



Universidad de Chile

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química orgánica y Fisicoquímica

Laboratorio de Polímeros

Desarrollo de nanomateriales híbridos en base a nanopartículas de titanato de bario y cepillos poliméricos injertados en óxido de grafeno

Memória para optar al título profesional de Químico

Eduardo Andrés Quinteros Jara

Diretores de Memória: Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri
Dr. Héctor Aguilar Bolados

Profesor patrocinante: Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri

Santiago, Chile – 2022

Dedicatória

Dedico esta memória a:

Mi madre, Alicia.

Mi padre, Eduardo.

Mis hermanos, Paulo, Paula y Matías.

Mi familia.

Mis amigos y compañeros.

Mis maestros, Mehrdad Yazdani-Pedram
y Héctor Aguilar

Mis profesores, los que están y los que se han ido.

Por haberme enseñado el camino que quiero construir.

Abreviaciones:

GO Óxido de grafeno preparado mediante el método de oxidación de Brodie.

NG Grafito natural.

APTES (3-aminopropil) trietoxisilano

PMDETA N,N,N',N'',N'''- pentametildietilentriamina

BIBB Bromuro de γ -bromoisobutiril

DMI Dimetil itaconato

pDMI Poli(dimetil itaconato)

GO-NH₂ Óxido de grafeno silanizado

GO-Br Óxido de grafeno bromado

GO-pDMI Óxido de grafeno injertado con poli(dimetil itaconato).

BT Titanatio de bario

BT-OH Titanatio de bario hidroxilado

BT-NH₂ Titanatio de bario silanizado

BT-NH₂/GO-pDMI-X% Nanocompósito de Titanatio de bario y X% de poli(dimetil itaconato) injertado en óxido de grafeno silanizado

CLRP Polimerización radicalaria controlada/viva

Tabla de Contenido

1. Introducción.....	1
2. Estado del arte.....	2
2.1. Polímeros.....	2
2.2. Grafeno.....	4
2.3. Características del Grafeno.....	5
2.4. Síntesis del óxido de grafeno.....	6
2.5. Funcionalización del óxido de grafeno con cepillos poliméricos.....	8
2.6. Fundamentos de la polimerización radicalaria controlada/viva (CLRP).....	10
2.7. Perovskitas.....	12
2.8. Funcionalización de titanato de bario.....	13
3. Hipótesis.....	15
4. Objetivos.....	15
4.1. Objetivo General.....	15
4.2. Objetivos Específicos.....	15
5. Equipos y materiales.....	16
5.1. Equipos:.....	16
5.2. Reactivos:.....	16
6. Experimental.....	17
6.1. Síntesis de óxido de grafeno.....	17
6.2. Silanización de óxido de grafeno.....	18
6.3. Bromación de grafeno silanizado.....	18
6.4. Injerto de pDMI en la superficie de GO-Br.....	19
6.5. Hidroxilación de nanopartículas de titanato de bario (BT-OH).....	19
6.6. Silanización de nanopartículas de titanato de bario (BT-NH ₂).....	20
7. Técnicas de caracterización.....	21
7.1. Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	21
7.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	21
7.3. Microscopía electrónica de transmisión (STEM).....	22
7.4. Difracción de rayos X (DRX).....	22
7.5. Espectroscopía Raman.....	22

7.6. Análisis termogravimétrico (TGA).....	23
7.7. Espectroscopia dieléctrica de banda ancha (BDS)	23
8. Resultados y Discusión.....	23
9. Conclusiones	45
10. Referencias bibliográficas	47
11. ANEXOS.....	51
11.1. ANEXO A	51
11.2. ANEXO B	52
11.3. ANEXO C	53

Índice de figuras

Figura 1. Esquema de la estructura cristalográfica hexagonal del grafito.	6
Figura 2. Esquema de reacciones para la síntesis del macroiniciador GO-Br a partir de óxido de grafeno.	10
Figura 3. Mecanismo ATRP para un sistema catalizador Cu(I)/PMDETA.	11
Figura 4. Esquema de la estructura de perovskita tipo ABO ₃ . En el caso de BaTiO ₃ , A=Ba; B=Ti	13
Figura 5. a) Esquema de la formación de una monocapa sobre una partícula de titanato de bario. b) Un control insuficiente sobre el contenido de agua, el solvente y otras condiciones de reacción pueden producir multicapas desordenadas.	15
Figura 6. Espectros Raman de grafito, GO, GO-NH ₂ y GO-Br.	24
Figura 7. Difractograma de rayos X del óxido de grafeno de Brodie.	26
Figura 8. Difractogramas de rayos X de BT-NH ₂ /GO-pDMI-80% y sus precursores; BT-NH ₂ y GO-pDMI.	28
Figura 9 Imágenes SEM-EDS de GO-NH ₂ , GO-Br y GO-PDMI con una magnificación de 10.000x.	29
Figura 10. Imágenes obtenidas de GO, GO-NH ₂ , GO-Br y GO-pDMI con una magnificación de 25000x.	31
Figura 11. Recopilación de imágenes STEM de GO-pDMI. a), b) y c) una magnificación de 50.000x y d) con una magnificación 200.000x	32
Figura 12. Imágenes SEM-EDS (10.000x) y SEM (25.000x) de: BT, BT-OH y BT-NH ₂ .	33
Figura 13. Espectros FTIR de BT, BT-OH y BT-NH ₂ .	35
Figura 14. Difractogramas de rayos X de los nanocompositos BT-NH ₂ /GO-pDMI 20%, 33%, 66% y 80%.	37
Figura 15. Imágenes SEM (25.000x) de: a) BT-NH ₂ /GO-pDMI-20%, b) BT-NH ₂ /GO-pDMI-33%, c) BT-NH ₂ /GO-pDMI-66% y d) BT-NH ₂ /GO-pDMI-80%.	38
Figura 16. Imágenes SEM-EDS. (10.000x) del nanocomposito BT-NH ₂ /GO-pDMI-80%.	39
Figura 17. Imágenes STEM. a) BT-NH ₂ /GO-pDMI-20% y b) BT-NH ₂ /GO-pDMI-80%.	40
Figura 18. Espectros Raman de los nanocompositos.	41

Figura 19. Parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia de los nanocompositos híbridos con 20%, 33%, 66% y 80% de contenido de GO-pDMI-BT-NH ₂ .	42
Figura 20. Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia (a) y tangente de delta (b) de los nanocompositos híbridos con 20%, 33%, 66% y 80% de contenido de GO-pDMI-BT-NH ₂ .	43
Figura 21. Perfil de degradación térmica de los nanocompositos.	45
Figura 22. Parte imaginaria de la conductividad dieléctrica en función de la frecuencia (a) y parte compleja (b) de los nanocompositos híbridos con 20%, 33%, 66% y 80% de contenido de GO-pDMI-BT-NH ₂ .	52
Figura 23. Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia (a) y tangente de delta (b) de GO-pDMI.	53
Figura 24. Perfil de degradación térmica de poli(dimetil itaconato) (pDMI) y del óxido de grafeno injertado con poli(dimetil itaconato) (GO-pDMI).	53

Índice de tablas

Tabla 1. Composición de compositos de BTNH ₂ /GO-pDMI.	21
Tabla 2. Desplazamiento Raman y relación ID/IG de las muestras de grafito, GO, y muestras de GO-pDMI.....	25
Tabla 3. Resultados de EDS para GO, GO-Br y GO-pDMI.	29
Tabla 4. Desplazamiento Raman y relación I _D /I _G de las muestras de nanocomposito con 20%, 33%, 66% y 80% de GO-pDMI.	41
Tabla 5. Resultados de EDS para BT, BT-OH y BT-NH ₂	51

Resumen

En este estudio, se describe un sencillo método de obtención de nanocompositos híbridos de óxido de grafeno (GO) injertado con poli(dimetil itaconato) (GO-pDMI) y titanato de bario funcionalizado (BT-NH₂). Este material híbrido se designó como (BT-NH₂/GO-pDMI). Para la obtención de BT-NH₂/GO-pDMI se empleó una ruta sintética convergente de manera de obtener dicho material, y se moduló el contenido de GO-pDMI desde 20% al 80% en el compuesto híbrido. Además, se realizó un estudio de la morfología, estructura y propiedades dieléctricas de los diferentes materiales obtenidos.

A medida que se modifica funcionalmente el GO a BT-NH₂/GO-pDMI, los valores de los ángulos de difracción de rayos X del plano 001 se desplazan desde $2\theta=16,22^\circ$ a $2\theta=10,11^\circ$, indicando un aumento en el espacio interlaminar debido a una funcionalización efectiva del material grafénico. Además, la relación I_D/I_G obtenida mediante espectroscopia de Raman para el BT-NH₂/GO-pDMI-80% arrojó un valor de 1,271, lo que indica que existen más defectos en los nanocompositos que en el óxido de grafeno que tiene una relación I_D/I_G igual a 0,865.

Además, mediante microscopia de barrido electrónico (STEM), se estudió el comportamiento en el orden de los nanómetros encontrando estructuras híbridas parecidas a las propuestas teóricamente.

Al estudiar la pérdida de tangente de delta de los nanocompositos híbridos por espectroscopia dieléctrica de banda ancha se observó un comportamiento lineal al aumentar la frecuencia, lo que indica que el material experimenta una pérdida de polarización interfacial debido a diferente naturaleza de los nanomateriales, siendo GO-pDMI un material eléctricamente conductor y BT-NH₂ un material dieléctrico.

Development of hybrid nanomaterials based on barium titanate nanoparticles and polymeric brushes grafted onto graphene oxide

Abstract

In this study, a simple method for obtaining graphene oxide (GO) hybrid nanocomposites grafted with poly(dimethyl itaconate) (GO-pDMI) and functionalized barium titanate (BT-NH₂) is described. This hybrid material was designated as (BT-NH₂/GO-pDMI). To obtain BT-NH₂/GO-pDMI, a convergent synthetic route was used to obtain said material, and the content of GO-pDMI was modulated from 20% to 80% in the hybrid compound. In addition, a study of the morphology, structure and dielectric properties of the different materials obtained was carried out.

As GO is functionally modified to BT-NH₂/GO-pDMI, the values of the X-ray diffraction angles of the 001 plane shift from $2\theta=16.22^\circ$ to $2\theta=10.11^\circ$, indicating an increase in the interlaminar space due to an effective functionalization of the graphene material. In addition, the I_D/I_G ratio obtained by Raman spectroscopy for BT-NH₂/GO-pDMI-80% gave a value of 1.271, indicating that there are more defects in the nanocomposites than in graphene oxide that has an I_D/I_G equal to 0.865.

In addition, by means of scanning electron microscopy (STEM), the behavior in the order of nanometers was studied, finding hybrid structures similar to those proposed theoretically.

When studying the delta tangent loss of the hybrid nanocomposites by broadband dielectric spectroscopy, a linear behavior was observed with increasing the frequency, which indicates that the material experiences a loss of interfacial polarization due to the different nature of the nanomaterials, being GO -pDMI an electrically conductive material and BT-NH₂ a dielectric material.

1. Introducción.

Recientemente, se han propuesto métodos de incorporar dos tipos de cargas en un mismo polímero para obtener composites poliméricos híbridos con el fin de mejorar la constante dieléctrica y simultáneamente suprimir la pérdida dieléctrica de estos materiales.

La mejora de la constante dieléctrica se atribuye generalmente a la formación de múltiples interfaces en los materiales compuestos (compositos), que proporcionan más probabilidad de polarización interfacial. Para esto, uno de los enfoques modernos consiste en preparar los compuestos que contengan partículas híbridas que se obtiene mediante el recubrimiento o un depósito de los polímeros en la superficie de un material dieléctrico de interés.

Además, investigaciones recientes han demostrado que depositar materiales dieléctricos y combinarlos con GO funcionalizado también es una estrategia eficiente para obtener compuestos dieléctricos con alta constante dieléctrica y baja pérdida dieléctrica.

Por un lado, el GO puede ser modificado de manera de poseer muchos grupos funcionales polares en los bordes de las láminas y con ello exhibir una interacción interfacial relativamente fuerte con muchos polímeros, lo que es favorable para la polarización interfacial entre GO y la matriz del polímero. Por otro lado, el GO puede mejorar la dispersión de los materiales dieléctricos en los compuestos poliméricos, lo que se cree que es favorable para la supresión de la pérdida dieléctrica de los compuestos.

En este trabajo se propone obtener partículas híbridas a través de una unión covalente mediante el injerto de pDMI en la superficie de las partículas de GO mediante la técnica de polimerización radicalaria de transferencia de átomos (SI-ATRP) para luego, combinarlas a través de una amidación térmica con las nanopartículas de titanato de bario funcionalizado.

Esto con el fin de estudiar la modulación de las propiedades dieléctricas al comparar los compuestos BTNH₂/óxido de grafeno injertado con poli(dimetil itaconato) (GO-pDMI-X%) en distintos porcentajes de composición.

2. Estado del arte

2.1. Polímeros

Han pasado 100 años desde los primeros esfuerzos de Staudinger por dar cuenta de la existencia de los polímeros como macromoléculas [1]. En todo el mundo; en los bosques, los océanos, las ciudades, los animales y en cada uno de nosotros existen macromoléculas formadas por la repetición de pequeñas unidades estructurales, denominadas monómeros.

La clasificación más general de los polímeros los separa en dos grandes categorías; de origen natural y sintético. Por ejemplo, cuando se refiere a los polímeros naturales usualmente se trata de componentes básicos de muchas formas de vida, como la celulosa, el caucho, y el almidón. Mientras que los polímeros sintéticos son creados por el ser humano como el polietileno o el polipropileno, entre otros. [2]

La síntesis y procesamiento industrial de una variedad de polímeros ha dirigido a un significativo mejoramiento de la calidad de vida de las personas, a pesar, de tener un impacto negativo en el medio ambiente debido a la baja vida útil otorgada por nosotros

a los productos plásticos [3] y a que, principalmente son productos derivados de la industria petroquímica.

Las reacciones de polimerización más elementales tienen tres etapas muy bien definidas: iniciación, propagación y terminación. En ellas se combinan varias moléculas individuales (monómeros), del mismo o diferente tipo a partir de la generación de radicales libres. Creando copolímeros u homopolímeros, en caso de que su composición este dada por diferentes tipos de monómeros o por un tipo de monómero, respectivamente.

De lo anterior se desprende que para efectuar una polimerización ya sea por técnicas tradicionales como la polimerización por radicales libres (FRP) [4] o por técnicas posteriores como la polimerización radicalaria controlada/viva (CLRP) [5], es necesario la presencia de una molécula iniciadora responsable de la generación de radicales libres, y de monómeros insaturados que serán los componentes básicos de los polímeros.

Existe mucho interés en la mejora de las propiedades de los polímeros debido a que estos materiales orgánicos son ampliamente utilizados, principalmente por su fácil procesamiento, costo relativamente bajo, gran variedad de estructuras y propiedades químicas, y físicas y también por ser reciclables o biodegradables. [6]

Actualmente, ha emergido mucho interés por la utilización de productos alternativos a los de la industria petroquímica. Este es el caso del ácido itacónico (AI), un ácido dicarboxílico insaturado. El ácido itacónico se produce escala industrial a partir de la fermentación de mezclas de carbohidratos o melazas usando una enzima de la familia *aspergillus terreus* [7], resultando ser una alternativa económica y sostenible. Además,

al poseer 2 grupos ácidos carboxílicos disponibles, esto permite versatilidad en la transformación a otros derivados que presenten funcionalidad de interés de manera de modular el equilibrio hidrofílico/hidrofóbico de su homopolímero. Por ejemplo, la transformación de AI a monometil itaconato (MMI) produce el monoéster correspondiente.

A pesar de que los monómeros acrílicos y metacrílicos son los monómeros más utilizados en las reacciones del tipo CLRP. Las polimerizaciones de los ésteres del ácido itacónico mediante CLRP también han sido reportadas [8].

Además, la presencia de poli(monometil itaconato) injertado en superficies de GO y combinados con nanopartículas de titanato de bario funcionalizadas ha demostrado ser un material con interesantes propiedades y potenciales aplicaciones como relleno conductor en composites poliméricos, captura de iones y electrodo para baterías de litio, . [9]

2.2. Grafeno

Desde el descubrimiento del grafeno en 2004 por Konstantin Novoselov y colaboradores [10], el interés en el uso de nanomateriales gráficos ha crecido dramáticamente, consecuencia de las sobresalientes propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas que presentan estos materiales.

Durante los últimos años, se han realizado muchos estudios para funcionalizar el grafeno con distintas especies orgánicas, tales como, grupos funcionales y polímeros [11], con el fin de mejorar su compatibilidad con varios tipos de disolventes y materiales orgánicos. El objetivo final de estas modificaciones químicas es la obtención de nanocompositos con propiedades específicas.

Dentro de lo que se conoce actualmente, existen enfoques orientados en lograr la modificación controlada de GO con cepillos de polímero mediante el uso de técnicas de polimerización radicalaria controlada iniciada en su superficie (SI-CRP).

La modificación de materiales poliméricos mediante la obtención de compuestos conteniendo materiales híbridos ha brindado una gran oportunidad en la obtención de nuevos materiales con propiedades mejoradas, tanto por el uso de nanomateriales de carbono gráfiticos como nanomateriales cerámicos [12], donde ambos materiales con dimensiones nanométricas han demostrado ser materiales de refuerzo más eficaces que los usados convencionalmente a nivel industrial. Estos materiales compuestos poseen mejores propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas que los polímeros usados para su obtención. [13]

2.3. Características del Grafeno

El elemento carbono es único porque su estructura electrónica permite construir nuevos orbitales sp^3 , sp^2 y sp . Esta característica le permite formar más alótropos estables que cualquier otro elemento y donde la forma alotrópica más común en condiciones estándar del carbono es el Grafito ($H_0 = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [14]. El término grafito designa tanto un mineral como una forma alotrópica de carbono elemental, y además su estructura cristalina. En el grafito, las láminas planas de átomos de carbono de hibridación sp^2 se apilan regularmente con un orden tridimensional e interaccionan por fuerzas de Van der Waals manteniendo una distancia de 3.35 \AA . [15] A las capas individuales de átomos de carbono estrechamente empaquetadas en una red cristalina en forma de celda hexagonal se le llama grafeno. [16]

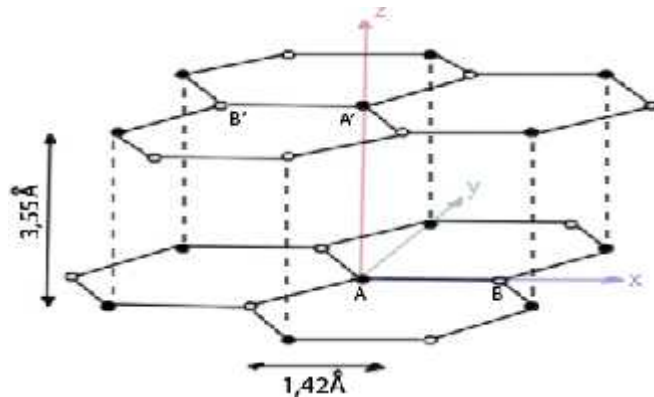


Figura 1. Esquema de la estructura cristalográfica hexagonal del grafito.

Debido a su estructura laminar única y por las interacciones débiles que se producen entre los planos, es que el grafito presenta un notable comportamiento anisotrópico, dando como resultado que sus propiedades varíen a lo largo del eje basal o en dirección perpendicular. El grafito posee cero gaps de banda en el punto de Dirac [17], es decir, su conductividad se encuentra en el punto de neutralidad, donde la banda de conducción y la banda de valencia coinciden. Esto permite que el material se comporte tanto como metal y como un semiconductor, confiriéndole una alta conductividad eléctrica y térmica. [18]

2.4. Síntesis del óxido de grafito

La síntesis de óxido de grafito consiste en la Oxidación con agentes químicos en un medio ácido, de manera de incorporar grupos oxigenados en la estructura del grafito [19].

La estructura cristalina del óxido de grafito es muy similar al del grafito. En el óxido de grafito, los átomos de carbono experimentan un cambio de hibridación formando una red semi-aromática de átomos de carbono con hibridación sp^3/sp^2 debido a la

incorporación sistemática de grupos oxigenados. Los principales grupos funcionales encontrados corresponden a grupos hidroxilo, epóxidos y carboxílicos. [20] Dichos grupos, además de aumentar la distancia entre capas debido a su repulsión electrostática, también modifican el carácter del material, disminuyendo su hidrofobicidad y mejorando su dispersión en medios acuosos o polares.

La primera síntesis de óxido de grafito se remonta al año 1840 por Schafheutl [21], sin embargo, no fue hasta 19 años después en que se publicaron los primeros avances que permitieron dilucidar relativamente la estructura y entender un poco la composición de este compuesto dadas las limitaciones de la época. En ese sentido, Schafheutl y B.C. Brodie [22] fueron pioneros en la síntesis de óxido de grafito. El GO de Schafheutl se prepara con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico, mientras que el GO de Brodie se sintetiza a través de una mezcla de clorato de potasio y ácido nítrico fumante a partir de grafito natural.

El ácido nítrico es un agente oxidante que se sabe que reacciona fuertemente con compuestos aromáticos. La reacción da como resultado la formación de una variedad de grupos oxigenados y viene acompañada por la liberación de vapores amarillos característicos (NO_2 y/o N_2O_4 gaseosos). Igualmente, el KClO_3 es un agente oxidante fuerte que se usa en detonadores u otros materiales explosivos. En este procedimiento se proponía la oxidación sin la formación de percloratos, donde el ácido clórico (HClO_3) es probablemente la principal especie oxidante [23].

Estas eran las condiciones de oxidación más fuertes conocidas en ese momento, y actualmente, continúa siendo uno de los métodos más usados para sintetizar GO.

En los años siguientes emergieron variantes del método de Brodie, por ejemplo, Staudenmaier [24] propuso agregar ácido sulfúrico a la reacción. Cien años más tarde (1958), Hummers y Offeman [25] reportaron la oxidación de grafito mediante la inmersión de grafito en una mezcla de ácido sulfúrico, nitrato de sodio y permanganato de potasio.

Hoy en día, los métodos clásicos de oxidación química del grafito siguen estando vigentes presentando pequeñas variaciones.

El enfoque actual ha estado dirigido en aumentar el espacio interlaminar del GO. Se han estudiado una variedad de métodos [26-28], cada uno con sus ventajas y desventajas entre los cuales, se destaca el uso controlado de baños ultrasónicos [29] junto con la elección de un buen solvente [30]. Esta forma de trabajo supone grandes ventajas, debido a que retiene funcionalidades oxigenadas sin generar grandes defectos topológicos en la lámina y, además, tiene un escalamiento industrial más sencillo y seguro que otros métodos. [31]

2.5. Funcionalización del óxido de grafeno con cepillos poliméricos

Tanto el grafeno como el GO se pueden combinar con otros materiales para producir nanocompositos con propiedades y rendimientos notables [32]. Sin embargo, para que estas propiedades deseadas sean efectivas es fundamental asegurar una buena compatibilidad del grafeno con varias matrices poliméricas y disolventes, con el fin de asegurar una distribución y dispersión homogénea del grafeno en el medio. Por lo tanto, la manera clásica de mejorar la compatibilidad del grafeno es su funcionalización mediante la unión de compuestos orgánicos a su superficie, usualmente, cadenas de polímeros (cepillos poliméricos).

Dado que el grafeno no posee grupos funcionales en su superficie, la unión directa de cadenas de polímero es estadísticamente muy poco probable. Debido a esto, el sustrato precursor por excelencia es el GO. Al existir grupos oxigenados en GO, es posible efectuar variedades reacciones químicas generando diferentes grupos funcionales tales como la aminación [33], la fluoración [34], o aprovechando la alta reactividad de los grupos alcoxilano para la generación de aminas primarias. [35]

A su vez, esta capacidad de modificación funcional ha provisto la capacidad de injertar cadenas poliméricas en la superficie del GO mediante diferentes enfoques. Las rutas utilizadas para modificar GO con cepillos de polímero se pueden clasificar en dos categorías principales, el enfoque “Grafting-to” y el “grafting-from”.

En el primero, las cadenas poliméricas son generadas previamente y luego se unen al GO mediante diversas reacciones químicas. Los polímeros se unen a GO mediante interacciones π - π , interacciones iónicas o fuerzas de Van der Waals, y en menor medida por enlaces covalentes. Mientras que, el “grafting-from”, utiliza al GO, o en algunos casos el óxido de grafeno reducido (rGO) como macroiniciador polimerico, permitiendo que los monómeros se enlacen a su superficie. [36] Usualmente esta metodología se puede lograr mediante diversos tipos de reacciones químicas, como esterificación y amidación [37].

Uno de los iniciadores más utilizados es el Bromuro de α -bromoisobutil (BIBB), dado que los grupos bromuro de acilo y bromuros son susceptibles a ataques nucleofílicos en carbonos terciarios, donde se inicia la reacción de polimerización (Figura 2). [38]

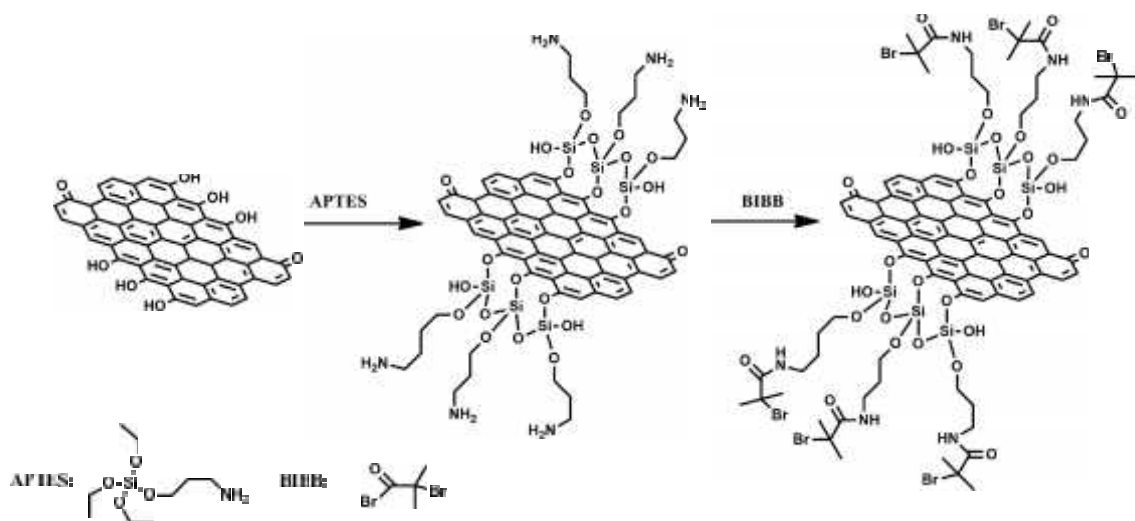


Figura 2. Esquema de reacciones para la síntesis del macroiniciador GO-Br a partir del óxido de grafeno.

2.6. Fundamentos de la polimerización radicalaria controlada/viva (CLRP)

Como ya se mencionó, en la metodología “grafting-from”, las cadenas de polímeros se injertan en la superficie del GO. Normalmente, la polimerización tiene lugar a partir de moléculas iniciadoras que se unen previamente a la superficie de las especies grafénicas. En la literatura podemos encontrar numerosas estrategias para realizar este tipo de polimerizaciones. [39-46].

Una de las diferencias entre los diferentes estudios está en los mecanismos de polimerización empleados. CLRP es el método más empleado para injertar cepillos poliméricos en la superficie del grafeno y sus derivados, principalmente debido a la capacidad de controlar las estructuras de los polímeros y producir polímeros con una dispersión estrecha. [47]

Dentro de los diversos sistemas para lograr polimerizaciones controladas iniciadas en superficie la polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP), la

polimerización mediada por nitróxido (NMP), y la transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) son los métodos más prometedores de CLRP [50].

La ATRP se basa en el concepto del efecto radical persistente (PRE). Dicho concepto describe que los radicales que se propagan ($P_n\bullet$) se convierten en especies latentes (P_n-X) que reaccionan con el radical persistente (X), con una tasa de desactivación de K_{deact} . Las especies X se denominan radicales persistentes porque solo reaccionan con radicales crecientes y nunca con radicales del mismo tipo. La alta selectividad de los radicales persistentes da como resultado una acumulación irreversible de estas especies, provocada por la reacción de terminación (K_t), que implica la reacción de los radicales en crecimiento entre sí (Figura 3).

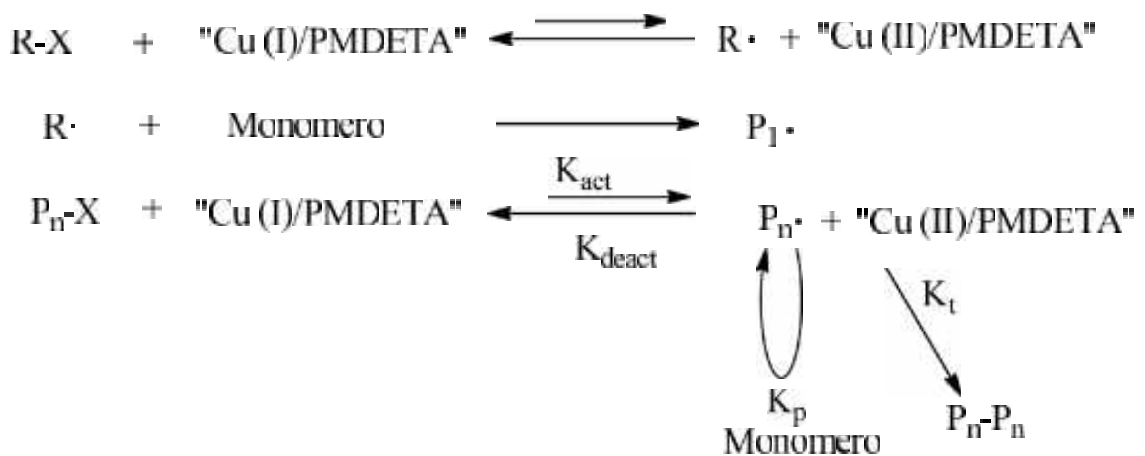


Figura 3. Mecanismo ATRP para un sistema catalizador cloruro de cobre(I) Cu(I) / N, N,N',N'',N'''- pentametildietilentiaramina (PMDETA).

Este aumento de la concentración de radicales persistentes dirige el equilibrio de la reacción hacia el lado de la especie inactiva [48], lo que lleva a una disminución en la

concentración de radicales, así como en la probabilidad de terminación, que puede considerarse insignificante. [49, 50]

Como ya se ha mencionado, los nanomateriales de carbono pueden mejorar las propiedades finales de los polímeros cuando se usan como materiales de relleno (cargas). Y es aquí donde la polimerización por radicales controlada iniciada en la superficie (SI-CRP) resulta ser un enfoque moderno y versátil para la modificación superficial de materiales moleculares.

En la polimerización radical clásica de DMI, la propagación de los radicales en crecimiento puede interrumpirse mediante reacciones de transferencia al monómero, produciendo un polímero y un nuevo radical que posee un doble enlace. Este tipo de reacciones de transferencia al monómero pueden afectar significativamente al paso de terminación [51] de manera que trabajar en una modalidad (SI-ATRP) resulta beneficioso para subsanar dicho inconveniente.

2.7. Perovskitas

Dentro del mundo de los materiales cerámicos inorgánicos se destacan los perovskitas, materiales con varias estructuras cristalinas. El titanato de bario (BaTiO_3) es un tipo de óxido de perovskita con una fórmula química de ABO_3 (Figura 4) Los altos momentos dipolares permanentes en algunos cristales de BaTiO_3 dan como resultado una alta permitividad dieléctrica y, además, comportamientos ferroeléctricos. Estas características han popularizado su uso en películas poliméricas de manera de mejorar el rendimiento dieléctrico del mismo.

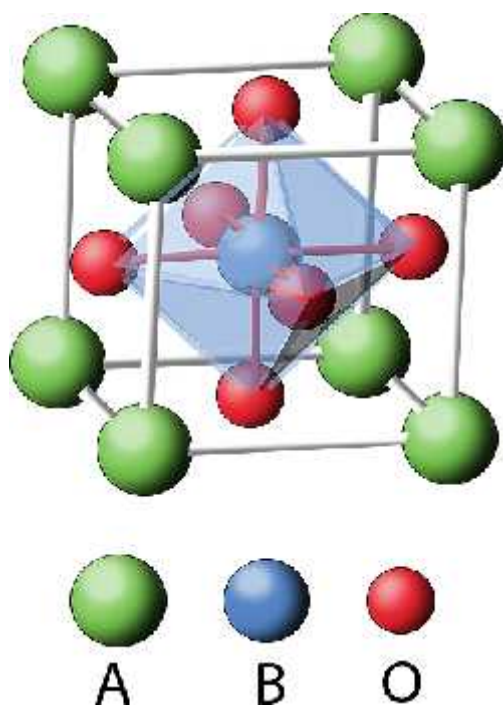


Figura 4. Esquema de la estructura de perovskita tipo ABO₃. En el caso de BaTiO₃,
A=Ba; B=Ti

2.8. Funcionalización de titanato de bario

Las nanopartículas de titanato de bario se utilizan a menudo como cargas cerámicas en una matriz polimérica porque son uno de los materiales de alta constante dieléctrica más disponibles comercialmente. Sin embargo, dado que las nanopartículas de BaTiO₃ tienden a formar aglomerados, la buena dispersión de nanopartículas de los rellenos en la matriz polimérica y la compatibilidad entre ellos son siempre los factores importantes que condicionan el rendimiento de los nanocompuestos. Por lo tanto, la funcionalización de la superficie es una característica de interés en estos materiales.

A nivel de reactividad, las partículas de titanato de bario tienen superficies polares debido a la presencia de grupos hidroxilos. Las estrategias de modificación a través de

moléculas orgánicas consisten en aumentar los sitios activos a través de una hidroxilación en H_2O_2 [52] a temperaturas elevadas y posteriormente adicionar un agente de acoplamiento de silano. [53]

La popularidad de los agentes de acoplamiento de silano en la modificación superficial de titanato de bario se debe, por una parte, a la rápida formación de un enlace covalente entre el sustrato y el grupo de anclaje y, por otra parte, ha demostrado ser un enfoque favorable debido a la introducción de grupos funcionales diversificados en la superficie de la nanopartícula.

Actualmente existen dos formas de abordar la funcionalización de estos materiales. Por un lado, está la “vía húmeda”, en donde se utiliza agua o una mezcla etanol/agua como solvente de manera de regular el pH a valores cercanos a 3-4, dado a bajo pH los silanos tienen una alta tasa de hidrólisis y de paso, aumenta la estabilidad de los grupos silanoles (Si-O-H). En la síntesis por “vía seca” se utiliza tolueno como solvente y se efectúa la reacción a 80°C por 24 horas. Las ventajas de esta ruta es que se reporta la formación de un monocapa resultando un material más homogéneo y estable. [54]

El (3-aminopropil)-trietoxisilano (APTES) se ha utilizado ampliamente como agente de acoplamiento para la modificación inicial de varios nanomateriales (Figura 5).

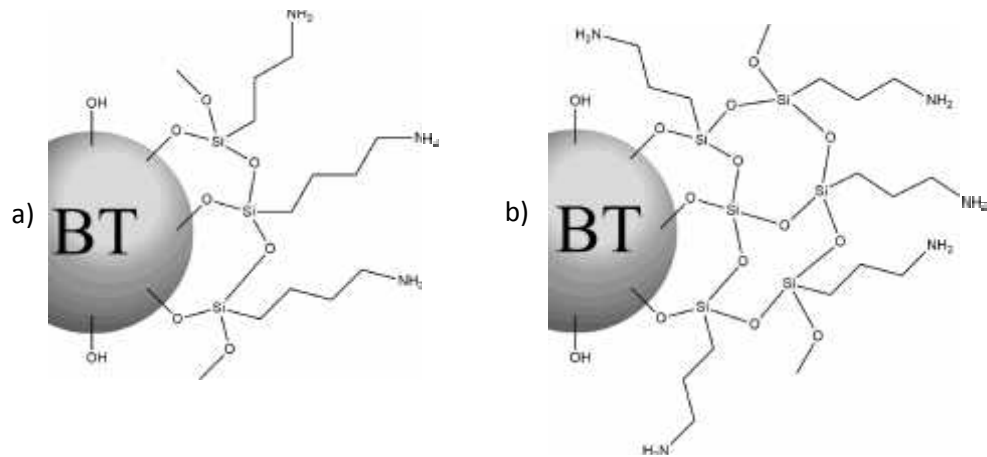


Figura 5. a) Esquema de la formación de una monocapa sobre una partícula de titanato de bario. b) Un control insuficiente sobre el contenido de agua, el solvente y otras condiciones de reacción pueden producir multicapas desordenadas.

3. Hipótesis

El uso de óxido de grafeno funcionalizado junto con titanato de bario permitirá obtener un nanocomposito con propiedades eléctricas mejoradas.

4. Objetivos

4.1. Objetivo General

Preparar y caracterizar nanomateriales híbridos en base de grafeno injertado con pDMI y nanopartículas de titanato de bario funcionalizado.

4.2. Objetivos Específicos

1. Injertar óxido de grafeno con poli(dimetil itaconato) pDMI.
2. Funcionalizar y caracterizar nanopartículas de titanato de bario con APTES.

3. Estudiar la obtención de nanomateriales híbridos en base de grafeno injertado con pDMI y nanopartículas de titanato de bario funcionalizado evaluando diferentes proporciones.
4. Caracterizar los nanomateriales híbridos obtenidos.
5. Estudiar propiedades eléctricas y térmicas de los nanomateriales híbridos obtenidos.

5. Equipos y materiales.

5.1. Equipos:

- Ultrasonicador QSonica Q700.
- Horno de vacío Heraeus VTR 5036.
- Agitador magnético Heidolph electronic RZR 2050.
- Balanza analítica Precisa 125 A.
- Centrífuga Hermle z 206 A.

5.2. Reactivos:

- Nanopartículas de titanato de bario, 99%, Sigma Aldrich.
- Peróxido de Hidrógeno 30% v/v, Merck.
- Grafito natural pulverizado.
- Ácido nítrico fumante >99,5%, Sigma Aldrich.
- Clorato de Potasio, >99%, Sigma Aldrich.
- (3-aminopropil)-triethoxisilano (APTES)
- Bromuro de γ -bromoisobutil, 98%, Sigma Aldrich (BIBB).
- Trietilamina, >99%, Sigma Aldrich.

- N,N-dimetilformamida anhidro, 99%, Sigma Aldrich.
- Tolueno, 99,5%, Merck.
- Itacónato de dimetilo, 99%, Sigma Aldrich.
- Cloruro de cobre (I), 99%, Sigma Aldrich.
- N,N,N',N'',N'''- pentametildietilentriamina (PMDETA), 99 %, Sigma Aldrich.
- Agua desionizada.
- Etanol, 99%, Emplura.

6. Experimental

A partir de una ruta sintética convergente se sintetizó un nanomaterial híbrido.

Por una parte, se realizará la funcionalización del óxido de grafeno y por otra la síntesis de perovskitas con grupos funcionales de interés.

6.1. Síntesis de óxido de grafeno

La síntesis de óxido de grafeno se realizó mediante el método de Brodie. En un reactor a 0°C y con agitación a 250 rpm, se dispusieron 12 g de grafito y 240 ml de ácido nítrico fumante. A esta mezcla se le adicionaron de manera porcionada 96 g de clorato de potasio de manera de mantener un control de la temperatura.

Luego de transcurrir las 22 horas de reacción, la mezcla se vierte en un vaso precipitado de 2 Litros y se adiciona agua destilada hasta completar 1,8 Litros. Después se deja decantar por 24 horas, para luego eliminar el líquido sobrenadante. Se agrega agua destilada y se deja decantar el GO nuevamente. Se vuelve a eliminar el líquido sobrenadante, de manera que los sólidos son recuperados y lavados tantas veces sea posible con agua destilada mediante ciclos de centrifugación hasta alcanzar un pH de

solución neutro. El GO se dejó en la estufa a presión reducida 400mmHg 60°C por 24 horas.

6.2. Silanización de óxido de grafeno

En un balón de 250 mL se efectúa una dispersión de GO (5.0g) en 125 mL de tolueno mediante la ultrasonificación durante 30 min con una potencia de 60W en un baño a 10°C con agitación. Una vez acondicionado el sistema en una atmósfera de nitrógeno y alcanzado los 100°C, se adiciona por goteo a través de un embudo de adición a presión constante 3 mL de APTES (12,8 mmol) en 15 mL de tolueno. Una vez adicionado la totalidad del APTES, se efectúa un lavado de las paredes con 10 mL de Tolueno de manera de arrastrar cualquier reactivo remanente.

Luego de 24 horas, los sólidos son recuperados a través de ciclos de centrifugación y se lavan con 45 mL de tolueno dos veces y se deja secar en una estufa de vacío a 50°C por 24 horas. Se obtienen 5,69g de sólidos y el producto obtenido se nombra como "GO-NH₂".

6.3. Bromación de grafeno silanizado

Se agregaron 5 g de GO-NH₂ a un balón de fondo redondo que contiene 50 mL THF y es sometido a sonicación con una intensidad de 50 W, durante 30 minutos de manera de aumentar el espacio interlaminar. Luego, se agregaron 2,35 mL de trietilamina (17 mmol) y se acondicionó a una atmosfera inerte. Posteriormente, se adicionaron por goteo 2,1 mL de BIBB (17 mmol) en 10 mL de THF y el embudo de adición se lavó con 5 mL de THF y la reacción se lleva a 0°C por 3 horas y 21 horas a temperatura ambiente. Una vez finalizada la reacción, la mezcla se filtró al vacío y el sólido obtenido se lavó con 40 mL de CHCl₃ y con 40 mL de agua desionizada para remover las sales

remanentes (principalmente en la forma $\text{Br}^-\text{NEt}_3^+$) y se dejó secar en horno al vacío durante 24 horas a 40°C . El producto obtenido se rotuló como "GO-Br".

6.4. Injerto de pDMI en la superficie de GO-Br

Para llevar a cabo la polimerización de injerto de dimetil itaconato condiciones ATRP a 80°C se utilizó GO-Br como iniciador, CuCl como catalizador y PMDETA como ligando ([DMI]: [GO-Br]: [CuCl]: [PMDETA] = 20 1: 1: 3). En esta reacción se utilizó GO-Br como un macroiniciador teniendo en consideración que el BIBB es universalmente conocido como un iniciador funcional para la polimerización radicalaria controlada/viva catalizada por metales en superficies.

A un balón de fondo redondo de 100 mL que contenía 50 mL de DMF, se incorporaron 4,3 g de GO-Br y se aplicó una sonicación con una intensidad de 50 W durante 30 minutos. Luego, se agregaron 15,8 g de DMI (0,1 mol) y se procedió a calentar a 80°C en atmósfera de N_2 . Por otra parte, se elaboró una solución que contenía 0,5g de CuCl (5 mmol) y 3,13 mL de PMDETA (15 mmol) disueltos en 10 mL de DMF que fue inyectada al sistema sellado a través de un septum, iniciándose de este modo la reacción de polimerización. Luego de 24 horas, se detuvo la polimerización y se filtró al vacío, lavando el producto con abundante DMF y se dejó secar en horno a presión reducida a 40°C durante 24 horas.

6.5. Hidroxilación de nanopartículas de titanato de bario (BT-OH)

En un balón de fondo de redondo, se agregaron 15 g de titanato de bario junto con 400 mL de peróxido de hidrogeno al 30% v/v. La reacción se llevó a cabo a 100°C por 4 horas y con agitación magnética.

Los sólidos son recuperados a través de ciclos consecutivos de centrifugación y lavado con 45 mL agua destilada entre cada ciclo. Luego, se dejó secar el producto de la reacción en un horno con presión reducida de 200mmHg a 40°C durante 24 horas. El producto obtenido se rotuló como “BT-OH”.

6.6. Silanización de nanopartículas de titanato de bario (BT-NH₂).

En un balón fondo redondo se mezclaron 5 g de BT-OH, 150 mL de tolueno y 2,5 g de APTES y se sometió a sonicación durante 30 minutos. La reacción se llevó a cabo a 100°C durante 24 horas en una atmosfera de nitrógeno y constante agitación magnética. Los sólidos son recuperados a través de ciclos de centrifugado y lavados con 45 mL tolueno. El producto de la reacción fue secado usando una estufa a presión reducida durante 24 horas a 80 ° C. El producto obtenido se rotuló como “BT-NH₂”.

6.7. Síntesis de nanocomposito BT-NH₂-GO-pDMI

En un balón de 50mL, se introdujeron cantidades definidas de BT-NH₂ y GO-pDMI (Tabla 1) y 30mL DMF y la mezcla fue sonicado por 30 minutos manteniendo la temperatura a 10°C. Una vez finalizada la sonicación, se acondicionó en atmósfera inerte y se dejó reaccionar a 60°C en un baño termostático durante 24 horas. El producto formado es separado del solvente mediante filtración al vacío y se lavó con porciones frescas de DMF para luego dejar secando a 40°C en un horno a presión reducida durante 24 horas.

Tabla 1. Composición de compositos de BTNH₂/GO-pDMI.

Proporción (p/p)	BTNH ₂ /GO-pDMI-20%	BTNH ₂ /GO-pDMI-33%	BTNH ₂ /GO-pDMI-66%	BTNH ₂ /GO-pDMI-80%
BTNH ₂ : GO-pDMI	4:1	2:1	1:2	1:4

7. Técnicas de caracterización

7.1. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Partículas de titanio de bario y algunos materiales híbridos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) por reflectancia total atenuada. Se empleó un equipo FTIR Spectrum Two de Perkin Elmer. Con esta técnica se pudo detectar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada uno de los materiales obtenidos.

7.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y composición elemental del nanocomposito y sus precursores, se analizaron mediante el uso del SEM y EDS empleando un microscopio electrónico de barrido INSPECT-F50, marca FEI.

Las mediciones para las partículas de titanato de bario fueron efectuadas mediante una cinta de carbono, mientras que para las muestras gráficas usaron cinta de cobre. Además, todas las muestras fueron recubiertas con oro.

7.3. Microscopía electrónica de transmisión (STEM)

Los nanocompuestos y el grafeno injertado con pDMI fueron caracterizado empleando la técnica de microscopía electrónica de transmisión con un microscopio INSPECT-F50, marca FEI. Mediante la dispersión del material en agua mili-Q y su posterior deposición en una grilla mediante evaporación.

7.4. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de los materiales de relleno y nanocompuestos se obtuvieron en un difractómetro de rayos X de polvo con una fuente de longitud λ : 0,15406, marca Bruker, modelo D8. Para determinar el espacio interlaminar de los óxidos de grafeno se utilizó la ley de Bragg:

$$d_{0\ l} = \frac{\lambda}{2s \cdot \theta_{0\ l}}$$

Donde:

$d_{0\ l}$: Es la distancia interlaminar.

λ : La longitud de onda utilizada por el difractómetro

$\theta_{0\ l}$: Es el ángulo de reflexión y l es un número entero

7.5. Espectroscopía Raman

Algunos de los materiales obtenidos fueron caracterizados con un espectrómetro Raman WITec Alpha 300 RA.

$$\frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a}$$

7.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo NETZSCH TG 209F1 Iris 220-12-0045-L. Se registró la variación en masa de la muestra efectuando un calentamiento hasta los 800°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

7.7. Espectroscopia dieléctrica de banda ancha (BDS)

La permitividad dieléctrica de los nanocompositos híbridos fue obtenida a partir de la determinación de medición en un equipo de espectroscopia dieléctrica de banda ancha modelo BDS-40, Novocontrol Technologies. Las muestras fueron medidas a temperatura ambiente y en un rango de frecuencia de 10 a 107 Hz.

8. Resultados y Discusión

La morfología del óxido de grafeno injertado con poli(dimetil itaconato) (GO-g-pDMI) y de los materiales híbridos obtenidos fueron estudiados mediante análisis SEM/EDS, y STEM en algunos casos. Mientras que, para confirmar la unión covalente del iniciador y, posteriormente para confirmar la unión de las cadenas poliméricas en la superficie de grafeno se utilizaron IR, DRX y espectroscopia Raman.

Para conocer algunas características y propiedades de los materiales gráfiticos, se realizaron análisis de espectroscopía Raman (Figura 6).

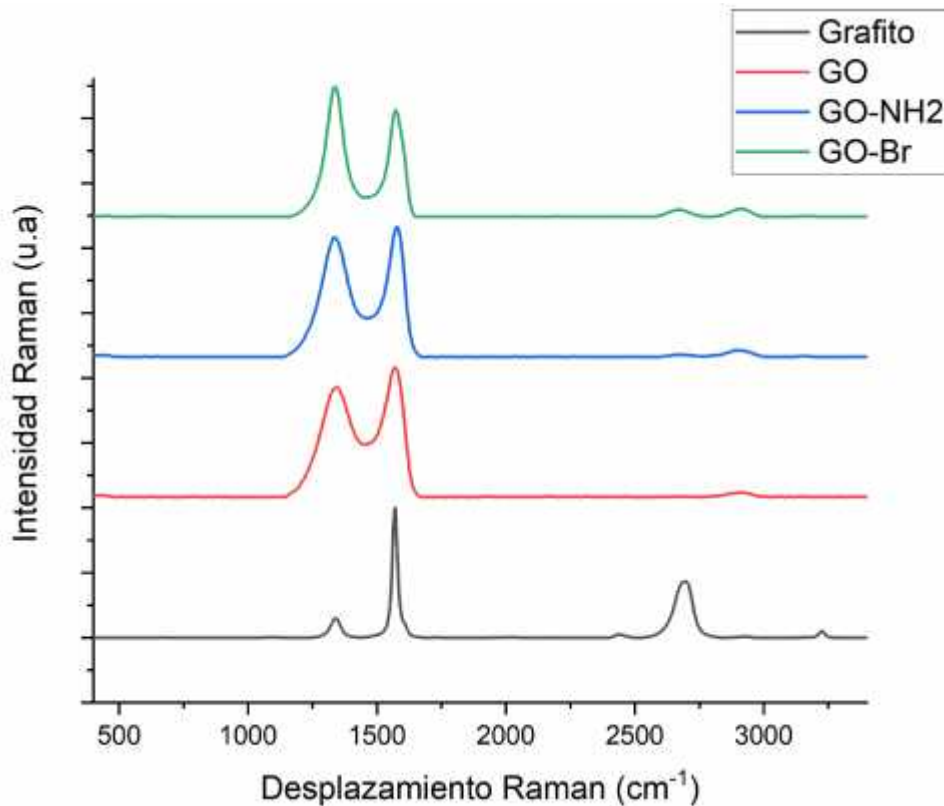


Figura 6. Espectros Raman de grafito, GO, GO-NH₂ y GO-Br.

Los espectros de la figura 6 da cuenta de la transformación desde grafito hasta el macroiniciador GO-Br. En general, se puede observar la presencia 2 bandas fuertes en 1340 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} , llamados bandas D y G, respectivamente. La banda de menor frecuencia, se le conoce como banda de defectos, y se asocia principalmente a los defectos de bordes. Se origina como consecuencia defectos que afectan el modo de respiración de anillos de carbono sp^2 . Mientras que, la banda de mayor frecuencia es nombrada la banda de *grafito*, y corresponde a un fonón de primer orden originado de un modo vibracional del tipo estiramiento del C-C en el plano.

En el caso del grafito, el espectro Raman obtenido arroja una banda cercana a los 1350 cm^{-1} , esta señal se observa en grafitos con tamaños de cristal L a $<0.5 \mu\text{m}$. Tuinstra y Koenig [55] asignaron esta banda a la respiración de los hexágonos de carbono que da cuenta de actividad Raman en los bordes de los cristalitos debido a la pérdida de simetría traslacional.

En la tabla 2, se presentan los valores de desplazamiento Raman atribuidos a las bandas D, G, el valor de altura medio de ancha de la banda (FWHM) asociado a la banda G y los valores de I_D/I_G .

Tabla 2. Desplazamiento Raman y relación I_D/I_G de las muestras de grafito, GO, y GO-pDMI.

Muestra	Desplazamiento Raman (cm^{-1})			I_D/I_G
	D	G	G FWHM	
Grafito	1339	1566	23,800	0,232
GO	1345	1581	77,275	0,865
GO-pDMI	1340	1570	43,211	0,829

La FWHM asociada a la banda G está correlacionada con el orden de la estructura en materiales grafiticos. Se sabe que el G-FWHM refleja la cristalinidad de la superficie del material de carbono. A su vez, el gradual aumento del FWHM indica una disminución en el grado de orden estructural en los materiales grafiticos debido a una modificación de los grupos funcionales en los planos basales y en los bordes de plano.

La difracción de rayos (DRX) es una técnica complementaria a la espectroscopía Raman. Esta técnica permite explorar los cambios en las capas de GO durante la ruta

sintética propuesta. Esta técnica permite determinar si han ocurrido modificaciones en las transiciones de fase y determinar si un material presenta planos amorfos o cristalinos.

Los patrones DRX (Figura 7) del óxido de grafeno han sido estudiados en profundidad. En general se reportan 2 picos. El primero en $2\Theta=16,22^\circ$ correspondiente al plano (001). Este pico se caracteriza por ser una señal de alta intensidad y estar asociado a una estructura cristalina. Por otro lado, en la literatura se reporta una segunda señal en $2\Theta=43,23^\circ$, asociado al plano (100).

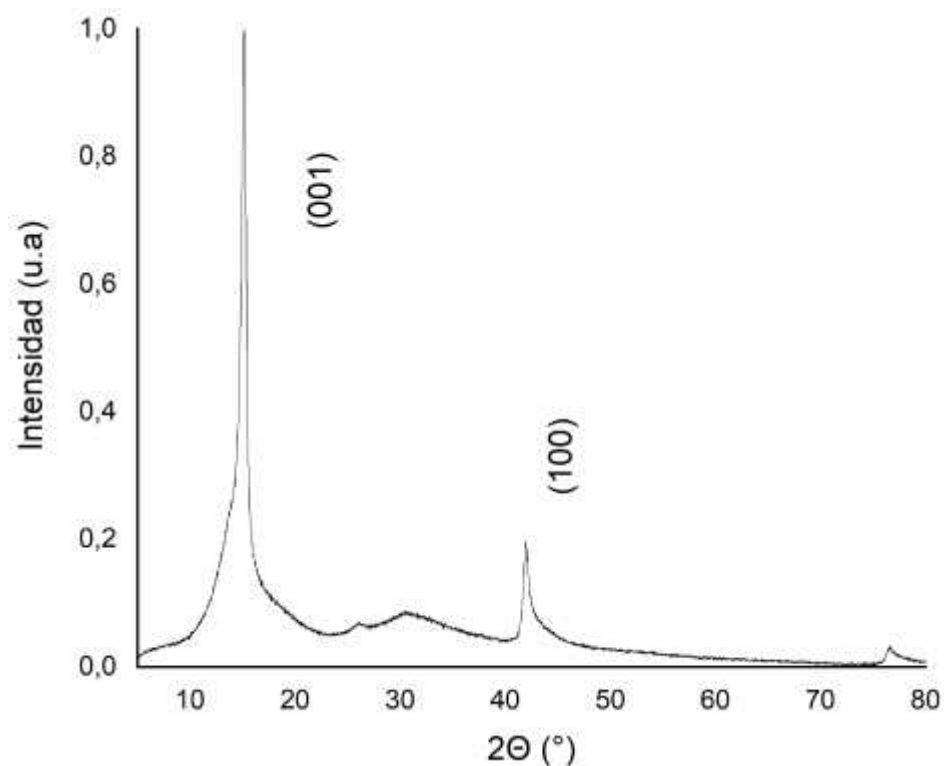


Figura 7. Difractograma de rayos X del óxido de grafeno de Brodie.

En general, las dos señales mencionadas anteriormente tienden a mantenerse durante la modificación del óxido de grafito dando cuenta que, a pesar de la inmovilización de

nuevos grupos, la estructura base de las láminas de GO no se destruye. Sin embargo, como resultado de la reacción entre la amina primaria disponible en el APTES y los grupos bromuro de acilo presentes en BIBB, el pico asociado al plano 001 se desplaza ligeramente hacia ángulos de menor valor, $11,88^\circ$ y $9,5^\circ$ respectivamente.

Por otro lado, también se puede observar la aparición de un pico ancho entre $19,01^\circ$ y $20,54^\circ$ para el GO-NH₂ y el GO-Br. Este pico es característico de rGO, y nos sugiere una posible reacción secundaria durante la reacción del APTES y el BIBB que da como resultado que una porción de la lámina de óxido de grafito sufra una reducción.

En la figura 8 se puede observar los difractogramas correspondientes al nanocomposito BT-NH₂/GO-pDMI-80% y sus precursores; BT-NH₂ y GO-pDMI. Al comparar los difractogramas se puede observar que las intensidades de los picos de los materiales grafíticos tienden a ser menores que las señales de titanato de bario.

El difractograma del BT-NH₂/GO-pDMI-80% indica que la ruta sintética dio como resultado desarrollo de un material que es casi completamente amorfo.

Además, el GO-pDMI presenta un desplazamiento del pico del plano 001 a un ángulo más bajo que el GO-Br. Esto a nivel estructural, se asocia a un aumento de la distancia entre capas de GO-pDMI, lo que sugiere que ocurrió una modificación luego de realizar la reacción por ATRP.

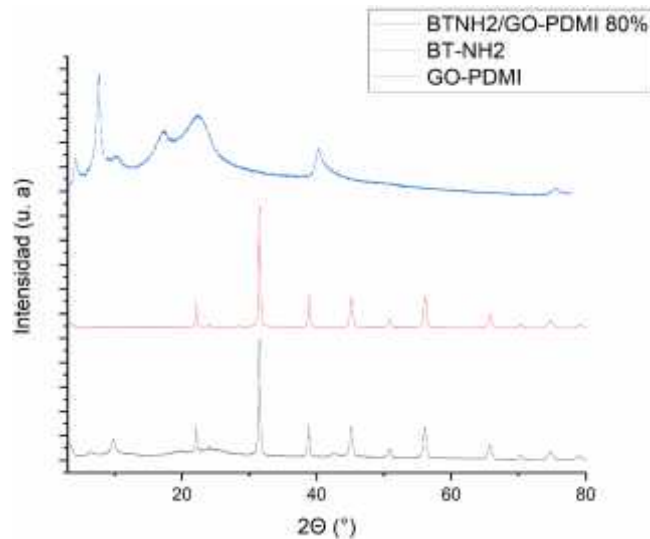


Figura 8. Difractogramas de rayos X de BT-NH₂/GO-pDMI-80% y sus precursores; BT-NH₂ y GO-pDMI.

La microscopía electrónica de barrido SEM asociada a un detector de rayos X (EDS) permite la exploración visual de zonas específicas de un material o compuesto y asociarlo a una composición química relativa a través de un análisis rápido y sencillo (Figura 9). El mecanismo de detección de esta técnica es análogo a un estudio por fluorescencia de rayos X (XRF) en donde una pequeña porción de los fotoelectrones emitidos por una fuente primaria logrará remover un electrón de la capa interna de su órbita dejando el átomo ionizado. Para recuperar la estabilidad ocurre un fenómeno de relajación donde un electrón de la capa externa llenará la vacancia generada, liberando un cuanto de rayos X específico asociado a una transición y energía específica según la vacancia llenada.

Una de las desventajas de esta técnica, es que la composición porcentual entregada no es cuantitativa por si sola, requiere de una técnica de validación complementaria para correlacionar resultados porcentuales. Sin embargo, para los alcances del presente

estudio, esta metodología de trabajo resulta suficiente para confirmar la presencia de distintos elementos y correlacionarlos con las modificaciones estructurales observadas por DRX y Raman.

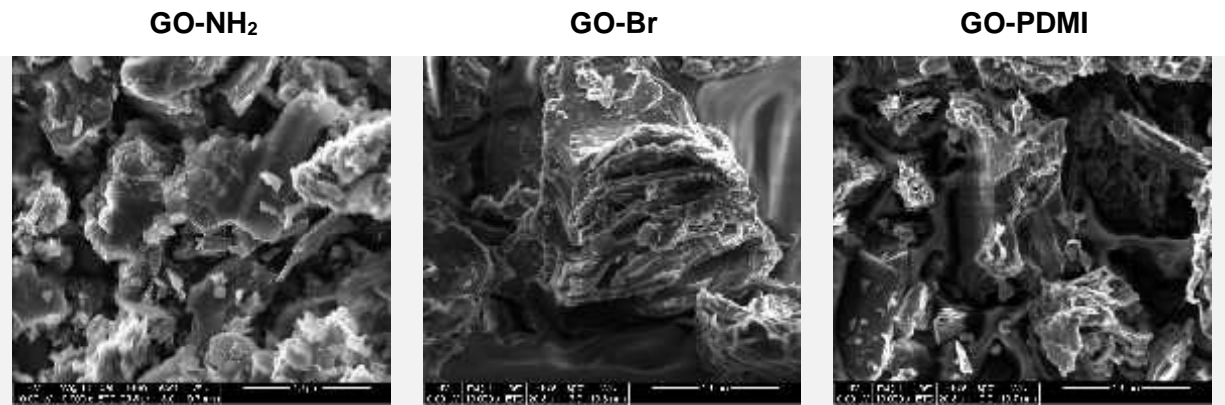


Figura 9. Imágenes SEM-EDS de GO-NH₂, GO-Br y GO-pDMI con una magnificación de 10.000x

Tabla 3. Resultados de EDS para GO, GO-Br y GO-PDMI.

Muestra	Elemento (Transición)	Composición (%)
GO	C (K)	52,68
	O (K)	47,32
GO-NH ₂	C (K)	45,75
	N (K)	12,03
	O (K)	36,24
	Si (K)	5,98
GO-Br	C (K)	44,02
	O (K)	28,05
	N (K)	9,97
	Si (K)	5,45
	Br (L)	12,51
GO-PDMI	C (K)	52,64
	N (K)	17,43
	O (K)	25,05
	Si (K)	4,63
	Br (L)	0,25

En la tabla 3 se puede observar la composición relativa de los distintos materiales y confirmando la presencia de silicio para el GO-NH₂ y Silicio-Bromo para el GO-Br y GO-PDMI.

En la Figura 10 se muestran imágenes obtenidas por microscopía SEM de las muestras gráficas. Se observa que inicialmente el óxido de grafito se presenta una superficie lisa sin defectos topológicos y con una regularidad estructural bastante definida, además de un marcado apilamiento de las láminas. Por otro lado, las imágenes de las muestras silanizada y bromada, presentan características más irregulares en el orden estructural con la aparición de superficies más rugosas y con un aumento en la dispersión de las láminas de óxido de grafeno. Los cambios morfológicos son bastante significativos en esos dos casos. A su vez, el GO-pDMI muestra una morfología distinta, en particular se puede observar un aumento en el orden estructural con respecto a los materiales anteriores.

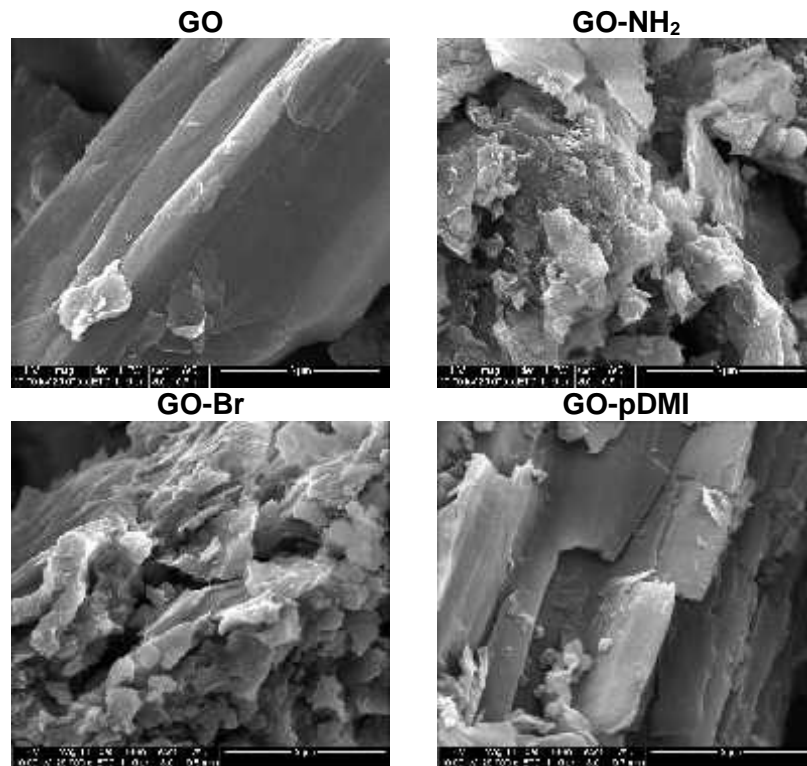


Figura 10. Imágenes SEM obtenidas de GO, GO-NH₂, GO-Br y GO-pDMI con una magnificación de 25.000X.

De manera complementaria se realizó un estudio por STEM del GO-pDMI (Figura 11) de manera de estudiar el tamaño de las estructuras apiladas en dispersión sin ultrasonido. Se puede observar que el GO-pDMI tiene una tendencia a formar estructuras del orden de las 3 micras, con diferencias importantes en el nivel de apilamiento, las zonas de mayor densidad se correlacionan a los tonos más oscuros. En todas las imágenes predominan estructuras laminares con un alto grado de apilamiento. En las imágenes b) y c) se puede observar que, en los bordes de las estructuras, el apilamiento disminuye y las láminas tienden a estar más desordenadas y apiladas de forma irregular. En la imagen d) se puede observar GO-pDMI con una magnificación del

orden de los 200.000x, destacando una zona con bordes menos afilados y donde se sugiere la presencia de dominios amorfos que concuerda con lo reportado por la técnica de difracción de rayos X.

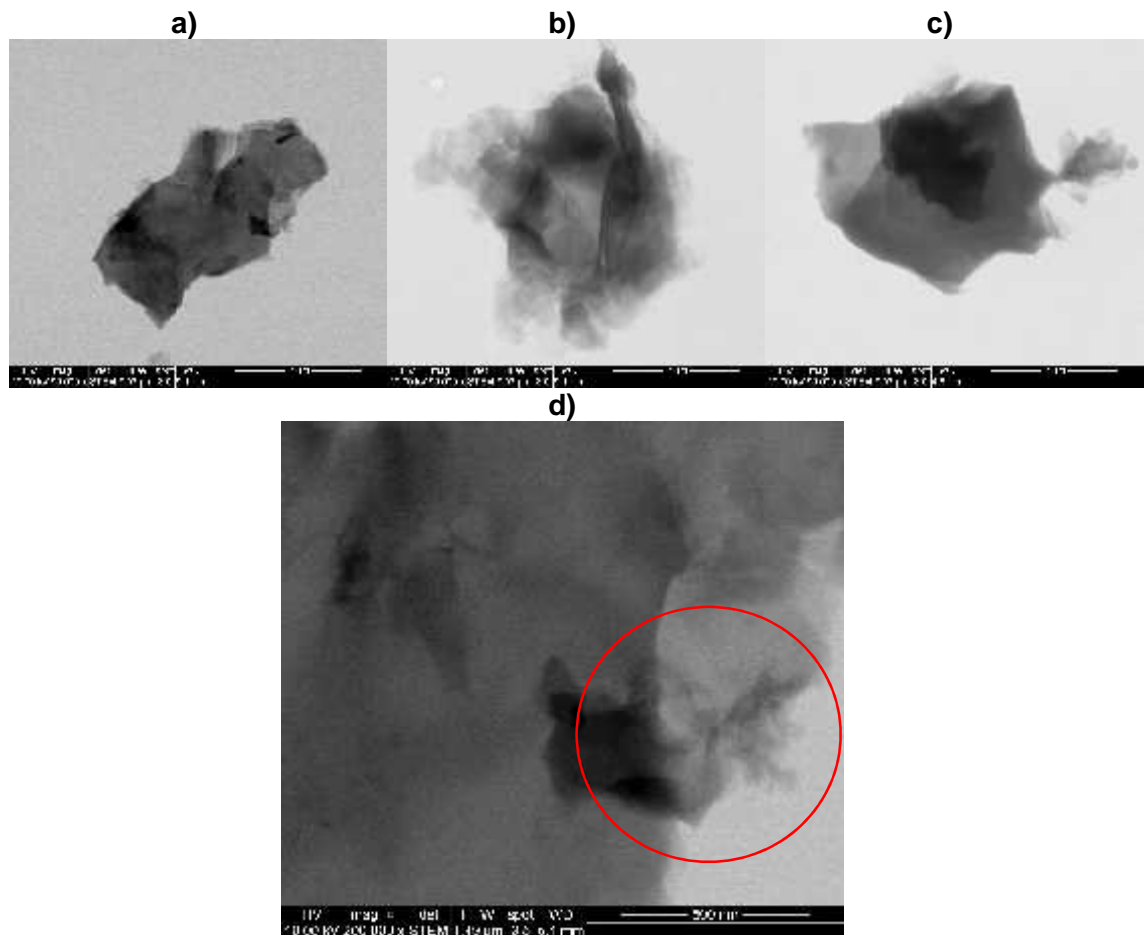


Figura 11. Recopilación de imágenes STEM de GO-pDMI. a), b) y c) con una magnificación de 50.000x y d) con una magnificación de 200.000x.

Al estudiar la morfología de las nanopartículas de titanato de bario mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS), se puede observar que las partículas tienden a formar grandes aglomerados (Figura 12). Esto se debe, principalmente a que

el titanato de bario posee una tendencia natural a absorber la humedad ambiental que facilita su aglomeración.

Las interacciones débiles que se forman entre las superficies del material, sumado a los puentes de hidrogeno establecidos entre moléculas de agua, harán que se formen agregados esféricos.

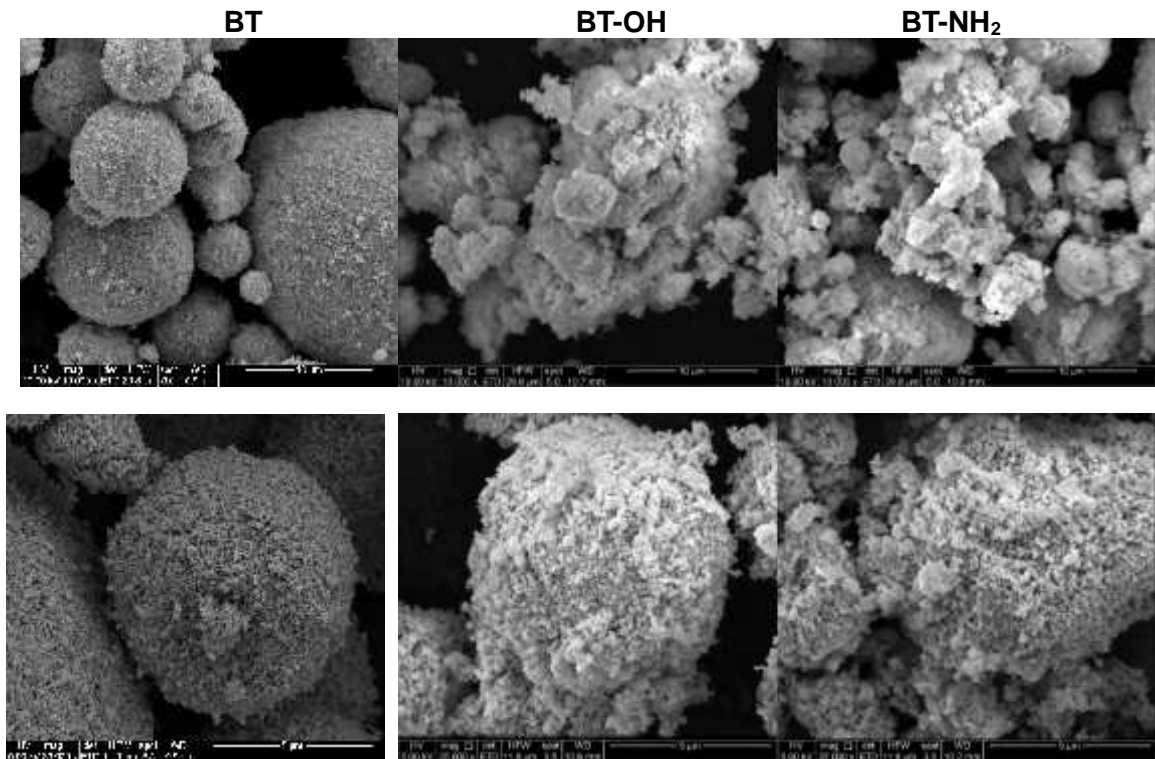


Figura 12. Imágenes SEM-EDS (10.000x) y SEM (25.000x) de: BT, BT-OH y BT-NH₂.

Sin embargo, en las imágenes con magnificación 10.000x se puede observar que a medida que se avanza en la funcionalización de las nanopartículas los aglomerados

esféricos se van transformando en agrupaciones más irregulares y dispersos. A pesar de ello, a nivel morfológico no se presentan grandes variaciones.

Es importante destacar que este trabajo está orientado en obtener un nanocompuesto híbrido. Se recalca la necesidad de trabajar bajo una metodología que permita la obtención de unidades primarias de titanato de bario (tamaño de partícula de 50 nm). En ese sentido, el uso de un programa de ultrasonido es esencial para romper las interacciones débiles entre interfases sólido-sólido de las partículas cerámicas y reemplazarlas por una interfase sólido-líquido. De manera de asegurar que las partículas de titanato de bario estén disponibles en su unidad primaria, y con ello se puedan establecer enlaces covalentes entre el grupo amina y los grupos ácidos disponibles del poli(dimetil itaconato) injertado en el grafeno.

La (Figura 13) muestra los espectros infrarrojos (FTIR) de BT, BT-OH y BT-NH₂. En los tres espectros se pueden encontrar bandas comunes. La primera banda común aparece en 1.421 cm⁻¹ que corresponde a la vibración del CO_3^{2-} proveniente de carbonato de calcio residual de la síntesis del titanato de bario. Se ha reportado que el FTIR es por lejos una de las técnicas más sensibles en la detección de BaCO₃, dando como resultado la aparición de señales entre 1.400-1.500 cm⁻¹. Por otro lado, en la región de las huellas dactilares, aparecen dos bandas características del BaTiO₃ en 513 cm⁻¹ y 424 cm⁻¹.

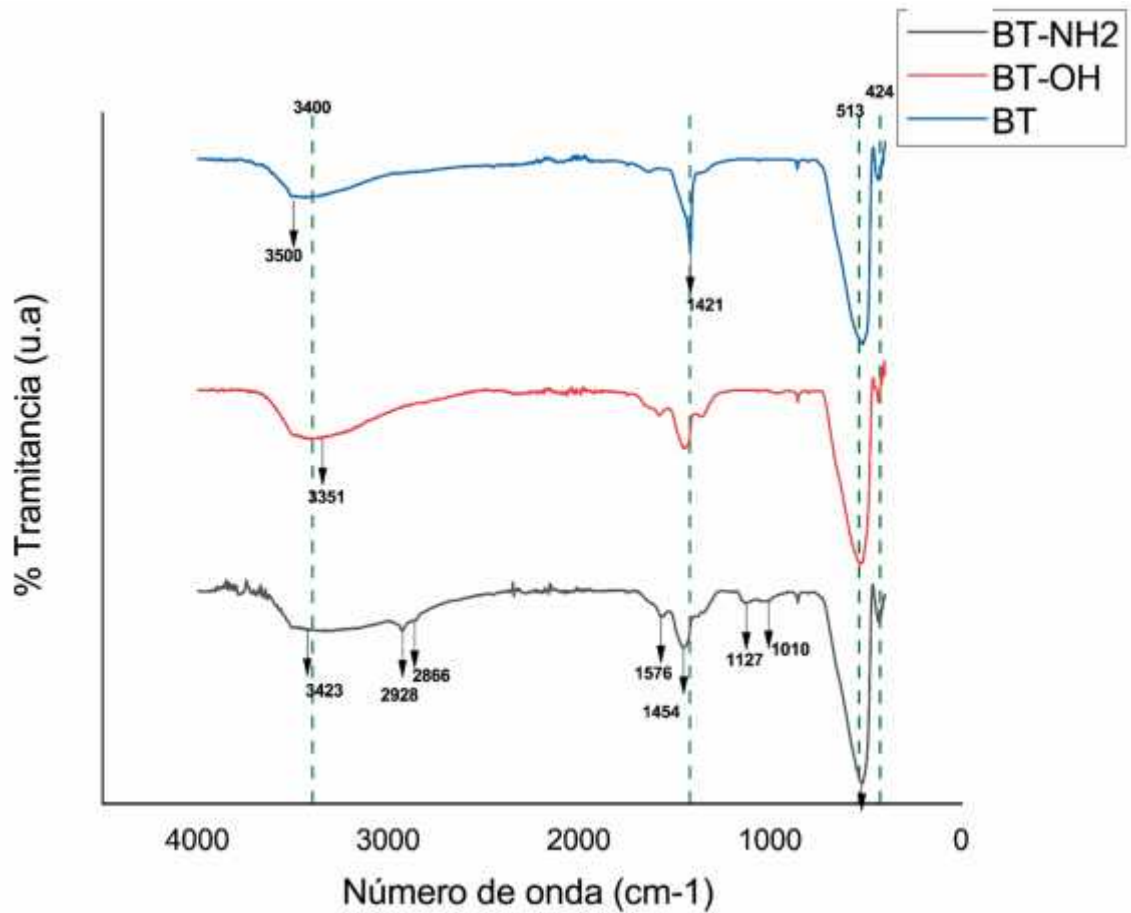


Figura 13. Espectros FTIR de BT, BT-OH y BT-NH₂.

En el caso del BT, se observan una banda ancha sobre 3.000 cm⁻¹ asociada a las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de las moléculas de agua débilmente enlazadas.

En el espectro del BT-NH₂, las bandas menores en 2.928 cm⁻¹ y 2.866 cm⁻¹ corresponden a movimientos *stretching* del -CH₂ característicos del APTES. Las bandas en 1.127 cm⁻¹ y 1.010 cm⁻¹ se asocian a vibración de tipo *bending* de Si-O-Si.

También se puede observar la banda ancha en 3.423 asociada al *stretching* N-H. Por último, las bandas en 1.576 cm^{-1} y 1.454 cm^{-1} corresponden al N-H *bending* y al C-N *stretching*, respectivamente. Estos modos vibracionales son los que indican que el APTES se unió covalentemente al BaTiO_3 .

Al estudiar los picos en patrones de rayos X del nanocomposito sintetizado, se puede establecer que estos coinciden con los del titanato de bario mediante difracción de rayos X (Figura 14).

Uno de los objetivos del presente trabajo es determinar si la ruta sintética es capaz de producir un nanocomposito que preserve las propiedades estructurales de un material cerámico y a su vez las propiedades del cepillo polimérico y que a su vez se establezca obtención de estructuras funcionales en el orden de los nanómetros.

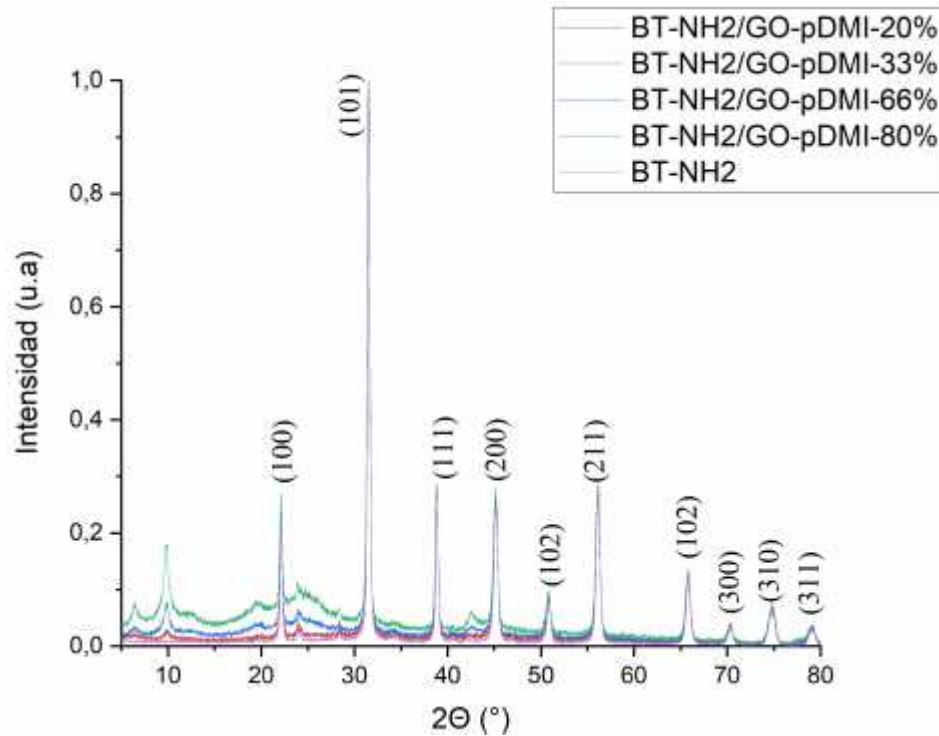


Figura 14. Difractogramas de rayos X de los nanocompositos BT-NH₂/GO-pDMI-20%, 33%, 66% y 80%.

En la caracterización morfológica de los nanocompositos (Figura 15). Al estudiar las imágenes SEM con magnificación de 25.000x se puede observar que a medida que aumenta el porcentaje del poli(dimetil itaconato), ocurre una disminución de la porosidad del material. A su vez, comienzan a hacerse más evidentes las láminas de óxido de grafeno.

Por una parte, el material híbrido con contenido de 20% de GO-pDMI (Figura 15), se parece más a un material cerámico que un material grafítico. Mientras que en los materiales híbridos que contienen 33% y 66% de GO-pDMI, se puede observar una mezcla entre los dominios grafíticos y los de las nanopartículas de titanato de bario. Por

último, en el material híbrido con contenido de 80% de GO-pDMI predomina una morfología laminar con pequeños sitios porosos distribuidos.

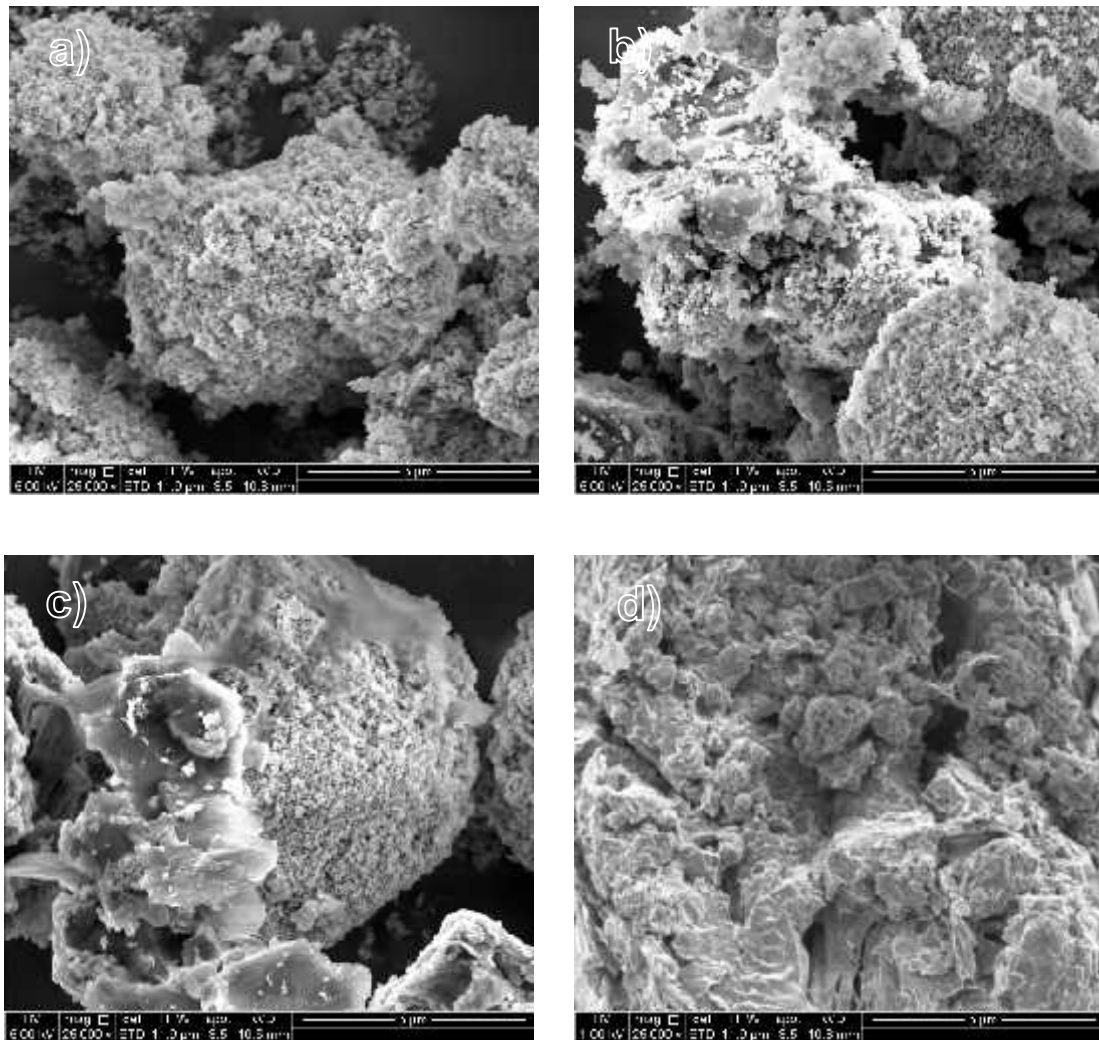


Figura 15. Imágenes SEM (25.000x) de: a) BT-NH₂/GO-pDMI-20%, b) BT-NH₂/GO-pDMI-33% y c) BT-NH₂/GO-pDMI-66% y d) BT-NH₂/GO-pDMI-80%.

Esto último, se hace más evidente en la (Figura 16) cuando se observan las imágenes SEM-EDS del material híbrido con contenido de 80% de GO-g-pDMI con mayor contraste y desde mayor distancia.

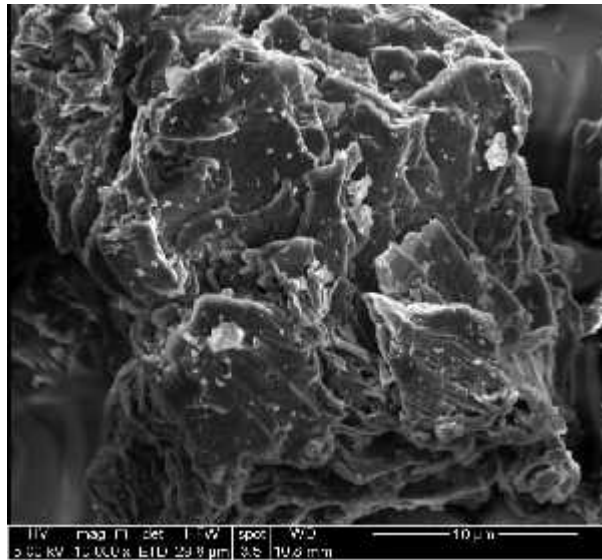


Figura 16. Imágen SEM-EDS (10.000x) del nanocomposito BT-NH₂/GO-pDMI-80%.

Mediante el análisis STEM (Figura 17), se pueden observar que los materiales mantienen similitudes en forma que distribuyen las partículas de titanato de bario. Y que en el material híbrido con contenido de 80% de GO-g-pDMI existen dominios donde las partículas de titanato de bario interactúan en su forma primaria con láminas de cepillo polimérico (GO-pDMI).

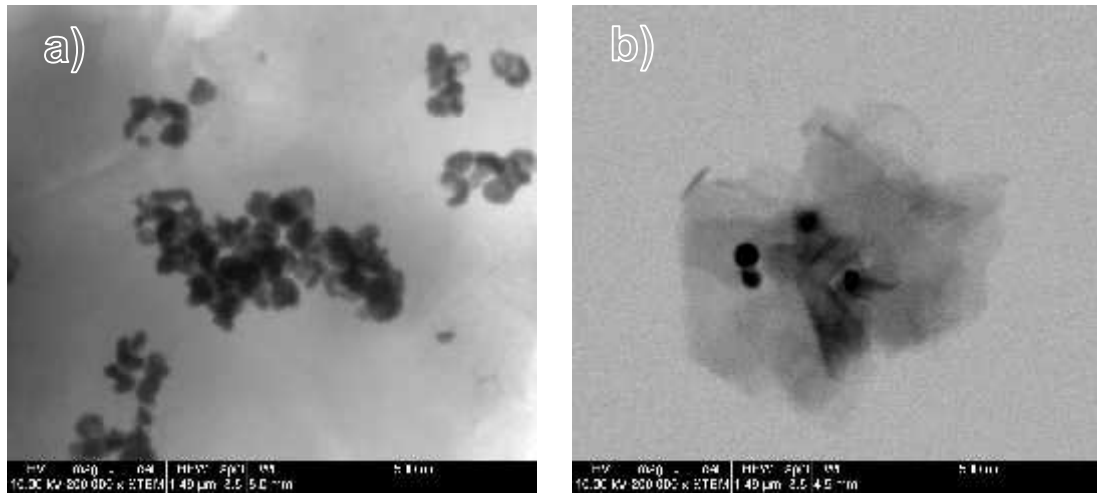


Figura 17. Imágenes STEM de a) BT-NH₂/GO-pDMI-20% y b) BT-NH₂/GO-pDMI-80%.

Al observar los resultados de espectroscopia Raman presentadas en la figura 18 y tabla 4, se puede observar que los valores I_D/I_G aumentan considerablemente en relación con los valores de GO (0,826) y GO-pDMI (0,829). Este resultado indica que al combinar los precursores BT-NH₂ y GO-pDMI hay un incremento en los defectos de red en la estructura del óxido de grafeno. Esto puede ser causado por una fuerte unión entre BaTiO₃ y el GO-pDMI. Al comparar la relación I_D/I_G con los valores obtenidos anteriormente podemos notar que es la relación más alta de todas las muestras, lo que revela que existen más defectos en los nanocompositos que en los otros materiales.

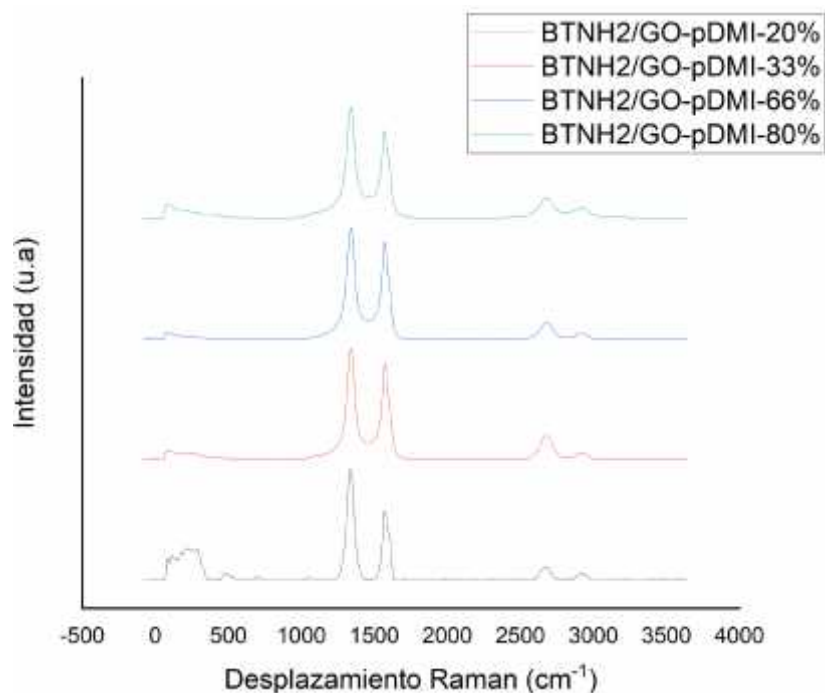


Figura 18. Espectros Raman de los nanocompositos.

Tabla 4. Desplazamiento Raman y relación I_D/I_G de las muestras de nanocomposito con 20%, 33%, 66% y 80% de GO-pDMI.

Muestra	Desplazamiento Raman (cm^{-1})		I_D/I_G
	D	G	
BT-NH ₂ /GO-pDMI-20%	1339	1566	1,714
BT-NH ₂ /GO-pDMI-33%	1345	1568	1,158
BT-NH ₂ /GO-pDMI-66%	1339	1573	1,157
BT-NH ₂ /GO-pDMI-80%	1338	1573	1,271

En la (Figura 18). Se pueden observar los espectros de la familia de materiales BT-NH₂/GO-pDMI, en los cuales se observan bandas emergentes a bajo número de onda. Los cuales están asociadas a las partículas de titanio de bario funcionalizado.

La constante dieléctrica (ϵ') de los nanocompositos se graficó frente a la frecuencia como se puede observar en la (Figura 19). La respuesta dieléctrica depende de la frecuencia. La alta dispersión en algunos valores de los compositos se puede asociar a la polarización interfacial entre los dos materiales. Se puede observar que a medida que aumenta la frecuencia, la parte real de la constante dieléctrica permanece constante. Esto se puede asociar a que los materiales poseen un modelo estructural de un micro-capacitor.

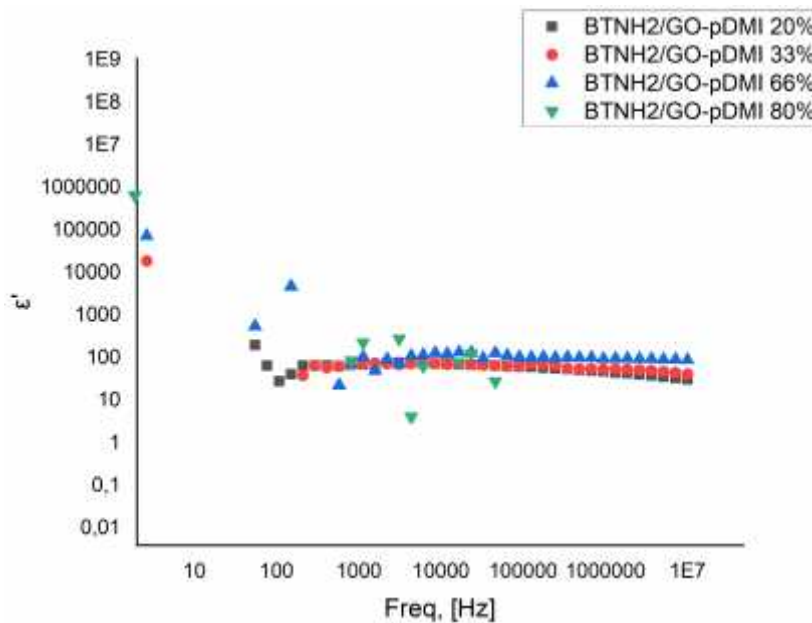


Figura 19 Parte real de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia de los nanocompositos híbridos con 20%, 33%, 66% y 80% de contenido de GO-pDMI-BTNH₂.

La parte imaginaria de la permitividad dieléctrica (ϵ'') presentada en la figura 20a exhibe disminución de la permitividad dieléctrica en todos los nanocompositos. Este mismo comportamiento lo muestra la tangente de delta a medida que aumenta la frecuencia

(Figura 20b). Se debe considerar que la pérdida de tangente es una medida que da cuenta de la energía disipada por la capacidad dieléctrica del material cuando oscila en un campo de frecuencia. Al estudiar los 4 materiales se puede observar que los nanocomposito de BT-NH₂/GO-pDMI 33% - 66% y - 80% presentan un comportamiento lineal que disminuye a medida que aumenta la frecuencia. Esto se puede atribuir a un mecanismo de disipación dentro del nanocomposito, asociado a una pérdida de polarización interfacial, perdida de polarización dipolar y una pérdida de conducción. Por otro lado, el nanocomposito al 80% presenta una alta dispersión, probablemente debido a que posee un menor contenido de BT-NH₂ en su estructura, lo que podría atribuirse a la diferente naturaleza de los nanomateriales que conforman el nanomaterial híbrido.

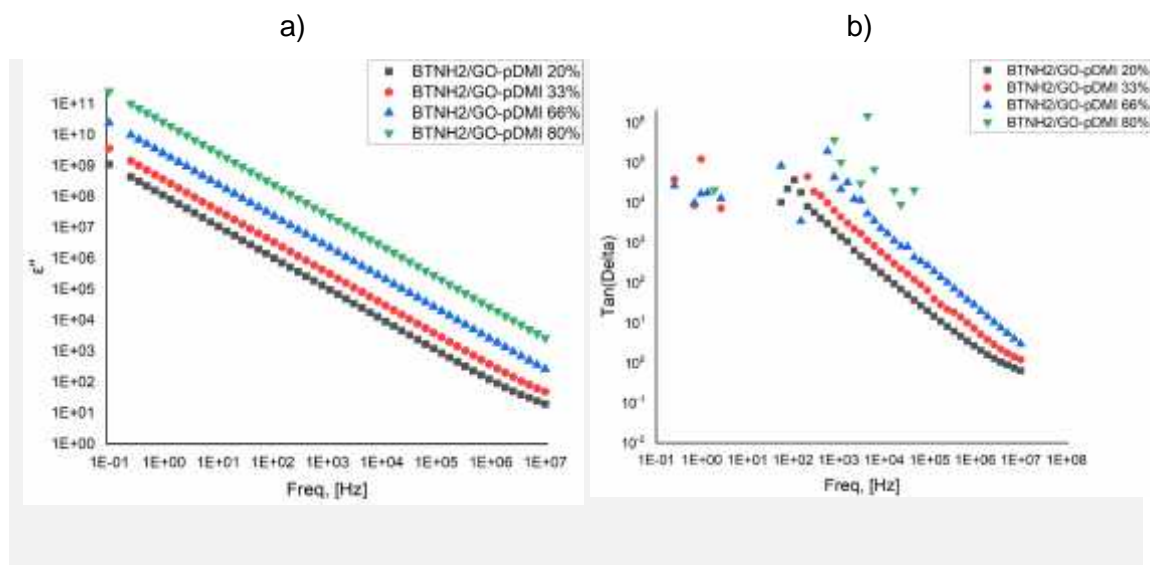


Figura 20. Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia (a) y tangente de delta (b) de los nanocompositos híbridos con 20%, 33%, 66% y 80% de contenido de GO-pDMI-BT-NH₂.

Por último, los nanocompositos fueron estudiados mediante termogravimetría como se muestra en la figura 21. El material BT-NH₂/GO-pDMI-20% exhibe la mayor estabilidad térmica de todos los materiales, experimentando una pérdida en masa de sólo un 2,5%. En general todos los nanocompositos muestran un perfil de degradación que inicia alrededor de los 175°C, posiblemente asociado a la descomposición de los grupos oxigenados restantes en las láminas de óxido de grafeno funcionalizado. Los valores de masa remanente para los nanocompositos BT-NH₂/GO-pDMI – 33% - 66% - 80% son de 83,01% ,73,7% y 78,60%, respectivamente. En el BT-NH₂/GO-pDMI-80% se alcanza una leve estabilidad térmica al sobrepasar los 400°C, probablemente debido a las interacciones entre las cadenas poliméricas y la superficie del óxido de grafeno son más significativas. Este hecho se correlaciona al comportamiento que se observa en la (figura 24 Anexo C, donde el poli(dimetil itaconato) muestra una estabilidad térmica a los 315°C hasta alcanzar los 400°C.

Los perfiles de degradación de BT-NH₂/GO-pDMI - 33% - 66% y - 80% exhiben un comportamiento parecido alrededor de los 280°C, posiblemente asociado a la descomposición térmica de las cadenas de poli(dimetil itaconato).

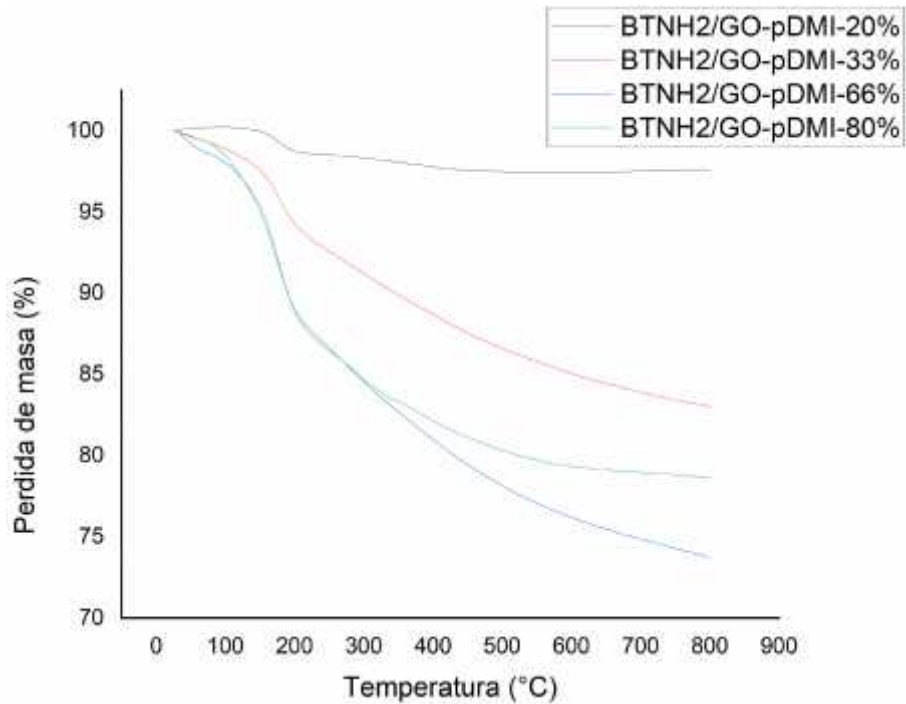


Figura 21. Perfil de degradación térmica de los nanocompositos.

9. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos se concluye que es posible obtener GO-pDMI. Por una parte, el estudio morfológico arroja que existe una modificación con respecto a sus precursores; GO-NH₂ y GO-Br. A su vez, el estudio mediante la microscopia de barrido electrónico permite apreciar la presencia de dominios amorfos que se pueden correlacionar a la presencia de cadenas poliméricas en los bordes de las láminas de grafeno.

Al analizar los resultados obtenidos por espectroscopia de Raman y difracción de rayos X se puede observar que existe una fuerte correlación que indica que durante la ruta sintética se produjo una modificación molecular. Por una parte, los valores de I_D/I_G de

los nanocompositos obtenidos por espectroscopia Raman muestran un incremento con respecto al óxido de grafeno, mientras que los resultados de difracción de rayos X permiten elucidar que hay un aumento del espacio interlaminar debido al desplazamiento de la banda correspondiente al plano 001 a valores de ángulo 2θ menores. Estos cambios progresivos durante toda la ruta sintética indican que existe una modificación en cada una de las etapas de la síntesis hasta la obtención del óxido de grafeno injertado con poli(dimetil itaconato) pDMI.

Entre los resultados relacionados con el BT-NH₂, el análisis mediante FTIR es el que demuestra un mayor cambio entre los materiales cerámicos; BT, BT-OH y BT-NH₂. Siendo este último el que presenta bandas de N-H (*bending*) y C-N (*stretching*) características del APTES. Además, la caracterización morfológica da claras señales de modificaciones de los materiales cerámicos. Con ambos resultados, se sugiere que la ruta de modificación de materiales por peróxido de hidrogeno y posterior modificación con el APTES es efectiva.

En el caso de los nanocompositos BT-NH₂/GO-pDMI al 20% - 33% - 66% y - 80%, los materiales obtenidos presentan características similares. Todos los materiales presentan un comportamiento estructural similar a un micro-capacitor.

Por último, al estudiar la pérdida de tangente de delta de los nanocompositos híbridos por espectroscopia dieléctrica de banda ancha se observó un comportamiento lineal al aumentar la frecuencia, lo que indica que el material experimenta una pérdida de polarización interfacial debido a diferente naturaleza de los nanomateriales, siendo GO-pDMI un material eléctricamente conductor y BT-NH₂ un material dieléctrico.

10. Referencias bibliográficas

[1] STAUDINGER, H., 1920. Über Polymerisation. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 53(6), pp.1073-1085.

[2] FRED BILLMAYER 1975. La ciencia de las macromoléculas. En: La ciencia de los polímeros, 2ª ed. México, Editorial Reverté, pp 12.

[3] GEYER, R., JAMBECK, J. R., & LAW, K. L. 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7).

[4] K. MATYJASZEWSKI, T. P. DAVIS. 2003. Theory of Radical Reactions. En: Handbook of Radical Polymerization, 1ª ed. Estados Unidos, Wiley-Interscience, pp.1-3.

[5] GOTO, A., y FUKUDA T. (2004). Kinetics of living radical polymerization, *Progress in Polymer Science*, 29 (4), pp. 329-385

[6] CARLOS FEDERICO JASSO-GASTINEL, JOSE M. KENNY. 2017. Introduction: Modifiable Characteristics and Applications. En: Modification of Polymer Properties, 1ª ed. Estados Unidos, Elsevier, pp 6-15.

[7] SAHA, B., KENNEDY, G., BOWMAN, M., QURESHI, N. y DUNN, R., 2018. Factors Affecting Production of Itaconic Acid from Mixed Sugars by *Aspergillus terreus*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 187(2), pp.449-460.

[8] FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., FERNÁNDEZ-SANZ, M., DE LA FUENTE, J. y MADRUGA, E., 2001. Atom-Transfer Radical Polymerization of Dimethyl Itaconate. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(7), pp.1213-1218.

[9] AGUILAR-BOLADOS, H., YAZDANI-PEDRAM, M., QUINTEROS-JARA, E., CUENCA-BRACAMONTE, Q., QUIJADA, R., CARRETERO-GONZALES, J., AVILÉS, F., LOPEZ-MANCHADO, M. and VERDEJO, R., 2021. Synthesis of sustainable, lightweight and electrically conductive polymer brushes grafted multi-layer graphene oxide. *Polymer Testing*, 93, p.106986.

[10] NOVOSELOV, K., GEIM, A., MOROZOV, S., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S., GRIGORIEVA, I. and FIRSOV, A., 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), pp.666-669.

[11] SALAVAGIONE, H., MARTÍNEZ, G. y ELLIS, G., 2011. Recent Advances in the Covalent Modification of Graphene with Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(22), pp.1771-1789.

[12] HANEEF, M., SALEEM, H. and HABIB, A., 2017. Use of graphene nanosheets and barium titanate as fillers in PMMA for dielectric applications. *Synthetic Metals*, 223, pp.101-106.

[13] SARAVANAN, N., RAJASEKAR, R., MAHALAKSHMI, S., SATHISHKUMAR, T., SASIKUMAR, K. y SAHOO, S., 2014. Graphene and modified graphene-based polymer

nanocomposites – A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(12), pp.1158-1170.

[14] A. KRUEGER, 2010. Carbon -Element of Many Faces En: Carbon Materials y Nanotechnology, ed: Wiley-VCH Verlag GmbH % Co. KGaA, pp 1-32.

[15] H. O. PIERSON. 1993. Graphite Structure and Properties. En: Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes. ed: Oxford: William Andrew Publishing, pp 43-69

[16] BOEHM, H., SETTON, R. and STUMPP, E., 1994. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(9), pp.1893-1901.

[17] WALLACE, P., 1947. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9), pp.622-634.

[18] GEIM, A. y NOVOSELOV, K., 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), pp.183-191.

[19] DREYER, D., PARK, S., BIELAWSKI, C. and RUOFF, R., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), pp.228-240.

[20] LERF, A., He, H., FORSTER, M. and KLINOWSKI, J., 1998. Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), pp.4477-4482.

[21] SCHAFHEUTL. 1840. LXXXVI. On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron. *Philosophical Magazine*, 16 (106), pp. 570-590.

[22] Brodie, B. C, 1859. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, pp.249-259.

[23] LENHER, V., STONE, H. and SKINNE, H., 1922. NOTE. The Formation of Potassium Perchlorate from Pottassium Chlorate. *Journal of the American Chemical Society*, 44(1), pp.143-144.

[24] STAUDENMAIER, L., 1898. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), pp.1481-1487.

[25] HUMMERS, W. y OFFEMAN, R., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), pp.1339-1339.

[26] VICULIS, L., MACK, J. y KANER, R., 2003. A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls. *Science*, 299(5611), pp.1361-1361.

[27] SCHNIEPP, H., Li, J., McALLISTER, M., SAI, H., HERRERA-ALONSO, M., ADAMSON, D., PRUD'HOMME, R., CAR, R., SAVILLE, D. and AKSAY, I., 2006. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(17), pp.8535-8539.

[28] PEI, S. and CHENG, H., 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50(9), pp.3210-3228.

- [29] STANKOVICH, S., DIKIN, D., PINER, R., KOHLHAAS, K., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y., NGUYEN, S. and RUOFF, R., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), pp.1558-1565.
- [30] MUZYKA, R., DREWNIAK, S., PUSTELNY, T., SAJDDAK, M. y DREWNIAK, Ł., 2021. Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide obtained from different Graphite precursors and Oxidized by different methods using Raman Spectroscopy Statistical Analysis. *Materials*, 14(4), p.769.
- [31] BOTAS, C., PEREZ-MAS, A. M., ´ ALVAREZ, P., SANTAMARÍA, R., GRANDA, M., BLANCO, C., y MENENDEZ, R. (2013). Optimization of the size and yield of graphene ´ oxide sheets in the exfoliation step. *Carbon*, 63, pp. 576–578.
- [32] PAREDES, J., VILLAR-RODIL, S., MARTÍNEZ-ALONSO, A. y TASCÓN, J., 2008. Graphene Oxide dispersions in Organic Solvents. *Langmuir*, 24(19), pp.10560-10564.
- [33] CAI, M., THORPE, D., ADAMSON, D. and SCHNIEPP, H., 2012. Methods of graphite exfoliation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(48), p.24992.
- [34] SARAVANAN, N., RAJASEKAR, R., MAHALAKSHMI, S., SATHISHKUMAR, T., SASIKUMAR, K. y SAHOO, S., 2014. Graphene and modified graphene-based polymer nanocomposites – A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 33(12), pp.1158-1170.
- [35] AGUILAR-BOLADOS, H., VARGAS-ASTUDILLO, D., YAZDANI-PEDRAM, M., ACOSTA-VILLAVICENCIO, G., FUENTEALBA, P., CONTRERAS-CID, A., VERDEJO, R. and LÓPEZ-MANCHADO, M., 2017. Facile and Scalable One-Step Method for Amination of Graphene Using Leuckart Reaction. *Chemistry of Materials*, 29(16), pp.6698-6705.
- [36] AGUILAR-BOLADOS, H., CONTRERAS-CID, A., YAZDANI-PEDRAM, M., ACOSTA-VILLAVICENCIO, G., FLORES, M., FUENTEALBA, P., NEIRA-CARRILLO, A., VERDEJO, R. and LÓPEZ-MANCHADO, M., 2018. Synthesis of fluorinated graphene oxide by using an easy one-pot deoxyfluorination reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 524, pp.219-226.
- [37] LIN, Y., JIN, J. and SONG, M., 2011. Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide. *J. Mater. Chem.*, 21(10), pp.3455-3461.
- [38] KULKARNI, H., TAMBE, P. and M. JOSHI, G., 2017. Influence of covalent and non-covalent modification of graphene on the mechanical, thermal and electrical properties of epoxy/graphene nanocomposites: a review. *Composite Interfaces*, 25 (5-7), pp.381-414.
- [39] KAN, L., XU, Z. and GAO, C., 2010. General Avenue to Individually Dispersed Graphene Oxide-Based Two-Dimensional Molecular Brushes by Free Radical Polymerization. *Macromolecules*, 44(3), pp.444-452.
- [40] KUMAR, A., BEHERA, B., THAKRE, G. y RAY, S., 2016. Covalently Grafted Graphene Oxide/Poly(Cn-acrylate) Nanocomposites by Surface-Initiated ATRP: An

Efficient Antifriction, Antiwear, and Pour-Point-Depressant Lubricating Additive in Oil Media. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(31), pp.8491-8500.

[41] ZOPPE, J., ATAMAN, N., MOCNY, P., WANG, J., MORAES, J. and KLOK, H., 2017. Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. *Chemical Reviews*, 117(3), pp.1105-1318.

[42] SALAVAGIONE, H., MARTÍNEZ, G. and ELLIS, G., 2011. Recent Advances in the Covalent Modification of Graphene with Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(22), pp.1771-1789.

[43] LEE, S., DREYER, D., An, J., VELAMAKANNI, A., PINER, R., PARK, S., ZHU, Y., KIM, S., BIELAWSKI, C. and RUOFF, R., 2009. Polymer Brushes via Controlled, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) from Graphene Oxide. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(3), pp.281-288.

[44] SALAVAGIONE, H., MARTÍNEZ, G. y ELLIS, G., 2011. Recent Advances in the Covalent Modification of Graphene with Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(22), pp.1771-1789.

[45] SAHA, S. and BAKER, G., 2015. Substituent effects in surface-initiated ATRP of substituted styrenes. *Applied Surface Science*, 359, pp.911-916.

[46] TANG, W., TSAREVSKY, N. and MATYJASZEWSKI, K., 2006. Determination of Equilibrium Constants for Atom Transfer Radical Polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 128(5), pp.1598-1604.

[47] BRAUNECKER, W. and MATYJASZEWSKI, K., 2007. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32(1), pp.93-146.

[48] GOTO, A. and FUKUDA, T., 2004. Kinetics of living radical polymerization. *Progress in Polymer Science*, 29(4), pp.329-385.

[49] Matyjaszewski, K., 2012. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules*, 45(10), pp.4015-4039.

[50] LI, C., CHANG, S., LEE, J. and LIAO, W., 2010. Efficient hydroxylation of BaTiO₃ nanoparticles by using hydrogen peroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 361(1-3), pp.143-149.

[51] HSIANG, H., LIN, K., YEN, F. and HWANG, C., 2001. Effects of Particle Size of BaTiO₃ Powder on The Dielectric Properties of BaTiO₃/Polyvinylidene Fluoride Composites. *Journal of Materials Science*, 36(15), pp.3809-3815.

[52] TOSHIKATSU TANAKA, ALUN S VAUGHAN. 2016. Nanoparticle Surface Modification for Dielectric Polymer Nanocomposites En: Tailoring of Nanocomposite Dielectrics from Fundamentals to Devices and Applications, Edited by Toshikatsu Tanaka, Alun S. Vaughan, Jenny Stanford Publishing. pp 77-90.

[53] PUJARI, S., SCHERES, L., MARCELIS, A. y ZUILHOF, H., 2014. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(25), pp.6322-6356.

[54] FAN, Y., WANG, G., HUANG, X., BU, J., SUN, X. y JIANG, P., 2016. Molecular structures of (3-aminopropyl)trialkoxysilane on hydroxylated barium titanate nanoparticle surfaces induced by different solvents and their effect on electrical properties of barium titanate based polymer nanocomposites. *Applied Surface Science*, 364, pp.798-807.

[55] Tuinstra, F. and Koenig, J., 1970. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), pp.1126-1130.

11. ANEXOS

11.1. ANEXO A

Tabla 5. Resultados de EDS para BT, BT-OH y BT-NH₂.

Muestra	Elemento (Transición)	Composición (%)
---------	-----------------------	-----------------

BT	C (K)	2,21
	O (K)	15,57
	Ti (K)	23,52
	Ba (L)	58,70
BT-OH	C (K)	1,64
	O (K)	16,64
	Ti (K)	24,57
	Ba (L)	57,16
BT-NH2	C (K)	1,5
	O (K)	15,83
	N (K)	1,55
	Ti (K)	25,65
	Ba (L)	55,47

11.2. ANEXO B

Gráficos con las propiedades dieléctricas obtenidas mediante la espectroscopia dieléctrica de banda ancha.

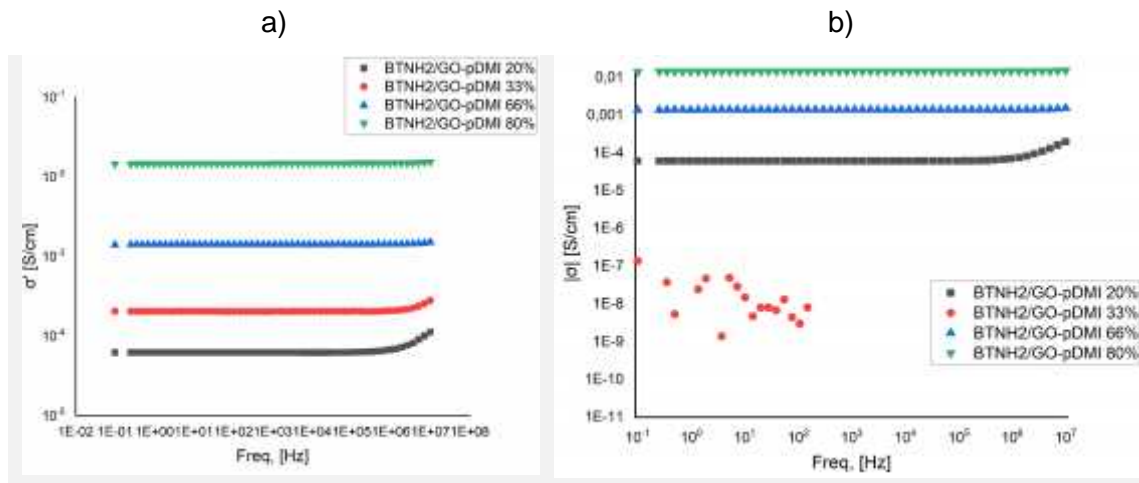


Figura 22. Parte imaginaria de la conductividad dieléctrica en función de la frecuencia (a) y parte compleja (b) de los nanocompositos híbridos con contenido de 20%, 33%, 66% y 80% de GO-pDMI-BT-NH₂.

a)

b)

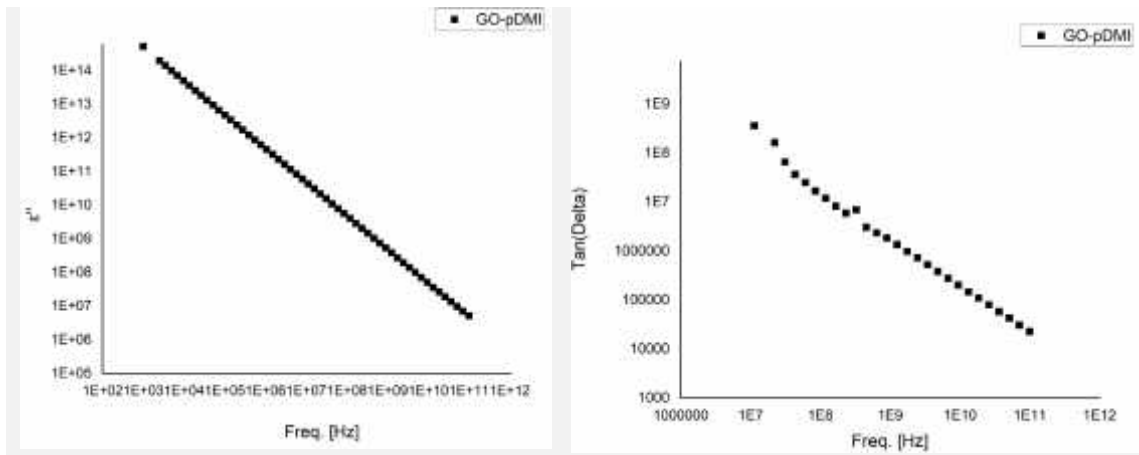


Figura 23. Parte imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia (a) y tangente de delta (b) de GO-pDMI.

11.3. ANEXO C

Perfiles de degradación térmica.

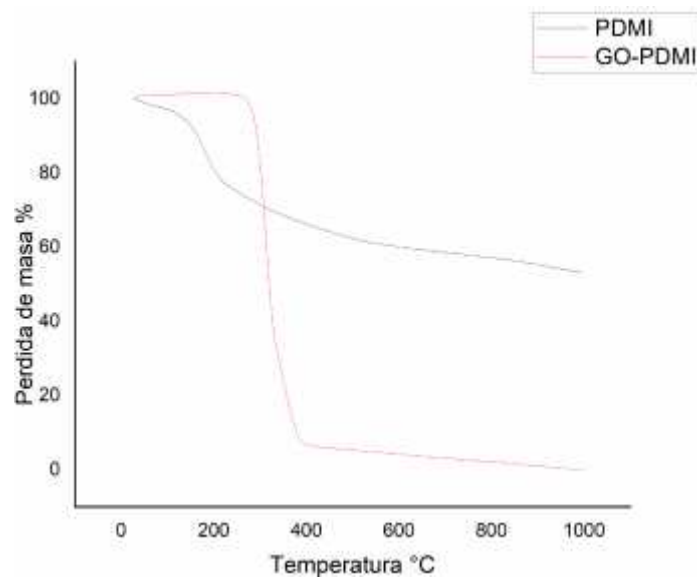


Figura 24. Perfil de degradación térmica del poli(dimetil itaconato) (pDMI) y del óxido de grafeno injertado con poli(dimetil itaconato) (GO-pDMI).