en ésta, como en el resto de muestras de los nanocomposites, estos mapeos dieron como resultado que carbono y oxígeno eran los elementos mayoritarios con 92-95% en peso (la presencia de Au y Pd se debe al proceso de *sputtering*).





**Figura 129.** Imágenes SEM de la zona de fractura de RGO-1/EP (a,d) y mapeo con EDX (b,c) de la región representada en la imagen, en rojo se indica la presencia de carbono y en azul la de oxígeno (b).

Para los nanocomposites con LPE-1 y LPE-2 (Figura 130) se observa una matriz con una morfología más homogénea si se compara con los otros composites. También se aprecian, además de unas finas estructuras a modo de caminos o franjas sobre su superficie, unas pequeñas escamas (LPE-1 y LPE-2). Las estructuras laminares de pequeño tamaño que conforman esas escamas, presentan cierta dimensionalidad en el eje z (como indicaba la señal de DRX) concordante con materiales *fewlayer* o *multilayer* de grafeno, además de una buena distribución (círculos verdes) a lo largo de la matriz, donde puede verse que se encuentran embebidas en ella (Figura 130 b y d). Esta disposición y su dispersión bastante homogénea sugieren que existen interacciones fuertes entre la matriz y dichas cargas.

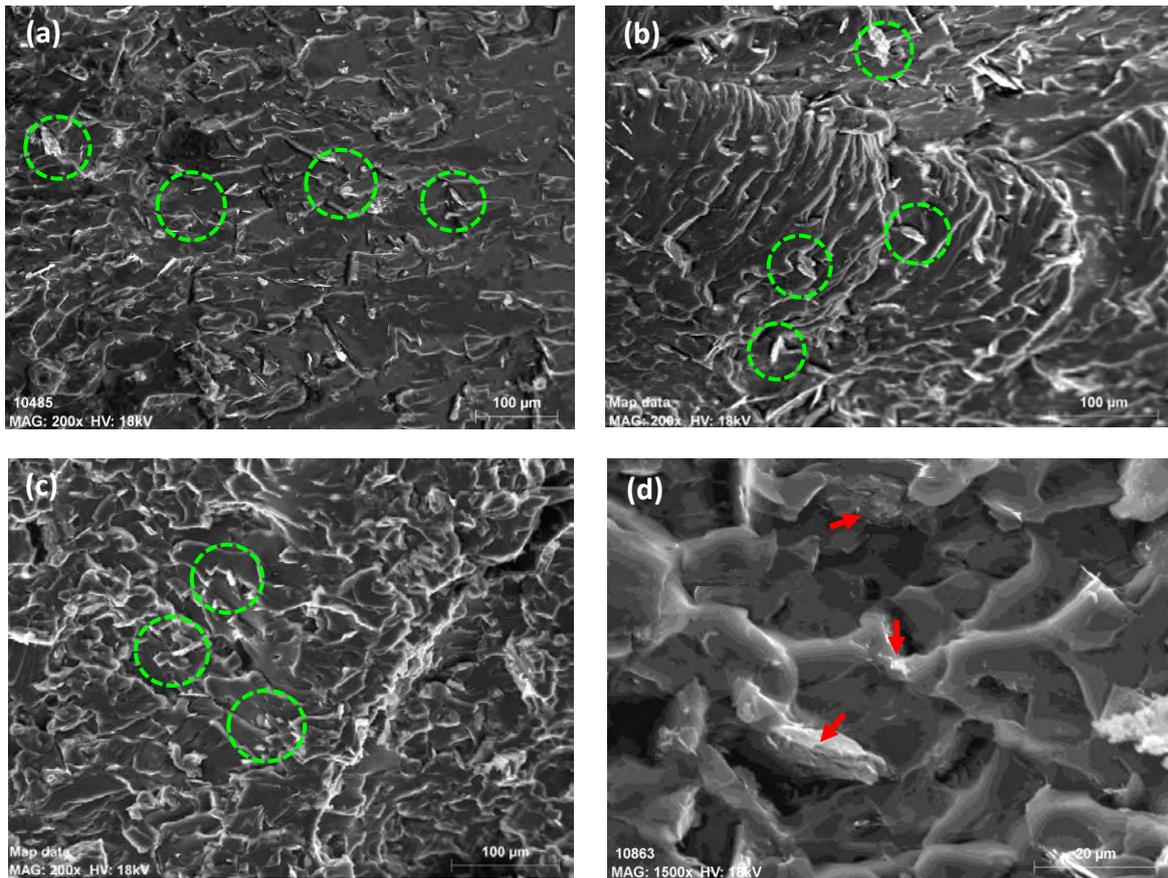


Figura 130. Imágenes SEM de la zona de fractura de LPE-1/EP (a,b) y LPE-2/EP (c,d).

### Estabilidad térmica

#### **Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)**

El estudio TGA permitió estimar la estabilidad térmica de los nanocomposites, y con ello el rango de temperaturas en el que pueden ser utilizados, ya que más allá de esas temperaturas el material presentará degradación. Para ello se realizó el análisis termogravimétrico, en atmósfera de  $N_2$ , de la resina pura y de los nanocomposites. A partir de las curvas obtenidas se determinó el valor correspondiente a la temperatura para la que se iniciaba la degradación (pérdida de masa) del 5% ( $T_{5\%}$  o  $T_{onset}$ ), así como el valor de temperatura correspondiente a una pérdida de masa de un 50% ( $T_{half}$ ) y que se considera un indicador del inicio de la descomposición estructural. Además, mediante el estudio de la termogravimetría derivada (DTG) se determinó la temperatura para la que la velocidad de pérdida de masa fue mayor ( $T_{Max}$ ). Todos estos valores se pueden ver en la Tabla 19.

Puede observarse que, en general, las curvas obtenidas de TGA y DTG para EP y para los nanocomposites se corresponden con un perfil propio de un proceso de descomposición simple, con un único valor de  $T_{Max}$  y donde la degradación principal, que tiene lugar en el rango 300-450 °C, se corresponde con la descomposición de la matriz de la resina.

Los valores de  $T_{5\%}$  (Tabla 19) muestran que para todos los nanocomposites, excepto para OX-GIC-1D/EP y RGO-1C/EP, la presencia de los GRMs provoca que la degradación inicial del composite tenga lugar a una temperatura más baja, en comparación con la resina epoxi pura. Esto es debido a la descomposición térmica que sufren los propios GRMs. Paralelamente a este hecho, se da un incremento en la cantidad de residuo a 800 °C que presentan todos los nanocomposites, siendo mayor cuanto mayor es la concentración de GRM en la resina epoxi. Este incremento puede suponer mejoras en la protección del composite al actuar esos residuos como una barrera que aumentaría la resistencia de la matriz al calor y a la llama<sup>9,10,11</sup>.

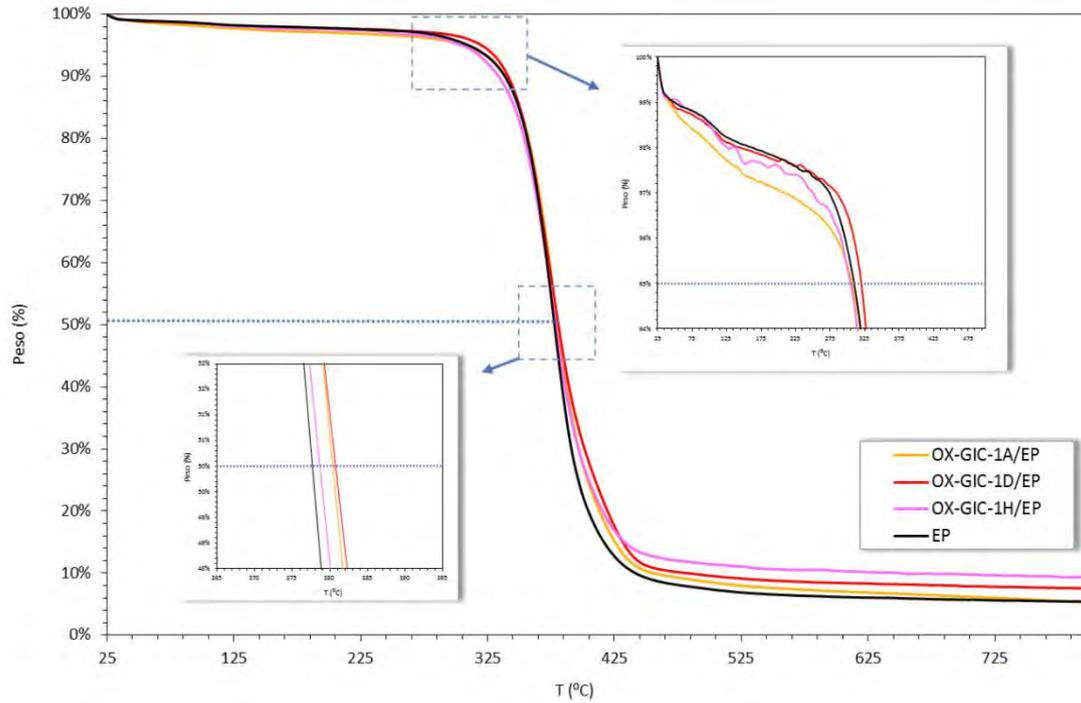
Siguiendo una tendencia similar a los resultados de  $T_{5\%}$  se observa que  $T_{half}$  disminuye para todas las formulaciones de GRMs, excepto para los nanocomposites con OX-GIC-1 (el mayor incremento es para las muestras con un 3%). Este hecho sugiere que, a diferencia del resto de compuestos, OX-GIC-1 genera una barrera mucho más efectiva contra la degradación de la resina al limitar, mediante la creación de una serie de caminos “tortuosos”, el acceso del oxígeno y al retrasar el transporte de los productos de descomposición<sup>12</sup>.

En el estudio de los resultados para DTG (Figura 132, Figura 134, Figura 136 y Figura 138) se tiene, por un lado, que los valores de  $T_{max}$ , excepto para OX-GIC-1A/EP, sufren un descenso de 1,4 - 5°C respecto del valor para EP. Algunas investigaciones sugieren que esto es consecuencia de los posibles daños, causados por las cargas incorporadas, en la red de la matriz polimérica durante el proceso de curado<sup>13,14</sup>. Por otro lado se ve como la velocidad de descomposición (% peso/s) de todos los nanocomposites con GRMs se reduce. Este descenso es 5-7% y es más acusado, hasta de un ≈20%, para las muestras de OX-GIC-1. Estos descensos se atribuyen a una disminución en la movilidad de las cadenas poliméricas que se disponen cerca de los GRMs y, como ya se ha comentado, suponen una mejora en la estabilidad térmica de la resina epoxi.

En el caso concreto de los nanocomposites con OX-GIC-1 destaca en el DTG (Figura 132) la presencia de una segunda señal a modo de hombro junto a la señal principal, lo que sugiere que durante el proceso de degradación de la resina tiene lugar un cambio en los mecanismos de descomposición. Esto podría estar asociado con un cambio en la morfología de la propia matriz epoxi. Esta señal es más notable para las formulaciones OX-GIC-1D. Una posible

explicación para este fenómeno podría encontrarse en la presencia de grupos ácidos procedentes de los procesos de síntesis de OX-GIC-1, que podrían haber influido en el proceso de curado de la resina epoxi provocando cambios estructurales en su reticulado y con ello generar cambios en sus procesos de descomposición térmica.

A continuación se presentan las curvas TGA y DTG de los diferentes nanocomposites:



**Figura 131.** Curva TGA para OX-GIC-1/EP y EP.

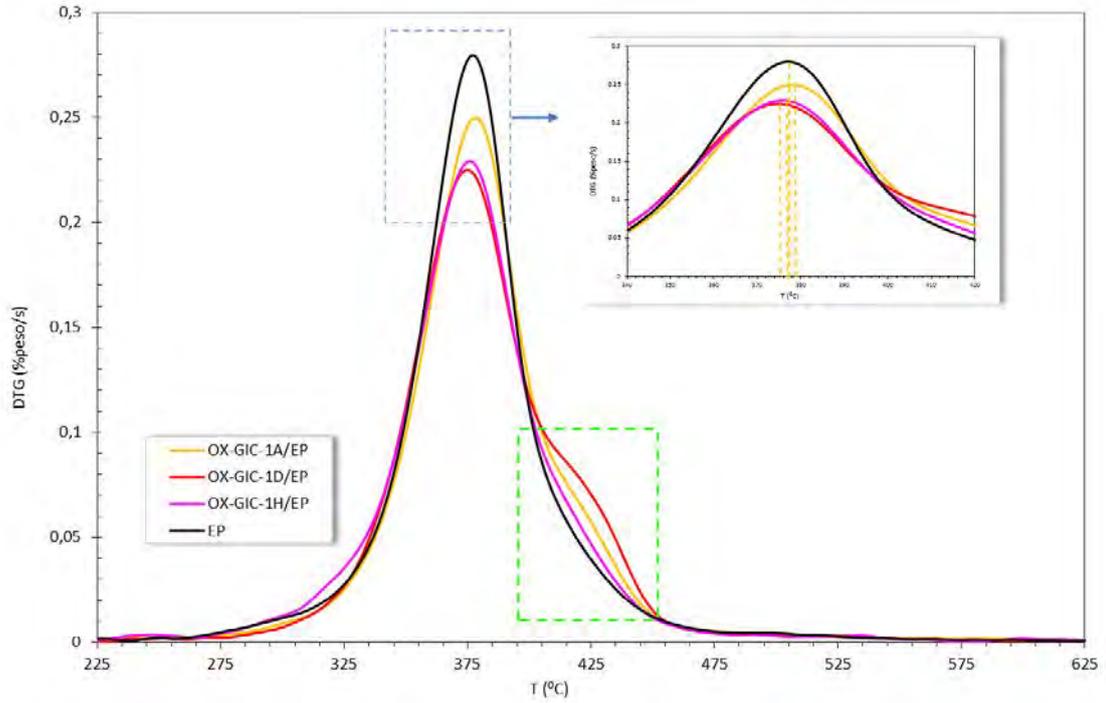


Figura 132. Curva DTG para OX-GIC-1/EP y EP.

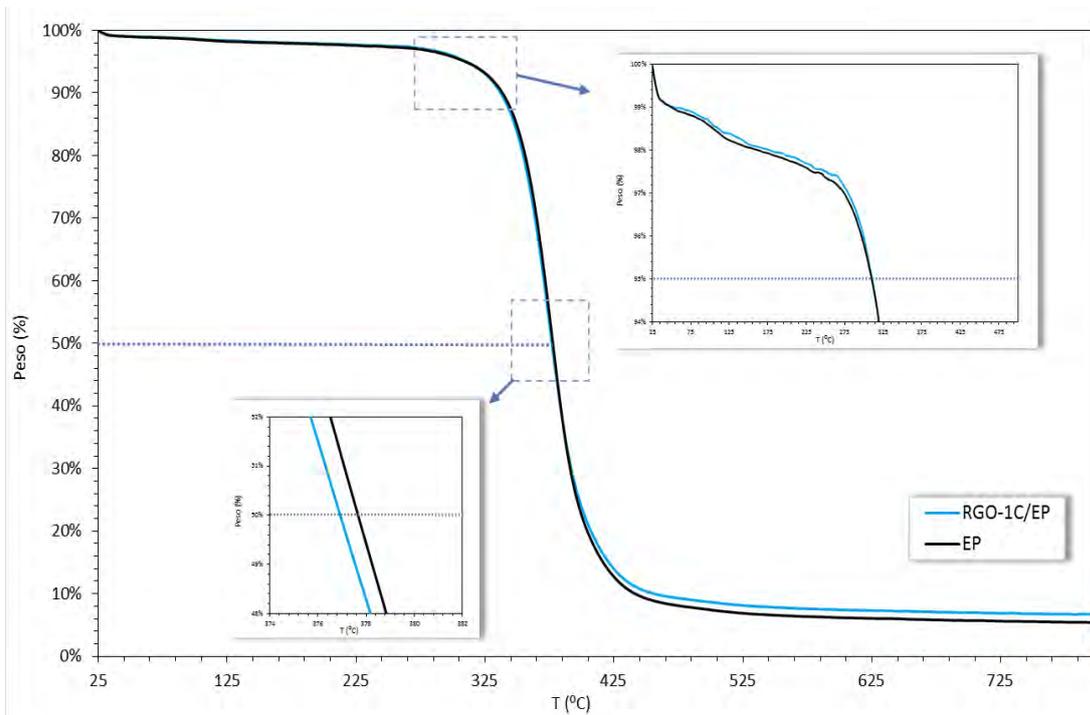


Figura 133. Curva TGA para RGO-1/EP y EP.

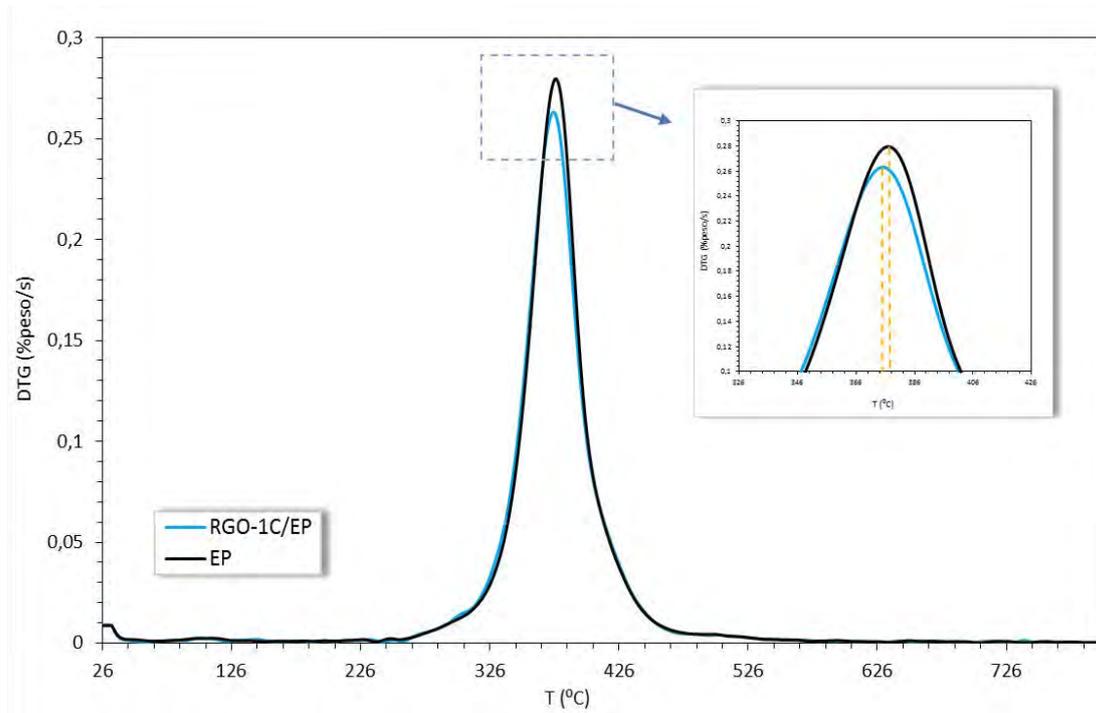


Figura 134. Curva DTG para RGO-1/EP y EP.

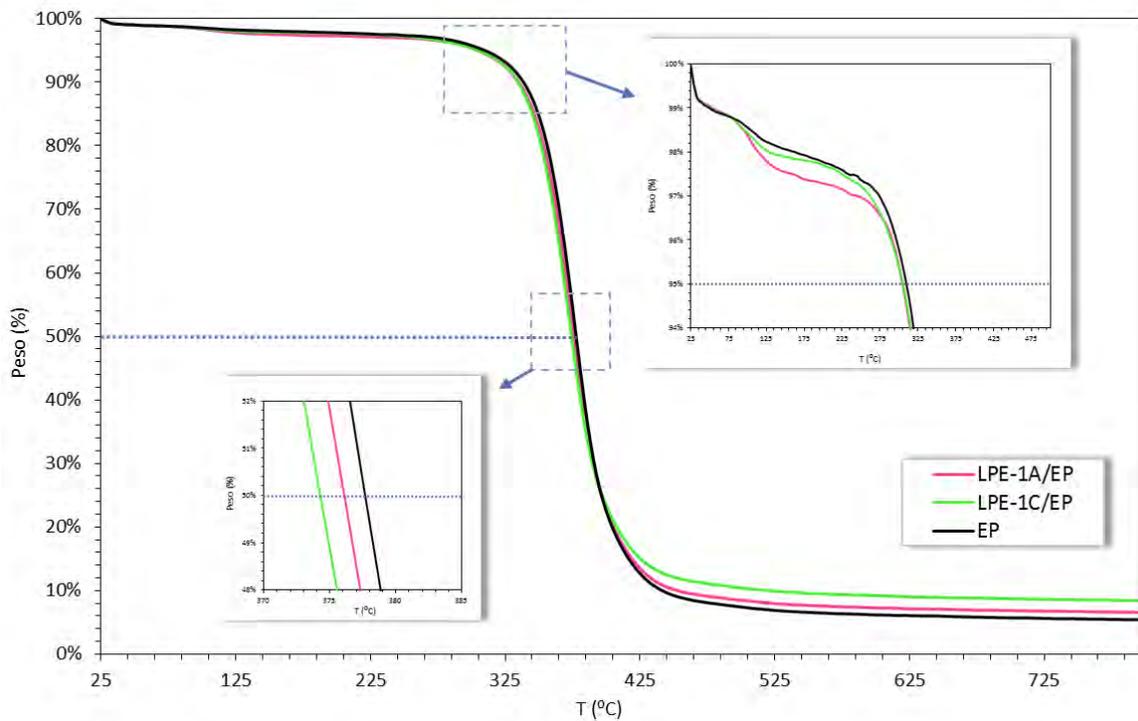


Figura 135. Curva TGA para LPE-1/EP y EP.

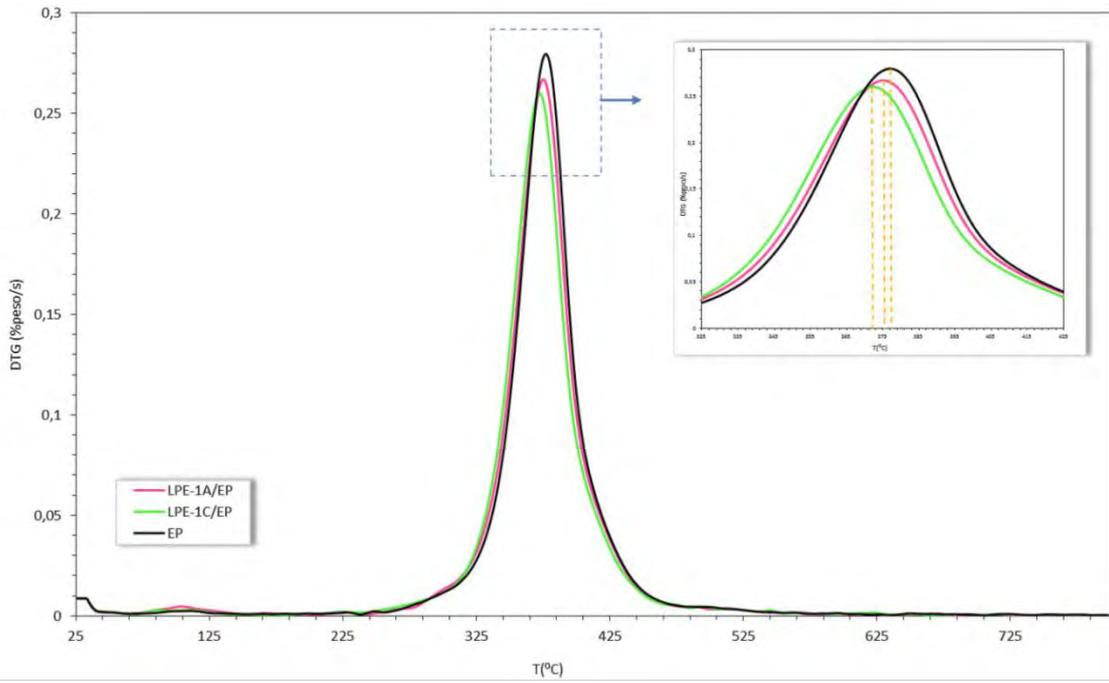


Figura 136. Curva DTG para LPE-1/EP y EP.

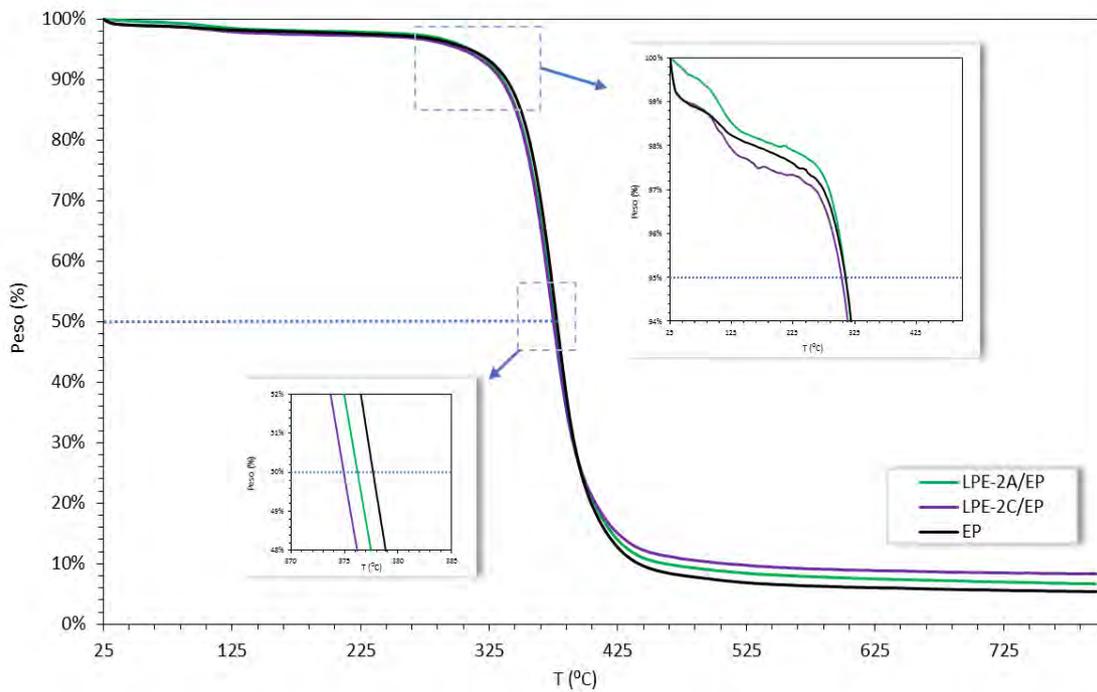


Figura 137. Curva TGA para LPE-2/EP y EP.

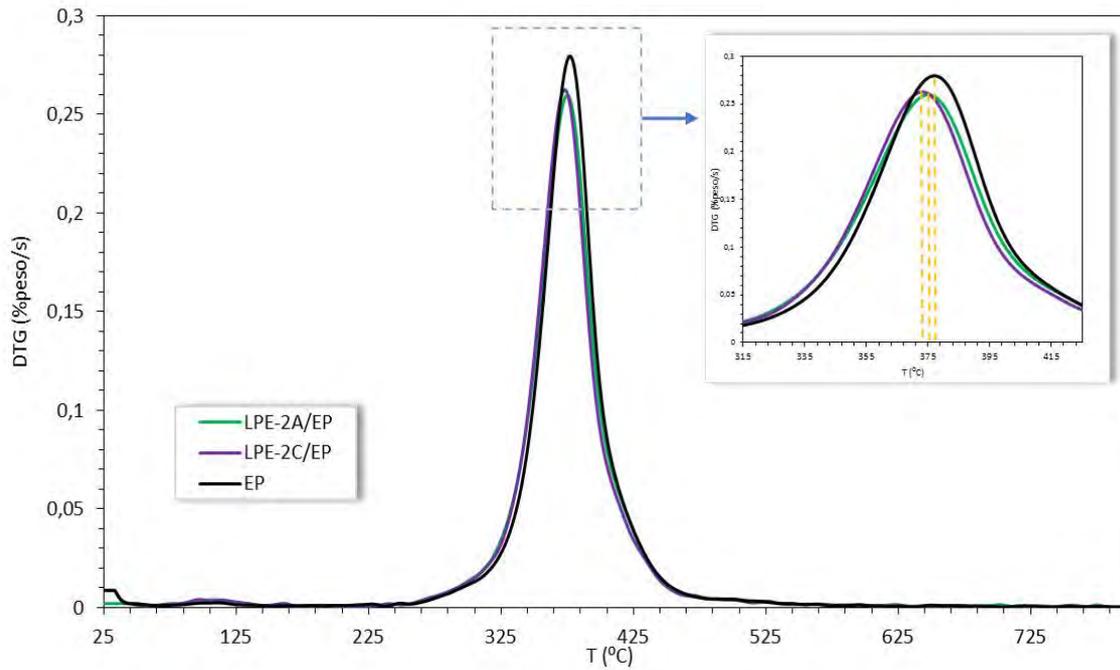


Figura 138. Curva DTG para LPE-2/EP y EP.

Tabla 19. Resultados del TGA/DTG para la resina epoxi pura y los nanocomposites con GRM.

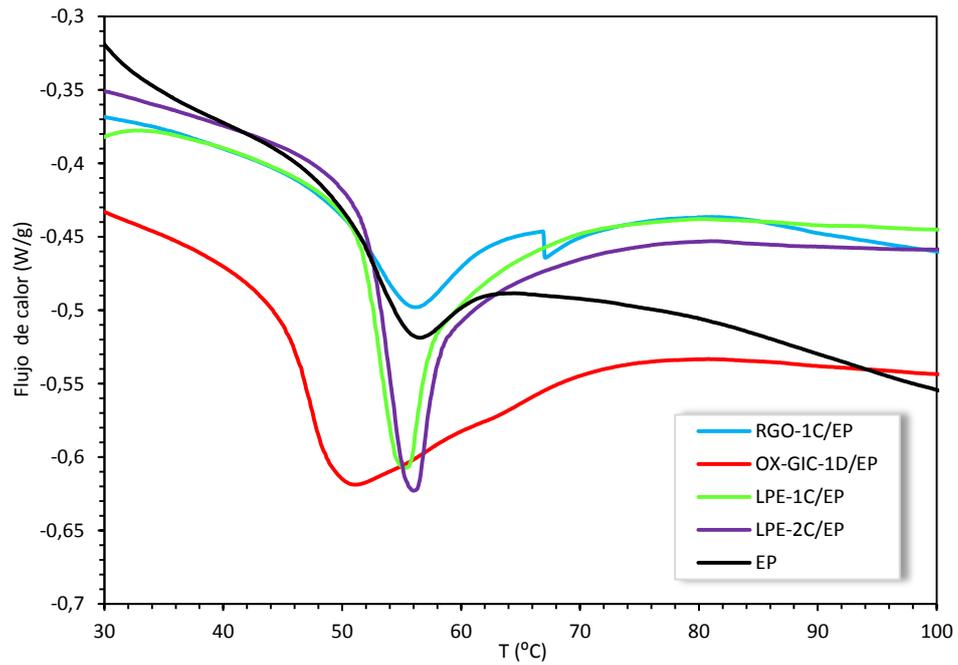
Código de la formulación	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>half</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residuo (% peso)
EP	314	378,9	377,2	4,5
OX-GIC-1A/EP	307	381,6	378,1	4,5
OX-GIC-1D/EP	320	382,5	374,7	8,0
OX-GIC-1H/EP	305	380,0	375,5	10,0
RGO-1C/EP	314	378,2	375,5	7,0
LPE-1A/EP	303	377,3	375,3	6,0
LPE-1C/EP	307	375,5	372,2	8,0
LPE-2A/EP	312	377,5	374,8	6,5
LPE-2C/EP	303	376,3	375,8	8,0

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

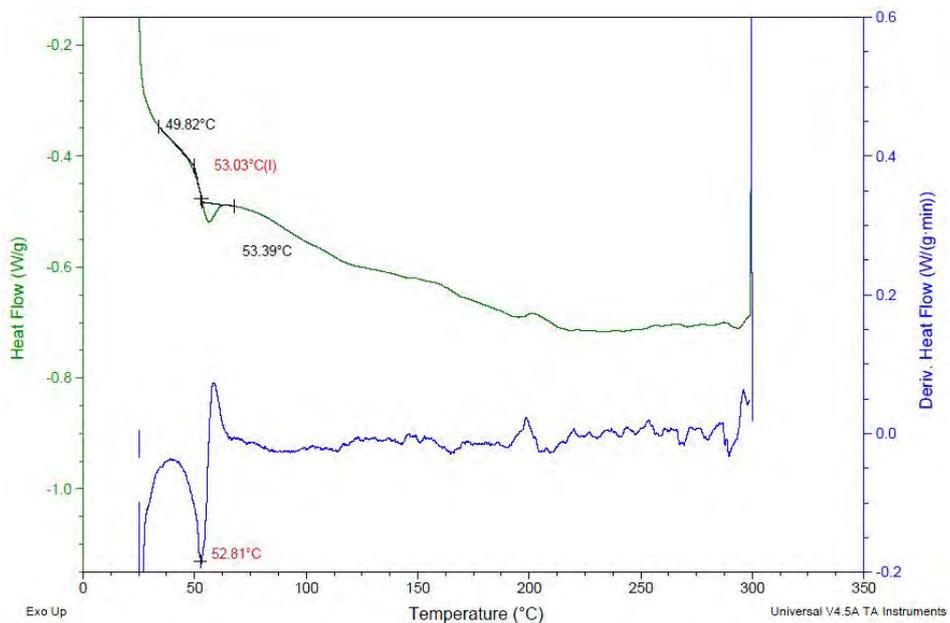
El estudio por DSC permitió evaluar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los nanocomposites. Junto con el estudio de la degradación térmica, la determinación de  $T_g$  permite caracterizar la estabilidad térmica de los nanocomposites epoxi, ya que los cambios en la  $T_g$  revelan información importante acerca de la dinámica de los procesos de reticulación durante el curado y que a su vez están asociados con la ganancia de estabilidad térmica del polímero.

Mediante DSC en atmósfera de  $N_2$  se determinaron las curvas correspondientes a la variación del flujo de calor con la temperatura, para las muestras de resina epoxi y para los nanocomposites con GRMs (Figura 139 - Figura 144).

Para la resina epoxi pura (Figura 140) y para las muestras de los nanocomposites (Figura 140 - Figura 144) el cálculo de la  $T_g$  se realizó de 2 formas: Por un lado gráficamente, a partir del pico exotérmico, mediante el trazado de varias rectas: una línea tangente a la curva en la zona de bajas temperaturas (estado vítreo), otra segunda línea tangente a la curva correspondiente al estado líquido o elástico (existente a altas temperaturas) y una tercera recta tangente a la curva en su punto de inflexión y que intersecta con la dos rectas anteriores, dando dos puntos de corte; la media aritmética de las temperaturas correspondientes a dichos puntos fué el valor de  $T_g$ . Por otro lado, también se determinó  $T_g$  mediante el cálculo de la derivada del flujo de calor. La curva que representa de esos valores dio un pico mínimo, correspondiente con  $T_g$ . Los valores de  $T_g$  quedan recogidos en la Tabla 20.



**Figura 139.** Curvas DSC para EP, RGO-1C, OX-GIC-1D, LPE-1C y LPE-2C, para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



**Figura 140.** Curva DSC y curva de la derivada del flujo de calor para EP.

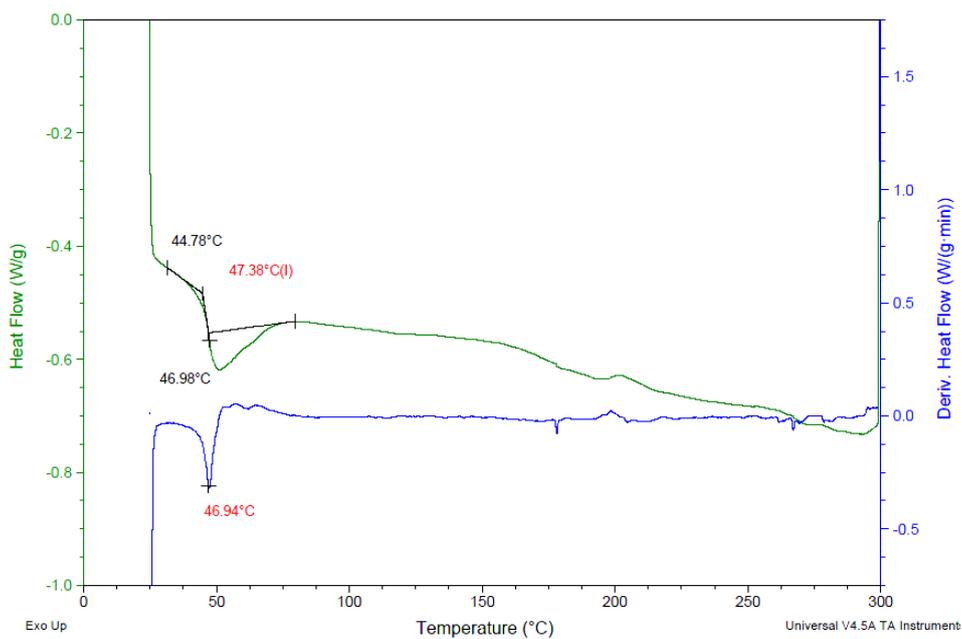


Figura 141. Curva DSC y curva de la derivada del flujo de calor para OX-GIC-1D/EP.

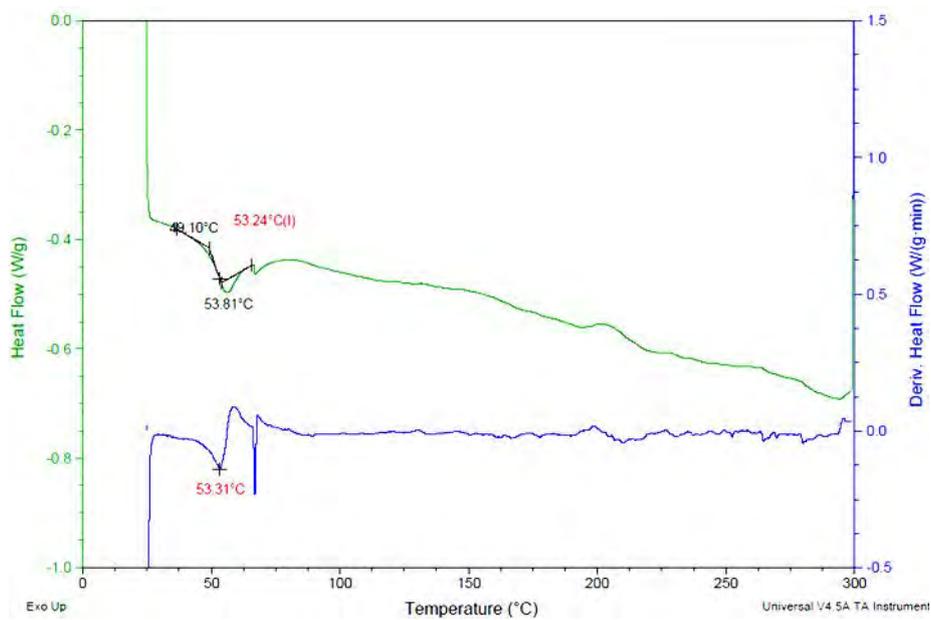


Figura 142. Curva DSC y curva de la derivada del flujo de calor para RGO-1C/EP.

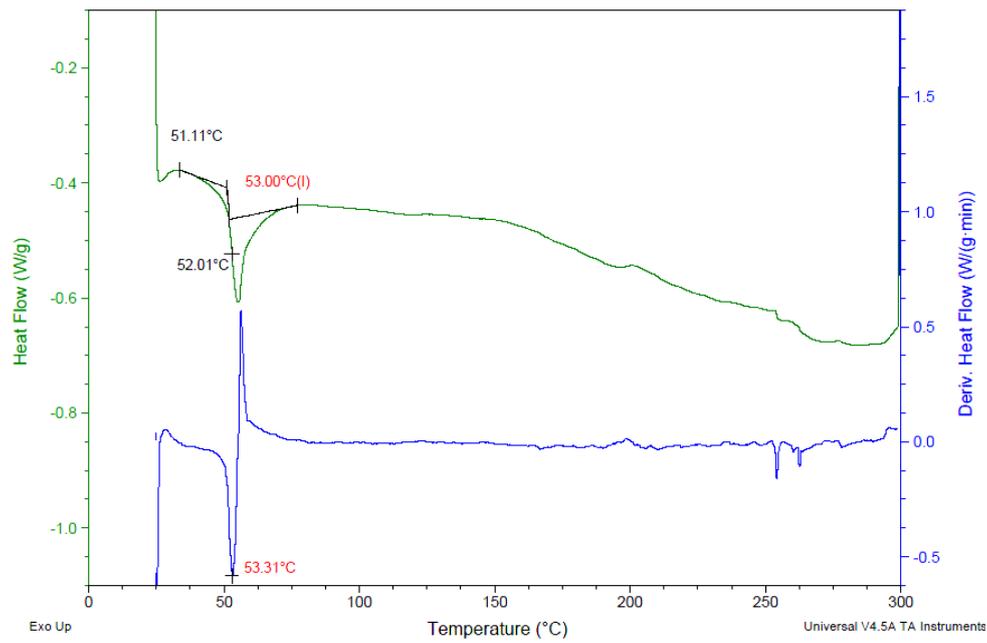


Figura 143. Curva DSC y curva de la derivada del flujo de calor para LPE-1C/EP.

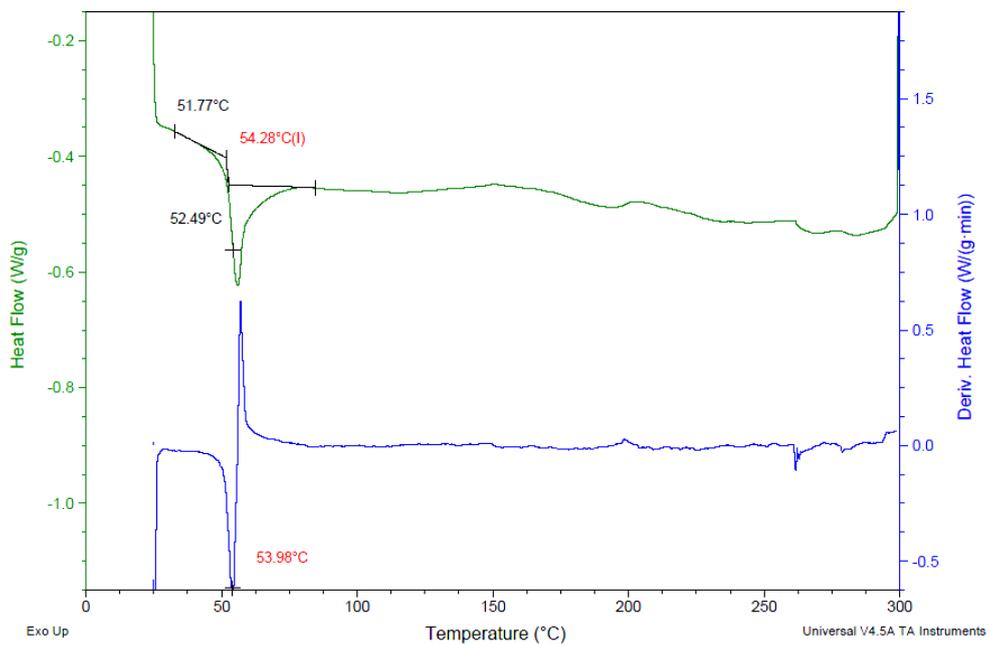


Figura 144. Curva DSC y curva de la derivada del flujo de calor para LPE-2C/EP.

**Tabla 20.** Temperatura de transición vítrea  $T_g$  de cada una de las formulaciones.

Código de la formulación	$T_g$ (°C)
EP	52,9 ± 0,2
OX-GIC-1D/EP	47,2 ± 0,3
RGO-1C/EP	53,3 ± 0,1
LPE-1B/EP	53,2 ± 0,2
LPE-2B/EP	54,1 ± 0,2

Estos resultados revelan que excepto para los nanocomposites con OX-GIC-1 se produce un ligero aumento de  $T_g$  para todos los nanocomposites respecto del valor de  $T_g$  de la resina.

No existe unanimidad en las interpretaciones acerca de cómo la presencia de los GRMs modifican el valor de  $T_g$ , y lo que dichas modificaciones suponen en las propiedades de los composites, y que afectan, por tanto, a su comportamiento ante la degradación térmica. En general se espera que la incorporación de GRMs proporcione una mejora en la  $T_g$  de la matriz epoxi<sup>15</sup>. Estas mejoras tienen que ver con la existencia de unas fuerzas de adhesión epoxi-grafeno, interacciones interfaciales, que reducen la movilidad de las cadenas epoxi en la superficie del grafeno. De esta manera el valor de  $T_g$  aumentará cuando las cadenas epoxi vean obstaculizado su movimiento, mediante un bloqueo mecánico y por uniones a través de enlaces de hidrógeno con algunos grupos funcionales oxigenados superficiales<sup>16</sup>. Por el contrario, cargas que proporcionen una baja interacción con la matriz, generando una interfase inestable, facilitarán el movimiento de las cadenas del polímero provocando con ello una disminución de  $T_g$ <sup>14</sup>.

Existen varios trabajos de investigación que ofrecen otra interpretación acerca de la reducción en la temperatura de transición vítrea y de los cambios en la temperatura de degradación térmica de la matriz epoxi provocada por los GRMs. Algunos proponen que la  $T_g$  de los nanocomposites depende de un equilibrio entre dos efectos: el confinamiento molecular y la influencia sobre los procesos de conversión que ocurren en la reacción de curado<sup>17</sup>. Las láminas de grafeno presentan una rigidez mayor que las cadenas de polímero lo que podría provocar un confinamiento significativo de éstas (aumento del valor de  $T_g$ ). Por otra parte, las láminas de grafeno también podrían impedir la reacción de curado de la resina epoxi, al reaccionar los grupos funcionales localizados sobre la superficie del grafeno con el agente de

curado y/o con la matriz epoxi, o incluso podría darse que las láminas de grafeno debido a su gran área superficial cubrieran los sitios reactivos en la resina. Si estos últimos casos predominan se esperaría una reducción en la densidad de reticulación del polímero<sup>18</sup> y se incrementaría la movilidad de las cadenas, disminuyendo por tanto  $T_g$ . Otros estudios reportan que los descensos en  $T_g$  podrían deberse a que el grafeno aumenta la flexibilidad de las cadenas poliméricas al tener éste un efecto de reactivo plastificante sobre la matriz<sup>19</sup> o que las funcionalizaciones que pudiera tener el grafeno en los bordes de la lámina podrían contribuir a aumentar la flexibilidad de la red polimérica<sup>20</sup>.

En nuestro caso el aumento en  $T_g$  respecto de EP que se observó para RGO-1, LPE-1 y LPE-2 podría justificarse a partir de la “dinámica polimérica” antes comentada, de manera que esa mejora en  $T_g$  podría partir de la existencia de interacciones interfaciales con la matriz epoxi mucho más fuertes que para el caso de OX-GIC-1. Aunque LPE-1 y LPE-2 presentan un número medio de capas entre 6 y 10 (como ya se comentó en los correspondientes apartados sobre su caracterización) a través de las imágenes de SEM pudo verse como se encontraban muy embebidos en la matriz, además de dispersos de una manera homogénea, lo que podría suponer buenas interacciones polímero-grafeno. También es probable que, como apuntan algunas investigaciones, existan mecanismos, de origen cinético, que sean los responsables del aumento de  $T_g$  debido al desarrollo de una actividad catalítica por parte de las capas grafénicas. Éstas actuarían sobre la reacción entre los grupos epoxi de la resina y los grupos amino del agente de curado, provocando una mayor densidad de reticulación<sup>21</sup>.

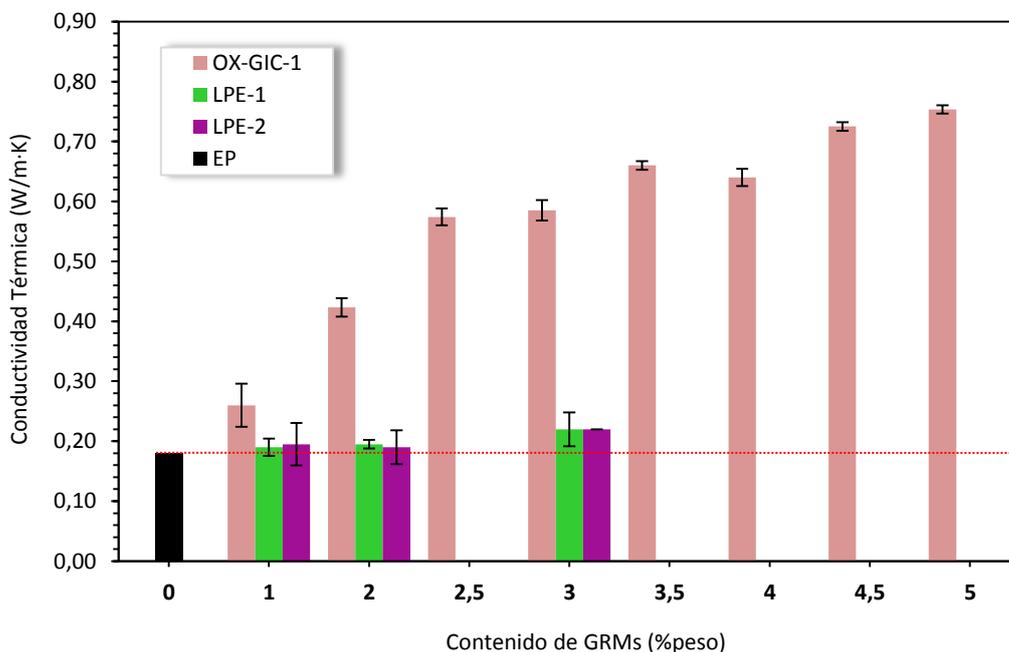
Para el caso de OX-GIC-1 el menor valor de  $T_g$  podría deberse a la existencia de grupos funcionales ácidos en las láminas de grafeno, propios de sus procesos de síntesis, que además de generar unas interacciones más débiles con la matriz podrían haber afectado a la reticulación de la resina, como se pudo ver en el DTG para OX-GIC-1D (Figura 132). Este hecho favorecería la creación de un volumen adicional en la matriz que aumentaría la movilidad de las cadenas poliméricas y contribuiría con ello a la reducción de  $T_g$ <sup>22</sup>.

### **Conductividad térmica**

Estudiar el efecto que supone la incorporación de GRMs que son muy buenos conductores térmicos en una matriz aislante, como una resina epoxi, resulta de gran interés para conocer las limitaciones y las posibles aplicaciones de los nanocomposites que contienen ese tipo de cargas. La transferencia de calor en nanocomposites epoxi-grafeno tiene lugar principalmente

a través de los fonones y su valor va a quedar definido por su transporte a través del material y las dispersiones que puedan sufrir. De manera que para entender las propiedades térmicas de estos materiales habrá que tener muy en cuenta la influencia de la interfase que determina la fuerza de cohesión carga-polímero.

Teniendo esto en cuenta se trató de definir el cambio producido en la conductividad térmica de los nanocomposites de resina epoxi al incorporar diferentes tipos y concentraciones de GRMs. Para el estudio se seleccionaron los nanocomposites con OX-GIC-1, LPE-1 y LPE-2, ya que por estudios previos realizados en otros composites se consideraron como los más adecuados para evaluar su comportamiento en la matriz epoxi, debido a la baja conductividad térmica que poseen los óxidos de grafeno altamente reducidos (como RGO-1). Se utilizó el método de flujo de calor protegido para realizar las determinaciones de conductividad térmica. Las muestras, realizadas con las dimensiones requeridas para este ensayo, fueron lijadas previamente para conseguir que las superficies fueran lo más homogéneas posible y se realizó un mínimo de 3 medidas de cada uno de las muestras. Los resultados se recogen en Figura 145 y Tabla 21.



**Figura 145.** Representación gráfica de los valores de conductividad térmica para EP y los nanocomposites con GRMs.

**Tabla 21.** Conductividad térmica de nanocomposites epoxi con GRM.

Código de la formulación	Contenido (% peso GRM)	Conductividad Térmica (W/m·K)
EP	-	0,18 ± 0,00
OX-GIC-1A/EP	1,0	0,26 ± 0,04
OX-GIC-1B/EP	2,0	0,42 ± 0,02
OX-GIC-1C/EP	2,5	0,57 ± 0,01
OX-GIC-1D/EP	3,0	0,59 ± 0,02
OX-GIC-1E/EP	3,5	0,66 ± 0,01
OX-GIC-1F/EP	4,0	0,64 ± 0,01
OX-GIC-1G/EP	4,5	0,73 ± 0,01
OX-GIC-1H/EP	5,0	0,75 ± 0,01
LPE-1A/EP	1,0	0,19 ± 0,01
LPE-1B/EP	2,0	0,20 ± 0,01
LPE-1C/EP	3,0	0,22 ± 0,03
LPE-2A/EP	1,0	0,20 ± 0,04
LPE-2B/EP	2,0	0,19 ± 0,03
LPE-2C/EP	3,0	0,22 ± 0,00

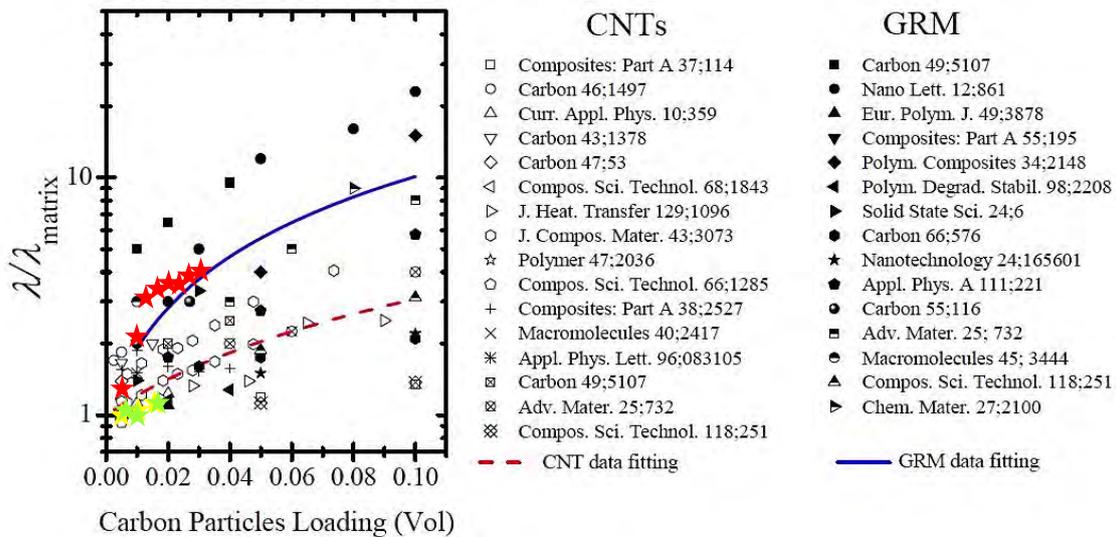
Los resultados muestran como en general la conductividad térmica aumenta casi de una manera lineal con el aumento de la concentración de carga, tanto para OX-GIC-1 como para LPE-1 y LPE-2, alcanzándose un máximo para OX-GIC-1 de 0,75 W/m·K con un 5% en peso. Para los nanocomposites que incorporan OX-GIC-1 el valor de conductividad térmica se incrementa en más de 3 veces, respecto del valor para EP, con un contenido en peso del 3%, mientras que con esa misma concentración para LPE-1 y LPE-2 apenas se consigue que las muestras presenten unos valores de conductividad medibles.

En el caso de los nanocomposites de LPE-1/EP y LPE-2/EP la baja conductividad térmica puede atribuirse al método de mezclado utilizado y al tamaño lateral de los GRMs. Aunque con dicho mezclado se consiguió una dispersión en la matriz relativamente homogénea para LPE-1 Y LPE-2, que evitara que sus apilamientos laminares provocaran la disminución en su eficacia para formar una red conductora<sup>23</sup>, el tamaño lateral es determinante para los bajos valores de conductividad térmica, ya que a menor tamaño lateral más difícil es conseguir una orientación preferente de los GRMs y con ello más difícil alcanzar ciertos valores de conductividad térmica y eléctrica; a la hora de mejorar la conductividad térmica en los nanocomposites resultan más

eficaces aquellas nanoestructuras de carbono que se dispone en la matriz de una forma más alineada debido a la presencia de una resistencia térmica mínima a lo largo de la dirección alineada<sup>24</sup>. A modo de comparativa se han representado los datos obtenidos de conductividad térmica (normalizados) para LPE-1, LPE-2 y OX-GIC-1 usando como base los datos recopilados en el estudio de *Colonna et al.*<sup>25</sup> (Figura 146, símbolos en color amarillo, verde y rojo indican los respectivos resultados).

Estos resultados ofrecen una interpretación diferente en cuanto a cómo son las interacciones de LPE-1 y LPE-2 con la matriz epoxi. Mientras que las imágenes de SEM y los valores de  $T_g$  hacían pensar que dichas interacciones podían ser bastante fuertes, los resultados ahora obtenidos indican que no existe un área de contacto suficientemente efectiva como para reducir la resistencia térmica interfacial y mejorar los valores de conductividad térmica. A estos resultados puede contribuir el bajo *aspect ratio* de las estructuras de LPE-1 y LPE-2 que reducen el área de contacto con la matriz haciendo que se dé una mayor dispersión en el transporte de los fonones<sup>26,27</sup>, este hecho se relaciona con lo comentado en el párrafo anterior.

Precisamente un elevado *aspect ratio* podría ser el motivo por que los composites de OX-GIC-1/EP muestran una mejor conductividad térmica. A pesar de que los resultados de SEM no evidenciaban un buen grado de dispersión, el menor espesor (número de láminas) de las partículas de OX-GIC-1 parece favorecer la formación de redes conductoras más efectivas, con una menor cantidad de material<sup>28</sup>, haciendo que las rutas de transporte de los fonones sean mejores, y por tanto aumente el valor de la conductividad térmica.



**Figura 146.** Datos de conductividad térmica normalizada ( $\lambda/\lambda_{\text{matriz}}$ ) de nanocomposites poliméricos con nanotubos de carbono (CNT) y con grafeno *multilayer* (GRM), en función de la carga volumétrica de partículas de carbono<sup>25</sup>.

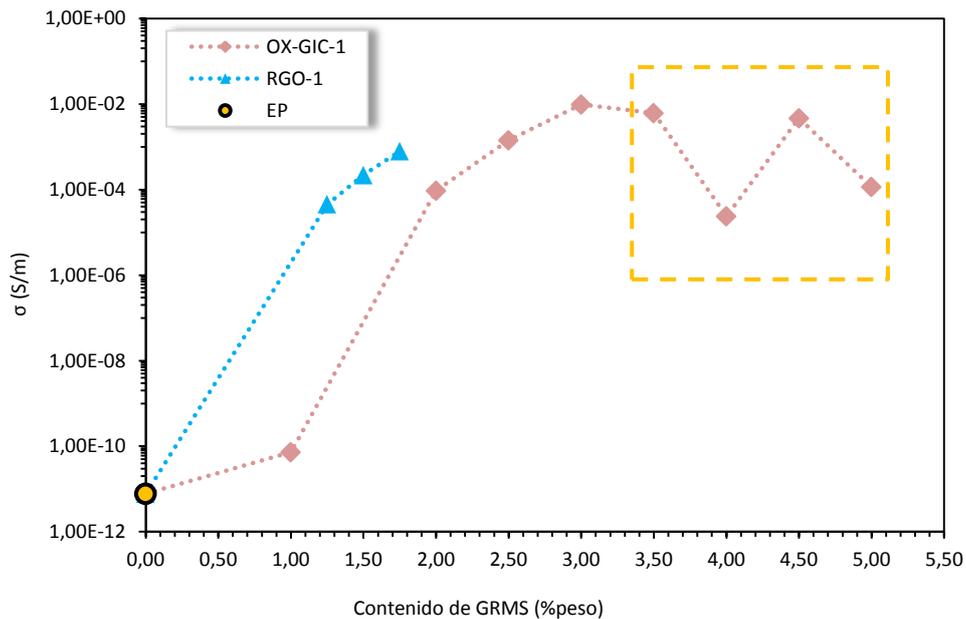
### Conductividad eléctrica

La elevada resistividad eléctrica que muestran las resinas epoxi puede verse reducida mediante la incorporación de materiales conductores como los GRMs. La inclusión de estos materiales en la matriz epoxi va a dotar a los nanocomposites de capacidad para disipar la acumulación de carga eléctrica y/o para ser un buen material conductor. Por ello, se estudió el efecto que tenían los GRMs en las propiedades eléctricas de los nanocomposites.

A través de medidas de resistividad e impedancia se determinaron los valores de conductividad eléctrica de cada una de las formulaciones. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 22 y Figura 147. Para algunas de las muestras se determinaron, además de los valores de conductividad volumétrica, los valores de resistencia superficial.

Puede observarse que para LPE-1/EP y LPE-2/EP no hay registro de resultados de conductividad eléctrica (Tabla 22), debido a que estas muestras se comportaron como materiales aislantes, proporcionando unos valores de resistencia que quedaban fuera del rango de medida de impedancia de *Autolab* y del medidor de resistencia por excitación (>1 TΩm). Estos resultados podrían encontrar explicación, de manera similar a los resultados de conductividad térmica, a través de la baja relación de aspecto de los *nanoplatelets* de LPE-1 y LPE-2, que no permite la formación de una red conductora que favorezca un transporte

eficaz de los portadores de carga a través de la matriz epoxi<sup>29</sup>. Estos nanocomposites hubieran requerido de una mayor incorporación de cargas, posiblemente por encima de un 10%, para alcanzar unos valores aceptables de conductividad eléctrica, comparables con los logrados por los otros GRMs, sin embargo tales concentraciones de carga hubieran supuesto una elevada viscosidad de la mezcla, dificultando con ello los procesos de dispersión de las mismas en la matriz epoxi y, en general, el procesado de la mezcla.



**Figura 147.** Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica volumétrica para EP y los nanocomposites con GRMs.

Los nanocomposites que incorporan RGO-1, en cambio, resultaron ser los más efectivos mejorando las propiedades eléctricas. Con cantidades crecientes de carga se consiguió un aumento casi lineal de la conductividad eléctrica y al mismo tiempo un descenso en los valores de resistencia superficial. Se observó como las muestras preparadas con un 1,25% en peso se encontraban por encima del umbral de percolación, con un valor de conductividad en el rango de  $10^{-5}$  S/m. Estos resultados pueden deberse a que al tratarse de un óxido de grafeno altamente reducido, con un bajo contenido en oxígeno, presenta una buena conductividad intrínseca. Se ha demostrado que la presencia de grupos que contienen oxígeno en las láminas de grafeno alteran la estructuras  $sp^2$  de la red, al disminuir la conjugación, lo que ocasiona umbrales de percolación más altos y una disminución de la conductividad intrínseca del GRM<sup>30,31</sup>. Pero, a pesar de estos buenos resultados estos nanocomposites presentan una gran

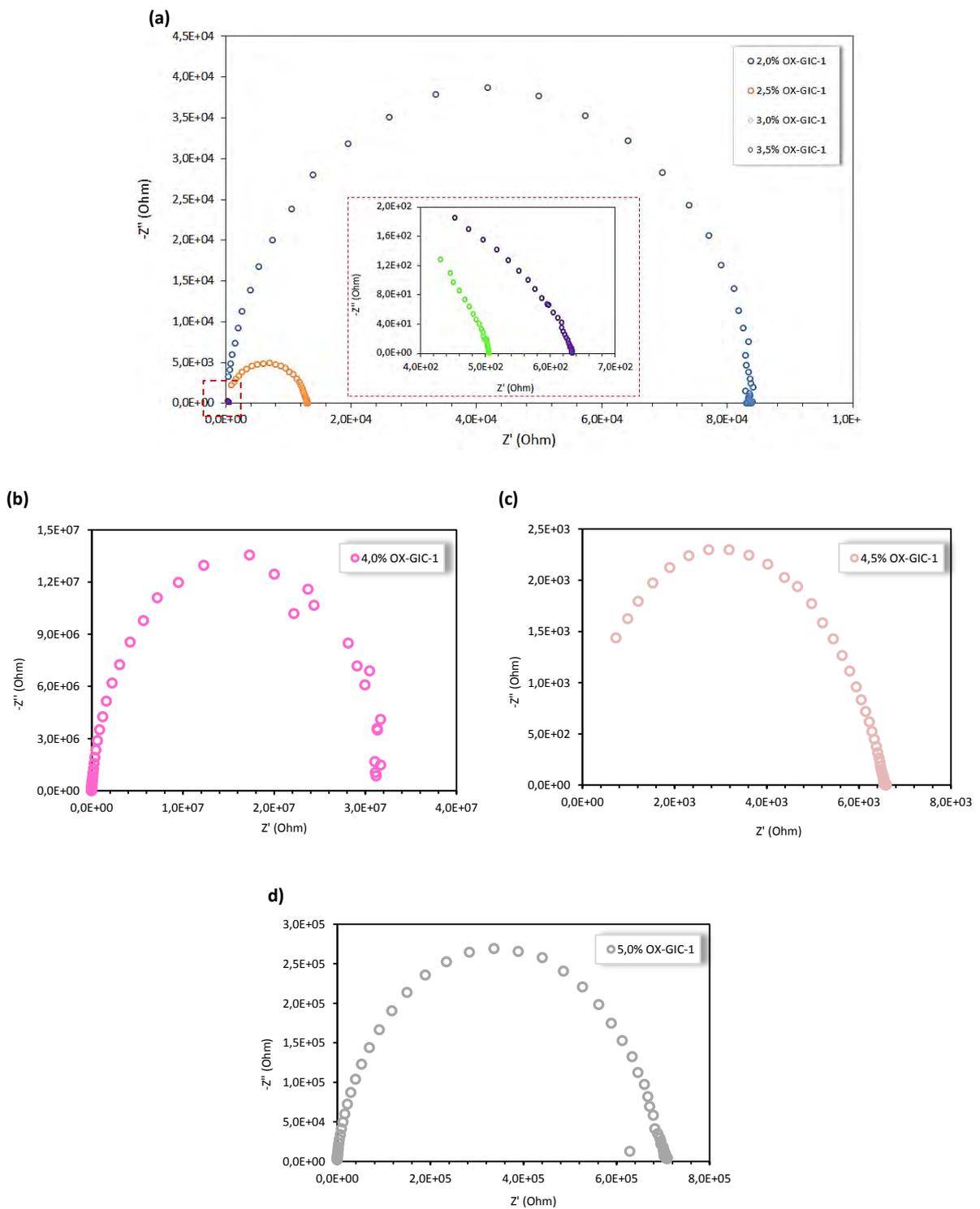
limitación y es la baja densidad aparente de RGO-1, que dificulta mucho la dispersión en la resina, como pudo apreciarse en las imágenes de SEM, de manera que solo son manejables concentraciones relativamente bajas de este material.

Para los nanocomposites OX-GIC-1/EP también se dio un incremento progresivo en la conductividad eléctrica con el aumento de la concentración de cargas, junto con un descenso en la resistencia superficial, pero todo ello de una manera mucho más discreta que para RGO-1/EP, ya que en este caso la percolación tiene lugar para concentraciones a partir del 2% (rango de  $10^{-5}$  S/m). El máximo valor se consiguió con un 3% en peso de OX-GIC-1. Este comportamiento, de forma similar a los casos anteriores, se rige por el fenómeno de la percolación, de manera que cuando la concentración de las cargas se encuentra por debajo de ese umbral las cargas están muy alejadas entre sí y dispersadas en una matriz que es muy aislante. Una vez alcanzada la concentración justo por encima del umbral las cargas se encuentran muy próximas permitiendo la formación de unos caminos de conducción, una red conductora, que hace posible que la conductividad del material aumente<sup>32,33</sup>. La estructura laminar muy poco exfoliada de OX-GIC-1 pudo ser la responsable de la formación de unos caminos de conducción efectivos en la matriz de esos nanocomposites. Pero esto solo ocurrió hasta un cierto rango de concentración. Por encima del 3% se registraba un comportamiento irregular (Figura 147, recuadro naranja) para los valores de conductividad, dándose un descenso en con el aumento de la concentración de cargas. Este fenómeno puede deberse a que al estar por encima del umbral de percolación tienen lugar procesos de aglomeración y disgregación de las cargas, lo que provoca una degradación en la dispersión. Los procesos de apilamiento de las cargas provocan una reducción de su *aspect ratio* y además se favorece la aparición de (inhomgenidades) defectos<sup>34</sup> en los caminos de conducción para los electrones, con lo que se genera un descenso en la conductividad eléctrica.

Para estos nanocomposites se recoge la representación mediante el diagrama de Nyquist (Figura 148) para los valores de impedancia (los componentes real e imaginario de Z) que sirvieron para determinar el valor de la resistencia. No se presenta el espectro para la concentración de 1% por quedar fuera del rango de detección del aparato.

Tabla 22. Conductividad eléctrica de nanocomposites epoxi con GRM.

Código de la formulación	Contenido (% peso GRM)	Resistencia superficial (Ohm/sq)	Conductividad Eléctrica (S/m)
EP	-	-	7,75E-12
OX-GIC-1A/EP	1,0	-	7,24E-11
OX-GIC-1B/EP	2,0	7,14E+04	9,40E-05
OX-GIC-1C/EP	2,5	4,47E+04	1,43E-03
OX-GIC-1D/EP	3,0	2,92E+04	9,78E-03
OX-GIC-1E/EP	3,5	5,49E+04	6,15E-03
OX-GIC-1F/EP	4,0	-	2,37E-05
OX-GIC-1G/EP	4,5	-	4,65E-03
OX-GIC-1H/EP	5,0	-	1,15E-04
RGO-1A/EP	1,25	3,63E+06	4,54E-05
RGO-1B/EP	1,50	2,08E+06	2,18E-04
RGO-1C/EP	1,75	4,42E+05	7,85E-04
LPE-1A/EP	1,0	-	-
LPE-1B/EP	2,0	-	-
LPE-1C/EP	3,0	-	-
LPE-2A/EP	1,0	-	-
LPE-2B/EP	2,0	-	-
LPE-2C/EP	3,0	-	-



**Figura 148.** Espectros de EIS (representación de Nyquist) para las medidas de impedancia de los nanocompuestos con un contenido de OX-GIC-1 de 2%; 2,5%; 3% y 3,5% (a), para 3% y 3,5% se muestra imagen ampliada (recuadro rojo); 4% (b); 4,5% (c) y 5% (d).

Se pueden apreciar los cambios en la forma de las curvas a medida que aumenta la concentración de OX-GIC-1 (Figura 148 a). Los radios de esas curvas representan la resistencia, de manera que se ve como ésta decrece con el aumento de la concentración de OX-GIC-1. A partir del 3,5% (Figura 148 b-d) comienzan a verse variaciones en los valores de resistencia, reflejo de los procesos de agregación de las cargas, antes comentado, y que provocan un comportamiento variable de la conductividad eléctrica.

Atendiendo a estos resultados se hace necesario adoptar un compromiso entre el grado de dispersión y el porcentaje mínimo de carga que asegure los caminos de conducción, que minimizan los valores de resistividad eléctrica, en los nanocomposites que contienen GRMs.

### **Inflamabilidad: Test UL94 V**

Los requerimientos de seguridad para los materiales cada vez exigen un mayor cumplimiento de normativas que aseguren su estabilidad sin suponer un riesgo para la salud humana. La incorporación de sustancias *retardantes* de llama puede contribuir a mejorar el comportamiento ante situaciones comprometidas como un proceso de combustión o una degradación térmica, por ello se estudió el efecto que tenía la adición de GRMs en los nanocomposites epoxi mediante el test UL94-V. El principal objetivo era evaluar la respuesta de los materiales cuando se dan procesos de combustión con una llama pequeña, y si los GRMS poseen capacidad suficiente para actuar como *retardantes* de llama. Para ello, se prepararon sets de 10 probetas para cada una de las formulaciones de los nanocomposites, y se realizó el ensayo siguiendo las especificaciones de la normativa de *Underwriters Laboratories* (comentadas de forma detalla en el apartado de *Técnicas de análisis y caracterización*). Como muestra de control también se sometió al test a la resina epoxi pura EP. Para clasificar las muestras evaluadas se consideraron varios factores:

- Se quema toda la probeta
- Hay caída de gotas procedentes de la combustión del composite
- Se da inflamación del algodón
- Valor de  $t_1 + t_2$  (s)
- Hay incandescencia (en caso afirmativo, cuál es el tiempo de incandescencia después de la 2ª aplicación de la llama)

El resultado del ensayo (Tabla 23) mostró que todos los nanocomposites evaluados que contenían GRMs no presentaron un comportamiento como *retardante* de llama de la resina

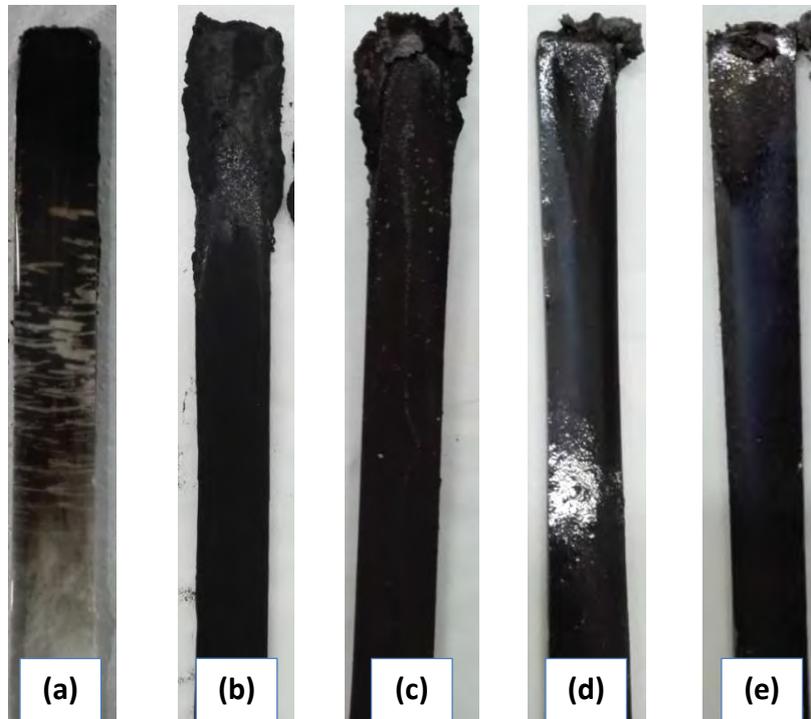
epoxi cuando el composite se encontraba bajo el efecto de una llama pequeña. En todas las muestras se dio un proceso de inflamación rápido tras exponer a las probetas a la llama del quemador (en el caso de las probetas de EP ese fenómeno fue mucho más acusado). En la evolución del ensayo se vio como inicialmente la inflamación era pequeña pero fué aumentando progresivamente en intensidad provocando el reblandecimiento y la combustión completa de la muestra expuesta (antes de que se diera una combustión completa se extinguió el fuego, para poder observar el estado del composite). A pesar de ello, en ningún caso se dio goteo del material polimérico, lo que permite minimizar el riesgo de propagación de la combustión al medio, ni tampoco se observaron fenómenos de incandescencia, que podrían favorecer la persistencia de procesos de inflamación posteriores.

**Tabla 23.** Resultados del ensayo UL94 V para nanocomposites de resina epoxi con GRMs.

Código de la formulación	Contenido de GRM (% peso)	$t_1 + t_2$ (s) <sup>a</sup>	Clasificación UL94 V
EP	-	>250	No clasifica
OX-GIC-1A/EP	1,0	>250	No clasifica
OX-GIC-1B/EP	2,0	>250	No clasifica
OX-GIC-1C/EP	2,5	>250	No clasifica
OX-GIC-1D/EP	3,0	>250	No clasifica
OX-GIC-1E/EP	3,5	>250	No clasifica
OX-GIC-1F/EP	4,0	>250	No clasifica
OX-GIC-1G/EP	4,5	>250	No clasifica
OX-GIC-1H/EP	5,0	>250	No clasifica
RGO-1A/EP	1,25	>250	No clasifica
RGO-1B/EP	1,50	>250	No clasifica
RGO-1C/EP	1,75	>250	No clasifica
LPE-1A/EP	1,0	>250	No clasifica
LPE-1B/EP	2,0	>250	No clasifica
LPE-1C/EP	3,0	>250	No clasifica
LPE-2A/EP	1,0	>250	No clasifica
LPE-2B/EP	2,0	>250	No clasifica
LPE-2C/EP	3,0	>250	No clasifica

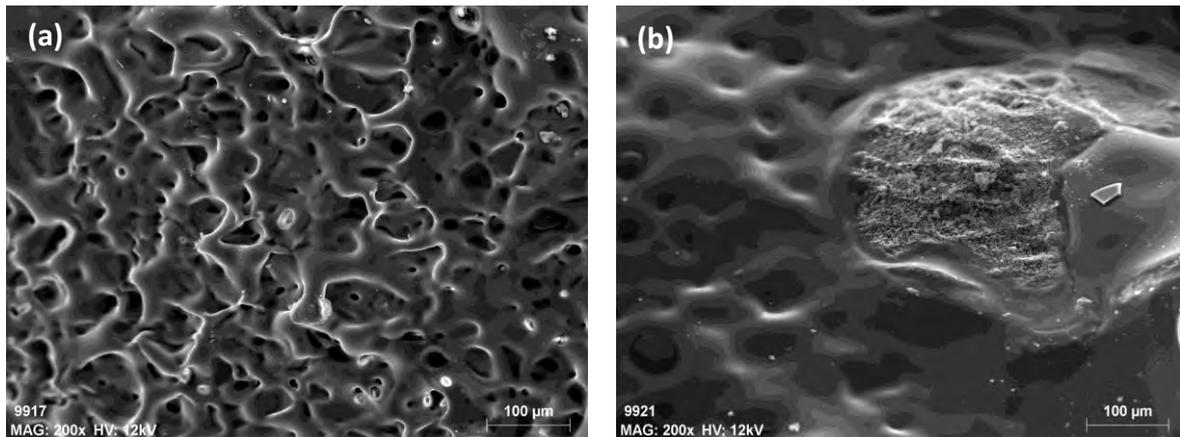
<sup>a</sup> Tiempo total necesario para extinguir 5 probetas (10 aplicaciones de llama).

Fué destacable la formación de una capa de *char*, sobre la superficie de todas las probetas con GRMs, de un espesor de 2-3 mm, que se extendía desde la zona directamente expuesta a la llama hasta unos centímetros a lo largo de la superficie de la probeta, incluidos sus bordes. Dependiendo del tipo de GRM en la muestra la apariencia de esta capa de *char* era ligeramente diferente, en el caso de los nanocomposites de LPE-1 y LPE-2 su aspecto era más compacto mientras que para los nanocomposites con OX-GIC-1 y RGO-1 esa capa era más voluminosa y esponjosa, a esto contribuyen varios factores como las propias características físico-químicas y morfológicas de cada uno de los GRMs y la descomposición térmica que éstos experimentan según se degrada la matriz y aumenta la temperatura del sistema.



**Figura 149.** Imágenes de las probetas EP (a) y de los nanocomposites OX-GIC-1D/EP (b), RGO-1C (c), LPE-1c/EP (d) y LPE-2C/EP (e), tras el ensayo UL94 V.

Para mostrar el efecto de degradación experimentado por la matriz epoxi se tomaron imágenes mediante SEM de la zona en contacto con la llama (*char*) para las probetas de resina pura EP (Figura 150). En las imágenes destaca una morfología muy irregular de la superficie, con grandes cavidades y microporos (Figura 150 a), debidos a los gases generados durante la combustión. Se aprecian también en la superficie regiones en las que afloran restos de sólido que podría ser material semi-descompuesto de la matriz (Figura 150 b).



**Figura 150.** Imágenes SEM de las zonas calcinadas en EP durante el ensayo UL94 V.

El efecto que tienen las cargas sobre la estabilidad térmica, el comportamiento durante la combustión o la resistencia del polímero frente a la llama va a depender mucho de la concentración y de la morfología de dichas cargas, de manera que GRMs con un *aspect ratio* y un área superficial elevados constituirán una red mucho más efectiva, así como concentraciones altas favorecerán una mayor formación de residuos y contrarrestarán mejor la transferencia de calor. Pero, además de estos aspectos, también hay que considerar otros elementos que influyen de una manera destacada como son la existencia de una buena compatibilidad con el polímero y de una distribución adecuada de la carga en la matriz polimérica.

En nuestro caso ni la alta concentración de OX-GIC-1, ni su buena relación de aspecto, o incluso la aparente buena compatibilidad con la matriz, que hubiera servido para favorecer los procesos de conductividad térmica mejorando a su vez la reducción de la degradación térmica<sup>35</sup>, resultaron suficientemente efectivos para superar este ensayo de inflamabilidad, como tampoco lo fue el buen grado de dispersión en el composite de LPE-1 y LPE-2.

La promoción de *char* no resultó eficaz como único sistema de defensa contra el fuego con lo que quedaba claro que era necesaria una combinación de los GRMs con un adyuvante, un *retardante* de llama (FR) que aumentara no solo la producción de un char más compacto y efectivo si no que a través de otros procesos físicos (procesos de dilución o enfriamiento) o por acciones químicas disminuyera la inflamabilidad de la matriz epoxi.

## 4.2. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Bai, H.; Li, C.; Shi, G. Functional composite materials based on chemically converted graphene. *Advanced Materials* 2011, 23, 1089-1115.
- <sup>2</sup> Dreyer, R.D.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* 2010, 39, 228-240.
- <sup>3</sup> Wang, G.; Yang, J.; Park, J.; Gou, X.; Wang, B.; Liu, H.; Yao, J. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 8192-8195.
- <sup>4</sup> Guo, Y.Q.; Bao, C.L.; Song, L.; Yuan, B.H.; Hu, Y. In situ polymerization of graphene, graphite oxide, and functionalized graphite oxide into epoxy resin and comparison study of on-the-flame behavior. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2011, 50, 7772-7783.
- <sup>5</sup> Kim, H.; Abdala, A.A.; Macosko, C.W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* 2010, 43, 6515-6530.
- <sup>6</sup> Mauro, M.; Acocella, M.R.; Corcione, C.E.; Maffezzoli, A.; Guerra, G. Catalytic activity of graphite-based nano-fillers on cure reaction of epoxy resins. *Polymer* 2014, 55, 5612-5615.
- <sup>7</sup> Woo, R.S.C.; Chen, Y.; Zhu, H.; Li, J.; Kim, J.K.; Leung, C.K.Y. Environmental degradation of epoxy-organoclay nanocomposites due to UV exposure: Part II. Residual mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 3448-3456.
- <sup>8</sup> Nikolic, G.; Zlatkovic, S.; Cakic, M.; Cakic, S.; Lacnjevac, C.; Rajic, Z. Fast Fourier transform IR characterization of epoxy GY systems crosslinked with aliphatic and cycloaliphatic EH polyamine adducts. *Sensors (Basel, Switzerland)* 2010, 10, 684-696.
- <sup>9</sup> Liao, S-H.; Liu, P-L.; Hsiao, M-C et al. One-step reduction and functionalization of graphene oxide with phosphorus-based compound to produce flame-retardant epoxy nanocomposite. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2012, 51, 4573-4581.
- <sup>10</sup> Bartholmai, M.; Schartel, B. Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system. *Polymers for Advanced Technologies* 2004, 15, 355-364.
- <sup>11</sup> Zhuo, D.; Wang, R.; Wu, L.; Guo, Y.; Ma, L.; Weng, Z.; Qi, J. Flame retardancy effects of graphene nanoplatelet/carbon nanotube hybrid membranes on carbon fiber reinforced epoxy composites. *Journal of Nanomaterials* 2013, 2013, 1-7.
- <sup>12</sup> Qi, B.; Lu, S.R.; Xiao, X.E.; Pan, L.L.; Tan, F.Z.; Yu, J.H. Enhanced thermal and mechanical properties of epoxy composites by mixing thermotropic liquid crystalline epoxy grafted graphene oxide. *eXPRESS Polymer Letters* 2014, 8, 467-479.
- <sup>13</sup> Feng, H.; Wang, X.; Wu, D. Fabrication of spirocyclic phosphazene epoxy-based nanocomposites with graphene via exfoliation of graphite platelets and thermal curing for enhancement of mechanical and conductive properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2013, 52, 10160-10171.
- <sup>14</sup> Kotsilkova, R. Thermoset nanocomposites for engineering applications. *Smithers Rapra Technology Limited, UK* 2007.
- <sup>15</sup> Kim, H.; Abdala, A.A.; Macosko, C.W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* 2010, 43, 6515-6530.
- <sup>16</sup> Chen, L.; Chai, S.; Liu, K.; Ning, N.; Gao, J.; Liu, Q.; Chen, F.; Fu, Q. Enhanced epoxy/silica composites mechanical properties by introducing graphene oxide to the interface. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2012, 4, 4398-4404.
- <sup>17</sup> Galpaya, D.; Wang, M.; George, G.; Motta, N.; Waclawik EYan, C. Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties. *Journal of Applied Physics* 2014, 116, 053518.
- <sup>18</sup> Liao, S.H.; Liu, P.L.; Hsiao, M.C.; Teng, C.C.; Wang, C.A.; Ger, M.D.; Chiang, C.L. One-step reduction and functionalization of graphene oxide with phosphorus-based compound to

- produce flame-retardant epoxy nanocomposite. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2012, 51, 4573-4581.
- <sup>19</sup> Saurín, N.; Sanes, J.; Bermúdez, M.D. Effect of graphene and ionic liquid additives on the tribological performance of epoxy resin. *Tribology Letters* 2014, 56, 133-142.
- <sup>20</sup> Liu, K.; Chen, S.; Luo, Y.; Jia, D.; Gao, H.; Hu, G.; Liu, L. Edge-functionalized graphene as reinforcement of epoxy-based conductive composite for electrical interconnects. *Composites Science and Technology* 2013, 88, 84-91.
- <sup>21</sup> Mauro, M.; Acocella, M.R.; Corcione, C.E.; Maffezzoli, A.; Guerra, G. Catalytic activity of graphite-based nano - fillers on cure reaction of epoxy resins. *Polymer* 2014, 55, 5612-5615.
- <sup>22</sup> Zhou, T.; Gu M.; Jin, Y.; Wang, J. Studying on the curing kinetics of a DGEBA/EMI-2,4/nano-sized carborundum system with two curing kinetic methods. *Polymer* 2005, 46, 6174-6181
- <sup>23</sup> Tang, L-C.; Wan, Y-J.; Yan, D.; Pei, Y-B.; Zhao, L.; Li, Y.B.; Wu, L-B.; Jiang, J-X.; Lai, G-Q. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon* 2013, 60, 16-27.
- <sup>24</sup> Li, Q.; Guo, Y.; Li, W.; Qiu, S.; Zhu, C.; Wei, X.; Chen, M.; Liu, C.; Liao, S.; Gong, Y.; Mishra, A.K.; Liu, L. Ultrahigh thermal conductivity of assembled aligned multilayer graphene/epoxy composite. *Chemistry of Materials* 2014, 26, 4459-4465.
- <sup>25</sup> Colonna, S.; Monticelli, O.; Gomez, J.; Novara, C.; Saracco, G.; Fina, A. Effect of morphology and defectiveness of graphene-related materials on the electrical and thermal conductivity of their polymer nanocomposites. *Polymer* 2016, 102, 292-300.
- <sup>26</sup> Shenogin, S.; Xue, L.; Ozisik, R.; Keblinski, P.; Cahill, D.G. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbonnanotube composites. *Journal of Applied Physics* 2004, 95, 8136-8144.
- <sup>27</sup> Shenogina, N.; Shenogin, S.; Xue, L.; Keblinski, P. On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites. *Applied Physics Letters* 2005, 87, 133106.
- <sup>28</sup> Debelak, B.; Lafdi, K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. *Carbon*, 2007, 45, 1727-1734.
- <sup>29</sup> Debelak, B.; Lafdi, K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. *Carbon* 2007, 45, 1727-1734.
- <sup>30</sup> Zhang, H.B.; Zheng, W.G.; Yan, Q.; Yang, Y.; Wang, J.W.; Lu, Z.H.; Ji, G.Y.; Yu, Z.Z. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer* 2010, 51, 1191-1196.
- <sup>31</sup> Galpaya, D.; Wang, M.; Liu, M.; Motta, N.; Waclawik, E.; Yan, C. Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites. *Graphene* 2012, 1, 30-49.
- <sup>32</sup> Liu, W.; Do, I.; Fukushima, H.; Drzal, L.T. Influence of processing on morphology, electrical conductivity and flexural properties of exfoliated graphite nanoplatelets-polyamide nanocomposites. *Carbon Letters* 2010, 11, 279-284.
- <sup>33</sup> Rani, A.; Nam, S.W.; Park, M. Electrical conductivity of chemically reduced graphene powders under compression. *Carbon Letters* 2010, 11, 90-95.
- <sup>34</sup> Wang, Y.; Yu, J.; Dai, W.; Song, Y.; Wang, D.; Zeng, L.; Jiang, N. Enhanced thermal and electrical properties of epoxy composites reinforced with graphene nanoplatelets. *Polymer Composites* 2015, 36, 556-565.
- <sup>35</sup> Zeng M.; Wang, J.; Li, R.; Liu, J.; Chen, W.; Xu, Q.; Gu, Y. The curing behavior and thermal property of graphene oxide/benzoxazine nanocomposites. *Polymer* 2013, 54, 3107-3116.

# Capítulo



5

Nanocomposites  
epoxi con grafeno y  
*retardantes* de llama





## 5.1. NANOCOMPOSITES EPOXI CON *RETARDANTES* DE LLAMA

### 5.1.1. INTRODUCCIÓN

Las resinas epoxi, y en general sus composites, presentan unas destacadas propiedades físicas y químicas, con una relación coste-rendimiento muy favorable, si se compara con otros tipos de materiales termoestables. Como se viene comentado en esta memoria, una de las grandes desventajas que presentan esta clase de materiales es su naturaleza altamente inflamable (Ver apartado 1.4). Son muchos los campos que requieren de una resistencia al fuego por parte de las resinas epoxi que forman parte de composites estructurales y de elementos de equipación, como en la electrónica (circuitos, placas, cableado, etc.) y en el transporte (automoción, barcos, trenes o aviones militares y comerciales)<sup>1</sup>. Es por esto que la búsqueda de aditivos y reactivos que mejoren la resistencia al fuego de los composites epoxi es un punto de gran interés dentro del estudio de las propiedades de estos materiales, siendo cada vez mayores los esfuerzos para tratar de desarrollar soluciones más efectivas e innovadoras.

Siguiendo con la idea ya planteada con el uso de GRMs para mejorar, entre otras propiedades, la estabilidad térmica y la respuesta al fuego, el principal objetivo que se planteó con esta parte del trabajo fue el de estudiar el comportamiento ante el fuego de diferentes formulaciones de *retardantes* de llama (FRs) integrados en la matriz epoxi. Se trataba de conseguir unos materiales que, con un bajo espesor y con un contenido en cargas inferior de un 20% en peso, fueran capaces de superar el test UL94 V con una clasificación mínima de V1. Los resultados obtenidos servirían como punto de partida para elaborar posteriormente nanocomposites multifuncionales que, además de poseer propiedades de resistencia al fuego, pudieran presentar unos valores aceptables de conductividad eléctrica y térmica gracias a la incorporación conjunta de los *retardantes* de llama encapsulados (CFRs) y los GRMs.

## 5.1.2. METODOLOGÍA

### Preparación de nanocomposites con diferentes resinas epoxi

Para el desarrollo de los nanocomposites con resistencia a la llama se utilizaron las resinas epoxi *Robonor® RX771C/NC* (nombrada como “Robnor”), *Resoltech® 1020T* (“1020T”), *Resoltech® 1050* (“1050”) y *Resoltech® 1800* (“1800”), a las que se incorporaron determinadas cantidades de los *retardantes* de llama encapsulados CFR1, CFR2 y CFR3.

Siguiendo el método de polimerización *in-situ* el proceso de mezclado y curado se realizó en presencia de los CFRs dispersos previamente en la matriz epoxi. En Tabla 24 se recogen las formulaciones para los diferentes nanocomposites estudiados.

De forma similar al caso de los nanocomposites con GRMs, se consideró la viscosidad final de la mezcla para fijar las cantidades iniciales (% en peso) de los CFRs que serían incorporadas a la resina. Se utilizó un mezclado con alta cizalla para desarrollar dispersiones homogéneas de los CFRs, sin utilizar para ello ningún tipo de disolvente. En este tipo de sistemas en los que para generar la disgregación de aglomerados se crea una gran dependencia de la transmisión de energía de cizalla de los elementos móviles al líquido y de éste a los aglomerados es necesario que la viscosidad no se vea reducida de manera excesiva, de ahí que se decidiera prescindir de disolventes.

Como sistema de dispersión se empleó el agitador mecánico vertical *Dispermat® LC 75* (Figura 151) con los discos de 30 y 40 mm de diámetro (hélices Cowles) para unas cantidades de mezcla de 60 y 120 g, respectivamente. Se evaluaron la velocidad y el tiempo de agitación y se escogieron finalmente como condiciones de trabajo: Agitación con una velocidad de 12,57 m/s (disco de 40 mm) para una mezcla de 120 g durante 15 minutos y agitación de 7,07 m/s (disco de 30 mm) durante 20 minutos para una mezcla de 60 g. Las rpm (revoluciones por minuto) utilizadas para preparar estas dispersiones fueron más elevadas que en el caso de los nanocomposites con GRMs, puesto que era necesario lograr unos niveles elevados de disgregación de los CFRs independientemente de los defectos o daños que pudieran producirse en dichas cargas a lo largo del proceso.



**Figura 151.** Imagen del sistema de agitación Dispermat® con formación de un vórtice la agitación.

Tras la agitación de alta cizalla las mezclas fueron desgasificadas a presión negativa durante 50 minutos, mediante el sistema de vacío de *Easy Composites*. Para agilizar el proceso las muestras se atemperaron previamente a 40-45 °C. Finalizada la desgasificación, se incorporó el agente endurecedor, siguiendo las proporciones indicadas para cada uno de las resinas epoxi, y se mezcló todo el conjunto de manera manual. Para concluir, la mezcla se sometió a un nuevo ciclo de desgasificación, a temperatura ambiente, durante 25 minutos, antes de ser vertida en los moldes horizontales correspondientes. Los ciclos de curado se realizaron respetando los periodos y temperaturas especificadas en cada una de las resinas. Para cada una de las formulaciones se prepararon 2 tipos de probetas, de espesores diferentes:  $2,0 \pm 0,5$  mm y  $3,0 \pm 0,5$  mm.

Las formulaciones consideradas estaban constituidas por una mezcla al 50% en peso de la combinación de 2 CFRs, excepto en el caso concreto de una de las resinas seleccionadas donde se estudió una formulación con un solo tipo de CFR. La elección de esas mezclas se justifica a partir de los posibles efectos sinérgicos entre las cargas a la hora de responder más efectivamente ante el fuego, así como a pruebas previas realizadas con otros composites de matriz termoestable cuyo comportamiento podría aproximarse al resultados esperado para los composites de matriz epoxi estudiados.

A continuación se recogen las resinas y las formulaciones de CFRs utilizadas para los nanocomposites de resina epoxi:

Tabla 24. Nanocomposites de resina epoxi con CFRs.

Tipo de resina	Contenido de CFR (% peso)	Código de la formulación	
		Probetas de 3 mm espesor	Probetas de 2 mm espesor
1020T	15,0 (CFR1+CFR3)	EP170	EP170*
1050		EP210	EP210*
1800		EP189	EP189*
Robnor		EP221	EP221*
1020T	15,0 (CFR1+CFR2)	EP169	EP169*
1050		EP209	EP209*
1800		EP188	EP188*
Robnor		EP222	EP222*
1020T	17,5 (CFR1+CFR3)	EP276	EP276*
1050		EP239	EP239*
1800		EP267	EP267*
Robnor		EP238	EP238*
1020T	0,0	EP235	EP235*
1050		EP1050	EP1050*
1800		EP185	EP185*
Robnor		EP1051	EP1051*

### Inflamabilidad: Test UL94 V. Resultados y discusión

Se evaluó la respuesta ante el fuego de cada una de las muestras de los nanocomposites preparados. Los resultados obtenidos permitirían escoger una o varias formulaciones de CFRs que servirían como base para preparar otros composites que pudieran contener conjuntamente CFRs y GRMs.

Para el ensayo se utilizaron sets de 10 probetas para cada una de las formulaciones y siguiendo las especificaciones de la norma se clasificó el comportamiento del material a la llama como V0, V1, V2 o *no clasificable* (NC). Como muestras de referencia se tuvieron en cuenta los ensayos de las resina epoxi puras.

El resultado obtenido del ensayo UL94 V (Tabla 25 y Tabla 26) mostró como el tipo de resina y el espesor de las probetas dio lugar a nanocomposites con comportamientos muy diferentes ante el fuego.

Considerando el tipo de resina (Figura 152) se observa como para las 3 formulaciones consideradas el mejor comportamiento correspondió a las probetas de resina epoxi Robnor y, en concreto, para las formulaciones con un contenido de CFR1+CFR2 al 15% y CFR1+CFR3 al 17,5%. Para estos tipos de probetas la combustión experimentó un proceso de auto-extinción a los pocos segundos de retirar la muestra de la fuente de calor incidente, además, dichas muestras apenas sufrieron un ligero reblandecimiento y no se dio en ningún caso goteo o desprendimiento de material en descomposición. Tampoco se registró una liberación masiva de humo durante el proceso, quizá debido a la formación de una capa de *char* bastante compacta que actuó como protección de la resina y minimizó la liberación de gases combustibles, lo que muestra la gran estabilidad térmica de estos materiales. En el lado opuesto se encuentran las probetas pertenecientes a los composites de resina 1800, que registraron los peores resultados para las 3 formulaciones. Solo fueron clasificables como V1 las probetas que contenían la concentración más elevada de CFR1+CFR3. La respuesta ante el fuego de estas muestras implicó unos valores de tiempo de extinción más altos en comparación con el resto de resinas, así como un reblandecimiento y una deformación generalizada que estuvo acompañada de un desprendimiento notable de humo por parte de todas las probetas examinadas. La respuesta a este ensayo para las otras resinas (1020T y 1050) fue algo intermedio entre los dos casos comentados. En el caso de las muestras de referencia, éstas mostraron un comportamiento nulo de resistencia a la llama.

En general, la estabilidad térmica de las resinas epoxi, así como su inflamabilidad, se ven muy influenciadas por la estructura del monómero, por la estructura del agente de curado y por la densidad de reticulación. En el caso de la reticulación, que es quizá el factor que más diferencia a las resinas utilizadas, existen investigaciones con datos muy contradictorios<sup>2,3</sup> donde se afirma que, en resinas análogas, la estabilidad térmica mejora con el aumento en el grado de reticulación, mientras que en otros estudios se señala que la resistencia al proceso de pirólisis de cierto tipo de resinas se ve perjudicada por un exceso de agente endurecedor y que una densidad de reticulación muy alta de la resina podría provocar que las estructuras de la red fueran demasiado rígidas como para producir capas carbonizadas intumescentes durante la combustión y, por tanto, se contribuiría al deterioro del fenómeno de la *retardancia* de la llama<sup>4</sup>.

En nuestro caso se utilizaron las proporciones de los agentes de curado respecto del de resina según lo recomendado por el fabricante, y se trataron de mantener unas condiciones óptimas a lo largo de todo el proceso de reticulación y/o posterior proceso de post-curado, de manera que la buena respuesta de una determinada resina epoxi a la prueba de resistencia a la llama se atribuye a la contribución de los factores composición química de la matriz y existencia de una buena compatibilidad entre ésta y las cargas utilizadas.

Además de tener en cuenta el tipo de resina y la formulación utilizada en los composites también se consideró el espesor de los mismos. Puesto que las resinas epoxi son utilizadas de forma masiva en composites, así como en recubrimientos superficiales o como elementos integrales de sistemas electrónicos, entre otros, a menudo su espesor se ve reducido a un film de un bajo espesor. Es por ello que conocer su estabilidad ante un proceso de ignición puede servir para el desarrollo de acabados o componentes más resistentes, que cumplan con los requerimientos exigidos por la normativa correspondiente. De ahí nuestro interés en conocer el comportamiento de las probetas de un espesor menor.

En los resultados obtenidos para las probetas de 2 mm de espesor (Figura 153) se puede ver cómo, en general, en todas las resinas y para todas las formulaciones utilizadas, las muestras poseen una menor resistencia a la llama, en comparación con las mismas muestras de un espesor mayor. Solo los composites de resina Robnor mostraron un comportamiento más constante con la diferencia de espesor, en especial en la formulación al 17,5% de CFR1+CFR3. El proceso de combustión sufrido por todas las muestras generó más deformación y reblandecimiento del material, lo que evidenció la importancia de tener en cuenta las dimensiones de los materiales a la hora de valorar su resistencia a la llama.

**Tabla 25.** Resultados del ensayo UL94 V para nanocomposites de resina epoxi con CFRs.

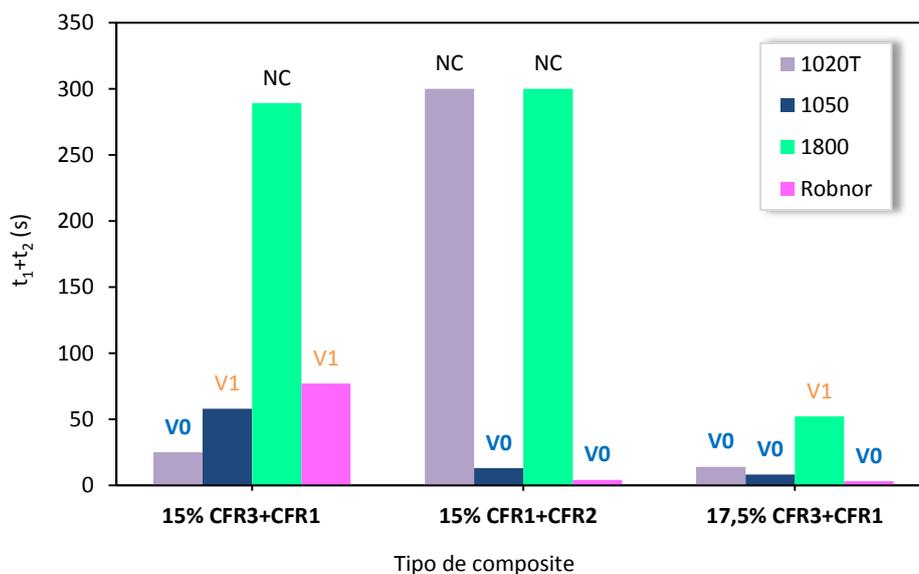
<b>15% CFR1+CFR3</b>	<b>t<sub>1</sub> + t<sub>2</sub> (s)<sup>a</sup></b>	<b>15% CFR1+CFR2</b>	<b>t<sub>1</sub> + t<sub>2</sub> (s)<sup>a</sup></b>	<b>17,5% CFR1+CFR3</b>	<b>t<sub>1</sub> + t<sub>2</sub> (s)<sup>a</sup></b>
EP170	25	EP169	300	EP276	14
EP210	58	EP209	13	EP239	8
EP189	289	EP188	300	EP267	52
EP221	77	EP222	4	EP238	3
EP170*	300	EP169*	300	EP276*	84
EP210*	300	EP209*	300	EP239*	51
EP189*	300	EP188*	300	EP267*	113
EP221*	66	EP222*	54	EP238*	13

<sup>a</sup> Tiempo total necesario para extinguir 5 probetas (10 aplicaciones de llama).

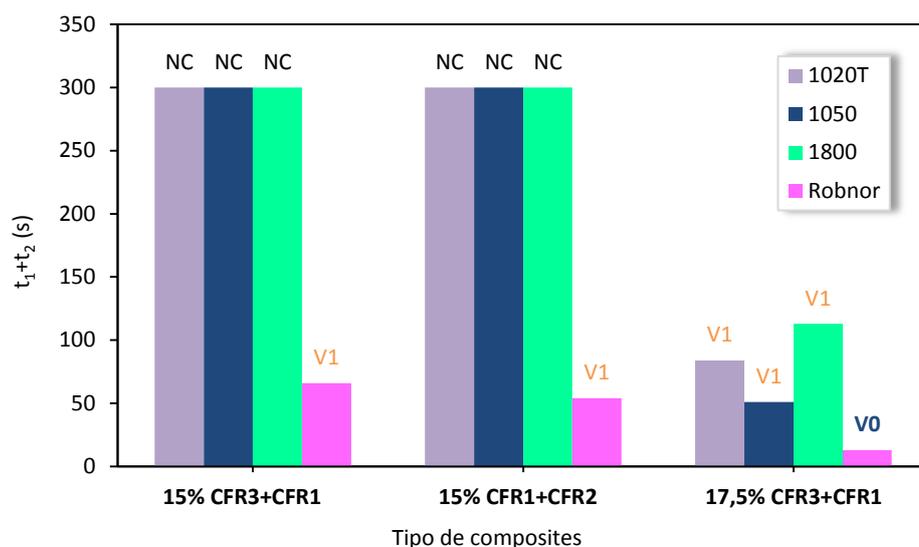
**Tabla 26.** Resultados del ensayo UL94 V para las resina epoxi referencia.

<b>Tipo de resina</b>	<b>Código</b>	<b>t<sub>1</sub> + t<sub>2</sub> (s)<sup>a</sup></b>
<b>1020T</b>	<b>EP235</b>	300
<b>1050</b>	<b>EP1050</b>	300
<b>1800</b>	<b>EP185</b>	300
<b>Robnor</b>	<b>EP1051</b>	300
<b>1020T</b>	<b>EP235*</b>	300
<b>1050</b>	<b>EP1050*</b>	300
<b>1800</b>	<b>EP185*</b>	300
<b>Robnor</b>	<b>EP1051*</b>	300

<sup>a</sup> Tiempo total necesario para extinguir 5 probetas (10 aplicaciones de llama).

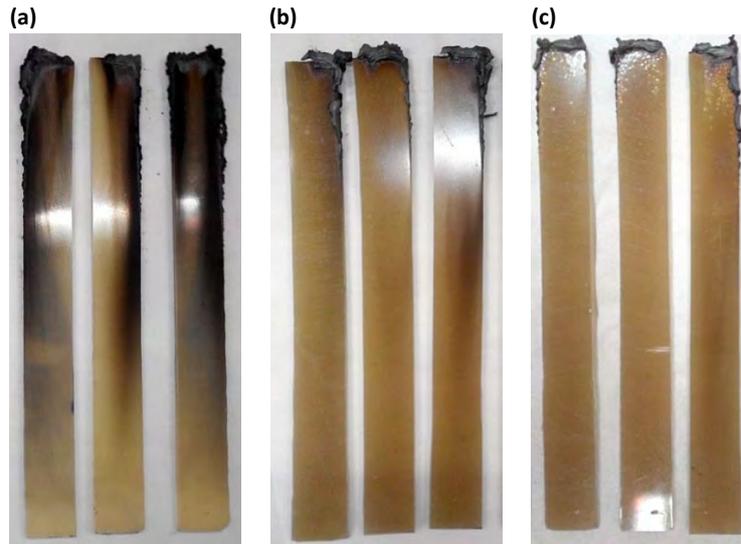


**Figura 152.** Representación gráfica de los resultados de los ensayos UL94 V para los nanocomposites epoxi de 3mm de espesor, con las diferentes resinas y formulaciones de CFRs.

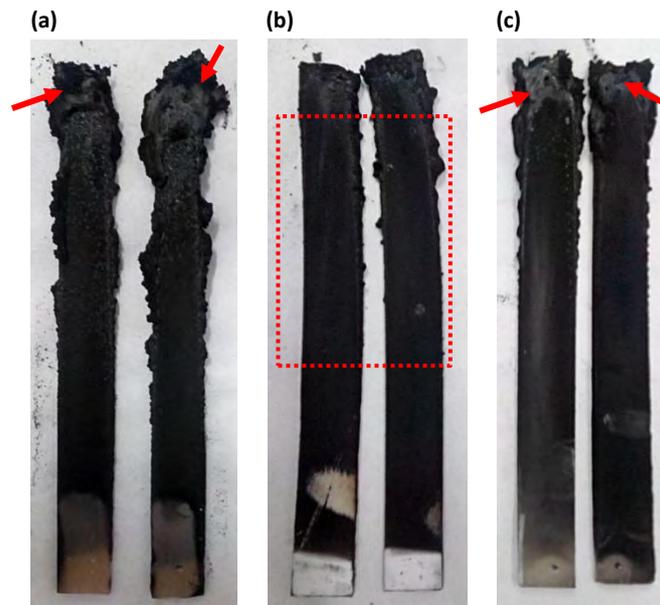


**Figura 153.** Representación gráfica de los resultados de los ensayos UL94 V para los nanocomposites epoxi de 2mm de espesor, con las diferentes resinas y formulaciones de CFRs.

En las imágenes tomadas de algunas de las probetas tras los ensayos (Figura 154 y Figura 155) puede verse la degradación que experimentaron aquellas muestras que no lograron superar el ensayo. Como se ha comentado, la deformación del material es más que evidente (cuadro rojo) así como la formación de una abultada capa de *char* que se desprende con facilidad de la superficie (flechas rojas), y que refleja la acusada descomposición sufrida por la matriz. Todo lo contrario que los especímenes que alcanzaron una mejor clasificación donde es notable el escaso deterioro experimentado por el composite.



**Figura 154.** Imagen de las probetas de los composites EP170 (a), EP 209 (b) y EP238 (c) clasificadas como V0 en el ensayo UL94 V.



**Figura 155.** Imagen de las probetas de los composites EP189 (a), EP188\* (b) y EP169 (c) que no superaron el ensayo UL94 V.

### **Nanocomposites de resina epoxi Robnor**

Partiendo de los resultados de los diferentes tipos de resina y formulaciones se seleccionó la resina Robonor como la más adecuada para continuar con el estudio de composites que incorporan CFRs. Como formulaciones de CFRs se escogió la mezcla de CFR1+CFR2, a

diferentes concentraciones, y además pensando en un escalado industrial y en la minimización de cargas, se optó por preparar composites que solo incluyeran CFR3, para ver si la respuesta ante el fuego del material resultante era suficiente para clasificar como V1 o V0.

Siguiendo el método de síntesis comentado al inicio de este capítulo se sintetizaron los composites, de un espesor de  $3,0 \pm 0,5$  mm, que se recogen en la siguiente tabla:

**Tabla 27.** Nanocomposites de resina epoxi Robnor con CFRs.

Código de la formulación	Contenido CFR1+CFR2 (% peso)	Código de la formulación	Contenido CFR3 (% peso)
EP1052	12,0	EP316	7,5
EP222	15,0	EP327	10,0
EP1054	17,5	EP317	12,5
EP1055	20,0	EP318	15,0

### Inflamabilidad: Test UL94 V. Resultados y discusión

Se realizó el test UL94V para estudiar la resistencia al fuego de los nanocomposites de resina Robonor. Los resultados para ambas formulaciones (Figura 156 y Figura 157) muestran como para todas las concentraciones de CFRs evaluadas es posible lograr una clasificación V0. En general durante el ensayo todas las probetas mostraron un comportamiento muy estable, con escasa liberación de humo, baja deformación del material (no se apreció un reblandecimiento destacable) y con unos tiempos de auto-extinción también bajos. Se observó la formación de una pequeña capa de *char*, de aspecto compacto en todos los especímenes, que sin duda contribuyó en su estabilidad. Gracias a estos resultados estos nanocomposites fueron considerados como los mejores candidatos para estudiar el efecto que genera la incorporación de GRMs y CFRs en las propiedades de conductividad eléctrica y térmica y en la resistencia al fuego de futuros nanocomposites.

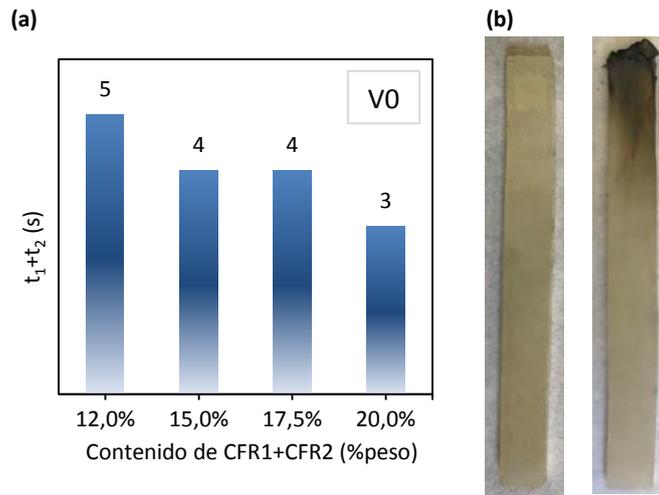


Figura 156. Resultados de los ensayos UL94 V para los composites de resina epoxi Robnor con CFR1+CFR2 (a) e imagen de las probetas EP222 (b).

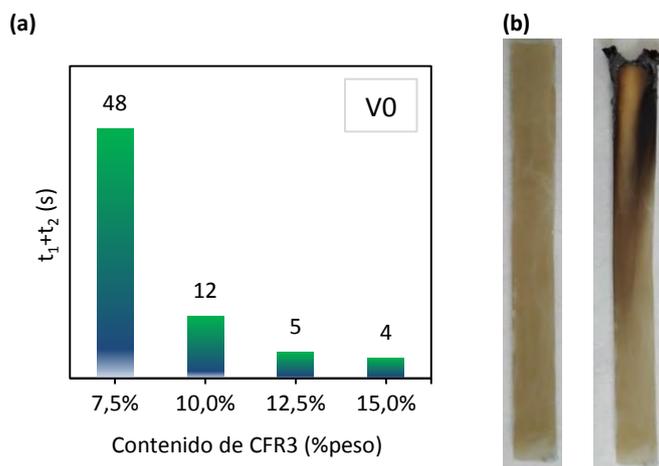


Figura 157. Resultados de los ensayos UL94 V para los composites de resina epoxi Robnor con CFR3 (a) e imagen de las probetas EP318 (b).

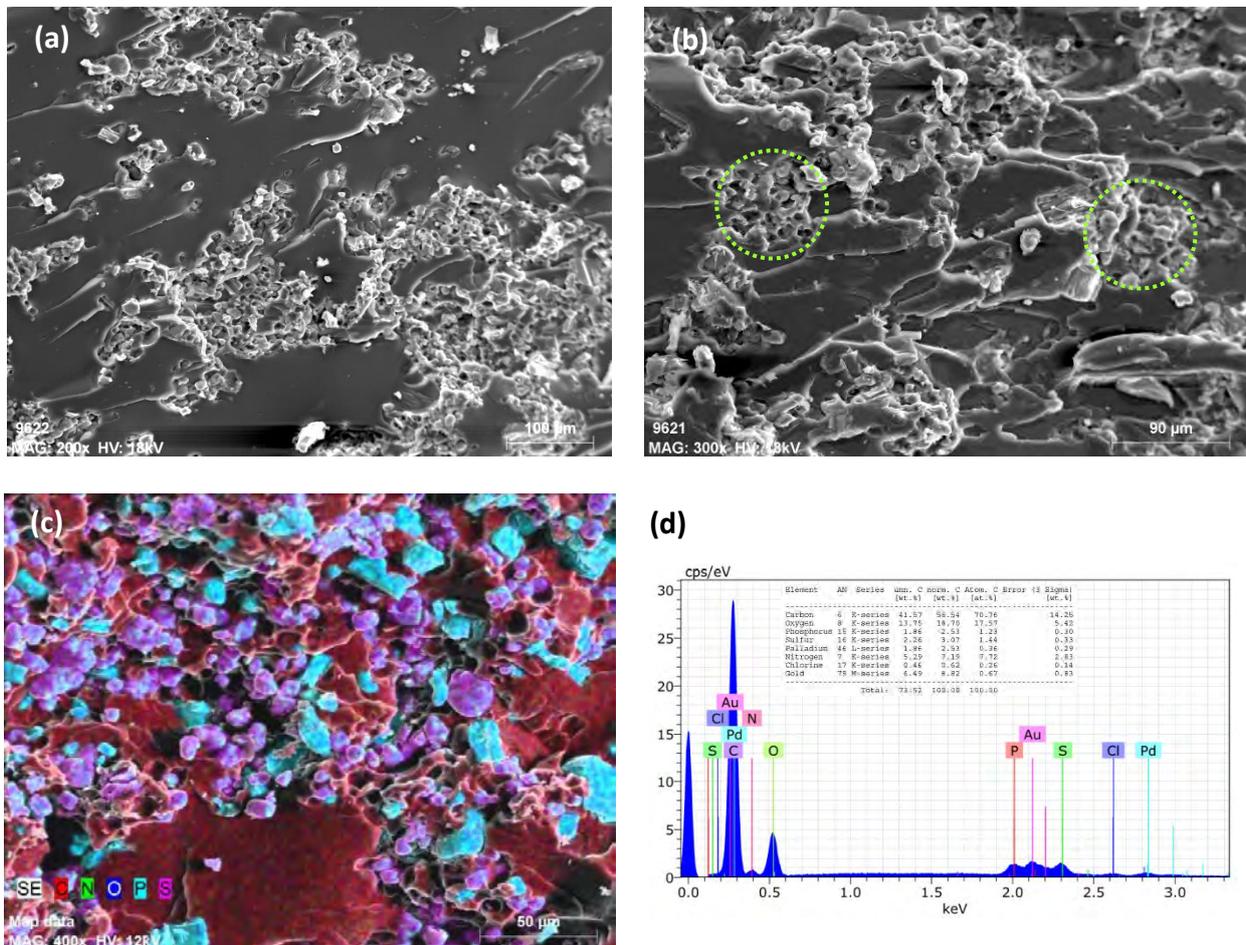
## Caracterización estructural

### Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX

Los resultados obtenidos en las pruebas de inflamabilidad de los nanocomposites con resina Robonor nos llevaron analizar la microestructura de los composites mediante EDX-SEM, para comprobar la homogeneidad de la dispersión de las cargas en la matriz y el tamaño de los agregados, si es que los hubiera. A partir de la criofractura de las muestras de los composites se observó el estado de la matriz epoxi y se realizó un mapeo químico para obtener un análisis semi-cuantitativo de los constituyentes. Para ello se escogieron los composites que incorporaban la formulación CFR1+CFR2 con un 15% en peso (muestras EP222) y los

composites con CFR3 con un 15% (muestras EP318) y se hizo una pequeña comparativa entre los estados de ambos composites.

En las imágenes obtenidas para una muestra de composite EP222 (Figura 158) se aprecia una matriz donde se distinguen ciertas inhomogeneidades, se trata de las cargas introducidas, que son visibles como unas estructuras granulares (de tamaño micrométrico) que emergen del polímero formando agregados (indicado con círculos verdes). A pesar de ello el proceso de reticulación del composite no parece haberse visto excesivamente influenciado por la presencia de los CFRs, como muestran unos perfiles suavizados y sin grandes aglomerados de la propia matriz. En las imágenes tomadas con algo más de magnificación se ve con más detalle el estado de dispersión de las cargas.

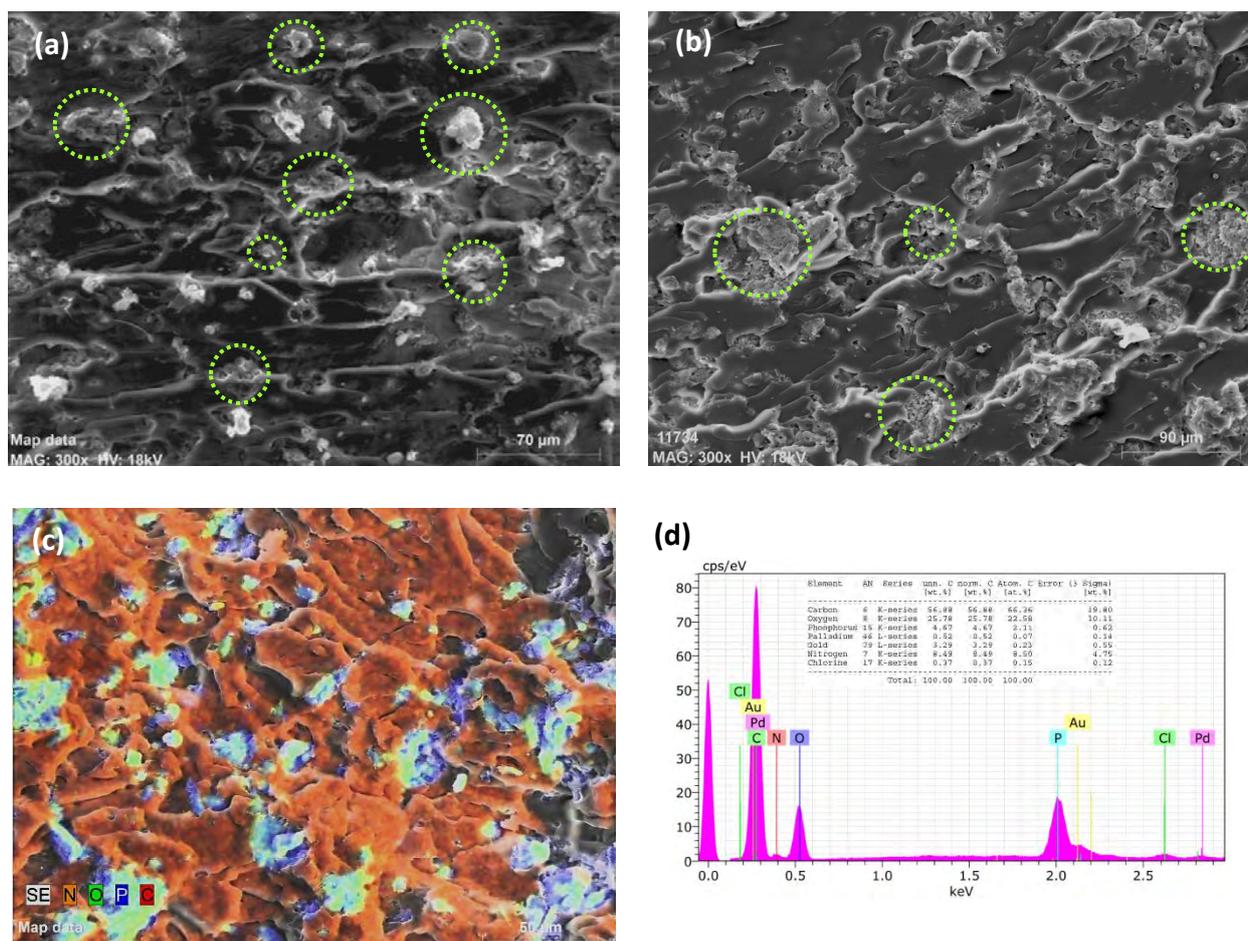


**Figura 158.** Imágenes SEM de la zona de fractura del composite EP222 con CFR1+CFR2 (a, b) y mapeo con EDX (c, d) de la región representada en la imagen (c).

En general, las cargas se encuentran desigualmente repartidas a lo largo de la región estudiada y se disponen de forma segregada. Mediante EDX se obtuvieron imágenes donde pueden verse

los compuestos presentes en los CFRs y la matriz (Figura 158 c); sobre la matriz marcada en color rojo, se muestran unas partículas son contenido en azufre, fósforo y nitrógeno (señalizado en diferentes colores). Se recoge una cuantización de éstos y otros elementos del composite (Figura 158 d), además del carbono y el oxígeno como elementos mayoritarios, el nitrógeno es el que se encuentra en mayor porcentaje, ya que este elemento forma parte tanto de los CFRs como de la matriz (constituyente del agente de curado).

También se obtuvieron imágenes de una muestra de EP318 (Figura 159). Puede observarse como las cargas de CFR3 están dispersas en la matriz de una manera más homogénea (círculos verdes) que en el caso de las cargas CFR1 y CFR2, aunque formando unos aglomerados muy compactos de un tamaño aproximado de 45  $\mu\text{m}$ , a la aparición de estas formaciones ha podido contribuir la propia geometría y estructura de las cargas de CFR3. Estos aglomerados aportan a la morfología de la resina un aspecto discontinuo y abrupto, lo que sugiere que el curado ha podido sufrir modificaciones como consecuencia de la presencia de estas cargas.



**Figura 159.** Imágenes SEM de la zona de fractura del composite EP318 con CFR1+CFR2 (a,b) y mapeo con EDX (c,d) de la región representada en la imagen (c).

En el mapeo de los elementos químicos se recoge la distribución y composición de los CFRs, como en la muestra EP222 destaca la presencia nitrógeno y de fósforo, éste último se hace fácilmente visible (indicada en color azul) a través de los aglomerados de las cargas intercaladas en el seno del polímero.

Para evaluar los cambios y la degradación sufrida por todos estos materiales tras el proceso de combustión se realizó el estudio a través de SEM-EDX de las zonas expuestas a la llama (*char*) de ambas muestras.

En ambos casos pudieron verse cambios muy notables en la morfología del composite. En el caso de EP222 la matriz presenta numerosos poros y agujeros y fragmentos desprendidos (cuadros rojos), resultado de los procesos de descomposición térmica. En el mapeo obtenido mediante EDX se puede observar como la cantidad de cargas visibles se ha visto reducida, pudiendo distinguirse únicamente unas formaciones con una morfología esférica (círculos verdes) que se corresponden con cargas que contienen mayoritariamente fósforo y también oxígeno, atribuibles a fosfatos y derivados. Precisamente el fósforo es el elemento que está presente en mayor cantidad en las muestras examinadas, según el análisis semi-cuantitativo obtenido por EDX, esto puede deberse a los procesos de descomposición durante la combustión del composite, en los que los grupos amonio de sulfatos y fosfatos de los CFRs habrían podido descomponerse más rápido (en forma de gases de óxido de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y/o amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) que los compuestos fosforados. Investigaciones basadas en el análisis de las señales FT-IR para fosfatos de amonio durante los procesos de descomposición térmica muestran como a partir de cierto valor de temperatura las especies  $\text{NH}_4^+$  se eliminan (desaparición de la señal) junto con las moléculas de agua, debido a los procesos de descomposición térmica<sup>5,6</sup> mientras que a esa misma temperatura se siguen registrando señales pertenecientes a grupos P=O.

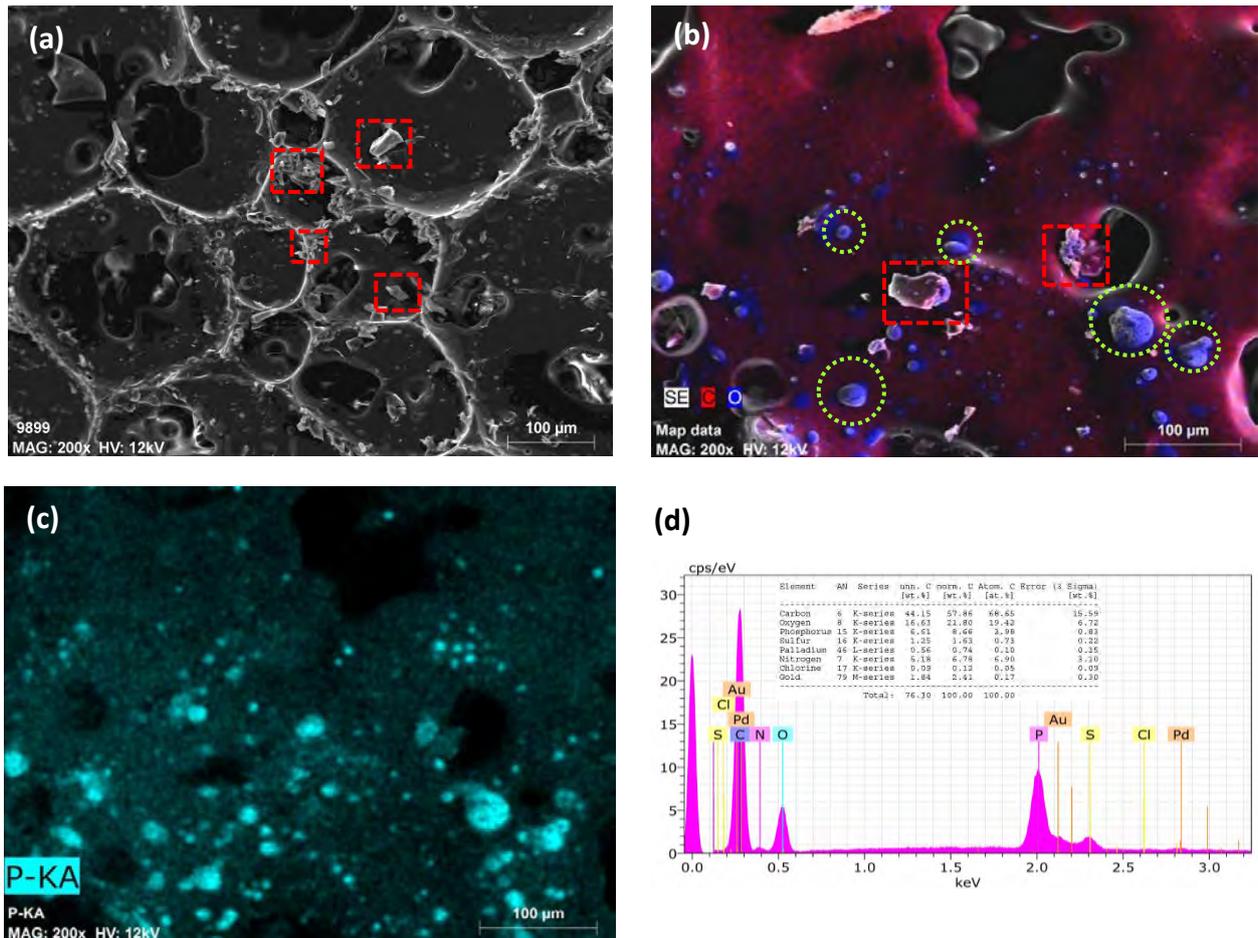


Figura 160. Imágenes SEM de la zona quemada del composite EP222 con CFR1+CFR2 y mapeo con EDX (b-d) de la región representada en la imagen (b).

Para EP318 las imágenes obtenidas exhiben una morfología con bastantes inhomogeneidades donde de nuevo son visibles los cambios sufridos por la matriz. Se distinguen grandes formaciones porosas y zonas fragmentadas entre las que no se detecta la presencia de los compuestos de CFR3, a pesar que los elementos P, O y N sí que forman parte de la composición detectada mediante EDX (Figura 161 c y d). Para las diferentes regiones estudiadas se vio cómo tras el ensayo a la llama la cantidad de fósforo prevalecía frente a la de nitrógeno, al diferencia de lo que se daba en las probetas no quemadas.

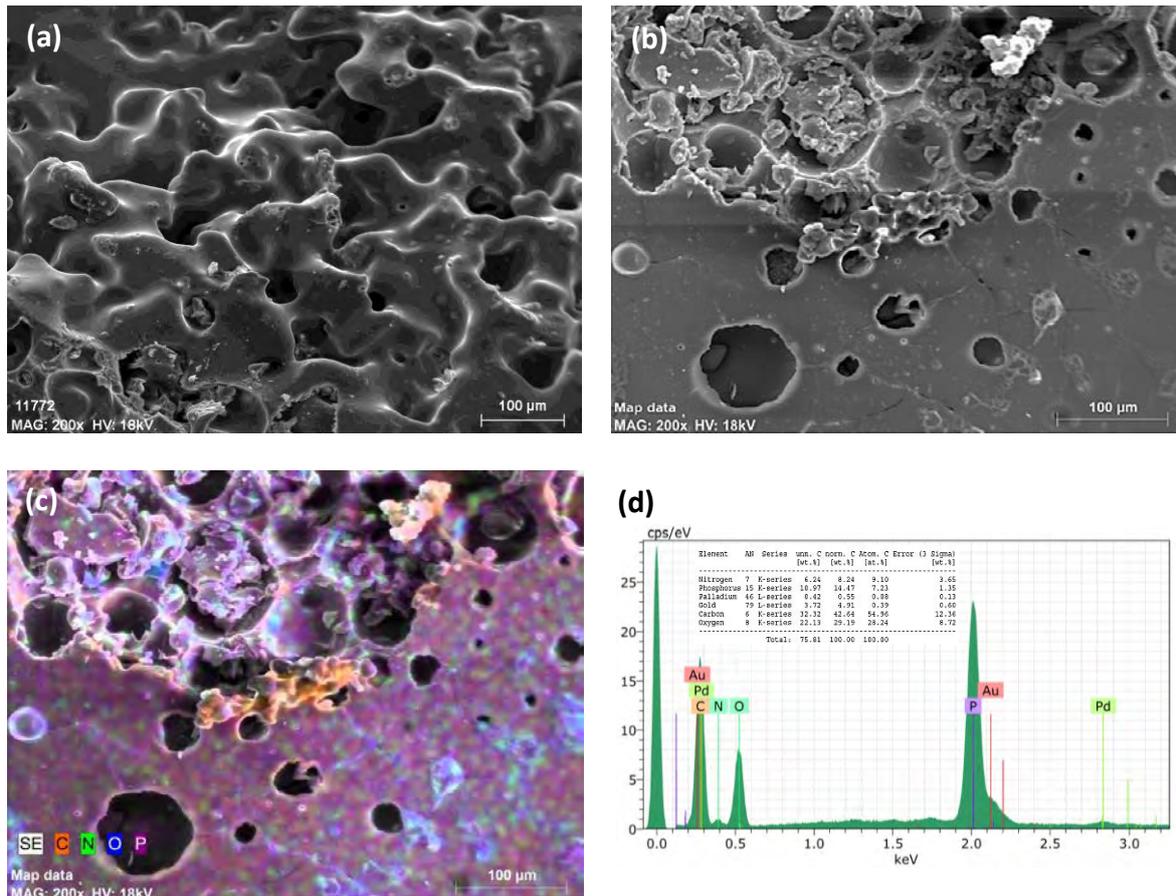


Figura 161. Imágenes SEM de la zona quemada del composite EP318 con CFR3 y mapeo con EDX (c,d) de la región representada en la imagen (c).

De una manera global se ha podido observar como los composites de resina epoxi Robnor, que incorporan retardantes de llama encapsulados basados en sulfatos y fosfatos de amonio tuvieron una respuesta satisfactoria ante el fuego, como así lo demostraron los ensayos UL94 V realizados. De especial interés resultaron los fosfatos (presentes en las dos formulaciones estudiadas). Se sabe que los retardantes de llama basados en fósforo influyen en el comportamiento de los polímeros actuando tanto en la fase condensada como en la fase gaseosa<sup>7</sup>. Su eficacia va a depender mucho de la naturaleza química del polímero, siendo más eficaces con aquellos que poseen un alto contenido de oxígeno, como en las resinas epoxi, precisamente en ellas este tipo de compuestos resultan ser particularmente eficaces. Las resina epoxi curadas poseen un elevada concentración de grupos OH<sup>1,8</sup> y son estos grupos los que reaccionan con los esteres de fosfato y ácidos fosfóricos, producidos a partir de la descomposición térmica de los retardantes de llama que contienen fósforo. Esta reacción implica la deshidratación del polímero y la formación de una capa carbonosa (*char*) que ejerce un efecto protector frente al calor radiado hacia la matriz, evitando su descomposición, como pudo comprobarse durante los ensayos. Por otro lado los grupos amonio también ejercen una

influencia positiva en la mejora del comportamiento ante el fuego al dar lugar a especies como óxidos de nitrógeno o amoníaco que contribuyen a diluir el oxígeno y otros gases combustibles.

También cabe destacar como ha podido influir el grado de dispersión de las cargas en la resina epoxi en la buena respuesta que tuvieron los nanocomposites. Estudios acerca de la dispersión de las cargas en matrices poliméricas muestran la gran influencia que posee este factor en la reacción al fuego de los polímeros<sup>9</sup>. A pesar de que las muestras estudiadas no mostraron un alto grado de dispersión de las cargas en la matriz, como se observó a través de las imágenes obtenidas por SEM, parece que se alcanzaron unos niveles suficientes de disgregación de las mismas como para conseguir unas interacciones satisfactorias con la matriz, al lograr que una mayor superficie de las cargas quedara disponible para la matriz<sup>10</sup>, contribuyendo así en la generación de cambios físicos significativos en el composite, y en la formación de una barrera protectora efectiva para minimizar los daños en procesos de combustión y/o degradación térmica.

## 5.2. NANOCOMPOSITES EPOXI CON GRAFENO Y *RETARDANTES* DE LLAMA

### 5.2.1. Introducción

#### 5.2.1.1. Multifuncionalidad en nanocomposites

En términos generales los materiales multifuncionales son aquellos capaces de combinar varias propiedades dentro de un mismo material, lo que permite no solo una integración funcional sino que además les proporciona un mayor número de propiedades que podrían suponer no solo ampliar su campo de aplicación si no a su vez menores costes. Para esa integración funcional los aditivos basados en grafeno pueden desempeñar un papel importante debido a, que como ya se ha comentado en otras ocasiones, poseen una elevada multifuncionalidad (conductividad eléctrica, térmica, refuerzo mecánico, propiedades barrera, *retardancia* de llama, anti-fricción, etc.<sup>11</sup>). Precisamente la combinación de todas estas propiedades permiten al grafeno desmarcarse del resto de compuestos en el mercado, convirtiéndolo en *Unique Selling Point*, ya que es capaz de ofrecer otras propiedades, como transparencia y flexibilidad, muy interesantes y muy demandadas en los grandes mercados de la electrónica y los *wearables*. Mercados que sin duda apuntan hacia esas integraciones funcionales así como a lograr materiales multifuncionales/inteligentes<sup>12</sup>.

Es por todo esto que se hace necesaria la existencia de una nueva dimensión dentro de los materiales compuestos y para lograrlo es necesaria la innovación y el desarrollo de nuevas generaciones de compuestos y nanocompuestos.

Dentro de este trabajo de investigación la síntesis de nanocomposites con grafeno (o GRMs) y *retardantes* de llama (CFRs) se orientó hacia la búsqueda de multifuncionalidad en materiales compuestos, teniendo siempre clara la necesidad de lograr un compromiso entre la incorporación de una cantidad adecuada de CFRs que permitiera obtener buenos valores de respuesta ante al fuego, evitando la aparición de fenómenos de aglomeración, y la incorporación de GRMs en una concentración con la que conseguir unos valores aceptables de conductividad eléctrica y térmica, sin perjudicar la resistencia al fuego.

## 5.2.2. Metodología

### 5.2.2.1. Preparación de los nanocomposites

Se llevó a cabo la preparación de los nanocomposites utilizando la resina epoxi Robnor® RX771C/NC (*Robnor Resins*) con el agente de curado HY1300GB (*Robnor Resins*) y se incluyeron como cargas los compuestos *retardantes* de llama encapsulados: CFR1, CFR2 y CFR3, junto con los GRMs: OX-GIC-1, RGO-1, LPE1 y LPE2. Mediante un proceso de polimerización *in-situ* la reticulación del pre-polímero tuvo lugar con las cargas CFRs y GRMs dispersas en la matriz epoxi.

Para la dispersión y disgregación de las cargas no se emplearon disolventes y se utilizó agitación mecánica con alta cizalla desarrollada por el sistema Dispermat® LC 75, con los discos de 40 mm de diámetro (hélices *Cowles*) para una cantidad de mezcla de 120 g. En este caso las condiciones de trabajo fueron diferentes según el tipo de carga a dispersar. Se comenzó por adicionar a la resina las cargas de los *retardantes* de llama encapsulados y para ello se aplicó una agitación de 12,57 m/s durante 15 minutos. Después, se adicionó, poco a poco, en pequeñas cantidades, el GRM correspondiente aplicando una agitación de 2,09 m/s a lo largo de 20 minutos. El objetivo de aplicar una velocidad menor para los materiales gráfenicos fué el de evitar posibles daños, que podrían significar una disminución en su tamaño lateral y por tanto una menor relación de aspecto, ya que de ser así las propiedades de conductividad eléctrica y/o térmica del composite se verían perjudicadas. Después, para eliminar las burbujas que hubieran podido quedar ocluidas, la mezcla a temperatura de 45 °C fue sometida a un ciclo de desgasificación durante 50 minutos en la cámara de desgasificación *Easy Composites*. Para finalizar el proceso de síntesis del composite se adicionó el agente de curado, a temperatura ambiente, y tras una mezclado manual de 2 minutos se repitió la desgasificación de la dispersión resultante durante 20 minutos. Como último paso se dispuso la mezcla en los diferentes moldes horizontales para desarrollar la etapa de curado a temperatura ambiente. Todas la probetas se realizaron con las medidas (longitud, anchura, diámetro, espesor) adaptadas a la caracterización a la que fueran a ser sometidas.

Las formulaciones estudiadas para los composites con CFRs y GRMs que se recogen en Tabla 28-Tabla 32 y fueron escogidas atendiendo a los resultados obtenidos previamente para los

nanocomposites con *retardantes* de llama y para los nanocomposites con materiales basados en grafeno.

**Tabla 28.** Nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1.

Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)
	CFR1+CFR2	OX-GIC-1
OG-1A/EP308		1,0
OG-1B/EP261		2,0
OG-1C/EP288	12,0	2,5
OG-1D/EP273		3,0
OG-1E/EP292		3,5
OG-1A/EP309		1,0
OG-1B/EP262		2,0
OG-1C/EP289	15,0	2,5
OG-1D/EP274		3,0
OG-1E/EP293		3,5
OG-1A/EP310		1,0
OG-1B/EP280		2,0
OG-1C/EP290	17,5	2,5
OG-1D/EP282		3,0
OG-1E/EP294		3,5
OG-1A/EP311		1,0
OG-1B/EP281		2,0
OG-1C/EP291	20,0	2,5
OG-1D/EP283		3,0
OG-1E/EP295		3,5

**Tabla 29.** Nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y RGO-1.

Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)
	CFR1+CFR2	RGO-1
RGO-1A/EP256		1,25
RGO-1B/EP249	12,0	1,50
RGO-1C/EP251		1,75
RGO-1A/EP245		1,25
RGO-1B/EP254	15,0	1,50
RGO-1C/EP225		1,75

**Tabla 30.** Nanocomposites epoxi con CFR3 y OX-GIC-1.

Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)
	CFR3	OX-GIC-1
OG-1A/EP319		1,0
OG-1B/EP322	7,5	2,0
OG-1D/EP361		3,0
OG-1A/EP328		1,0
OG-1B/EP329	10,0	2,0
OG-1D/EP330		3,0
OG-1A/EP320		1,0
OG-1B/EP323	12,5	2,0
OG-1D/EP325		3,0
OG-1A/EP321		1,0
OG-1B/EP324	15,0	2,0
OG-1D/EP326		3,0

Tabla 31. Nanocomposites epoxi con CFR3 y LPE1.

Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)
	CFR3	LPE-1
LPE-1A/EP334		1,0
LPE-1B/EP335	7,5	2,0
LPE-1C/EP336		3,0
LPE-1A/EP337		1,0
LPE-1B/EP338	10,0	2,0
LPE-1C/EP339		3,0
LPE-1A/EP340		1,0
LPE-1B/EP341	12,5	2,0
LPE-1C/EP342		3,0
LPE-1A/EP355		1,0
LPE-1B/EP356	15,0	2,0
LPE-1C/EP357		3,0

Tabla 32. Nanocomposites epoxi con CFR3 y LPE2.

Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)
	CFR3	LPE-2
LPE-2A/EP346		1,0
LPE-2B/EP347	7,5	2,0
LPE-2C/EP348		3,0
LPE-2A/EP349		1,0
LPE-2B/EP350	10,0	2,0
LPE-2C/EP351		3,0
LPE-2A/EP352		1,0
LPE-2B/EP353	12,5	2,0
LPE-2C/EP354		3,0
LPE-2A/EP358		1,0
LPE-2B/EP359	15,0	2,0
LPE-2C/EP360		3,0

### 5.2.3. Resultados y discusión

#### 5.2.3.1. Nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1

##### **Inflamabilidad: Test UL94 V**

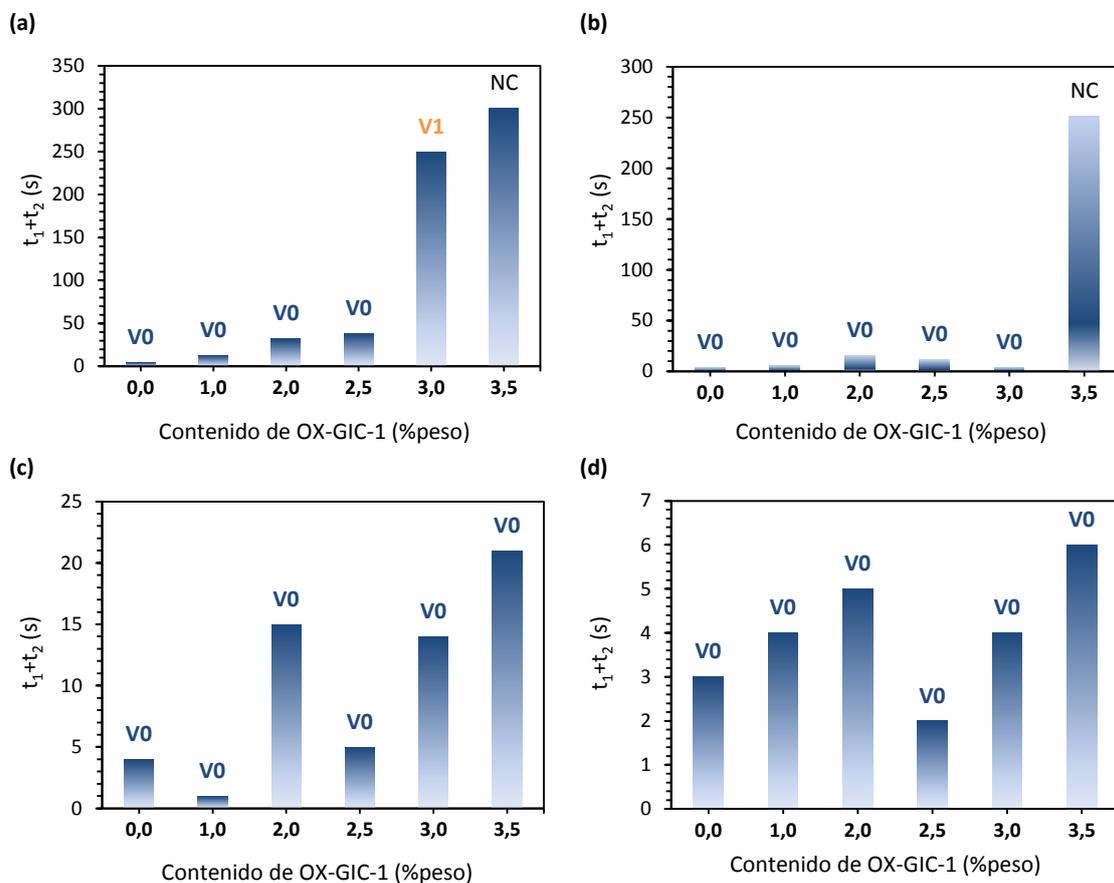
Se estudió el comportamiento durante la combustión de los nanocomposites que incorporaban conjuntamente los *retardantes* de llama encapsulados CFR1+CFR2 y OX-GIC-1 en diferentes concentraciones (% en peso) según lo especificado por la Norma UL94 V. Los resultados obtenidos se recogen en Tabla 33. A través de la representación de los resultados (Figura 162) puede visualizarse más claramente la respuesta de estos nanocomposites. Se han excluido los gráficos de los nanocomposites sin CFRs al no conseguir clasificar en ningún caso, con unos valores de  $t_1+t_2 > 250s$ .

De forma generalizada todos los nanocomposites lograron alcanzar una clasificación favorable durante el ensayo, salvo cuando las concentraciones de CFRs eran más bajas,  $\leq 15\%$ , y la cantidad OX-GIC-1 tomaba valores  $\geq 3\%$ , haciendo que en esos casos los nanocomposites quedaran fuera de la clasificación (NC) o dentro de una categoría de V1.

Durante la realización del ensayo se observaron unos procesos de combustión muy acusados para aquellos nanocomposites que no lograron clasificar. Dichos procesos estuvieron acompañados de la generación de abundante humo y de la promoción de una capa de *char* muy voluminosa y no compacta que se desprendía muy fácilmente de la superficie, además de un reblandecimiento notable de las probetas finalizado el ensayo. A pesar de ello, y como ya se venía observando, en ningún momento a lo largo del proceso de dieron fenómenos de incandescencia o goteo de material. Por parte de los nanocomposites que lograron alcanzar la auto-extinción, en cambio, el desprendimiento de humo y el reblandecimiento de los especímenes fue mucho menor. También se observó la presencia de una capa de *char* pero, en este caso, de aspecto más sólido y compacto y muy adherida al polímero.

A través del estudio de estos resultados (Figura 162) se pueden observar dos efectos, por un lado la mejora en los procesos de *retardancia* de llama, como muestran los valores decrecientes de  $t_1+t_2$  al incorporar concentraciones cada vez mayores de CFR1+CFR2; así, por ejemplo, con un aumento de un 3% en la concentración en peso de los FRs (pasamos de un 12 a un 15%) y un 2,5% de OX-GIC-1 se puede lograr una mejora (descenso en  $t_1+t_2$ ) de un 68% en el comportamiento ante el fuego con este ensayo. Por otro lado, también se observa el efecto desfavorable que reflejan los valores progresivamente más altos de  $t_1+t_2$ , al aumentar la

concentración de OX-GIC-1; todos estos efectos ya quedaron puestos de manifiesto en los estudios que se realizaron para evaluar el comportamiento por separado de los nanocomposites epoxi con FRs y de los nanocomposites epoxi con GRMs.



**Figura 162.** Representación de los resultados de los ensayos UL94 V para los nanocomposites de resina epoxi con OX-GIC-1 y CFR1+CFR2 al 12% (a), 15% (b), 17,5% (c) y 20% (d).

Además de lo comentado, otro aspecto que también pudo observarse es que para concentraciones de CFR1+CFR2 del 17,5% y del 20% el comportamiento de los nanocomposites fue bastante irregular en relación a la concentración de OX-GIC-1, lo que podría explicarse por los fenómenos de aglomeración de las cargas, que supondría una distribución desigual en la matriz y una mala respuesta ante el fuego del nanocomposite. Respecto a este hecho es necesario destacar la relación de aspecto y el elevado tamaño lateral de OX-GIC-1.

Como conclusión de este ensayo se podría decir que en la búsqueda de la multifuncionalidad de estos materiales las concentraciones comprendidas entre 15-17,5% para los CFRs y entre 2,5-3% para OX-GIC-1 parecen ser las más adecuadas. En los siguientes apartados se evaluarán la conductividad eléctrica y la conductividad térmica que ayudaran a apoyar esta afirmación.

**Tabla 33.** Resultados del ensayo UL94 V para nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1.

Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)	$t_1 + t_2$ (s) <sup>a</sup>
	CFR1+CFR2	OX-GIC-1	
EP		0,0	>250
OX-GIC-1A/EP		1,0	>250
OX-GIC-1B/EP		2,0	>250
OX-GIC-1C/EP	0,0	2,5	>250
OX-GIC-1D/EP		3,0	>250
OX-GIC-1E/EP		3,5	>250
EP1052		0,0	5
OG-1A/EP308		1,0	13
OG-1B/EP261	12,0	2,0	32
OG-1C/EP288		2,5	38
OG-1D/EP273		3,0	250
OG-1E/EP292		3,5	300
EP222		0,0	4
OG-1A/EP309		1,0	6
OG-1B/EP262	15,0	2,0	16
OG-1C/EP289		2,5	12
OG-1D/EP274		3,0	4
OG-1E/EP293		3,5	251
EP1054		0,0	4
OG-1A/EP310		1,0	1
OG-1B/EP280	17,5	2,0	15
OG-1C/EP290		2,5	5
OG-1D/EP282		3,0	14
OG-1E/EP294		3,5	21
EP1055		0,0	3
OG-1A/EP311		1,0	4
OG-1B/EP281	20,0	2,0	5
OG-1C/EP291		2,5	2
OG-1D/EP283		3,0	4
OG-1E/EP295		3,5	6

<sup>a</sup> Tiempo total necesario para extinguir 5 probetas (10 aplicaciones de llama).

## **Caracterización estructural**

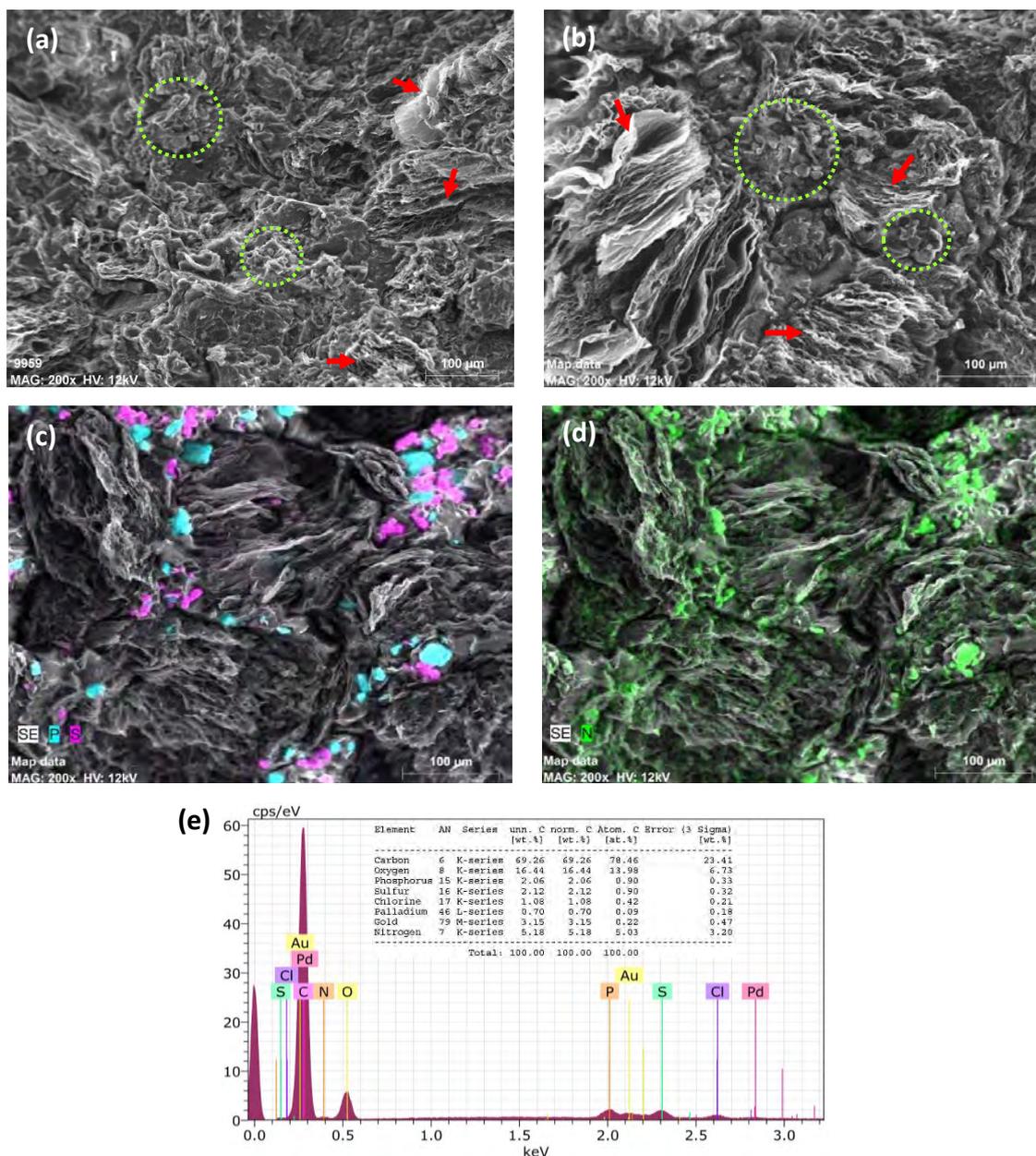
### **Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX**

Varias de las muestras con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1 fueron examinadas mediante SEM-EDX a fin de evaluar el grado de dispersión/agregación de las cargas, lo que ayudaría a explicar el comportamiento de los nanocomposites ante el fuego, así como también los fenómenos de conducción eléctrica y térmica. Para ello, se seleccionaron 4 de los composites estudiados. Por un lado se compararon nanocomposites con la misma concentración de OX-GIC-1, un 3%, y diferentes concentraciones de CFR1+CFR2, con un 12% y 15%, y que clasificaron en el ensayo de inflamabilidad como V1 y V0, respectivamente. Por otro lado, se compararon nanocomposites que con la misma concentración de CFRs, un 15%, y diferente concentración de OX-GIC-1, un 3% y un 3,5%, lograron clasificar como V0 y NC, respectivamente.

Para los nanocomposites OG-1D/EP273 (V1), con un 12% de CFR1+CFR2 y un 3% de OX-GIC-1, se obtuvieron imágenes mediante SEM-EDX de la zona de fractura (probetas no quemadas) y de la región expuesta a la llama (*char* en probetas quemadas).

Para la zona de fractura (Figura 163) son visibles un gran número de inhomogeneidades en la matriz. Se puede apreciar la presencia de los CFRs (círculos verdes) formando unos aglomerados, de 50-100  $\mu\text{m}$  de ancho y más de 200  $\mu\text{m}$  en la dirección del plano XY del grafeno, que se intercalan de forma irregular y poco disgregados en el seno del polímero y en las proximidades de OX-GIC-1. OX-GIC-1 es claramente visible por su morfología laminar a modo de acordeón (flechas rojas) y se encuentra muy agregado en muchas de las regiones observadas.

Observando estas imágenes se pueden justificar los valores obtenidos de los ensayos UL94 V ( $t_1+t_2$ ) que apuntaban a la existencia de fenómenos de aglomeración. Estos aglomerados, tanto de las cargas como de la propia matriz, pudieron contribuir a que estas muestras alcanzaran una clasificación V1, y no V0, como los especímenes con concentraciones de OX-GIC-1 más bajos.



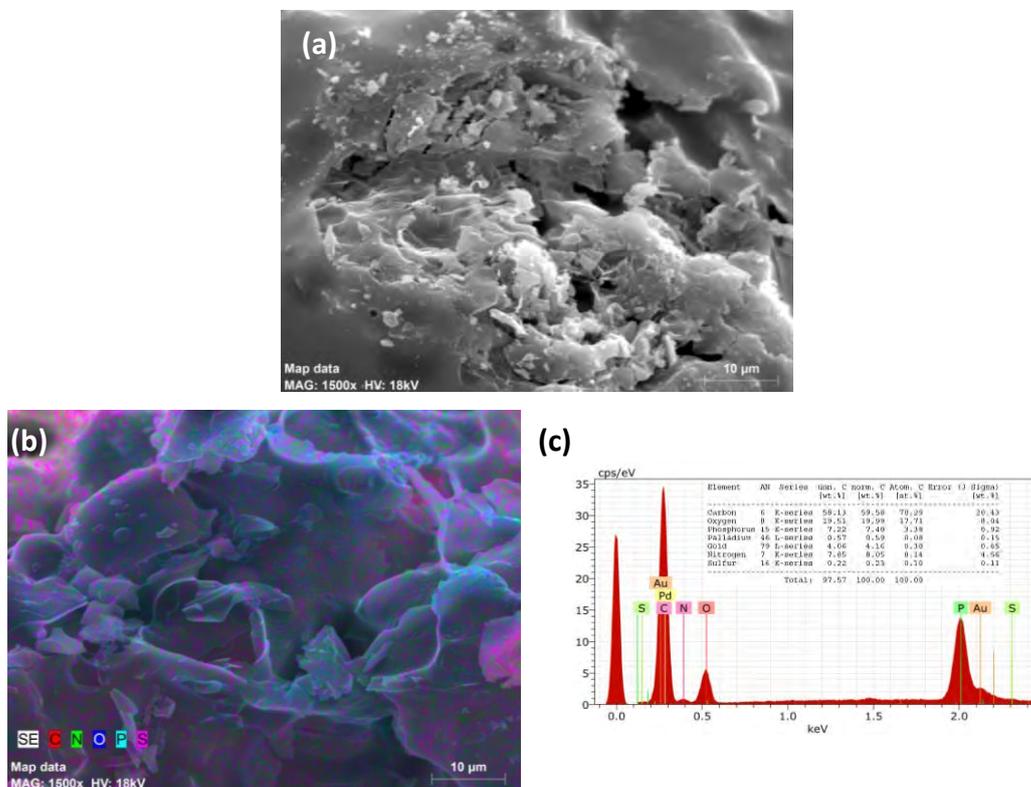
**Figura 163.** Imágenes SEM de la zona de fractura (a,b) del nanocomposite OG-1D/EP273 y mapeo con EDX (c-e) de la región representada en las imágenes (c y d). Se indican en diferente color los elementos señalados en el mapeo.

A través de las imágenes EDX (Figura 163 c y d) se hace patente la presencia de los compuestos a base de azufre, fósforo y nitrógeno de los CFRs, como así lo recoge también el análisis semicuantitativo obtenido (Figura 163 e) donde el mayor porcentaje corresponde a nitrógeno.

Estas muestras también fueron estudiadas después del ensayo de UL94 V (Figura 164). Para la zona expuesta a la llama pueden observarse los efectos de la degradación de la matriz donde las estructuras más rugosas y los aglomerados vistos anteriormente se han convertido en una capa con apariencia de material fundido, sobre la que se aprecian burbujas, fruto de las

elevadas temperaturas alcanzadas, así como huecos y desprendimientos del polímero. Estas discontinuidades presentes en toda la capa de *char* pueden haber contribuido a la transferencia y a la fluencia de calor y gases inflamables, lo que explicaría que a pesar de la auto-extinción que se dio en estas probetas durante el ensayo solo fuera posible llegar a una clasificación de V1.

En el análisis por EDX, aunque los elementos P, S o N estaban presentes (Figura 164 b y c), no es posible ver las partículas de CFRs que las contienen, como consecuencia de su descomposición y/o degradación. En este caso los elementos predominantes siguen siendo P y N, mientras el contenido en S presenta una notable disminución.

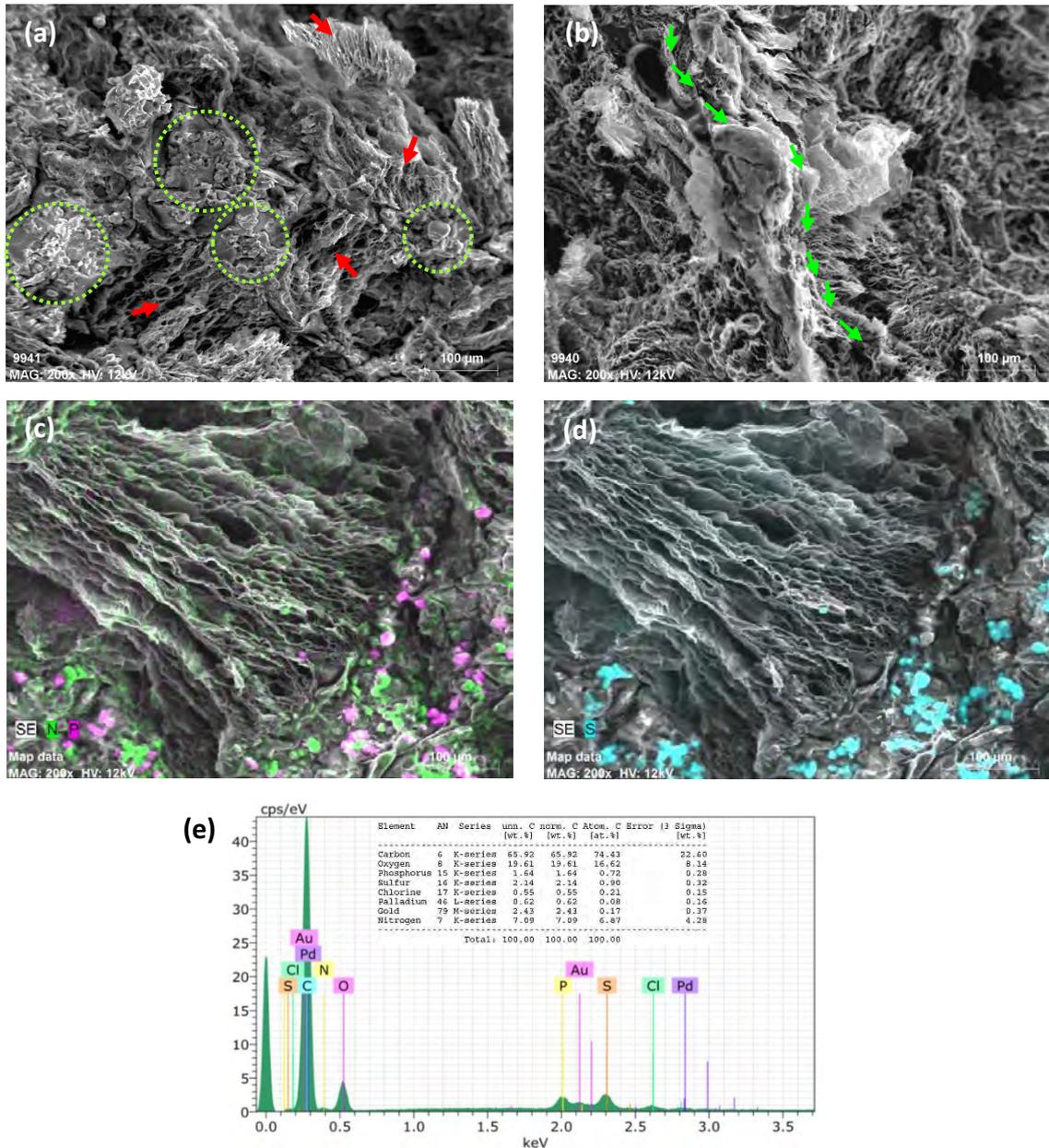


**Figura 164.** Imágenes SEM de la zona quemada del nanocomposite OG-1D/EP273 (a,b) y mapeo con EDX (c) de la región representada en la imagen (b).

Se obtuvieron imágenes mediante SEM-EDX para el nanocomposite OG-1D/EP274 (V0), con un 15% de CFR1+CFR2 y un 3% de OX-GIC-1 de la zona de fractura y de la zona en contacto con la llama.

Para la zona de fractura (Figura 165) se puede ver, de manera similar a los nanocomposites OG-1D/EP273, una matriz muy irregular, donde los CFRs están formando agregados ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ) ahora mucho más numerosos al aumentar en un 3% la concentración de CFR1+CFR2. Las

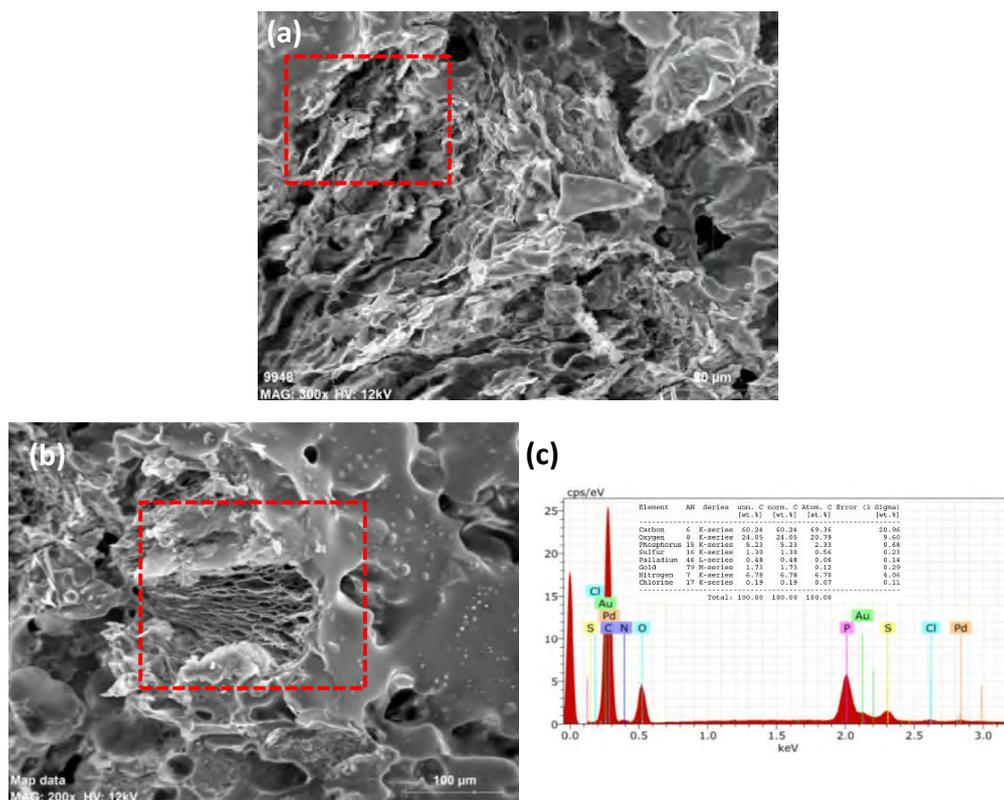
partículas de OX-GIC-1 se encuentran intercaladas en el seno de la matriz y sus formaciones laminares son fácilmente visibles (flechas rojas). Se puede ver como las formaciones de OX-GIC-1 constituyen unos aglomerados que se extienden formando una estructura casi continua a lo largo de un gran área de la muestra (Figura 165 e, flechas verdes), esto podría favorecer los procesos de conducción eléctrica (*camino de conducción*). Las partículas de CFRs se ven con más detalle en las imágenes obtenidas por EDX (Figura 165 c y d) así como los elementos presentes, donde, de nuevo (además de C y O) predomina el N, seguido de P y S.



**Figura 165.** Imágenes SEM de la zona de fractura (a,b) del nanocomposite OG-1D/EP274 y mapeo con EDX (c-e) de la región representada en las imágenes (c y d). Se indican en diferente color los elementos señalados en el mapeo.

El por qué estos nanocomposites lograron clasificarse como V0 con un valor de  $t_1+t_2$  tan bajo, a pesar de la clara aglomeración de las cargas, podría deberse a que el incremento en la concentración de CFRs habría servido para contrarrestar de una forma muy eficaz la presencia de dichos aglomerados y los efectos negativos que suponen en la *retardancia* de llama.

Tras el ensayo UL94 V se examinó la morfología de la muestra para tratar de encontrar más indicios que apoyaran estas interpretaciones. En las imágenes obtenidas (Figura 166) se puede ver una matriz cuyo aspecto refleja la degradación térmica ocurrida, pero con algunas diferencias respecto de la muestra OG-1D/EP273. En varias regiones pueden verse afloramientos laminares de OX-GIC-1 y como éstos parecen estar anclados a la estructura polimérica de la matriz (cuadros rojos). Esta capa consolidada de *char*, que actuaría como barrera térmica y/o barrera para los gases combustibles, podría haber contribuido, junto con la mayor concentración de CFRs, a la reducción de  $t_1+t_2$  y a la clasificación V0 de los nanocomposites.

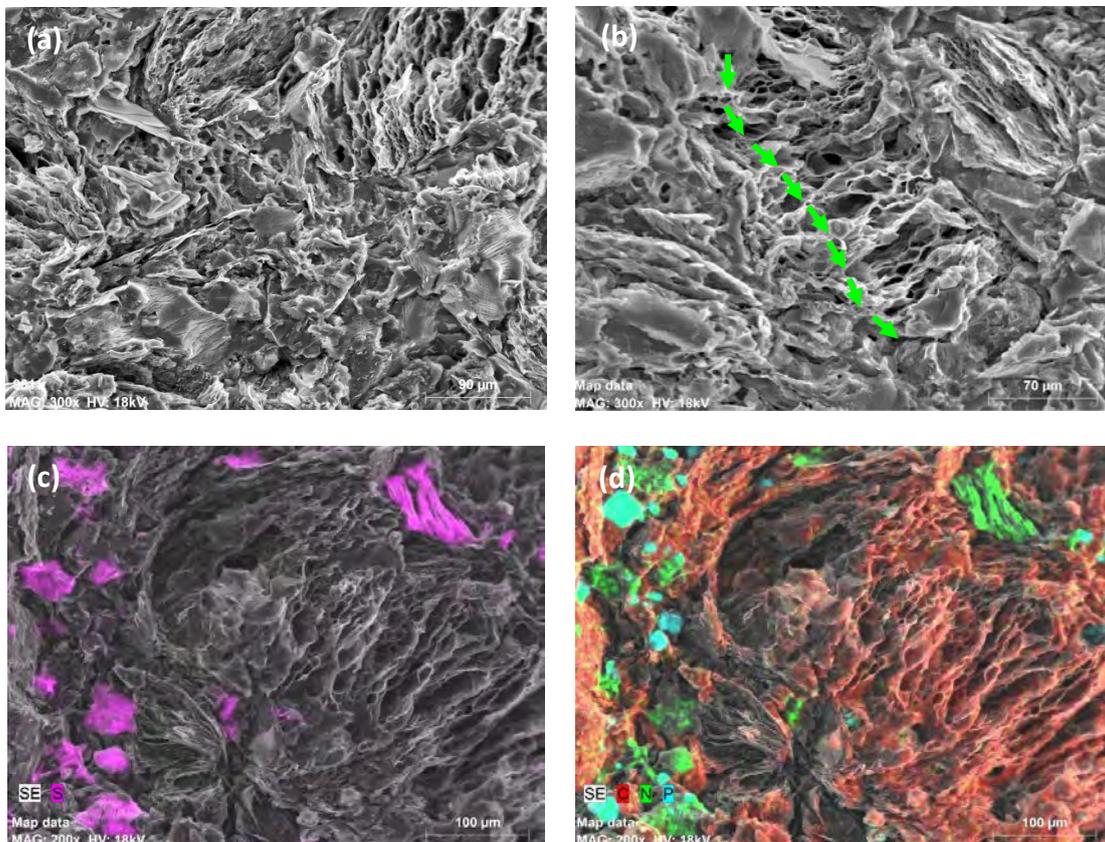


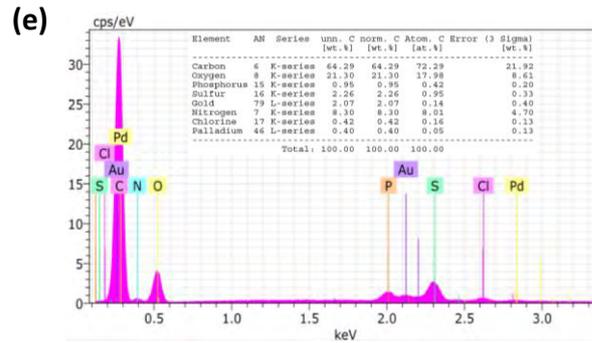
**Figura 166.** Imágenes SEM de la zona quemada del nanocomposite OG-1D/EP274 y mapeo con EDX (c) de la región representada en la imagen (b).

A modo de comparación con el nanocomposite anterior (OG-1D/EP274) se estudiaron las imágenes SEM-EDX obtenidas para OG-1E/EP293 (NC) con un 15% de CFR1+CFR2 y un 3,5% de OX-GIC-1. El objetivo era evaluar el efecto que tenía en el nanocomposite un aumento del 0,5% de OX-GIC-1 y si se podría relacionar con su comportamiento en el ensayo UL94 V o con los resultados obtenidos en conductividad.

Antes de dicho ensayo se examinó la muestra y se vio a través de las imágenes de SEM-EDX su morfología, muy similar a la observada hasta ahora para este tipo de composites pero con la diferencia de que en este caso las partículas de CFRs son mucho menos visibles. De los diversos sectores estudiados en la probeta se aprecia notablemente, destacando sobre la matriz y respecto al resto de cargas, la presencia de las estructuras de OX-GIC-1. De manera similar al caso anterior, se ven sus aglomerados laminares dispuestos a modo de caminos continuos (flechas verdes) a lo largo de extensas zonas.

Con EDX se pudo observar la disposición de las partículas de los CFRs y los elementos más destacados presentes en el área indicada (Figura 167 c-e).



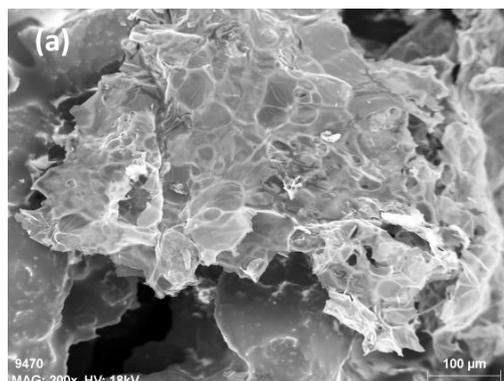


**Figura 167.** Imágenes SEM de la zona de fractura (a,b) del nanocomposite OG-1E/EP293 y mapeo con EDX (c-e) de la región representada en las imágenes (c y d). Se indican en diferente color los elementos señalados en el mapeo.

En este caso un aumento en el contenido de OX-GIC-1 supuso un incremento en la presencia de aglomerados y con ello un empeoramiento en la respuesta ante el fuego del nanocomposite (NC). A diferencia del caso anterior una mayor presencia de CFR1+CFR2 no fue suficiente para compensar el efecto negativo de OX-GIC-1.

Para la región quemada se obtuvieron también imágenes SEM-EDX (Figura 168) en las que puede verse un *char* muy fragmentado compuesto de formaciones a modo de escamas que proceden de la propia matriz, en algunos casos éstas adquieren formas laminares (Figura 168a). De las diferentes regiones examinadas todas muestran una morfología similar.

El análisis por EDX (Figura 168c) revela que azufre, fósforo y nitrógeno siguen presentes en la muestra, y de nuevo el contenido en azufre es el que ha experimentado un mayor descenso. Aunque las estructuras de los sólidos de CFR1 Y CFR2, que contienen esos elementos, no son visibles se ha podido observar como en algunas zonas del *char* se disponen sobre la superficie de la misma unos depósitos de aspecto granular (círculos amarillos) cuya composición se corresponde con las señales de los elementos químicos indicados por EDX, provenientes quizá de la descomposición de los CFRs .



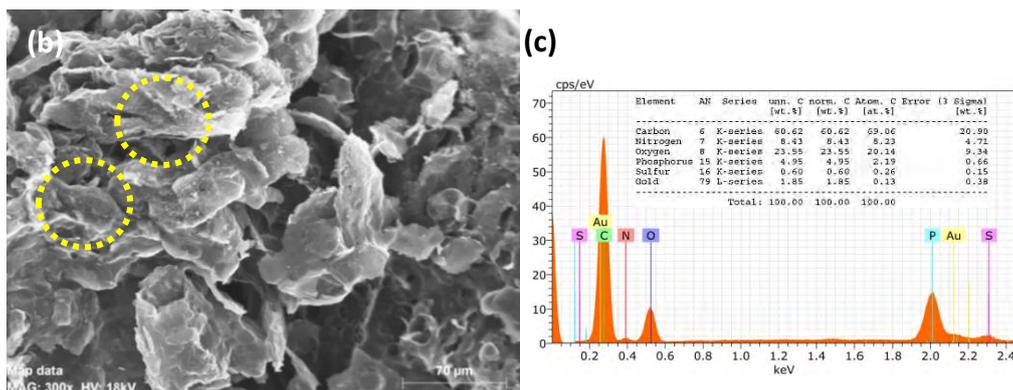
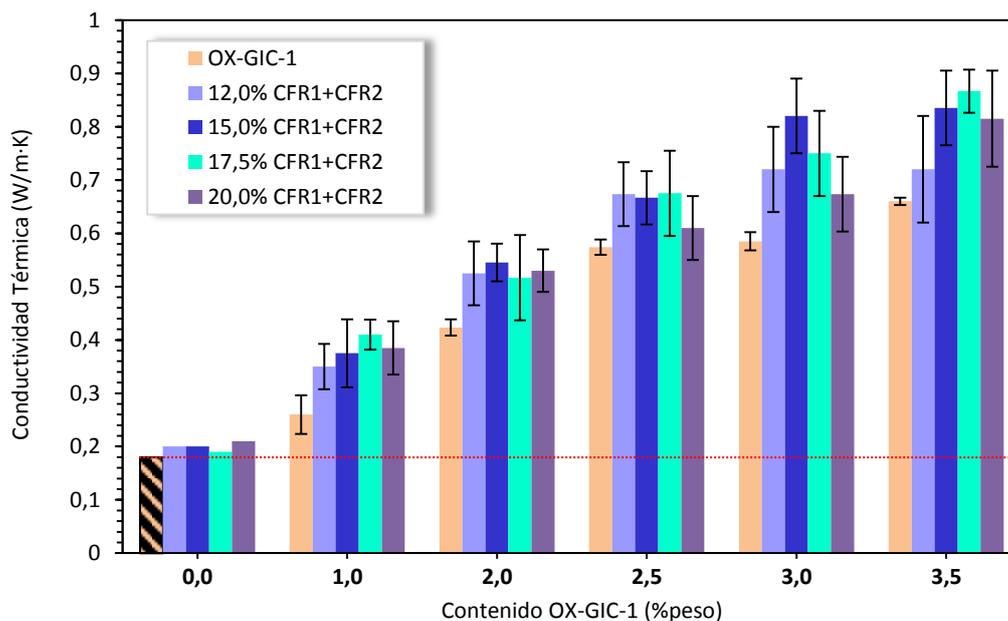


Figura 168. Imágenes SEM de la zona quemada del nanocomposite OG-1E/EP293 y mapeo con EDX (c) de la región representada en la imagen (b).

### Conductividad térmica

Al igual que ya se hizo con los nanocomposites que incorporaban GRMs, se estudió la influencia que este tipo de cargas pueden ejercer en nanocomposites donde también están presentes compuestos *retardantes* de llama. Los objetivos que se plantearon fueron los de evaluar si la coexistencia de cargas tan diferentes generaba algún tipo de sinergia entre ellas y como podría verse afectada la conductividad térmica del nanocomposite.

Mediante el método de flujo de calor protegido se midió la conductividad térmica de varias probetas de cada tipo de nanocomposite que contenían diferentes concentraciones de CF1+CFR2 y de OX-GIC-1. Como referencias se consideraron las muestras de resina pura (EP) y aquellas que sólo estaban compuestas por resina epoxi+OX-GIC-1. Los resultados se recogen en Figura 169 y Tabla 34.



**Figura 169.** Representación gráfica de los valores de conductividad térmica de EP y de los nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1.

Los resultados muestran una tendencia creciente de la conductividad térmica a medida que aumenta la concentración de OX-GIC-1 y de CFR1+CFR2. Si se comparan los datos obtenidos con los valores de las referencias que únicamente incorporan OX-GIC-1 se observa que la conductividad térmica de las muestras con CFR1+CFR2 los superan, incluso cuando el contenido de los mismos es alto. De hecho, el máximo registrado de 0,87 W/m·K corresponde a las muestras OG-1E/EP294 que están compuestas por un 17,5% de CFR1+CFR2 y un 3,5% de OX-GIC-1.

Ese comportamiento de crecimiento gradual de la conductividad con CFRs puede verse de manera general hasta concentraciones del 15% de CFRs, ya que para concentraciones superiores esta tendencia cambia, dándose en algunos casos ligeros descensos de la conductividad térmica, debido quizá a la aparición ciertos agregados de las cargas de OX-GIC-1 que hacen que su superficie específica se vea reducida y por tanto se perjudique las vías de transporte de los fonones.

Todos estos resultado reflejan que la presencia de las cargas CFR1+CFR2 no solo no afecta a los valores de conductividad térmica en el nanocomposite si no que dichos valores se ven favorecidos por la presencia de este tipo de cargas. Así, con apenas un 2% de OX-GIC-1 los valores de conductividad térmica obtenidos para cualquiera de las concentraciones de CFRs superan en más del doble los valores de EP (con valores en torno a 0,52 W/m·K) y del resto de

referencias (cuyos bajos valores indican un marcada resistencia térmica, son malos conductores térmicos).

**Tabla 34.** Conductividad térmica de EP y de los nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1.

Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)	Conductividad Térmica (W/m·K)
	CFR1+CFR2	OX-GIC-1	
EP		0,0	0,18 ± 0,00
OX-GIC-1A/EP		1,0	0,26 ± 0,04
OX-GIC-1B/EP		2,0	0,42 ± 0,02
OX-GIC-1C/EP	0,0	2,5	0,57 ± 0,01
OX-GIC-1D/EP		3,0	0,59 ± 0,02
OX-GIC-1E/EP		3,5	0,66 ± 0,01
EP1052		0,0	0,20 ± 0,00
OG-1A/EP308		1,0	0,35 ± 0,04
OG-1B/EP261	12,0	2,0	0,53 ± 0,06
OG-1C/EP288		2,5	0,67 ± 0,06
OG-1D/EP273		3,0	0,72 ± 0,08
OG-1E/EP292		3,5	0,72 ± 0,10
EP222		0,0	0,20 ± 0,00
OG-1A/EP309		1,0	0,38 ± 0,06
OG-1B/EP262	15,0	2,0	0,55 ± 0,04
OG-1C/EP289		2,5	0,67 ± 0,05
OG-1D/EP274		3,0	0,82 ± 0,07
OG-1E/EP293		3,5	0,84 ± 0,07
EP1054		0,0	0,19 ± 0,00
OG-1A/EP310		1,0	0,41 ± 0,03
OG-1B/EP280	17,5	2,0	0,52 ± 0,08
OG-1C/EP290		2,5	0,68 ± 0,08
OG-1D/EP282		3,0	0,75 ± 0,08
OG-1E/EP294		3,5	0,87 ± 0,04
EP1055		0,0	0,21 ± 0,00
OG-1A/EP311		1,0	0,39 ± 0,05
OG-1B/EP281	20,0	2,0	0,53 ± 0,04
OG-1C/EP291		2,5	0,61 ± 0,06
OG-1D/EP283		3,0	0,67 ± 0,07
OG-1E/EP295		3,5	0,82 ± 0,09

### **Conductividad eléctrica**

Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se estudiaron las propiedades eléctricas de los nanocomposites. Para estos materiales se trató de analizar la conductividad eléctrica en un sistema conductor-dieléctrico, es decir, sistemas dieléctricos (resina epoxi) que tienen portadores de carga (GRMs). La conductividad ( $\sigma$ ) presenta una dependencia de la frecuencia ( $\omega$ ) que puede analizarse en términos de resistencia-capacitancia según el modelo<sup>13,14</sup>:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC} = \sigma_0 + A \cdot \omega^s \quad (22)$$

Donde  $\sigma_{DC}$  y  $\sigma_{AC}$  son la conductividad DC (corriente continua) y la conductividad AC (corriente alterna) respectivamente,  $\sigma_0$  = valor que alcanza la función cuando la frecuencia tiende a cero,  $\omega$  = frecuencia angular,  $A$  = constante dependiente de la temperatura y  $s$  = exponente dependiente de la temperatura, con un rango:  $0 \leq s \leq 1$ . Dicho modelo está basado en el propuesto por Jonscher que describe la respuesta dinámica universal (también llamada *Universal Power Law* o *UPL*) característica de medios desordenados, esa universalidad ha sido encontrada en gran cantidad de materiales compuestos y sistemas que tienen en común una estructura desordenada, aunque también se han encontrado incongruencias a la misma. Este modelo, es válido también para cualquier tipo de portador de carga, electrones o iones, y se basa en una conductividad mediante saltos de los portadores.

Apoyándonos en este modelo se estudió la dependencia de la frecuencia en la conductividad eléctrica de los nanocomposites de resina epoxi con OX-GIC-1 y CR1+CFR2 y la influencia de los CFRs.

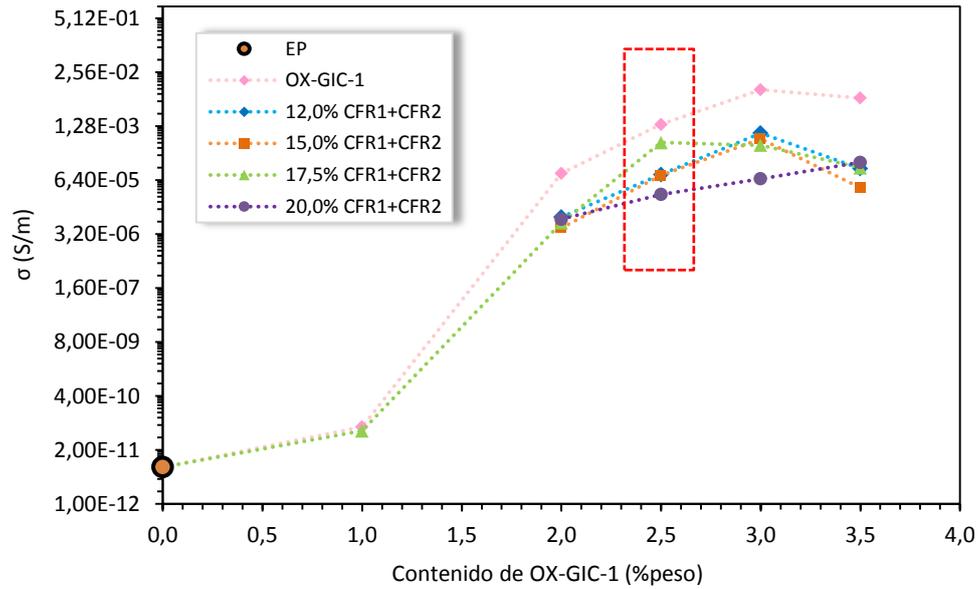
Los valores de conductividad eléctrica obtenidos se recogen en la Tabla 35 y en la Figura 170. Se puede observar una clara influencia de los CFRs en los fenómenos de conducción, con valores de conductividad eléctrica menores que los alcanzados por los nanocomposites que solo contienen OX-GIC-1. Esto está de acuerdo con el impedimento que ejercen los CFRs para que se establezca una red conductora que garantice un transporte eficaz de los portadores de carga a través del nanocomposite.

Para los nanocomposites con CFRs y los contenidos más bajos de OX-GIC-1 (1%) no fue posible la determinación de la conductividad, quedando dichos valores fuera del rango de medida por impedancia y por excitación de nuestros aparatos ( $<10^{12}$  Ohm). Al aumentar a un 2% de OX-

GIC-1 los valores de conductividad de los nanocomposites se sitúan en un rango de  $10^{-6}$  S/m, de manera que la percolación para estos sistemas podría situarse en torno a ese valor.

Considerando las concentraciones de CFRs, se puede ver cómo los valores más altos de conductividad ( $8,7 \cdot 10^{-4}$  S/m) se dan en los nanocomposites con un 12% de CFR1+CFR2 y un 3% de OX-GIC-1. A una concentración mayor de OX-GIC-1 las conductividades experimentan un claro descenso, atribuible a la aparición de fenómenos de aglomeración de las cargas al aumentar las concentraciones de las mismas, algo que también ocurre para las formulaciones con un 15% y 17,5% de CFR1+CFR2. En el caso de esta última (17,5%) la disminución de la conductividad comienza a partir de concentraciones más bajas de OX-GIC-1 (a un 2,5%). Rompiendo con estas tendencias sorprenden los resultados obtenidos para los nanocomposites con un 20% de CFR1+CFR2. Éstos presentan los valores más bajos de conductividad, algo lógico debido a la dificultad de movimiento de los electrones en el camino de conducción, pero, a diferencia de los casos anteriores, los valores de conductividad registran un crecimiento regular a medida que aumenta la concentración de OX-GIC-1, lo que indica que los fenómenos de aglomeración de CFRs y OX-GIC-1 podrían ser menos acusados.

Para el análisis de la dependencia de la frecuencia en la conductividad eléctrica de estos nanocomposites se escogió el valor de concentración de OX-GIC-1 de 2,5% (Figura 170, recuadro rojo), que es una situación que denota más regularidad en el comportamiento conductor de todas las muestras, ya que a concentraciones más elevadas de OX-GIC-1 son más evidentes los fenómenos de aglomeración. Además, en las pruebas de inflamabilidad los nanocomposites con un 2,5 % de OX-GIC-1 lograron una buena clasificación (V0).



**Figura 170.** Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica volumétrica de EP y de los nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1.

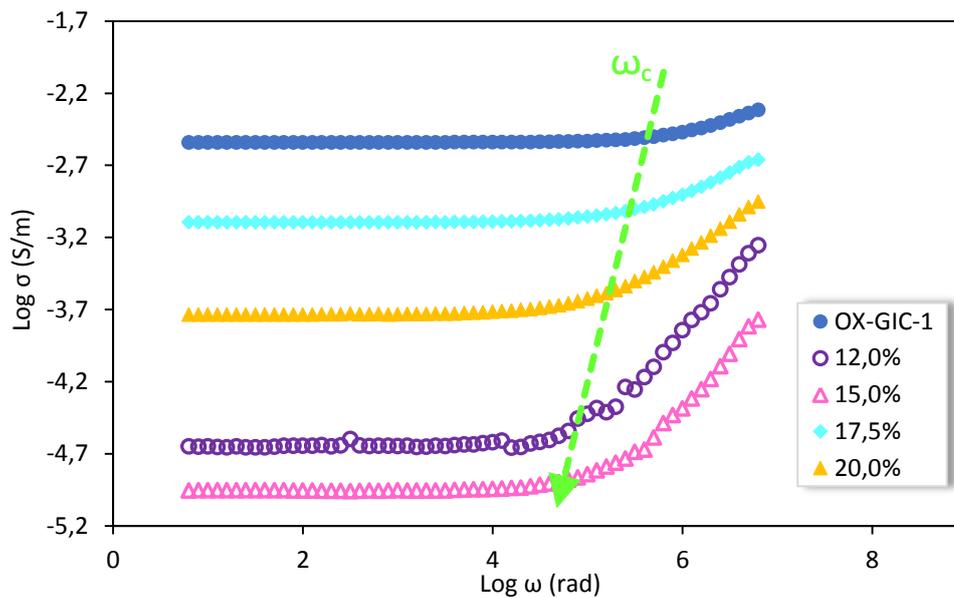
Con los datos de conductividad eléctrica  $\sigma$  y los valores calculados de  $\omega$  (determinados a partir de las frecuencias asociadas a las medidas de impedancia en EIS) se representaron los valores de  $\log \sigma$  vs.  $\log \omega$  (Figura 171).

En general en este tipo de gráficos se observa como para bajas frecuencias la conductividad es independiente de la frecuencia y tiene un valor constante  $\sigma_0$  ( $\sigma_{DC}$ ) que es la componente electrónica del sistema, y como a partir de cierta frecuencia  $\omega_c$  (frecuencia crítica) la conductividad crece como una potencia de la frecuencia, como se recoge en la ecuación (22).

**Tabla 35.** Conductividad eléctrica de EP y de los nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1.

Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)	Conductividad Eléctrica (S/m)
	CFR1+CFR2	OX-GIC-1	
EP	0,0	0,0	7,75E-12
OX-GIC-1A/EP		1,0	7,24E-11
OX-GIC-1B/EP		2,0	9,40E-05
OX-GIC-1C/EP	0,0	2,5	1,43E-03
OX-GIC-1D/EP		3,0	9,78E-03
OX-GIC-1E/EP		3,5	6,15E-03
EP1052		0,0	-
OG-1A/EP308		1,0	-
OG-1B/EP261	12,0	2,0	8,28E-06
OG-1C/EP288		2,5	8,79E-05
OG-1D/EP273		3,0	8,74E-04
OG-1E/EP292		3,5	1,22E-04
EP222		0,0	-
OG-1A/EP309		1,0	-
OG-1B/EP262	15,0	2,0	4,53E-06
OG-1C/EP289		2,5	8,41E-05
OG-1D/EP274		3,0	6,30E-04
OG-1E/EP293		3,5	4,23E-05
EP1054		0,0	-
OG-1A/EP310		1,0	5,80E-11
OG-1B/EP280	17,5	2,0	6,03E-06
OG-1C/EP290		2,5	5,17E-04
OG-1D/EP282		3,0	4,47E-04
OG-1E/EP294		3,5	1,28E-04
EP1055		0,0	-
OG-1A/EP311		1,0	-
OG-1B/EP281	20,0	2,0	7,39E-06
OG-1C/EP291		2,5	2,91E-05
OG-1D/EP283		3,0	6,94E-05
OG-1E/EP295		3,5	1,73E-04

En las curvas obtenidas para las diferentes concentraciones de CFR1+CFR2 es posible distinguir como la conductividad depende claramente de la presencia de esas cargas y a su vez como varía en los regímenes que se dan para bajas y altas frecuencias. En Figura 171 se ve como en todos los casos está presente en las curvas una meseta, característica de la conductividad  $\sigma_{DC}$ , propio de un comportamiento conductor, y que es independiente de la frecuencia; y un punto de inflexión ( $\omega_c$ ) característico de  $\sigma_{AC}$ , que marca la transición de un régimen conductor a un régimen dieléctrico. De esta forma estos materiales cumplen con el modelo universal propuesto por Jonscher (Ecuación 22), con un exponente  $s < 1$  (Figura 174).

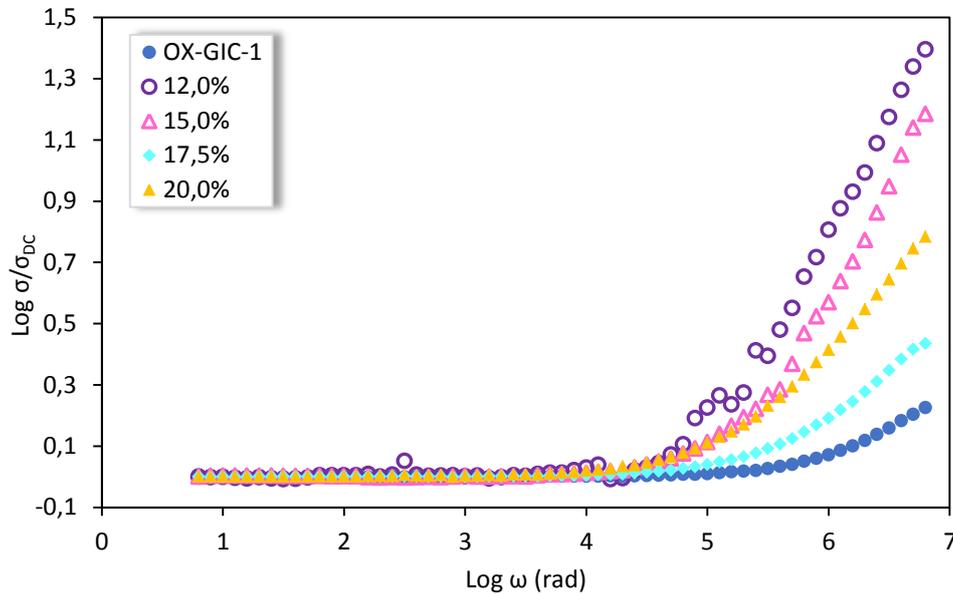


**Figura 171.** Representación gráfica de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos con CFR1+CFR2 y 2,5% de OX-GIC-1 frente a la frecuencia angular.

Dichos comportamientos también pueden observarse a través de las curvas normalizadas de la conductividad ( $\sigma/\sigma_0$ ) en función de la frecuencia  $\omega$  (Figura 172). En ellas se aprecia de manera más clara como el punto de inflexión está desplazado a frecuencias menores, si se compara con los nanocompuestos que solo contienen OX-GIC-1 (en la Figura 171 se indica con una flecha verde). Esto apunta a que la componente dieléctrica tiene una mayor influencia, y por tanto que los caminos de conducción o la red conductora del composite presentan impedimentos para que se den los procesos de conducción de los portadores de carga. Los causantes de dichos impedimentos son los CFRs y la formación de aglomerados de OX-GIC-1 en la matriz.

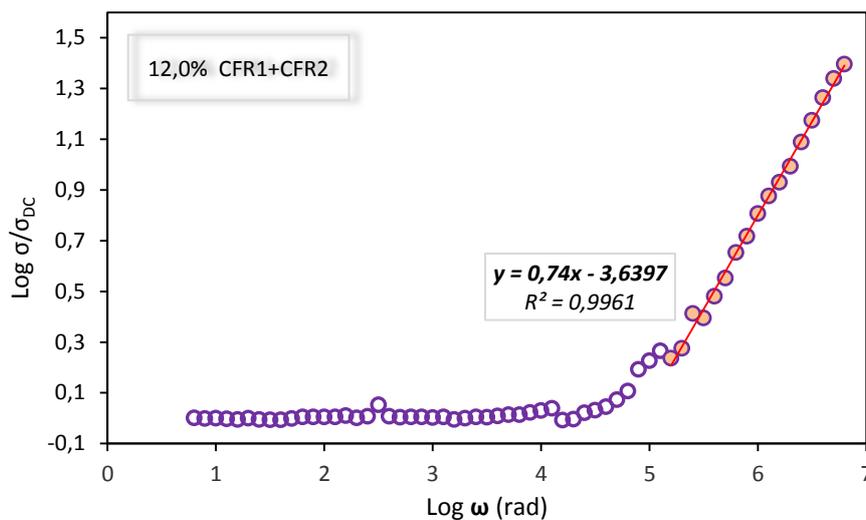
Con esto se evidencia el balance existente en los nanocompuestos entre dos mecanismos: los asociados a los procesos de conducción, que implican la presencia de caminos de conducción

por parte de los GRMs, y los relacionados con los fenómenos de aglomeración de las cargas, causantes de la aparición de núcleos donde prima la conducción electrónica e islas o regiones donde predomina el carácter aislante.

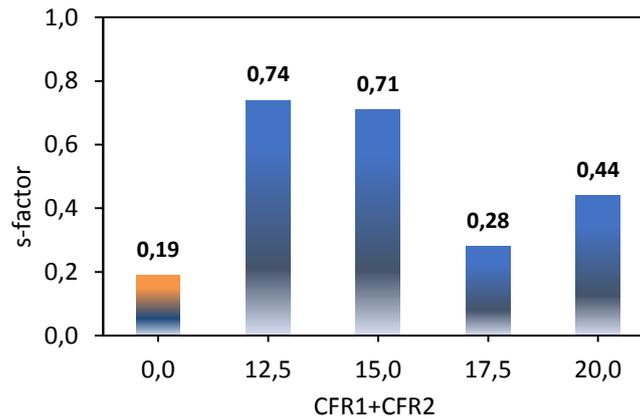


**Figura 172.** Representación gráfica de la conductividad eléctrica normalizada, respecto de  $\sigma_0$ , de los nanocomposites con CFR1+CFR2 y 2,5% de OX-GIC-1 frente a la frecuencia angular.

En las curvas representadas en Figura 172 la pendiente correspondiente al tramo situado a partir del punto de inflexión, el *factor s* en la ecuación de Jonscher, permite evaluar la magnitud del comportamiento aislante en el composite, de manera que se determinaron dichos valores como se muestra en Figura 173. En la Figura 174 se muestran todos los resultados.



**Figura 173.** Ejemplo, correspondiente los nanocomposites OG-1C/EP288, de la determinación del *factor S* a partir del ajuste lineal de un tramo de la curva  $\sigma / \sigma_{DC}$  vs.  $\omega$ .



**Figura 174.** Valores del *factor s* de los nanocomposites con CFR1+CFR2 y 2,5% de OX-GIC-1.

Mientras que para los nanocomposites que solo contienen OX-GIC-1 el valor de *s* es muy bajo (0,19) indicando un marcado carácter conductor, para los nanocomposites con CFR1+CFR2 *S* experimenta un crecimiento llegando a valores próximos a 1, lo que refleja lo mencionado antes, la influencia que tienen las cargas de CFR en el aumento del carácter dieléctrico de estos materiales. La variabilidad que presentan esos valores de *s* va a depender del grado de aglomeración que se dé y que significa, en cada caso concreto, impedimentos en la conducción en mayor o menor medida.

### Conductividad eléctrica y su dependencia de la temperatura

Se estudió la conductividad eléctrica de los nanocomposites con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1 analizando la dependencia de la misma con la temperatura durante un ciclo de calentamiento.

De acuerdo con la teoría de percolación<sup>15</sup> la conductividad eléctrica en matrices aislantes como las resinas epoxi (componente dieléctrica del sistema) aumenta cuando se produce un incremento de cargas conductoras. Si se asume que la conductividad está asociada a procesos de transporte de cargas (portadores) mediante saltos (*hopping*), lo que implica superar una barrera energética habitualmente debida a la existencia de una resistencia por contacto entre partículas conductoras, a escala macroscópica el transporte eléctrico se va a producir gracias a la existencia de dicha red de percolación, que conecta determinadas zonas dentro del material distribuidas aleatoriamente.

Como ya se comentó en el *Apartado 3.1.6* la Espectroscopia de Impedancia permite medir las propiedades dieléctricas de un material en función de la frecuencia, es decir, se puede

determinar la conductividad eléctrica a partir de la aplicación de una corriente alterna (AC) y de la detección de su correspondiente respuesta. Frente a ese campo aplicado, el medio que está siendo estudiado, puede reaccionar de diversas formas de acuerdo con una serie de mecanismos dieléctricos, que, de manera general, están basados en procesos de relajación y de resonancia.

Considerando los fenómenos de relajación, la energía de activación asociada a dichos procesos de relajación ( $E_a$ ) puede expresarse a partir de la ecuación de Arrhenius<sup>16</sup> como:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B \cdot T}\right)} \quad (23)$$

Donde  $\tau$  = tiempo de relajación, que depende de la temperatura (T) y que está relacionado con la frecuencia:  $f = 1/\tau$ ,  $k_B$ =constante de Boltzman y  $\tau_0$ =valor al que tiende el tiempo de relajación a temperaturas muy altas. Existe por lo tanto una dependencia entre los fenómenos de relajación dieléctrica y la temperatura.

La medida de la dependencia de la conductividad con la temperatura juega un papel importante en la determinación de los mecanismos de transporte de carga<sup>17</sup>. Para valores de temperatura situados por encima del valor de temperatura ambiente el comportamiento de la conductividad con la temperatura ( $\sigma$  vs. T) puede explicarse, como se ha mencionado inicialmente, en términos del mecanismo de *Nearest Neighbor Hopping* (NNH), el cual obedece la ecuación de Arrhenius y que se da cuando el portador de carga salta a un sitio de mayor energía, siendo el producto  $k_B \cdot T$  mayor a la escala de energía de los sitios. Generalmente el sitio hacia el que se realiza el salto es un sitio cercano (vecino). De esta forma la ecuación de Arrhenius va a permitir el cálculo de la energía asociada a la movilidad de los electrones/saltos y el análisis de como esa movilidad se ve influenciada por la temperatura.

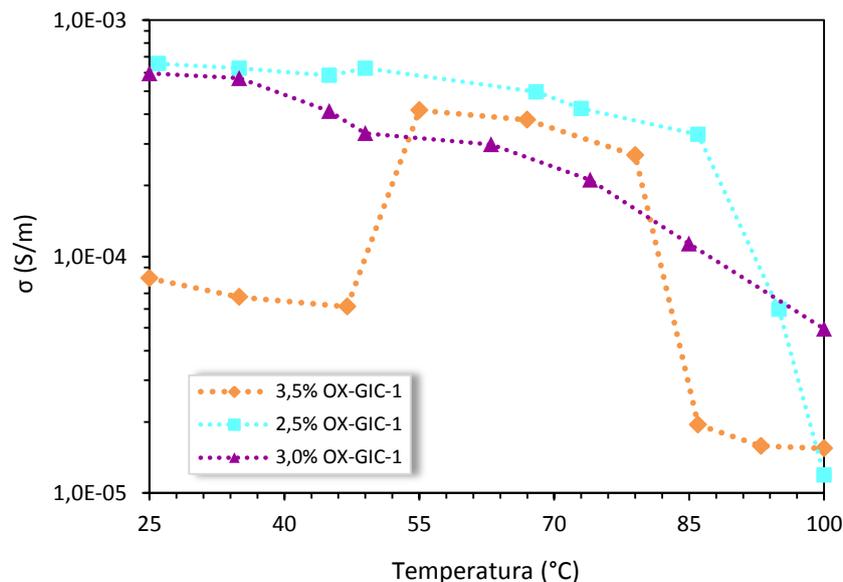
Para llevar a cabo el estudio de la influencia de la temperatura en la movilidad de los portadores de carga para los nanocomposites con CFRs y OX-GIC-1 se determinaron los valores de conductividad, a partir de medidas de impedancia, considerando unos ciclos únicos de calentamiento para cada muestra en un rango de temperatura desde 25 °C (temperatura ambiente) hasta 100 °C. Para ello cada una de las muestras se sometió a un calentamiento mediante una estufa *PSelecta 20000208* y, con unos electrodos conectados a las mismas, se realizaron las correspondientes medidas con *AUTOLAB PGSTAT302N*, para unos intervalos de temperatura de 5-10 °C.

Para este estudio se escogieron las formulaciones con 17,5% de CFR1+CFR2 (V0 en el ensayo UL94 V) y unos contenidos en OX-GIC-1 de 2,5%; 3% y 3,5%. Los valores de conductividad eléctrica calculados para cada temperatura se muestran en Tabla 36:

**Tabla 36.** Valores de conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) en función de la temperatura para nanocomposites con OX-GIC-1 y 17,5% CFR1+CFR2.

OG-1C/EP290		OG-1D/EP282		OG-1E/EP294	
T (°C)	$\sigma$ (S/m)	T (°C)	$\sigma$ (S/m)	T (°C)	$\sigma$ (S/m)
25	8,10E-05	25	5,95E-04	25	6,55E-04
35	6,74E-05	35	5,68E-04	35	6,26E-04
45	6,15E-05	45	4,12E-04	47	5,84E-04
49	4,16E-04	49	3,32E-04	55	6,26E-04
68	3,79E-04	63	2,98E-04	67	4,97E-04
73	2,68E-04	74	2,11E-04	79	4,23E-04
86	1,94E-05	85	1,13E-04	86	3,28E-04
95	1,58E-05	100	4,95E-05	93	5,97E-05
100	1,54E-05			100	1,19E-05

Para ver los cambios que se producen en la conductividad como consecuencia del aumento de temperatura se ha representado  $\sigma$  (S/m) frente a T (°C) para cada uno de los nanocomposites estudiados (Figura 175):



**Figura 175.** Representación de la conductividad eléctrica frente a la temperatura en nanocomposites con 17,5% CFR1+CFR2 y OX-GIC-1.

En función de su comportamiento podrían agruparse por un lado los composites que contienen un 2,5 % y un 3% de OX-GIC-1 y por otro los de concentración 3,5%.

Para los dos primeros casos puede verse como la conductividad disminuye a medida que aumenta la temperatura. En el caso del 2,5% el descenso es progresivo pero menos acusado, hasta los 86°C, momento en el que la disminución es mayor. Para el 3% la tendencia decreciente es más constante a lo largo de todo el rango de temperaturas.

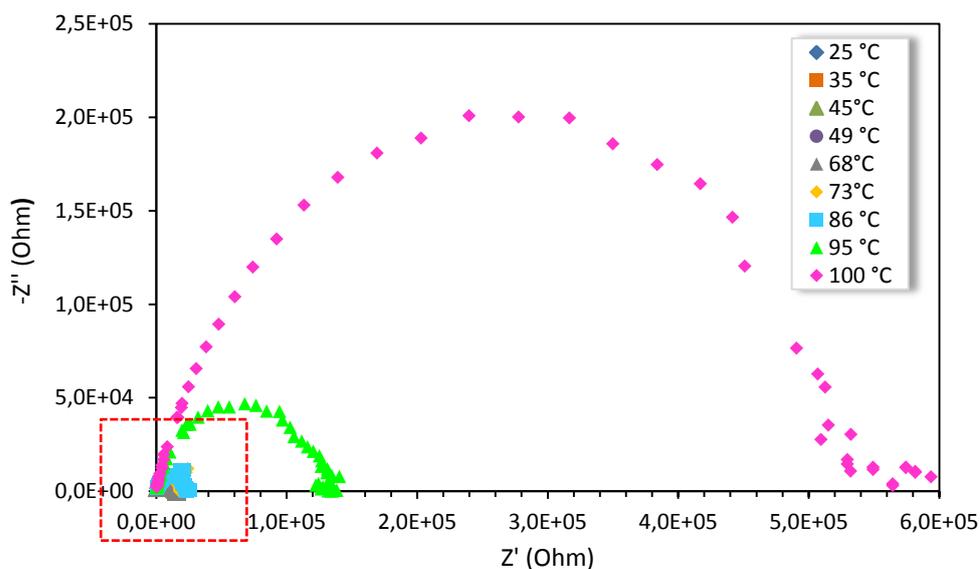
Estos descensos en la conductividad indican la naturaleza conductora de las partículas de OX-GIC-1 y que la conducción tiene lugar entre dichas partículas. La razón por la que se produce una disminución en la conductividad con la temperatura podría encontrarse en que está teniendo lugar un aumento en el espacio de las redes conductoras (camino de conducción), debido a la expansión térmica de la matriz epoxi<sup>18,19</sup> y/o que para valores cercanos al valor de  $T_g$  de la resina epoxi el volumen libre aumenta más rápidamente, permitiendo una mayor movilidad de las cadenas poliméricas. Esto ocasiona un aumento en el espaciado entre los sitios conductores haciendo que la movilidad de los portadores de carga sea peor, lo que se traduce en una disminución de la conductividad eléctrica<sup>20</sup>.

En el caso de la concentración más alta de OX-GIC-1 (3,5%) el comportamiento del nanocomposite ante el aumento de temperatura no presenta ninguna tendencia, habiendo una zona en la que la conductividad eléctrica aumenta y después disminuye. Probablemente esto se debe a que tienen lugar tanto procesos de aumento de la movilidad de las cadenas

poliméricas (descenso en la conductividad) como aumentos en la movilidad de los electrones. Otra razón pueden ser que como consecuencia del aumento de temperatura, para valores próximos (o superiores) a  $T_g$ , la matriz presenta mayor elasticidad, lo que favorece la migración de las partículas de OX-GIC-1, previamente confinadas en ciertas regiones menos reticuladas del composite, hacia otras nuevas regiones, poco reticuladas, surgidas por la expansión térmica de la matriz<sup>19</sup>. Esto favorece la aparición de aglomeraciones de OX-GIC-1 las cuales que forman redes conductoras adicionales que suponen un aumento de la conductividad, ya que, además, cuando se tiene una concentración más alta de cargas conductoras la resistencia por contacto, que define la resistencia interfacial de las partículas conductoras en la matriz, es dominante frente a la resistencia *tunneling*<sup>21</sup>. Al continuar el aumento de temperatura este fenómeno comienza a ser menos predominante, debido a que la expansión térmica de la matriz es mucho más acusado, de forma que alcanzada una temperatura de 79°C este comportamiento desaparece y la conductividad eléctrica decae de nuevo, siguiendo una tendencia similar a los otros composites.

Estos cambios en la conductividad con el aumento de la temperatura pueden apreciarse también a través la representación de las curvas de impedancia para cada uno de los nanocomposites (Figura 176 - Figura 180):

Para los nanocomposites OG-1C/EP290, con 2,5% OX-GIC-1 (Figura 176) se aprecia el aumento progresivo en la resistencia (mayor radio en las curvas) a medida que aumenta la temperatura.



**Figura 176.** Espectros de EIS (representación de Nyquist) para las medidas de impedancia a diferentes temperaturas de los nanocomposites OG-1C/EP290 (2,5% OX-GIC-1).

En una imagen ampliada de la región indicada en la Figura 176 se puede ver, a través de la forma de las curvas, la dispersión de los valores de impedancia y como ésta es más acusada para temperaturas por encima de 73 °C.

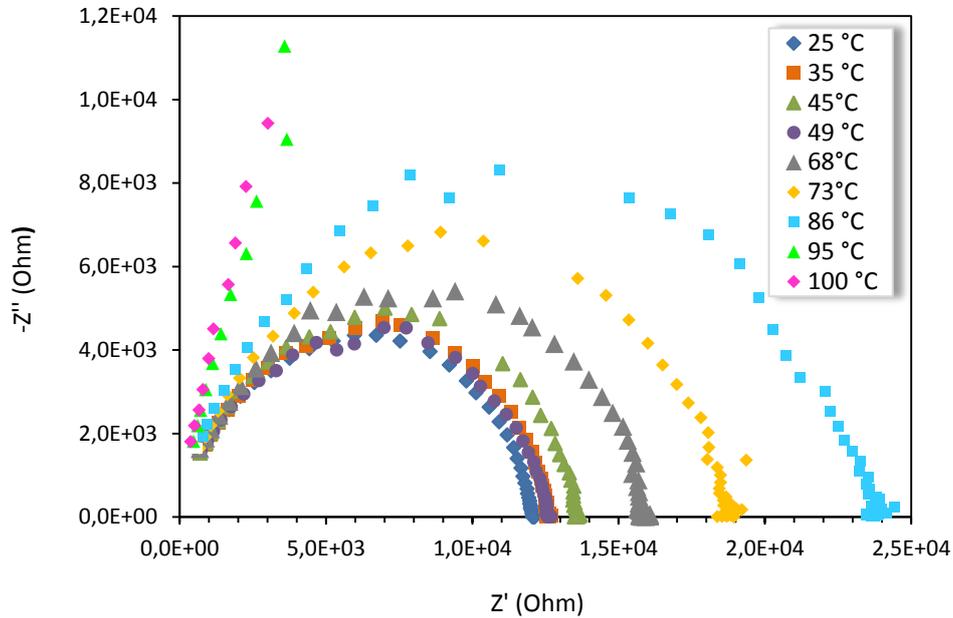


Figura 177. Imagen ampliada de la región indicada en la Figura 176 .

En las curvas de impedancia para los nanocomposites OG-1D/EP282 con un 3% OX-GIC-1 (Figura 178) se da un aumento progresivo de los valores de resistencia de una forma más o menos regular a lo largo de todo el rango de temperaturas.

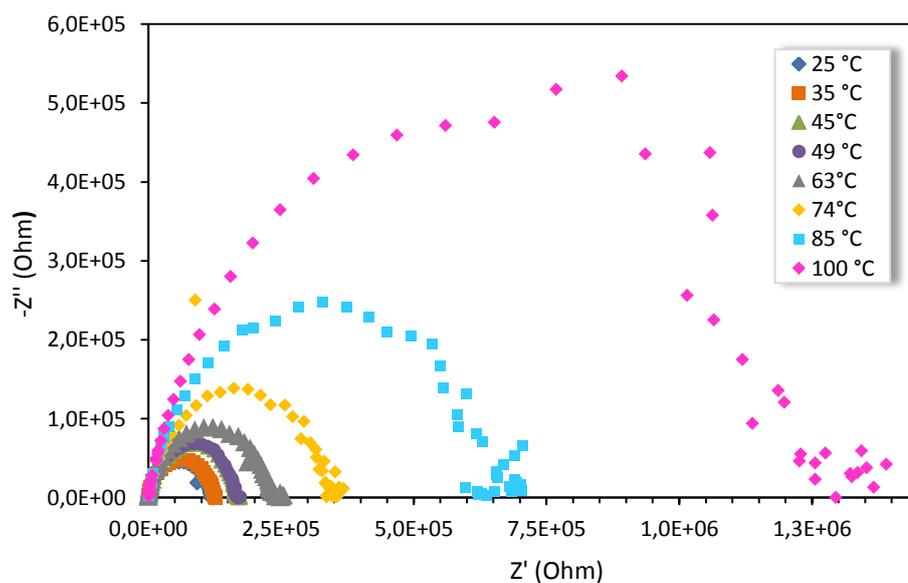
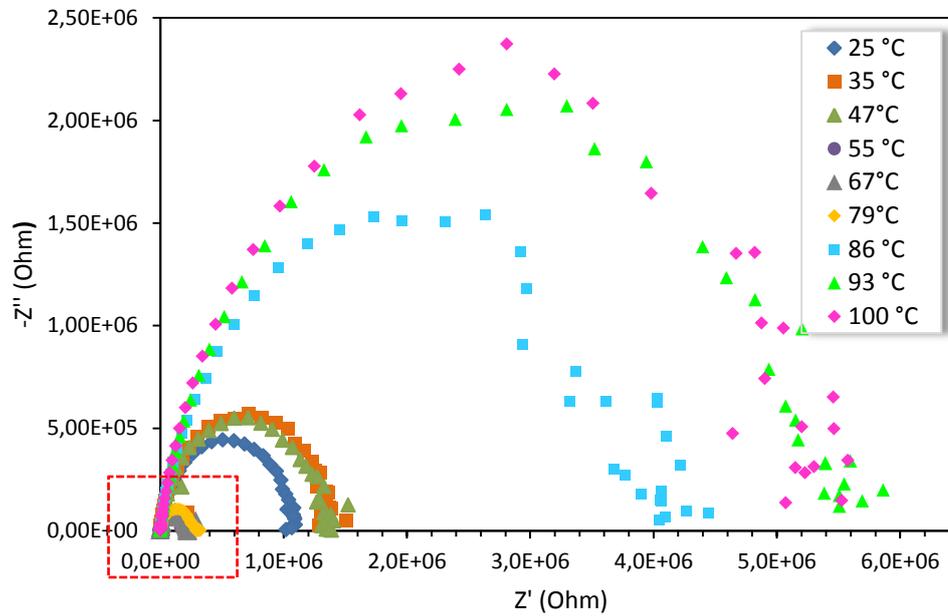


Figura 178. Espectros de EIS (representación de Nyquist) para las medidas de impedancia a diferentes temperaturas de los nanocomposites OG-1D/EP282 (3% OX-GIC-1):

Para los nanocomposites con 3,5% OX-GIC-1 (Figura 179) se aprecia un cambio en la progresión de las medidas de impedancia con la temperatura.



**Figura 179.** Espectros de EIS (representación de Nyquist) para las medidas de impedancia a diferentes temperaturas de los nanocomposites OG-1E/EP294 (3,5% OX-GIC-1).

De una manera más clara se puede observar, a través de la imagen ampliada de la zona señalizada (Figura 180) como a partir de  $T= 47\text{ °C}$  las curvas para el intervalo de temperatura 55-79 °C presentan menor impedancia, lo que implica unos valores mayores de conductividad eléctrica para esas temperaturas.

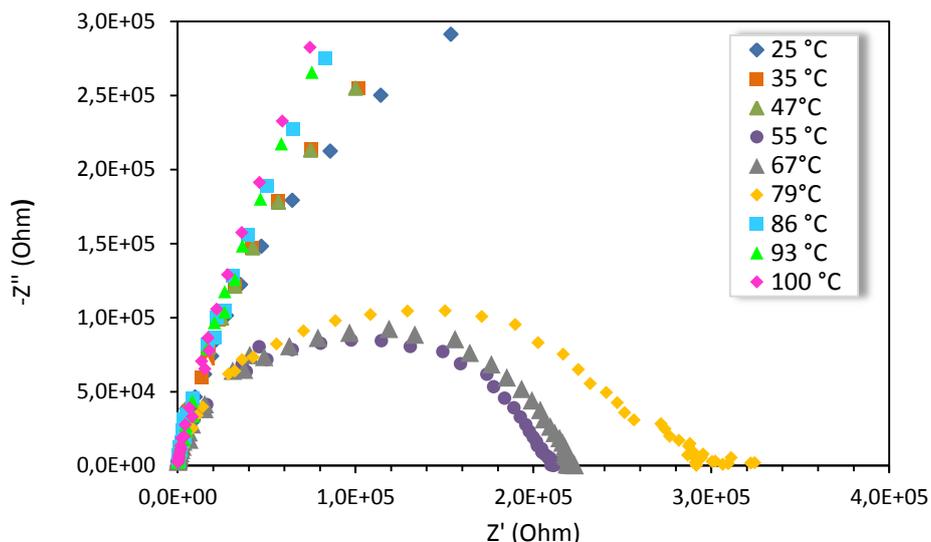


Figura 180. Imagen ampliada de la región indicada en Figura 179.

Para el estudio de la energía asociada al *hopping* electrónico con el aumento de temperatura, (influencia de la temperatura en la movilidad de los portadores de carga) se consideraron, para cada una de las temperaturas medidas, los valores de frecuencia donde la parte imaginaria de la impedancia ( $-Z''$ ) toma un valor máximo. Estos valores se pueden determinar a partir de los diagramas de Nyquist, antes representados, o bien a través de las curvas de frecuencia ( $f$ ) vs. la parte imaginaria de  $Z$  ( $-Z''$ ), como se muestra en el ejemplo (Figura 181) para los nanocomposites OG-1C/EP290:

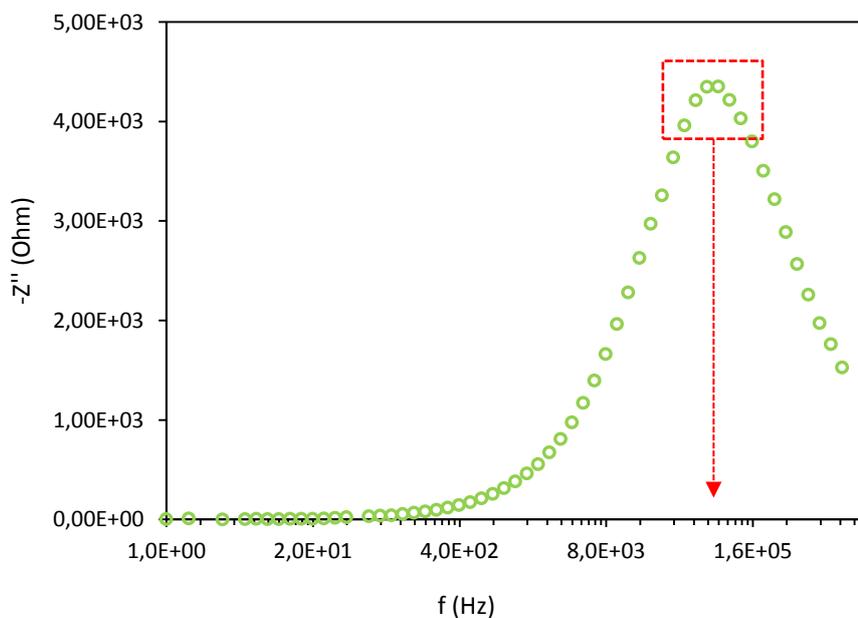


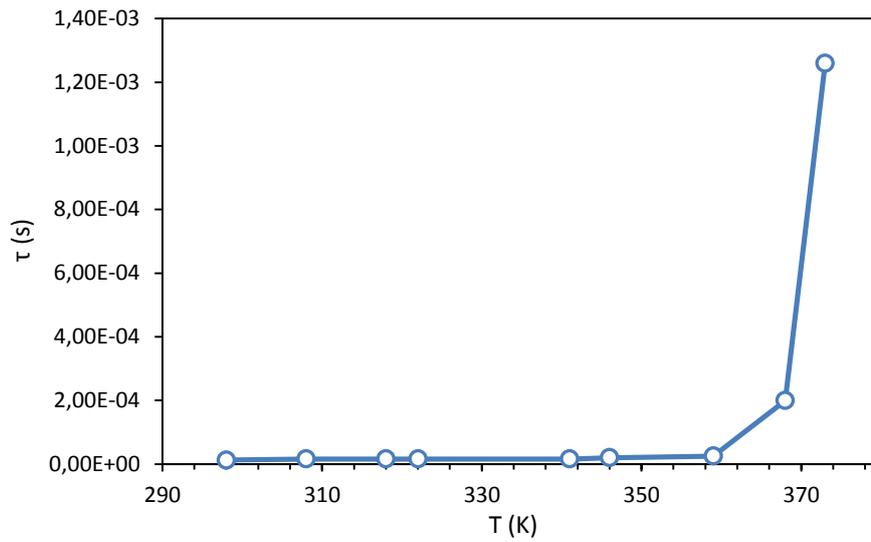
Figura 181. Representación de  $f$  (Hz) vs.  $-Z''$  (Ohm) correspondiente a los nanocomposites OG-1C/EP290, con un 2,5% de OX-GIC-1 y a una  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Estas determinaciones se realizaron para cada una de las muestras de los nanocomposites y para cada valor de temperatura considerado. Los datos se recogen en la Tabla 37, Tabla 38 y Tabla 39.

**Tabla 37.** Valores obtenidos para el estudio del *hopping* electrónico en nanocomposites con 17,5% CFR1+CFR2 y 2,5% OX-GIC-1.

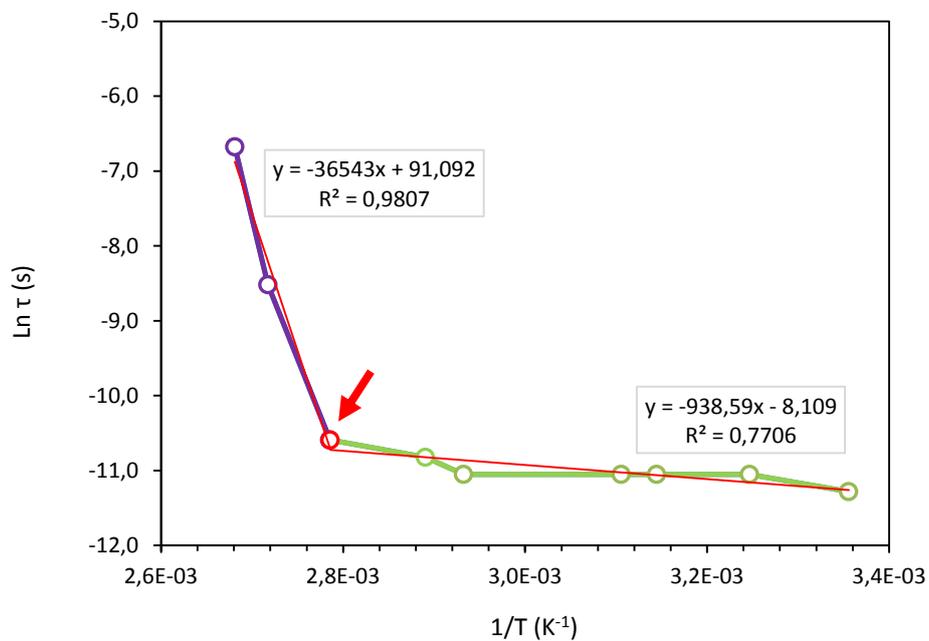
T (K)	f (Hz)	$\tau$ (s)	1/T (K)	Ln $\tau$ (s)
298	7,94E+04	1,26E-05	3,36E-03	-11,3
308	6,31E+04	1,58E-05	3,25E-03	-11,1
318	6,31E+04	1,58E-05	3,14E-03	-11,1
322	6,31E+04	1,58E-05	3,11E-03	-11,1
341	6,31E+04	1,58E-05	2,93E-03	-11,1
346	5,01E+04	2,00E-05	2,89E-03	-10,8
359	3,98E+04	2,51E-05	2,79E-03	-10,6
368	5,01E+03	2,00E-04	2,72E-03	-8,52
373	7,94E+02	1,26E-03	2,68E-03	-6,68

Para los nanocomposites con un 2,5% de OX-GIC-1 (Figura 182) puede verse como la movilidad de los portadores, superado el valor de la temperatura ambiente, desciende ligeramente, para luego mantenerse en unos valores altos (tiempos de relajación pequeños) hasta los 86°C (359 K) temperatura a partir de la cual el número de saltos que se producen por segundo disminuye, es decir disminuye la movilidad. Esto se debe a que las cadenas poliméricas, como consecuencia de la expansión térmica, ven menos impedido su movimiento lo que genera a su vez impedimentos en el movimiento de los electrones y con ello un descenso en la conductividad.



**Figura 182.** Representación del tiempo de relajación  $\tau$  vs. temperatura T para nanocomposites OG-1C/EP290 (17,5% CFR1+CFR2 y 2,5% OX-GIC-1).

Considerando la Ecuación (23), a partir de la representación logarítmica de  $\tau$  frente a  $T^{-1}$  se pueden determinar los valores de  $E_a$  asociada a los casos antes comentados:



**Figura 183.** Representación de  $\ln \tau$  vs.  $T$  para nanocomposites OG-1C/EP290 (17,5% CFR1+CFR2 y 2,5% OX-GIC-1).

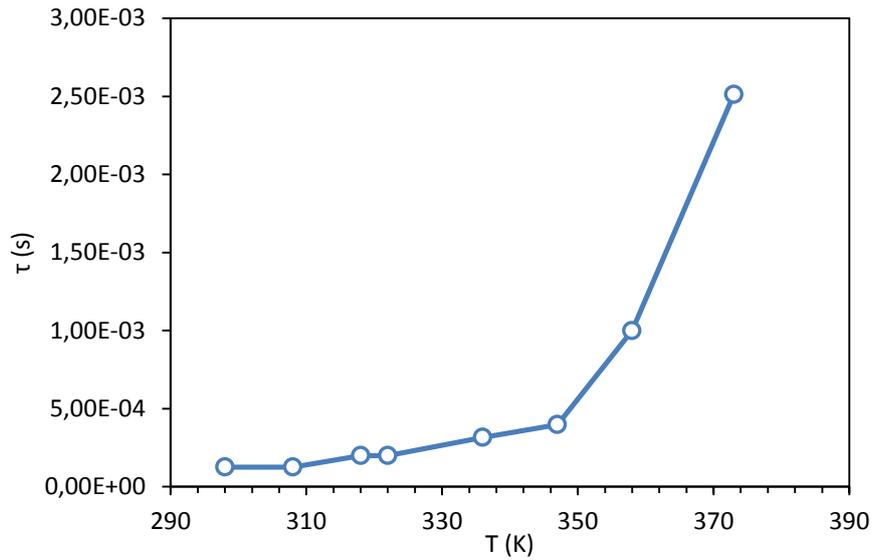
Puede observarse el valor de temperatura en el que se produce una transición en el comportamiento del composite, 86 °C (flecha roja). Este valor podría interpretarse o asociarse con el valor de  $T_g$ , pero como ya se vio en el *Capítulo 4* para los nanocomposites con OX-GIC-1 dicho valor se situaría en  $T \approx 48$  °C (valor inferior al determinado para la propia resina epoxi cuya  $T_g = 53$  °C).

Con los datos obtenidos del ajuste lineal de ambos tramos de la curva, para las temperaturas más altas, situadas por encima de 359 K el valor de  $Ea_1 = 3,15$  eV/K, mientras que para el otro rango de temperaturas el valor de  $Ea_2 = 0,08$  eV/K. El valor de  $Ea_1 > Ea_2$  indica como en el primer caso la influencia de la temperatura es mucho mayor, es decir, la movilidad electrónica es un proceso que está térmicamente activado.

En los nanocomposites con 3 % de OX-GIC-1 (Tabla 38) se observa como la frecuencia de salto, la movilidad de los portadores, es un orden de magnitud menor en todo el rango de temperaturas comparado con el caso anterior, lo que indica una gran influencia de la temperatura en la movilidad electrónica en estos materiales donde los electrones resultan más impedidos. También se puede ver un comportamiento menos variable a medida que aumenta la temperatura (Figura 184).

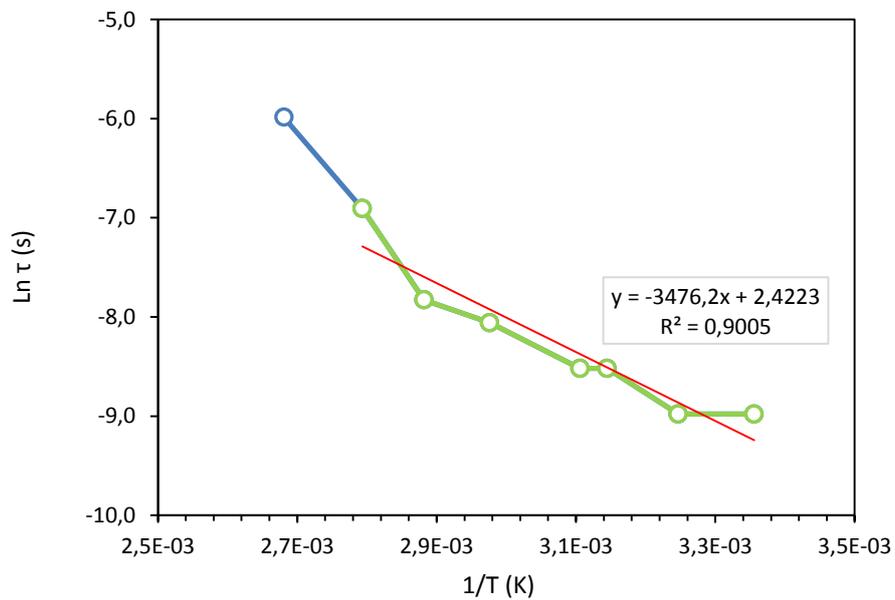
**Tabla 38.** Valores obtenidos para el estudio del *hopping* electrónico en nanocomposites con 17,5% CFR1+CFR2 y 3,0% OX-GIC-1.

T (K)	f (Hz)	$\tau$ (s)	1/T (K)	Ln $\tau$ (s)
298	7,94E+03	1,26E-04	3,36E-03	-8,98
308	7,94E+03	1,26E-04	3,25E-03	-8,98
318	5,01E+03	2,00E-04	3,14E-03	-8,52
322	5,01E+03	2,00E-04	3,11E-03	-8,52
336	3,16E+03	3,16E-04	2,98E-03	-8,06
347	2,51E+03	3,98E-04	2,88E-03	-7,83
358	1,00E+03	1,00E-03	2,79E-03	-6,91
373	3,98E+02	2,51E-03	2,68E-03	-5,99



**Figura 184.** Representación del tiempo de relajación  $\tau$  vs. temperatura  $T$  para nanocomposites OG-1C/EP282 (17,5% CFR1+CFR2 y 3,0% OX-GIC-1).

En este caso no se ve un cambio de tendencia a una determinada temperatura por lo que se puede realizar un único ajuste. El valor calculado de  $E_a = 0,30 \text{ eV/K}$ , un valor bajo que indica que el proceso de movilidad electrónico no está térmicamente activado.

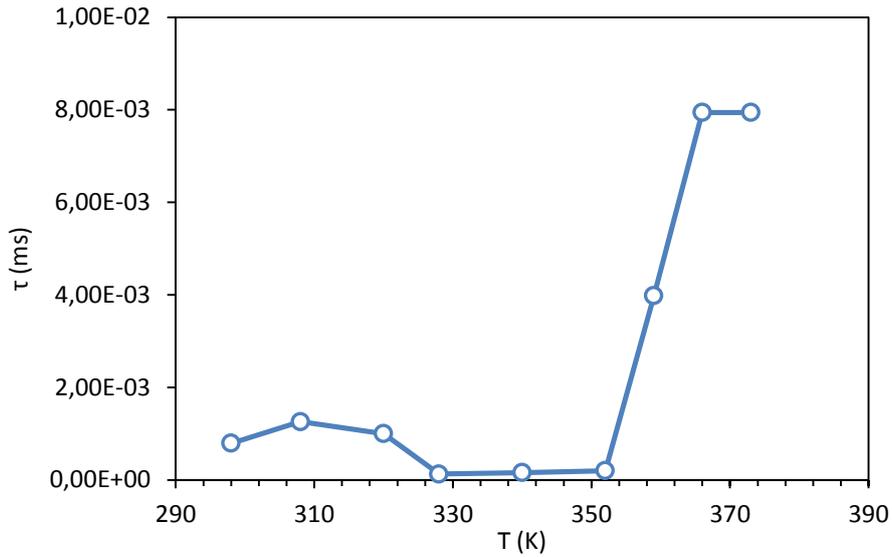


**Figura 185.** Representación de  $\text{Ln } \tau$  vs.  $T$  para nanocomposites OG-1C/EP282 (17,5% CFR1+CFR2 y 3,0% OX-GIC-1).

Para los nanocomposites con 3,5 % de OX-GIC-1 (Tabla 39 y Figura 186) se observa un comportamiento irregular en función de la temperatura, con aumentos y descensos en la frecuencia de salto para las temperaturas próximas a 79 °C, seguidos de una situación de una acusada disminución en la movilidad a mayor temperatura. Este comportamiento tan irregular puede deberse a que, como se ha comentado antes, pueden estar formándose agregados, debido al aumento en la concentración de las cargas, algo en lo que también ha podido influir la alta concentración de CFRs, que, a diferencia de los otros casos, ha podido dificultar el movimiento de las cargas. A todo esto hay que añadir el efecto de la temperatura sobre el movimiento de las cadenas poliméricas en la matriz, que suma impedimentos al desplazamiento de los portadores.

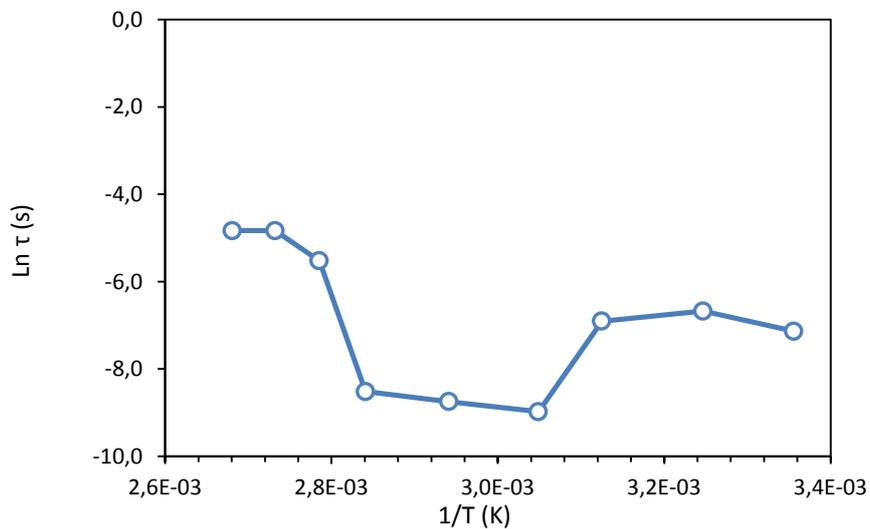
**Tabla 39.** Valores obtenidos para el estudio del *hopping* electrónico en nanocomposites con 17,5% CFR1+CFR2 y 3,5% OX-GIC-1.

T (K)	f (Hz)	$\tau$ (s)	1/T (K)	Ln $\tau$ (s)
298	1,26E+03	7,94E-04	3,36E-03	-7,14
308	7,94E+02	1,26E-03	3,25E-03	-6,68
320	1,00E+03	1,00E-03	3,13E-03	-6,91
328	7,94E+03	1,26E-04	3,05E-03	-8,98
340	6,31E+03	1,58E-04	2,94E-03	-8,75
352	5,01E+03	2,00E-04	2,84E-03	-8,52
359	2,51E+02	3,98E-03	2,79E-03	-5,53
366	1,26E+02	7,94E-03	2,73E-03	-4,84
373	1,26E+02	7,94E-03	2,68E-03	-4,84



**Figura 186.** Representación del tiempo de relajación  $\tau$  vs. temperatura T para nanocomposites OG-1C/EP294 (17,5% CFR1+CFR2 y 3,5% OX-GIC-1).

Como se ha hecho antes se han representado los valores de  $\ln \tau$  vs.  $T^{-1}$  (Figura 187) aunque en este caso la irregularidad de los datos obtenidos no ha hecho posible un ajuste según la ecuación de Arrhenius para determinar  $E_a$ .



**Figura 187.** Representación de  $\ln \tau$  vs.  $T$  para nanocomposites OG-1C/EP294 (17,5% CFR1+CFR2 y 3,5% OX-GIC-1).

### 5.2.3.2. Nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y RGO-1

#### **Inflamabilidad: Test UL94 V**

Los resultados obtenidos del ensayo de inflamabilidad (Tabla 40) muestran como, al igual que lo que ocurrió con los nanocomposites epoxi que solo contenían RGO-1, la presencia de los CFRs junto con RGO-1 no dio lugar a materiales con capacidad de *retardancia* al fuego.

Para ninguna de las muestras fue posible alcanzar la auto-extinción, dándose una combustión rápida tras la exposición a la llama. Las características observadas, propias de este comportamiento, implicaron la deformación de las muestras debido al reblandecimiento térmico del polímero, el continuo desprendimiento de humo y la formación de un *char* no compacto y de aspecto esponjoso.

La explicación de este comportamiento se encuentra en la naturaleza de las cargas de RGO-1. El óxido de grafeno reducido RGO-1, aunque posee un elevado grado de reducción, contiene grupos oxigenados, como así lo demostraron sus caracterizaciones mediante FTIR o TGA, y dichos grupos, aunque en baja concentración, podrían haber actuado como acelerantes de la combustión del polímero.

**Tabla 40.** Resultados del ensayo UL94 V para nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y RGO-1.

Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)	$t_1 + t_2$ (s) <sup>a</sup>	Clasificación UL94 V
	CFR1+CFR2	RGO-1		
EP	0,0	0,0	>250	No clasifica
RGO-1A/EP		1,25	>250	No clasifica
RGO-1B/EP	0,0	1,50	>250	No clasifica
RGO-1C/EP		1,75	>250	No clasifica
EP1052		0,00	5	V0
RGO-1A/EP256	12,0	1,25	>250	No clasifica
RGO-1B/EP249		1,50	>250	No clasifica
RGO-1C/EP251		1,75	>250	No clasifica
EP222		0,00	4	V0
RGO-1A/EP245	15,0	1,25	>250	No clasifica
RGO-1B/EP254		1,50	>250	No clasifica
RGO-1C/EP255		1,75	>250	No clasifica

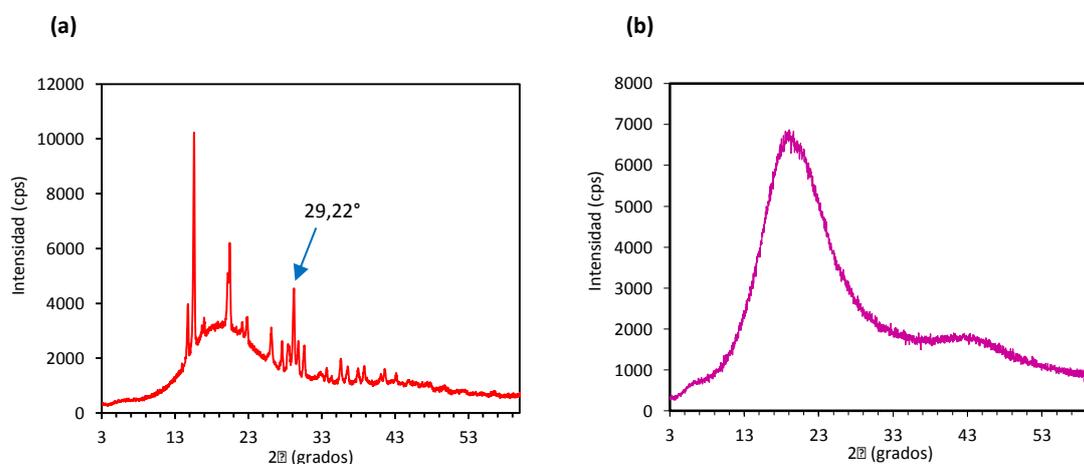
<sup>a</sup> Tiempo total necesario para extinguir 5 probetas (10 aplicaciones de llama).

En la búsqueda de mejoras en la respuesta ante el fuego y de la multifuncionalidad para estos nanocomposites se aumentaron las concentraciones de CFRs, algo que se intentó sin éxito porque debido a la baja densidad aparente del RGO-1 las dispersiones presentaron una elevada viscosidad y en los composites obtenidos se daba una gran acumulación de aglomerados y defectos que tuvieron como resultado en un deterioro en las propiedades del material.

### Análisis de difracción de rayos X

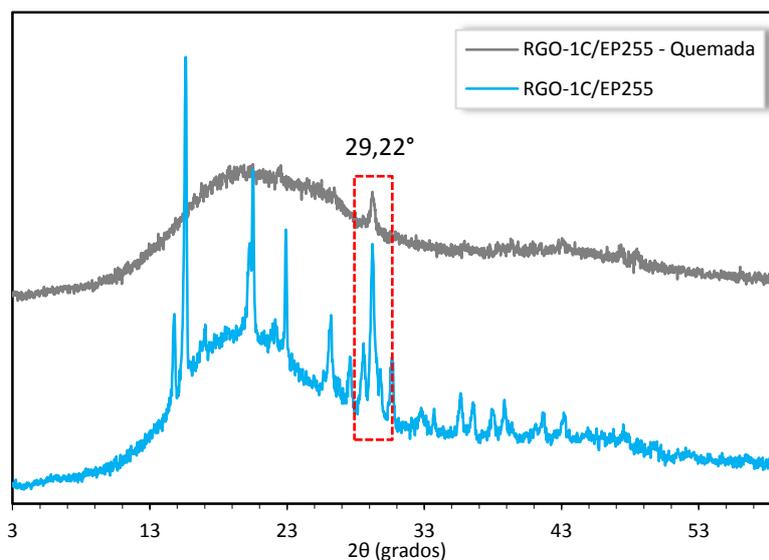
Estos nanocomposites fueron caracterizados mediante difracción de rayos X con la idea de conocer mejor su comportamiento ante el fuego y las razones de sus malos resultados durante los ensayos de inflamabilidad. Para ello se utilizaron las muestras con el mayor contenido en CFRs (15%) y una concentración de RGO-1 del 1,75%.

En la Figura 188 se pueden ver los espectros de difracción con las señales obtenidas para los diferentes compuestos incorporados en la resina:



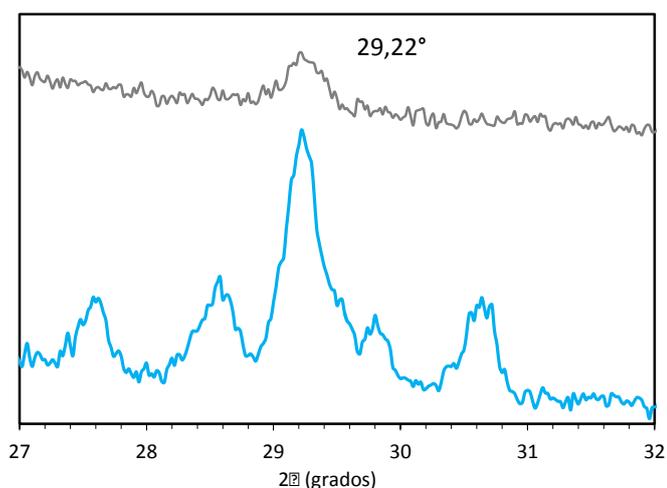
**Figura 188.** Representación de los espectros de difracción de la resina epoxi con CFR1+CFR2 (a) y de la resina epoxi con RGO-1 (b).

Se obtuvieron los espectros de difracción antes y después de la realización del ensayo UL94 V de las muestras de los nanocomposites RGO-1C/EP255 con 15% (CFR1+CFR2) + 1,75% RGO-1 (Figura 189):



**Figura 189.** Espectros de difracción de los nanocomposites RGO-1C/EP255, antes (azul) y después (gris) de la realización del ensayo de inflamabilidad UL 94 V.

Puede observarse como alguna de las señales correspondientes a los CFRs pueden verse en el espectro correspondiente a la probeta quemada, lo que indica que durante el proceso de combustión que sufrió la probeta los CFRs no experimentaron una descomposición completa, lo que, a pesar de los malos resultados para estos composites, apunta a que son compuestos bastante estables para ser utilizados como *retardantes* de llama. En una imagen ampliada se puede ver mejor la señal correspondiente a  $2\theta = 29,22^\circ$  (Figura 190).



**Figura 190.** Imagen ampliada de la región indicada en Figura 189.

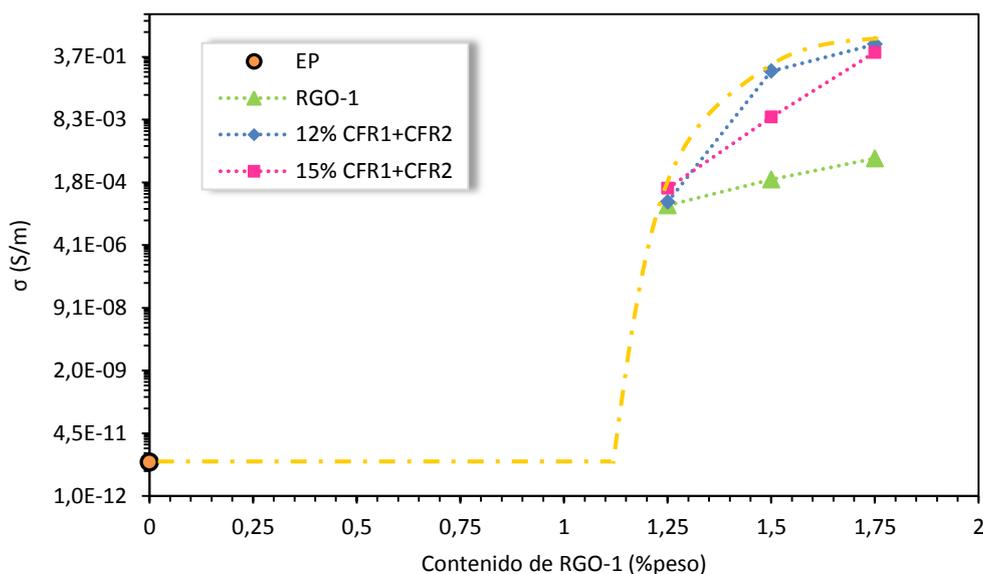
### Conductividad eléctrica

Se determinaron los valores de conductividad mediante EIS y se analizó la respuesta de los nanocomposites con CFR1+CFR2 y RGO-1, comparando los resultados con los obtenidos en las referencias que solo contienen RGO-1 (Figura 191 y Tabla 41).

Se ve como las composiciones con CFR1+CFR2 al 12% y 15% mejoran el comportamiento conductor de los nanocomposites, obteniéndose valores de conductividad, en todos los casos, por encima de los materiales de referencia. Este comportamiento se mantiene con el aumento en la concentración de RGO-1, haciendo que las muestras con un 1,75% y 12% de CFR2+CFR2 alcancen un máximo de 0,8 S/m, un valor muy elevado y que abre un nuevo campo de aplicación para estos composites.

Respecto de un régimen de material aislante, las concentraciones de RGO-1 situadas por encima del 1% mostraron unos nanocomposites cuya conductividad era del orden de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  S/m, de manera que se podría estimar el umbral de percolación (Figura 191, línea naranja discontinua) próximo a unos valores de concentración de 1,125% de OX-GIC.

Con estos resultados se demuestra la sinergia alcanzada entre estas cargas de CFRs y las partículas de RGO-1 para la mejora en los procesos de conducción eléctrica de los nanocomposites.



**Figura 191.** Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica volumétrica de EP y de los nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y RGO-1.

**Tabla 41.** Conductividad eléctrica de EP y de los nanocomposites epoxi con CFR1+CFR2 y RGO-1.

Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)	Conductividad Eléctrica (S/m)
	CFR1+CFR2	RGO-1	
EP	0,0	0,0	7,75E-12
RGO-1A/EP		1,25	4,54E-05
RGO-1B/EP	0,0	1,50	2,18E-04
RGO-1C/EP		1,75	7,85E-04
EP1052		0,00	-
RGO-1A/EP256	12,0	1,25	5,54E-05
RGO-1B/EP249		1,50	1,57E-01
RGO-1C/EP251		1,75	8,01E-01
EP222		0,00	-
RGO-1A/EP245	15,0	1,25	1,28E-04
RGO-1B/EP254		1,50	9,66E-03
RGO-1C/EP255		1,75	4,86E-01

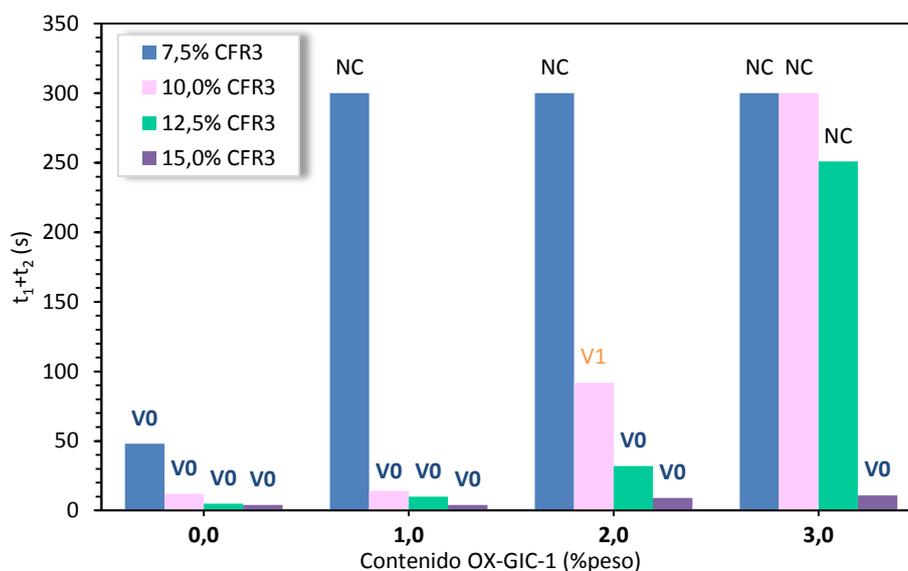
### 5.2.3.3. Nanocomposites epoxi con CFR3 y OX-GIC-1

#### Inflamabilidad: Test UL94 V

Los resultados del ensayo de resistencia a la llama (Tabla 42 y Figura 192) muestran un comportamiento regular de los nanocomposites, cuya tendencia es similar a lo ya observado para los nanocomposites con CFR1+CFR2 y OX-GIC-1. Se pueden ver conjuntamente dos efectos, al incrementar la presencia de CFR3 los valores de  $t_1+t_2$  van experimentando una disminución progresiva y al aumentar la concentración de OX-GIC-1 disminuye la resistencia al fuego del nanocomposite. Este último efecto es mucho más acusado para concentraciones bajas de CFR3.

Por comparación con los nanocomposites con CFR1+CFR2, teniendo en cuenta los fenómenos asociados a los procesos de auto-extinción (V0, V1) y a los de combustión continua (categoría NC) en ambos casos se puede afirmar que el comportamiento es similar. Por otro lado,

atendiendo a la clasificación alcanzada en el ensayo, si se tiene en cuenta las concentraciones con un 12,5% de CFR3 con ellas se pueden lograr unos resultados similares a lo obtenido en los composites con CFR1+CFR2, y para un 15% la respuesta de los que contienen CFR3 es algo mayor, cuando las concentraciones de OX-GIC-1 son menores del 3%.



**Figura 192.** Resultados de los ensayos UL94 V para los nanocomposites de resina epoxi con OX-GIC-1 y CFR3.

Estos datos muestran la potencialidad como *retardantes* de llama de ambas formulaciones, quedando por confirmar los valores de OX-GIC-1 que, a partir de los resultados de conductividad eléctrica y térmica, definirán la multifuncionalidad y con ello qué composites cumplen con los requisitos demandados.

En principio no se aprecian comportamientos irregulares para las concentraciones más elevadas de carga, lo que da idea de la baja presencia de aglomeraciones de CFR3, algo que se comprobará con SEM-EDX.

**Tabla 42.** Resultados del ensayo UL94 V para nanocomposites epoxi con CFR3 y OX-GIC-1.

Código de la formulación	Contenido de CFR	Contenido de GRM	$t_1 + t_2$ (s) <sup>a</sup>
	(% peso)	(% peso)	
	CFR3	OX-GIC-1	
EP	0,0	0,0	>250
OX-GIC-1A/EP		1,0	>250
OX-GIC-1B/EP	0,0	2,0	>250
OX-GIC-1D/EP		3,0	>250
EP316		0,0	48
OG-1A/EP319	7,5	1,0	300
OG-1B/EP322		2,0	300
OG-1D/EP361		3,0	300
EP327		0,0	12
OG-1A/EP328	10,0	1,0	14
OG-1B/EP329		2,0	92
OG-1D/EP330		3,0	300
EP317		0,0	5
OG-1A/EP320	12,5	1,0	10
OG-1B/EP323		2,0	32
OG-1D/EP325		3,0	251
EP318		0,0	4
OG-1A/EP321	15,0	1,0	4
OG-1B/EP324		2,0	9
OG-1D/EP326		3,0	11

<sup>a</sup> Tiempo total necesario para extinguir 5 probetas (10 aplicaciones de llama)

### Caracterización estructural

#### Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX

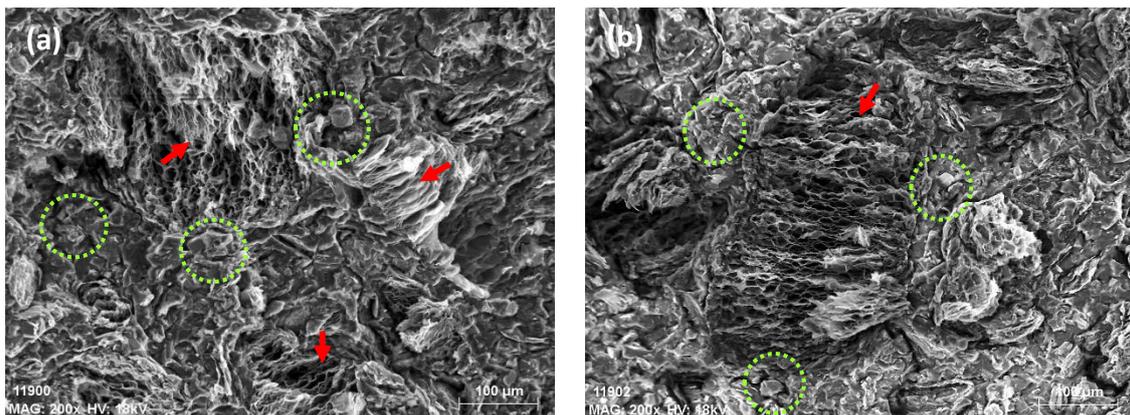
La distribución de las diferentes cargas y su integración en la matriz epoxi fueron evaluadas a partir de las imágenes obtenidas mediante SEM-EDX. Se seleccionaron los nanocomposites con un 15% de CFR3 y 3% de CFR3 (OG-1D/EP326) que además de ser los que presentaron un buen

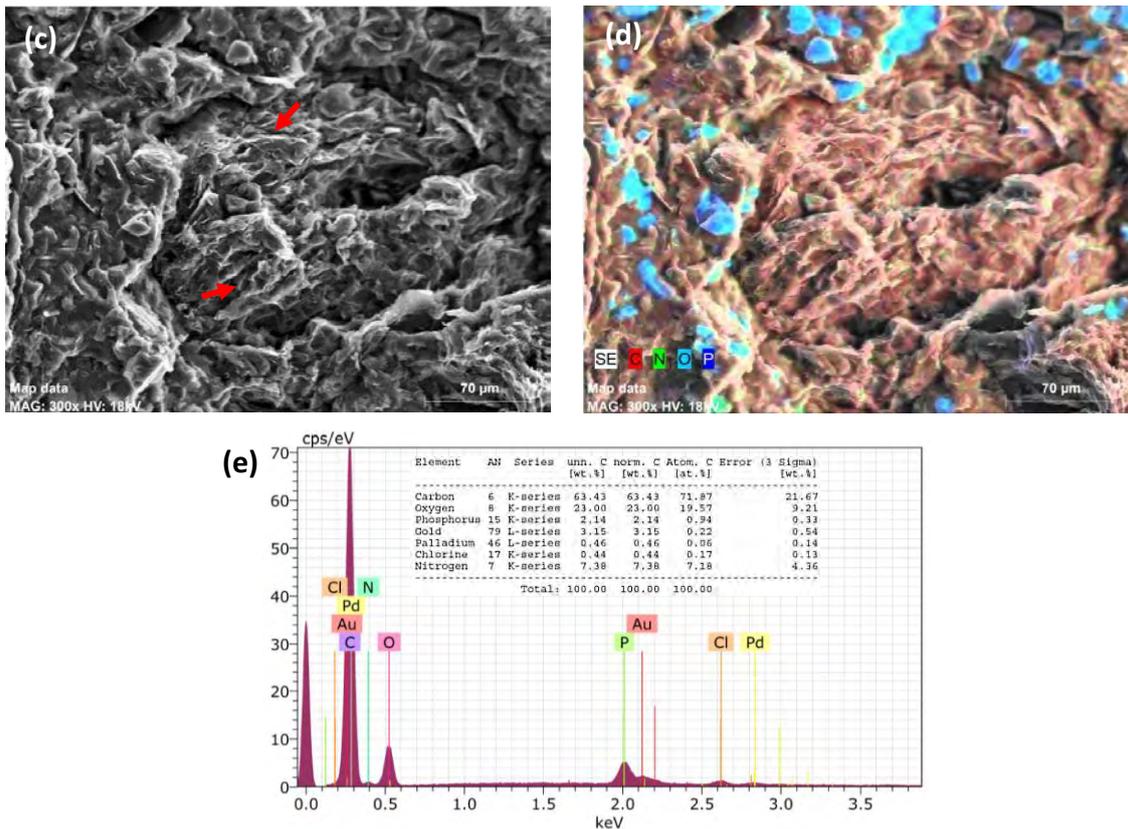
comportamiento en el estudio de la *retardancia* de llama, mostraron una respuesta algo irregular en cuanto a su conductividad térmica y eléctrica (como se verá más adelante) por lo que analizar su microestructura tenía bastante interés para conocer su comportamiento..

Para ello se tomaron las muestras de los composites OG-1D/EP326 y se revisó la zona de fractura (probetas sin quemar) y la zona de *char* de las sometidas al ensayo de fuego.

Para las primeras (Figura 193) puede observarse una matriz donde las discontinuidades de la misma son notables en todas la áreas examinadas, con una distribución segregada de las partículas de CFR3 (círculos verdes) entre las que se intercalan de forma irregular OX-GIC-1 (flechas rojas). Esas formaciones, en la mayoría de los casos, son de un tamaño superior a 100  $\mu\text{m}$ . La distribución variable de las partículas de OX-GIC-1 en forma de grandes aglomerados parece ser la responsable de los descensos en la conductividad térmica (como se verá en el siguiente apartado) debido a las dispersiones que afectan al transporte de los fonones, además de las distorsiones que se ocasionan en las redes conductoras y que perjudican la correcta conducción eléctrica.

A través del análisis EDX se muestran los elementos químicos que forman parte de la matriz y de las cargas de CFR3, con nitrógeno y fósforo como elementos predominantes.





**Figura 193.** Imágenes SEM de la zona de fractura (a-c) del nanocomposite OG-1D/EP326 y mapeo con EDX (d-e) de la región representada en la imagen (c). Se indican en diferente color los elementos señalados en el mapeo.

En las muestras con *char* (Figura 194) se pueden apreciar las imperfecciones características de los cambios experimentados por el polímero. Se observan superficies fragmentadas, en muchos casos laminadas (Figura 194 b) sobre las que se pueden ver unos depósitos de partículas de escala nanométrica; en las imágenes con mayor magnificación se aprecian de forma más clara. La procedencia de esas partículas podría ser la descomposición sufrida por los compuestos que forman parte de los CFRs, como así parece indicar el análisis EDX que señala la presencia de los elementos químicos por todas las regiones de la muestra, sin que sean visibles como tales las estructuras sólidas originales de CFR3, algo que ya venía observándose en todas las muestras que habían estado en contacto con el fuego.

También cabe destacar en las imágenes la presencia de las disposiciones laminares de OX-GIC-1 (flechas rojas), formando parte de bloques con apariencia compacta, que sin duda han favorecido el buen comportamiento del composite ante el fuego al disponerse en paralelo a la superficie. Esto generando un efecto barrera al actuar como un conductor térmico que favorece la disipación de calor generado.

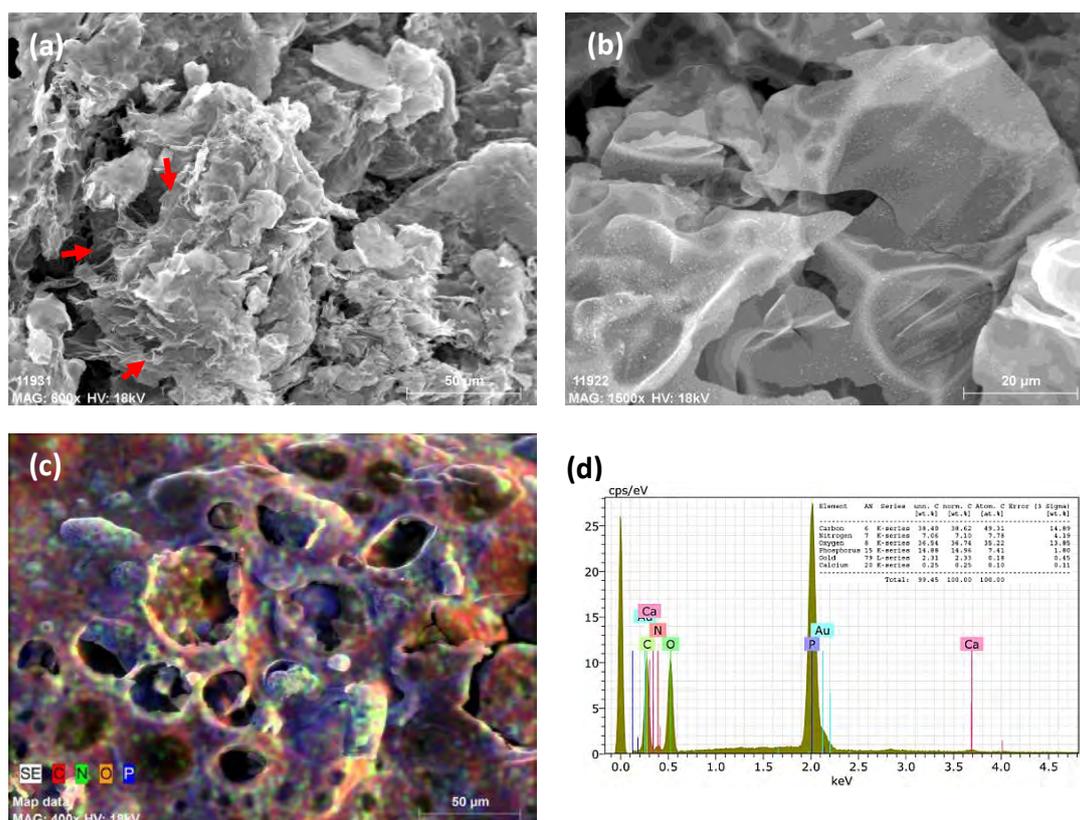


Figura 194. Imágenes SEM de la zona quemada del nanocomposite OG-1D/EP326 (a,b) y mapeo con EDX (c,d) de la región representada en la imagen (c).

### Conductividad térmica

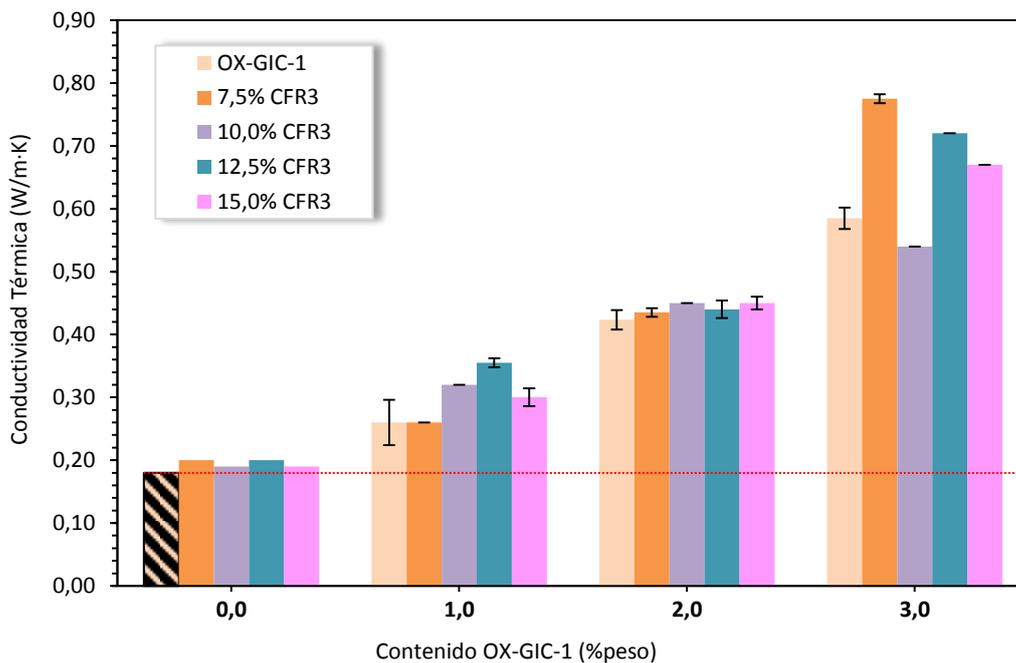
Se estudiaron los fenómenos de conductividad térmica en los nanocomposite, con la idea de evaluar la influencia de las diferentes cargas en el material.

A través de los resultados recogidos en Tabla 43 y Figura 195 se observa un crecimiento de manera global en los todos los valores de conductividad térmica con el aumento de OX-GIC-1 y de CFR3. Salvo en casos concretos, la conductividad térmica de los nanocomposites con *retardantes* de llama supera el valor de la referencia correspondiente. Esto refleja un efecto positivo de la presencia de dichas cargas en los procesos de conductividad térmica, de forma parecida a lo observado para los nanocomposites con CFR1+CFR2.

Para todos los nanocomposites con CFRs el aumento en el contenido de OX-GIC-1 de un 1% provoca un aumento mayor del 25% en la conductividad térmica, aunque en general los crecimientos en la conductividad son diferentes dependiendo del contenido de CFR3, siendo el

mayor valor de conductividad térmica obtenido de 0,78 W/m·K , conseguido con un 7,5% CFR3 y 3% OX-GIC-1 (OG-1D/EP361).

Si se toma como base la concentración de OX-GIC-1, para concentraciones al 1% se puede ver un aumento casi lineal de la conductividad al aumentar los CFRs hasta un 12,5% de CFR3, ya que al 15% se registra un descenso, lo que puede atribuirse a una mala dispersión de las cargas, que hace que disminuya la eficacia de la red conductora de los fonones. Para un 2% la progresión del crecimiento de la conductividad para los distintos contenidos de CFR3 es muy baja, con resultados muy similares entre si y al valor referencia sin CFR3. Las diferencias más notables se dan para concentraciones al 3% de OX-GIC-1 donde destaca la irregularidad de los resultados, se ve un gran crecimiento al 7,5% de CFR3 mientras que para el resto de concentraciones se da cierta disparidad en los resultados, indicativo de que OX-GIC-1 puede estar sufriendo aglomeraciones, que, como ya se ha mencionado, empeoran los procesos de conducción de los fonones.



**Figura 195.** Representación gráfica de los valores de conductividad térmica de EP y de los nanocomposites epoxi con CFR3 y OX-GIC-1.

**Tabla 43.** Conductividad térmica de EP y de los nanocomposites epoxi con CFR3 y OX-GIC-1.

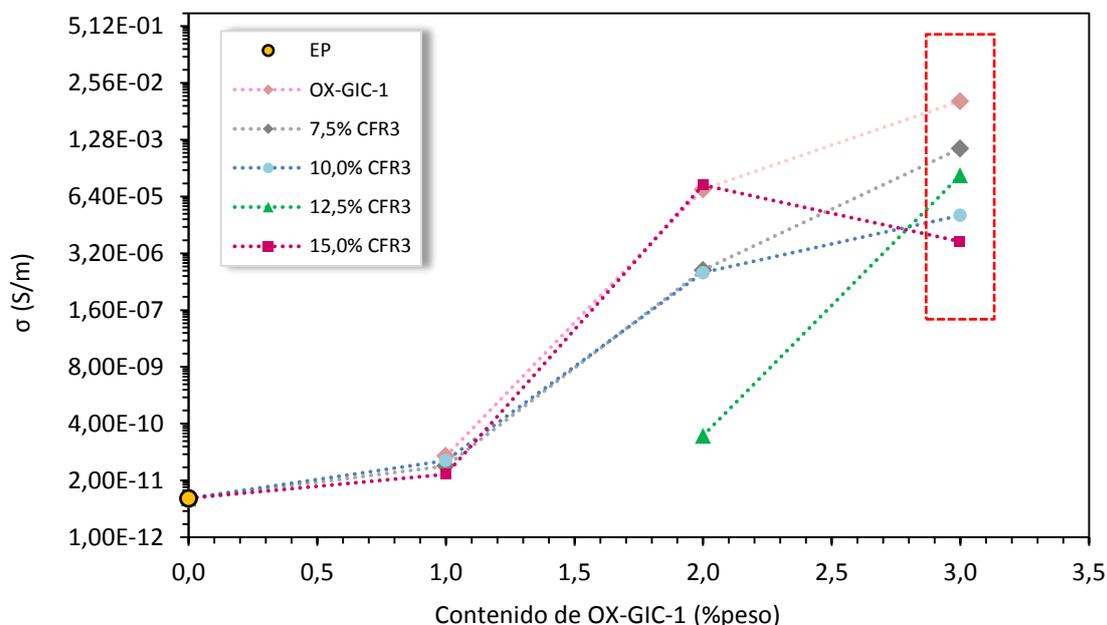
Código de la formulación	Contenido de CFR (% peso)	Contenido de GRM (% peso)	Conductividad Térmica (W/m·K)
	CFR3	OX-GIC-1	
EP		0,0	0,18 ± 0,00
OX-GIC-1A/EP		1,0	0,26 ± 0,04
OX-GIC-1B/EP	0,0	2,0	0,42 ± 0,02
OX-GIC-1D/EP		3,0	0,57 ± 0,02
EP316		0,0	0,20 ± 0,00
OG-1A/EP319	7,5	1,0	0,26 ± 0,00
OG-1B/EP322		2,0	0,44 ± 0,01
OG-1D/EP361		3,0	0,78 ± 0,01
EP327		0,0	0,19 ± 0,00
OG-1A/EP328	10,0	1,0	0,32 ± 0,00
OG-1B/EP329		2,0	0,45 ± 0,01
OG-1D/EP330		3,0	0,54 ± 0,00
EP317		0,0	0,20 ± 0,00
OG-1A/EP320	12,5	1,0	0,36 ± 0,01
OG-1B/EP323		2,0	0,44 ± 0,01
OG-1D/EP325		3,0	0,72 ± 0,00
EP318		0,0	0,19 ± 0,00
OG-1A/EP321	15,0	1,0	0,30 ± 0,01
OG-1B/EP324		2,0	0,45 ± 0,00
OG-1D/EP326		3,0	0,67 ± 0,00

### Conductividad eléctrica

Se estudió la conductividad eléctrica de los nanocomposites, los datos obtenidos se recogen en Tabla 44 y puede verse una representación gráfica en la Figura 196.

En todos los casos se ve la influencia que tiene CFR3 en la formación de una red conductora por parte de OX-GIC-1, y que provoca que la conductividad de los nanocomposites quede por debajo de los valores obtenidos para la referencia (aquellos que solo contienen OX-GIC-1). A pesar de ello, la conductividad posee una tendencia creciente para todas las concentraciones de CFR3 al aumentar el contenido de OX-GIC-1, excepto para la concentración más alta de CFR3 donde la posible aparición de fenómenos de aglomeración provoca un decaimiento de hasta 2 órdenes de magnitud de la conductividad eléctrica.

El valor para el umbral de percolación para los materiales estudiados se situaría sobre el 1,5% para todas las concentraciones de CFR3, con un aumento de 5-6 órdenes de magnitud respecto de la situación en la que los nanocomposites se comportan como aislantes. La excepción estaría para la concentración de CFR3 del 12,5% en el que la percolación se daría con un contenido superior al 2%.



**Figura 196.** Representación gráfica de los valores de conductividad eléctrica volumétrica de EP y de los nanocomposites epoxi con CFR3 y OX-GIC-1.

**Tabla 44.** Conductividad eléctrica de EP y de los nanocomposites epoxi con CFR3 y OX-GIC-1.

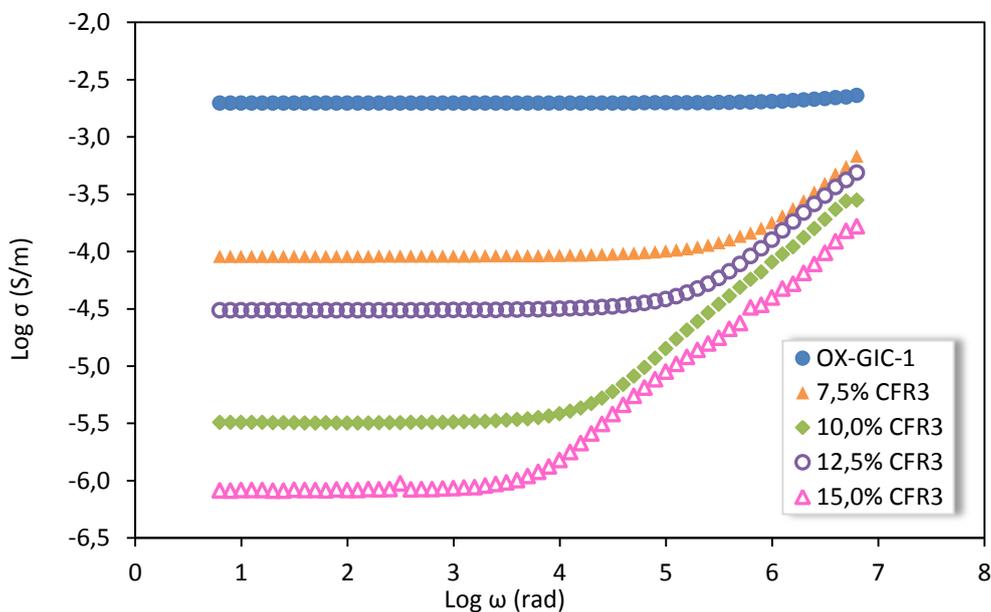
Código de la formulación	Contenido de CFR	Contenido de GRM	Conductividad Eléctrica (S/m)
	(% peso)	(% peso)	
	CFR3	OX-GIC-1	
EP	0,0	0,0	7,75E-12
OX-GIC-1A/EP		1,0	7,24E-11
OX-GIC-1B/EP	0,0	2,0	9,40E-05
OX-GIC-1D/EP		3,0	1,43E-03
EP316		0,0	-
OG-1A/EP319	7,5	1,0	4,30E-11
OG-1B/EP322		2,0	1,32E-06
OG-1D/EP361		3,0	8,07E-04
EP327		0,0	-
OG-1A/EP328	10,0	1,0	5,72E-11
OG-1B/EP329		2,0	1,15E-06
OG-1D/EP330		3,0	2,37E-05
EP317		0,0	-
OG-1A/EP320	12,5	1,0	-
OG-1B/EP323		2,0	2,10E-10
OG-1D/EP325		3,0	1,97E-04
EP318		0,0	-
OG-1A/EP321	15,0	1,0	2,77E-11
OG-1B/EP324		2,0	1,17E-04
OG-1D/EP326		3,0	5,92E-06

El comportamiento de estos nanocomposites epoxi y su potencial como posibles materiales multifuncionales llevó a plantear, como en el caso de CFR1+CFR2, el análisis del comportamiento de la red de percolación, según los planteamientos de Jonscher para la respuesta dinámica universal de medios desordenados. Para ello se consideró la posible dependencia de la conductividad con la frecuencia y los cambios derivados de la presencia de CFR3.

Se seleccionaron los composites con un 3% de OX-GIC-1 (Figura 196, recuadro rojo), ya que a esa concentración los resultados de conductividad para nanocomposites mostraron mayores

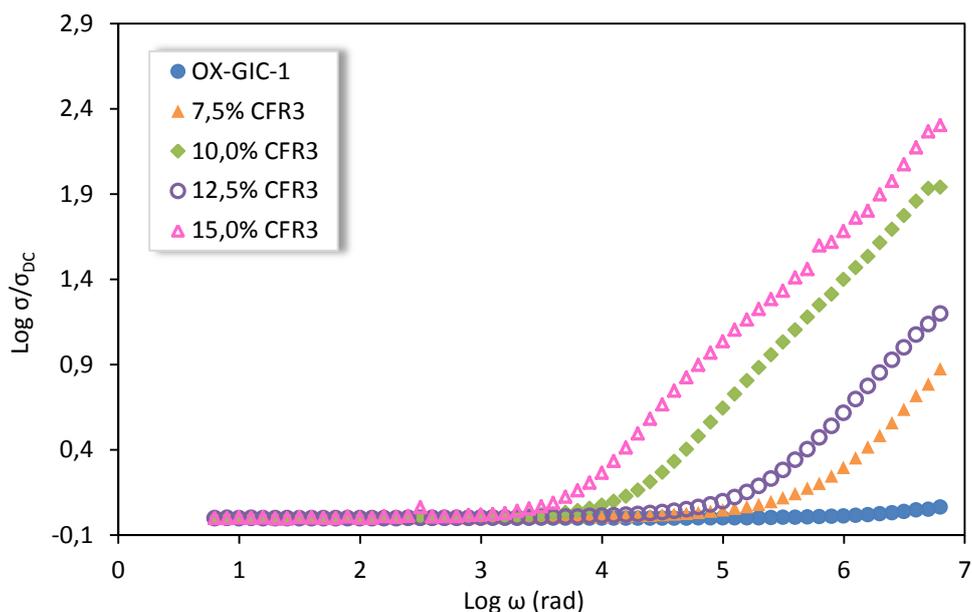
diferencias. Los valores de conductividad en función de la frecuencia angular se han representado como se muestra en la Figura 197 y la Figura 198.

En la Figura 197 las curvas correspondientes a los nanocomposites con CFR3 y OX-GIC-1 evidencian la existencia de una dependencia de la conductividad con la frecuencia según la ecuación de Jonscher. Se distinguen las regiones en las que la conductividad está dominada por la propiedad dieléctrica del polímero epoxi y el cambio que se produce en el punto de inflexión hacia un régimen conductor e independiente de la frecuencia (meseta DC) y que refleja la formación redes de percolación.



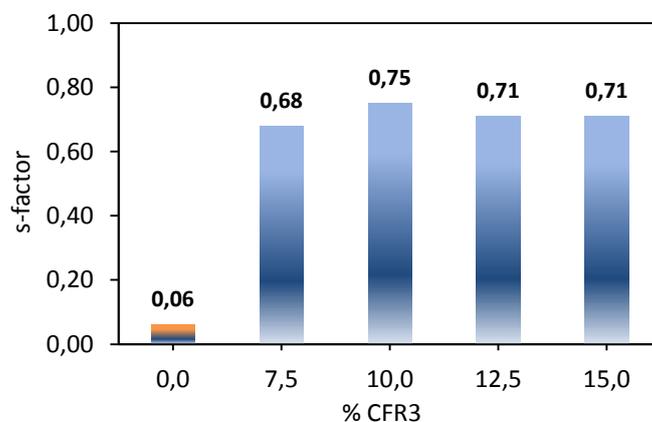
**Figura 197.** Representación gráfica de la conductividad eléctrica de los nanocomposites con CFR3 y 3% de OX-GIC-1 frente a la frecuencia angular.

A través de la representación de  $\sigma/\sigma_D$  en función de  $\omega$  (Figura 198) se observa como las curvas para los composites con 10% y 15% de CFR3 presentan una mayor componente dieléctrica, la meseta es más corta, como así reflejaron los valores más bajos de conductividad registrados para ellos del orden de  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  S/m, respectivamente. En cambio, para los que contienen un 12,5% y un 7,5% su carácter conductor es mayor, para la misma concentración de OX-GIC-1.



**Figura 198.** Representación gráfica de la conductividad eléctrica normalizada respecto de  $\sigma_0$  de los nanocomposites con CFR3 y 3% de OX-GIC-1 frente a la frecuencia angular.

A partir de la pendiente de las curvas (Figura 198) en sus tramos de altas frecuencias se calcularon los valores del *factor s* para los nanocomposites. Se distingue el aumento en la componente dieléctrica de los sistemas que contienen CFR3, con unos valores en el rango 0,68-0,75; en contraste con la conducción electrónica  $\sigma_{DC}$  que se da para los nanocomposites que solo contienen OX-GIC-1. Estos comportamientos manifiestan como los procesos de conducción a través del composite se ven limitados ante la presencia de las cargas de CFR3 que afectan en la formación de una red conductora eficaz.



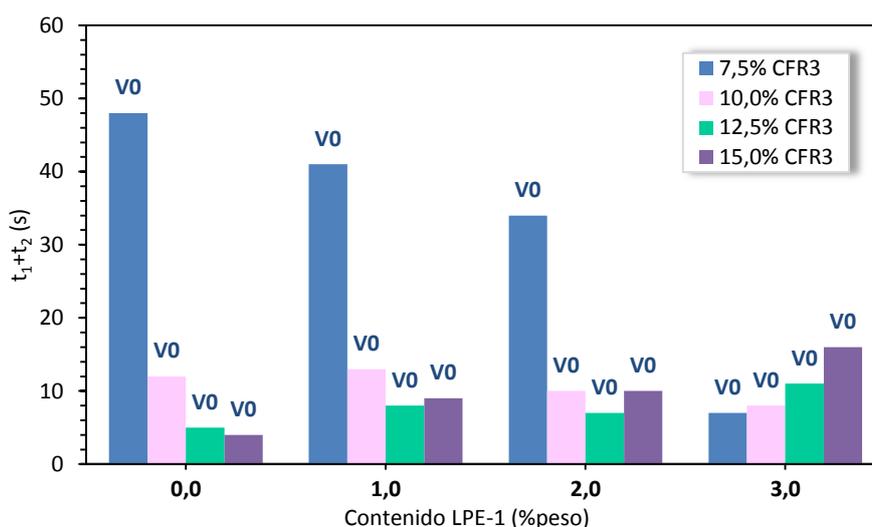
**Figura 199.** Valores del *factor s* de los nanocomposites con CFR3 y 3% de OX-GIC-1.

### 5.2.3.4. Nanocomposites epoxi con CFR3 y LPE-1

#### Inflamabilidad: Test UL94 V

El estudio de inflamabilidad para estos materiales (Tabla 45 y Figura 200) mostró de manera general una buena respuesta ante el fuego de todos los nanocomposites. Todas las muestras lograron clasificarse como V0, con lo que ello implica, auto extinción de los especímenes, escasa deformación del material, bajo desprendimiento de humo y ausencia de goteo e incandescencia. Esto demuestra la elevada compatibilidad existente entre la matriz y las cargas así como entre LPE-1 y CFR3.

Revisando más detalladamente el comportamiento de las muestras, se puede observar, como a medida que aumenta la concentración de CFR3, hasta una concentración del 10%, los valores de  $t_1+t_2$  experimentan una mejora progresiva con concentraciones crecientes de LPE1. Pero esta tendencia empieza a cambiar para valores del 12,5% y superiores, donde la respuesta ante el fuego refleja un empeoramiento. Esto podría deberse al factor aglomeración de cargas, tanto de LPE-1 como de CFR3, que perjudican la correcta formación de un *char* compacto. Así, cuando se alcanzan las concentraciones más altas de ambos el aumento de  $t_1+t_2$  es significativo.



**Figura 200.** Resultados de los ensayos UL94 V para los nanocomposites de resina epoxi con LPE-1 y CFR3.

**Tabla 45.** Resultados del ensayo UL94 V para nanocomposites epoxi con CFR3 y LPE1.

Código de la formulación	Contenido de CFR	Contenido de GRM	$t_1 + t_2$ (s) <sup>a</sup>
	(% peso)	(% peso)	
	<b>CFR3</b>	<b>LPE-1</b>	
EP316		0,0	48
LPE-1A/EP334	7,5	1,0	41
LPE-1B/EP335		2,0	34
LPE-1C/EP336		3,0	7
EP327		0,0	12
LPE-1A/EP337	10,0	1,0	13
LPE-1B/EP338		2,0	10
LPE-1C/EP339		3,0	8
EP317		0,0	5
LPE-1A/EP340	12,5	1,0	8
LPE-1B/EP341		2,0	7
LPE-1C/EP342		3,0	11
EP318		0,0	4
LPE-1A/EP355	15,0	1,0	9
LPE-1B/EP356		2,0	10
LPE-1C/EP357		3,0	16

<sup>a</sup> Tiempo total necesario para extinguir 5 probetas (10 aplicaciones de llama)

### Caracterización estructural

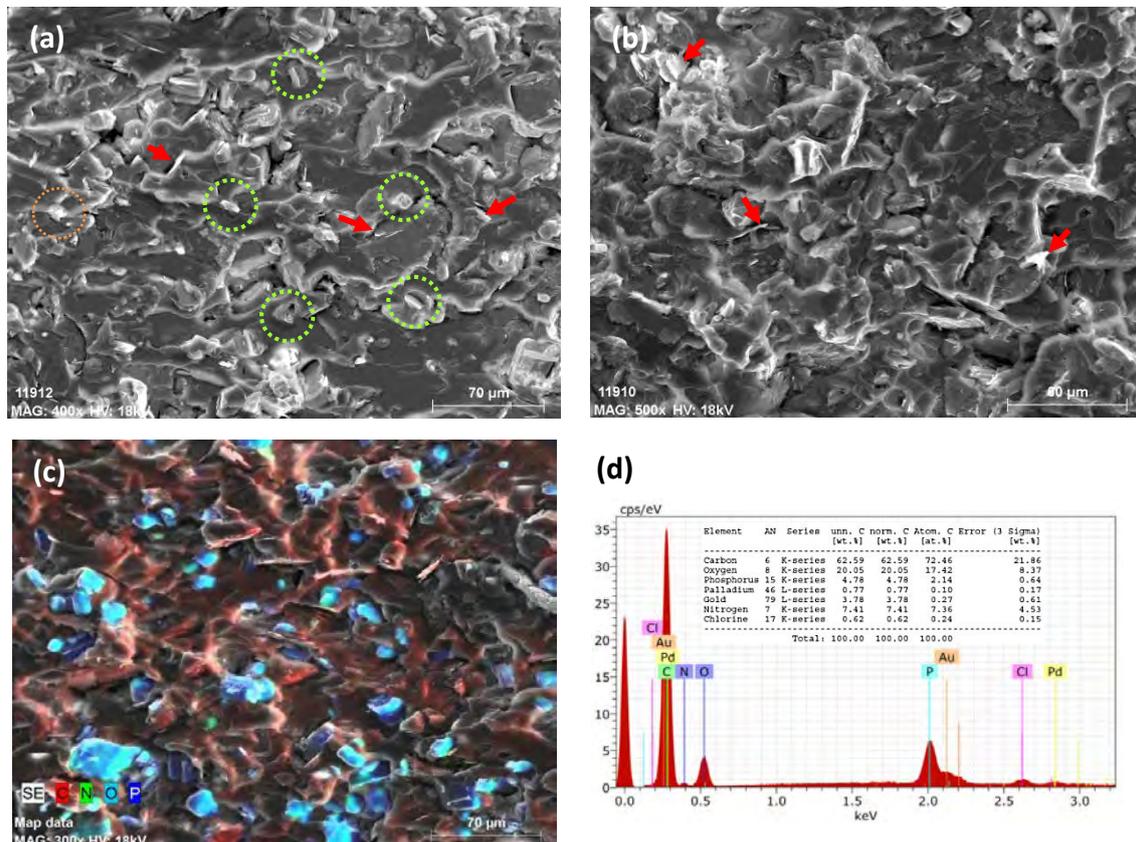
#### **Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX**

Se observó la microestructura de los nanocomposites mediante las imágenes de SEM-EDX (Figura 201). Se escogieron los composites que evidenciaron una clara aglomeración de cargas: LPE-1C/EP357, con un 15% de CFR3 y 3% de LPE-1.

De forma general se puede ver una distribución muy homogénea de las cargas de CFR3 (círculos verdes) sin que destaque la aparición de ninguna clase de agregado de las mismas. Por ello, la consideración de que a mayores concentraciones de CFR3 podrían darse procesos

de aglomeración, que hubieran afectado negativamente en el comportamiento ante el fuego del composite se (mayor  $t_1+t_2$ ) se descarta.

Para el caso de las cargas de LPE-1, puede apreciarse de una forma muy discreta su presencia en la matriz, a modo de pequeñas láminas (flechas rojas). El bajo tamaño lateral que posee LPE-1 hace que, como en el caso de LPE-2 que se verá a continuación, este tipo de GRMs no sean buenos conductores eléctricos ni térmicos. Las Imágenes tomadas con distinta magnificación no permiten distinguir si se producen aglomeraciones de LPE-1 en la matriz (debido al tamaño de LPE-1) y que serían los responsables del aumento en los valores de  $t_1+t_2$  antes comentados. En el análisis EDX se muestra la cuantificación de los compuestos presentes.



**Figura 201.** Imágenes SEM de la zona de fractura (a,b) del nanocomposite LPE-1C/EP357 y mapeo con EDX (c,d) de la región representada en la imagen (c). Se indican en diferente color los elementos señalados en el mapeo.

En el *char* (Figura 202) se pueden ver las formaciones habituales ya vistas antes para otras muestras, perfiles abruptos, con capas superficiales de polímero fracturadas y grandes poros en todas las regiones. De manera aleatoria pueden observarse algunas acumulaciones de

carga que han podido resistir a la descomposición térmica del proceso y que forman aglomerados de  $\approx 90 \mu\text{m}$ . Estos casos son muy puntuales porque como indica el análisis EDX los elementos químicos están presentes por todo el polímero sin que se sea visible el CFR3. El fósforo sigue manteniéndose como predominante en la composición para estas muestras.

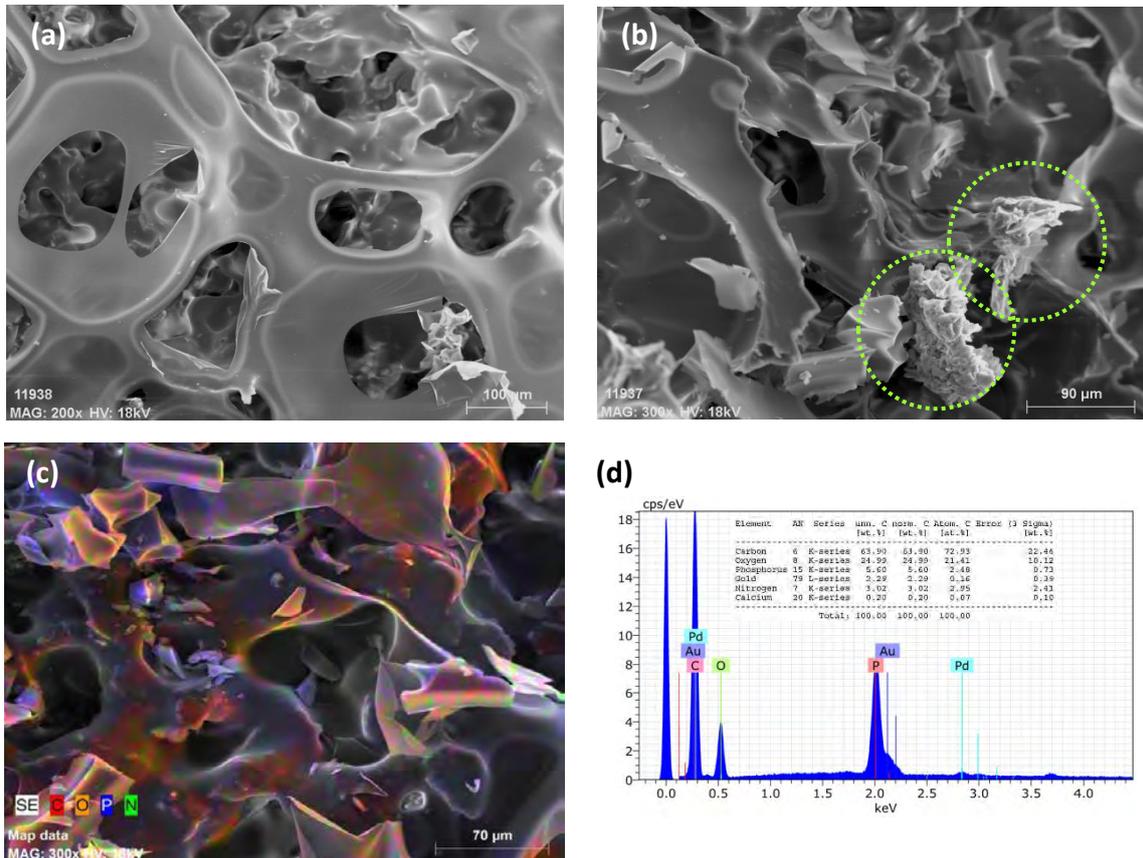


Figura 202. Imágenes SEM de la zona quemada del nanocomposite LPE-1C/EP357 (a,b) y mapeo con EDX (c,d) de la región representada en la imagen (c).

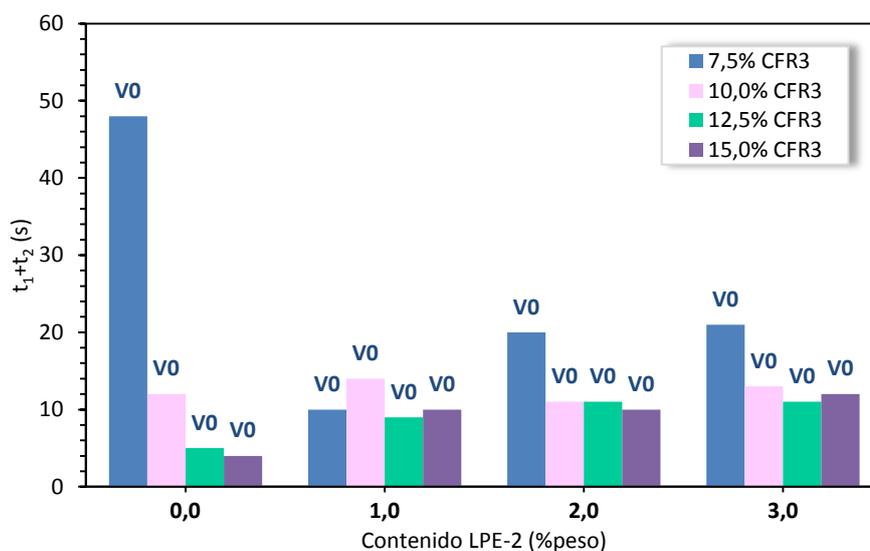
### 5.2.3.5. Nanocomposites epoxi con CFR3 y LPE-2

#### Inflamabilidad: Test UL94 V

Todas las muestras lograron clasificar como V0, con unos valores de  $t_1+t_2$  comparables a lo obtenido con LPE-1, incluso en ciertos casos con mejor resultado, pero, si se observa con más detalle cómo evoluciona el comportamiento de las muestras a medida que aumenta la concentración de las cargas, se aprecian diferencias respecto de los casos de LPE-1.

Según aumenta la concentración de cargas, excepto para los valores más bajos de CFR3 (7,5%) y LPE-2 (1%), la respuesta de los nanocomposites experimenta un empeoramiento a medida que crece el contenido de LPE-2. Mientras, la tendencia de mejora de  $t_1+t_2$  con el aumento de CFR3 se mantiene. Los únicos nanocomposites que no siguen tan claramente estas tendencias son los que incorporan un 10% de CFR3, que según varían las cantidades de las cargas muestran las mayores irregularidades en su respuesta. Esto podría deberse a fenómenos de aglomeración de las cargas de CFR3, aunque exceptuando este caso, el resto de composites no evidencian tal comportamiento, a ello puede contribuir el bajo número de láminas y tamaño lateral de LPE-2 y la buena dispersión del mismo.

Todos estos resultados muestran que, a pesar de que el efecto de los FRs en la matriz epoxi parece primar sobre el efecto barrera que pueda tener LPE-2 en la resistencia a la llama, la presencia de un exceso de LPE-2 perjudica ligeramente los valores de  $t_1+t_2$ .



**Figura 203.** Resultados de los ensayos UL94 V para los nanocomposites de resina epoxi con LPE-2 y CFR3.

**Tabla 46.** Resultados del ensayo UL94 V para nanocomposites epoxi con CFR3 y LPE2.

Código de la formulación	Contenido de CFR	Contenido de GRM	$t_1 + t_2$ (s) <sup>a</sup>
	(% peso)	(% peso)	
	CFR3	LPE-2	
EP316		0,0	48
LPE-2A/EP346	7,5	1,0	10
LPE-2B/EP347		2,0	20
LPE-2C/EP348		3,0	21
EP327		0,0	12
LPE-2A/EP349	10,0	1,0	14
LPE-2B/EP350		2,0	11
LPE-2C/EP351		3,0	13
EP317		0,0	5
LPE-2A/EP352	12,5	1,0	9
LPE-2B/EP353		2,0	11
LPE-2C/EP354		3,0	11
EP318		0,0	4
LPE-2A/EP358	15,0	1,0	10
LPE-2B/EP359		2,0	10
LPE-2C/EP360		3,0	12

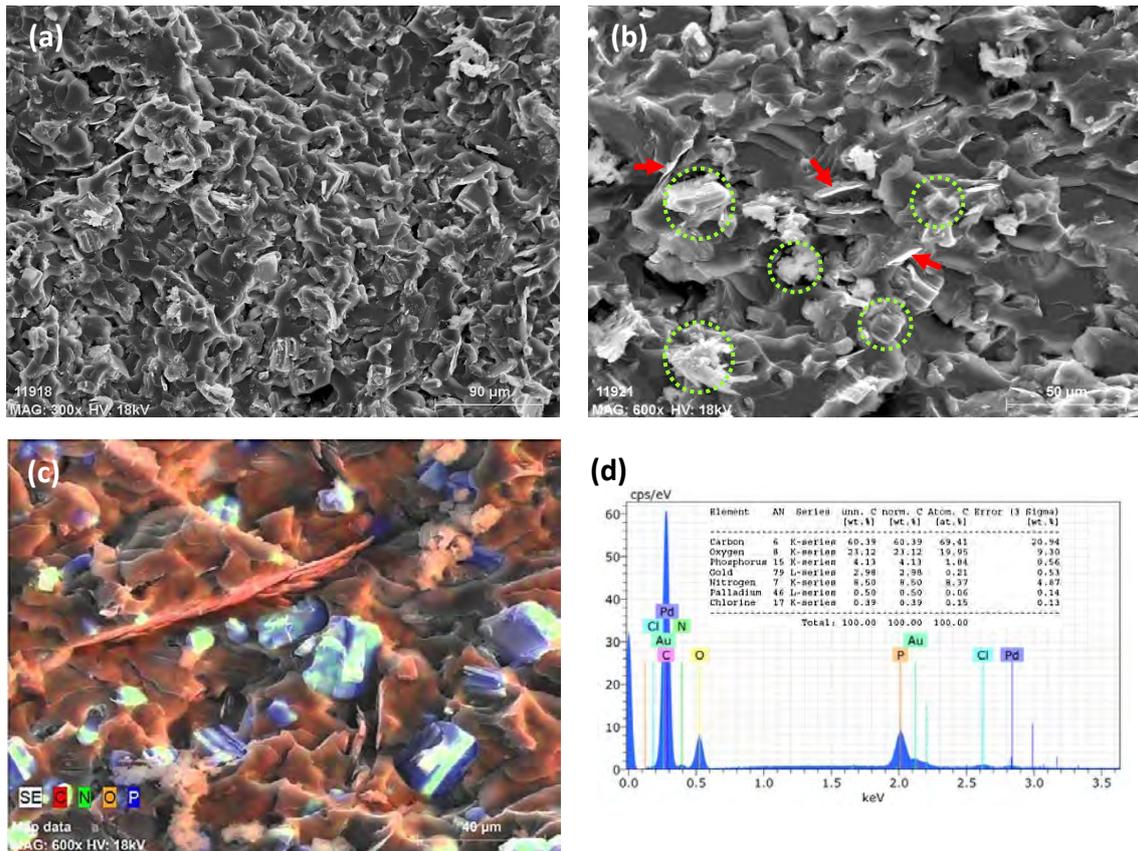
<sup>a</sup> Tiempo total necesario para extinguir 5 probetas (10 aplicaciones de llama)

### Caracterización estructural

#### Microscopía electrónica de barrido SEM y EDX

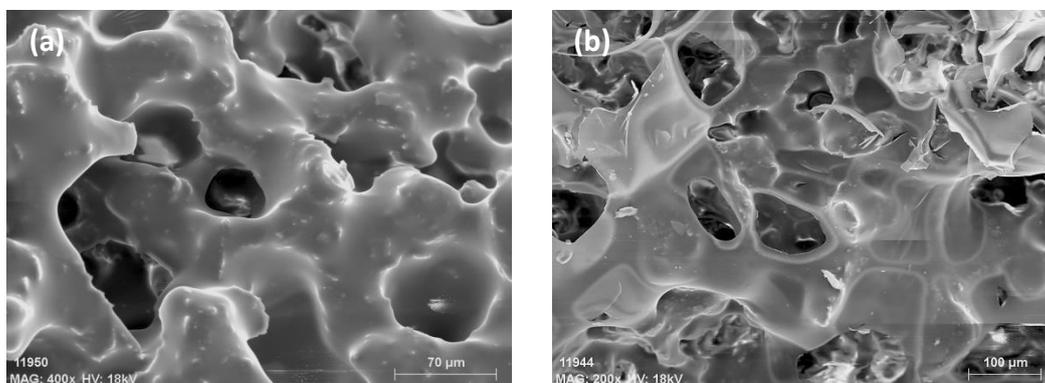
Las imágenes obtenidas de la microestructura de los nanocomposites LPE-2C/EP360 (Figura 204) son semejantes a las que presentaban los nanocomposites con LPE-1, con la diferencia de que las cargas de CFR3 aquí parecen estar más agregadas que en ese caso, ya que pueden verse un gran número de aglomerados de tamaños  $\geq 20 \mu\text{m}$ . Esto podría haber influido en los incrementos de los tiempos de auto-extinción de las muestras.

En estos materiales las partículas de LPE-2 (Figura 204 b, flechas rojas) de nuevo resultan poco visibles, por lo que no se puede afirmar que se encuentran bien dispersos.



**Figura 204.** Imágenes SEM de la zona de fractura (a,b) del nanocomposite LPE-2C/EP360 y mapeo con EDX (c,d) de la región representada en la imagen (c). Se indican en diferente color los elementos señalados en el mapeo.

Para la zona quemada (Figura 205) puede observarse una estructura de *char* bastante porosa en la que se aprecia una elevada degradación debida al fuego. En la cuantificación de los elementos continúan presentes aquellos que forman parte de CFR3, con predominio del fósforo.



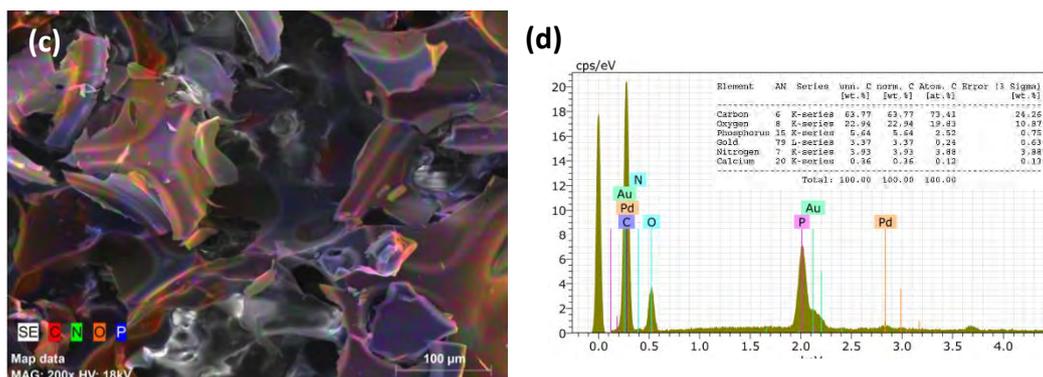


Figura 205. Imágenes SEM de la zona quemada del nanocomposite LPE-2C/EP360 (a,b) y mapeo con EDX (c,d) de la región representada en la imagen (c).

### 5.2.3.6. Conductividad eléctrica y conductividad térmica de nanocomposites epoxi con CFR3 y LPE-1 y con CFR3 y LPE2

Para los nanocomposites con CFR3 + LPE-1 y CFR3 + LPE-2 no fue posible caracterizar sus propiedades como conductores eléctricos ya que todas las muestras registraron un marcado comportamiento aislante eléctrico. La elevada resistividad de los nanocomposites quedaba fuera del rango de medida de los equipos de impedancia y de resistencia por excitación (valores  $>1$  TOhm), que habían sido utilizados para caracterizar el resto de nanocomposites.

En cuanto a las medidas de conductividad térmica, los datos registrados para todos los nanocomposites con CFR3 + LPE-1 y CFR3 + LPE-2 indicaron una escasa capacidad como conductores térmicos, con unos valores similares a los de la resina epoxi: 0,18-0,19 W/m·K, de manera que no se consideró relevante mostrar dichos valores.

Considerando la posible influencia que podría ejercer la presencia de las diferentes concentraciones de CFR3 en los fenómenos de conductividad eléctrica o térmica, se puede afirmar, ante los resultados obtenidos, que la incorporación de este tipo de compuestos no supone ningún cambio significativo como demuestra su comportamiento eléctrico y térmico, ya que, en ningún caso se apreciaron diferencias por comparación con las muestra referencia.

La causa de que estos nanocomposites posean una capacidad tan baja o nula como conductores térmicos o eléctricos se debe principalmente a dos factores, uno de ellos sería la baja concentración en la que estos GRMs están presentes en el composite y el otro, y que es el

más determinante, es la baja relación de aspecto (*aspect ratio*) de LPE1 y LPE2, con un tamaño lateral reducido, que no permite la existencia de una red conductora eficaz en el seno de la matriz para el transporte de los portadores de carga (en conducción eléctrica) ni una gran superficie de contacto con el polímero, lo que implica una elevada resistencia de contacto y una gran dispersión interfacial de los fonones (en conducción térmica)<sup>22,23</sup>.

### 5.3. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Mc Adams, L.V.; Gannon, J.A. Epoxy resins. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Wiley-Interscience. New York 1988, 6, 322-382.
- <sup>2</sup> Dyakonov, T.; Mann, P.J.; Chen, Y.; Stevenson, W.T.K. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems-II: Residues of degradation. *Polymer Degradation and Stability* 1996, 54, 67-83.
- <sup>3</sup> Iji, M.; Kiuchi, Y. Flame-retardant epoxy resin compounds containing novolac derivatives with aromatic compounds. *Polymers for Advanced Technologies* 2001, 12, 393-406.
- <sup>4</sup> Iji, M.; Kiuchi, Y. Self-extinguishing epoxy molding compound with no flame-retarding additives for electronic components. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2001, 12, 715-723.
- <sup>5</sup> Drevelle, C.; Lefebvre, J.; Duquense, S.; Le Bras, M.; Poutch, F.; Vouter, S. M.; Magniez, C. Thermal and fire behaviour of ammonium polyphosphate/acrylic coated cotton/PESFR fabric. *Polymer Degradation and Stability* 2005, 88, 130-137.
- <sup>6</sup> Camino, G.; Luda, M.P. Mechanistic study on intumescence. In *Fire Retardancy of Polymers: The use of intumescence*. Le Bras, M.; Camino, G.; Bourbigot, S.; Delobel, . The Royal Society of Chemistry 1998, 48.
- <sup>7</sup> Hörold, S. Phosphorous flame retardants in thermoset resins. *Polymer Degradation and Stability* 1999, 64, 427-431.
- <sup>8</sup> Levchik, S.V.; Camino, G.; Luda, M.P.; Costa, L.; Costes, B.; Henry, Y.; Morel, E.; Muller, G. Mechanistic study of thermal behavior and combustion performance of epoxy resins I. Homopolymerized TGDDM. *Polymers for Advanced Technologies* 1995, 6, 53-62.
- <sup>9</sup> Samyn, F.; Bourbigot, S.; Jama, C.; Bellayer, S. Flame retardancy of polymer clay nanocomposite: is there an influence of the nanomorphology?. *Polymer Degradation and Stability* 2008, 93, 2019-2024.
- <sup>10</sup> Beyer, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. *Plastics, Additives and Compounding* 2002, 4, 22-28.
- <sup>11</sup> Leichtbau BW GmbH 2014 Leichtbau - Trends und Zukunftsmärkte. [http://www.leichtbau-bw.de/fileadmin/user\\_upload/PDF/RZ\\_LeichtbauBW\\_Studie\\_Trends\\_Zukunftsmärkte\\_Web.pdf](http://www.leichtbau-bw.de/fileadmin/user_upload/PDF/RZ_LeichtbauBW_Studie_Trends_Zukunftsmärkte_Web.pdf)
- <sup>12</sup> Gardiner, G. Aerocomposites: The move to multifunctionality, 2015. <http://www.compositesworld.com/articles/aerocomposites-the-move-to-multifunctionality>
- <sup>13</sup> Jonscher, A.K. The "universal" dielectric response. *Nature* 1977, 267, 673-679.
- <sup>14</sup> Jonscher, A.K. A new understanding of the dielectric relaxation of solids. *Journal of Materials Science* 1981, 16, 2037-2060.
- <sup>15</sup> Verdejo, R.; Bernal, M.M.; Romasanta, L.J.; Lopez-Manchado, M.A. Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 2001, 21, 3301-3310.
- <sup>16</sup> Švorčík, V.; Miček, I.; Jankovskij, O.; Rybka, V.; Hnatowicz, V.; Wang, L.; Angert, N. Electrical resistivity and thermoelectric power of carbon black loaded polyethylene modified by GeV ion irradiation. *Polymer Degradation and Stability* 1997, 55, 155-121.
- <sup>17</sup> Moliton, A.; Moreau, Ch.; Moliton, J. P.; Froyer, G.; Transport phenomena in implanted electroactive polymers. *Nuclear Instruments and Methods* 1993, B80, 1028-1035.
- <sup>18</sup> El-Tantawy, F.; Deghaidy, F.S. Effect of iron oxide on vulcanization kinetics and electrical conductance of butyl rubber composites. *Polymer International* 200, 49, 1371-1376.
- <sup>19</sup> Zheng, C.; Fan, Z.; Wei, T.; Luo, G. Temperature dependence of the conductivity behavior of graphite nanoplatelet-filled epoxy resin composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 113, 1515-151.

- <sup>20</sup> Lundberg, G.; Sundquist, B. Resistivity of a composite conducting polymer as a function of temperature, pressure, and environment: Applications as a pressure and gas concentration transducer. *Journal of Applied Physics* 1986, 60, 1074-1079.
- <sup>21</sup> Celzard, A.; McRae, E.; Mareche, J.F.; Furdin, G.; Sundqvist, B. Conduction mechanisms in some graphite-polymer composites: Effects of temperature and hydrostatic pressure. *Journal of Applied Physics* 1998, 83, 1410-1419.
- <sup>22</sup> Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.T.; Ruoff, R. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007, 45, 1558-1565.
- <sup>23</sup> Han, Z.; Fina, A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review, *Progress in Polymer Science* 2011, 36, 914-944.

# Capítulo



**Conclusiones**





De acuerdo con los objetivos planteados en esta Tesis Doctoral se han preparado y caracterizado materiales compuestos nanoestructurados multifuncionales de matriz epoxi, basados en materiales derivados del grafeno (GRMs), utilizándose para ello cuatro tipos diferentes de GRMs, y reactivos retardantes de llama encapsulados (CFRs).

En particular se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Como resultado de la caracterización de los GRMs se ha determinado su morfología y relación de aspecto, así como el tipo y contenido de defectos. Se ha visto que:
  - Los grafenos preparados mediante LPE, presentan un tamaño lateral pequeño, lo que da lugar a materiales con baja relación de aspecto, en comparación con el resto de GRMs, aun así, esta relación de aspecto es igual o mayor a la que presentan otras nanoláminas inorgánicas como las nanoarcillas o los nanohidróxidos. Para este tipo de grafenos el cálculo de su espesor medio fue posible empleando la fórmula de Coleman. Sobre el contenido de defectos en los materiales grafénicos LPE, éste es medio o alto, y está relacionado con el tamaño lateral de estos materiales; el tipo de defectos predominante es el de frontera de grano.
  - Para los materiales grafénicos producidos por ultraexpansión de intercalados el tamaño lateral que presentan es muy grande, así como una elevada relación de aspecto, siendo además su contenido en defectos bajo.
  - Los materiales grafénicos preparados mediante oxidación/reducción presentan la relación de aspecto más grande de todos los materiales grafénicos estudiados en esta tesis, muy superior a la que poseen otros nanomateriales como los nanotubos de carbono. El contenido en defectos de este tipo de materiales, a pesar de la fuerte reducción termoquímica a la que han sido sometidos, es muy alto.
  - Mediante DTG se ha observado la existencia de una relación entre la temperaturas de descomposición y los defectos observados mediante espectroscopia Raman (a través de la relación de intensidad relativa  $I_D/I_G$ ).
- Se ha podido estudiar la dispersabilidad y estabilidad de los GRMs en disolventes y en resinas epoxi, pudiendo ser cuantificado el contenido de los mismos. La posibilidad de cuantificar el contenido facilitará su posterior industrialización, donde se utilizan sistemas sencillos de control de calidad basados en medidas de UV-VIS de dispersiones (técnicas muy implantadas en la industria).

- El desarrollo de procesos de encapsulación de los diferentes retardantes de llama ha significado mejoras en la dispersión, evitándose procesos de solubilidad y posterior segregación en la matriz polimérica.

Se ha determinado la influencia que tiene cada uno de los grafenos estudiados en las propiedades físicas de los composites de epoxi/GRM:

- Mediante DRX y técnicas de microscopía electrónica se ha observado el estado de la dispersión de los GRMs en la matriz epoxi:
  - El estudio por DRX revela como el RGO-1 se encuentra completamente exfoliado, no observándose ningún pico de difracción.
  - Mediante SEM, se observa que los materiales de baja relación de aspecto presentan muy buena dispersión mientras que por el contrario los que poseen alta relación de aspecto tienden a formar aglomerados, de un tamaño superior a las 100  $\mu\text{m}$ .
- Los estudios de estabilidad térmica muestran que:
  - El valor de  $T_g$  aumenta ligeramente para todos los nanocomposites, respecto del valor de la resina pura, excepto para los nanocomposites con OX-GIC-1, donde tiene lugar una ligera disminución.
  - La influencia que ejercen los GRMs en la degradación térmica de la resina no es muy significativa, salvo en el caso del material OX-GIC-1 con el que se aprecia, en análisis mediante DTG, un segundo pico a temperaturas más elevadas, probablemente debido a un cambio en los mecanismo de la descomposición térmica del composite. Esto demuestra la influencia de este material grafénico en los procesos de reticulación del polímero.
- En cuanto a los resultados de conductividad térmica, únicamente OX-GIC-1 presenta una mejora significativa comparada con la resina virgen. En su caso puede apreciarse una mejora de más del 400% en la conductividad térmica de la resina, algo que está en línea con los mejores valores de conductividad térmica obtenidos en nanocomposites de grafeno y muy por encima de los valores obtenidos en la literatura científica para este tipo de composites, como puede verse en el artículo reportado en *Polymer 2016* por uno de los directores de este trabajo de investigación. Este hecho corrobora los resultados teóricos de la influencia de la relación de aspecto y el tamaño lateral en la conductividad térmica.
- El estudio de la conductividad eléctrica destaca como los materiales de grafeno preparados mediante procesos de LPE no presentan conductividad eléctrica, debido al pequeño tamaño lateral, de forma análoga a lo que ocurría para la conductividad térmica.

Sin embargo, para aquellos materiales que exhiben una mayor relación de aspecto (RGO-1) los fenómenos de percolación ocurren a los porcentajes más bajos de carga, presentando así un umbral de percolación por debajo del 1% en peso. El segundo material con mayor relación de aspecto, OX-GIC-1, alcanza el umbral de percolación a un porcentaje del 1,5% en peso.

- Para los composites GRM-epoxi no se han observado mejoras en la resistencia a la llama en los diferentes porcentajes de carga estudiados por lo que se han utilizado en combinación con los retardantes de llama encapsulados.

Se ha conseguido preparar nanocomposites multifuncionales combinando los GRMs y los retardantes a la llama encapsulados, lo que ha originado materiales con conductividad eléctrica, conductividad térmica y retardancia a la llama. Esto ha sido posible para los composites con OX-GIC-1. En el resto de casos se ha observado que:

- Para los composites con LPE combinado con los CFRs no es posible conseguir mejoras en la conductividad eléctrica ni térmica, sin embargo, si se puede disminuir hasta en un 50% el consumo de retardantes de llama, logrando una excelente resistencia al fuego para el composite.
- En el caso del RGO-1 combinado con los encapsulados, el comportamiento a la llama no es bueno, en cambio si lo es la conductividad eléctrica, pudiendo obtenerse un valor de hasta 1 S/m, lo que significa aumentar 3 órdenes de magnitud la conductividad del composite de epoxi-RGO-1 por la presencia de los encapsulados. Este hecho se debe probablemente a que los CFRs permiten crear caminos de conducción muy efectivos debido a que facilitan la aparición de 2 fases, la puramente polimérica y una inorgánica/polímero.
- En el caso del OX-GIC-1, como ya se ha comentado antes, es posible obtener las 3 propiedades resistencia a la llama + conductividad eléctrica + conductividad térmica.
  - Teniendo en cuenta la conductividad térmica, es posible aumentarla cuando se compara con los composites de OX-GIC/epoxi. Así, mientras que el composite al 3,5% de OX-GIC-1 presenta un aumento del 360% frente a la resina virgen, cuando tiene CFRs el aumento es de hasta un 490% a ese mismo porcentaje de GRM. Este dato está en la línea, o es incluso mejor, que el mejor valor descrito en la literatura. Este efecto sinérgico en conductividad térmica se debe a la alineación preferente de los GRMs debido a los encapsulados. Sin embargo, en el caso de la conductividad eléctrica para OX-GIC-1, y al contrario de lo que ocurría con el RGO-1, ésta disminuye debido precisamente a la presencia de los encapsulados.

- En el caso concreto de los composites con OX-GIC-1 se ha estudiado mediante espectroscopia de impedancia electroquímica cual es la influencia de los CFRs en los mecanismo de conducción. Los resultados evidencia un cambio del mecanismo de conducción para los composites de OX-GIC-1 debido a los encapsulados, pasando de un mecanismo para los electrones de efecto túnel (*tunneling*) a un mecanismo basado en saltos (*hopping*).
- También se evaluó el efecto de la conductividad frente a la temperatura, y se ve una gran influencia desde el punto de vista térmico sobre la movilidad de los portadores de carga, siendo ésta menor a partir de cierto valor de temperatura, al contrario de lo que ocurre con otros composites preparados por nuestro grupo de investigación. Esta caída se debe a la disminución del número de saltos que se producen en el composite, eso significa que el *hopping* electrónico es menos efectivo y ocasiona una disminución en la conductividad eléctrica.