

**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**



**COMPÓSITOS LAMINARES EN BASE DE FIBRA DE CARBONO Y  
UNA POLIÉTERIMIDA: ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE  
INCORPORAR UN MATERIAL HÍBRIDO DE GRAFENO SOBRE  
SUS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MECÁNICAS**

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de

Doctor en Química por:

**Quimberly Dayana Cuenca Bracamonte**

**Directores de Tesis**

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri

Dr. Héctor Aguilar Bolados

**Santiago-CHILE**

**Octubre-2023**

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**

**INFORME DE APROBACIÓN DE TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Dirección de la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata

**Quimberly Dayana Cuenca Bracamonte**

Ha sido aprobada por la Comisión Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Doctorado en Química, en el examen público rendido el día

\_\_\_\_\_

**Director de Tesis:**

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri \_\_\_\_\_

**Co-director de Tesis:**

Dr. Héctor Aguilar Bolados \_\_\_\_\_

**Comisión Evaluadora de Tesis:**

Dr. Paul Jara (Presidente) \_\_\_\_\_

Dra. Marcela Urzua \_\_\_\_\_

Dr. Claudio Terraza \_\_\_\_\_

Dr. Andrónico Neira \_\_\_\_\_

*Dedicado a **Mi familia**,  
quienes ocupan un lugar  
especial en mi corazón.*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por siempre iluminar mi camino durante todos estos años, haberme brindado mucha salud y sabiduría para así poder concretar este proyecto de tesis.

También agradezco infinitamente a mi madre Aleyda Bracamonte, quien siempre me acompaña y guía mis pasos desde el cielo y a mi padre José Luis Cuenca, muchas gracias a ambos por haberme guiado, amado y educado hasta convertirme en lo que soy, sin ustedes no fuera sido posible.

Ese camino recorrido en base a la educación y consejos que me brindaron mis padres me permitió avanzar en la vida cosechando logros, alcanzando metas, hasta llegar a Santiago de Chile y conocer a mi gran compañero de vida, mi adorado Ángel Daniel Acevedo, quien con su sabiduría, paciencia y gran amor me ayudo a vencer obstáculos y avanzar durante toda mi trayectoria por el Doctorado, tanto fue su cariño hacia mí, que me regalo el mayor tesoro de mi vida, a mi amada hija Ananda Sofía, quien en pocos meses se ha encargado de darme a conocer un amor tan puro y bonito como es el ser madre, junto a la compañía de Ángel Miguel y la abuelita Zulay Del Castillo.

Agradezco con todo mi corazón a mi gran compañerita de vida, mi hermanita Keyla Cuenca y a mis sobrinos Anahys Peña y Sebastián Peña quien desde la distancia me han sabido apoyar, alegrar y acompañar, estando ellos en mi amada Venezuela, han sabido como estar presentes desde la distancia. Al igual que mi Tía Ana Bracamonte quien es como mi segunda mamá, mi tío Yul Rincones, primos Aury Rincones y Erick Rincones, muchas gracias por siempre estar presentes en cada paso de mi vida.

Por otro lado, estoy muy agradecida con el Profesor Mehrdad Yazdani y Héctor Aguilar por haberme permitido trabajar en su laboratorio y haber dedicado parte de su tiempo en el desarrollo de este proyecto de tesis, muchas gracias por todo el apoyo que me brindaron.

Agradecida con todos mis compañeros de estudio del doctorado por todo el apoyo brindado en los momentos de estudio, en especial a mi gran amiga Juliana Pérez por no solo haberme brindado su apoyo en las horas de estudio sino también haberme brindado su amistad y compañía, muchas gracias por todo amiguita.

En general, agradecida con todos los profesores y profesora que conforman mi comisión de tesis, por tomar parte de su valioso tiempo para dar sugerencias de corrección a este proyecto, y a todos los profesores que me ayudaron durante mi paso por el doctorado.

Totalmente agradecida con cada una de las personas que de una u otra forma me ayudaron a recorrer un camino más ameno durante el desarrollo de mi proyecto de tesis hasta obtener el título de Doctora en Química.

A todos, muchas gracias.

**Quimberly Cuenca**

## FINANCIAMIENTO

Esta investigación fue realizada gracias al otorgamiento de becas y financiamiento de proyectos de investigación nacionales:

- ✓ Beca Doctorado Nacional año 2019, N° 21191487, ANID.
- ✓ Beneficio de Gastos Operacionales de Tesis Doctoral, N° 21170520, ANID.
- ✓ Proyectos FONDECYT N° 1191566

## PUBLICACIONES

- ✓ Cuenca-Bracamonte, Q.; Yazdani-Pedram, M.; Aguilar Bolados, H. Electrical Properties of Polyetherimide-Based Nanocomposites Filled with Reduced Graphene Oxide and Graphene Oxide-Barium Titanate-Based Hybrid Nanoparticles. *Polymers* 2022, 14, 4266. <https://doi.org/10.3390/polym14204266>
- ✓ Quimberly Cuenca-Bracamonte, Mehrdad Yazdani-Pedram, Marianella Hernández Santana and Héctor Aguilar-Bolados 1. Electrical Properties of Poly(Monomethyl Itaconate)/Few-Layer Functionalized Graphene Oxide/Lithium Ion Nanocomposites. *Polymers* 2020, 12, 2673; doi:10.3390/polym12112673
- ✓ H. Aguilar-Bolados, M. Yazdani-Pedram, E. Quinteros-Jara, Q. Cuenca Bracamonte, R. Quijada, J. Carretero-González, F. Avilés, M.A. Lopez-Manchado, R. Verdejo, Synthesis of sustainable, lightweight and electrically conductive polymer brushes grafted multi-layer graphene oxide, *Polymer Testing*, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106986>.

## **PRESENTACIONES EN CONGRESOS**

Congreso X coloquio de macromoléculas 14 al 16 diciembre de 2022, online. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE USO DE UN MATERIAL HÍBRIDO DE GRAFENO EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIÉTERIMIDA.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	1
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	3
1.1. Fibra de carbono y su uso en compósitos laminares .....	3
1.2. Nanocompósitos en base de materiales grafénicos y polímeros de ingeniería.....	5
1.2.1. Nanocompósitos.....	5
1.2.2. Poliéterimidias .....	5
1.2.3. Materiales grafénicos.....	6
1.2.3.1. Óxido de grafeno .....	6
1.2.3.2. Óxido de grafeno reducido.....	7
1.3. Nanocompósitos eléctricamente conductores .....	8
1.3.1. Teoría de percolación .....	8
1.3.2. Dispersión de rellenos en la matriz polimérica .....	9
1.3.3. Nanopartículas de titanato de bario .....	10
1.4. Compósitos laminares eléctricamente conductores.....	13
2. HIPÓTESIS .....	14
3. OBJETIVOS .....	15
3.1. GENERAL.....	15
3.2. ESPECÍFICOS.....	15
4. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPAMIENTO .....	16
4.1. MATERIALES Y REACTIVOS.....	16
5. METODOLOGÍA.....	18
5.1. Preparación de la solución de poliéterimida .....	18
5.2. Síntesis de los materiales de relleno .....	19
5.2.1. Síntesis del óxido de grafeno (GO).....	19
5.2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido (rGO).....	20
5.2.3. Síntesis del óxido de grafeno injertado con poli(monometil itaconato) (GO-g-PMMI).....	21
5.2.3.1. Síntesis del óxido de grafeno silanizado (GO-NH <sub>2</sub> ) .....	22
5.2.3.2. Síntesis del óxido de grafeno bromado (GO-Br) .....	23

5.2.3.3. Síntesis del óxido de grafeno injertado con poli(monometil itaconato) (GO-g-PMMI).....	25
5.2.4. Síntesis del híbrido de óxido de grafeno injertado con PMMI modificado con nanopartículas de titanato de bario (GO-g-PMMI/BTN).....	26
5.2.4.1. Hidroxilación de las nanopartículas de titanato de bario (BTN-OH).	27
5.2.4.2. Silanización de las nanopartículas de titanato de bario hidroxiladas (BTN-NH <sub>2</sub> ) .....	28
5.2.4.3. Síntesis del híbrido de óxido de grafeno modificado con nanopartículas de titanato de bario (GO-g-PMMI/BTN) .....	30
5.3. Obtención de nanocompósitos .....	31
5.4. Ensayos mecánicos para los nanocompósitos .....	32
5.5. Oxidación parcial de la fibra de carbono .....	34
5.7. Ensamblaje de los compósitos reforzados con fibra de carbono .....	37
5.8. Medida de la rigidez dieléctrica de los compósitos laminares reforzados con FC.....	38
5.9. Determinación de la conductividad eléctrica.....	40
5.10. Ensayos mecánicos de los CLRFC .....	41
5.11. Técnicas de caracterización .....	42
5.11.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	42
5.11.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de difracción de rayos X de energía dispersiva (EDS) .....	42
5.11.3. Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) .....	42
5.11.4. Difracción de rayos X (DRX) .....	42
5.11.5. Conductividad eléctrica.....	43
5.11.6. Espectroscopía Raman .....	43
5.11.7. Espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS) .....	43
5.11.8. Análisis termogravimétrico (TGA) .....	43
5.11.9. Ensayos mecánicos.....	44
5.11.10. Rigidez dieléctrica .....	44
5.11.11. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	44
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	45

6.1. Obtención de nanocompósitos en base a una PEI y GO-g-PMMI/BTN/rGO.....	45
6.1.1. Preparación de los materiales de relleno .....	45
6.1.1.1. Caracterización mediante FTIR .....	46
6.1.1.2. Caracterización mediante Espectroscopía Raman .....	53
6.1.1.3. Caracterización mediante DRX.....	58
6.1.1.4. Caracterización mediante SEM .....	66
6.1.1.5. Caracterización mediante EDS .....	72
6.1.1.6. Caracterización mediante STEM .....	77
6.1.1.7. Caracterización mediante TGA .....	80
6.1.1.8. Caracterización mediante XPS .....	87
6.1.2. Obtención de nanocompósitos .....	97
6.1.2.1. Caracterización mediante FTIR .....	98
6.1.2.2. Caracterización mediante SEM .....	103
6.1.2.3. Caracterización empleando Mapping-EDS .....	108
6.2. Determinación de la conductividad eléctrica, umbral de percolación y espectroscopía dieléctrica de banda ancha para los nanocompósitos .....	115
6.2.1. Conductividad eléctrica y umbral de percolación .....	115
6.2.2. Caracterización de los nanocompósitos mediante BDS .....	122
6.3. Determinación de propiedades mecánicas y rigidez dieléctrica de nanocompósitos.....	128
6.3.1. Caracterización de nanocompósitos por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación .....	129
6.3.2. Determinación de la rigidez dieléctrica de nanocompósitos .....	132
6.4. Oxidación parcial de fibras de carbono empleando el método de Hummers .....	136
6.4.1. Caracterización mediante SEM .....	138
6.4.2. Caracterización mediante espectroscopía Raman .....	140
6.4.3. Caracterización mediante DRX.....	141
6.4.4. Caracterización mediante XPS .....	143
6.5. Obtención de compósitos laminares basados en múltiples capas de FC y nanocompósitos grafénicos de PEI .....	146

6.5.1. Obtención de tejidos de FC y preparación de compósitos laminares reforzados con tejidos de FC .....	146
6.5.2. Caracterización de compósitos laminares reforzados con tejidos de FC	149
6.5.2.1. Determinación de la conductividad eléctrica de los CLRFC .....	149
6.5.2.2. Determinación de la rigidez dieléctrica de los CLRFC .....	150
6.5.2.3. Determinación de propiedades mecánicas de los CLRFC .....	153
6.5.2.4. Caracterización, mediante SEM, de las probetas de CLFRC empleadas en ensayos mecánicos .....	157
6.5.2.5. Caracterización, mediante EDS, de las probetas de CLFRC empleadas en ensayos mecánicos .....	169
7. CONCLUSIONES .....	177
8. REFERENCIAS .....	179
9. MATERIAL SUPLEMENTARIO .....	192

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Tipos de tejidos planos.....	4
<b>Figura 2.</b> Estructura química de la PEI a utilizar; derivada de 5,5'-((propan-2,2-diidilbis(4,1-fenilen))bis(oxi))bis(isobenzofuran-1,3-diona) y 1,3-diaminobenceno.	6
<b>Figura 3.</b> Estructura del óxido de grafeno (GO).....	7
<b>Figura 4.</b> Representación esquemática de la determinación del umbral de percolación en función del contenido de relleno en la matriz polimérica. <sup>[19]</sup> .....	9
<b>Figura 5.</b> Representación de una celda unitaria para BaTiO <sub>3</sub> hidroxilado. ....	13
<b>Figura 6.</b> Esquema representativo de la preparación de la solución al 18% p/v de PEI.....	18
<b>Figura 7.</b> Reacción de síntesis del óxido de grafeno. ....	19
<b>Figura 8.</b> Apariencia del GO sintetizado mediante el método Brodie. ....	20
<b>Figura 9.</b> Síntesis de óxido de grafeno reducido.....	20
<b>Figura 10.</b> Apariencia del rGO sintetizado. ....	21
<b>Figura 11.</b> Esquema representativo de la silanización del GO.....	22
<b>Figura 12.</b> Apariencia del GO-NH <sub>2</sub> sintetizado.....	23
<b>Figura 13.</b> Esquema representativo de la bromación del GO-NH <sub>2</sub> .....	23
<b>Figura 14.</b> Apariencia del GO-Br sintetizado.....	24
<b>Figura 15.</b> Esquema representativo de la reacción de injerto de PMMI sobre GO-Br. ....	25
<b>Figura 16.</b> Apariencia del GO-g-PMMI sintetizado.....	26
<b>Figura 17.</b> Esquema representativo de la hidroxilación de las nanopartículas de titanato de bario. ....	27
<b>Figura 18.</b> Apariencia de las BTN-OH sintetizadas.....	28
<b>Figura 19.</b> Esquema representativo de la silanización de las nanopartículas de titanato de bario hidroxiladas. ....	28
<b>Figura 20.</b> Apariencia de las BTN-NH <sub>2</sub> sintetizadas.....	29
<b>Figura 21.</b> Esquema representativo de la síntesis del híbrido de óxido de grafeno (GO-g-PMMI/BTN). ....	30
<b>Figura 22.</b> Apariencia de GO-g-PMMI/BTN sintetizado. ....	31

<b>Figura 23.</b> Dimensiones de las probetas de nanocompósitos empleadas para los estudios de ensayos mecánicos.....	32
<b>Figura 24.</b> Mordaza empleada para la ejecución de los ensayos mecánicos..	33
<b>Figura 25.</b> Procedimiento empleado para la obtención de los tejidos de FC oxidada y sin oxidar: oxidación de la FC (1), lavado de la FC oxidada con $H_2O_2$ (2), secado de la FC (3-5), hilado y tejido de la FC (6-9), medida de la tensión de los tejidos de FC obtenidos (10) y tejidos de FC preparados (11). .....	36
<b>Figura 26.</b> Procedimiento ejecutado para la obtención de los CLRFC: preparación de lase metálica del molde de prensado (1), preparación del molde de prensado (2), incorporación de los tejidos nanocompósitos de forma alternada en el molde de prensado (3), sellado del molde de prensado (4-5) e introducción de la muestra a la prensa hidráulica para ser moldeada a $270^\circ C$ (6).....	38
<b>Figura 27.</b> Transformador de 150 [kV] empleado para las medidas de rigidez dieléctrica.....	39
<b>Figura 28.</b> Analizador de alta resistividad Keithley 6517B. ....	40
<b>Figura 29.</b> Dimensiones de las probetas de los CLRFC empleadas para los estudios de ensayos mecánicos.....	41
<b>Figura 30.</b> Espectros de FTIR para GO y rGO.....	47
<b>Figura 31.</b> Espectros de FTIR para GO y GO-NH <sub>2</sub> . ....	48
<b>Figura 32.</b> Espectros de FTIR para GO-Br y GO-NH <sub>2</sub> . ....	49
<b>Figura 33.</b> Espectros de FTIR para GO-Br y GO-g-PMMI.....	50
<b>Figura 34.</b> Espectros de FTIR para BTN, BTN-OH y BTN-NH <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura 35.</b> Espectro de FTIR para GO-g-PMMI/BTN .....	52
<b>Figura 36.</b> Espectros Raman del grafito, GO y rGO.....	53
<b>Figura 37.</b> Espectros Raman de GO y GO-g-PMMI.....	55
<b>Figura 38.</b> Espectros Raman de las muestras de GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN. ....	56
<b>Figura 39.</b> Patrones de DRX de grafito, GO y rGO. ....	59
<b>Figura 40.</b> Patrones de DRX de GO y GO-NH <sub>2</sub> . ....	61
<b>Figura 41.</b> Patrones de DRX de GO, GO-NH <sub>2</sub> y GO-Br. ....	62
<b>Figura 42.</b> Patrones de DRX para muestras de GO, GO-NH <sub>2</sub> , GO-Br y GO-g-PMMI. ....	63

<b>Figura 43.</b> Patrones de DRX para BTN, BTN-OH y BTN-NH <sub>2</sub> . .....	64
<b>Figura 44.</b> Comparación de patrones de DRX de BTN-NH <sub>2</sub> , GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN. ....	65
<b>Figura 45.</b> Imágenes SEM (25000 X) para muestras de grafito (a), GO (b) y rGO (c). ....	66
<b>Figura 46.</b> Imágenes SEM de GO (25000 X) (a) y GO-NH <sub>2</sub> (24000 X) (b). ....	67
<b>Figura 47.</b> Imágenes SEM de GO (25000 X) (a) y GO-Br (24000 X) (b). ....	68
<b>Figura 48.</b> Imágenes SEM de GO-Br (24000 X) (a) y GO-g-PMMI (24000 X) (b). ....	69
<b>Figura 49.</b> Imágenes SEM (24000 X) de BTN (a), BTN-OH (b) y BTN-NH <sub>2</sub> (c). ....	70
<b>Figura 50.</b> Imágenes SEM de BTN-NH <sub>2</sub> (800 X) (a), BTN-NH <sub>2</sub> (12000 X) (b), BTN-NH <sub>2</sub> (24000 X) (c), GO-g-PMMI (800 X) (d), GO-g-PMMI (12000 X) (e), GO-g-PMMI (24000 X) (f), GO-g-PMMI/BTN (800 X) (g), GO-g-PMMI/BTN (12000 X) (h) y GO-g-PMMI/BTN (24000 X) (i). ....	71
<b>Figura 51.</b> Imágenes STEM (100000 X) para GO (a) y rGO (b). ....	78
<b>Figura 52.</b> Imagen STEM de GO-g-PMMI/BTN con magnificación de 50000 X. ....	79
<b>Figura 53.</b> Imagen STEM (120000 X) de las BTN modificadas agregadas sobre la superficie del GO-g-PMMI. ....	80
<b>Figura 54.</b> Curvas TGA para los diferentes materiales grafénicos: GO, GO-NH <sub>2</sub> , GO-Br, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN. ....	81
<b>Figura 55.</b> Gráfico de la 1° derivada del porcentaje de pérdida de masa del GO en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico. ....	82
<b>Figura 56.</b> Gráfico de la 1° derivada del porcentaje de pérdida de masa del GO-NH <sub>2</sub> en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico. ....	83
<b>Figura 57.</b> Gráfico de la 1° derivada del porcentaje de pérdida de masa de GO-Br en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico. ....	84
<b>Figura 58.</b> Comparación de los perfiles de degradación térmica del GO-Br, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico. ....	85

<b>Figura 59.</b> Gráfico de la 1° derivada del porcentaje de pérdida de masa del GO-g-PMMI en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico. ....	86
<b>Figura 60.</b> Gráfico de la 1° derivada del porcentaje de pérdida de masa del GO-g-PMMI/BTN en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico. ....	87
<b>Figura 61.</b> Comparación de los espectros de XPS de algunos de los materiales grafénicos sintetizados.....	88
<b>Figura 62.</b> Comparación de los espectros de XPS de GO-Br y GO-g-PMMI. .	89
<b>Figura 63.</b> Ajuste de curva de línea fotoeléctrica: O 1s (a), C 1s (b), N 1s (c), d) Si 2p (d) y Br 3d (e) del GO-Br.....	90
<b>Figura 64.</b> Ajuste de curva de línea fotoeléctrica: O 1s (a), C 1s (b), N 1s (c) y Si 2p (d) del GO-g-PMMI.....	91
<b>Figura 65.</b> Comparación de los espectros de XPS de GO-g-PMMI/BTN y las BTN .....	93
<b>Figura 66.</b> Ajuste de curva de línea fotoeléctrica: O 1s (a), Ba 3d (b) y Ti 2p (c) de las BTN. ....	94
<b>Figura 67.</b> Ajuste de curva de línea fotoeléctrica: O 1s (a), C 1s (b), N 1s (c), Si 2p (d), Ba 3d (e) y Ti 2p (f) para GO-g-PMMI/BTN.....	95
<b>Figura 68.</b> Espectros de FTIR para PEI, rGO y PEI/rGO. ....	98
<b>Figura 69.</b> Espectros de FTIR para PEI, GO y PEI/GO. ....	99
<b>Figura 70.</b> Espectros de FTIR para PEI, GO-g-PMMI y PEI/GO-g-PMMI. ....	100
<b>Figura 71.</b> Espectros de FTIR para PEI/GO-g-PMMI/BTN y PEI/GO-g-PMMI/BTN. ....	101
<b>Figura 72.</b> Espectros de FTIR para PEI, rGO, GO-g-PMMI/BTN y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO). ....	102
<b>Figura 73.</b> Imágenes SEM de PEI en ampliificaciones de 800 X (a), 12000 X (b) y 24000 X (c) y de PEI/rGO en ampliificaciones de 800 X (d), 12000 X (e) y 24000 X (f). ....	103
<b>Figura 74.</b> Imágenes SEM de PEI en ampliificaciones de 800 X (a), 12000 X (b) y 24000 X (c) y de PEI/GO en ampliificaciones de 800 X (d), 12000 X (e) y 24000 X (f). ....	104

<b>Figura 75.</b> Imágenes SEM de PEI en ampliaciones de 800 X (a), 12000 X (b) y 24000 X (c) y de PEI/GO-g-PMMI en ampliaciones de 800 X (d), 12000 X (e) y 24000 X (f). .....	105
<b>Figura 76.</b> Imágenes SEM de PEI en ampliaciones de 800 X (a), 12000 X (b) y 24000 X (c) y de PEI/GO-g-PMMI/BTN en ampliaciones de 800 X (d), 12000 X (e) y 24000 X (f). .....	106
<b>Figura 77.</b> Imágenes SEM de PEI/GO-g-PMMI/BTN en ampliaciones de 800 X (a), 12000 X (b) y 24000 X (c) y de PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) en ampliaciones de 800 X (d), 12000 X (e) y 24000 X (f). .....	107
<b>Figura 78.</b> Mapping-EDS: composición elemental de una muestra de PEI a 50µm. ....	109
<b>Figura 79.</b> Mapping-EDS: composición elemental de una muestra de nanocompósitos PEI/GO-g-PMMI a 25µm. ....	110
<b>Figura 80.</b> Mapping-EDS: composición elemental de una muestra de nanocompósitos PEI/GO-g-PMMI/BTN a 25µm. ....	111
<b>Figura 81.</b> Mapping-EDS: composición elemental de una muestra de nanocompósitos PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) a 25µm. ....	113
<b>Figura 82.</b> Mapping-EDS: composición elemental de una muestra de nanocompósitos PEI/rGO a 25µm.....	114
<b>Figura 83.</b> Conductividad eléctrica de los nanocompósitos PEI/rGO. ....	116
<b>Figura 84.</b> Conductividad eléctrica de los nanocompósitos PEI/GO. ....	117
<b>Figura 85.</b> Conductividad eléctrica de los nanocompósitos PEI/GO-g-PMMI. ....	118
<b>Figura 86.</b> Conductividad eléctrica de los nanocompósitos PEI/GO-g-PMMI/BTN. ....	119
<b>Figura 87.</b> Conductividad eléctrica de los nanocompósitos PEI/GO-g-PMMI/BTN a diferentes contenidos de relleno, con adición fija de 10% p/p de rGO. ....	120
<b>Figura 88.</b> Conductividad eléctrica de PEI y tres nanocompósitos grafénicos en función de la frecuencia. ....	124
<b>Figura 89.</b> Permitividad dieléctrica de la PEI y de tres nanocompósitos grafénicos en función de la frecuencia. ....	126
<b>Figura 90.</b> Pérdida dieléctrica de PEI y tres nanocompósitos grafénicos de PEI en función de la frecuencia. ....	127

<b>Figura 91.</b> Gráficos de: esfuerzo a la tracción (a), elongación a la ruptura (b) y Módulo de Young (c) de PEI y nanocompuestos rellenos con GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN. ....	129
<b>Figura 92.</b> Muestras de PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) para ensayos mecánicos: probetas cortadas (a), probetas analizadas por ensayos mecánicos (b), apariencia quebradiza de las probetas (c). ....	131
<b>Figura 93.</b> Muestras de PEI/rGO para ensayos mecánicos: probetas cortadas (a), probetas analizadas por ensayos mecánicos (b), apariencia quebradiza de las probetas (c). ....	132
<b>Figura 94.</b> Muestras de PEI (a), PEI/GO-g-PMMI/BTN (b), PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) (c) y rGO (d) empleadas en la caracterización por rigidez dieléctrica. ....	133
<b>Figura 95.</b> Muestras de PEI (a) y PEI/GO-g-PMMI/BTN (b) con indicios de carbonización superficial señalada con un círculo. Además, se muestra el electrodo señalizando el punto donde ocurrió la descarga que generó la carbonización de la muestra. ....	135
<b>Figura 96.</b> Imágenes SEM (800 x) de: FC sin oxidar (a), FC oxidada por 24 h (b), FC oxidada por 48 h (c) y FC oxidada por 96 h (c). ....	138
<b>Figura 97.</b> Imágenes SEM (12000 X) para: FC sin oxidar (a), FC oxidada por 24 h (b), FC oxidada por 48 h (c) y FC oxidada por 96 h (d). ....	139
<b>Figura 98.</b> Espectros Raman para muestras de FC expuestas a diferentes tiempos de oxidación. ....	140
<b>Figura 99.</b> Patrones de DRX para muestras de FC sometidas a diferentes tiempos de oxidación. ....	142
<b>Figura 100.</b> Comparación del patrón de XPS de la FC sin oxidar y aquella con 96 h de tratamiento oxidativo. ....	143
<b>Figura 101.</b> Ajuste de curvas de XPS de las líneas fotoeléctricas para las muestras de FC: sin oxidar (O 1s y C1s) (a) y con 96 h de tratamiento oxidativo (O 1s y C1s) (b). ....	144
<b>Figura 102.</b> Imagen de referencia de los CLRFC obtenidos. ....	148
<b>Figura 103.</b> Apariencia de los CLRFC tejido sarga con FC-96 h en base a PEI (a), PEI/GO-g-PMMI/BTN (b), PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) (c) y PEI/rGO (d). ....	151

**Figura 104.** Forma de las probetas usadas para los ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación de los CLRFC. .... 153

**Figura 105.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI reforzados con diferentes FC en tejido tafetán: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f). .... 158

**Figura 106.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI reforzados con diferentes FC en tejido sarga: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f). .... 159

**Figura 107.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI reforzados con diferentes FC en tejido satén: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f). .... 160

**Figura 108.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN reforzados con diferentes FC en tejido tafetán: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f)..... 162

**Figura 109.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN reforzados con diferentes FC en tejido sarga: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f)..... 163

**Figura 110.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN reforzados con diferentes FC en tejido satén: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f)..... 164

**Figura 111.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) reforzados con diferentes FC en tejido tafetán: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b),

FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f)..... 166

**Figura 112.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) reforzados con diferentes FC en tejido sarga: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (3300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f)..... 167

**Figura 113.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) reforzados con diferentes FC en tejido satén: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f). ..... 168

**Figura 114.** Resultados de EDS para el CLRFC en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN: FC sin oxidar (a) y FC-96 h (b) tejido sarga. .... 169

**Figura 115.** Mapping EDS: composición elemental de una muestra de CLRFC con tejido sarga de FC sin oxidar en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN a 250  $\mu\text{m}$ . 171

**Figura 116.** Mapping EDS: composición elemental de una muestra de CLRFC con tejido sarga de FC-96 h en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN 100  $\mu\text{m}$ . ..... 172

**Figura 117.** Resultados de EDS para el CLRFC en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO): FC sin oxidar (a) y FC-96 h (b) tejido sarga..... 173

**Figura 118.** Mapping EDS: composición elemental de una muestra de CLRFC con tejido sarga de FC sin oxidar en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) a 250  $\mu\text{m}$ ..... 174

**Figura 119.** Mapping EDS: composición elemental de una muestra de CLRFC con tejido sarga de FC-96 h en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) 100  $\mu\text{m}$ . ..... 175

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Desplazamiento Raman de las bandas D y G y relación $I_D/I_G$ de las muestras de grafito, GO y rGO. ....	54
<b>Tabla 2.</b> Desplazamiento Raman de las bandas D y G, y relación $I_D/I_G$ de las muestras de GO y GO-g-PMMI. ....	55
<b>Tabla 3.</b> Desplazamiento Raman de las bandas D y G y relación de $I_D/I_G$ de las muestras de GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN. ....	57
<b>Tabla 4.</b> Distancia interlaminar para muestras de grafito, GO y rGO. ....	60
<b>Tabla 5.</b> Resultados del análisis EDS para muestras de GO y rGO. ....	73
<b>Tabla 6.</b> Resultados de EDS para una muestra de GO-NH <sub>2</sub> . ....	73
<b>Tabla 7.</b> Resultados de EDS para una muestra de GO-Br. ....	74
<b>Tabla 8.</b> Resultados de EDS para GO-g-PMMI. ....	74
<b>Tabla 9.</b> Resultados de EDS para las BTN, BTN-OH, BTN-NH <sub>2</sub> y GO-g-PMMI/BTN. ....	76
<b>Tabla 10.</b> Resultados de análisis de espectros XPS de GO-Br y GO-g-PMMI. ....	92
<b>Tabla 11.</b> Resultados de análisis de espectros XPS de las BTN y GO-g-PMMI/BTN. ....	96
<b>Tabla 12.</b> Conductividad eléctrica registrada para PEI y nanocompuestos de ésta con incorporación de 10% p/p de diferentes materiales de relleno. ....	121
<b>Tabla 13.</b> Condiciones experimentales para el registro de la rigidez dieléctrica en muestras de PEI y nanocompuestos grafénicos. ....	134
<b>Tabla 14.</b> Contenido de oxígeno en muestras de FC tratadas con mezcla oxidante entre 5 y 45 min. ....	136
<b>Tabla 15.</b> Contenido de oxígeno en muestras de FC tratadas con mezcla oxidante entre 24 y 96 h. ....	137
<b>Tabla 16.</b> Desplazamiento Raman y relación $I_D/I_G$ para las muestras de FC oxidadas. ....	141
<b>Tabla 17.</b> Datos cuantitativos derivados del análisis XPS para FC oxidada (FC-96 h) y sin tratamiento oxidativo. ....	145
<b>Tabla 18.</b> Composición de los CLRFC. ....	147

<b>Tabla 19.</b> Conductividad eléctrica de los CLRFC.....	150
<b>Tabla 20.</b> Resultados de rigidez dieléctrica obtenidos para CLRFC preparados con PEI y nanocompuestos grafíticos de PEI.....	152
<b>Tabla 21.</b> Resultados de los ensayos mecánicos realizados a los CLRFCs con FC sin oxidar y FC 96 h oxidada para los tejidos tafetán, sarga y satén. ....	154

## ABREVIATURAS

**PEI:** Poliéterimida

**GO:** Óxido de grafeno

**rGO:** Óxido de grafeno reducido

**GO-g-PMMI:** Óxido de grafeno injertado con poli(monometil itaconato)

**GO-NH<sub>2</sub>:** Óxido de grafeno silanizado

**GO-Br:** Óxido de grafeno bromado

**PMMI:** Poli(monometil itaconato)

**BT:** Titanato de bario

**BTN:** Nanopartículas de titanato de bario

**GO-g-PMMI/BTN:** Óxido de grafeno injertado con poli(monometil itaconato) modificado con nanopartículas de titanato de bario

**BTN-OH:** Nanopartículas de titanato de bario hidrolizadas

**BTN-NH<sub>2</sub>:** Nanopartículas de titanato de bario silanizadas

**APTES:** (3-Aminopropil)triétoxissilano

**BIBB:** Bromuro de  $\alpha$ -bromoisobutirilo

**ATRP:** Polimerización radicalaria vía transferencia de átomos

**CLRFC:** Compósito laminar reforzado con fibra de carbono

**FC:** Fibra de carbono

**FWHW:** Ancho de altura media de una señal

## RESUMEN

Los compósitos laminares reforzados con fibra de carbono (CLRFC) son materiales atractivos en numerosas aplicaciones relacionadas con áreas como deportes, aeroespacial, automotriz, energía eólica, y defensa, entre otras, pero poseen ciertas limitaciones, tales como una conductividad eléctrica anisotrópica. Esto implica una conductividad longitudinal a la fibra de carbono siendo baja de forma transversal. Además, al preparar compósitos empleando resinas termoendurecibles, por ejemplo, resinas epóxicas o poliéster insaturado, suelen ser compósitos laminares frágiles, desechables y prácticamente no reciclables. Esta limitante puede ser superada empleando en el proceso de fabricación nanomateriales eléctricamente conductores como relleno y polímeros termoplásticos de ingeniería de altas prestaciones. En base a estas premisas, se planteó la obtención de CLRFC a partir de polímeros termoplásticos como es el caso de las poliéterimidias (PEIs) y la síntesis de un material híbrido de óxido de grafeno compuesto por óxido de grafeno (GO), injertado con poli(monometil itaconato) (PMMI), unido covalentemente a nanopartículas de titanato de bario (BTN). Este material fue sintetizado y denominado GO-g-PMMI/BTN. Para la obtención de los CLRFC, se recubrió tejidos planos de fibra de carbono con una PEI que contenía como relleno un nanomaterial híbrido de grafeno, consistente en GO-g-PMMI/BTN y rGO (PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO)). Esto permitió obtener CLRFC con alta conductividad eléctrica sin presentar una disminución drástica de la resistencia dieléctrica.

La metodología propuesta para el cumplimiento de los objetivos de este proyecto englobó la preparación de los nanocompósitos de PEI rellenos de GO-g-PMMI/BTN y rGO. Se prepararon los CLRFC mediante la consolidación térmica de capas de tejidos planos en tafetán, sarga y satén de fibra de carbono oxidada y sin oxidar, y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO). Cada uno de los CLRFC ensamblados fueron caracterizados por medio de ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación al igual que fueron evaluadas respecto a sus propiedades eléctricas, determinando su rigidez dieléctrica.

De los ensayos mecánicos se pudo determinar que los CLRFC preparados a partir de fibra de carbono de tejido sarga presentaron mayores valores de módulo de Young

seguido del tejido tafetán, ubicándose el tejido sarga con los menores valores de módulo de Young reportados.

En cuanto a las propiedades eléctricas, los CLRFC preparados a partir de PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO)) presentaron el mayor valor de conductividad eléctrica ( $1 \times 10^{-7}$  S/cm) con respecto al valor reportado para la matriz polimérica sin relleno ( $1 \times 10^{-11}$  S/cm).

Por otro lado, todos los CLRFC fueron sometidos a una tensión de 150000 [v] para determinar la rigidez dieléctrica sin evidenciar ruptura dieléctrica.

El desarrollo de este proyecto de tesis permitió la obtención de nuevos conocimientos relacionados con el uso de materiales grafénicos para mejorar la conductividad eléctrica y propiedades mecánicas de compósitos laminares basados en PEI y reforzados con fibra de carbono, los cuales pueden tener potenciales aplicaciones en áreas tales como deportes, aeroespacial, automotriz, energía eólica, y defensa.

## ABSTRACT

Laminar carbon fiber reinforced composites (CLRFC) are attractive materials in many applications related to areas, such as sports, aerospace, automotive, wind power, and defense, among others. These materials can present certain limitations, such as anisotropic electrical conductivity, i.e., longitudinal due to carbon fiber being low in cross section and prepared using thermosetting resins, for example, epoxy resins or unsaturated polyester, which are usually brittle, disposable, and practically non-recyclable. These limitations can overcome by using electrically conductive nanomaterials as fillers and high-performance engineering thermoplastic polymers in process manufacturing. Based on these premises, it proposed to obtain CLRFC from thermoplastic polymers such as polyetherimides (PEIs) and the synthesis of a graphene oxide hybrid material composed of graphene oxide (GO), grafted with poly (monomethyl itaconate) (PMMI), covalently bonded to barium titanate (BTN) nanoparticles. This material was synthesized and named GO-g-PMMI/BTN.

To obtain the CLRFCs, flat carbon fiber fabrics were coated with a PEI containing a graphene hybrid nanomaterial as filler, consisting of GO-g-PMMI/BTN and rGO (PEI/(GO-g-PMMI/BTN). +rGO)), allowed to be obtained CLRFCs with high electrical conductivity without presenting a drastic decrease in dielectric strength.

The proposed methodology for meeting the objectives of this project is the preparation of PEI nanocomposites filled with GO-g-PMMI/BTN and rGO. CLRFCs were prepared by heat consolidation of oxidized and unoxidized carbon fiber taffeta, twill, satin, and PEI/(GO-g-PMMI/BTN+rGO) weave layers. Each CLRFC was assembled and characterized by mechanical stress-strain tests, their electrical properties, determining their dielectric strength.

From the mechanical tests, it was possible to determine that the CLRFCs prepared from twill weave carbon fiber presented higher values Young's modulus followed by taffeta weave, being the twill weave with the lowest reported Young's modulus values. Regarding the electrical properties, the CLRFCs prepared from PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO)) presented the highest electrical conductivity ( $1 \times 10^{-7}$  S/cm) concerning the values reported for the polymeric matrix without filling ( $1 \times 10^{-11}$  S/cm).

On the other hand, all the CLRFCs were subjected to a voltage of 150000 [v] to determine the dielectric strength without evidencing dielectric breakdown.

The development of this thesis project allowed the obtaining of new knowledge related to the use of graphene materials to improve the electrical conductivity and mechanical properties of laminated composites based on PEI and reinforced with carbon fiber, which may have potential applications in areas such as sports, aerospace, automotive, wind power, and defense.

## INTRODUCCIÓN

El uso de materiales grafénicos, tales como óxido de grafeno, como material de relleno en la preparación de nanocompósitos que presenten mejoras en sus propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas es de interés científico y tecnológico. Su uso en diversas aplicaciones ha mostrado un crecimiento importante en los últimos años. De particular interés es la obtención de nanocompósitos poliméricos eléctricamente conductores y ligeros que podrían ser usados en una amplia gama de aplicaciones<sup>1</sup>. No obstante, los nanocompósitos poliméricos basados en materiales grafénicos tales como nanotubos de carbono, GO y rGO, u otros, no son los únicos materiales en base de carbono que despiertan el interés científico y tecnológico. Particularmente, los CLRFC han mostrado un desempeño excepcional, que permite emplearlos como materiales estructurales en aplicaciones de alta tecnología<sup>2-5</sup>. Dada la versatilidad de la fibra de carbono, ésta se puede hilar y tejer, por lo que los CLRFC usualmente son preparados empleando tejidos planos de fibra de carbono. Estos CLRFC, generalmente son elaborados empleando resinas termoendurecibles, por ejemplo, resinas epóxicas y poliéster insaturado, entre otros. Sin embargo, este tipo de resinas presentan limitaciones en sus aplicaciones debido principalmente a su fragilidad, son desechables y prácticamente no son reciclables, por lo que el uso de polímeros termoplásticos de altas prestaciones, denominados polímeros de ingeniería pueden ser considerados una buena opción para la preparación de CLRFC, debido a que presentan propiedades mecánicas y térmicas superiores en comparación con los polímeros convencionales tales como las poliolefinas. Entre los polímeros de ingeniería se encuentran los policarbonatos, poliéter éter cetonas, poliéterimidias, polisulfonas, poliéter sulfonas, entre otros. Éstos son empleados en aplicaciones donde los polímeros convencionales presentan un desempeño insatisfactorio en propiedades tales como dureza, rigidez, resistencia mecánica, resistencia química, estabilidad térmica, alto umbral dieléctrico y resistencia a la

radiación UV, por lo que este tipo de polímeros podrían ser una alternativa viable para reemplazar tales resinas. Esta alternativa es visualizada ya que los polímeros termoplásticos son de fácil procesamiento y eventualmente reciclables. Por otro lado, a pesar de que la incorporación de materiales grafénicos en matrices poliméricas ha mostrado que se genera un incremento en las propiedades eléctricas del material compuesto<sup>6,7</sup>, otros estudios han probado que puede generarse pérdida de la resistencia dieléctrica como consecuencia de la adición de materiales grafénicos a la matriz polimérica<sup>8</sup>. Esta limitante puede ser abordada con la incorporación de un material del tipo perovskita como son las nanopartículas de Titanato de bario (BTN), ya que inhibiría la disminución de la resistencia dieléctrica<sup>9</sup>, por lo que se propone usar un material híbrido que consiste en la GO injertado con PMMI unido covalentemente a BTN. Este material híbrido se denomina GO-g-PMMI/BTN y será empleado como relleno en los nanocompuestos de la PEI propuesta y combinando la naturaleza conductora del GO con la resistencia dieléctrica que impartiría la presencia de BTN.

Este proyecto propone una estrategia para desarrollar compósitos poliméricos eléctricamente conductores considerando las siguientes premisas:

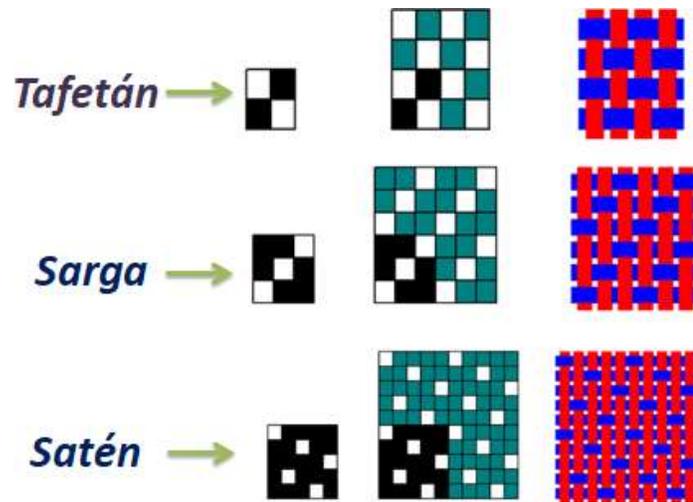
- i. La adición de GO injertado con PMMI modificado con BTN a un polímero termoplástico de ingeniería como es la PEI propuesta, permitirá obtener un nanocompuesto eléctricamente conductor y sin disminución de la resistencia dieléctrica.
- ii. El recubrimiento de un tejido plano de fibra de carbono con el nanocompuesto (PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO)) impartirá mayor conductividad eléctrica al CLRFC.
- iii. Dada la cualidad termoplástica de la PEI a utilizar, se podrán unir por presión y temperatura múltiples capas de tejidos de fibra de carbono recubiertos con este polímero para obtener los denominados compósitos multilaminares.

## 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1. Fibra de carbono y su uso en compósitos laminares

La fibra de carbono (FC) es un material policristalino, compuesto de capas formadas por átomos de carbono unidos en una red hexagonal bidimensional de largo alcance. Estas capas están apiladas, pero carecen de un orden cristalino<sup>10</sup>. Las fibras de carbono pueden tener un grado de grafitización en un rango entre 0% y 100%, donde aquellos con grado de grafitización superior al 99% se denominan fibras gráficas<sup>2</sup>. El grado de grafitización tiene una influencia significativa en el rendimiento de las propiedades mecánicas de las fibras de carbono, ya que el aumento de este parámetro incrementa las propiedades mecánicas de ésta. Las excelentes propiedades mecánicas exhibidas por la fibra de carbono son la razón principal por la que se utiliza en la fabricación de diversas piezas y partes de equipamiento en diversos campos, tales como industria automotriz, aviación, náutica y deportes de alto rendimiento, entre otros. Sin embargo, las fibras de carbono pueden requerir tratamientos superficiales que modifiquen su carácter apolar, especialmente cuando se combinan con polímeros de naturaleza polar.

Las fibras de carbono comerciales no sólo se pueden diferenciar por su grado de grafitización y propiedades mecánicas, sino que también son ofrecidas en diversas presentaciones, una de ellas es en forma de hilo, lo que permite tejerla para obtener diferentes tipos de tejidos planos. Entre los tejidos planos más relevantes destacan los tejidos tafetán, y satén, presentados en la **Figura 1**.



**Figura 1.** Tipos de tejidos planos.

En cuanto a los polímeros más utilizados para preparar compósitos reforzados con fibra de carbono están las resinas termoendurecibles y, en menor medida, los polímeros termoplásticos<sup>11</sup>. Entre los polímeros termoendurecibles, se encuentran las resinas epóxicas, que han sido de gran interés industrial porque es posible utilizar una amplia gama de agentes de entrecruzamiento y el proceso de obtención de compuestos de fibra de carbono/epoxi no limita el tamaño de la fibra utilizada. No obstante, las resinas epóxicas son frágiles y los materiales fabricados no son reciclables. En cambio, polímeros termoplásticos de altas prestaciones tales como las poliéterimidias, presentan excelentes propiedades mecánicas, donde compósitos laminares preparados podrían ser reutilizados.

## **1.2. Nanocompuestos en base de materiales grafénicos y polímeros de ingeniería**

### **1.2.1. Nanocompuestos**

Los nanocompuestos poliméricos son materiales que se caracterizan por la dispersión homogénea de partículas a escala nanométrica (menores de 100 nm) inmersas en una matriz polimérica. La ventaja que presentan los nanocompuestos en comparación a compósitos convencionales son:

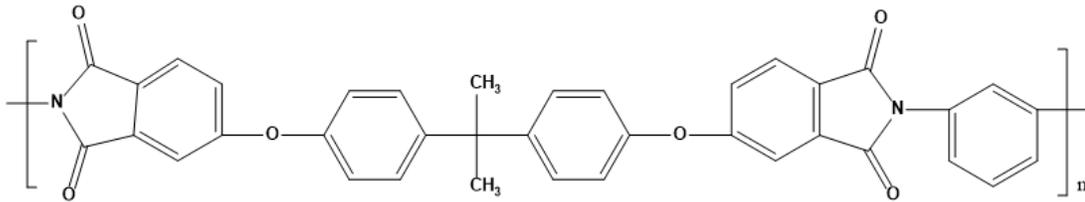
- 1- Menor peso debido a la baja concentración de relleno.
- 2- El relleno nanométrico ocupa baja fracción de volumen en el compósito.
- 3- Alta interacción polímero/nanorelleno debido a que este último posee alta área superficial por unidad de volumen.
- 4- Mejores propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas entre otras con respecto a sus componentes por separado<sup>12</sup>.

Las propiedades de los nanocompuestos no sólo están determinadas por el tipo de nanorelleno que se emplea en su preparación, sino que también el polímero a utilizar para su obtención juega un rol importante en las propiedades del material final<sup>13</sup>.

### **1.2.2. Poliéterimidas**

Entre los polímeros de ingeniería se pueden mencionar las PEIs, las cuales son una familia de polímeros termoplásticos de altas prestaciones, las que pueden ser sintetizadas por reacción de polimerización por etapas. La estructura de la PEI a emplear en este estudio se muestra en la **Figura 2**. Dicho polímero exhibe propiedades superiores de resistencia mecánica, térmica y a solventes en

comparación a los polímeros termoplásticos convencionales<sup>14</sup>. Las excelentes propiedades mecánicas y térmicas de las PEIs podrían responder adecuadamente a los requisitos de fabricación de piezas utilizadas en campos tales como automotriz, aeronáuticos, defensa, electricidad y energía. Las PEIs tienen grupos polares en su cadena principal (-CO-N-CO-) y la adhesión entre esta matriz y la superficie de la fibra de carbono está determinada por las interacciones derivadas<sup>11</sup>.



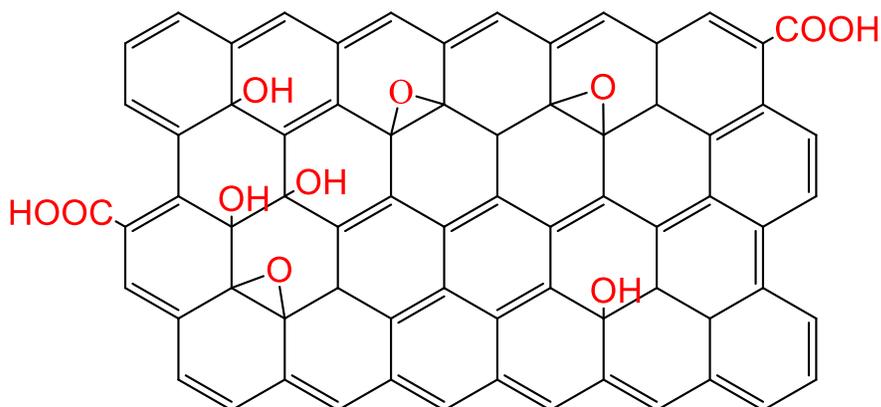
**Figura 2.** Estructura química de la PEI a utilizar; derivada de 5,5'-((propan-2,2-diilbis(4,1-fenilen))bis(oxi))bis(isobenzofuran-1,3-diona) y 1,3-diaminobenceno.

### 1.2.3. Materiales grafénicos

#### 1.2.3.1. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO), es una capa de grafeno oxidada que se encuentra altamente funcionalizada como se muestra en la **Figura 3**. En su estructura se pueden encontrar grupos funcionales, tales como hidroxilos, epóxidos, y ácidos carboxílicos<sup>15,16</sup>, los cuales son responsables de que las láminas de grafeno se encuentren separadas a una distancia mayor que en el grafito natural. El GO es un material menos conductor que el grafito ya que algunos

de sus átomos de carbono presentan hibridación  $sp^3$ , lo cual interrumpe la conjugación de los carbonos y la deslocalización de los electrones  $\pi$ .



**Figura 3.** Estructura del óxido de grafeno (GO).

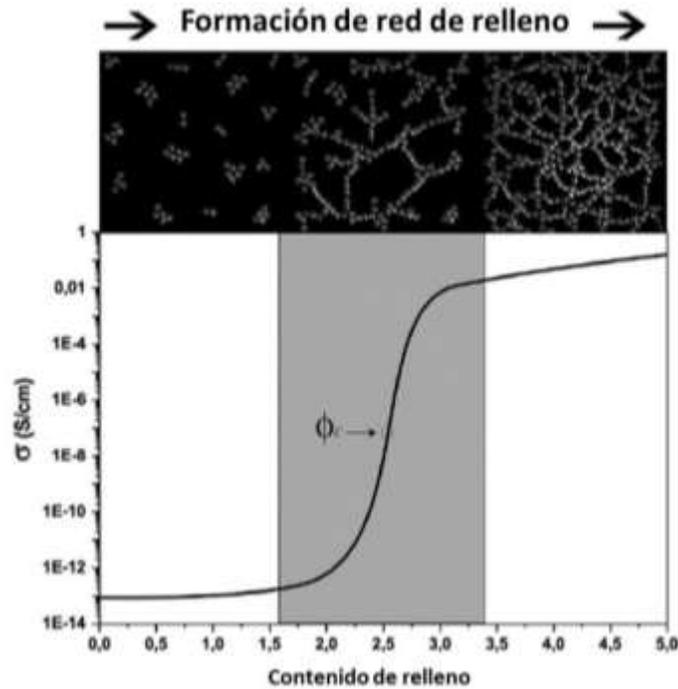
### 1.2.3.2. Óxido de grafeno reducido

El GO puede ser reducido por diferentes métodos para obtener óxido de grafeno reducido (rGO). Uno de estos métodos es la reducción térmica que consiste en calentar el GO en un horno entre 600 °C y 1000 °C, provocando simultáneamente la expansión y reducción del GO ya que los grupos funcionales presentes en su estructura se descomponen en moléculas gaseosas ( $CO_2$ , CO y  $H_2O$ ), generando un material grafénico altamente exfoliado con características similares al grafito<sup>15,16</sup>. El término exfoliación hace referencia a la separación de al menos dos láminas apiladas de GO producto de la fuerte presión que se genera por los gases liberados durante el proceso de reducción térmica<sup>17</sup>.

### 1.3. Nanocompuestos eléctricamente conductores

#### 1.3.1. Teoría de percolación

Los nanocompuestos son materiales compuestos por una matriz polimérica y un material de relleno a escala nanométrica, la combinación de éstos permite la obtención de materiales compuestos con mejoras en algunas de sus propiedades como pueden ser eléctricas y mecánicas que no suelen ser alcanzadas cuando el material de relleno está en escala macro o micro<sup>18</sup>. Se ha estudiado la obtención de diversos tipos de nanocompuestos para obtener materiales eléctricamente conductores. Entre los polímeros empleados como matriz polimérica destacan la PEI, a partir de la cual se han obtenido nanocompuestos rellenos con rGO<sup>7</sup>. La conductividad eléctrica de un nanocompuesto relleno con un material conductor puede ser explicado por la teoría de la percolación, la cual predice el aumento de la conductividad eléctrica de los compósitos poliméricos como consecuencia del uso de cargas conductoras de electricidad. En esta teoría, se establece que las propiedades conductoras del material compuesto se atribuyen a la formación de una red tridimensional de la fase conductora como se muestra en la **Figura 4**. El rango crítico del contenido de relleno, donde el material compuesto se vuelve eléctricamente conductor se denomina umbral de percolación ( $\phi_c$ ) y debe ser determinado experimentalmente<sup>19</sup> mediante el registro de la conductividad eléctrica (DC) en función del contenido de relleno del nanocompuesto. El umbral de percolación puede verse influenciado por factores como el tamaño de la carga, la forma, la relación de aspecto y el estado de la dispersión de la carga en la matriz polimérica<sup>20</sup>.



**Figura 4.** Representación esquemática de la determinación del umbral de percolación en función del contenido de relleno en la matriz polimérica. <sup>[19]</sup>

### 1.3.2. Dispersión de rellenos en la matriz polimérica

Con respecto a la dispersión de rellenos en la matriz polimérica, se ha informado que la adición de rellenos a las soluciones de polímeros, seguido de la evaporación del solvente, logra un mejor grado de dispersión en comparación con el método de procesamiento en estado fundido donde el relleno se incorpora al polímero fundido<sup>16</sup>. El alto grado de dispersión de la carga conductora eléctrica en una matriz polimérica favorece que los compósitos presenten una alta conductividad eléctrica a una concentración de material de relleno relativamente baja. Sin embargo, aunque la conductividad eléctrica es una propiedad importante de los materiales compuestos, ésta no es la única propiedad que influye en el rendimiento eléctrico de un material polimérico. La permitividad dieléctrica, el factor

de disipación, la descomposición dieléctrica, la resistencia al arco eléctrico, entre otros parámetros, también son propiedades que determinan el rendimiento de los compósitos expuestos a condiciones tales como descargas de alto voltaje<sup>1</sup>. Por lo tanto, el estudio y la comprensión de la influencia de la carga conductora eléctrica en la resistencia dieléctrica de los nanocompósitos adquiere relevancia. Algunos investigadores sugieren que las propiedades dieléctricas de los nanocompósitos se pueden mejorar mediante la adición de rGO<sup>8,21</sup>. Un ejemplo de esto se muestra en un estudio liderado por A. Shubha donde se prepararon nanocompósitos de polivinilpirrolidina reforzados con grafeno, encontrando mejoras en las propiedades dieléctricas de los nanocompósitos con la incorporación de 5% en peso de grafeno en la matriz polimérica<sup>6</sup>. Por otro lado, S. Pravin obtuvo nanocompósitos de una poliéterimida reforzada con rGO que mostró mejoras en las propiedades conductoras y termo-mecánicas a un contenido de 2,5% en peso de rGO<sup>7</sup>. Sin embargo, se ha reportado que la pérdida de la resistencia dieléctrica también aumenta como consecuencia de la adición de rGO a la matriz polimérica. Esto se debe al incremento en la pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) y corriente residual cercano al umbral de percolación<sup>22</sup>. A pesar de esta limitante, existen otros estudios donde se muestra que la resistencia dieléctrica de diferentes polímeros se ha incrementado mediante el uso de nanopartículas de superficie modificada a base de nanopartículas de titanato de bario<sup>22-24</sup>.

### **1.3.3. Nanopartículas de titanato de bario**

El titanato de bario (BT) es un óxido de tipo perovskita considerado como un material ferroeléctrico con alta permitividad relativa<sup>9</sup>. Las nanopartículas de titanato de bario (BTN) se usan generalmente para el diseño de condensadores o como relleno en elastómeros dieléctricos para mejorar la permitividad dieléctrica<sup>24,25 26</sup>.

Para esto, se requiere la modificación de la superficie de las BTN, ya que un

problema típico relacionado con los compuestos cerámicos/polímeros es que las cargas eléctricas atrapadas en las interfaces o defectos podrían aumentar en gran medida la probabilidad de descomposición del material<sup>27</sup>.

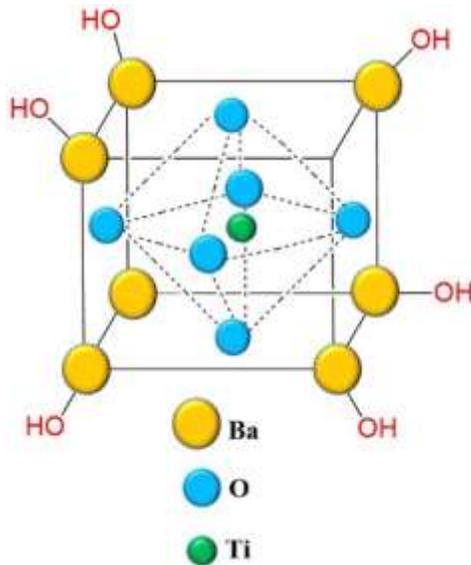
Las nanopartículas de BT han sido empleadas para la obtención de nanocompósitos en base a PEI logrando una gran compatibilidad en la interfase inorgánica/orgánica por lo que se origina una mejor dispersión de las BTN en la matriz polimérica<sup>28,29,30</sup>. También es importante destacar que la incorporación de compuestos inorgánicos derivados de BT mejora la estabilidad térmica de los nanocompósitos y permite una alta capacidad de almacenamiento de energía del sistema compuesto<sup>31</sup>. Por otro lado, existen estudios que muestran un aumento de la resistencia dieléctrica de poli(fluoruro de vinilideno) usando como relleno nanopartículas de GO modificado con BTN con una estructura cuasi núcleo-caparazón (BTN-GO)<sup>22</sup>. Así, se ha alcanzado una mejora en la dispersión del material de relleno por la incorporación de BTN como parte del material de relleno<sup>32,33</sup>. Otros estudios muestran mejoras en las propiedades dieléctricas, mecánicas de esfuerzo-deformación y almacenamiento de energía en nanocompósitos de polipropileno/BaTiO<sub>3</sub><sup>34</sup>, donde BTN fueron recubiertas con el elastómero etileno-propileno-dieno (EPDM) como también se ha reportado estudios donde las BTN son modificadas con rGO obteniendo materiales de relleno con alta constante dieléctrica y baja pérdida dieléctrica<sup>35</sup>. Los autores han atribuido la mejora de la resistencia a la ruptura dieléctrica al aumento del grado de dispersión de carga y la mitigación de la concentración de campo eléctrico local promovida por GO o rGO que actúa como amortiguador de permitividad moderada entre las BTN y la matriz polimérica. Otros autores han informado que el uso de BTN y GO logra compuestos con alta resistencia dieléctrica<sup>36</sup>.

Para la obtención de un material híbrido de GO con nanopartículas de titanato de bario es necesario modificar la estructura de ambos materiales. Una forma novedosa de modificar el GO es injertar sobre su superficie un polímero<sup>37</sup> que posee grupos que puedan facilitar la unión covalente entre las láminas de GO con

las BTN. Esto se puede llevar a cabo mediante una reacción de polimerización radicalaria controlada iniciada en la superficie que permite la formación del polímero a fin de obtener GO-g-Polímero. En este sentido, el uso de poli(monometil itaconato) ofrece ventajas dado que posee grupos laterales del tipo metil éster y ácido carboxílico, los cuales pueden ser susceptible de modificaciones adicionales. Entre las reacciones que se pueden generar destaca la reacción de sustitución nucleofílica entre ácidos carboxílicos y aminas primarias. Grupos amino primarios están disponibles en las BTN usadas, que previamente serán hidroxiladas y silanizadas<sup>38</sup>. La reacción de ambos materiales en condiciones adecuadas permite la unión covalente de GO-g-PMMI y las BTN silanizadas, dando lugar al material híbrido<sup>39</sup>. Los antecedentes expuestos sugieren que la adición de GO-g-PMMI modificado con BTN a la PEI podría mejorar su rendimiento de resistencia dieléctrica.

Por otro lado, se puede mencionar un estudio realizado por *Chia-Chen Li y et* <sup>40</sup>, donde evaluaron la hidroxilación del BT para determinar si los grupos -OH adicionados a la molécula de BaTiO<sub>3</sub> se enlazaban al átomo de Ti o al de Ba. En dicha investigación, se demostró que las nanopartículas de BaTiO<sub>3</sub> pueden ser fácilmente hidrolizables con tratamiento de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Los resultados de XPS y potenciales zeta demostraron que los grupos -OH están enlazados a los átomos de Ba en el BaTiO<sub>3</sub>, haciendo que el -OH sea una base de Bronsted.

En la **Figura 5** se resalta la formación del enlace Ba-OH en una celda unitaria producto de la reacción de hidroxilación del titanato de bario.



**Figura 5.** Representación de una celda unitaria para BaTiO<sub>3</sub> hidroxilado.

#### 1.4. Compósitos laminares eléctricamente conductores

La combinación de la FC con matrices poliméricas termoplásticas, como es el caso de las PEI, da lugar a la obtención de CLRFC más resistentes y livianos. Los CLRFC tienen una amplia perspectiva de aplicación en aparatos aeroespaciales, militares, de energía eólica y productos civiles de alta calidad debido a su excelente rendimiento, como peso ligero, alta resistencia específica y alta rigidez específica<sup>41</sup>. El proceso de obtención de estos materiales compuestos, basados en polímeros termoplásticos de alto rendimiento, consiste en la consolidación de tejidos de fibra de carbono oxidada recubiertos con el polímero. Este proceso inicia con el prensado de múltiples tejidos de fibra de carbono<sup>42</sup> recubiertos con el polímero termoplástico y posterior calentamiento de la pieza prensada por encima de la temperatura de fusión del polímero, para luego enfriar controladamente y así unir los tejidos en una pieza única<sup>43</sup>. Adicional a las propiedades mecánicas de los compuestos CLRFC, éstos pueden exhibir una conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) relativamente alta, por lo tanto, pueden tener

potenciales aplicaciones dependiendo de la magnitud de su conductividad. *Sahoo y Li*. indicaron que los compósitos con  $\sigma < 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$  pueden usarse en el desarrollo de materiales de disipación eléctrica, aquellos con  $\sigma$  entre  $10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$  y  $10^{-1} \text{ Sm}^{-1}$  en el desarrollo de pinturas anti-electrostáticas y los que poseen  $\sigma > 10^1 \text{ Sm}^{-1}$  pueden emplearse en el desarrollo de materiales para blindaje contra interferencias electromagnéticas (EMI)<sup>44,45</sup>. Del mismo modo, Ahmad reportó que los CLRFC son muy atractivos en industria aeroespacial y la automotriz porque pueden usarse como materiales ligeros útiles para blindaje EMI<sup>3-5</sup>. Tal como se mencionó, los CLRFC presentan una conductividad eléctrica anisotrópica, lo que responde al hecho de que los polímeros utilizados para recubrir la fibra de carbono tienen una conductividad eléctrica muy baja y, por lo tanto, enmascaran las regiones conductoras de las fibras de carbono<sup>46</sup>. Por lo tanto, la incorporación de rellenos conductores de electricidad, como el rGO, a las matrices de polímeros que se utilizan para recubrir la fibra de carbono, permitirá la formación de una red de percolación eléctrica del relleno en la matriz polimérica, evitando así el aislamiento eléctrico de la fibra de carbono.

## **2. HIPÓTESIS**

El recubrimiento de tejidos planos de fibra de carbono con nanocompósitos a base de una poliéterimida conteniendo como relleno un material híbrido de óxido de grafeno injertado con poli(monometil itaconato) modificado con nanopartículas de titanato de bario (GO-g-PMMI/BTN) y óxido de grafeno reducido (rGO) permitirá obtener materiales compuestos con alta conductividad eléctrica sin presentar una disminución drástica de la resistencia dieléctrica.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. GENERAL**

Preparar compósitos laminares eléctricamente conductores a partir de tejidos planos de fibra de carbono oxidada y sin oxidar, recubiertos con nanocompósitos en base a una PEI y GO-g-PMMI/BTN/rGO como relleno y estudiar sus propiedades eléctricas y mecánicas.

#### **3.2. ESPECÍFICOS**

- 1- Obtener nanocompósitos en base a una PEI y GO-g-PMMI/BTN/rGO.
- 2- Evaluar la conductividad eléctrica y el umbral de percolación eléctrico de los nanocompósitos PEI/GO-g-PMMI/BTN/rGO.
- 3- Estudiar las propiedades mecánicas y resistencia dieléctrica de los nanocompósitos PEI/GO-g-PMMI/BTN/rGO.
- 4- Evaluar el grado de oxidación parcial de la fibra de carbono empleando el método de Hummers.
- 5- Obtener compósitos laminares basados en capas de tejido plano de fibra de carbono y capas de nanocompósitos en base PEI/GO-g-PMMI/BTN/rGO.

## 4. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPAMIENTO

### 4.1. MATERIALES Y REACTIVOS

- ✓ **Hainig Anjie Composite Material. Co., LTD (China):**
  - Fibra de carbono
  
- ✓ **Sigma-Aldrich (USA):**
  - Poliéterimida, índice de fluidez 18 g/10 min (337 °C/6,6kg)
  - Grafito: tamaño de partícula +100 mesh ( $\geq 75\%$  min)
  - Nanopartículas de titanato de bario cara cristalina cúbica ( $\text{BaTiO}_3$ ),  $< 100$  nm,
  - Ácido nítrico fumante ( $\geq 99,0\%$ )
  - Clorato de potasio ( $\geq 99,0\%$ )
  - (3-Aminopropil)triétoxissilano (APTES) ( $\geq 98,0\%$ ),
  - Bromuro de  $\alpha$ -bromoisobutirilo (BIBB) (98,0%)
  - Trietilamina ( $\geq 98,0\%$ )
  - Bromuro de cobre (II)
  - *N,N,N',N'',N'''*-Pentametildietilentriamina (PMDETA, 99%)
  - Ácido ascórbico ( $\geq 99,0\%$ )
  - *N,N*- Dimetilformamida (DMF)
  - Tolueno.
  - Monometil itaconato sintetizado a partir del ácido itacónico ( $\geq 99,0\%$ )<sup>47</sup> y poli(monometilitaconato) (PMMI) sintetizado usando una metodología previamente reportada<sup>48</sup>.
  - Decalina (decahidronaftaleno, mezcla de cis/trans) (98%).
  - Diclorometano

- Ácido sulfúrico (95-97%)
- Permanganato de potasio
- Nitrato de sodio
- Horno tubular OTF 1200x, MTI (USA)
- Estufa marca Memmert ®
- Sonicador marca Qsonica, LLC modelo Q700
- Balanza analítica precisa 125 A
- Balanza granataria PJ precisa junior 500C
- Espectrofotómetro de infrarrojo: Nicolette modelo IS50 FTIR
- Microscopio electrónico de barrido INSPECT-F50, marca FEI.
- Difractómetro de rayos X de polvo con una fuente de longitud  $\lambda$ : 0,15406, marca Bruker, modelo D8.
- Analizador de alta resistividad Keithley modelo 6517B.
- Espectrómetro Raman WITec Alpha 300 RA.
- Espectrómetro dieléctrico de banda ancha espectrómetro Novocontrol Technologies, modelo BDS-40, GmbH (Hundsangen, Alemania).
- Analizador termogravimétrico Netzsch modelo Iris TG 209 F1.
- Equipo de ensayo universal modelo 1848-UP-D, marca Mlab.
- Transformador elevador, marca Haefely, 10 kVA, 380V/150kV, máximo 190 kV, 50 Hz, un transformador variable, marca Ruhstrat.
- Equipo de espectroscopía fotoelectrónica de rayos (XPS), modelo RQ300/2.
- Prensa térmica hidráulica, Marca Mlab.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1. Preparación de la solución de poliéterimida

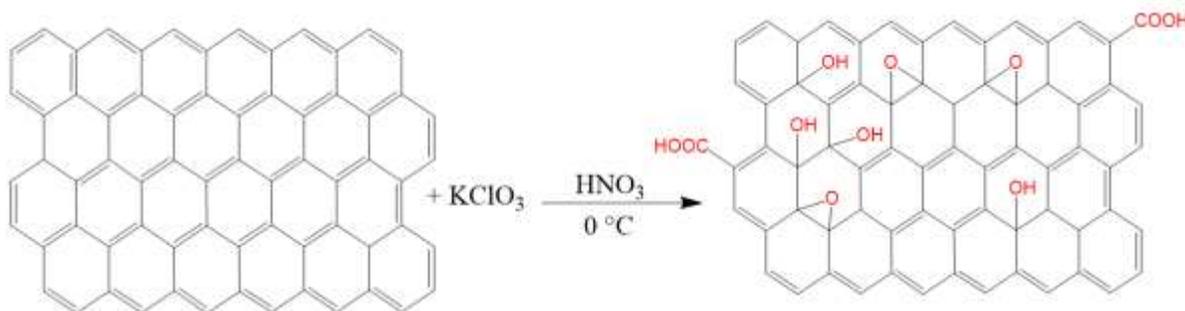
Las soluciones fueron preparadas disolviendo PEI en diclorometano. Se evaluó el contenido en peso del polímero con respecto al solvente encontrando que la concentración óptima de PEI en diclorometano era 18% p/v. De esta forma, se obtiene una solución altamente concentrada y estable a temperatura ambiente. Todas las soluciones fueron preparadas a partir de 0,900 g de PEI en 5 mL de diclorometano, agitando la mezcla por 30 minutos a temperatura ambiente (**Figura 6**).



**Figura 6.** Esquema representativo de la preparación de la solución al 18% p/v de PEI.

## 5.2. Síntesis de los materiales de relleno

### 5.2.1. Síntesis del óxido de grafeno (GO)



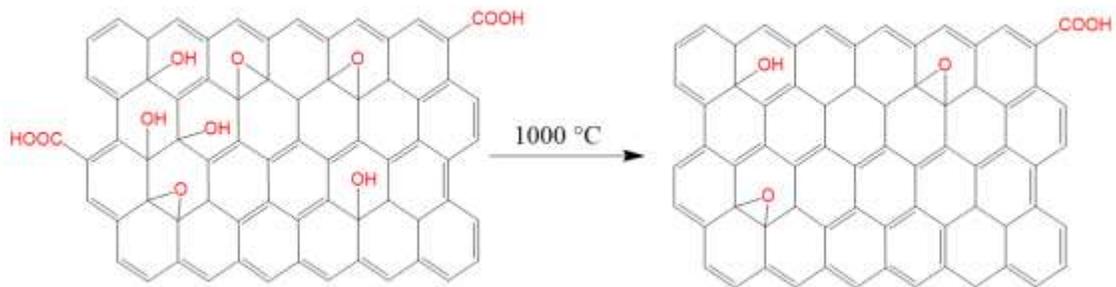
**Figura 7.** Reacción de síntesis del óxido de grafeno.

La síntesis de GO se llevó a cabo empleando el método reportado por Brodie para la oxidación del grafito<sup>49</sup>. Para ello, se acondicionó un termoreactor, manteniendo su temperatura a 0 °C. En éste, se agregó 200 mL de HNO<sub>3</sub> fumante y bajo agitación magnética se incorporaron 10,050 g de grafito. Luego, se agregó KClO<sub>3</sub> en pequeñas cantidades hasta completar una masa de 80,030 g. La reacción se mantuvo bajo agitación por 22 horas a 0 °C. Una vez finalizada la reacción, el sólido resultante se aisló mediante filtración a presión reducida, se lavó con abundante agua destilada y se dejó secar en una estufa a vacío a 70 °C por 12 h. Se obtuvo 14,690 g de un sólido de color verde oliva como se muestra en la **Figura 8**. La estequiometría asociada al proceso de obtención del óxido de grafeno y sus derivados es dependiente de los productos de partida, los cuales varían según el grado de funcionalización de pasos previos para su obtención, por lo tanto, el cálculo del porcentaje de rendimiento para este tipo de reacciones está limitado y por tal razón en esta investigación no se reportan porcentajes de rendimiento en cada una de las reacciones asociadas a la obtención de los materiales de relleno.



**Figura 8.** Apariencia del GO sintetizado mediante el método Brodie.

### 5.2.2. Síntesis de óxido de grafeno reducido (rGO)



**Figura 9.** Síntesis de óxido de grafeno reducido.

En un crisol, se depositó 1,000 g de GO previamente sintetizado, llevándolo a un horno. Se programó una rampa de calentamiento de cuatro etapas. La primera etapa comenzó desde la temperatura ambiente hasta alcanzar 200 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, la segunda etapa consistió en calentar desde 200 °C hasta 350 °C con una velocidad de calentamiento de 5

°C/min. En la tercera etapa se calienta desde 350 °C a 1000 °C con velocidad de calentamiento de 20 °C/min y la cuarta etapa conlleva a mantener el material grafénico a 1000°C por 2 minutos. Mediante este procedimiento se logró reducir térmicamente el óxido de grafeno, obteniendo 0,500g de un sólido de color negro y de baja densidad. En la **Figura 10** se muestra la apariencia del rGO sintetizado.



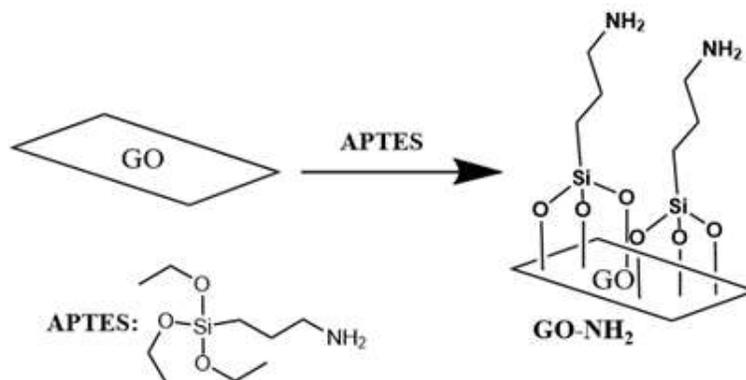
**Figura 10.** Apariencia del rGO sintetizado.

### **5.2.3. Síntesis del óxido de grafeno injertado con poli(monometil itaconato) (GO-g-PMMI)**

La síntesis del óxido de grafeno injertado con PMMI tuvo lugar al completarse una serie de pasos sintéticos. El primero de éstos, es la reacción de silanización de GO con (3-aminopropil)triétoxisilano (APTES) y posteriormente la bromación del grafeno silanizado empleando como reactivo bromuro de  $\alpha$ -bromoisobutirilo (BIBB) y trietilamina. De esta forma, se obtuvo un polvo que se denominó GO-Br. Este

derivado actuó como iniciador en el segundo paso, correspondiente a la reacción de polimerización radicalaria por transferencia de átomo (ATRP).

### 5.2.3.1. Síntesis del óxido de grafeno silanizado (GO-NH<sub>2</sub>)



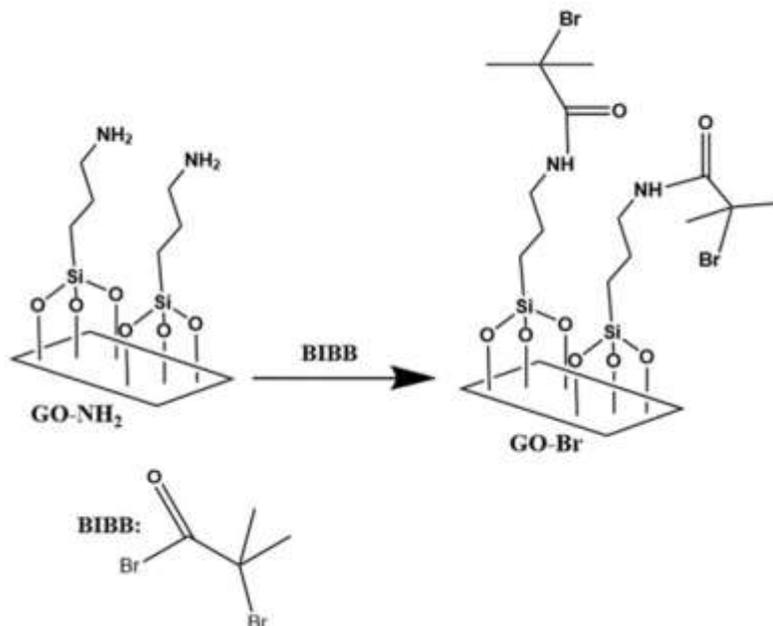
**Figura 11.** Esquema representativo de la silanización del GO

En un balón de tres bocas de 250 mL se agregó 150 mL de tolueno junto a 10,060 g de GO. La mezcla fue sonicada por 1 hora con una amplitud de 70%. Luego se introdujo el balón en una manta de calentamiento (T= 80 °C) conectándose al balón un condensador para reflujo, un termómetro y un embudo de adición a presión constante, el cual contenía 10 mL de tolueno y 4 mL de APTES. La solución de APTES fue añadida a la mezcla de reacción gota a gota. Finalizada la adición, la mezcla fue dejada bajo agitación magnética por 24 h, manteniendo la reacción bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. Al finalizar la reacción, la mezcla fue filtrada a presión reducida y el sólido obtenido fue lavado con acetona (3x50 mL). Se obtuvo 14,220 g de un sólido de color marrón oscuro. En la **Figura 12**, se muestra la apariencia del sólido obtenido.



**Figura 12.** Apariencia del GO-NH<sub>2</sub> sintetizado.

5.2.3.2. Síntesis del óxido de grafeno bromado (GO-Br)



**Figura 13.** Esquema representativo de la bromación del GO-NH<sub>2</sub>.

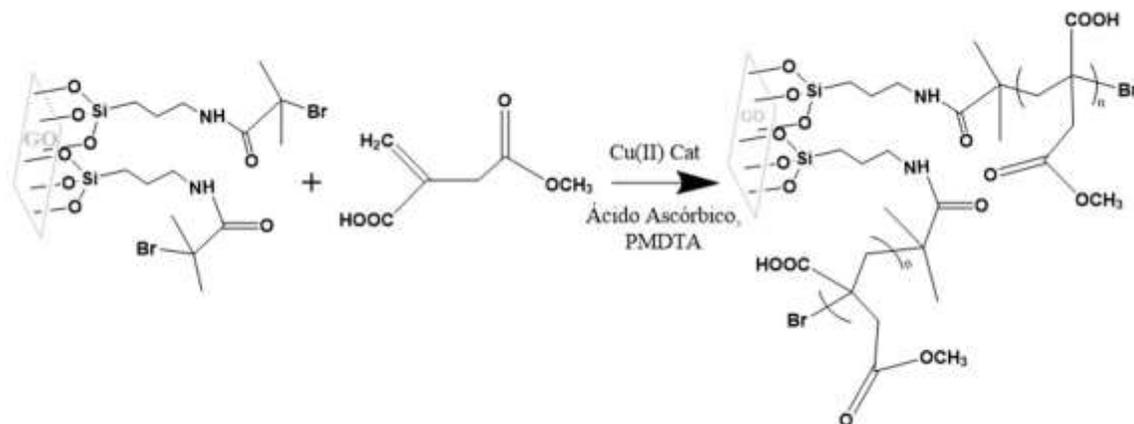
En un vaso de precipitado de 100 mL se añadió 60 mL de tolueno y

10,070 g de GO-NH<sub>2</sub>, sonicando la mezcla por 30 minutos (70% de amplitud). Luego la dispersión resultante fue vertida en un termoreactor a 0°C junto con 1 mL de trietilamina. La mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación magnética y empleando un embudo de adición se agregó a la mezcla una solución de 2,2 mL de BIBB en 40 mL de tolueno. Finalizada la adición, la mezcla fue dejada bajo agitación por 24 h a 0 °C. Transcurrido el tiempo de reacción, se filtró la mezcla a presión reducida y se lavó el sólido obtenido con acetona (3x50 mL). El producto obtenido fue llevado a una estufa a vacío a 40 °C por 12 h. Se obtuvo 10,680 g de un sólido de color negro. En la **Figura 14** se muestra una imagen del sólido obtenido.



**Figura 14.** Apariencia del GO-Br sintetizado.

5.2.3.3. Síntesis del óxido de grafeno injertado con poli(monometil itaconato) (GO-g-PMMI)



**Figura 15.** Esquema representativo de la reacción de injerto de PMMI sobre GO-Br.

En un balón de 250 mL se añadió 150 mL de DMF y 4,500 g de GO-Br. Esta mezcla fue sonicada por 30 minutos (70% de amplitud). Finalizado el sonicado, el balón que contenía el GO-Br fue purgado con argón para acondicionarlo a atmósfera inerte y se añadió 54,210 g del monómero; monometil itaconato. Por otro lado, en un vial se pesó 1,695 g de CuBr<sub>2</sub>, en el mismo vial se añadió 8 mL del ligando *N,N,N',N'',N'''*-pentametildietilentriamina (PMDTA) y 5 mL de DMF. Esta mezcla fue sometida al ultrasonido por 5 minutos y se vertió sobre la mezcla que contenía el GO-Br. Se pesó 6,638 g de ácido ascórbico (agente reductor) y se disolvió en 10 mL de DMF. Esta solución fue almacenada en un embudo de adición, el cual fue conectado al balón que contenía la suspensión de GO-Br y se añadió el agente reductor gota a gota, manteniendo la temperatura de la mezcla de reacción a 80 °C. El sistema se dejó bajo atmósfera inerte, pasando un flujo de argón con calentamiento y agitación magnética por 24 h.

Finalizada la reacción, se retiró el flujo de argón y el producto fue separado de la mezcla por filtración a presión reducida. El sólido obtenido se lavó con acetona (3x50 mL) y se secó en una estufa a vacío a 40 °C. Se obtuvo 3,253 g de un sólido de color negro. La **Figura 16** muestra una imagen del sólido obtenido.

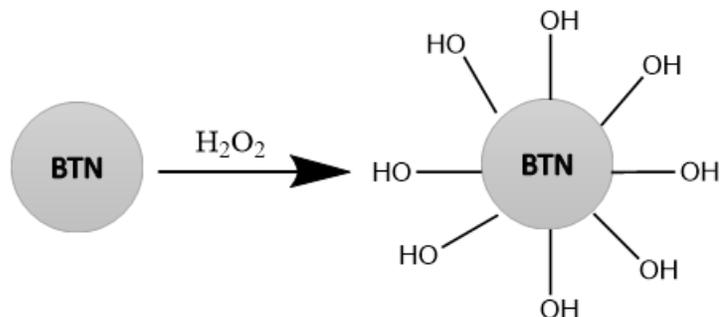


**Figura 16.** Apariencia del GO-g-PMMI sintetizado.

#### **5.2.4. Síntesis del híbrido de óxido de grafeno injertado con PMMI modificado con nanopartículas de titanato de bario (GO-g-PMMI/BTN)**

Para la síntesis del nanomaterial híbrido de óxido de grafeno se utilizó el GO-g-PMMI sintetizado, el cual se une covalentemente al titanato de bario. Para ser posible la formación de este enlace covalente es necesario que el titanato de bario sea modificado para incorporar a su estructura grupos aminos terminales que permitan reaccionar con los grupos carbonilos laterales presentes en el GO-g-PMMI. A continuación, se detallan las reacciones asociadas al proceso de formación del producto GO-g-PMMI/BTN:

5.2.4.1. Hidroxilación de las nanopartículas de titanato de bario (BTN-OH).



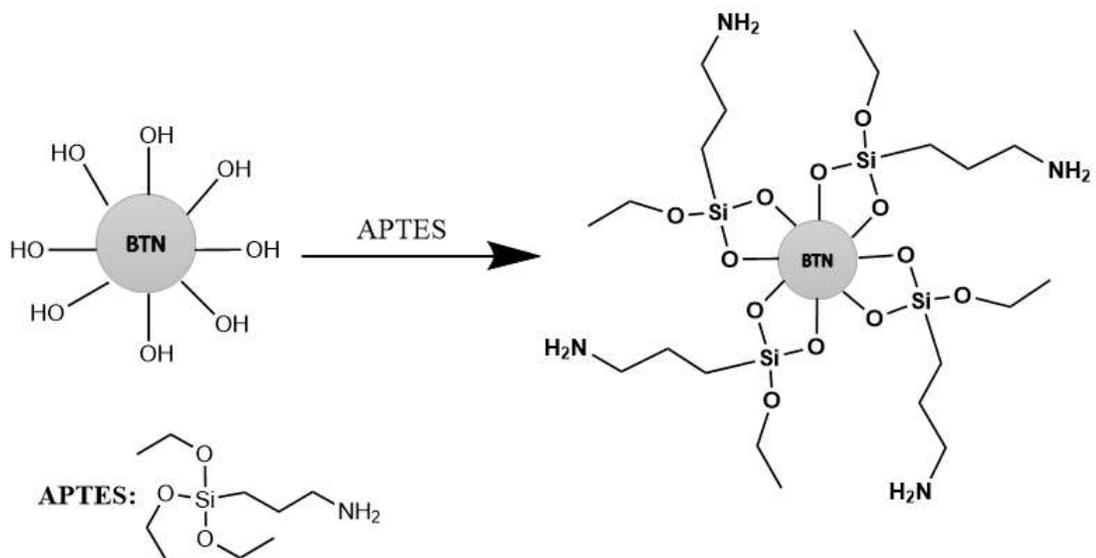
**Figura 17.** Esquema representativo de la hidroxilación de las nanopartículas de titanato de bario.

En un balón de dos bocas se añadió 15,250 g de BTN sobre 80 mL de  $H_2O_2$  al 30% v/v. Esta mezcla fue sonicada por 30 minutos (25% de amplitud). Se conectó al balón un sistema para reflujo y un termómetro, para luego, elevar la temperatura a 105 °C manteniéndola por 4 horas. Se centrifugó la mezcla de reacción resultante y se lavó el sólido obtenido con agua destilada (3x50 mL). El sólido fue secado en una estufa a vacío a 80 °C por 12 h. Se obtuvo 14,000 g de un sólido de color blanco el cual se denominó BTN-OH. En la **Figura 18** se muestra una imagen del sólido obtenido.



**Figura 18.** Apariencia de las BTN-OH sintetizadas.

5.2.4.2. Silanización de las nanopartículas de titanato de bario hidroxiladas (BTN-NH<sub>2</sub>)



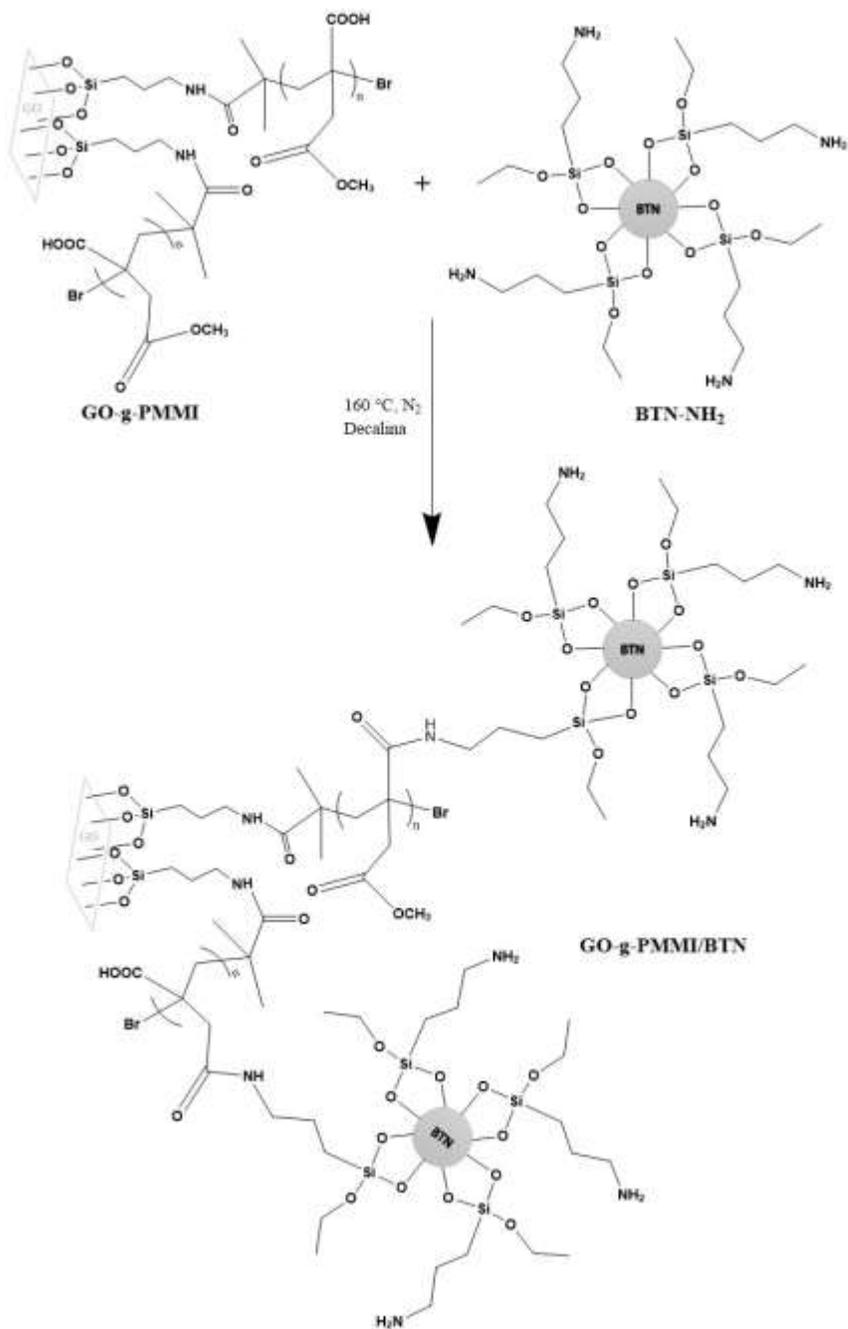
**Figura 19.** Esquema representativo de la silanización de las nanopartículas de titanato de bario hidroxiladas.

En un balón de 250 mL de tres bocas se incorporó 2,000 g de BTN-OH y 120 mL de etanol. La mezcla fue sonicada por 30 minutos (25% de amplitud). En un embudo de adición se añadió una solución al 3% (v/v) de APTES en etanol. El balón que contenía el BTN-OH fue colocado sobre una manta de calentamiento a 80 °C y conectado a un condensador para reflujo, un termómetro y un embudo de adición. La solución de APTES fue añadida gota a gota a la mezcla de reacción. Finalizado el proceso de adición, la mezcla se mantuvo bajo agitación magnética por 2 h a 80 °C. Luego, se centrifugó y el sólido obtenido fue lavado con agua destilada (3x50 mL). Se obtuvo 1,945 g de un sólido de color blanco-beige denominado BTN-NH<sub>2</sub>. La **Figura 20** muestra una imagen de sólido obtenido.



**Figura 20.** Apariencia de las BTN-NH<sub>2</sub> sintetizadas.

5.2.4.3. Síntesis del híbrido de óxido de grafeno modificado con nanopartículas de titanato de bario (GO-g-PMMI/BTN)



**Figura 21.** Esquema representativo de la síntesis del híbrido de óxido de grafeno (GO-g-PMMI/BTN).

En un balón de 250 mL de dos bocas se agregó 0,052 g de GO-g-PMMI, 0,107 g de BTN-NH<sub>2</sub> y 150 mL de decahidronaftaleno (decalina) junto a 5 g de tamiz molecular 4 Å. Se acondicionó el sistema bajo atmósfera inerte y se dejó reaccionar por 4 horas a 160 °C. Pasado este tiempo, la mezcla de reacción fue filtrada a presión reducida. El sólido obtenido primero se lavó con éter de petróleo (3x50 mL) y luego con de acetona (3x50 mL). El sólido se llevó a una estufa a vacío a 80 °C por 12 h. Se obtuvo 0,525 g de un sólido de color gris el cual se denominó GO-g-PMMI/BTN. En la **Figura 22** se muestra una imagen del sólido obtenido.



**Figura 22.** Apariencia de GO-g-PMMI/BTN sintetizado.

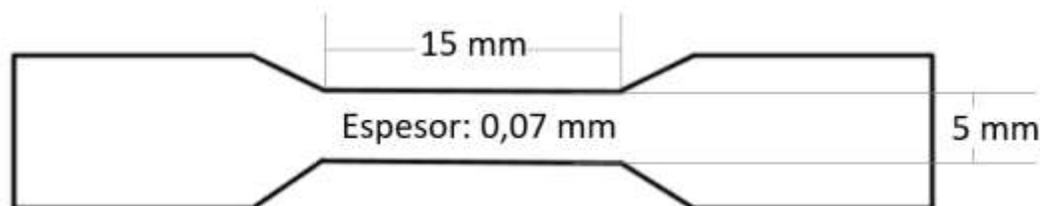
### 5.3. Obtención de nanocompuestos

El proceso de obtención de los nanocompuestos inició con la preparación de una solución al 18% p/v de PEI en diclorometano. Para ello, 0,900 g de PEI y 5 mL de diclorometano se agitaron por 30 minutos logrando que el polímero se

disolviera por completo. Por otro lado, en un vaso de precipitado que contenía la cantidad de material de relleno correspondiente al nanocompósito a preparar, se añadió 5 mL de diclorometano, sonicando por 5 minutos a 25% de amplitud. Posteriormente, a la mezcla dispersada se le añadió la solución de polímero bajo agitación magnética, sonicando por 5 minutos a 25% de amplitud, para luego verter la mezcla en una cápsula de Petri. La capsula de Petri se tapó con un vaso precipitado para favorecer la evaporación lenta del solvente. Este procedimiento fue empleado para la obtención de todos los nanocompósitos, independientemente del material de relleno.

#### 5.4. Ensayos mecánicos para los nanocompósitos

Los nanocompósitos obtenidos fueron recortados en probetas cuyas dimensiones se detallan en la **Figura 23**.



**Figura 23.** Dimensiones de las probetas de nanocompósitos empleadas para los estudios de ensayos mecánicos.

Cada probeta fue ubicada en una mordaza con ajuste mecánico como se muestra en la **Figura 24** y siendo expuestas a una fuerza de tensión-deformación para obtener las propiedades mecánicas de estos materiales como son: esfuerzo de tracción, módulo de Young y elongación a la ruptura. Las medidas se realizaron

con una velocidad de 12,5 mm/s empleando una celda de carga de 20 KN según la norma ASTM D882-18.



**Figura 24.** Mordaza empleada para la ejecución de los ensayos mecánicos.

## 5.5. Oxidación parcial de la fibra de carbono

La fibra de carbono fue parcialmente oxidada empleando una mezcla preparada a partir de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) y ácido sulfúrico concentrado al 98%.

Para preparar la mezcla oxidante, se vertió 100 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y en un termoreactor manteniendo su temperatura a 0 °C, luego se pesó 2,297 g de  $\text{NaNO}_3$  y se añadió sobre el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bajo agitación magnética. Por otro lado, se pesó 13,468 g de  $\text{KMnO}_4$  y se añadió lentamente sobre la mezcla anterior. Finalizada la adición del  $\text{KMnO}_4$ , la mezcla de reacción se dejó bajo agitación a 0 °C por 10 minutos, luego se retiró el sistema de enfriamiento, dejando la mezcla bajo agitación por 30 minutos.

En un vaso de precipitado de 50 mL se colocó trozos de fibra de carbono (piezas de aproximadamente 12 cm de longitud) y sobre éstas se vertió 20 mL de la mezcla oxidante previamente preparada. Se evaluaron varios tiempos de contacto: 5, 10, 15, y 30 min., y luego, 1, 2, 3, 4, 24, 48 y 96 h. Finalizado el tiempo de interacción, se extrajo con una pinza las muestras y se sumergieron en una solución del  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3% v/v. Luego, cada trozo de fibra fue lavado con agua destilada y acetona. Las muestras fueron llevadas a una estufa a 40 °C y secadas por 12 h. Cada muestra fue caracterizada por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Mapping EDS, Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X (DRX), para evaluar la extensión de la oxidación alcanzada.

## 5.6. Obtención de los tejidos de fibra de carbono

Para la obtención de los tejidos de FC se ejecutaron los siguientes pasos:

- **Paso 1:** la FC fue oxidada en una mezcla de permanganato de potasio, nitrato de sodio y ácido sulfúrico concentrado por 4 días.

- **Paso 2:** se extrajo la fibra de la mezcla oxidante y se lavó con una solución al 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Figura 25**).
- **Paso 3-4:** seguido se enrolló la FC en un tubo de vidrio para evitar que se enredara y permitir el secado de ésta.
- **Paso 5:** la fibra enrollada en el tubo de vidrio fue lavada con agua destilada y secada en la estufa a 60 °C por 24 h.
- **Paso 6-9:** la fibra secada fue hilada sobre un tapete de tejido y posteriormente tejida, obteniendo tres tipos de tejidos: tafetán, sarga y satén.
- **Paso 10:** se midió la tensión de cada tejido, la cual estuvo en el mismo orden de magnitud para cada uno de los tejidos obtenidos.

De esta forma, tanto para la FC oxidada como para la fibra sin oxidar, se obtuvieron los tres tipos de tejidos a estudiar. Para la obtención de los tejidos con fibra de carbono sin oxidar se partió del paso 7 de la **Figura 25**.



**Figura 25.** Procedimiento empleado para la obtención de los tejidos de FC oxidada y sin oxidar: oxidación de la FC (1), lavado de la FC oxidada con  $H_2O_2$  (2), secado de la FC (3-5), hilado y tejido de la FC (6-9), medida de la tensión de los tejidos de FC obtenidos (10) y tejidos de FC preparados (11).

## 5.7. Ensamblaje de los compósitos reforzados con fibra de carbono

Empleando los tejidos antes señalados y los nanocompósitos preparados, se procedió a ensamblar los CLRFC por medio de compresión térmica empleando una prensa térmica hidráulica.

El procedimiento empleado para la obtención de CLRFC inició forrando con papel de aluminio las placas donde se llevaría a cabo el proceso de prensado. Luego se colocó el molde para prensar de longitud 9 cm de ancho y 9 cm de largo. Cada muestra consistió en dos láminas de tejido y tres láminas de nanocompósito, las cuales se ubicaron en el siguiente orden en el molde de prensado:

- Una lámina de nanocompósito seguida de una lámina de tejido
- Una segunda lamina de nanocompósito, y una lámina de tejido
- Otra lámina de nanocompósito.

Se colocó la tapa superior del molde de prensado y se llevó la muestra a preparar a la prensa térmica.

Todas las muestras fueron prensadas a 270 °C en tres etapas:

***Etapa 1:*** 5 kg/cm<sup>2</sup> por 5 minutos

***Etapa 2:*** entre 60-70 kg/cm<sup>2</sup> por 5 minutos

***Etapa 3:*** 140 kg/cm<sup>2</sup> por 5 minutos

Finalizada la etapa 3, se dejó enfriar el equipo y se retiraron las muestras del molde utilizado.

El procedimiento llevado a cabo para obtención de los CLRFC se detalla en la **Figura 26**.



**Figura 26.** Procedimiento ejecutado para la obtención de los CLRFC: preparación de lase metálica del molde de prensado (1), preparación del molde de prensado (2), incorporación de los tejidos nanocompuestos de forma alternada en el molde de prensado (3), sellado del molde de prensado (4-5) e introducción de la muestra a la prensa hidráulica para ser moldeada a 270° C (6).

### **5.8. Medida de la rigidez dieléctrica de los compósitos laminares reforzados con FC.**

Para cada muestra de lámina de PEI de 9x9 cm y espesor entre 0,5-0,9 mm, se colocaron dos electrodos, en el centro de cada lado de la lámina. Se aplicó, a partir de cero, voltaje alterno de 50 Hz creciente, mediante el transformador de 150 [kV], controlado mediante un transformador variable. Se aumentó el voltaje

gradualmente para que se produjera la ruptura de la muestra. Se registró el voltaje aplicado antes de producida la ruptura del material y en el caso de no producirse la ruptura se registró el voltaje máximo aplicado. Adicionalmente, se registró la corriente que consume el transformador de 150000/380 [V] en su alimentación. En la **Figura 27** se muestra el transformador empleado en los ensayos de la determinación de la rigidez dieléctrica.



**Figura 27.** Transformador de 150 [kV] empleado para las medidas de rigidez dieléctrica.

## 5.9. Determinación de la conductividad eléctrica.

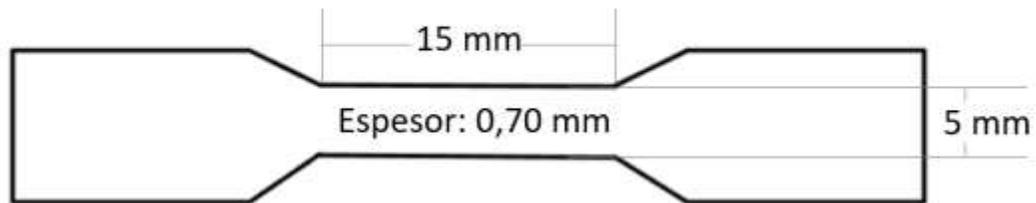
Tanto a los nanocompuestos como a los CLRFC obtenidos se les determinó la conductividad eléctrica empleando un analizador de alta resistividad modelo Keithley 6517B. Para ello, se midió el espesor de cada muestra con un micrómetro. El valor promedio del espesor de las muestras fue introducido al equipo y fijando un voltaje de 2 [V] se llevaba a cabo la medida de la resistividad del material en estudio. Con el valor de la resistividad se calculó el inverso para obtener la conductividad de cada muestra. En la **Figura 28** se puede visualizar el equipo empleado para la determinación de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos y CLRFC obtenidos.



**Figura 28.** Analizador de alta resistividad Keithley 6517B.

### 5.10. Ensayos mecánicos de los CLRFC

Los CLRFC obtenidos fueron cortados en forma de probetas para realizar los ensayos mecánicos empleando una máquina de ensayos universal. El tamaño de las probetas cortadas se muestra en la **Figura 29**.



**Figura 29.** Dimensiones de las probetas de los CLRFC empleadas para los estudios de ensayos mecánicos.

Estas probetas al ser analizadas fueron situadas entre las pinzas de una mordaza mecánica y apretadas fuertemente para llevar a cabo el ensayo mecánico. La velocidad empleada fue de 12,5 mm/s empleando una celda de carga de 20 KN según la norma ASTM D882-18.

## **5.11. Técnicas de caracterización**

### **5.11.1. Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)**

Todos los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante FTIR por reflectancia total atenuada. Con esta técnica, se pudo detectar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada uno de los materiales preparados.

### **5.11.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de difracción de rayos X de energía dispersiva (EDS)**

La morfología y composición elemental de los materiales de relleno, nanocompósitos y de la fibra de carbono oxidada se analizaron mediante el uso del SEM y EDS empleando un microscopio electrónico de barrido, marca FEI, modelo INSPECT-F50.

### **5.11.3. Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)**

Óxido de grafeno y grafito fueron caracterizados empleando la técnica de microscopía de transmisión electrónica de barrido, con un microscopio, marca FEI, modelo INSPECT-F50.

### **5.11.4. Difracción de rayos X (DRX)**

Los patrones de difracción de los materiales de relleno, nanocompósitos y de la fibra de carbono se obtuvieron en un difractómetro de rayos X de polvo con una fuente de longitud  $\lambda$ : 0,15406 nm, marca Bruker, modelo D8. Para determinar el espacio interlaminar de los óxidos de grafito se utilizó la ley de Bragg ( $n\lambda = 2 d \text{ Sen } \theta$ ), donde:

n: orden de difracción (número entero)

$\lambda$ : longitud de onda de los rayos X

d: distancia entre los planos de la red cristalina

$\theta$ : Angulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

#### **5.11.5. Conductividad eléctrica**

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos fue medida empleando un analizador de alta resistividad marca Keithley modelo 6517B.

#### **5.11.6. Espectroscopía Raman**

Algunos de los materiales grafénicos obtenidos y la fibra de carbono oxidada fueron caracterizadas empleando un espectrómetro Raman WITec Alpha 300 RA.

#### **5.11.7. Espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS)**

Los datos espectroscópicos se obtuvieron utilizando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha Novocontrol Technologies, modelo BDS-40GmbH (Hundsangen, Alemania), sobre un rango de frecuencia de  $10^{-1}$  Hz a  $10^6$  Hz a temperatura ambiente. La amplitud de la señal eléctrica de corriente alterna (C.A.) aplicada a las muestras fue de 1 V.

#### **5.11.8. Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en el rango de temperatura de 25 °C a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de

nitrógeno utilizando un analizador termogravimétrico Netzsch modelo Iris TG 209 F1.

#### **5.11.9. Ensayos mecánicos**

Los ensayos mecánicos fueron realizados empleando un equipo de ensayo universal modelo 1848-UP-D, marca Mlab equipado con una celda de carga de 20 kN. Las medidas se llevaron a cabo a una velocidad de 12,5 mm/s.

#### **5.11.10. Rigidez dieléctrica**

Los ensayos de rigidez dieléctrica se realizaron empleando un transformador elevador, marca Haefely, 10 kVA, 380V/150kV, máximo 190 kV, 50 Hz, un transformador variable, marca Ruhstrat, 380V/0-420V, 50 Hz, 44<sup>a</sup>. Se empleó protección instantánea de sobrecorriente, marca General Electric.

#### **5.11.11. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

Los datos de XPS se obtuvieron empleando un equipo de análisis de superficies, modelo XPS RQ300/2 con radiación Al ( $I = 1486,6$  eV), empleando un voltaje de 15 Kv con una intensidad de 1 mA. Se empleó un detector DESA 150 detector/2700V. El rango de escaneo fue 1390-0 eV de 1eV a 0,2 eV con un tiempo de pasada entre 0,2-0,5 s.

## **6. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

### **6.1. Obtención de nanocompuestos en base a una PEI/GO-g-PMMI/BTN/rGO**

Este proyecto de investigación se obtuvo nanocompuestos en base a una PEI empleando materiales grafénicos como relleno.

Para obtener estos nanocompuestos se partió de óxido de grafeno, el cual fue modificado en una serie de etapas para obtener el compuesto híbrido de óxido de grafeno y nanopartículas de titanato de bario (GO-g-PMMI/BTN). También se redujo térmicamente GO para obtener óxido de grafeno reducido (rGO), el cual fue incorporado como parte del material de relleno para evaluar cómo influye en las propiedades conductoras de los nanocompuestos en combinación con el material híbrido de óxido de grafeno sintetizado.

A continuación, se muestra los resultados obtenidos en el proceso de preparación de los materiales de relleno:

#### **6.1.1. Preparación de los materiales de relleno**

Se sintetizó GO empleando el método de Brodie y luego reducido térmicamente para obtener rGO. Asimismo, el GO fue sometido a una reacción de silanización para obtener GO-NH<sub>2</sub>, el cual se hizo reaccionar con BIBB para obtener GO-Br. La obtención de esta molécula representa un paso importante, debido a que tiene como función actuar como agente iniciador en la reacción de ATRP para injertar PMMI sobre la superficie del GO.

Del proceso ATRP, ejercido sobre monometil itaconato sobre la superficie del GO-Br se logró injertar PMMI sobre la superficie del GO obteniendo el producto denominado GO-g-PMMI. Este nuevo material contiene grupos ésteres y carbonilos que permiten la formación de enlaces covalentes. Estos grupos

funcionales fueron de gran utilidad para lograr enlazar nanopartículas de titanato de bario a la superficie del GO-g-PMMI y obtener un híbrido de óxido de grafeno el cual fue denominado como GO-g-PMMI/BTN.

Para poder enlazar las nanopartículas de titanato de bario a la superficie del GO-g-PMMI fue necesaria una modificación previa de las BTN. Este proceso de modificación se inició con la hidroxilación del BTN obteniendo BTN-OH y posteriormente se hizo reaccionar las BTN hidrolizadas con APTES para obtener nanopartículas de titanato de bario con grupos terminales amino (BTN-NH<sub>2</sub>).

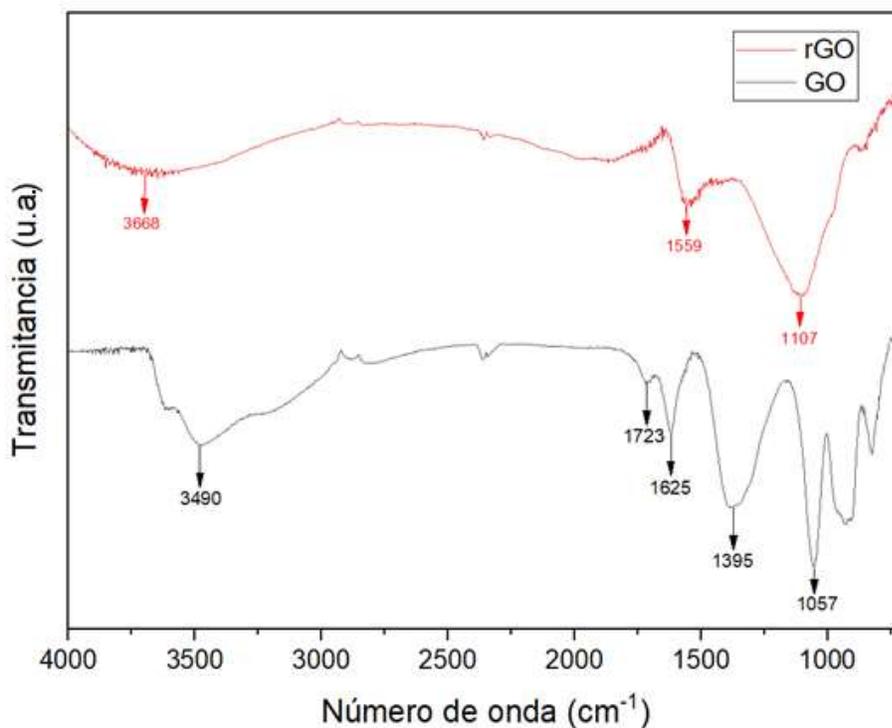
Se llevó a cabo una reacción de amidación térmica entre los grupos ácidos y ésteres de GO-g-PMMI y los grupos amina de BTN-NH<sub>2</sub> que dio como resultado el híbrido de óxido de grafeno de interés. Todos los productos obtenidos fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas:

#### 6.1.1.1. Caracterización mediante FTIR

La espectroscopía FTIR es una técnica usada para identificar la presencia de grupos funcionales en compuestos químicos. Las bandas de absorción en el espectro de FTIR representan la excitación de distintos modos vibratorios al interior de la molécula, por lo tanto, están asociadas con los diversos enlaces químicos y grupos funcionales presentes<sup>50</sup>.

Esta técnica permitió identificar grupos funcionales característicos de cada producto sintetizado permitiendo una confirmación parcial de la obtención del producto de interés. Basados en esta técnica se caracterizaron los diferentes materiales de relleno sintetizados, los espectros de FTIR obtenidos se muestran y se discuten a continuación:

Los espectros de FTIR de GO y rGO presentan bandas de absorción características de grupos alcoholes, carbonilos, epoxi y alcoxi, tal como se muestra en la **Figura 30**.

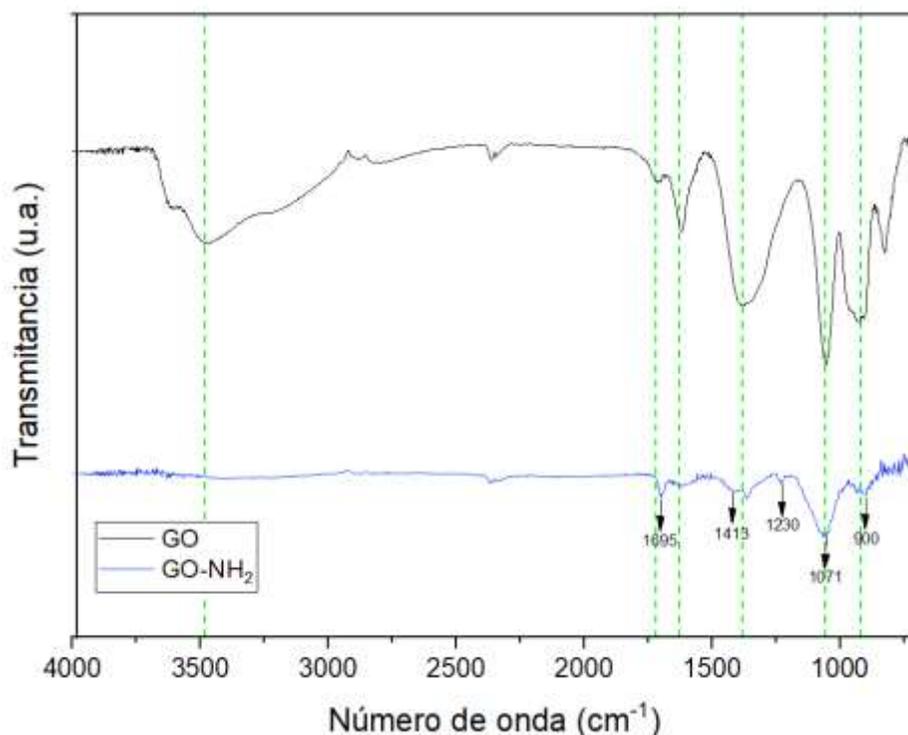


**Figura 30.** Espectros de FTIR para GO y rGO.

El espectro del GO muestra una banda intensa en 3490 cm<sup>-1</sup> correspondiente al estiramiento O-H de las moléculas de agua absorbidas. Una pequeña banda de absorción en 1723 cm<sup>-1</sup> es atribuida a la vibración de estiramiento de los grupos C=O de ácidos carboxílicos<sup>51</sup>. La presencia de una banda de absorción en 1625 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace C=C aromáticos remanentes. Las bandas de absorción en 1395 cm<sup>-1</sup> y 1057 cm<sup>-1</sup> corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos epoxi (C-O-C) y alcoxi (C-O), respectivamente<sup>52</sup>.

Luego de la reducción térmica del GO, la banda de absorción en  $3490\text{ cm}^{-1}$  decrece en intensidad y se desplaza a  $3668\text{ cm}^{-1}$  y la intensidad de la banda de absorción en  $1723\text{ cm}^{-1}$  disminuye, indicando la descomposición de los grupos carboxílicos. La intensidad de la banda de absorción en  $1559\text{ cm}^{-1}$  confirmaría la restauración de la hibridación tipo  $\text{sp}^2$  de la red de átomos de carbono<sup>53</sup>.

El espectro FTIR de GO modificado con APTES muestra la presencia de una banda de absorción de mediana intensidad en  $1695\text{ cm}^{-1}$  como se muestra en la **Figura 31**, la cual se atribuye al estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{O}$  proveniente del GO<sup>54</sup>.

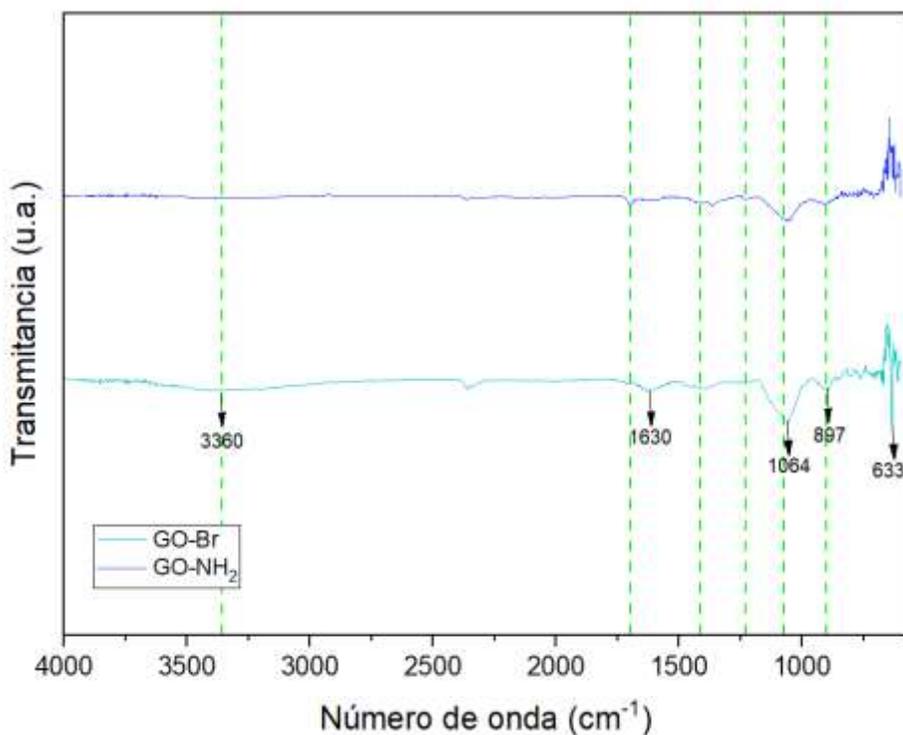


**Figura 31.** Espectros de FTIR para GO y GO-NH<sub>2</sub>.

También se observa una banda en  $1413\text{ cm}^{-1}$  la cual se atribuye a la presencia del grupo  $-\text{NH}_2$ <sup>54</sup>. Como una evidencia de funcionalización por formación de un enlace covalente por parte del átomo de silicio del APTES sobre la superficie del GO se

tiene la visualización de dos bandas en  $1071\text{ cm}^{-1}$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$ , indicativas de la presencia de enlaces Si-O y SiO-CH<sub>2</sub> respectivamente<sup>55</sup>. La banda de absorción ancha, centrada en  $900\text{ cm}^{-1}$  corresponde a Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>55</sup>.

Al reaccionar el GO-NH<sub>2</sub> con BIBB se generó cambios en el espectro de absorción de FTIR como se muestra en la **Figura 32**:

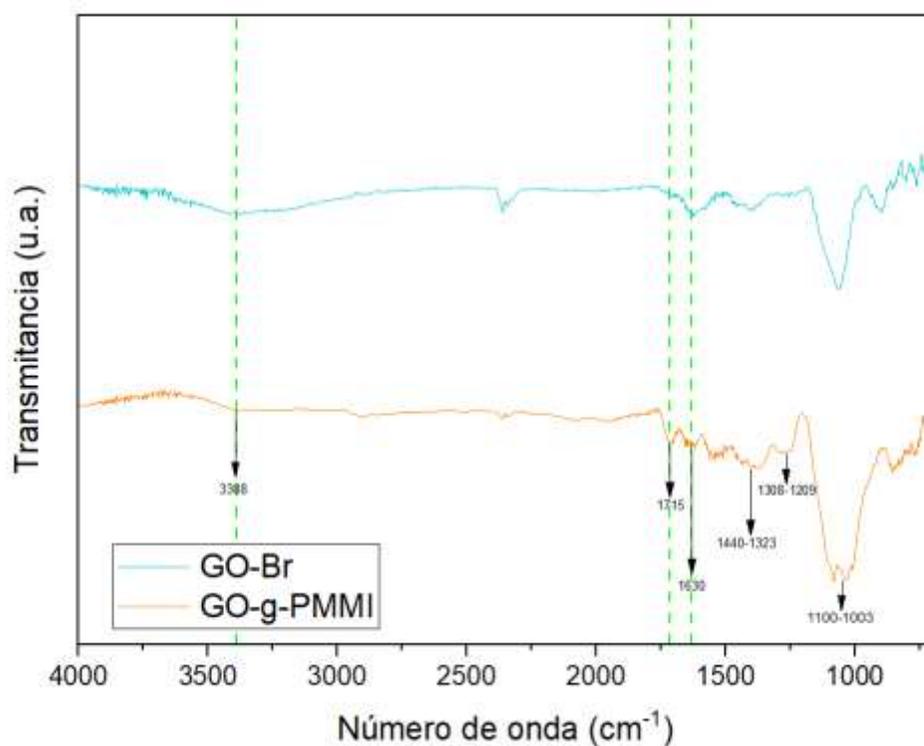


**Figura 32.** Espectros de FTIR para GO-Br y GO-NH<sub>2</sub>.

La reacción ejecutada generó que los grupos aminos presentes en el GO-NH<sub>2</sub> se transformaron en una amida secundaria, donde se destaca la banda de absorción en  $3360\text{ cm}^{-1}$  atribuible a la tensión N-H y en  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión de su grupo C=O. Se mantiene la banda de absorción de Si-O ubicándose en  $1064\text{ cm}^{-1}$ . La banda de absorción en  $897\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las

vibraciones de flexión del enlace N-H y la banda de absorción ubicada en  $633\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace C-Br.

Con la obtención de GO-Br fue posible realizar la polimerización radicalaria por transferencia de átomo empleando monometil itaconato como monómero para obtener GO-g-PMMI. El espectro de FTIR del producto obtenido se muestra en la **Figura 33**.

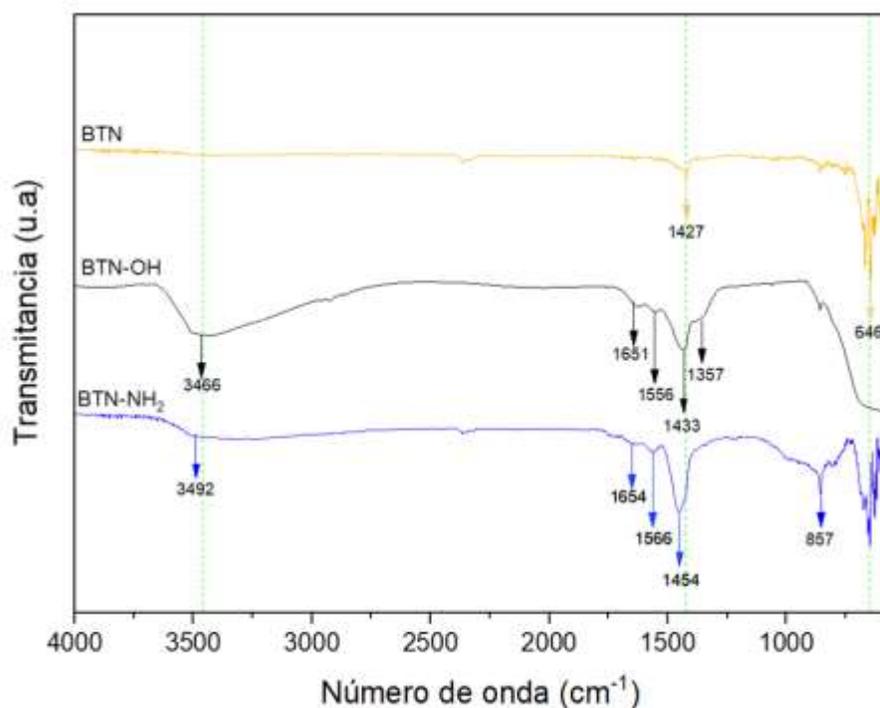


**Figura 33.** Espectros de FTIR para GO-Br y GO-g-PMMI.

La presencia de nuevas bandas de absorción en el espectro de GO-g-PMMI en comparación con el espectro de GO-Br son atribuidos a los grupos éster y ácido carboxílico del PMMI injertado sobre la superficie del material. Entre estas nuevas bandas de absorción se destaca una banda en  $1715\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento de los grupos carbonilos del PMMI y dos bandas anchas entre  $1440-$

1323  $\text{cm}^{-1}$  y 1308-1209  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la torsión y estiramiento del carbonilo del ácido carboxílico. Las bandas de absorción entre 1100  $\text{cm}^{-1}$  y 1003  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos R-CO-O- y -CO-O-R. Las bandas en 3388  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la tensión N-H y en 1630  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión del grupo C=O de la amida.

Por otro lado, al realizar la modificación de las BTN para obtener BTN-NH<sub>2</sub> se obtuvieron los espectros de FTIR que se muestran en la **Figura 34**.

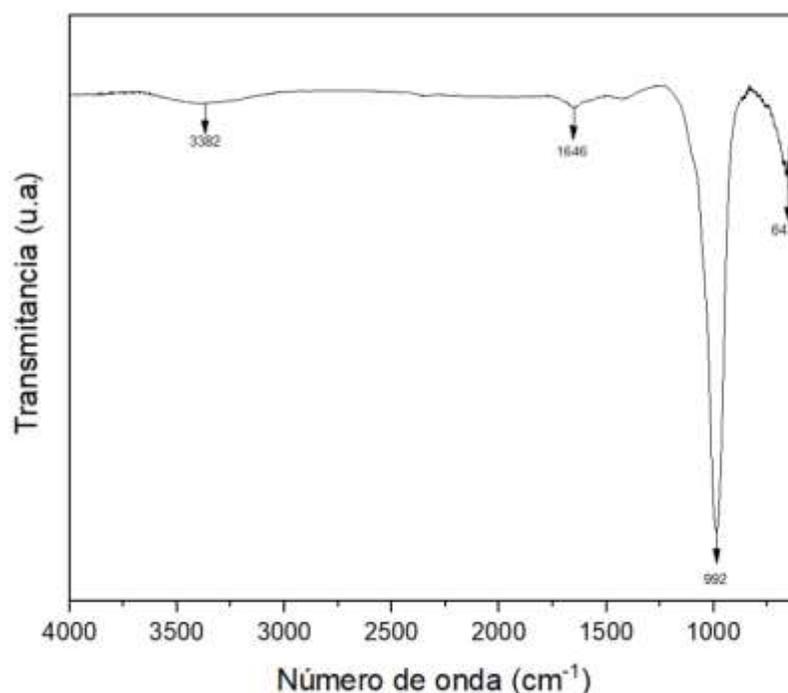


**Figura 34.** Espectros de FTIR para BTN, BTN-OH y BTN-NH<sub>2</sub>.

El espectro de FTIR para las BTN muestra sólo dos bandas de absorción en 427  $\text{cm}^{-1}$  y 646  $\text{cm}^{-1}$ . La primera de ellas corresponde a la vibración de estiramiento del  $-\text{CO}_3^{2-}$  proveniente del carbonato de calcio residual de la síntesis del titanato de bario, mientras que la banda en 646  $\text{cm}^{-1}$  representa la vibración del enlace Ti-O<sup>56</sup>. En el caso del BTN-OH, se observó una banda intensa en 3466  $\text{cm}^{-1}$  asociada

al modo de estiramiento del enlace O-H y el grupo de bandas entre  $1357\text{ cm}^{-1}$  y  $1651\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión del enlace H-O-H<sup>56</sup>. BTN-NH<sub>2</sub> sigue presentando bandas similares al BTN-OH, como es la banda a  $3492\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace N-H. La banda en  $1654\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la flexión del enlace N-H,  $1566\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones del grupo N-H y  $1454\text{ cm}^{-1}$  a flexión del enlace C-H. La banda de absorción en  $857\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la flexión de los enlaces Si-O-C.

Luego de sintetizar GO-g-PMMI y BTN-NH<sub>2</sub> fue posible realizar una amidación térmica para obtener finalmente el híbrido de óxido de grafeno GO-g-PMMI/BTN. El espectro de FTIR del producto obtenido se muestra en la **Figura 35**.



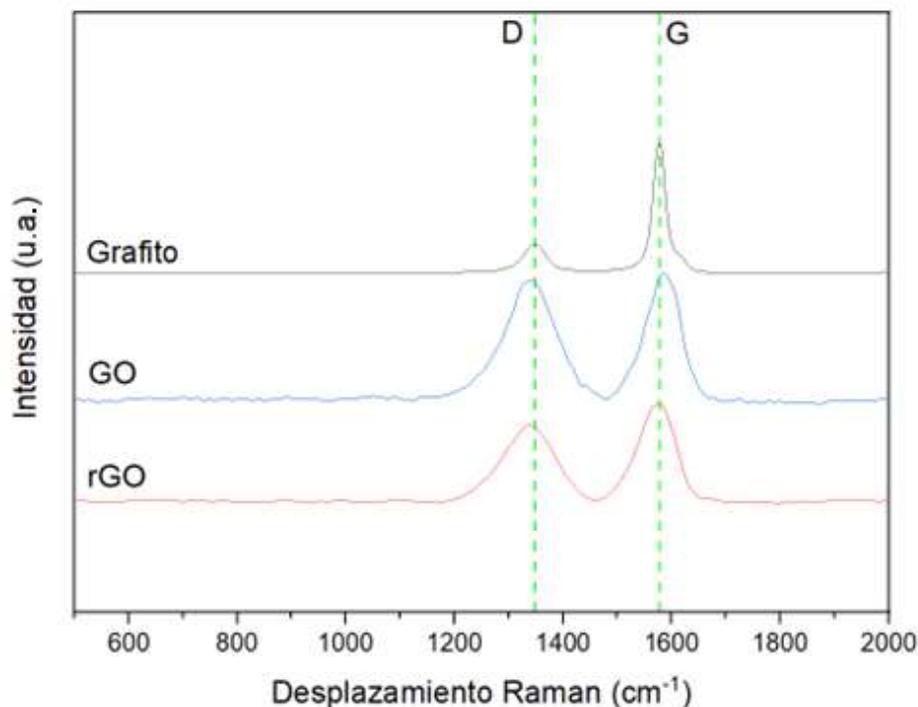
**Figura 35.** Espectro de FTIR para GO-g-PMMI/BTN

La banda de absorción en  $3382\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la tensión del enlace N-H amídico, mientras que la banda de absorción en  $1646\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de tensión del grupo C=O de la misma función. La banda de absorción

de gran intensidad centrada en  $992\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las contribuciones del grupo Si-O-C y la banda en  $647\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones del enlace Ti-O.

### 6.1.1.2. Caracterización mediante Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman como un proceso de dispersión inelástica, permite detectar vibraciones que implican un cambio en la polarizabilidad de la molécula<sup>57</sup>. Es una técnica ampliamente utilizada para el estudio de las bandas de defectos estructurales (D) y gráficas (G) de los materiales gráficicos, por lo que fue utilizada en esta investigación para la caracterización de los materiales de relleno sintetizados partiendo por GO y rGO. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 36**.



**Figura 36.** Espectros Raman del grafito, GO y rGO.

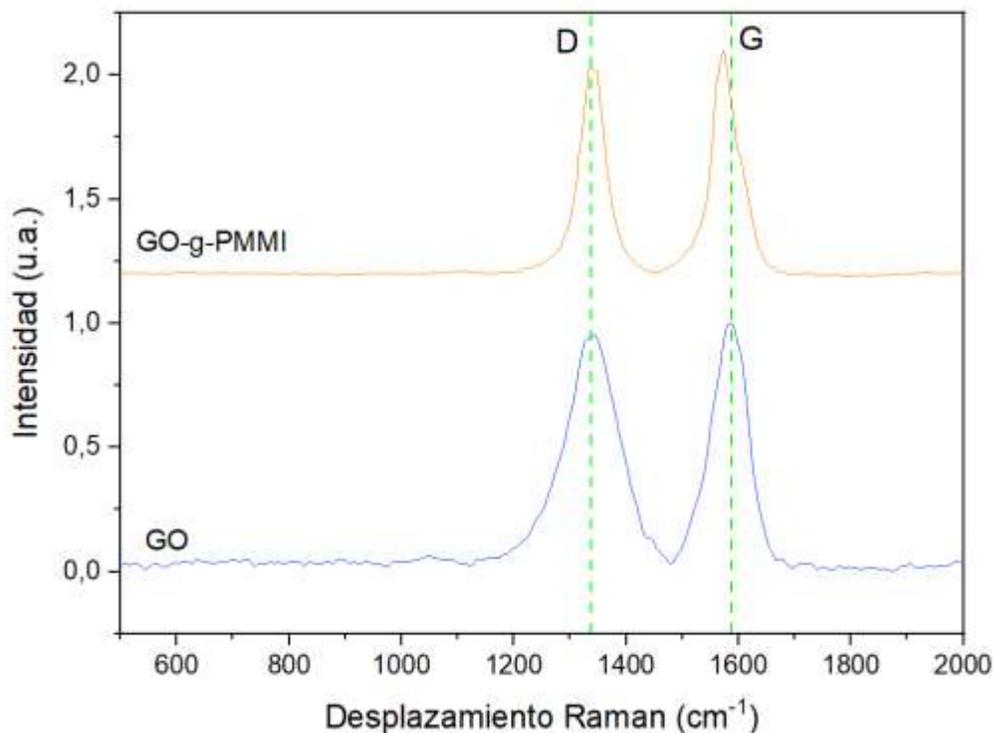
**Tabla 1.** Desplazamiento Raman de las bandas D y G y relación  $I_D/I_G$  de las muestras de grafito, GO y rGO.

Muestra	Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )		$I_D/I_G$
	D	G	
Grafito	1343	1578	0,739
GO	1338	1588	0,975
rGO	1335	1576	0,837

Como se resumen en la **Tabla 1**, grafito, GO y rGO muestran valores de desplazamiento Raman que se atribuyen a las bandas D y G. Al determinar la relación entre las intensidades de estas bandas ( $I_D/I_G$ ), se observan variaciones importantes. En el caso del grafito, la relación ( $I_D/I_G$ ) equivale a 0,739. Esta relación es menor cuando se le compara con las relaciones ( $I_D/I_G$ ) calculadas para GO y rGO. Esto se debe a que el grafito es más cristalino y posee menor grado de defectos estructurales que GO y rGO. Como se observa en la **Figura 36**, la banda D es de menor intensidad que la banda G, por lo que se concluye que éste es un sólido altamente cristalino característica del grafito como mineral. Por el contrario, en el espectro de GO la banda D incrementa su intensidad debido a que el grafito se convierte en un material amorfo al poseer en su superficie grupos funcionales oxigenados, por lo que presenta el mayor valor de la relación ( $I_D/I_G$ ) equivalente a 0,975. Cuando se realiza el proceso de reducción térmica del GO, ocurre la pérdida parcial de los grupos funcionales oxigenados que están presentes en su superficie. El rGO así obtenido posee una estructura cristalina que se aproxima a la del grafito, ya que algunos átomos de carbono recuperan su hibridación  $sp^2$ . Sin embargo, la reducción que transformó la estructura de GO en rGO, es un proceso aleatorio y por ende se generan ciertos defectos estructurales, por lo que la estructura del producto final no es comparable a la del grafito. Esta es la razón por la cual la intensidad de la banda D disminuye y la relación ( $I_D/I_G$ ) para el rGO decrece en

comparación a la del GO (0,837), pero no alcanza el valor de la relación ( $I_D/I_G$ ) correspondiente al grafito.

La caracterización de GO-g-PMMI entrega los resultados que se muestran en la **Figura 37**.



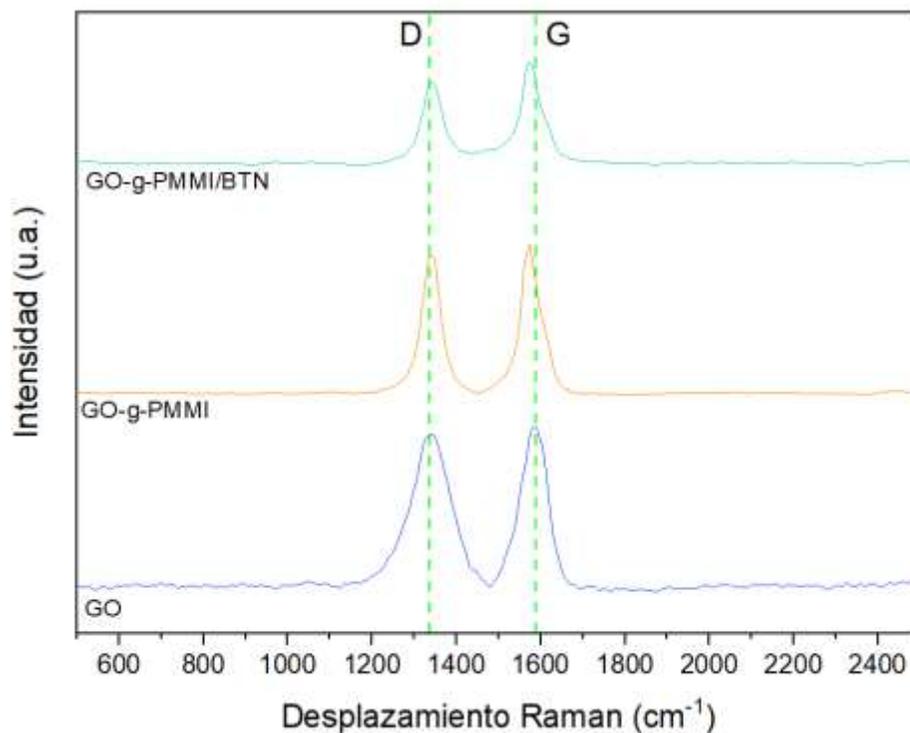
**Figura 37.** Espectros Raman de GO y GO-g-PMMI.

**Tabla 2.** Desplazamiento Raman de las bandas D y G, y relación  $I_D/I_G$  de las muestras de GO y GO-g-PMMI.

Muestra	Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )		$I_D/I_G$
	D	G	
GO	1338	1588	0,947
GO-g-PMMI	1340	1574	0,965

Como se muestra en la **Tabla 2**, GO-g-PMMI muestra desplazamientos Raman muy cercanos a los obtenidos para el GO, donde las bandas de desplazamiento situadas en  $1340\text{ cm}^{-1}$  y  $1574\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las bandas D y G, respectivamente. Como se muestra en la **Figura 37**, a pesar de que no se generó un cambio notable en los desplazamientos Raman entre GO y GO-g-PMMI, sí se observa un ligero cambio en el ancho e intensidad de las bandas de estos materiales. Al calcular la relación de  $I_D/I_G$ , se observa que para GO-g-PMMI se generó un ligero incremento, el cual es atribuible al cambio estructural que experimentó el GO al injertar un polímero amorfo en su superficie.

Por último, se caracterizó el híbrido de óxido de grafeno sintetizado (GO-g-PMMI/BTN) y los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 38**.



**Figura 38.** Espectros Raman de las muestras de GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN.

Como se muestra en la **Tabla 3**, las muestras de GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN presentaron valores de desplazamiento Raman muy similares correspondiente a las bandas D y G del grafeno.

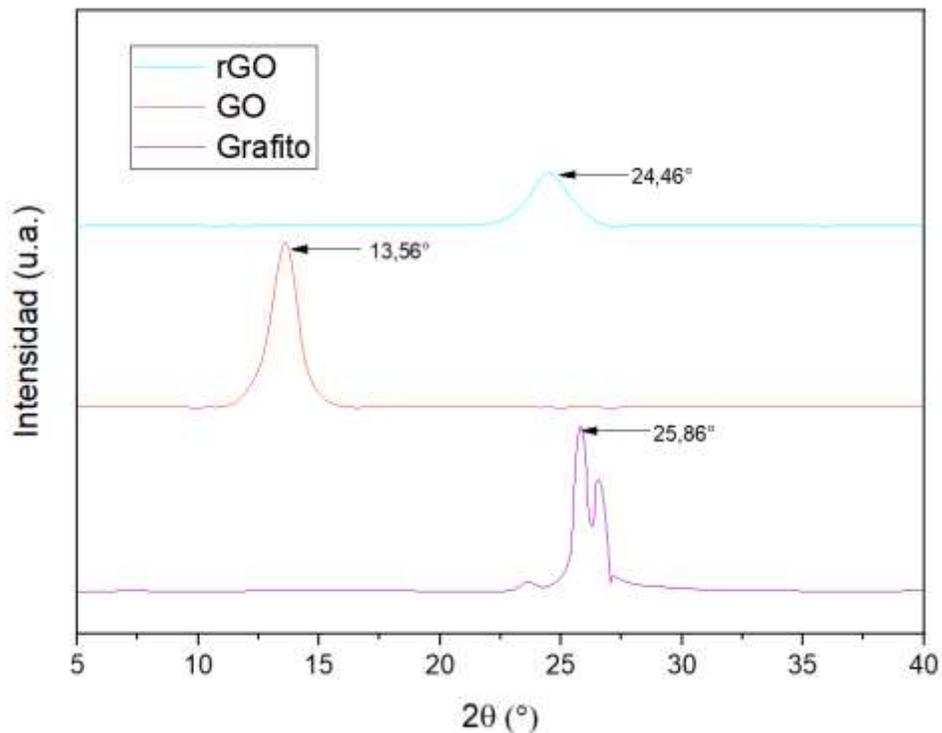
**Tabla 3.** Desplazamiento Raman de las bandas D y G y relación de  $I_D/I_G$  de las muestras de GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN.

Muestra	Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )		$I_D/I_G$
	D	G	
GO	1338	1588	0,947
GO-g-PMMI	1340	1574	0,965
GO-g-PMMI/BTN	1343	1574	0,962

Por otro lado, los valores de relación  $I_D/I_G$  no presentan diferencias significativas. A pesar de la poca variación entre la relación de las intensidades de las bandas D y G es importante destacar que al observar la **Figura 38** existen diferencias en las intensidades entre las bandas para la muestra GO-g-PMMI/BTN, donde se observa una banda D menos intensa que la banda G. Esto sugiere que, este material es menos amorfo cuando se le compara con GO y GO-g-PMMI los cuales presentan bandas D y G de similar intensidad. La disminución de la intensidad de la banda D en las muestras de GO-g-PMMI/BTN se puede atribuir a la presencia de las nanopartículas de titanato de bario en la estructura del GO.

### 6.1.1.3. Caracterización mediante DRX

La difracción de rayos X es una poderosa técnica no destructiva para caracterizar materiales cristalinos. Proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones cristalinas y otros parámetros estructurales, como el tamaño de grano promedio, la cristalinidad, la tensión y los defectos del cristal. Los picos de difracción de rayos X se producen por la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X dispersados en ángulos específicos desde cada conjunto de planos reticulares en una muestra. Las intensidades de los picos están determinadas por la distribución de átomos dentro de la red. En consecuencia, el patrón de difracción de rayos X es la huella digital de arreglos atómicos periódicos en un material dado<sup>58</sup>. Esta técnica es de gran importancia para la caracterización de materiales grafénicos, por lo tanto, se empleó para el análisis tanto del grafito que se utilizó como material de partida como para análisis del GO y rGO sintetizado, con la finalidad de evaluar la fase cristalina y determinar el espacio interlaminar de estos materiales. Los espectros de DRX obtenidos se muestran en la **Figura 39**.



**Figura 39.** Patrones de DRX de grafito, GO y rGO.

El grafito mostró un pico de alta intensidad en  $2\theta = 25,86^\circ$  y un segundo pico, de menor intensidad, en  $2\theta = 26,59^\circ$ . Se observa una señal de baja intensidad por debajo de  $2\theta = 25^\circ$ , debido a su baja intensidad se considera como poco relevante para la caracterización de la muestra. La presencia de las dos señales más relevantes se puede atribuir a dos tipos de grafito presentes en la muestra analizada. Sin embargo, cabe destacar que ambos picos de forma individual son picos angostos, lo cual confirma la presencia de estructuras en capas bien ordenadas permitiendo la orientación (002). Para el GO se observó un pico en  $2\theta = 13,56^\circ$  lo que indica que el grafito sustrato fue fuertemente oxidado. Luego, del proceso de reducción del GO se obtuvo rGO que presentó un pico ancho centrado en  $2\theta = 24,46^\circ$ . Esto indica que la estructura  $\pi$ -conjugada del grafeno fue restaurada considerablemente al producirse el rGO. La presencia de un pico ancho (002) para rGO implica que la fase cristalina (002) fue reordenada

aleatoriamente<sup>59</sup>. A partir de los datos de  $2\theta$  obtenidos de los espectros de DRX se pudo determinar la distancia interlaminar del grafito, GO y rGO empleando la ecuación  $n\lambda = 2 d \text{ Sen } \theta$  cuyos resultados se resumen en la **Tabla 4**.

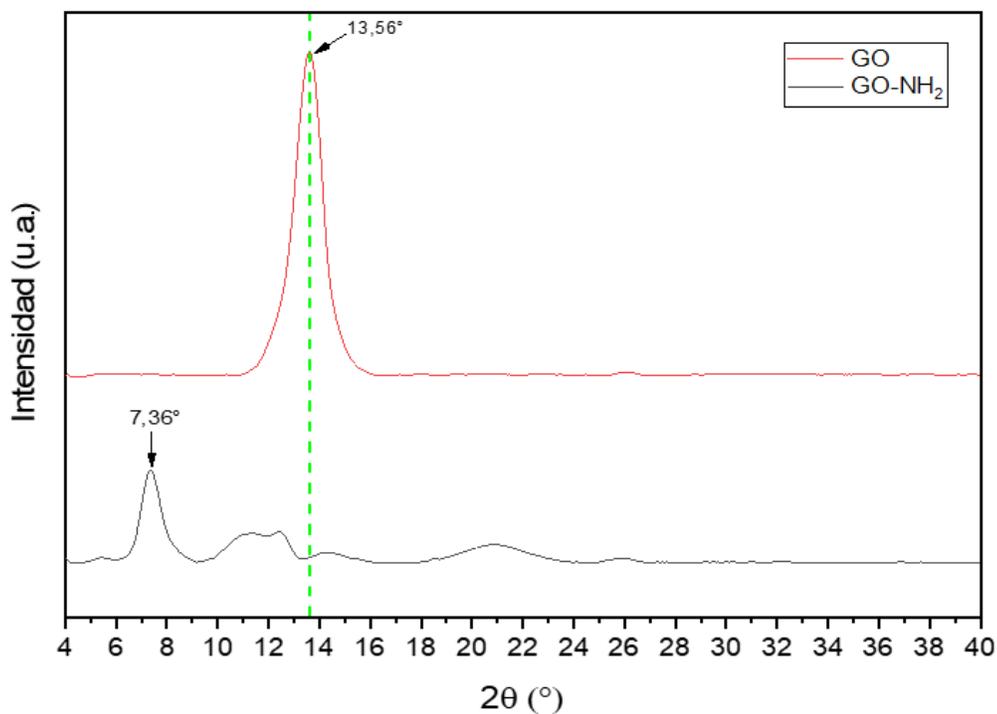
**Tabla 4.** Distancia interlaminar para muestras de grafito, GO y rGO.

<b>Muestra</b>	<b><math>\theta</math> (°)</b>	<b>Sen <math>\theta</math></b>	<b>d (nm)</b>
<b>Grafito</b>	25,86	0,437	0,352
<b>GO</b>	13,56	0,234	0,657
<b>rGO</b>	24,46	0,414	0,372

$$\lambda = 0,154 \text{ nm}, n = 2.$$

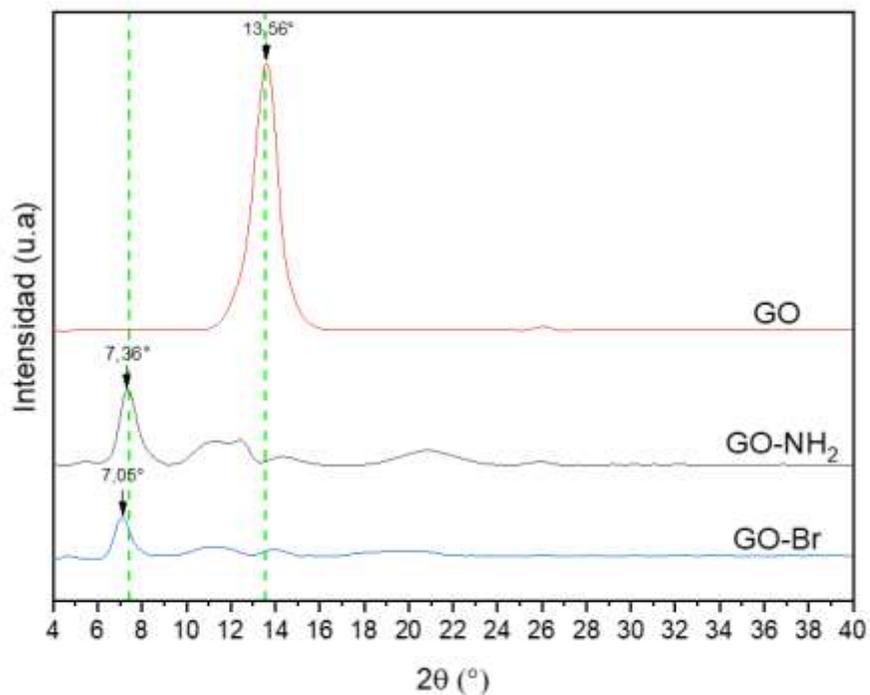
El grafito muestra una distancia interlaminar de 0,352 nm. La distancia interlaminar de óxido de grafeno (GO) alcanza 0,657 nm, producto de la intercalación de grupos funcionales oxigenados en el plano basal del carbono como son grupos epoxi, alcoxi, hidroxilo, cetónico y carboxilo durante la reacción de oxidación. Luego del proceso de reducción del GO, se obtiene el rGO con una distancia interlaminar menor a la del GO y cercana a la del grafito, equivalente a 0,372 nm. Esto se debe a la eficiente remoción de los grupos funcionales oxigenados antes mencionados<sup>59</sup>.

Por otro lado, el GO silanizado (GO-NH<sub>2</sub>) y GO-Br también fueron caracterizados mediante DRX, y sus espectros se muestra en la **Figura 40** y **Figura 41**, respectivamente.



**Figura 40.** Patrones de DRX de GO y GO-NH<sub>2</sub>.

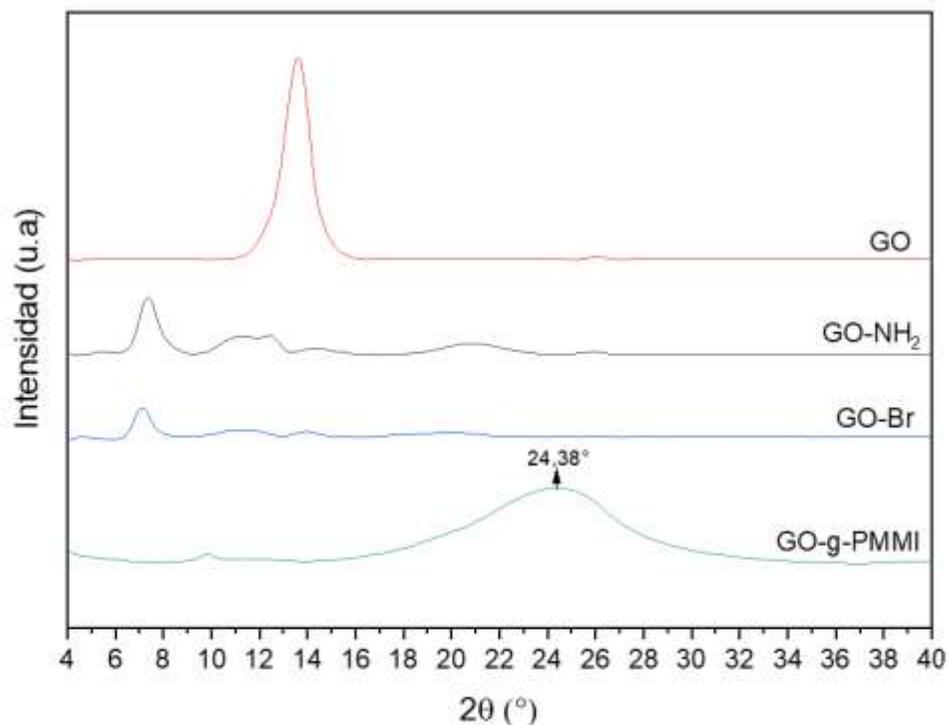
El análisis de difracción de rayos X del GO-NH<sub>2</sub> presentó un pico dominante en  $2\theta = 7,36^\circ$  desplazándose a un menor ángulo cuando se compara con el GO. Este hecho demuestra que la silanización de GO conlleva una modificación estructural, dando lugar a una nueva estructura cuyo plano cristalino se desplaza a un menor ángulo. Este es otro indicio del éxito alcanzado en la modificación estructural de la superficie del GO.



**Figura 41.** Patrones de DRX de GO, GO-NH<sub>2</sub> y GO-Br.

El espectro de DRX del GO-Br presenta un pico a  $2\theta = 7,05^\circ$  el cual no difiere significativamente del valor  $2\theta = 7,36^\circ$  mostrado por GO-NH<sub>2</sub>. Esto se puede atribuir a que luego de la reacción de amidación no se generó un cambio significativo en la estructura del producto.

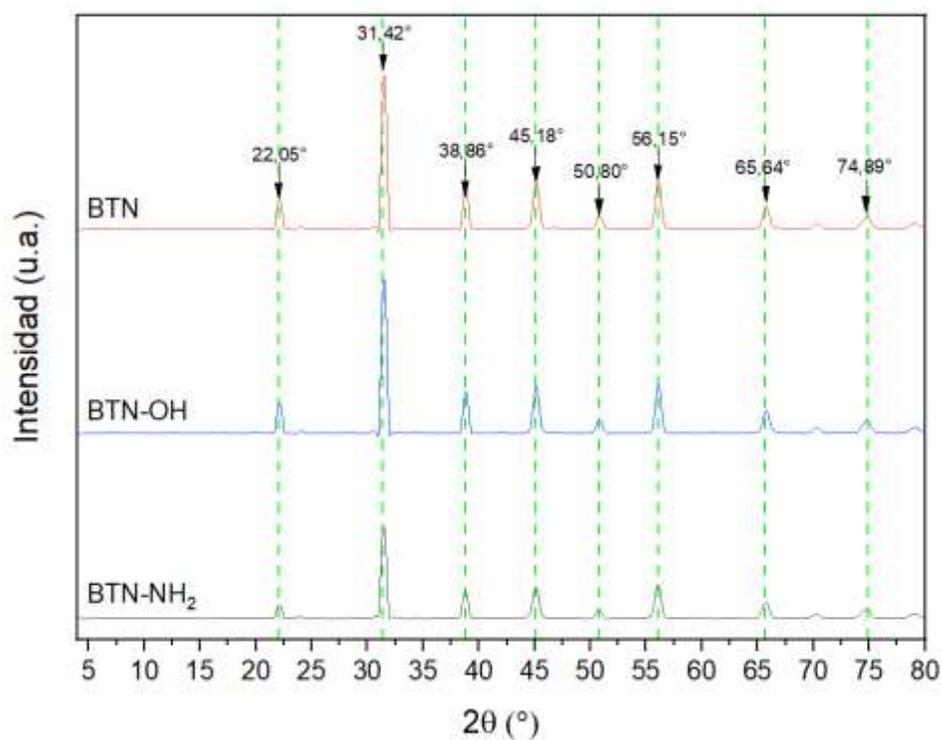
En cuanto a la caracterización de GO-g-PMMI, se obtuvieron los resultados de DRX que se muestran en la **Figura 42**.



**Figura 42.** Patrones de DRX para muestras de GO, GO-NH<sub>2</sub>, GO-Br y GO-g-PMMI.

El espectro de DRX de GO-g-PMMI presenta un pico ancho centrado en  $2\theta = 24,98^\circ$  que difiere significativamente al que presentaba su precursor GO-Br ( $7,05^\circ$ ). Esto se debería a una fuerte modificación en la estructura superficial de GO-Br con el injerto de PMMI. La señal que presenta el GO-g-PMMI es ancha porque hay una menor cristalinidad debido a que el polímero injertado hace que el material sea más amorfo.

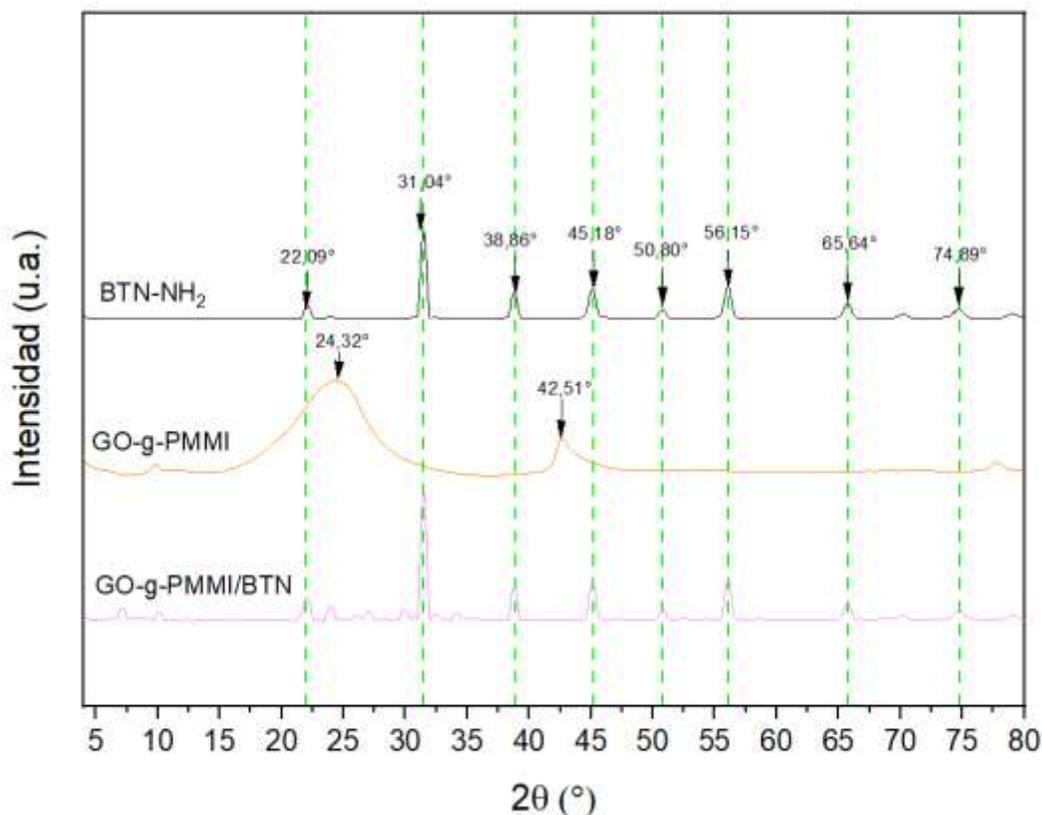
La cristalinidad de las BTN, BTN-OH, BTN-NH<sub>2</sub> fue analizada por DRX y los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 43**.



**Figura 43.** Patrones de DRX para BTN, BTN-OH y BTN-NH<sub>2</sub>.

Para las BTN se observaron picos intensos en  $2\theta = 22,05^\circ$ ,  $31,42^\circ$ ,  $38,86^\circ$ ,  $45,18^\circ$ ,  $50,80^\circ$ ,  $56,15^\circ$ ,  $65,64^\circ$  y  $74,89^\circ$  los cuales corresponden a los típicos planos de difracción del titanato de bario (100), (110), (111), (200), (201), (211), (220), y (310), respectivamente<sup>60</sup>. En el caso de BTN-OH y BTN-NH<sub>2</sub>, se obtuvieron los picos de difracción con los mismos valores de  $2\theta$  correspondiente a las BTN. Esto sugiere que durante el proceso de hidroxilación y silanización de las BTN su estructura cristalina no fue afectada. Resultados similares han sido reportado en otros estudios relacionados con la modificación de las BTN, donde se comprueba por resultados de DRX que se preserva los planos de difracción de las BTN luego de ser expuestas a reacciones de modificación de su superficie<sup>61-63</sup>.

Los resultados de DRX para el BTN-NH<sub>2</sub> fueron comparados con los espectros de DRX de GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN. Esta comparación se muestra en la **Figura 44**.



**Figura 44.** Comparación de patrones de DRX de BTN-NH<sub>2</sub>, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN.

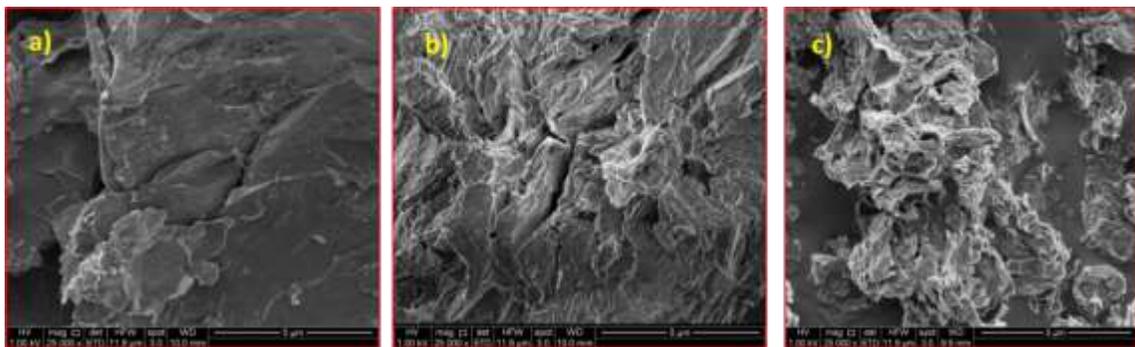
Al observar la **Figura 44** se aprecia que los picos de difracción para GO-g-PMMI se centran en  $2\theta = 24,32^\circ$  y  $2\theta = 42,51^\circ$ . Al comparar los espectros de DRX de las BTN-NH<sub>2</sub> y GO-g-PMMI con el obtenido para el GO-g-PMMI/BTN, se observa que se mantienen los picos de difracción correspondientes a las BTN-NH<sub>2</sub>, evidenciándose picos adicionales, de menor intensidad, en la zona de  $2\theta \sim 25^\circ$ , los cuales serían atribuibles a la presencia del GO-g-PMMI. Con estos resultados se muestra que la estructura cristalina de las BTN-NH<sub>2</sub> se mantiene luego de la

amidación térmica y que adicionalmente se generan nuevos planos de difracción atribuibles a la presencia del GO-g-PMMI en la estructura del GO-g-PMMI/BTN.

#### 6.1.1.4. Caracterización mediante SEM

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles disponible para el análisis de la morfología de microestructuras y caracterizaciones de composición química<sup>64</sup>. Esta técnica permite conocer en detalle información relevante sobre la superficie de los materiales sintetizados, por lo que se empleó para lograr una profunda caracterización morfológica de los materiales de relleno preparados.

En esta investigación se partió con la caracterización por SEM del grafito, GO y rGO, cuyos resultados se muestran en la **Figura 45**.

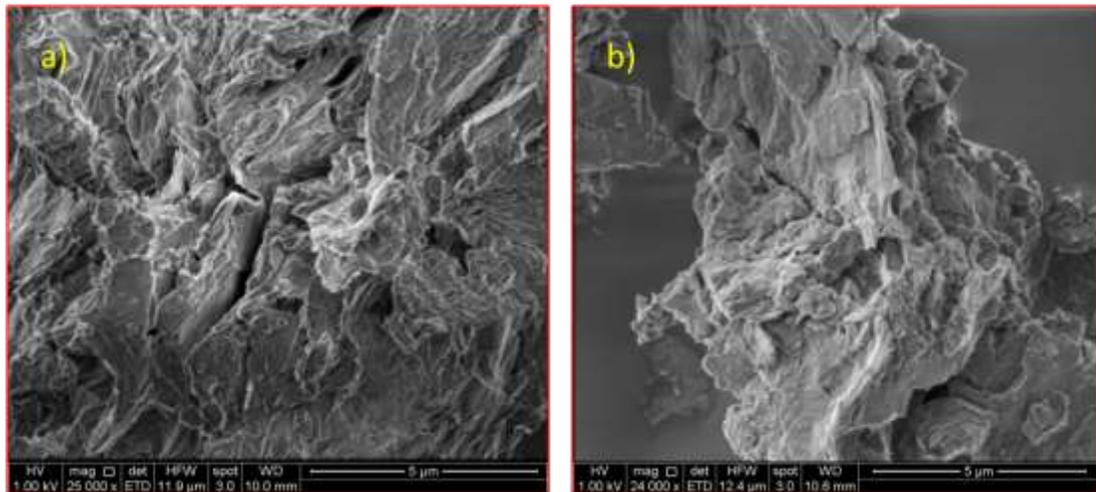


**Figura 45.** Imágenes SEM (25000 X) para muestras de grafito (a), GO (b) y rGO (c).

La **Figura 45a** muestra la imagen SEM de grafito, la cual sugiere una estructura más ordenada con baja rugosidad cuando se le compara con la imagen SEM de GO (**Figura 45b**). Este último presenta una estructura más rugosa y compacta. Por otro lado, la **Figura 45c** corresponde al rGO, presentando una estructura desordenada y menos compacta, al comparar con las estructuras del grafito y GO.

Esto se debe al proceso de reducción y exfoliación al que fue expuesta la estructura del GO.

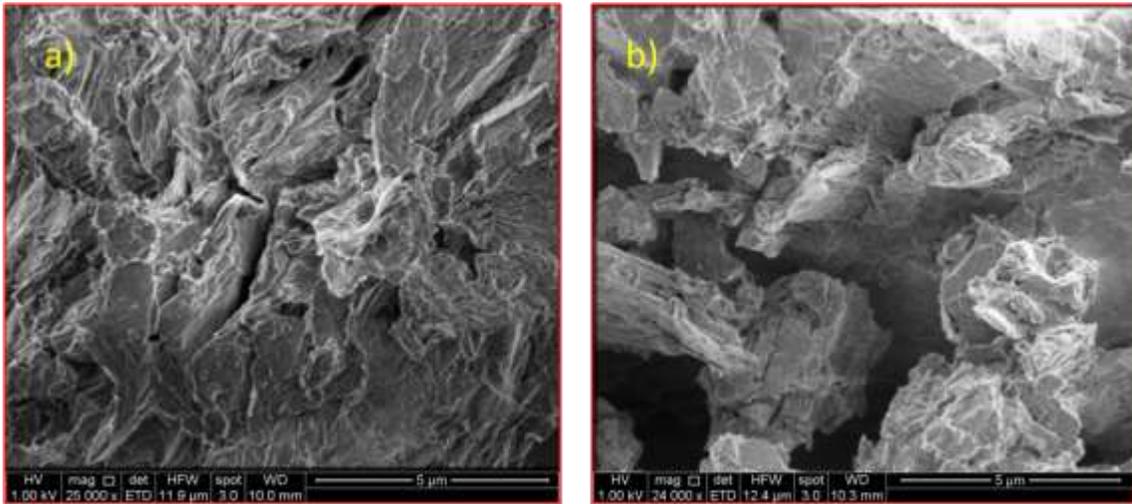
Por otro lado, los resultados SEM mostrando detalles morfológicos de GO y de GO-NH<sub>2</sub>, pueden ser observados en la **Figura 46**.



**Figura 46.** Imágenes SEM de GO (25000 X) (a) y GO-NH<sub>2</sub> (24000 X) (b).

La morfología del GO ya discutida (**Figura 46a**), varía notablemente al compararla con la que muestra GO-NH<sub>2</sub> (**Figura 46b**). Esta última evidencia una estructura menos compacta y más rugosa, lo cual podría deberse a la presencia de grupos provenientes de la funcionalización con APTES en la superficie del GO.

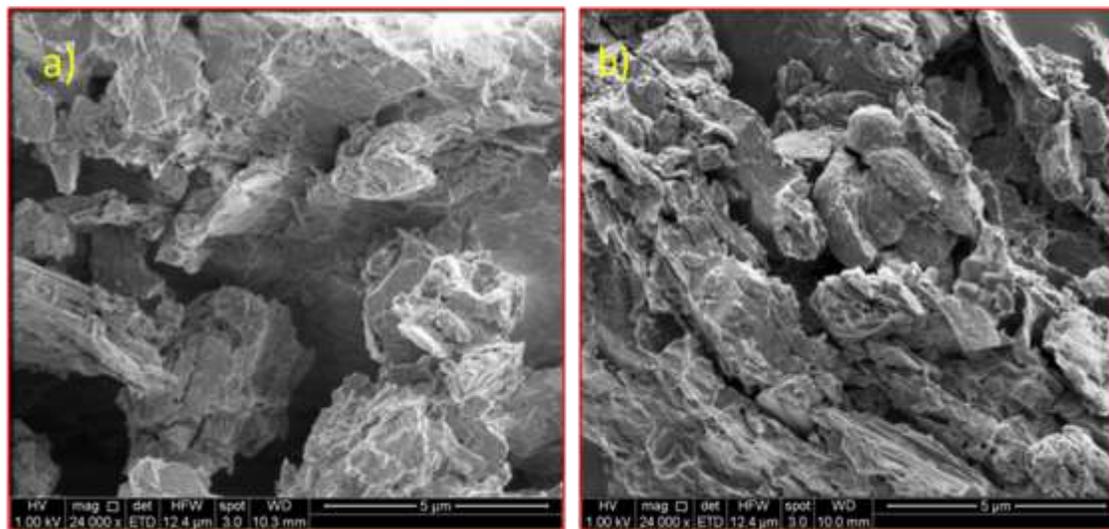
En cuanto a la morfología del GO-Br, se obtuvieron las imágenes de SEM que se muestran en la **Figura 47**.



**Figura 47.** Imágenes SEM de GO (25000 X) (a) y GO-Br (24000 X) (b).

Al comparar las imágenes obtenidas para GO y GO-Br se observa que la estructura de este último es poco rugosa y menos compacta que la ofrecida por GO. Esto se debe a la presencia de grupos funcionales de amplia longitud sobre la superficie del GO-Br que hacen que las láminas tengan menos posibilidad de apilamiento efectivo haciendo la estructura menos compacta.

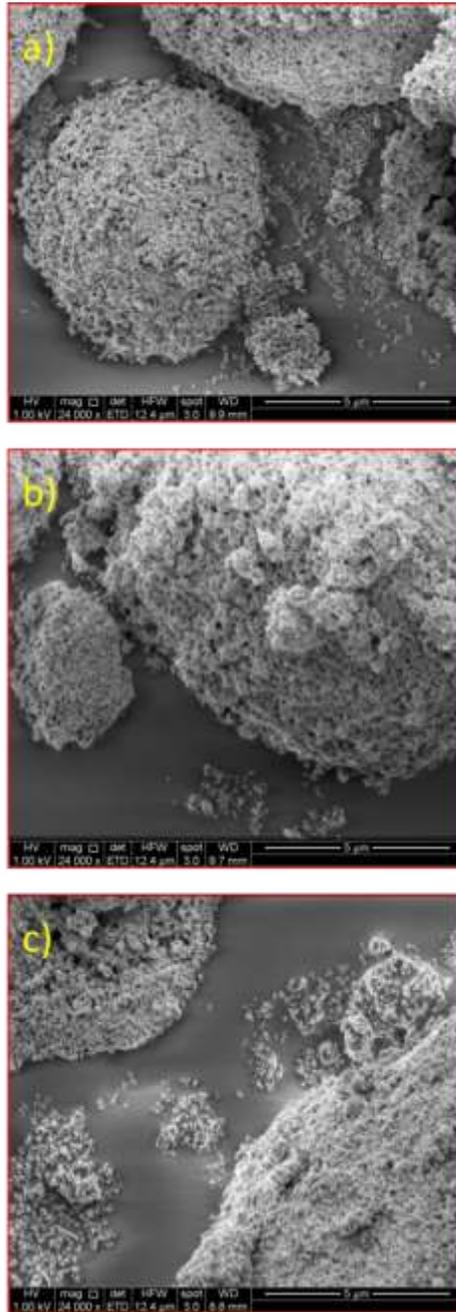
El GO-g-PMMI sintetizado también fue caracterizado mediante SEM y la morfología observada se muestra en la **Figura 48**.



**Figura 48.** Imágenes SEM de GO-Br (24000 X) (a) y GO-g-PMMI (24000 X) (b).

La **Figura 48a** muestra la morfología del GO-Br, la cual ya fue discutida, a fin de compararla con la obtenida para GO-g-PMMI (**Figura 48b**). Esta última, presenta una estructura menos compacta, pero a la vez amorfa debido a la presencia del injerto de PMMI.

La morfología de las BTN, BTN-OH y BTN-NH<sub>2</sub> fue caracterizada mediante SEM (24000 X) y las imágenes obtenidas se muestran en la **Figura 49**.

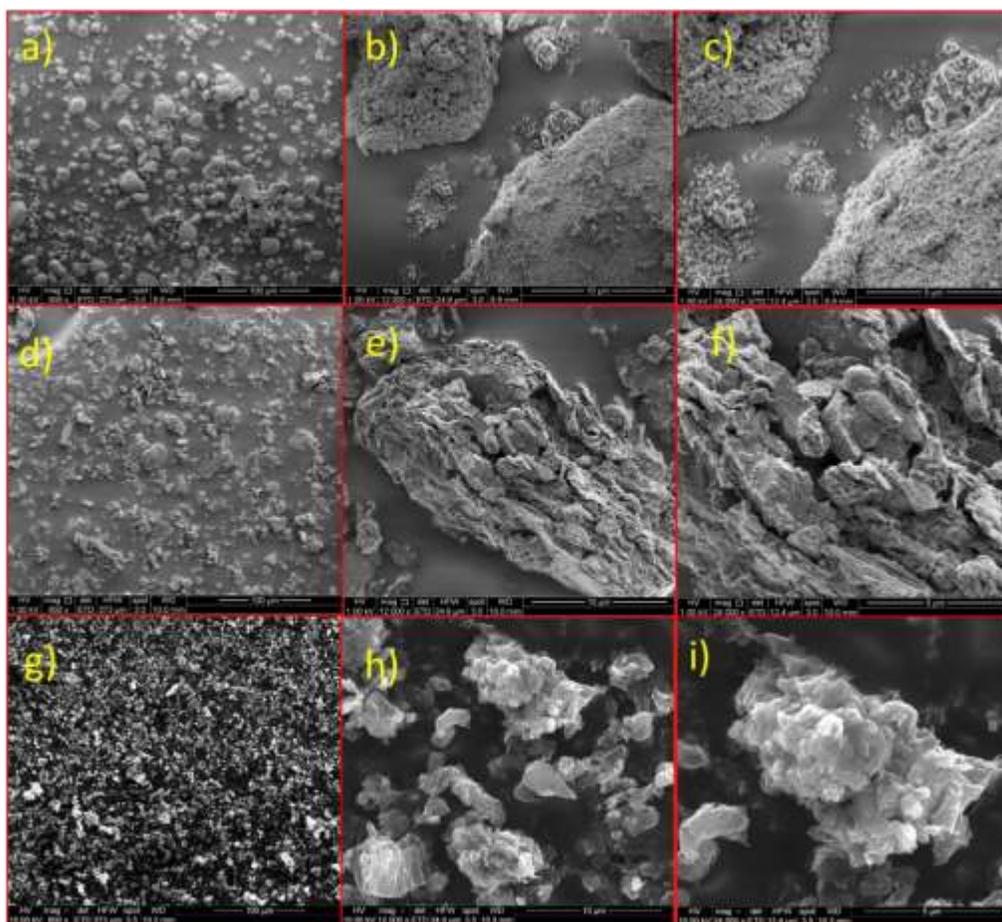


**Figura 49.** Imágenes SEM (24000 X) de BTN (a), BTN-OH (b) y BTN-NH<sub>2</sub> (c).

La **Figura 49a** muestra la imagen SEM obtenida para las BTN sin modificar. Se observa una estructura altamente porosa compuesta de pequeñas partículas correspondientes a las nanopartículas de titanato de bario. Esta morfología no

presenta variaciones significativas cuando se le compara con las **Figuras 41b** y **Figura 41c** correspondientes a BTN-OH y BTN-NH<sub>2</sub>, respectivamente, lo que está de acuerdo con los resultados de DRX presentados anteriormente.

Por otro lado, se comparó los resultados de los estudios de SEM obtenidos para BTN-NH<sub>2</sub>, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN. Las imágenes seleccionadas para realizar la comparación tienen magnificaciones de 800 X, 12000 X y 24000 X (**Figura 50**).



**Figura 50.** Imágenes SEM de BTN-NH<sub>2</sub> (800 X) (a), BTN-NH<sub>2</sub> (12000 X) (b), BTN-NH<sub>2</sub> (24000 X) (c), GO-g-PMMI (800 X) (d), GO-g-PMMI (12000 X) (e), GO-g-PMMI (24000 X) (f), GO-g-PMMI/BTN (800 X) (g), GO-g-PMMI/BTN (12000 X) (h) y GO-g-PMMI/BTN (24000 X) (i).

La **Figura 50a-c** muestra la morfología de las BTN-NH<sub>2</sub> con magnificaciones de 800 X, 12000 X y 24000 X, respectivamente. Se observa una estructura porosa correspondiente a las nanopartículas de titanato de bario. Esta morfología difiere notablemente a la presentada para el GO-g-PMMI mostrada en la **Figura 50d-f** con magnificaciones de 800 X, 12000 X y 24000 X, respectivamente. En estas últimas, se muestra una estructura amorfa y menos porosa comparada con lo obtenido para las BTN-NH<sub>2</sub>. Las imágenes de GO-g-PMMI/BTN; **Figura 50g-i** con magnificaciones de 800 X, 12000 X y 24000 X, respectivamente, dan cuenta de una estructura porosa atribuida a la presencia de las BTN con una morfología amorfa correspondiente a la presencia del GO-g-PMMI.

#### 6.1.1.5. Caracterización mediante EDS

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva es un método estándar para identificar y cuantificar la composición elemental en una muestra. Esta técnica de caracterización de materiales puede ser llevada a cabo con un microscopio electrónico de barrido debidamente equipado. Consiste en excitar los átomos de la superficie de la muestra en estudio por medio de un haz de electrones, emitiendo fotones con longitudes de onda de rayos X que son características de la estructura atómica de los elementos. Un detector de dispersión de energía, un dispositivo de estado sólido que discrimina entre las energías de los rayos X, puede analizar estas emisiones. Se asignan los elementos apropiados, dando como resultado la composición de los átomos en la superficie en estudio.<sup>65</sup> En base a esta información, resulta útil el análisis de los materiales de relleno sintetizados para determinar la composición elemental de los mismos. Para esto, se comenzó por caracterizar las muestras de GO y rGO, cuyos resultados se resumen en la **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Resultados del análisis EDS para muestras de GO y rGO.

Muestra	Elemento	Átomo (%)
GO	C (K)	57,20
	O (K)	42,80
rGO	C (K)	77,81
	O (K)	22,19

El GO presenta un contenido inicial de carbono de 50,09 % y oxígeno de 49,91 %. Cuando éste es sometido a reducción térmica, pierde parte de sus grupos funcionales oxigenados lo cual se evidencia con los resultados obtenidos para el rGO, observándose una disminución en el contenido de oxígeno.

Para el GO-NH<sub>2</sub> se obtuvieron los resultados de EDS que se muestran en la **Tabla 6**.

**Tabla 6.** Resultados de EDS para una muestra de GO-NH<sub>2</sub>.

Elemento	Átomo (%)
C (K)	50,23
O (K)	34,74
N (K)	12,08
Si (K)	2,95

Se observa que, para esta muestra, además de carbono y oxígeno contiene nitrógeno y silicio provenientes de la funcionalización de la superficie de GO con APTES.

Para el GO-Br se obtuvieron los resultados de EDS que se muestran en la **Tabla 7**.

**Tabla 7.** Resultados de EDS para una muestra de GO-Br.

Elemento	Átomo (%)
C (K)	50,23
O (K)	34,74
N (K)	12,08
Si (K)	2,95
Br (L)	2,26

El análisis de EDS realizado a GO-Br confirma la presencia de átomos de bromo en la composición elemental de la muestra, al igual que se mantiene la presencia de nitrógeno y silicio provenientes del proceso de silanización previo.

En la **Tabla 8** se pueden observar los resultados de análisis EDS obtenidos para GO-g-PMMI.

**Tabla 8.** Resultados de EDS para GO-g-PMMI.

Elemento	Átomo (%)
C (K)	71,50
O (K)	25,02
Si (k)	3,00
Br (L)	0,03

Como se observa en la **Tabla 8**, GO-g-PMMI muestra en su composición elemental la presencia de átomos de carbono, oxígeno y silicio. A estos átomos se debe sumar un contenido de átomos de bromo, lo que es concordante con un injerto parcial de PMMI sobre la superficie de GO-Br. En este caso la presencia de nitrógeno no fue detectada. Esto se debería a que este átomo se encuentra con

una concentración por debajo de límite de detección en la zona de estudio. Sin embargo, es importante destacar que en otros análisis de GO-g-PMMI, como FTIR, se confirmó la presencia de átomos de nitrógeno por medio de la detección de enlaces N-H amídicos.

Las muestras de las BTN, BTN-OH, BTN-NH<sub>2</sub> y GO-g-PMMI/BTN también fueron caracterizadas mediante EDS. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 9** donde se observa la composición elemental de cada muestra.

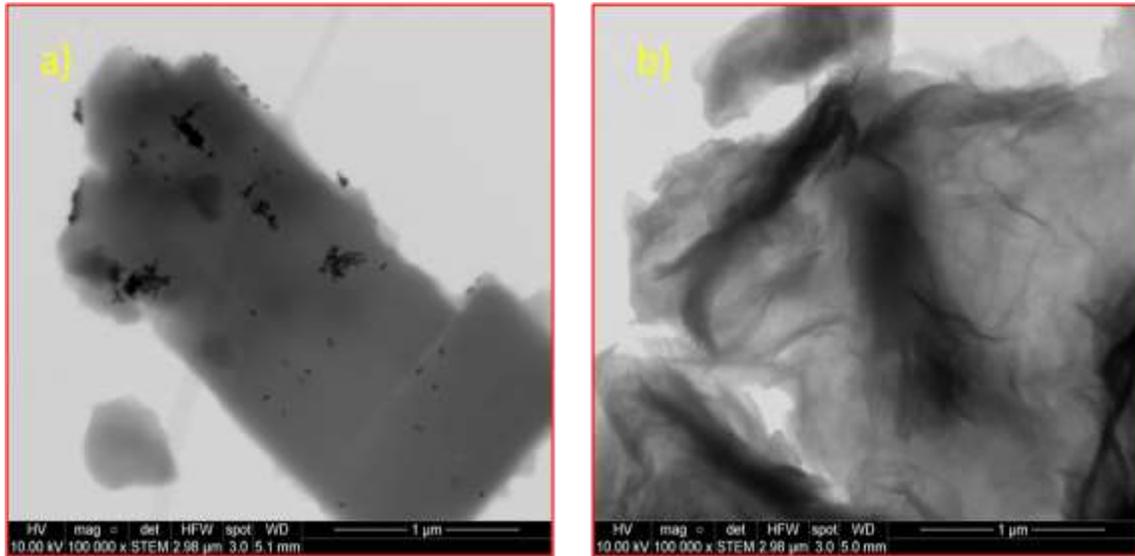
**Tabla 9.** Resultados de EDS para las BTN, BTN-OH, BTN-NH<sub>2</sub> y GO-g-PMMI/BTN.

<b>Muestra</b>	<b>Elemento</b>	<b>Átomo (%)</b>
<b>BTN</b>	C (K)	70,01
	O (K)	26,99
	Ti (K)	1,23
	Cu (K)	0,45
	Ba (L)	1,32
<b>BTN-OH</b>	C (K)	33,04
	O (K)	48,21
	Ti (K)	8,93
	Cu (K)	1,33
	Ba (L)	8,50
<b>BTN-NH<sub>2</sub></b>	C (K)	25,34
	N (K)	9,08
	O (K)	49,60
	Ti (K)	7,85
	Cu (K)	1,03
	Ba (L)	7,37
<b>GO-g-PMMI/BTN</b>	C (K)	46,00
	O (K)	48,68
	Si (K)	2,89
	Ti (K)	0,96
	Cu (K)	0,51
	Br (K)	0,02
	Ba (L)	0,94

La detección de átomos de cobre en las muestras analizadas se debe a la naturaleza del soporte utilizado para el análisis. La muestra de BTN evidencia un alto contenido de átomos de carbono en forma de ( $-\text{CO}_3^{2-}$ ), proveniente del  $\text{BaCO}_3$  a partir del cual se obtiene el BT. La presencia de  $-\text{CO}_3^{2-}$  también se evidenció en el espectro de FTIR para las BTN con una señal en  $1427\text{ cm}^{-1}$ . En cuanto a los resultados obtenidos por EDS, es pertinente mencionar que se utiliza principalmente para el análisis cualitativo de materiales, pero también puede proporcionar resultados semicuantitativos<sup>66</sup>. En tal sentido no se pueden obtener información cuantitativa del grado de sustitución con respecto al porcentaje de átomo para cada uno de los productos obtenidos.

#### 6.1.1.6. Caracterización mediante STEM

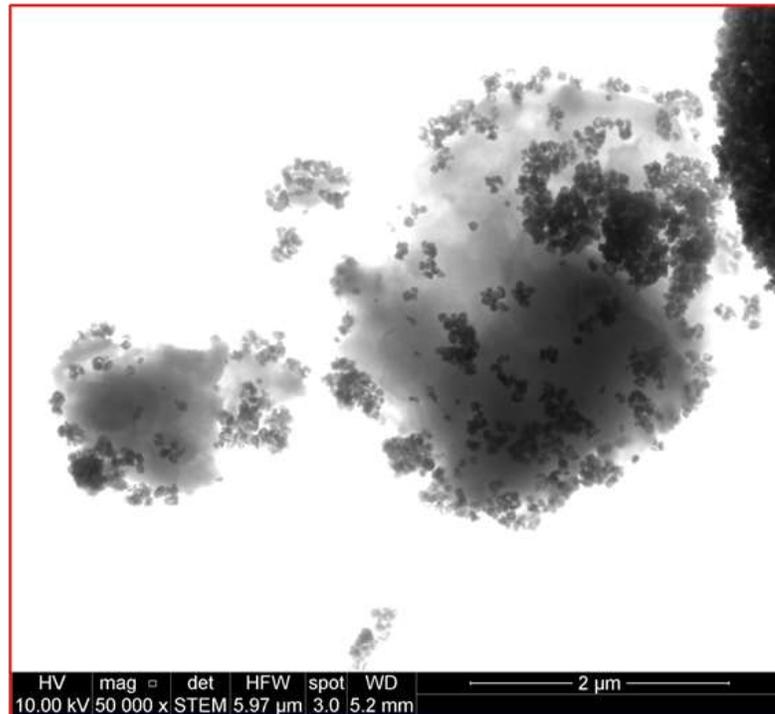
La microscopía electrónica de transmisión de barrido permite la caracterización de microestructuras por radiación. En esta técnica, un haz de electrones de alta energía, típicamente de 100 a 1000 KeV, se enfoca en una muestra delgada del material a ser estudiado y se detectan los electrones transmitidos a través de la muestra<sup>67</sup>. Para efectos de esta investigación, se empleó la técnica STEM para la caracterización del GO y rGO. Las imágenes obtenidas, a una magnificación de 100000 X, se muestran en la **Figura 51**.



**Figura 51.** Imágenes STEM (100000 X) para GO (a) y rGO (b).

La **Figura 51a** muestra la imagen STEM del GO en la cual se observa una estructura compacta sin presencia de pliegues visibles. Caso contrario es la **Figura 51b** correspondiente a la imagen STEM del rGO, donde se observa capas apiladas. Esto confirma que el GO tiene una estructura más compacta y que luego de un proceso de reducción y exfoliación se logra obtener láminas de rGO con una estructura menos compacta.

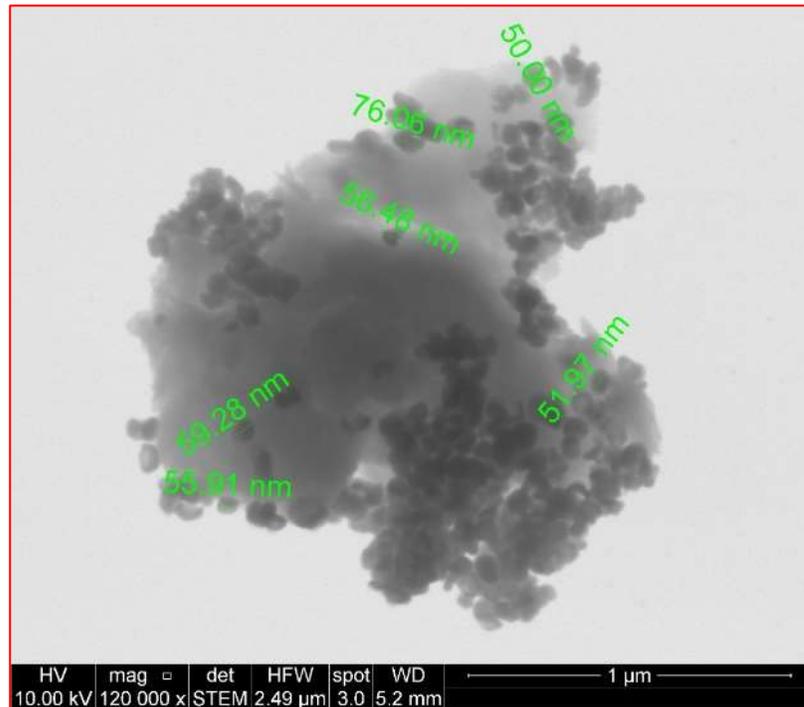
El híbrido de óxido de grafeno-BTN sintetizado (GO-g-PMMI/BTN) también fue caracterizado por STEM, y las imágenes obtenidas se muestran en la **Figura 52**.



**Figura 52.** Imagen STEM de GO-g-PMMI/BTN con magnificación de 50000 X.

Se observa una estructura densa y amorfa, correspondiente al fragmento GO-g-PMMI. Sobre esta estructura se evidencia pequeñas partículas correspondientes a las partículas de BTN.

En la **Figura 53** se muestra los tamaños que presentaron las nanopartículas aglomeradas sobre la superficie del GO-g-PMMI, siendo éstas en el orden de 50-71 nm.

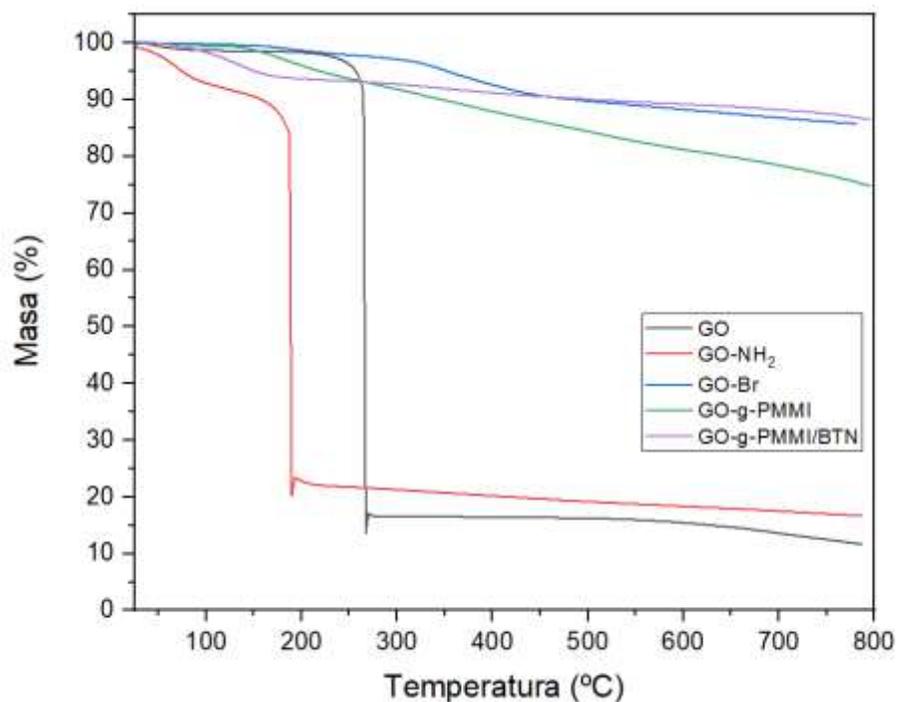


**Figura 53.** Imagen STEM (120000 X) de las BTN modificadas agregadas sobre la superficie del GO-g-PMMI.

#### 6.1.1.7. Caracterización mediante TGA

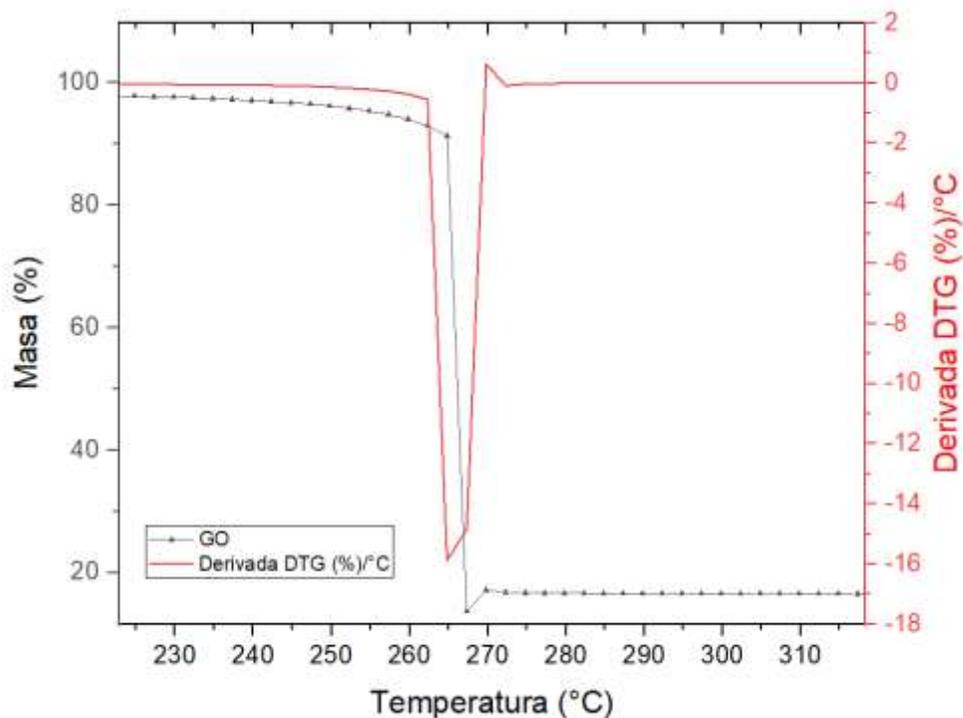
El análisis termogravimétrico es una técnica analítica utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles al monitorear el cambio de peso que ocurre cuando una muestra se calienta a una velocidad constante. La medición se realiza normalmente en aire o en una atmósfera inerte, como helio, argón o nitrógeno, y la variación de peso de la muestra se registra en función del aumento de la temperatura.<sup>68</sup> Esta técnica es de gran relevancia para la caracterización de los materiales de relleno obtenido ya que permite determinar la estabilidad térmica de los diferentes materiales gráficos sintetizados.

Los resultados obtenidos de la caracterización por TGA están representados en una gráfica del porcentaje de pérdida de masa en función de variación de la temperatura en forma comparativa con respecto a los diferentes materiales grafénicos sintetizados (**Figura 54**).



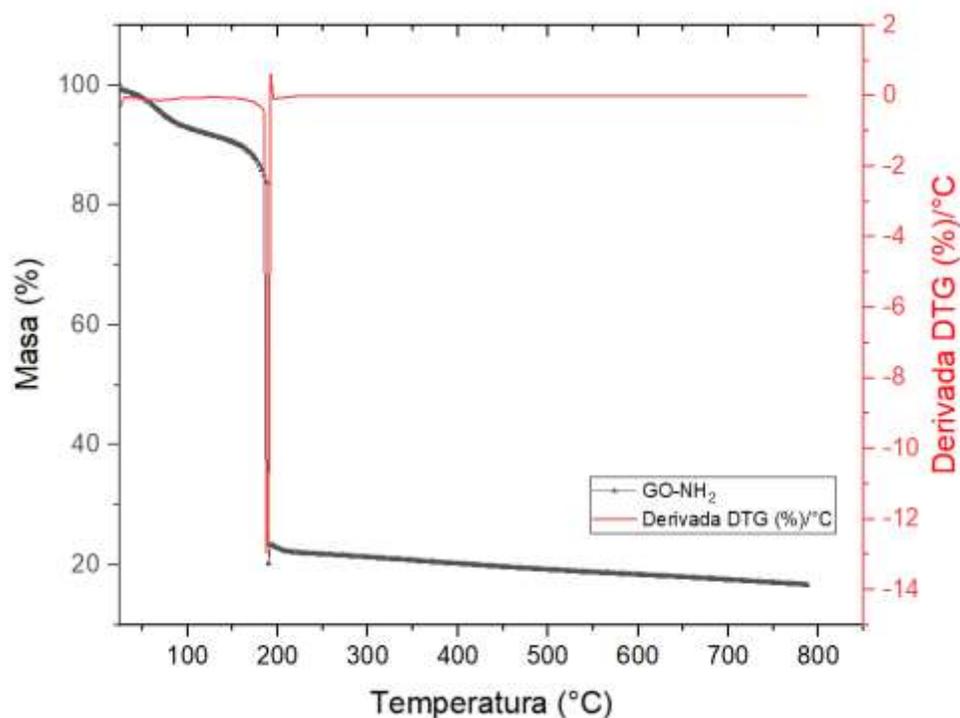
**Figura 54.** Curvas TGA para los diferentes materiales grafénicos: GO, GO-NH<sub>2</sub>, GO-Br, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN.

El perfil de degradación del GO muestra un solo proceso de degradación, con un inicio de descomposición cercano a 250 °C. Esta disminución en masa se atribuye a la eliminación de los grupos funcionales oxigenados característicos del GO, tales como hidroxilos, carboxilos, epoxi, etc, en forma de CO y CO<sub>2</sub>.<sup>69</sup> Por otro lado, la curva DTGA (**Figura 55**) muestra que la velocidad máxima de descomposición del GO se alcanza a ca. 265 °C. A 800 °C, la masa residual no-volátil alcanza un valor de 12%.



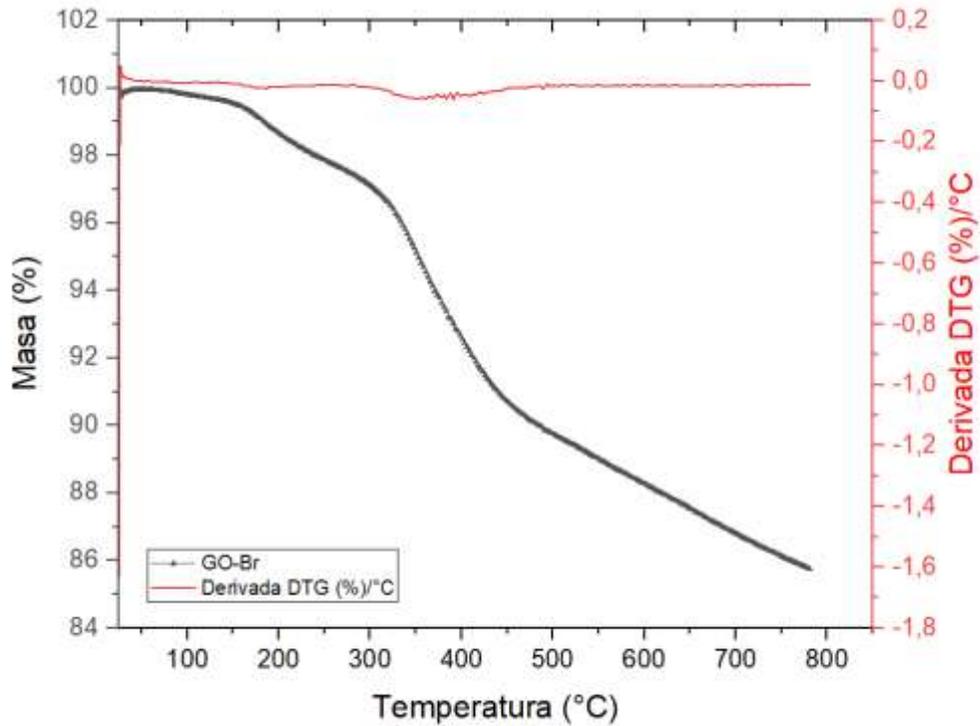
**Figura 55.** Gráfico de la 1° derivada del porcentaje de pérdida de masa del GO en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico.

Por su parte, GO-NH<sub>2</sub> comienza su descomposición tempranamente comparada a GO, con una gran pérdida de masa a 192 °C, tal como se observa en la **Figura 56**. El residuo a 800 °C es levemente mayor al mostrado por GO, con un valor de 16%.



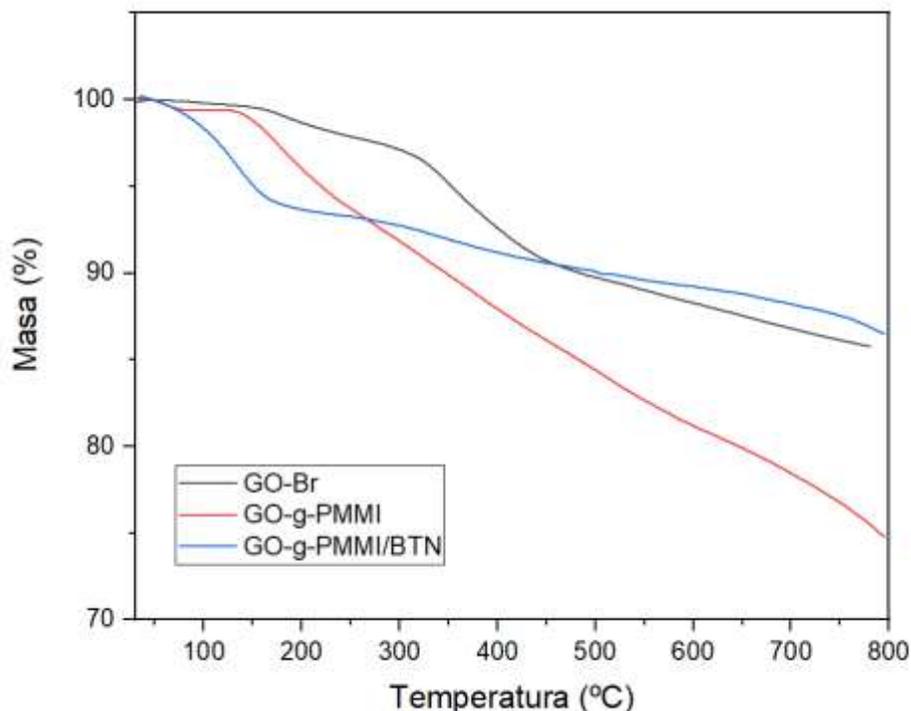
**Figura 56.** Gráfico de la 1ª derivada del porcentaje de pérdida de masa del GO-NH<sub>2</sub> en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico.

El iniciador de la polimerización, GO-Br, muestra un perfil de degradación con tres zonas de pérdida de masa. La primera pérdida de masa se centra en 170 °C, zona cercana a la temperatura de degradación de GO-NH<sub>2</sub>, lo cual sugiere que correspondería a grupos funcionales que no reaccionaron con BIBB durante la síntesis del iniciador. Las otras zonas de pérdida de masa se ubican entre 300°C y 450°C, correspondientes a los grupos funcionales del iniciador unidos a las láminas de GO. Esos resultados permiten asegurar que GO-Br muestra una mejora en su estabilidad térmica, en comparación a GO y GO-NH<sub>2</sub>. Esto puede ser atribuido a la introducción de los grupos BIBB por reemplazo de átomos de hidrógeno durante el proceso de esterificación.<sup>70</sup>



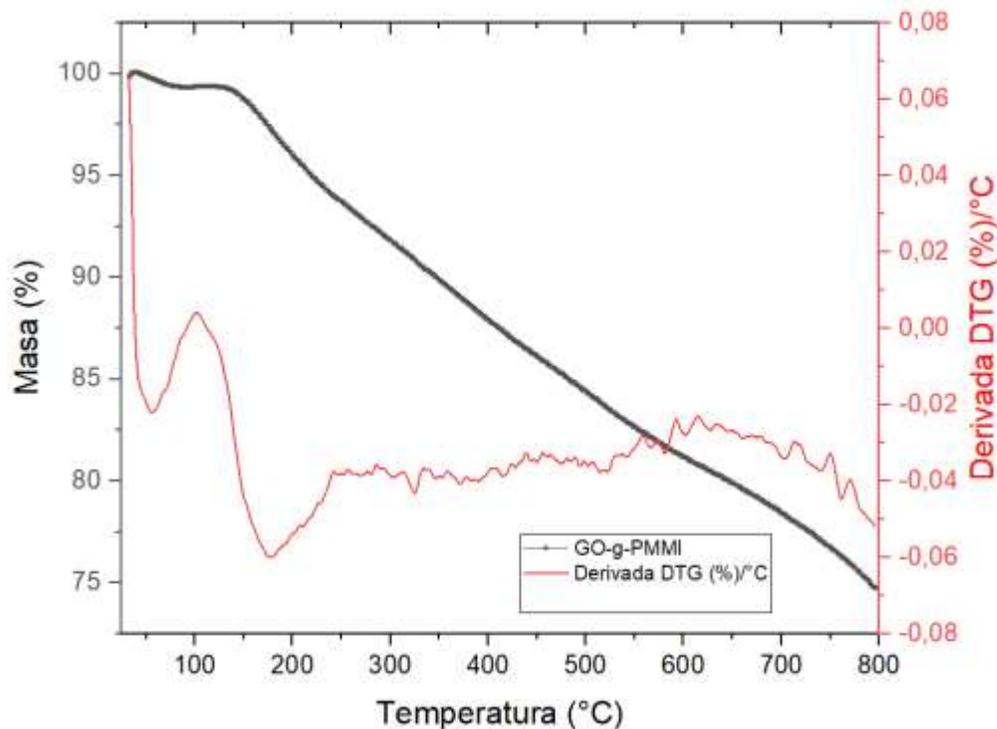
**Figura 57.** Gráfico de la 1ª derivada del porcentaje de pérdida de masa de GO-Br en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico.

Para los materiales de relleno denominados GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN se obtuvieron curvas de degradación, las que se presentan en comparación a la mostrada por GO-Br (**Figura 58**).



**Figura 58.** Comparación de los perfiles de degradación térmica del GO-Br, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico.

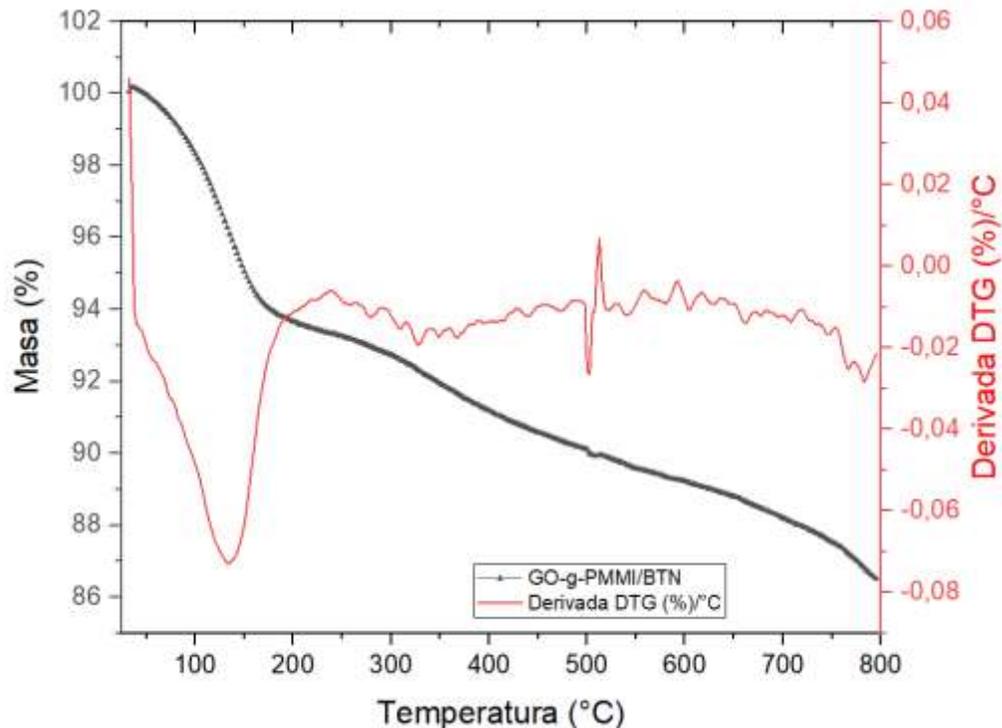
Las tres curvas muestran evidencia de procesos complejos de degradación. Para GO-g-PMMI se observa una primera pérdida de masa entre 50°C y 170°C (**Figura 59**) atribuible a la pérdida de moléculas de agua y degradación de los grupos provenientes del proceso de silanización. Luego, se genera una progresiva degradación del material con centro en 175 °C, hasta alcanzar, a 800 °C, 74% de pérdida de masa. Esto, probablemente se deba a la descomposición de las cadenas de PMMI que se encontraba enlazado a las láminas de GO.



**Figura 59.** Gráfico de la 1ª derivada del porcentaje de pérdida de masa del GO-g-PMMI en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico.

Al pasar de GO-Br a GO-g-PMMI disminuyó la estabilidad térmica del material de relleno. Luego, al incorporar las BTN modificadas sobre GO-g-PMMI a fin de obtener GO-g-PMMI/BTN, se obtuvo un material de relleno con mayor estabilidad térmica en el rango de 250°C a 800°C con respecto a GO-g-PMMI.

GO-g-PMMI/BTN presentó una pronunciada pérdida de masa a 137 °C como se observa en la **Figura 60**. Esta pérdida de masa puede ser asociada a la eliminación de los grupos provenientes de la reacción de silanización con APTES que no contenían átomos de bromo y que no fueron polimerizados durante el proceso de obtención del GO-g-PMMI. La incorporación de las BTN modificadas favoreció la estabilidad térmica del material de relleno, a través de una mejora en la estabilidad térmica de las cadenas poliméricas presentes en el GO-g-PMMI/BTN.



**Figura 60.** Gráfico de la 1ª derivada del porcentaje de pérdida de masa del GO-g-PMMI/BTN en función de la variación de la temperatura según análisis termogravimétrico.

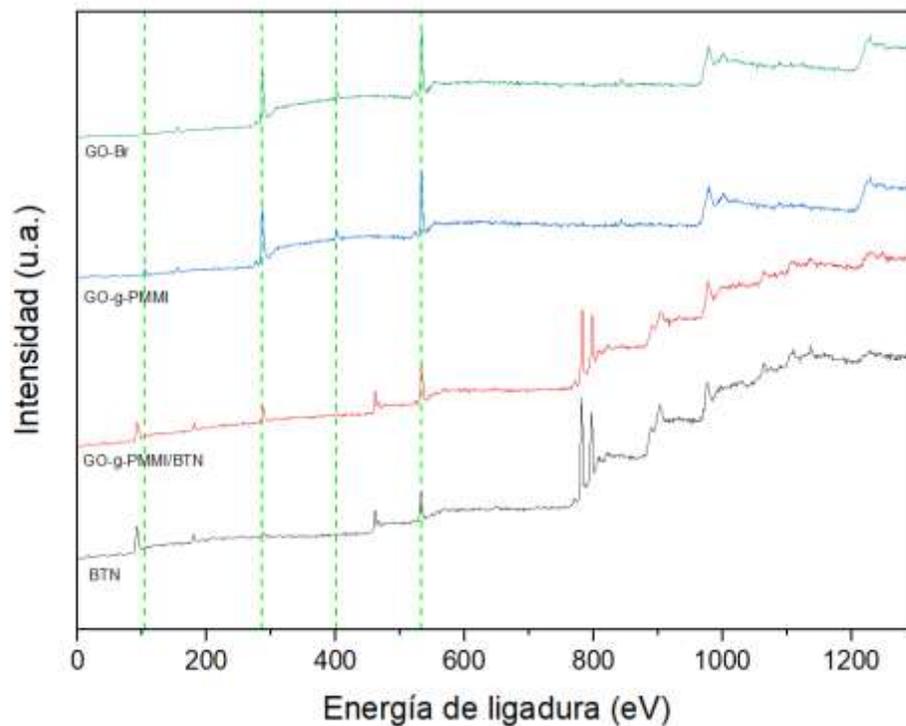
#### 6.1.1.8. Caracterización mediante XPS

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X es una técnica cuantitativa para determinar la composición elemental de la superficie de un material y determinar los estados de enlace de los elementos.<sup>71</sup> Esta técnica permite determinar la composición atómica de cada uno de los sustratos y su variación a medida que se van modificando.

Para efectos de esta investigación, se realizó la caracterización de algunos de los materiales grafénicos obtenidos. Mediante deconvolución de los espectros

asociados a los átomos presentes en las muestras, se determinaron las energías de enlace de líneas fotoeléctricas, estimando la contribución, en términos de porcentaje de cada grupo átomo presente en las muestras analizadas, así como área, contribución y ancho de altura media de las señales (FWHM).

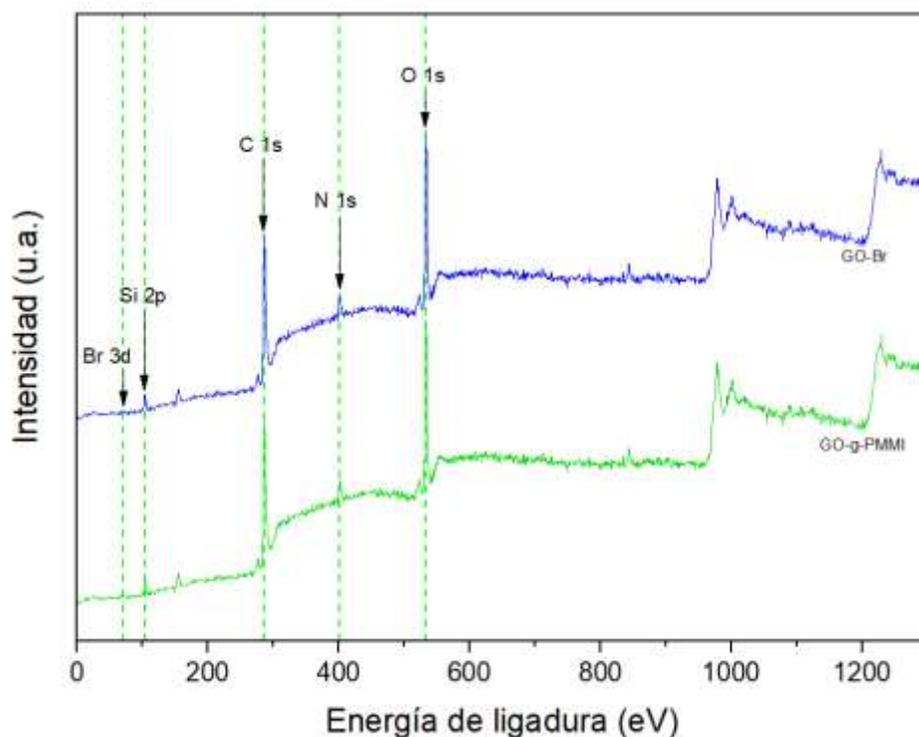
Las muestras analizadas por XPS fueron GO-Br, GO-g-PMMI, GO-g-PMMI/BTN y las BTN, y los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 61**.



**Figura 61.** Comparación de los espectros de XPS de algunos de los materiales grafénicos sintetizados.

Como se muestra en la **Figura 61**, existen señales características de los átomos asociados a cada material grafénico que son distinguibles a las presentes en las BTN. En base a esto, se puede diferenciar cuando se está en presencia de un material grafénico que contenga o no las BTN.

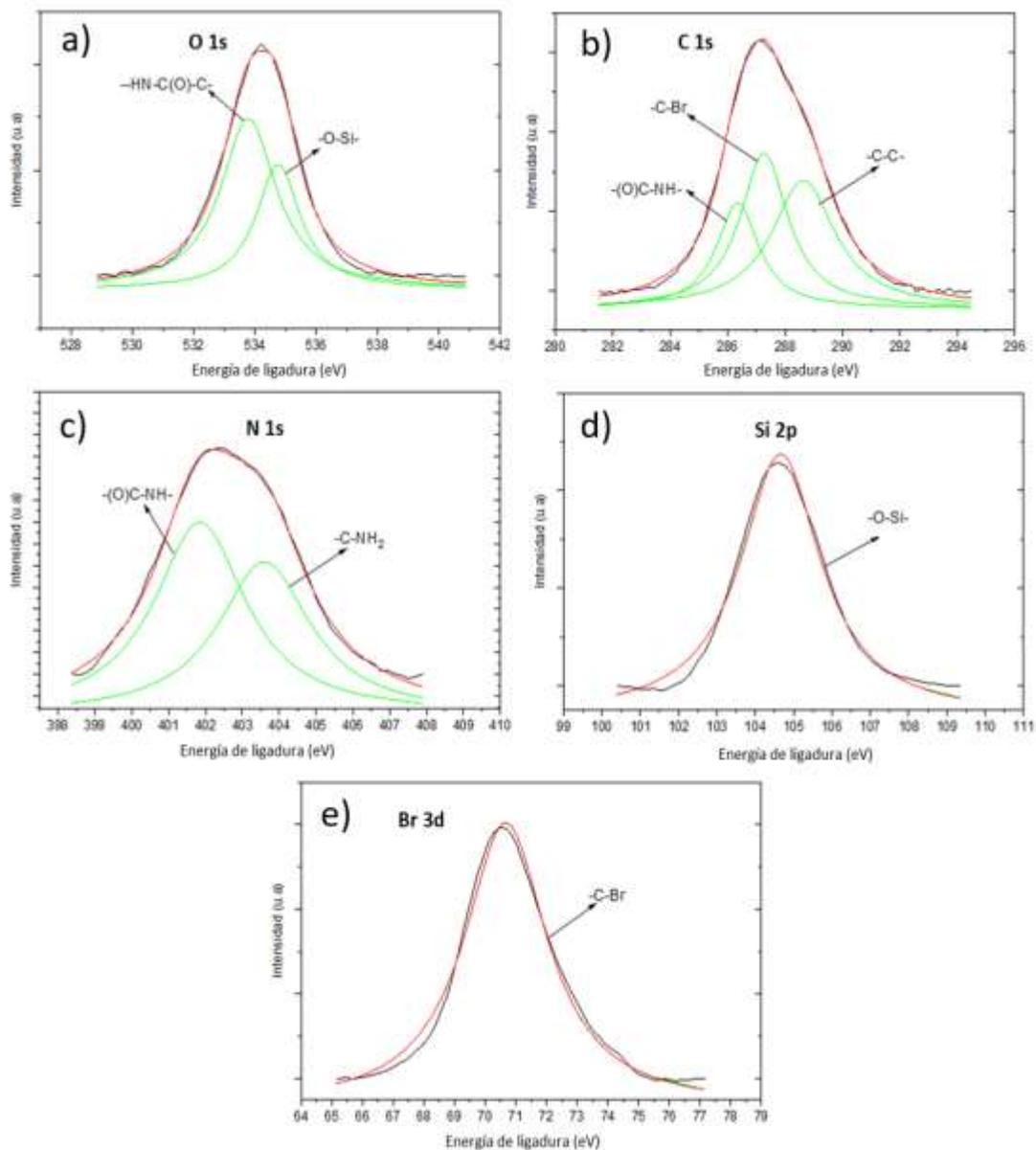
Al comparar los resultados obtenidos para las muestras GO-Br y GO-g-PMMI presentados en la **Figura 62**, se puede observar los desplazamientos atribuibles a los átomos de O 1s, C 1s, N 1s, Si 2p y Br 3d correspondientes a los átomos de cada muestra.



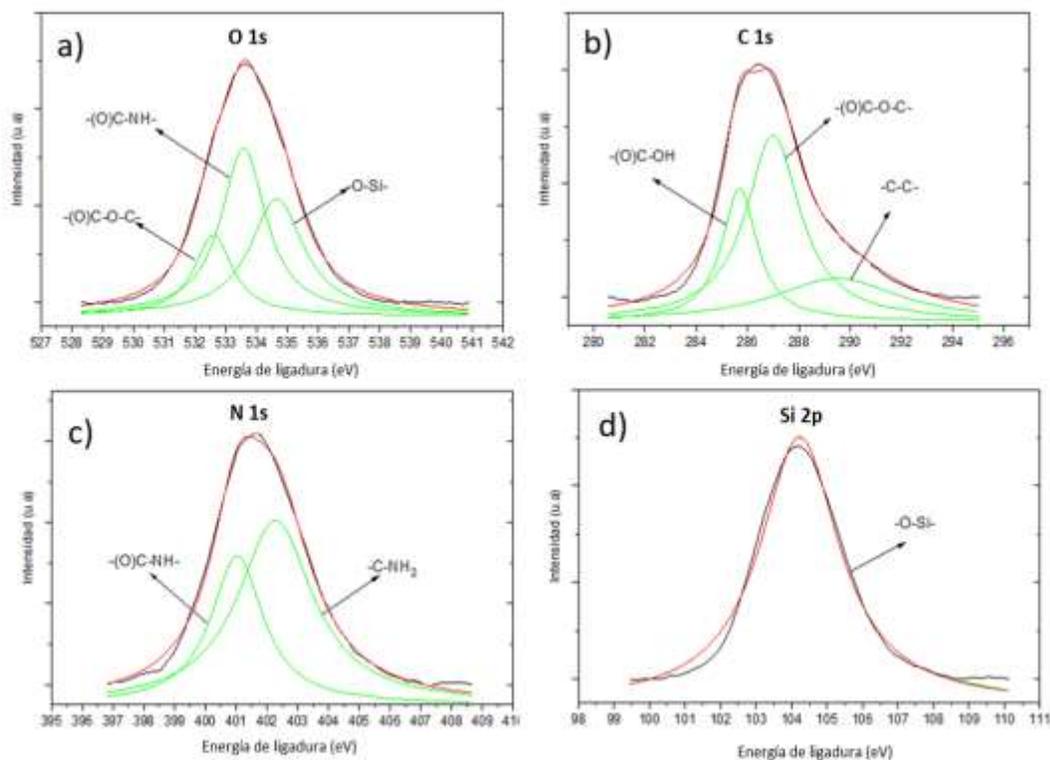
**Figura 62.** Comparación de los espectros de XPS de GO-Br y GO-g-PMMI.

En la **Figura 63** se observan las diferentes contribuciones de los enlaces asociados a GO-Br y en la **Figura 64**, las asociadas al GO-g-PMMI. Existen contribuciones asociadas a los principales grupos funcionales presentes en los sistemas GO-Br y GO-g-PMMI correspondiente a las líneas fotoeléctricas de átomos de O 1s, C 1s, N 1s, Si 2p y Br 3d para la muestra de GO-Br. En el caso del GO-g-PMMI, no se detectó Br 3d. Esto, probablemente se debe a que la concentración de los átomos de bromo en la muestra analizada está por debajo del límite de detección de esta técnica. Sin embargo, es importante destacar que

otras técnicas de caracterización como FTIR y EDX confirmaron la presencia de átomos de bromo en las muestras de GO-g-PMMI.



**Figura 63.** Ajuste de curva de línea fotoeléctrica: O 1s (a), C 1s (b), N 1s (c), d) Si 2p (d) y Br 3d (e) del GO-Br.



**Figura 64.** Ajuste de curva de línea fotoeléctrica: O 1s (a), C 1s (b), N 1s (c) y Si 2p (d) del GO-g-PMMI.

Los espectros de XPS obtenidos para las muestras GO-Br y GO-g-PMMI, muestran las señales de átomos correspondientes a los grupos funcionales presentes en cada uno de estos materiales grafénico. Tomando como referencia la base de datos del *National Institute of Standards and Technology* (NIST) se pudo inferir que el O 1s está asociado a enlaces formados con silicio, amidas y ésteres y la línea fotoeléctrica C 1s a los enlaces formados los grupos amida, carbonobromo, ester, ácidos carboxílicos y alcanos. Asimismo, la línea fotoeléctrica N 1s se asocia a los grupos amidas y aminos, mientras que la línea fotoeléctrica Si 2p están asociado a los enlaces tipo Si-O proveniente de los procesos de silanización para la obtención de los materiales grafénicos. Finalmente, la línea fotoeléctrica Br 3p provendría de la reacción de GO-NH<sub>2</sub> con BIBB.

**Tabla 10.** Resultados de análisis de espectros XPS de GO-Br y GO-g-PMMI

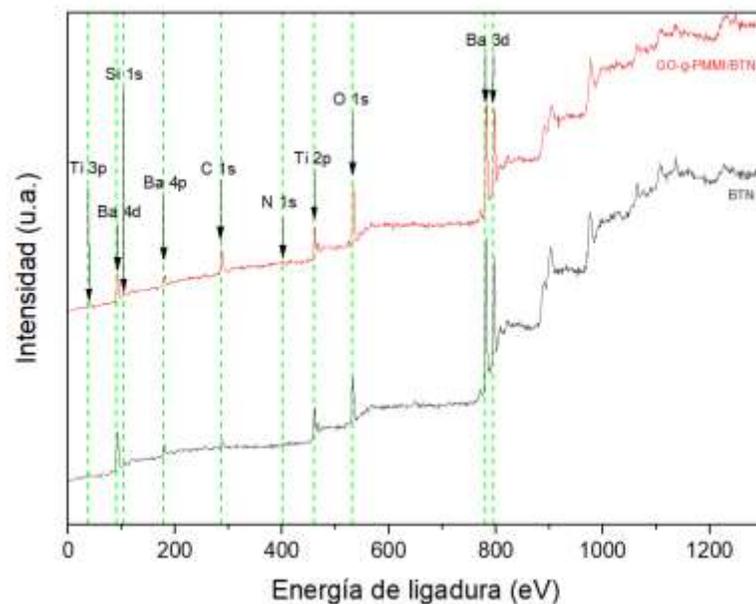
Muestra	Línea fotoeléctrica	Energía (eV)	Área (u.a.)	Contribución (%)	FWHM
GO-Br	O 1s	533,79	9884,43	62,67	2,22
		534,76	5888,56	37,33	1,75
	C 1s	286,36	3372,58	22,61	1,77
		287,27	5600,40	37,55	2,02
		288,64	5941,29	39,84	2,69
		401,85	1661,05	55,14	3,01
	N 1s	403,60	1351,52	44,86	3,05
		Si 2p	104,66	1765,54	100
	Br 3d	70,66	2873,40	100	3,29
	GO-g-PMMI	O 1s	532,59	3663,41	18,69
533,57			8739,90	44,59	1,76
534,66			7195,62	36,71	2,12
C 1s		285,69	5593,57	24,88	1,66
		287,00	11683,25	51,96	2,57
		289,50	5204,17	23,15	5,91
N 1s		401,04	1047,37	36,94	2,06
		402,28	1788,10	63,06	2,97
Si 2p	104,23	1988,91	100	2,72	

Como se muestra en la **Tabla 10**, para el O 1s se observa dos valores de energías para el GO-Br de 533,79 eV y 534,76 eV. Estas energías están asociados a los enlaces -HN-C(O)-C- y Si-O. Al transformar GO-Br en GO-g-PMMI, se genera una tercera energía de 532,59 eV la cual se atribuye a los ácidos carboxílicos y grupos

ésteres que se incorporan tras el proceso de polimerización del monometil itaconato sobre la superficie del GO-Br.

Las señales de C 1s, N 1s y Si 2p no presentaron variaciones de energía significativas al transformar el GO-Br en GO-g-PMMI.

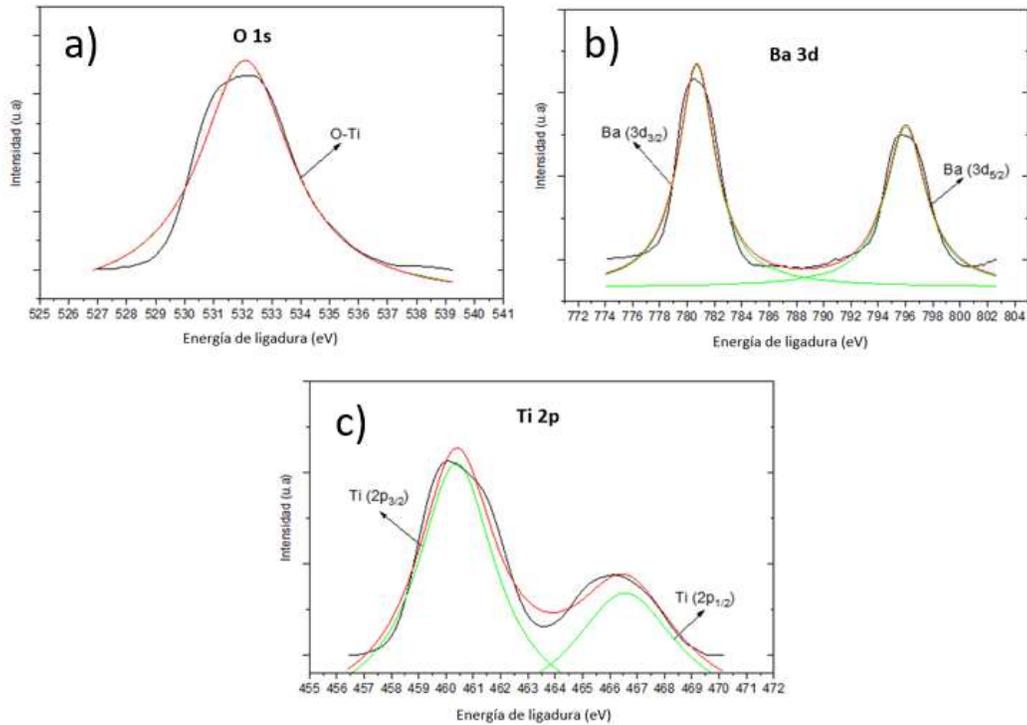
Para los diferentes átomos, tanto para las muestras de GO-Br como GO-g-PMMI, los valores del ancho de altura media de los picos observados en los resultados de XPS, se mantiene en un rango de 1 a 3 sin presentar variaciones significativas. Por otro lado, los resultados de XPS obtenidos para GO-g-PMMI/BTN fueron comparados con el espectro correspondiente a las BTN como se muestra en la **Figura 65**.



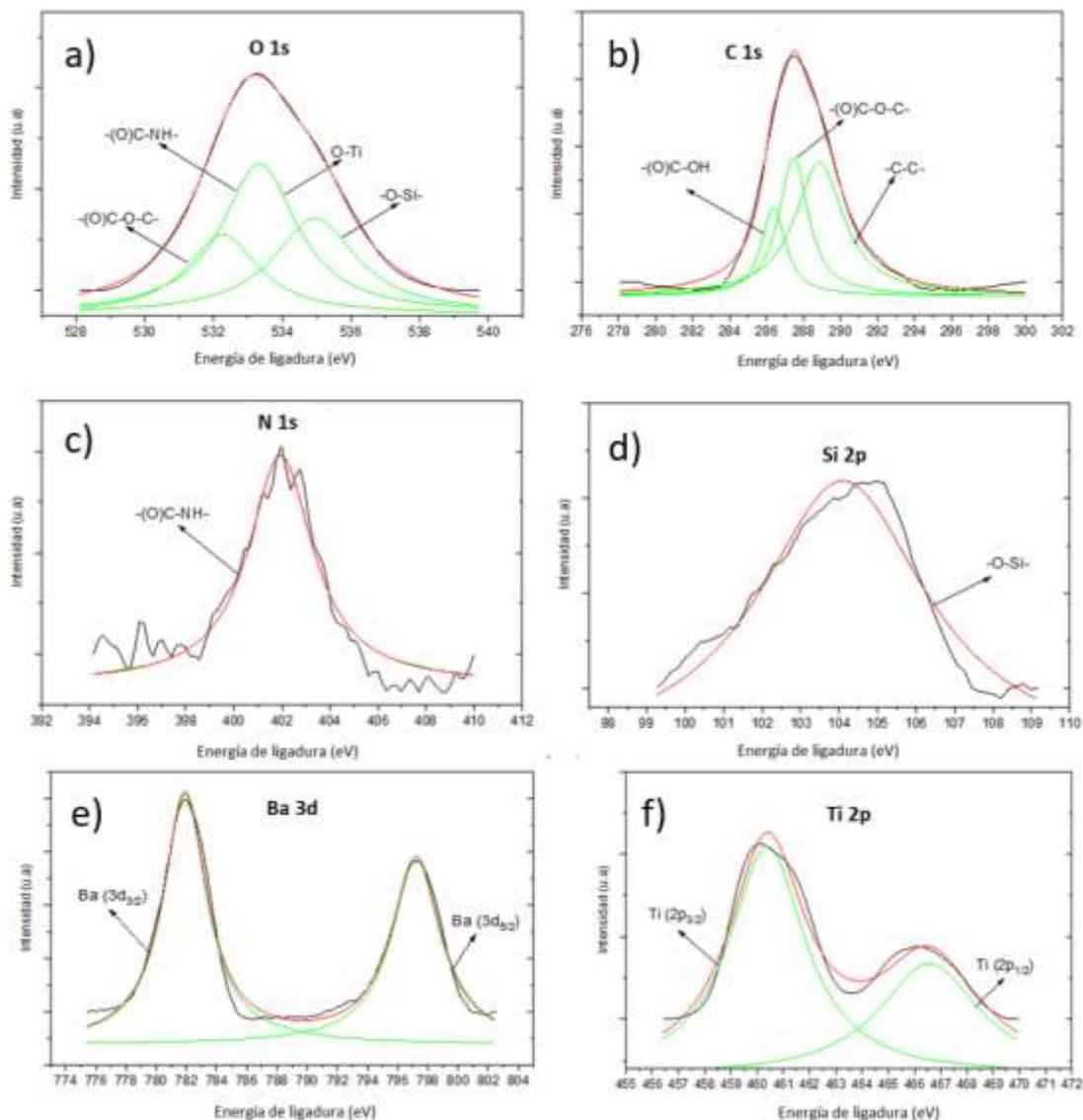
**Figura 65.** Comparación de los espectros de XPS de GO-g-PMMI/BTN y las BTN

Se puede observar que las señales de XPS características de las BTN coinciden con los desplazamientos obtenidos para GO-g-PMMI/BTN, por lo que se puede inferir que se logró enlazar las nanopartículas modificadas a la superficie del GO injertado con PMMI.

Cada una de estas señales fueron deconvolucionadas obteniendo las gráficas que se muestran en la **Figuras 66** y **Figura 67** correspondientes a las BTN y GO-g-PMMI/BTN, respectivamente.



**Figura 66.** Ajuste de curva de línea fotoeléctrica: O 1s (a), Ba 3d (b) y Ti 2p (c) de las BTN.



**Figura 67.** Ajuste de curva de línea fotoeléctrica: O 1s (a), C 1s (b), N 1s (c), Si 2p (d), Ba 3d (e) y Ti 2p (f) para GO-g-PMMI/BTN.

Las señales XPS para las BTN de los átomos de O 1s corresponde al enlace O-Ti, la del átomo de Ba 3d se atribuye a las contribuciones Ba 3d<sub>3/2</sub> y Ba 3d<sub>5/2</sub>, mientras que el Ti 2p está asociado con las contribuciones Ti 2p<sub>3/2</sub> y Ba 2p<sub>1/2</sub>.<sup>72</sup>

Para GO-g-PMMI/BTN se muestran las señales XPS de los átomos asociados al fragmento GO-g-PMMI y las correspondientes a las BTN.

**Tabla 11.** Resultados de análisis de espectros XPS de las BTN y GO-g-PMMI/BTN.

<b>Muestra</b>	<b>Línea fotoeléctrica</b>	<b>Energía (eV)</b>	<b>Área (u.a.)</b>	<b>Área (%)</b>	<b>FWHM</b>
<b>BTN</b>	O 1s	532,09	19803,43	100	3,86
	Ba 3d	780,70	62207,44	56,12	3,33
		796,02	48638,08	43,88	3,64
	Ti 2p	460,38	12307,47	62,62	3,49
		466,56	7347,36	37,38	4,67
	<b>GO-g-PMMI/BTN</b>	O 1s	532,27	5352,17	22,93
533,34			10638,23	45,57	2,67
534,96			7352,07	31,49	2,96
C 1s		286,38	1570,21	17,48	1,62
		287,46	2920,35	32,52	1,93
		288,85	4489,71	50,00	3,18
N 1s		401,95	1005,88	100	3,27
Si 2p		104,10	1673,99	100	5,30
Ba 3d		781,91	45819,01	55,38	3,50
		797, 22	36920,51	44,62	3,96
Ti 2p		460,38	12508,19	62,79	3,53
		466,57	7411,41	37,21	4,68

Las BTN fueron modificadas mediante una reacción de hidroxilación seguida de una reacción de silanización para obtener BTN-NH<sub>2</sub>, que permite, por medio de los grupos aminos, la unión covalente a la superficie del GO-g-PMMI. El proceso de modificación por hidroxilación de las BTN ocurre por formación de enlace entre los grupos -OH al átomo de bario (**Figura 5**). En base a esto, es posible esperar variaciones en las energías de enlace asociadas a los átomos de bario presente en las BTN y en GO-g-PMMI/BTN. Estas variaciones de energía son presentadas en la **Tabla 11**, donde se aprecia una ligera diferencia en los valores asociados al átomo de Ba para las BTN y GO-g-PMMI/BTN. Cuantitativamente se pudo observar que la contribución para el átomo de Ba pasó de 780,70 eV y 796,02 eV en las BTN a 781,91 eV y 797,22 eV en el GO-g-PMMI/BTN. Estas variaciones de energía no ocurrieron con respecto al átomo de Ti, cuyos valores de energía se mantuvieron en el mismo valor tanto en las BTN como en el GO-g-PMMI/BTN (**Tabla 11**), lo que confirma que la modificación de las nanopartículas ocurre por medio del átomo de Ba el cual presenta una variación en su entorno químico y por ende una variación en su contribución. El resto de las señales mantuvieron una contribución cercana a los presentado por el GO-g-PMMI.

### 6.1.2. Obtención de nanocompuestos

Se estudiaron varios tipos de nanocompuestos de PEI en función del material de relleno con el fin de evaluar sus propiedades eléctricas, dieléctricas y mecánicas. A continuación, se listan los materiales de relleno empleados, su proporción en la mezcla y la abreviatura del nanocompuesto formado:

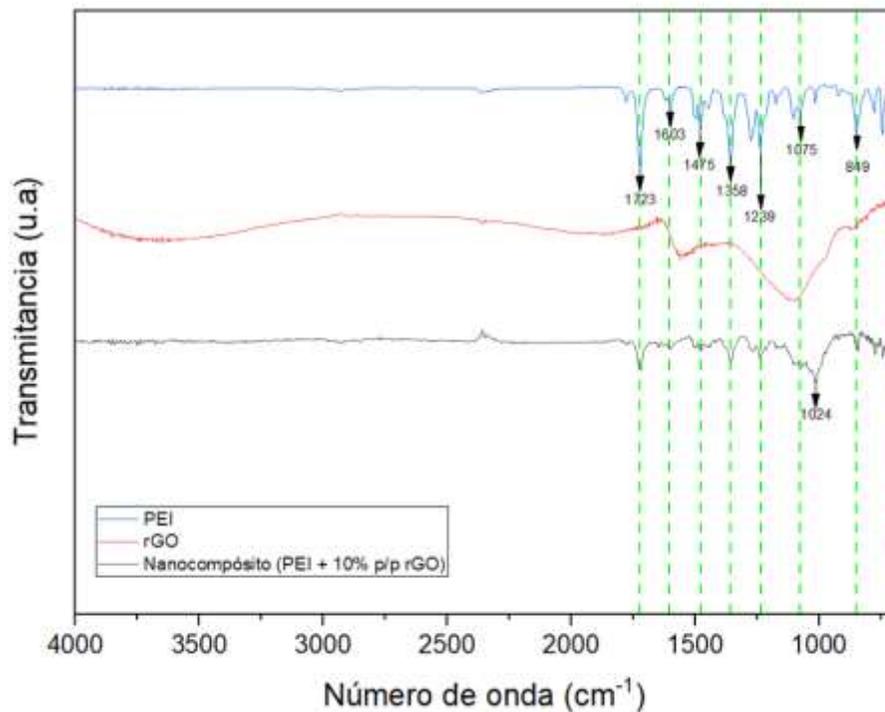
- ✓ 10% p/p de rGO (PEI/rGO)
- ✓ 10% p/p de GO (PEI/GO)
- ✓ 10% p/p de GO-g-PMMI (PEI/GO-g-PMMI)
- ✓ 10% p/p de GO-g-PMMI/BTN (PEI/GO-g-PMMI/BTN)

- ✓ 10% p/p de GO-g-PMMI/BTN + 10% p/p de rGO (PEI/(GO-g-PMMI/BTN+rGO))

Los nanocompuestos fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas:

### 6.1.2.1. Caracterización mediante FTIR

Los nanocompuestos de PEI/rGO fueron caracterizados empleando FTIR y los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 68**.

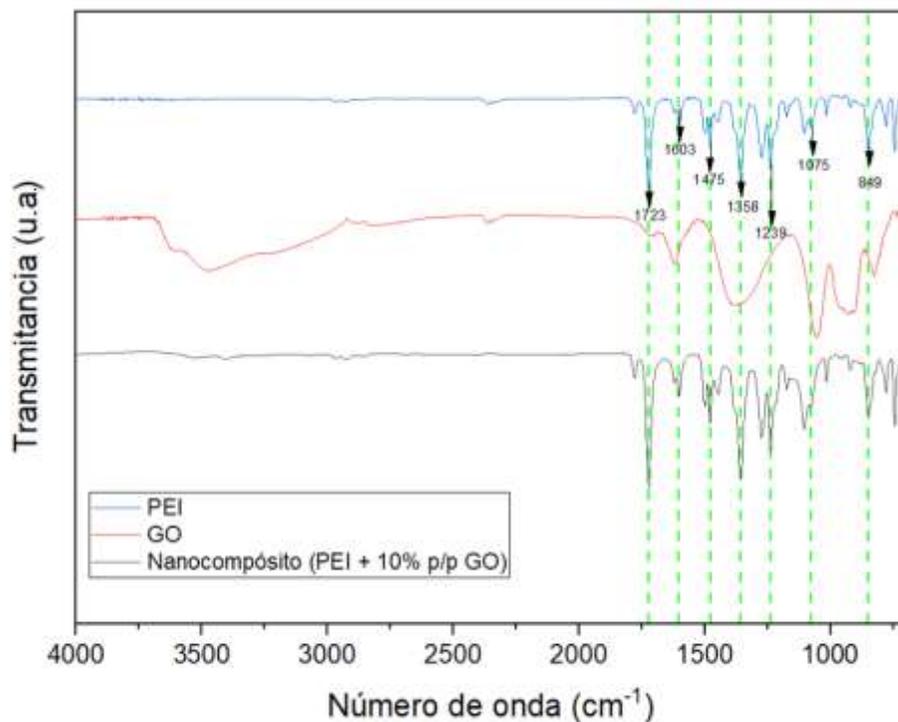


**Figura 68.** Espectros de FTIR para PEI, rGO y PEI/rGO.

Como era de esperar, el espectro de FTIR del nanocompósito muestra todas las señales características a la matriz polimérica (PEI). Así, es posible observar una banda de absorción aguda centrada en  $1723\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento

de un enlace C=O. Además, se observan bandas en  $1603\text{ cm}^{-1}$  y  $1475\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento C=C del sistema aromático, una banda en  $1358\text{ cm}^{-1}$  producto del estiramiento -CN, y en  $1239\text{ cm}^{-1}$ , una banda asociada al estiramiento del enlace R-N(R)<sub>2</sub>. La banda en  $1075\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de -O-C terciario y la banda en  $850\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del grupo -C-N. De igual forma, se evidencia la presencia de rGO por medio de una banda aguda que se ubica en  $1024\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de enlace de grupos alcoxi (C-O) aún presentes en el rGO.

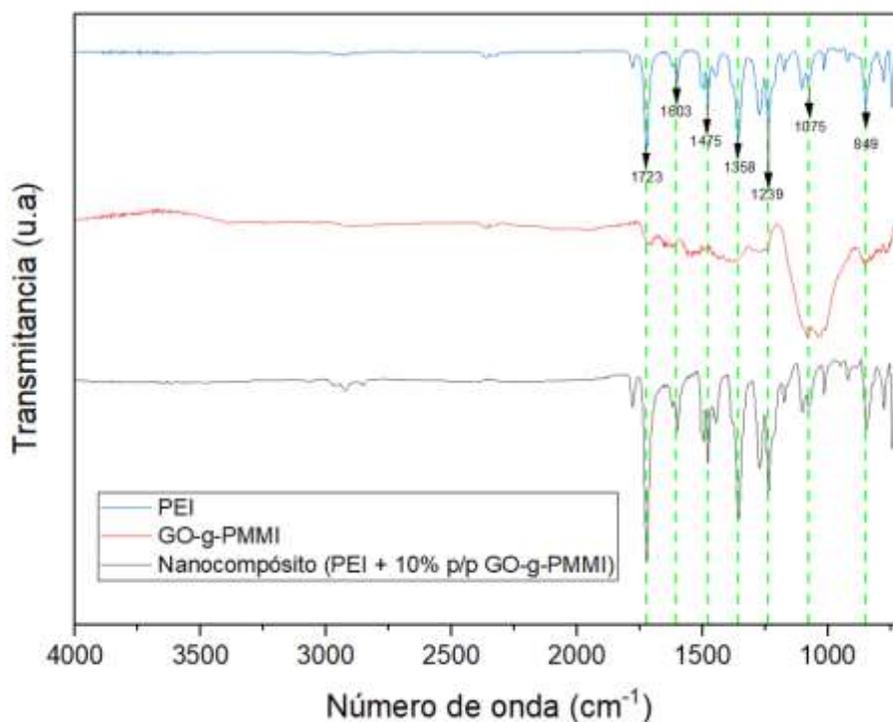
Los nanocompuestos PEI/GO presentaron las bandas de absorción FTIR que se muestran en la **Figura 69**.



**Figura 69.** Espectros de FTIR para PEI, GO y PEI/GO.

Como se observa en el espectro, las bandas asociadas al nanocompósito corresponden a la suma de las principales bandas presentes en la PEI y el material de relleno (GO).

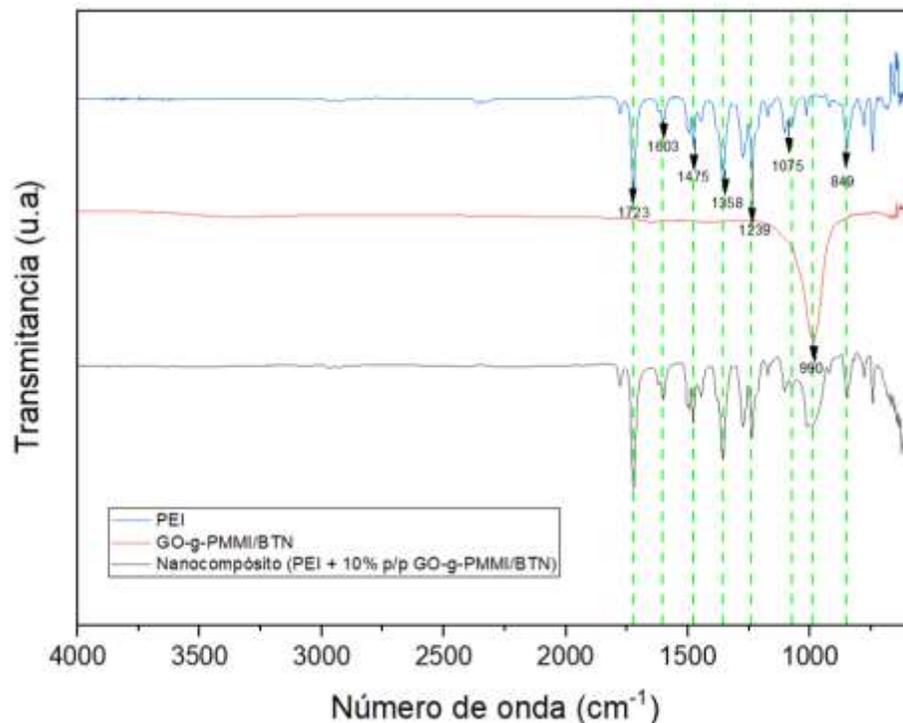
Para los nanocompósitos PEI/GO-g-PMMI se obtuvieron los resultados de FTIR que se muestran en la **Figura 70**.



**Figura 70.** Espectros de FTIR para PEI, GO-g-PMMI y PEI/GO-g-PMMI.

Las bandas de absorción del nanocompósito corresponden en mayor proporción a las presentadas por la matriz polimérica. La banda en 1075 cm<sup>-1</sup> también se puede atribuir a una contribución de la señal asociada al material de relleno (GO-g-PMMI).

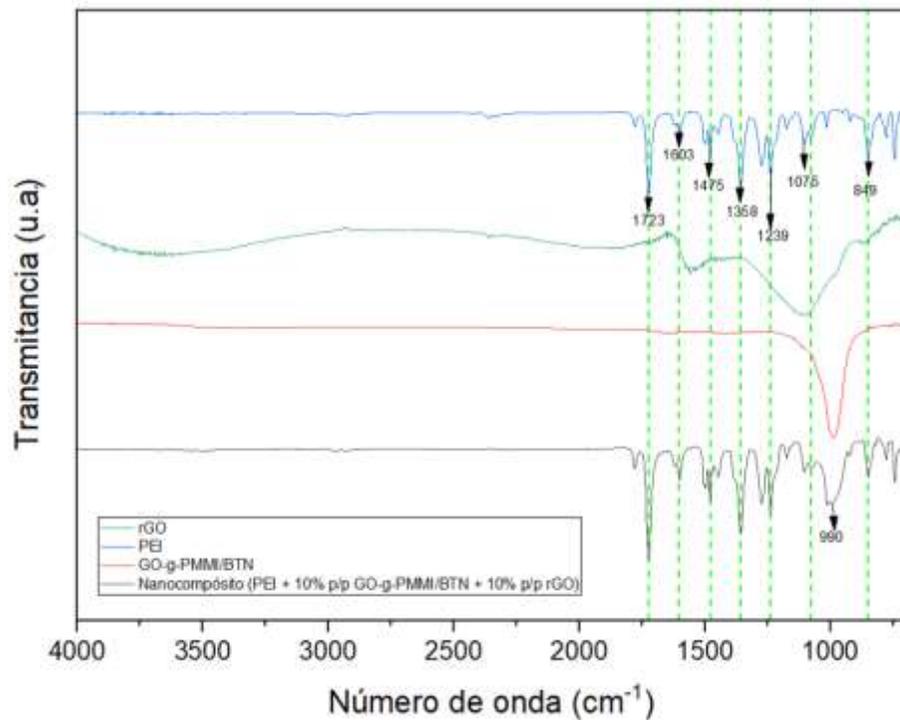
Los nanocompósitos PEI/GO-g-PMMI/BTN presentaron las bandas de absorción que se muestran en la **Figura 71**.



**Figura 71.** Espectros de FTIR para PEI/GO-g-PMMI/BTN y PEI/GO-g-PMMI/BTN.

Como se puede observar, y al igual que lo descrito para el nanocompósito de PEI/GO-g-PMMI, las bandas de absorción de PEI/GO-g-PMMI/BTN corresponden principalmente a las bandas asociadas a la PEI. Sin embargo, se observa una banda de absorción en  $990\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración del grupo Si-O-C proveniente de GO-g-PMMI/BTN.

Por último, los nanocompósitos PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO), al ser caracterizados mediante FTIR, presentaron las bandas de absorción que se muestran en la **Figura 72**.

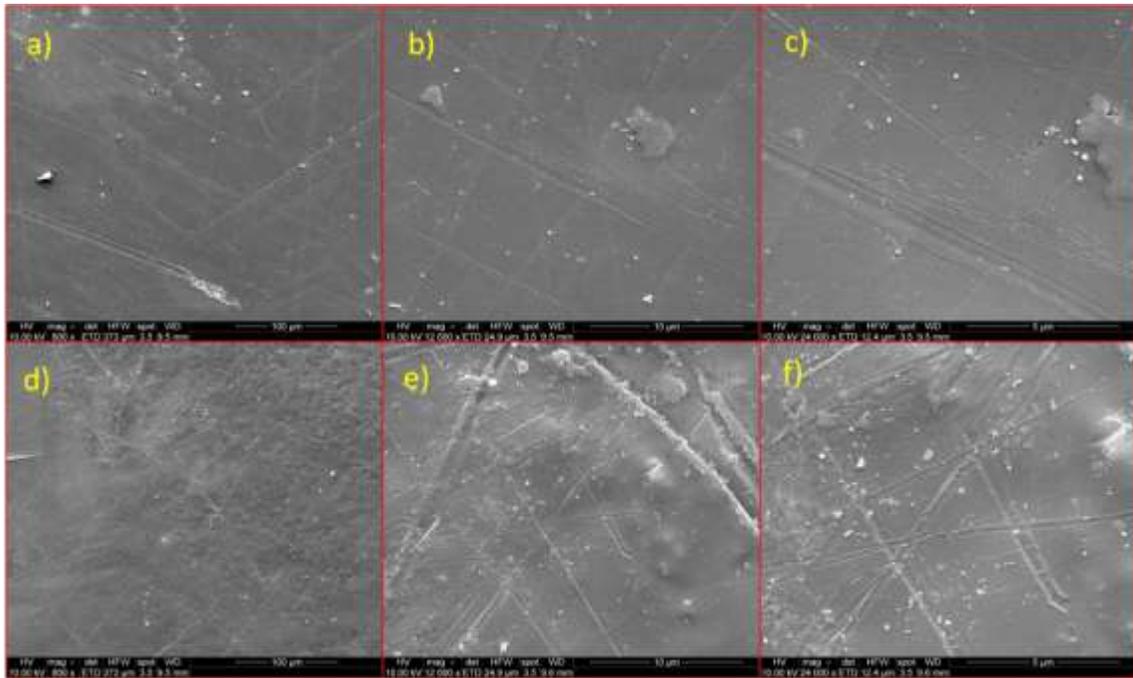


**Figura 72.** Espectros de FTIR para PEI, rGO, GO-g-PMMI/BTN y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO).

En forma similar a lo descrito para los nanocompósitos que utilizan GO-g-PMMI/BTN como material de relleno, los espectros de estos nuevos sistemas siguen presentando, en mayor proporción, las bandas de absorción correspondientes a la matriz polimérica, junto con una banda en 992 cm<sup>-1</sup> atribuible a la vibración del grupo Si-O-C proveniente de GO-g-PMMI/BTN.

### 6.1.2.2. Caracterización mediante SEM

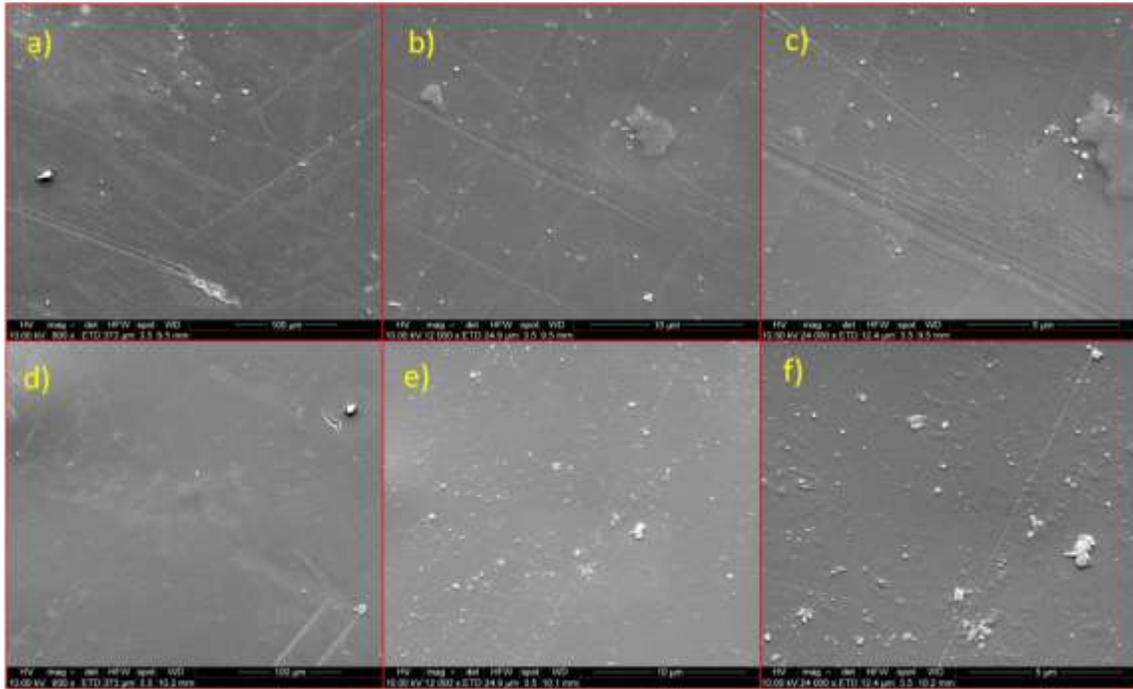
La morfología del nanocompuesto PEI/rGO fue estudiada empleando SEM y las imágenes obtenidas se muestran en la **Figura 73**.



**Figura 73.** Imágenes SEM de PEI en ampliaciones de 800 X (a), 12000 X (b) y 24000 X (c) y de PEI/rGO en ampliaciones de 800 X (d), 12000 X (e) y 24000 X (f).

En la **Figura 73a-c** se puede observar una superficie irregular, luego al incorporar 10% de rGO como material de relleno en la matriz polimérica, la morfología cambiar (**Figura 73d-f**) siendo más irregular. Estas irregularidades se deben a la presencia de rGO disperso en la matriz polimérica.

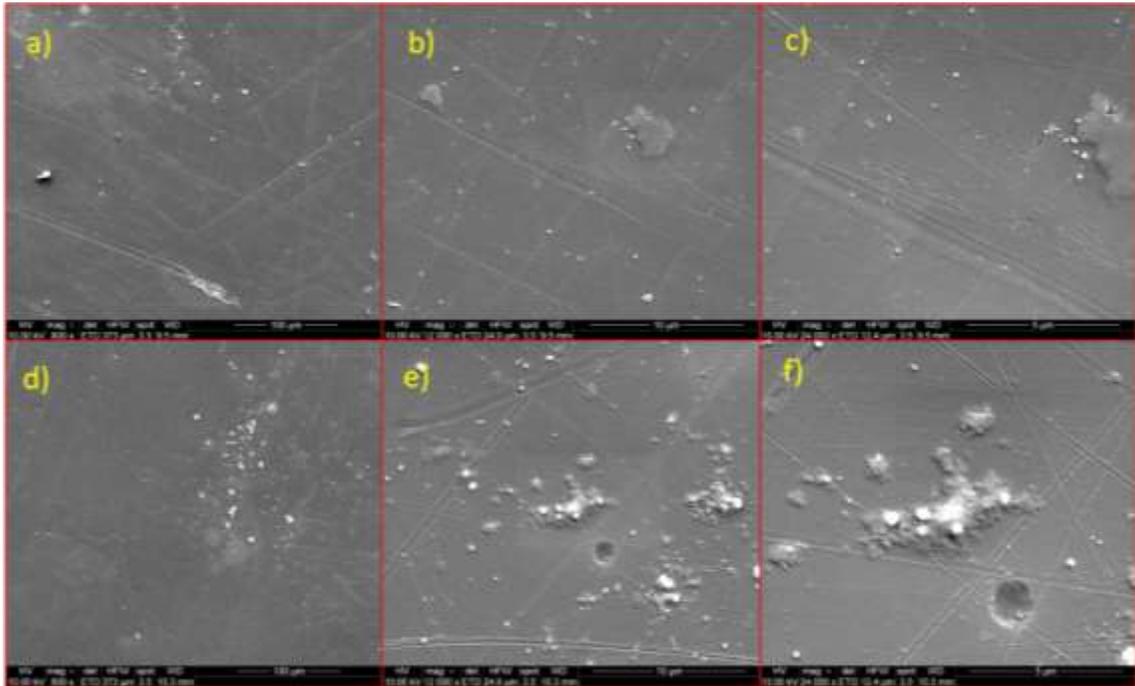
Por otro lado, los nanocompuestos PEI/GO presentaron la morfología que se muestran en la **Figura 74**.



**Figura 74.** Imágenes SEM de PEI en ampliaciones de 800 X (a), 12000 X (b) y 24000 X (c) y de PEI/GO en ampliaciones de 800 X (d), 12000 X (e) y 24000 X (f).

La **Figura 74a-c** muestra la morfología de la PEI a distintas magnificaciones lo cual ya fue discutido. Al igual que lo observado al incorporar rGO, los nanocompuestos ahora caracterizados (PEI/GO) muestran una superficie irregular (**Figura 74d-f**). Las irregularidades observadas se deben al GO que se encuentra disperso en la matriz polimérica.

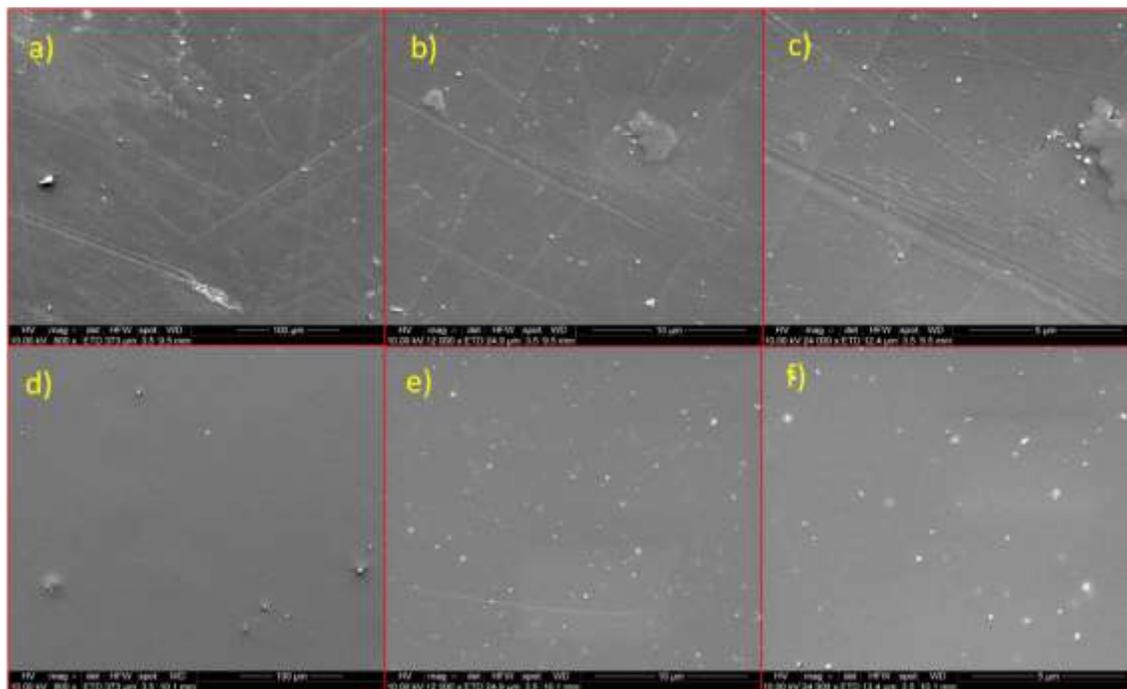
Para los nanocompuestos PEI/GO-g-PMMI se obtuvieron las imágenes de SEM que se muestran en la **Figura 75**.



**Figura 75.** Imágenes SEM de PEI en ampliaciones de 800 X (a), 12000 X (b) y 24000 X (c) y de PEI/GO-g-PMMI en ampliaciones de 800 X (d), 12000 X (e) y 24000 X (f).

En la **Figura 75a-c** se muestran las imágenes para la PEI, las cuales se comparan con la obtenidas para los nanocompuestos de igual base polimérica con incorporación de 10% p/p de GO-g-PMMI (**Figura 75d-f**). Se aprecia la misma diferencia morfológica comentada para los sistemas anteriores, vale decir, PEI se presenta como una superficie con pocas irregularidades, mientras que la del nanocompuesto es notablemente irregular, resaltando la incorporación del material de relleno (GO-g-PMMI). De igual forma, se observa que no existen diferencias morfológicas significativas al comparar las imágenes de los tres nanocompuestos caracterizados, es decir, se mantiene una superficie irregular, tal como se comentó para el uso de rGO y GO como material de relleno.

Para los nanocompuestos PEI/GO-g-PMMI/BTN se obtuvieron las imágenes de SEM que se muestran en la **Figura 76**.

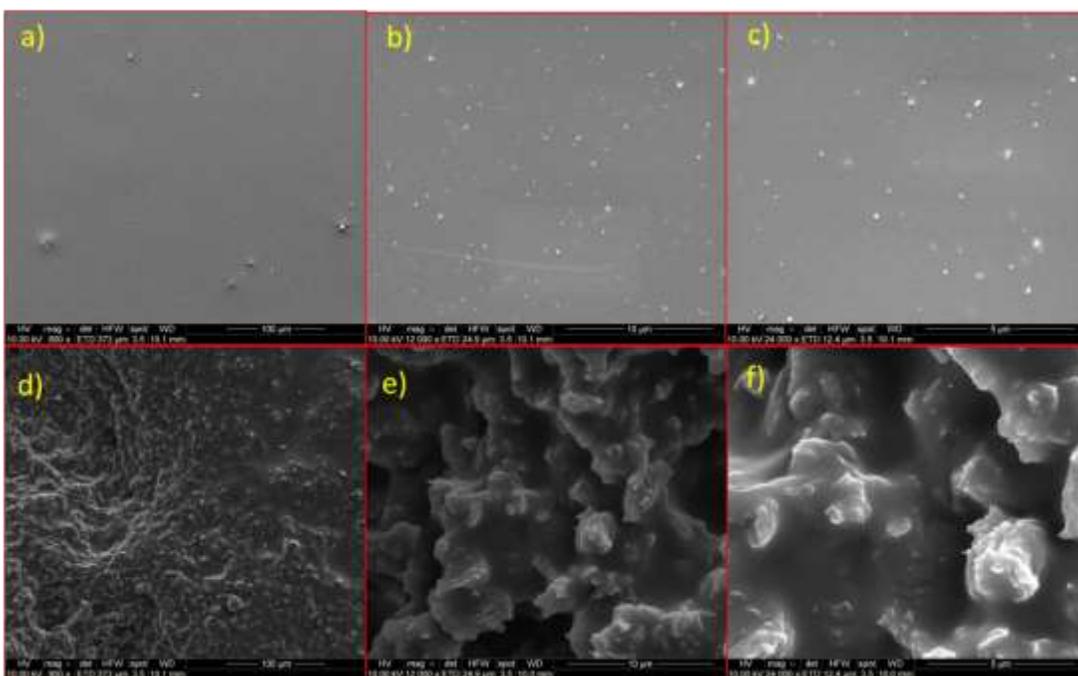


**Figura 76.** Imágenes SEM de PEI en amplificaciones de 800 X (a), 12000 X (b) y 24000 X (c) y de PEI/GO-g-PMMI/BTN en amplificaciones de 800 X (d), 12000 X (e) y 24000 X (f).

En la **Figura 76a-c** se muestran las imágenes para PEI y en la **Figura 76d-f** las obtenidas para el nanocompósito PEI/GO-g-PMMI/BTN. Tal como como se observó en los nanocompósitos anteriores, existen diferencias notables en la morfología presentada para PEI y la mostrada por el nanocompósito. La presencia de GO-g-PMMI/BTN, como material de relleno, genera una morfología con pocas irregularidades, de hecho, es una morfología menos irregular que la presentada por la matriz polimérica sin relleno, esta notable diferencia está asociada a la presencia de las BTN en la matriz polimérica como parte del material de relleno. Esta morfología es diferenciable a la presentada por los nanocompósitos rellenos

con rGO y GO. Esto se puede deber a la forma que como queda dispersado el material de relleno en la matriz polimérica según la naturaleza de este, siendo menos a fin a la matriz polimérica el rGO y más a fin al GO-g-PMMI/BTN.

Finalmente, el nanocompósito PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) también fue caracterizado empleando SEM, y las imágenes obtenidas se muestran en la **Figura 77**.



**Figura 77.** Imágenes SEM de PEI/GO-g-PMMI/BTN en ampliaciones de 800 X (a), 12000 X (b) y 24000 X (c) y de PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) en ampliaciones de 800 X (d), 12000 X (e) y 24000 X (f).

La **Figura 77a-c** muestra las imágenes SEM para el nanocompósito PEI/GO-g-PMMI/BTN comentado anteriormente, mientras que la **Figura 77d-f** presenta las imágenes obtenidas para el nanocompósito de PEI rellenos con la mezcla de GO-g-PMMI/BTN y rGO, al 10% p/p cada uno. Al comparar las fotografías a igual ampliación, se puede comprobar que las muestras presentaron variaciones

significativas en su morfología. La superficie con menos relieve de los nanocompósitos que contienen GO-g-PMMI/BTN cambia al incorporar GO a la mezcla del material de relleno, presentando una estructura rugosa con alto relieve. Esta nueva morfología, producto de la incorporación del relleno, al ser más rugosa. Estas diferencias en cuanto a la morfología de los nanocompósitos rellenos con GO-g-PMI/BTN vs (GO-g-PMMI/BTN + rGO) pudiera estar relacionada con la capacidad de transporte de carga eléctrica en la matriz polimérica en presencia o ausencia de rGO.

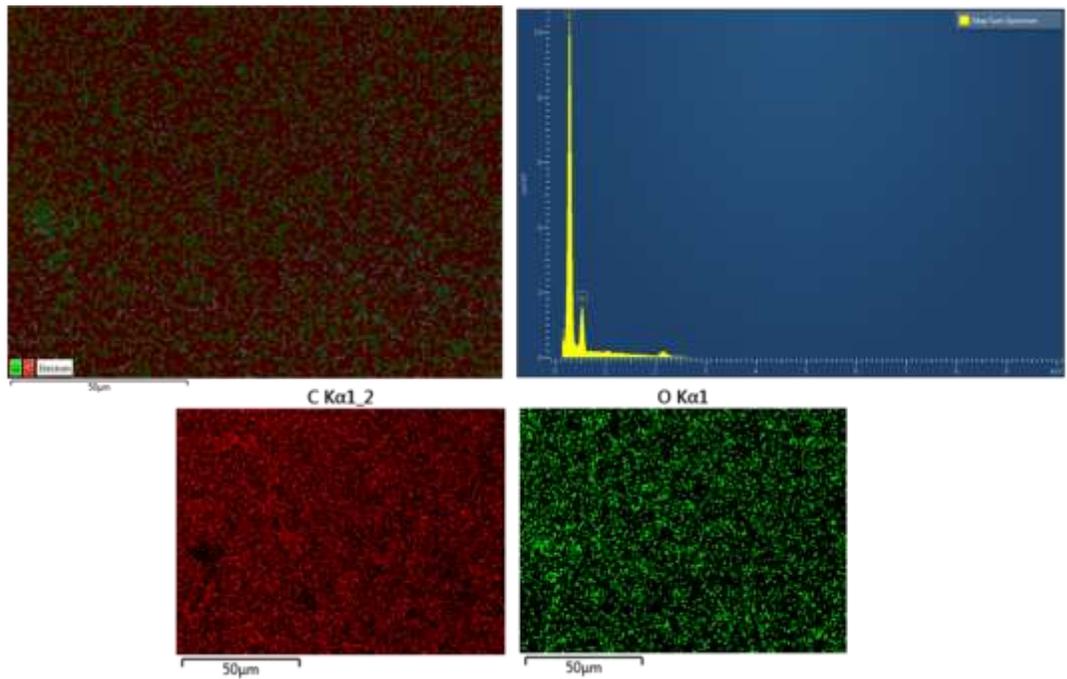
#### 6.1.2.3. Caracterización empleando Mapping-EDS

El *Mapping*-EDS es uno de los métodos de análisis elemental que utiliza rayos X característicos generados por un haz de electrones. El método visualiza la distribución de los elementos constituyentes en la muestra mostrando en dos dimensiones las intensidades de rayos X características asociadas a la concentración de los elementos.

En esta técnica, se emplea rayos X de dispersión de energía (EDS), un haz de electrones se escanea bidimensionalmente sobre un área de muestra, y los espectros de rayos X característicos generados por el haz de electrones se adquieren píxel por píxel. A partir de esos espectros, las intensidades de rayos X o las concentraciones calculadas de los elementos objetivo se muestran píxel por píxel para adquirir un mapa elemental.<sup>65</sup> Esta técnica fue empleada para estudiar cuantitativamente la distribución de átomos en muestras de PEI y del material de relleno en los nanocompósitos que emplean GO-g-PMMI, GO-g-PMMI/BTN, la mezcla de GO-g-PMMI/BTN + rGO, agregando finalmente el nanocompósito PEI/rGO.

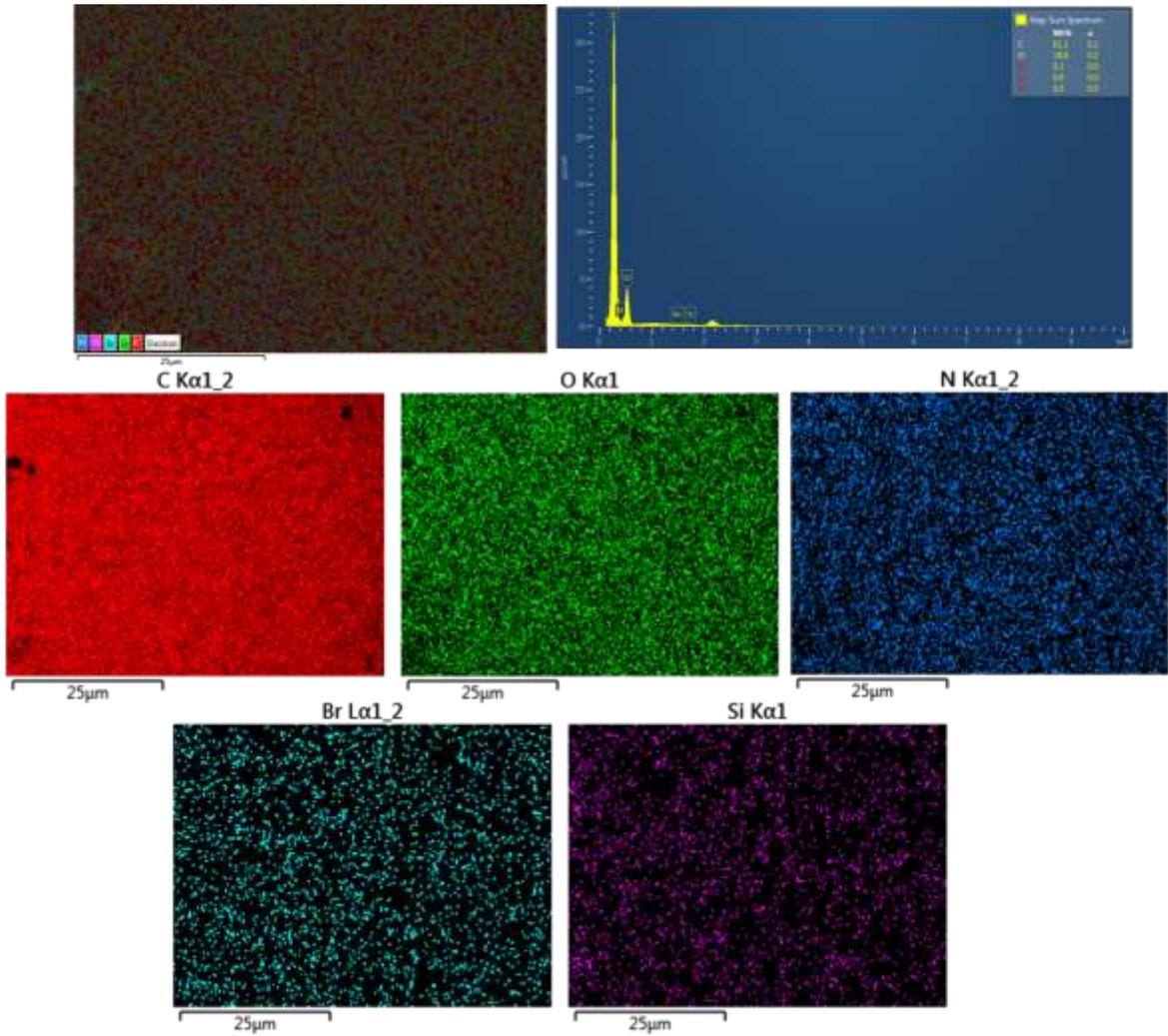
En la **Figura 78** se muestra los resultados de *Mapping* obtenidos para la muestra de PEI. Como se puede observar, la composición elemental de esta muestra está

constituida por átomos de carbono y oxígeno correspondientes a los grupos funcionales presentes en mayor proporción.



**Figura 78.** Mapping-EDS: composición elemental de una muestra de PEI a 50 $\mu$ m.

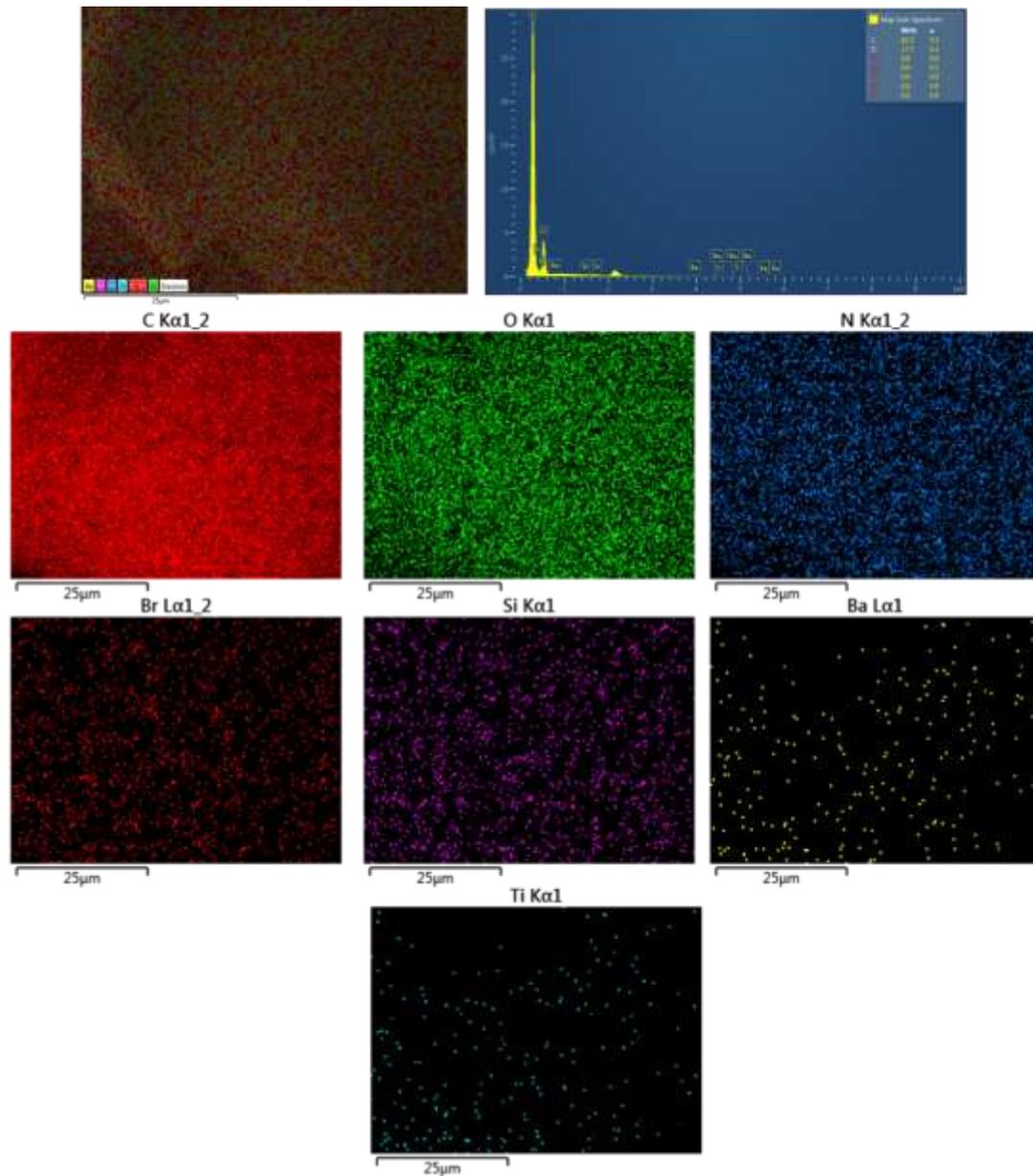
En el caso de PEI/GO-g-PMMI, se evidencia la presencia de átomos de bromo, nitrógeno y silicio adicionales a los átomos de carbono y oxígeno (**Figura 79**). De igual forma, se aprecia una distribución uniforme de todos estos átomos en la superficie de la muestra estudiada. Esta uniformidad en la distribución se puede atribuir a una interacción efectiva entre la matriz polimérica y el material de relleno favorecido principalmente por la interacción de los grupos funcionales afines presentes tanto en la matriz polimérica como en el material de relleno.



**Figura 79.** *Mapping*-EDS: composición elemental de una muestra de nanocompuestos PEI/GO-g-PMMI a 25μm.

Para los nanocompuestos de PEI/GO-g-PMMI/BTN se evidenció la presencia de los átomos de titanio y bario adicional a la presencia de los átomos antes encontrados. La **Figura 80** muestra una distribución uniforme de estos átomos sobre la superficie de la muestra estudiada. La distribución del material de relleno

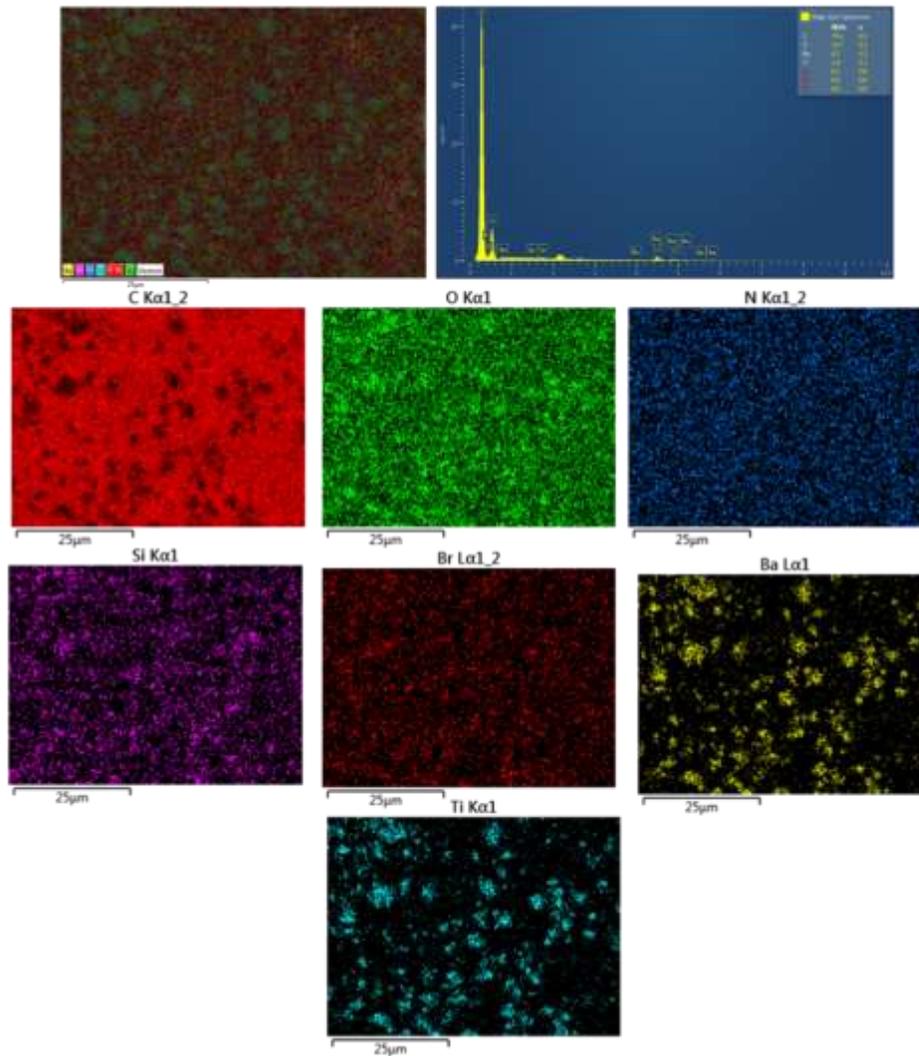
sobre la matriz polimérica sigue siendo evidencia de una gran afinidad entre los grupos funcionales que forman parte del polímero y los del material de relleno.



**Figura 80.** Mapping-EDS: composición elemental de una muestra de nanocompuestos PEI/GO-g-PMMI/BTN a 25µm.

También se observó que los átomos de bario y titanio se encuentran distribuidos en la matriz polimérica en menor proporción con respecto a los otros átomos detectados. La presencia de estos dos átomos confirma la adición de las nanopartículas BTN modificadas como parte del material de relleno de los nanocompuestos<sup>73</sup>.

Como era de esperar, al emplear la mezcla de GO-g-PMMI/BTN + rGO como material de relleno en los nanocompuestos de PEI, se detectaron los mismos átomos registrados para el nanocompuesto sin rGO. Sin embargo, la distribución uniforme antes encontrada, ahora cambia a una que presenta aglomeraciones en la distribución del material de relleno, lo que se evidencia en la **Figura 81**.

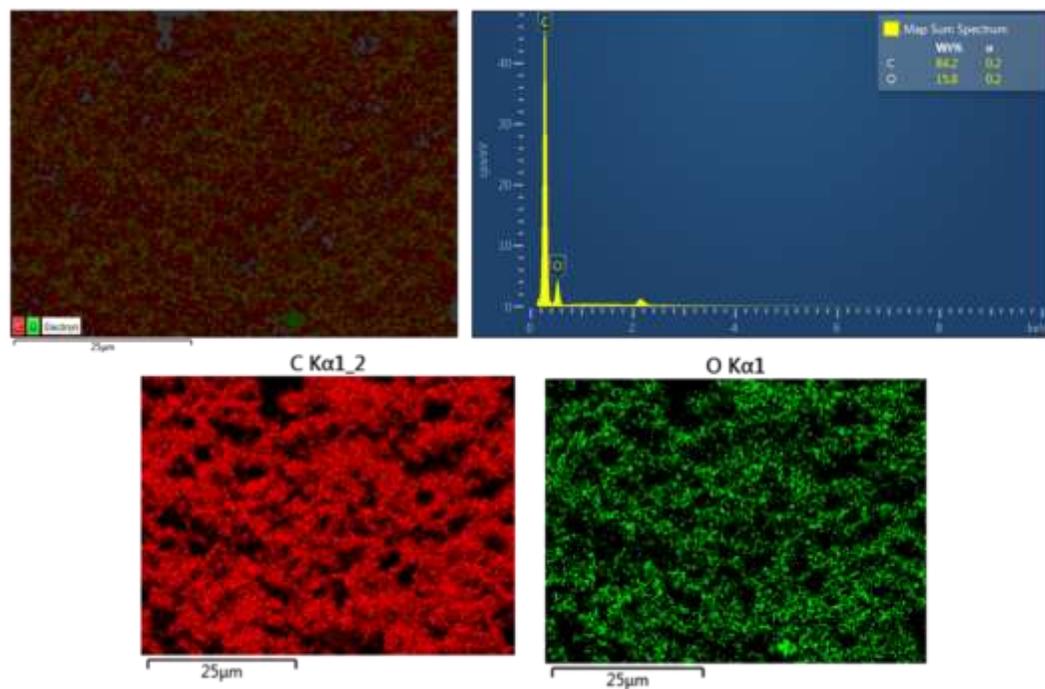


**Figura 81.** *Mapping-EDS*: composición elemental de una muestra de nanocompuestos PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) a 25µm.

La formación de estas pequeñas aglomeraciones puede ser atribuida a la baja afinidad entre el rGO y la matriz polimérica, ya que, al tratarse de un material térmicamente reducido, presenta pocos grupos oxigenados que le permitan una interacción efectiva con el polímero. Por otro lado, se evidencia una gran afinidad entre el rGO y el fragmento correspondiente a las BTN modificadas, ya que se observó átomos de titanio y bario distribuidos en las zonas que presentaron

aglomeración del material de relleno. Esta distribución no fue observada en las muestras de nanocompósito de PEI que sólo contenían GO-g-PMMI/BTN como material de relleno (**Figura 80**).

Para confirmar que la formación de estos aglomerados estuviera asociada a la presencia del rGO, se analizó mediante *Mapping-EDS* una muestra de nanocompósito PEI/rGO. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 82**.



**Figura 82.** *Mapping-EDS*: composición elemental de una muestra de nanocompósitos PEI/rGO a 25µm.

Como se puede observar, los nanocompósitos PEI/rGO presentaron pequeñas aglomeraciones del material de relleno, lo que confirma que, para el caso de los nanocompósitos de PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO), el rGO es el responsable de la formación de los aglomerados en la distribución del material de relleno dentro de la matriz polimérica.

## **6.2. Determinación de la conductividad eléctrica, umbral de percolación y espectroscopía dieléctrica de banda ancha para los nanocompuestos**

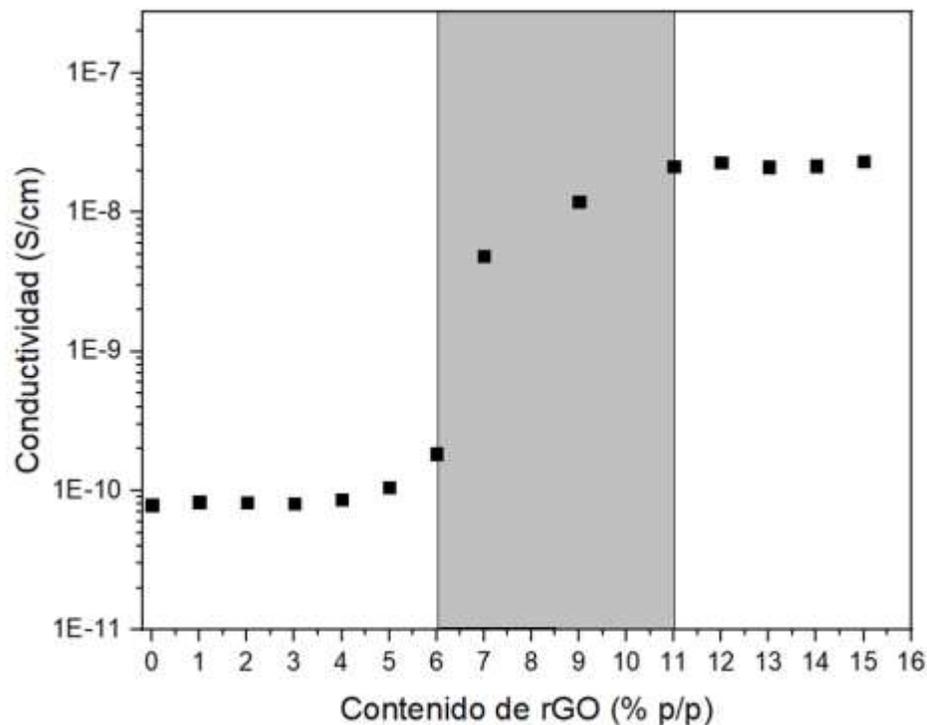
Los nanocompuestos de PEI rellenos con diferentes materiales grafénicos se caracterizaron mediante la determinación de sus conductividades eléctricas y el umbral de percolación como también mediante espectroscopía dieléctrica de banda ancha (BDS).

### **6.2.1. Conductividad eléctrica y umbral de percolación**

La conductividad eléctrica es la capacidad de un material para conducir (transmitir) una corriente eléctrica y suele ser expresado en Siemens por unidades de longitud (S/cm). Muestras conductoras pueden ser estudiadas empleando la teoría de percolación que permite determinar el rango del contenido de relleno, donde el material compuesto se vuelve eléctricamente conductor, es decir, alcanza el umbral de percolación.

Para determinar la conductividad eléctrica de los nanocompuestos y determinar su umbral de percolación, se procedió a preparar nanocompuestos de PEI con diferentes contenidos de los materiales de relleno.

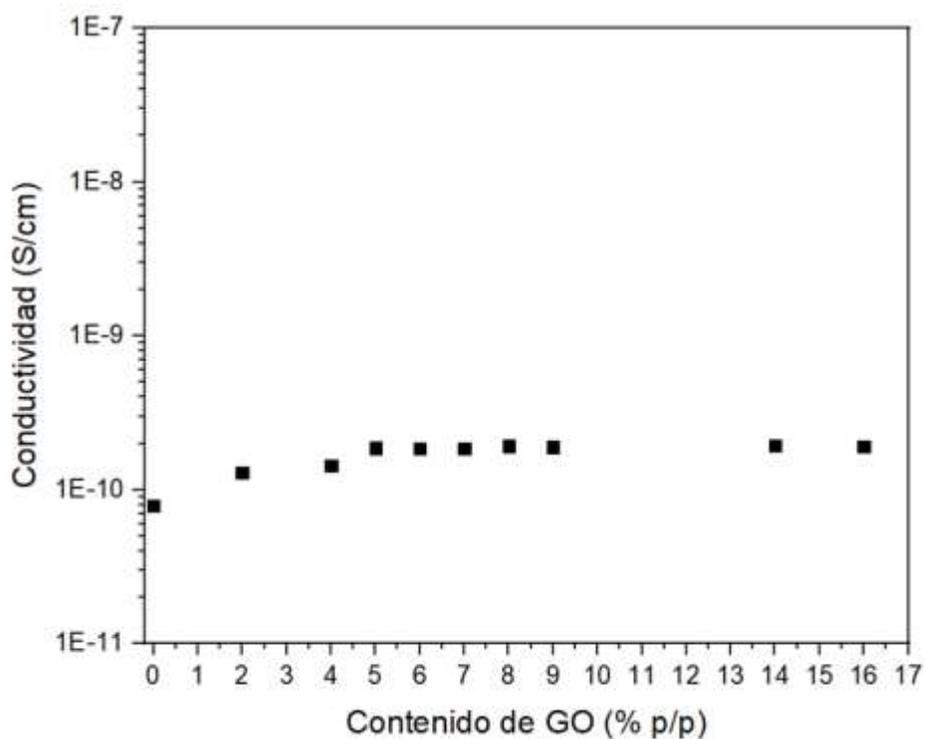
Para el uso de rGO como material de relleno, se prepararon nanocompuestos con concentraciones en el rango de 1% p/p a 15% p/p. Al medir la conductividad eléctrica de los PEI/rGO preparados, se obtuvieron los resultados que se muestran en la **Figura 83**, donde se incorpora también el registro de la matriz polimérica sola.



**Figura 83.** Conductividad eléctrica de los nanocompuestos PEI/rGO.

Se observa que los nanocompuestos con bajo contenido de rGO (< 4% p/p) no presentaron variaciones significativas en su conductividad, con un valor similar al registrado para la PEI. A partir de un contenido de 6% p/p hasta 11% p/p de rGO, se observa un aumento en la conductividad del material. Bajo estas condiciones el nanocompuesto alcanzó el umbral de percolación, transformándose de un material aislante a uno en el rango de semiconductor. Esto se debe a la presencia de rGO como material de relleno, el cual, al tener un sistema  $\pi$  conjugado con átomos de carbono de hibridación  $sp^2$ , permite el movimiento de carga a lo largo de la matriz polimérica incrementando la conductividad del nanocompuesto. El valor de la conductividad eléctrica de la matriz polimérica es ca.  $1 \times 10^{-11}$  S/cm y luego, el nanocompuesto alcanza una máxima conductividad en el orden de  $1 \times 10^{-8}$  S/cm, es decir, se logró un aumento de la conductividad en 3 órdenes de magnitud.

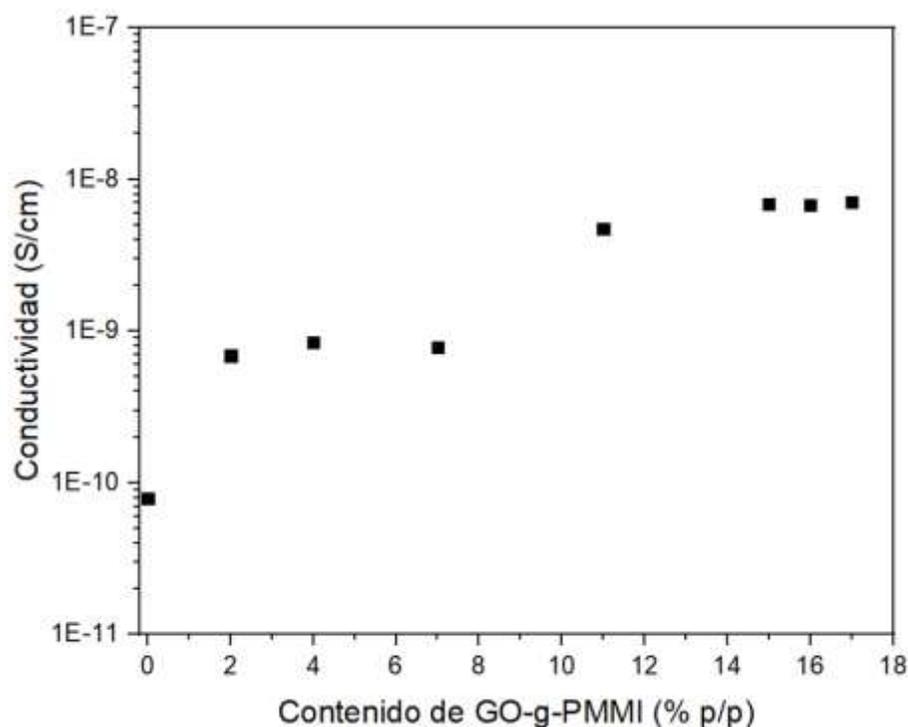
Seguidamente, se prepararon nanocompuestos de PEI/GO en concentraciones similares a las antes señaladas, A cada muestra se le midió la resistividad y se calculó el inverso de la misma para obtener la conductividad. Los resultados se muestran en la **Figura 84**.



**Figura 84.** Conductividad eléctrica de los nanocompuestos PEI/GO.

A medida que se incrementó el contenido de GO en la matriz polimérica, la conductividad aumentó levemente en el rango de 4% p/p a 6% p/p del relleno. Sin embargo, este ligero aumento de la conductividad no permite determinar gráficamente el umbral de percolación. Esta baja conductividad se debe a la pérdida parcial de la estructura conjugada del GO por la presencia de grupos funcionales oxigenados en su superficie, lo que lo lleva a presentar conductividades en el orden de  $1 \times 10^{-10}$  S/cm, que corresponde a un aumento de un orden de magnitud con respecto a la PEI.

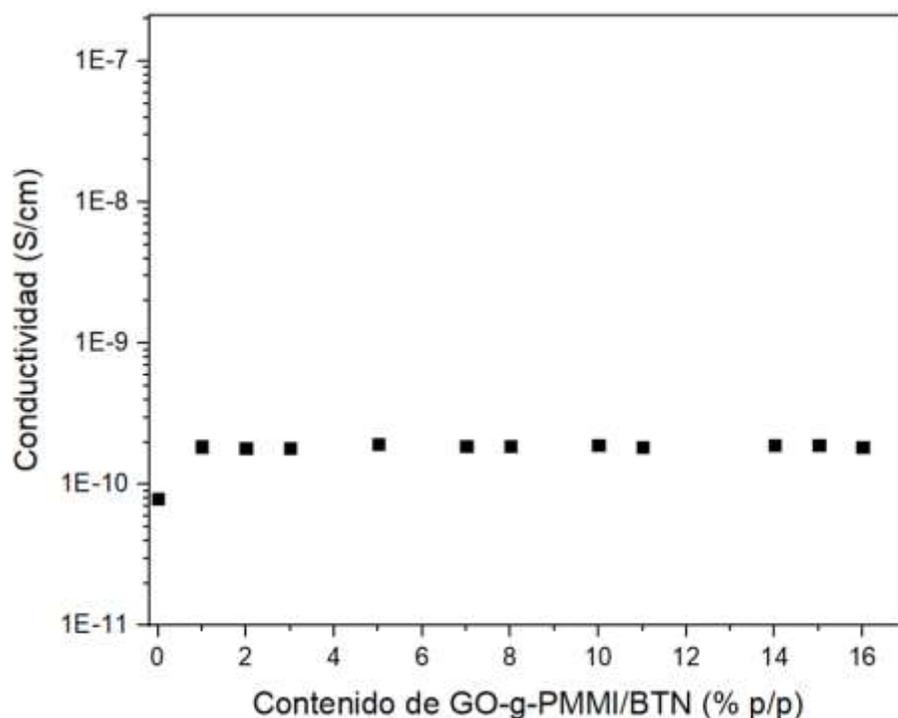
Los nanocompuestos relleno con GO-g-PMMI (PEI/GO-g-PMMI) presentaron los valores de conductividad que se muestran en la **Figura 85**.



**Figura 85.** Conductividad eléctrica de los nanocompuestos PEI/GO-g-PMMI.

Con un 2% p/p de GO-g-PMMI, la conductividad eléctrica aumentó desde ca.  $1 \times 10^{-11}$  S/cm (PEI sola) a ca.  $1 \times 10^{-9}$  S/cm. Sin embargo, no fue posible determinar el umbral de percolación debido a que el cambio de conductividad no fue significativo al aumentar el contenido de relleno.

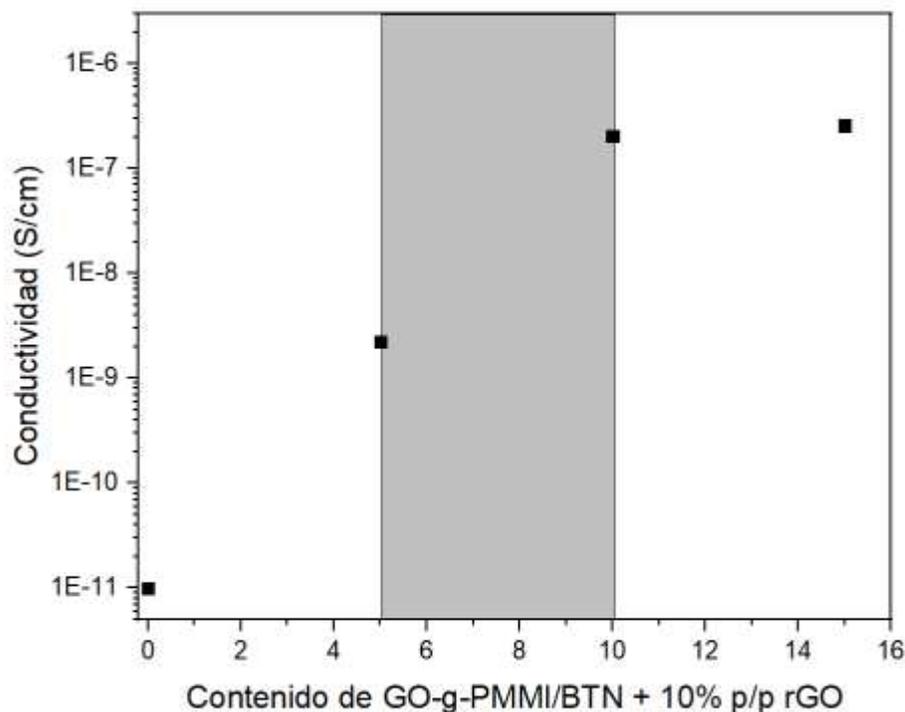
En el caso de los nanocompuesto PEI/GO-g-PMMI/BTN, no se observó cambios significativos en los valores de conductividad comparados con los de la matriz polimérica (**Figura 86**).



**Figura 86.** Conductividad eléctrica de los nanocompuestos PEI/GO-g-PMMI/BTN.

Tal como lo muestra la figura, la conductividad del nanocompuesto es levemente mayor a la de la PEI, sin mostrar variaciones respecto al contenido de GO-g-PMMI-BTN. Debido a esto, no se pudo determinar el umbral de percolación de este nanocompuesto. Es posible que la conductividad eléctrica de estos nanocompuestos pudiera estar siendo afectada por la presencia de las BTN las cuales al ser un material dieléctrico posiblemente no se esté favoreciendo el transporte de carga en el nanocompuesto.

Al incorporar una concentración fija de 10% de rGO en la composición de los nanocompuestos PEI/GO-g-PMMI/BTN antes preparados, se generó un aumento significativo de la conductividad. Estos resultados pueden ser observados en la **Figura 87**.



**Figura 87.** Conductividad eléctrica de los nanocompuestos PEI/GO-g-PMMI/BTN a diferentes contenidos de relleno, con adición fija de 10% p/p de rGO.

Partiendo de una conductividad ca.  $1 \times 10^{-11}$  S/cm (solo PEI) se observó que a medida que aumenta el contenido de GO-g-PMMI/BTN manteniendo una concentración fija de 10% de rGO, aumenta la conductividad del nanocompuesto. La variación de conductividad se obtuvo en el rango de 5% p/p a 10% p/p de GO-g-PMMI/BTN, alcanzando así el umbral de percolación. La conductividad máxima alcanzada se situó en el orden de  $1 \times 10^{-7}$  S/cm, un valor mayor a lo obtenido para el nanocompuesto preparado con 10 % p/p de rGO ( $1 \times 10^{-8}$  S/cm) y el nanocompuesto obtenido con 10% p/p de GO-g-PMMI/BTN ( $1 \times 10^{-10}$  S/cm).

La variación de conductividad puede ser atribuida a un efecto sinérgico de interacción entre los materiales de relleno. El híbrido de grafeno al contener BTN como parte de su estructura, tiende a presentar propiedades dieléctricas, se comporta como un material dieléctrico, que no favorece la conducción eléctrica.

porque un material dieléctrico al ser expuesto a un campo eléctrico puede formar dipolos eléctricos generando que las cargas eléctricas no fluyan como es de esperarse en un material conductor. Al incorporar un 10% p/p de rGO a la matriz polimérica, se genera una red de conducción por parte del rGO que favorece la conducción en el nanocompósito como un todo. Probablemente, este efecto es favorecido por un efecto de interacción entre el rGO y el fragmento de las BTN presente en el material híbrido GO-g-PMMI/BTN como se evidenció en los análisis de *Mapping-EDS* incrementando la conducción eléctrica del nanocompósito resultante.

Los valores de conductividad eléctrica obtenidos para los nanocompósitos con diferentes materiales de relleno se resumen en la **Tabla 12**.

**Tabla 12.** Conductividad eléctrica registrada para PEI y nanocompósitos de ésta con incorporación de 10% p/p de diferentes materiales de relleno.

<b>Muestra</b>	<b>Relleno</b>	<b>Conductividad eléctrica (S/cm)</b>
PEI	Sin relleno	$1 \times 10^{-11}$
PEI/rGO	rGO	$1 \times 10^{-8}$
PEI/GO	GO	$1 \times 10^{-10}$
PEI/GO-g-PMMI	GO-g-PMMI	$1 \times 10^{-9}$
PEI/GO-g-PMMI/BTN	GO-g-PMMI/BTN	$1 \times 10^{-10}$
PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO)*	GO-g-PMMI/BTN y rGO	$1 \times 10^{-7}$

\* Muestra con incorporación de 10% de rGO.

La información resumida en la **Tabla 12** muestra que los nanocompósito de PEI con mayor conductividad eléctrica corresponde a los rellenos con 10% p/p de GO-g-PMMI/BTN + 10% p/p rGO, con un valor de conductividad eléctrica ca.  $1 \times 10^{-7}$  S/cm, seguido de los nanocompósitos PEI/rGO y PEI/GO-g-PMMI, con valores de conductividad eléctrica de  $1 \times 10^{-8}$  S/cm y  $1 \times 10^{-9}$  S/cm, respectivamente. El nanocompósito PEI/GO-g-PMMI/BTN no presentó mejoras en su conductividad eléctrica al variar la concentración del material de relleno, el mismo se mantuvo en el orden de  $1 \times 10^{-10}$  S/cm, cercano a la conductividad de la matriz polimérica (PEI).

Con estos resultados se puede concluir que la incorporación del material híbrido GO-g-PMMI/BTN, como material de relleno, no genera un incremento de la conductividad eléctrica con respecto a la matriz polimérica sin relleno. Sin embargo, al incorporar rGO como parte del material de relleno en los nanocompósitos de GO-g-PMMI/BTN se genera una interacción favorable entre estos dos materiales de relleno que originan un incremento de la conductividad eléctrica incluso mayor a la conductividad eléctrica presentada por el nanocompósito que solo contenía rGO.

### **6.2.2. Caracterización de los nanocompósitos mediante BDS**

La espectroscopía dieléctrica de banda ancha es una técnica empleada para caracterizar la distribución y la influencia de los principales componentes polares dipolos eléctricos dentro de las moléculas que están presentes en una muestra.<sup>74</sup> Esta técnica es una herramienta experimental versátil para estudiar la dinámica de los sistemas poliméricos en el rango de frecuencia de  $10^3$  Hz a  $10^9$  Hz<sup>75</sup>, que permite la determinación de la parte real de la conductividad eléctrica ( $\sigma'$ ), la permitividad dieléctrica ( $\epsilon'$ ) y la pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ). Es importante destacar que

la conductividad eléctrica en los materiales está relacionada con el movimiento ordenado de partículas cargadas unidas bajo la influencia de un campo eléctrico. La conductividad eléctrica es dependiente de la frecuencia, y esta dependencia generalmente obedece la ley de potencia de Jonscher.<sup>76</sup>

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n$$

Donde:

$\sigma(\omega)$ : conductividad total.

$\sigma_{dc}$ : corriente directa de la conductividad de la muestra.

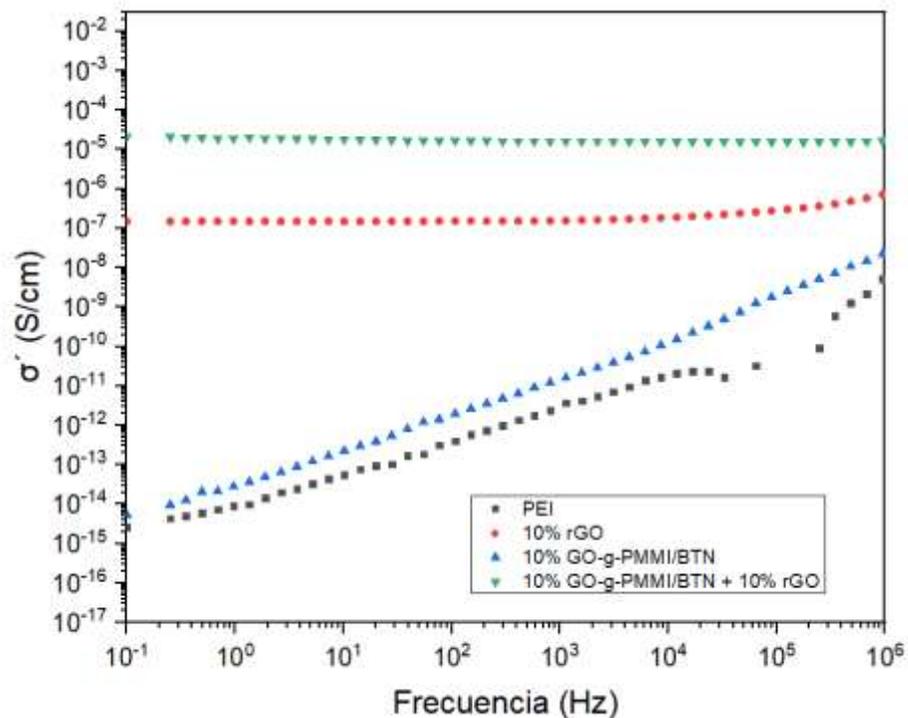
$A\omega^n$ : Componente dispersivo puro de la corriente alterna de la conductividad. Teniendo una característica de ley de potencia en términos de frecuencia angular ( $\omega$ ) y exponente  $n$  ( $0 \leq n \leq 1$ ) que representa el grado de interacción entre los iones móviles y las redes que los rodean.

A: Constante que determina la fuerza de la polarizabilidad.

Las zonas de baja frecuencia corresponden a  $\sigma_{dc}$  y las de alta frecuencia a  $A\omega^n$ .

En base a esto, se caracterizaron los nanocompositos de PEI rellenos con rGO, GO-g-PMMI/BTN y con la mezcla (GO-g-PMMI/BTN + rGO). Los resultados obtenidos para la parte real de la conductividad eléctrica compleja de PEI y de los diferentes nanocompósitos se muestran en la **Figura 88**. Se observa que la conductividad eléctrica de PEI aumentó drásticamente al agregar 10% (p/p) de la mezcla (GO-g-PMMI/BTN + 10% (p/p) rGO) ( $\sigma' = 1 \times 10^{-5}$  S/cm, registrado a  $10^{-1}$  Hz) seguido del nanocompósito de PEI relleno con 10% (p/p) de rGO ( $\sigma' = 1 \times 10^{-7}$  S/cm, registrado a  $10^{-1}$  Hz). En ambos casos, el comportamiento de la conductividad fue independiente de la frecuencia. Esto indica que el transporte de carga se ve favorecido por la presencia de estos materiales grafénicos.<sup>77</sup> Caso

contrario es el mostrado por el nanocompuesto relleno con GO-g-PMMI/BTN, que presentó una conductividad eléctrica cercana a la de la matriz polimérica ( $\sigma' = 1 \times 10^{-15}$  S/cm, registrada a  $10^{-1}$  Hz) y el comportamiento de su conductividad aumentó con el incremento de la frecuencia ( $\sigma' = 1 \times 10^{-8}$  S/cm, registrado a  $10^6$  Hz). Con este resultado, se presume que el material de relleno GO-g-PMMI/BTN, al contener nanopartículas de BTN que son dieléctricas, inhibe el transporte de carga en la matriz polimérica haciendo que el material de relleno aporte poca conducción al nanocompuesto.

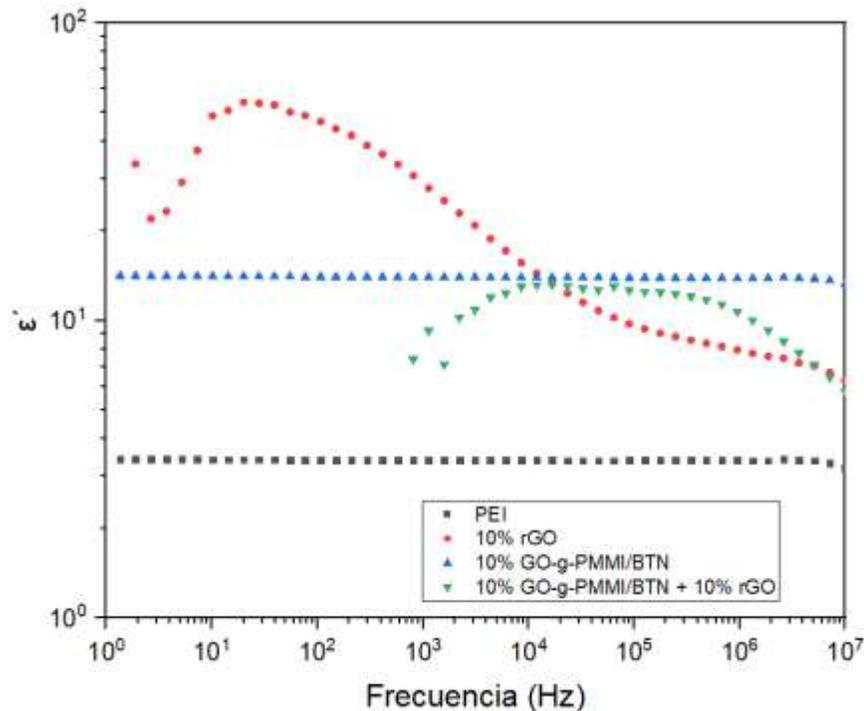


**Figura 88.** Conductividad eléctrica de PEI y tres nanocompuestos grafénicos en función de la frecuencia.

En la **Figura 88** se puede observar que las muestras de PEI y el nanocompuesto relleno con GO-g-PMMI/BTN presentan variaciones de la conductividad a bajas frecuencias en la zona gobernada por  $\sigma_{dc}$ . Luego, a altas frecuencias, se sigue observando un incremento de la conductividad. Esta zona está gobernada por el

factor  $A\omega^n$ . Según Jonscher, el origen de la dependencia de la conductividad con la frecuencia puede deberse a un fenómeno de relajación de la carga iónica que surge del movimiento de los portadores de carga.<sup>76</sup> Esta dependencia no es observada en las muestras de nanocompuestos rellenas con rGO y con la mezcla (GO-g-PMMI/BTN + rGO). En ambos casos, el factor en común es la presencia de rGO haciendo que la conductividad de estos nanocompuestos sea independiente de la frecuencia.

La permitividad dieléctrica, también conocida como constante dieléctrica relativa, corresponde a la parte real de la permitividad dieléctrica compleja ( $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ )<sup>78</sup> en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Este parámetro fue evaluado para los nanocompuestos de PEI relleno con rGO, GO-g-PMMI/BTN y con la mezcla (GO-g-PMMI/BTN + rGO), variando la frecuencia de análisis entre  $10^{-1}$  y  $10^6$  Hz. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 89**, donde se observa que los nanocompuestos rellenos con 10% p/p de rGO y 10% p/p de (GO-g-PMMI/BTN + 10% p/p de rGO), mostraron una disminución en sus valores de  $\epsilon'$  con el aumento de la frecuencia. Esto es contrario a los nanocompuestos rellenos con 10% p/p de GO-g-PMMI/BTN, cuyo valor de  $\epsilon'$  se mantuvo constante pese a la variación de la frecuencia.

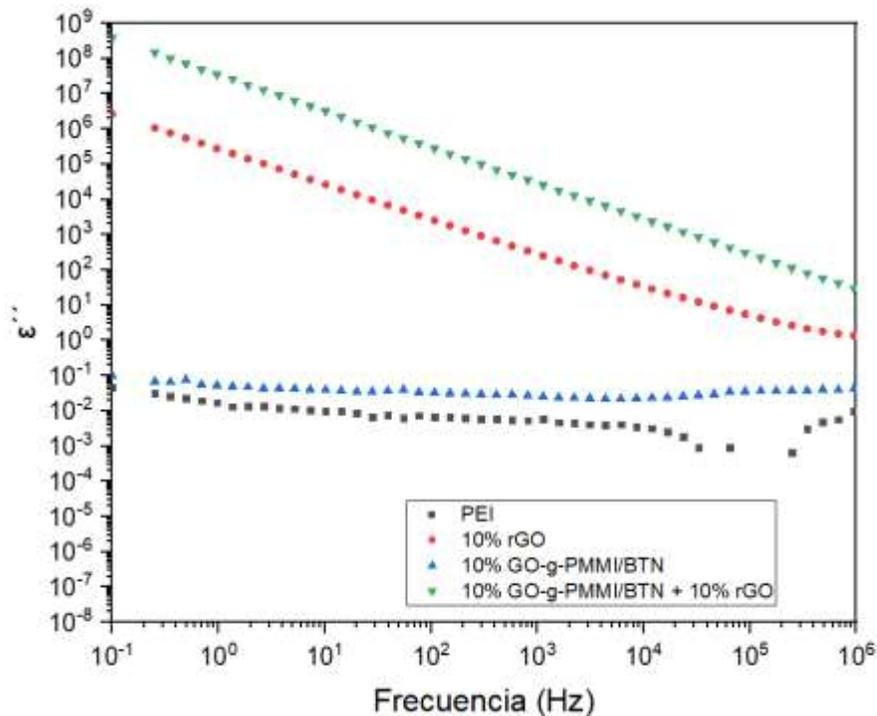


**Figura 89.** Permitividad dieléctrica de la PEI y de tres nanocompósitos grafénicos en función de la frecuencia.

Estos resultados sugieren que las muestras de PEI y nanocompuesto relleno con GO-g-PMMI/BTN facilitan procesos de relajación en el nanocompuesto, los cuales podrían relacionarse al transporte de carga eléctrica. La tendencia de disminución de la permitividad dieléctrica con el aumento de la frecuencia, es una propiedad característica de materiales dieléctricos polares. Esta característica no depende de la composición, ni de la estequiometría del material<sup>79</sup>.

Por otro lado, se obtuvieron resultados de la pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) para PEI, PEI/rGO, PEI/GO-g-PMMI/BTN, y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado en el rango entre  $10^{-1}$  y  $10^6$  Hz como se muestran en la **Figura 90**. Se aprecia una disminución gradual de la pérdida dieléctrica para PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO), con valores que van desde  $\epsilon'' = 3,818 \times 10^8$  (registrada a  $10^{-1}$  Hz) a  $\epsilon'' = 3,053 \times 10^1$  (registrada a  $10^6$  Hz), así como

para los nanocompuestos PEI/rGO (desde  $\epsilon'' = 2,666 \times 10^6$ , registrado a  $10^{-1}$  Hz hasta  $\epsilon'' = 1,35$  registrado a  $10^6$  Hz).



**Figura 90.** Pérdida dieléctrica de PEI y tres nanocompuestos grafénicos de PEI en función de la frecuencia.

La incorporación de 10% (p/p) de rGO al nanocompuesto que contenía GO-g-PMMI/BTN aumentó la pérdida dieléctrica del material (registrada a  $10^{-1}$  Hz), pasando de 0,097 a  $3,818 \times 10^8$ . Las muestras de PEI y PEI/GO-g-PMMI/BTN presentaron valores de pérdida dieléctrica independientes de la variación de la frecuencia. El aumento de la pérdida dieléctrica registrado para PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) puede estar relacionado con la interacción entre el rGO y el

material híbrido GO-g-PMMI/BTN, lo cual favorecería los procesos de relajación como el transporte de carga de la matriz polimérica.<sup>80</sup>

La disminución de la pérdida dieléctrica con el aumento de la frecuencia es explicado por la polarización de interfaz estandar tipo Maxwell-Wagner (MW)<sup>81</sup>. Los dipolos inducidos por el campo eléctrico, y que tienen lugar en la interfase, tienen una movilidad restringida.<sup>82</sup>

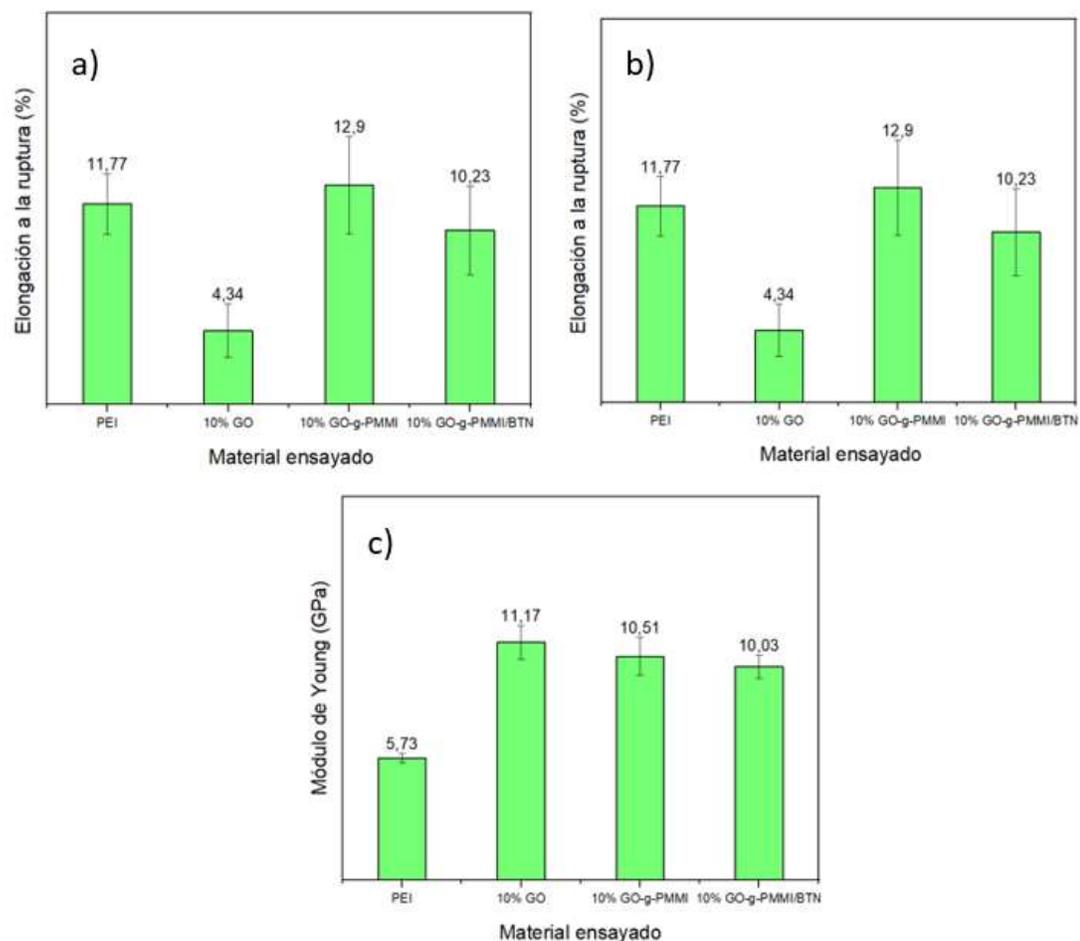
### **6.3. Determinación de propiedades mecánicas y rigidez dieléctrica de nanocompuestos**

Los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados por medio de ensayos de esfuerzo-deformación para determinar sus propiedades mecánicas. Además, se determinó la rigidez dieléctrica de algunos de los nanocompuestos de mayor interés para esta investigación. Los ensayos mecánicos son una herramienta útil para estudiar el comportamiento de los materiales sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. En especial, este tipo de ensayos permiten analizar la relación entre las fuerzas aplicadas y las deformaciones resultantes, así como los esfuerzos límite que pueden provocar un fallo de funcionamiento del material en estudio.

Empleando la norma ASTM D882-18 se determinó la velocidad de ensayo para la caracterización de los materiales preparados utilizando una máquina de ensayos universal.

### 6.3.1. Caracterización de nanocompuestos por ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación

Las muestras de nanocompuestos de PEI rellenos con GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN fueron caracterizadas por ensayos de esfuerzo-deformación. Los resultados obtenidos en cuando a esfuerzo a la tracción, porcentaje de elongación a la ruptura y módulo de Young se muestra en la **Figura 91**.



**Figura 91.** Gráficos de: esfuerzo a la tracción (a), elongación a la ruptura (b) y Módulo de Young (c) de PEI y nanocompuestos rellenos con GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN.

En la **Figura 91a** se muestra los resultados del esfuerzo a la tracción para las muestras de PEI y los nanocompuestos con 10% p/p de relleno de GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN. Como se puede observar en el gráfico, PEI/GO mostró el valor más bajo de esfuerzo a la tracción (0,27 GPa) comparado con el valor obtenido para la PEI (0,52 GPa). Esto se debe, probablemente, a que existe una baja interacción del material de relleno con la matriz polimérica, por lo que el nanocompuesto presenta baja resistencia a la rotura. Al usar GO-g-PMMI y GO-PMMI/BTN como relleno, la afinidad entre estos materiales y la matriz polimérica aumenta, por lo que los nanocompuestos presentan un valor de esfuerzo a la tracción cercano al mostrado por la PEI.

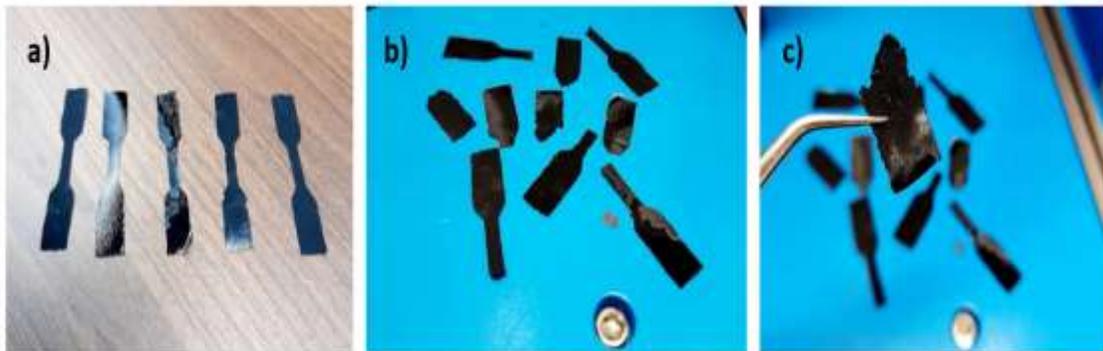
Estos resultados de esfuerzo a la tracción concuerdan con los resultados obtenidos para la elongación a la ruptura de la PEI y de los nanocompuestos de PEI rellenos con GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN. En este sentido, el nanocompuesto de PEI relleno con GO es la muestra que presentó el menor valor de elongación a la ruptura como se muestra en la **Figura 91b**.

En cuanto al módulo de Young, se pudo observar que los nanocompuestos presentaron un incremento de aproximadamente el doble de la magnitud mostrada por la PEI, alcanzando valores desde 10,03 GPa a 11,17 GPa (**Figura 91c**). Con estos resultados, se puede concluir que la incorporación de GO, GO-g-PMMI y GO-g-PMMI/BTN como material de relleno en la matriz polimérica PEI genera nanocompuestos con mayor rigidez.

Los nanocompuestos de PEI/rGO y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO), no pudieron ser caracterizados por ensayos mecánicos, ya que resultaron ser altamente frágiles, de tal modo que la máquina de ensayos universal no detectó la ruptura de los mismo. La fragilidad de estos nanocompuestos se debe a la presencia del rGO como material de relleno, el cual tiene poca afinidad con la matriz polimérica. Se sabe que el grado de dispersión del material de relleno en una matriz polimérica depende principalmente de la energía de interacción entre estos dos componentes. En este sentido, el rGO, al ser un material de baja polaridad

disminuye la energía de interacción con matrices poliméricas como la PEI haciendo que el material resultante sea frágil.<sup>83</sup> Las BTN contenidas en GO-g-PMMI/BTN, al ser combinados con el rGO como material de relleno disminuyeron las propiedades mecánicas<sup>84</sup> de los nanocompuestos de PEI. Esta poca afinidad del rGO con la matriz polimérica, también fue evidenciada por Mapping-EDS donde se observó la formación de pequeñas aglomeraciones en los nanocompuestos de PEI que contenían rGO como parte del material de relleno.

En la **Figura 92** y **Figura 93** se muestra la apariencia de las probetas que se intentaron analizar por ensayos mecánicos de estos dos nanocompuestos. Como se puede observar son de apariencia quebradizos.



**Figura 92.** Muestras de PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) para ensayos mecánicos: probetas cortadas (a), probetas analizadas por ensayos mecánicos (b), apariencia quebradiza de las probetas (c).



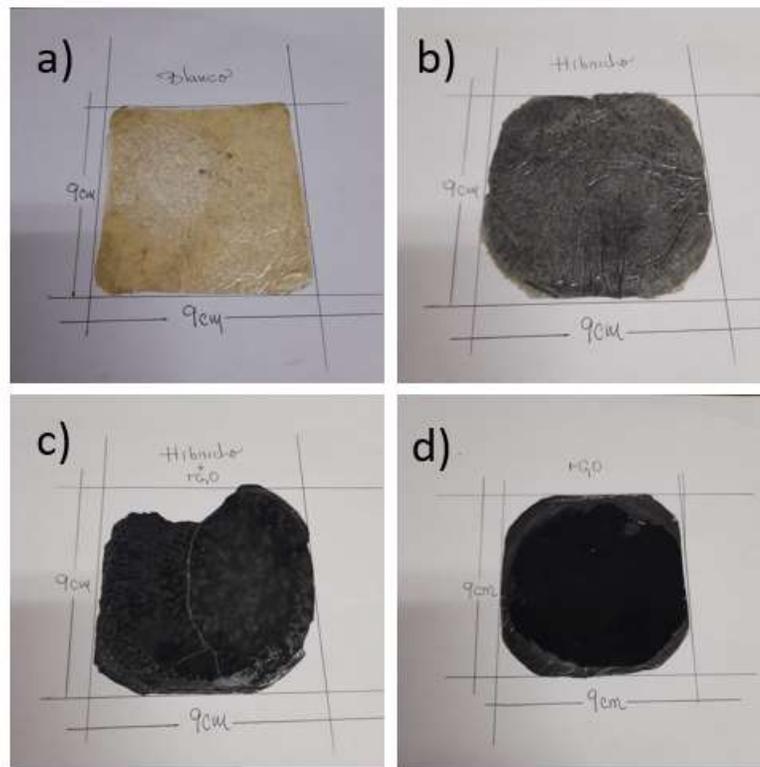
**Figura 93.** Muestras de PEI/rGO para ensayos mecánicos: probetas cortadas (a), probetas analizadas por ensayos mecánicos (b), apariencia quebradiza de las probetas (c).

### 6.3.2. Determinación de la rigidez dieléctrica de nanocompuestos

La rigidez dieléctrica o también llamada rigidez electrostática, es el voltaje que un material aislante puede soportar antes de que ocurra la ruptura. Por lo general, este parámetro depende del espesor del material, del método y las condiciones de la prueba.<sup>85</sup>

La rigidez dieléctrica se determinó en muestras de PEI y PEI/GO-g-PMMI/BTN, PEI/rGO y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) a una descarga eléctrica, según la norma ASTM D 149.

En la **Figura 94** se muestra la apariencia y dimensiones de las muestras analizadas.



**Figura 94.** Muestras de PEI (a), PEI/GO-g-PMMI/BTN (b), PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) (c) y rGO (d) empleadas en la caracterización por rigidez dieléctrica.

Los resultados obtenidos se listan en la **Tabla 13**.

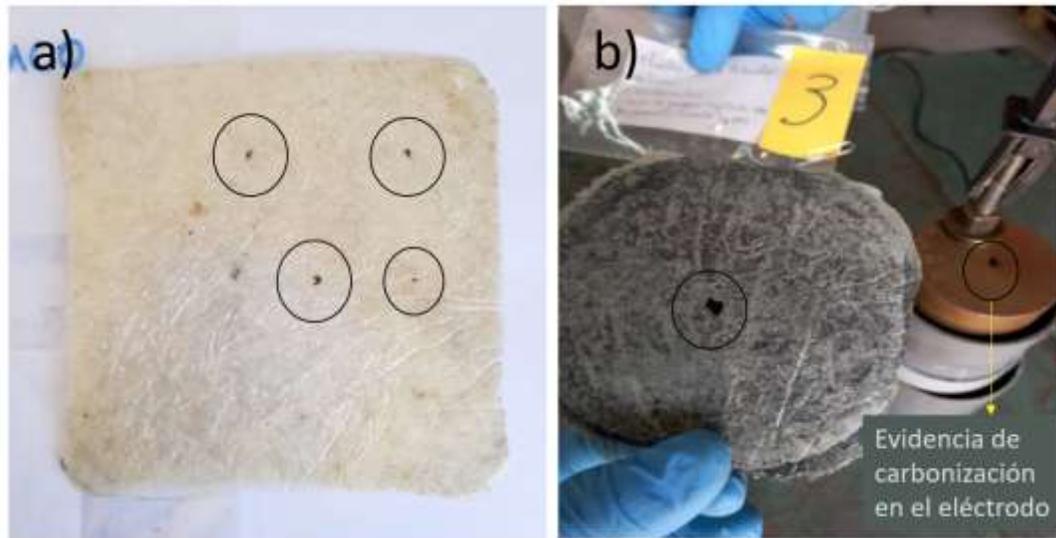
**Tabla 13.** Condiciones experimentales para el registro de la rigidez dieléctrica en muestras de PEI y nanocompuestos gráficos.

Muestra	Voltaje aplicado (V)	Corriente que circula por la muestra (mA)
PEI	1458	13,37
	3008	26,44
	4437	39,16
	5751	50,35
	7753	67,89
PEI/10% GO-g-PMMI/BTN	1552	13,73
	3087	26,70
	4492	39,92
	5763	50,85
	7725	67,89
PEI/(10% GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO)	1440	12,74
	3024	26,44
	4358	38,65
	5834	50,90
	7764	68,14
PEI/10% rGO	1503	13,45
	2921	25,43
	4611	41,45
	5771	50,85
	7816	68,40

El transformador utilizado posee una capacidad de voltaje nominal de 150000 [V] y una corriente máxima de 67 [mA] para aplicar a las muestras. Durante las medidas se registró una corriente máxima de 68,40 [mA], con voltaje máximo de 7816 [V], sin que se produjera la ruptura dieléctrica de las muestras.

Las muestras de PEI y PEI/GO-g-PMMI/BTN, finalizadas las pruebas de rigidez dieléctrica, evidenciaron manchas superficiales de color negro, las que sugerirían la presencia de material carbonizado (**Figura 95**). De igual forma, el electrodo empleado presentó las mismas manchas. Este material sería producto del

calentamiento local ocasionado por la tensión aplicada, condición que no fue observada en las muestras que contenían rGO.



**Figura 95.** Muestras de PEI (a) y PEI/GO-g-PMMI/BTN (b) con indicios de carbonización superficial señalada con un círculo. Además, se muestra el electrodo señalizando el punto donde ocurrió la descarga que generó la carbonización de la muestra.

Los resultados obtenidos indican que no se alcanzó una ruptura dieléctrica completa para ninguna de las muestras. Al ensayar una muestra de PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) tampoco se observó indicios de carbonización, por lo que se puede inferir que la combinación del rGO con el híbrido GO-g-PMMI/BTN como relleno, permite obtener nanocompuestos de PEI capaces de soportar altas tensiones eléctricas sin presentar pérdida de la resistencia dieléctrica.

#### 6.4. Oxidación parcial de fibras de carbono empleando el método de Hummers

La superficie de la FC está formada por átomos de carbono totalmente enlazados, lo que la convierte en una superficie grafitada inerte; cuanto más grafitada y alineada se vuelve la superficie de la fibra, menor es el potencial de enlace químico <sup>86</sup>. Para activar químicamente la superficie de la FC, es necesario que sea tratada con algún método como: (a) oxidación gaseosa seca <sup>87</sup>, b) tratamiento con plasma <sup>88</sup>, c) oxidación electrolítica y d) oxidación química.

Para efectos de este proyecto, la FC parcialmente oxidada químicamente, siendo expuesta, en diferentes intervalos de tiempo, a una mezcla oxidante preparada a partir de permanganato de potasio, nitrato de sodio y ácido sulfúrico concentrado.

En una primera fase, las muestras de FC fueron tratadas con la mezcla oxidante durante 5, 15, 30 y 45 minutos. Finalizado el tiempo de exposición, las muestras fueron analizadas mediante SEM-EDS para cuantificar el contenido de oxígeno. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 14**.

**Tabla 14.** Contenido de oxígeno en muestras de FC tratadas con mezcla oxidante entre 5 y 45 min.

<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de Exposición (Minutos)</b>	<b>Contenido de oxígeno (%)</b>
<b>FC-0 min</b>	0	5,04
<b>FC-5 min</b>	5	4,89
<b>FC-15 min</b>	15	4,25
<b>FC-30 min</b>	30	5,55
<b>FC-45 min</b>	45	5,28

Los resultados presentados en la **Tabla 14**, no muestran variaciones significativas en el contenido de oxígeno entre las muestras de FC oxidadas y la no-tratada (FC-0 min). En base a estos resultados, se procedió a incrementar los tiempos de exposición de la fibra a la mezcla oxidante. De esta forma, la FC fue expuesta al proceso oxidativo por 24 h, 48h y 96 h, para luego ser caracterizadas mediante SEM-EDS. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 15**.

**Tabla 15.** Contenido de oxígeno en muestras de FC tratadas con mezcla oxidante entre 24 y 96 h.

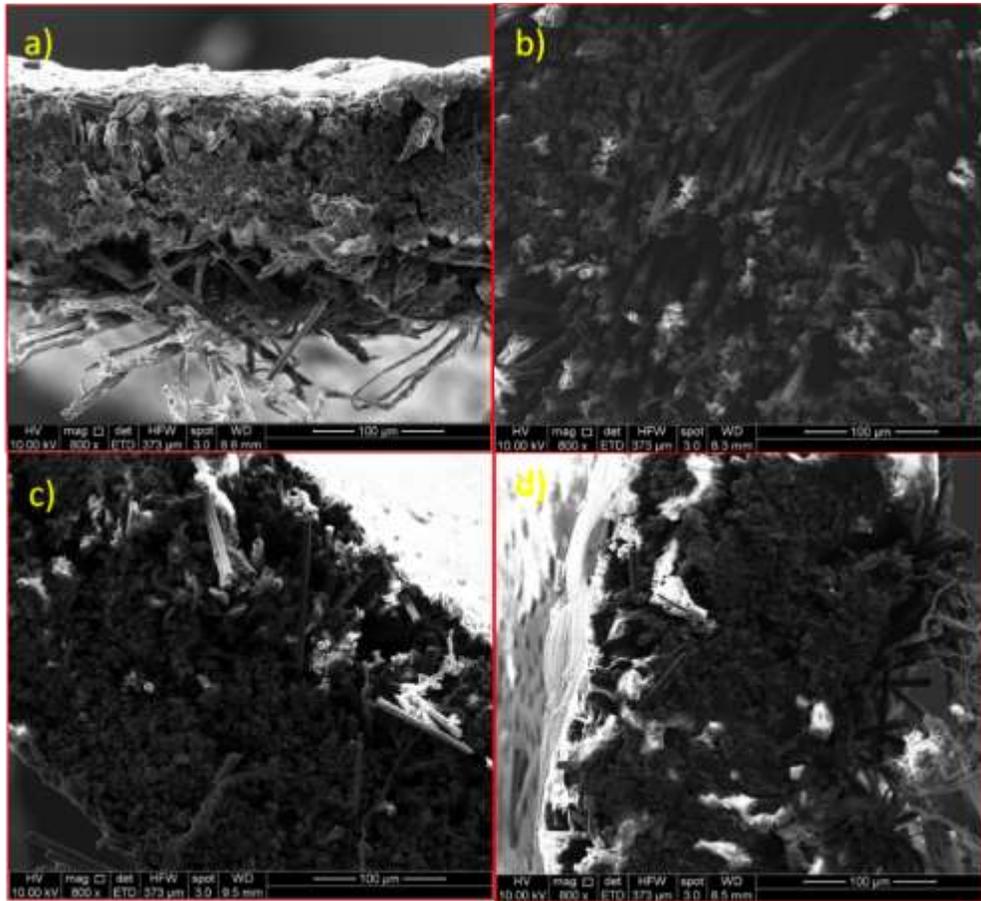
<b>Muestra</b>	<b>Tiempo de exposición (h)</b>	<b>Contenido de oxígeno (%)</b>
<b>FC-0 h</b>	0	5,04
<b>FC-24 h</b>	24	7,20
<b>FC-48 h</b>	48	8,57
<b>FC-96 h</b>	96	17,61

Como se muestra en la **Tabla 15**, el contenido de oxígeno de las muestras incrementó a medida que aumentó el tiempo de exposición de la fibra a la mezcla oxidante, obteniendo un 17,61% de oxígeno para la muestra de FC expuesta al proceso oxidativo por 96 h. Esto implica que, en este último caso, se alcanzó un incremento de 12,57% en el contenido de oxígeno con respecto a la muestra sin oxidar. Este incremento en el contenido de oxígeno se considera suficiente para favorecer la interacción de la fibra con la matriz polimérica.

Las FC expuestas a diferentes tiempos de oxidación fueron caracterizadas por las siguientes técnicas:

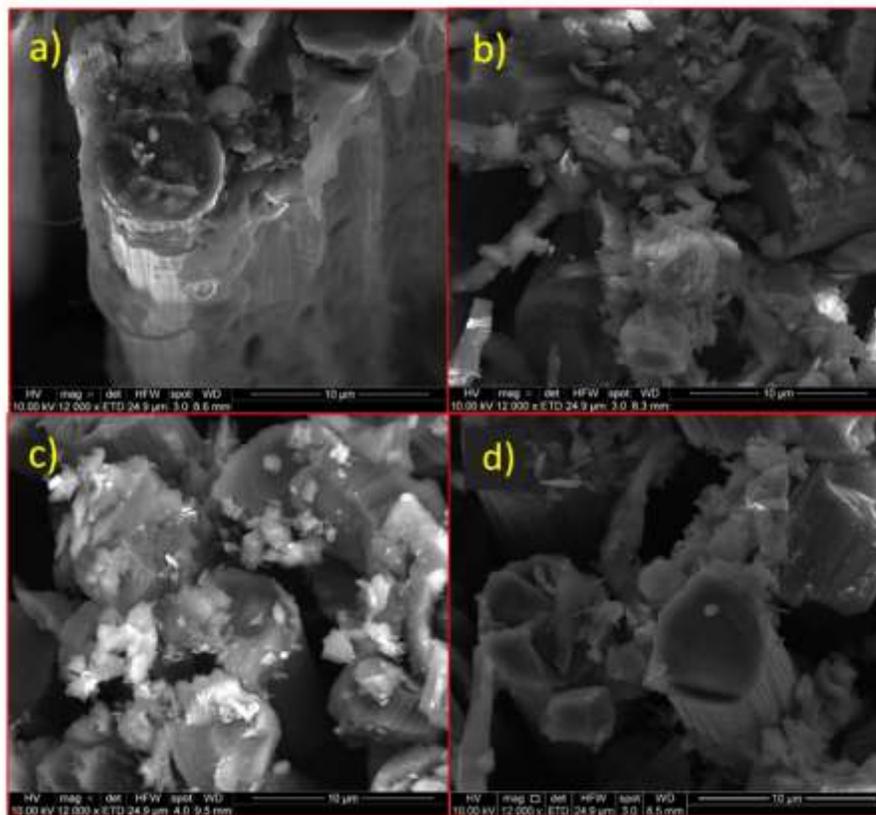
#### 6.4.1. Caracterización mediante SEM

Para evaluar la adherencia de las fibras oxidadas a la matriz polimérica (PEI), se prepararon algunas muestras de fibras oxidadas cubiertas con una solución al 18% p/v de PEI. Se realizó un corte transversal a las muestras y se analizaron mediante SEM. Las imágenes obtenidas, a una magnificación de 800 X, se muestran en la **Figura 96**.



**Figura 96.** Imágenes SEM (800 x) de: FC sin oxidar (a), FC oxidada por 24 h (b), FC oxidada por 48 h (c) y FC oxidada por 96 h (c).

La estructura de la FC sin oxidar (**Figura 96a**) no presenta diferencias significativas cuando se le compara con las muestras oxidadas (**Figura 96b-d**). Ampliando las zonas de análisis mediante SEM, se tomaron imágenes a 12000 X, las que se muestran en la **Figura 97**.

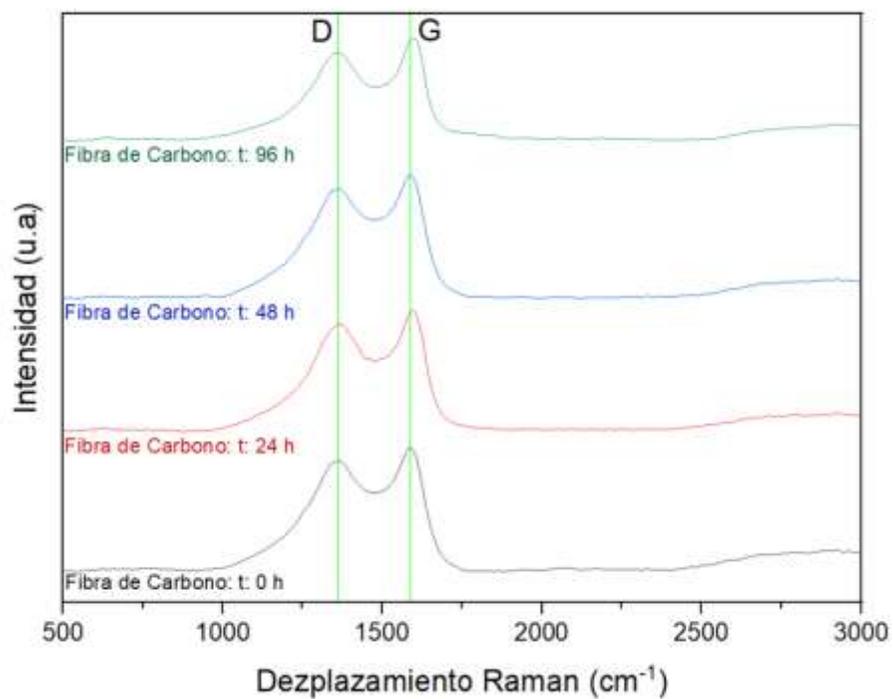


**Figura 97.** Imágenes SEM (12000 X) para: FC sin oxidar (a), FC oxidada por 24 h (b), FC oxidada por 48 h (c) y FC oxidada por 96 h (d).

En las imágenes se puede observar una interacción similar entre la matriz polimérica con la FC oxidada y sin oxidar.

### 6.4.2. Caracterización mediante espectroscopía Raman

Las muestras de FC oxidadas a diferentes tiempos de tratamiento fueron caracterizadas mediante espectroscopía Raman. Los resultados obtenidos se muestran de forma comparativa en la **Figura 98**.



**Figura 98.** Espectros Raman para muestras de FC expuestas a diferentes tiempos de oxidación.

**Tabla 16.** Desplazamiento Raman y relación  $I_D/I_G$  para las muestras de FC oxidadas.

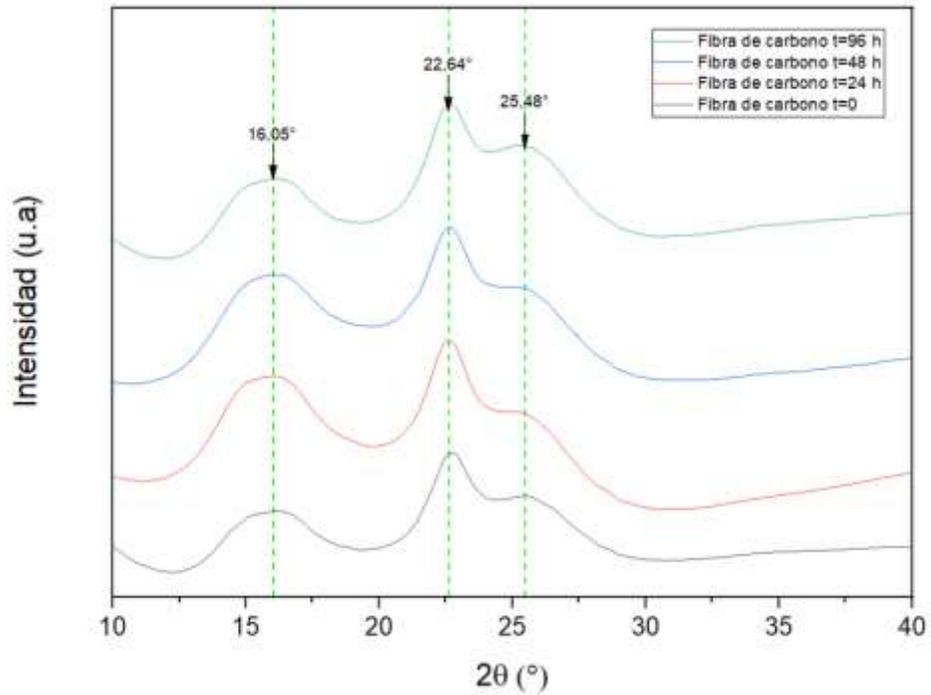
Muestra	Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )		$I_D/I_G$
	D	G	
FC-0 h	1360	1588	0,8958
FC-24 h	1360	1598	0,9495
FC-48 h	1355	1586	0,9629
FC-96 h	1355	1598	0,9729

En la **Tabla 16** se observa que las muestras de FC presentaron valores similares de desplazamiento de las bandas D y G, independientemente del tiempo de exposición al medio oxidante. Al calcular la relación  $I_D/I_G$  para cada una de las muestras, se observó que la FC sin oxidar presenta el menor cociente. Este valor aumenta a medida que se incrementa el tiempo de oxidación, lo cual se debe a la incorporación de grupos funcionales oxigenados en la superficie de la fibra generando defectos estructurales.

Como se observó en el estudio mediante SEM, tras el proceso de oxidación se depositan sólidos amorfos sobre la superficie de la fibra que quedan adheridos a ésta. Asimismo, con el tiempo de oxidación, se observa un aumento de la intensidad de la banda D, la cual está relacionada con los defectos estructurales de la muestra. Sin embargo, cabe destacar que la variación de la relación  $I_D/I_G$  con el aumento del tiempo de oxidación de la fibra no difiere notablemente con respecto a la relación  $I_D/I_G$  de la fibra sin oxidar.

#### 6.4.3. Caracterización mediante DRX

Las estructuras cristalinas de las muestras de FC expuestas a 24, 48 y 96 h de oxidación, fueron evaluadas mediante DRX. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 99**.



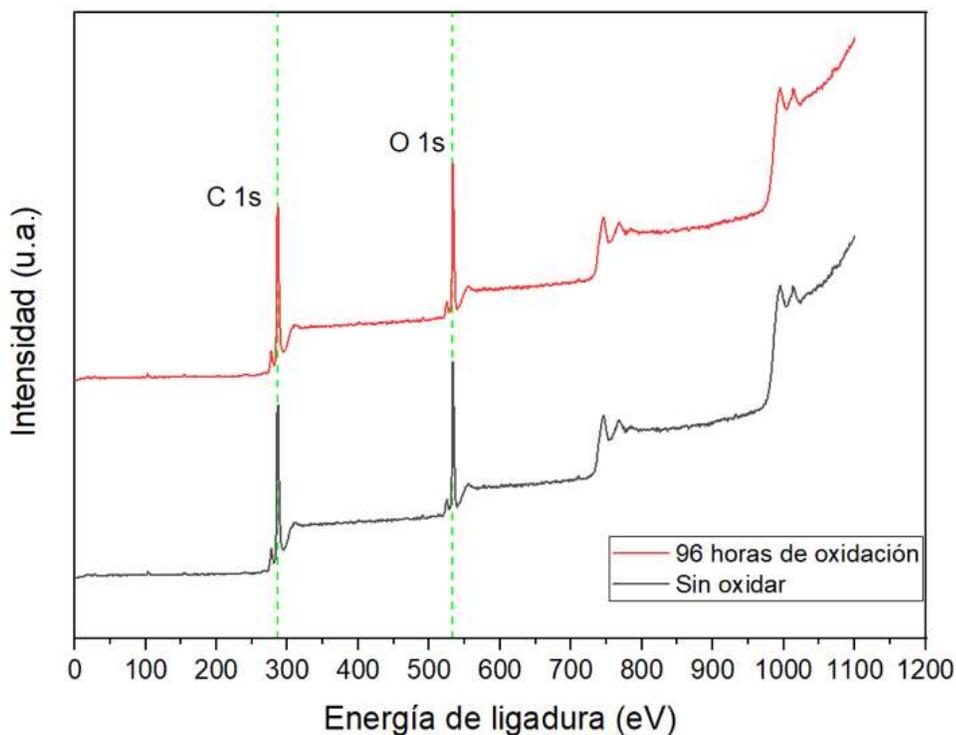
**Figura 99.** Patrones de DRX para muestras de FC sometidas a diferentes tiempos de oxidación.

Como se muestra en la figura, el espectro de DRX de la muestra de fibra sin oxidar ( $t = 0$  h) es similar al espectro obtenido para las muestras con 24 h, 48 h y 96 h de exposición al medio oxidante.

Con estos resultados, se concluye que la muestra de FC expuesta a 96 h de oxidación alcanza un alto grado de oxidación que no modifica los planos cristalinos de la muestra. Sin embargo, se observa un aumento discreto de la zona amorfa registrada a  $2\theta = 15^\circ$ .

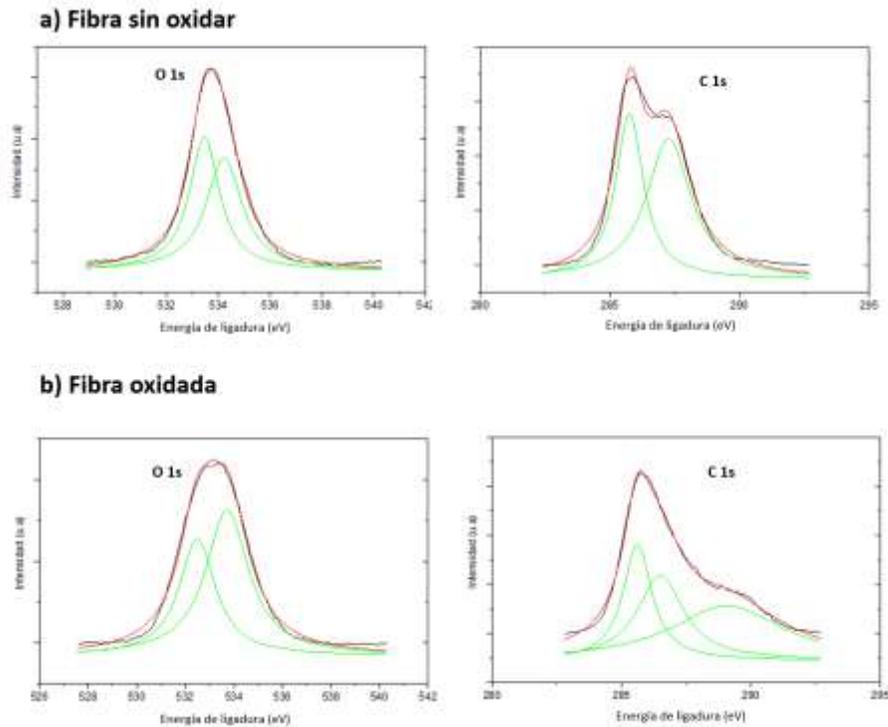
#### 6.4.4. Caracterización mediante XPS

La FC sin oxidar y con 96 h de oxidación fue caracterizada empleando XPS, y los resultados obtenidos se muestran, de forma comparativa, en la **Figura 100**.



**Figura 100.** Comparación del patrón de XPS de la FC sin oxidar y aquella con 96 h de tratamiento oxidativo.

En general, se observa similares señales de XPS para las muestras de FC con y sin oxidación. Tomando como referencia la base de datos del NIST, se infiere que las señales corresponden a líneas fotoelectrónica correspondiente a los átomos de O 1s y C 1s. Al analizar cada una de estas señales por separado se observó diferencias para los dos tipos de muestras de FC. Estas diferencias pueden ser observadas en la **Figura 101**.



**Figura 101.** Ajuste de curvas de XPS de las líneas fotoeléctricas para las muestras de FC: sin oxidar (O 1s y C1s) (a) y con 96 h de tratamiento oxidativo (O 1s y C1s) (b).

Las curvas de XPS obtenidas para la línea fotoeléctrica C 1s difieren notablemente en su distribución al pasar de la fibra sin oxidación a la oxidada. Estas diferencias están relacionadas al cambio estructural que sufre la fibra al ser expuesta a la mezcla altamente oxidante durante 96 h. La evaluación cuantitativa de los resultados permite presentar los valores contenidos en la **Tabla 16**, donde se detalla la línea fotoeléctrica, la energía, área, porcentaje de átomo y FWHM.

En la FC sin oxidar existen dos tipos de energía asociados al átomo de oxígeno equivalentes a 533,46 eV y 534,22 eV y dos tipos de energía asociados al átomo de C 1s. El porcentaje de átomos de O 1s y C 1s en estas muestras corresponde a 40,46 at. % y 59,54 at. %, respectivamente. Al tratar la fibra por 96 h, se incorporan grupos oxigenados a la estructura lo que genera una modificación de

los enlaces de carbono, resultando la aparición de un tercer tipo de energía de para la línea fotoeléctrica C 1s (**Tabla 16**). Por otro lado, se observa un porcentaje de oxígeno en la estructura de la FC oxidada correspondiente a 53,54 at. %, vale decir, el proceso oxidativo de la fibra generó un incremento del ca. 13 at.%. Este resultado es comparable al obtenido mediante los análisis EDS, en donde se determinó que la muestra oxidada durante 96 h incrementó su contenido de oxígeno en ca. 12,6 at.%.

**Tabla 17.** Datos cuantitativos derivados del análisis XPS para FC oxidada (FC-96 h) y sin tratamiento oxidativo.

<b>Muestra</b>	<b>Línea fotoeléctrica</b>	<b>Energía (eV)</b>	<b>Área (u.a.)</b>	<b>Área Total (u.a.)</b>	<b>Átomo (%)</b>	<b>FWHM</b>
<b>FC sin oxidar</b>	O 1s	533,46	44343,90	88440,99	<b>40,46</b>	1,41
		534,22	44097,09			1,69
	C 1s	285,76	56659,40	130167,06	<b>59,54</b>	1,31
		287,27	73507,66			2,08
<b>FC-96 h</b>	O 1s	532,50	36916,28	90587,60	<b>53,54</b>	1,81
		533,73	53671,32			2,14
	C 1s	285,61	22388,12	78611,70	<b>46,46</b>	1,35
		286,50	25260,42			2,18
		289,07	30963,16			5,23

## **6.5. Obtención de compósitos laminares basados en múltiples capas de FC y nanocompósitos grafénicos de PEI**

Esta investigación inició con la obtención de nanocompósitos los cuales pueden ser definidos como un material conformado por una matriz polimérica y materiales de relleno de menor proporción que se encuentra disperso en el polímero. Estos materiales de rellenos poseen dimensiones en el orden de los nanómetros<sup>89</sup>. Cuando se combinan dos o más materiales de refuerzo y/o relleno se obtienen un nuevo tipo de material denominado compuesto<sup>89</sup>. Por otro lado, la combinación de nanocompósitos con materiales como tejidos de FC unidos mediante consolidación térmica, da como resultado la obtención de un nuevo tipo de material de refuerzo el cual puede ser definido como un compuesto laminar reforzado con fibra de carbono.

En el proceso de obtención de los CLRFC se utilizaron tres tipos de tejido de FC: tafetán, sarga y satén. A continuación, se describe la metodología empleada en la obtención de los tejidos de FC y los CLRFC.

### **6.5.1. Obtención de tejidos de FC y preparación de compósitos laminares reforzados con tejidos de FC**

En la **Tabla 18** se detalla la composición de los compósitos reforzados con FC preparados.

**Tabla 18.** Composición de los CLRFC.

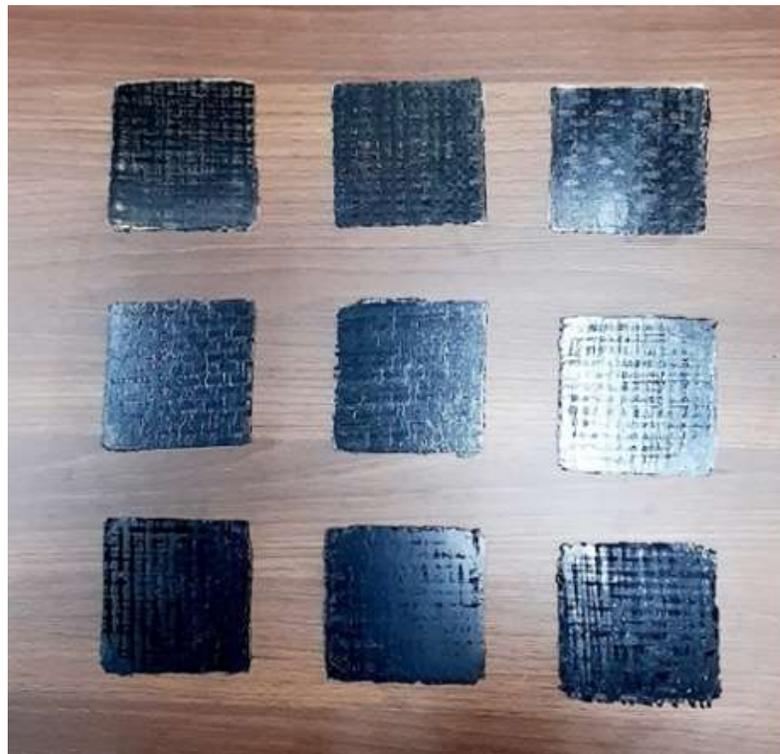
Muestra	Tipo de tejido	Estado de la fibra*	Composición **	Tensión del tejido (Nm)	
PEI	Tafetán	Sin oxidar	PEI	10	
		Oxidada	PEI	10	
PEI/GO-g-PMMI/BTN		Sin oxidar	10% GO-g-PMMI	10	
		Oxidada	10% GO-g-PMMI	9	
PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO)		Sin oxidar	10% GO-g-PMMI + 10% rGO	9	
		Oxidada	10% GO-g-PMMI + 10% rGO	10	
PEI		Sarga	Sin oxidar	PEI	10
			Oxidada	PEI	9
PEI/GO-g-PMMI/BTN			Sin oxidar	10% GO-g-PMMI	10
			Oxidada	10% GO-g-PMMI	9
PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO)	Sin oxidar		10% GO-g-PMMI + 10% rGO	10	
	Oxidada		10% GO-g-PMMI + 10% rGO	9	
PEI	Satén		Sin oxidar	PEI	10
			Oxidada	PEI	10
PEI/GO-g-PMMI/BTN			Sin oxidar	10% GO-g-PMMI	10
			Oxidada	10% GO-g-PMMI	10
PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO)		Sin oxidar	10% GO-g-PMMI + 10% rGO	9	
		Oxidada	10% GO-g-PMMI + 10% rGO	10	

\* La fibra de carbono oxidada utilizada corresponde a FC-96 h.

\*\* Todas las muestras contenían 0.09 g de PEI.

Todos los tejidos fueron preparados en condiciones similares y se mantuvo una tensión similar para cada uno. La tensión fue medida para cada tejido y en promedio se ubicó en el orden de 10 N/cm.

En la **Figura 102** se muestra imagen de los CLRFC obtenidos. Como se pueden observar, las muestras son de consistencia compacta, obtenidas a partir de la compresión térmica de tres láminas de nanocompósito de PEI relleno con materiales grafénicos y dos capas de tejido. El tamaño de las muestras estuvo condicionado al molde empleado para su obtención, lo que corresponde a un cuadrado de aproximadamente 9 cm de arista (ca. 81 cm<sup>2</sup> de área).



**Figura 102.** Imagen de referencia de los CLRFC obtenidos.

## **6.5.2. Caracterización de compósitos laminares reforzados con tejidos de FC**

Los compósitos laminares reforzados con los tejidos de FC fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas:

### **6.5.2.1. Determinación de la conductividad eléctrica de los CLRFC**

La conductividad eléctrica fue determinada para cada uno de los CLRFC obtenidos a partir de los tejidos de FC oxidada (FC-96 h) y sin oxidar. De esta forma, se busca determinar si se mantienen los valores de conductividad observados para los nanocompósitos que conforman la composición de estos materiales laminares. Como se muestra en la **Tabla 19**, los CLRFC presentaron valores similares a los obtenidos para los nanocompósitos originales (**Tabla 12**). Con estos resultados, se concluye que el proceso de ensamblaje por compresión térmica de los CLRFC no modifica las propiedades eléctricas que presentaron los nanocompósitos de forma individual.

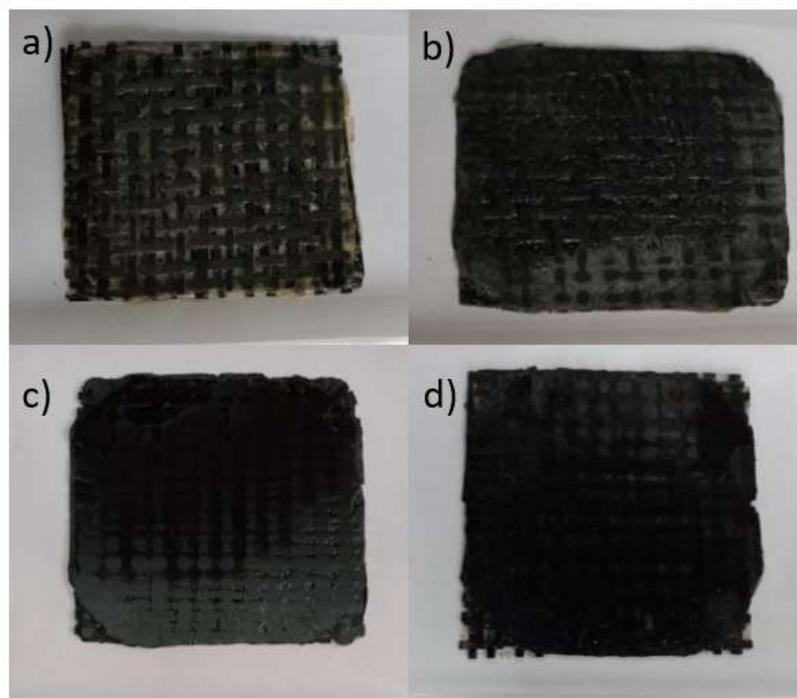
**Tabla 19.** Conductividad eléctrica de los CLRFC.

Muestra	Tejido de FC	Fibra de Carbono*	Conductividad (S/cm)
PEI	Tafetán	Sin Oxidar	$1 \times 10^{-10}$
PEI/GO-g-PMMI		Sin Oxidar	$1 \times 10^{-10}$
PEI/(GO-g-PMMI + rGO)		Sin Oxidar	$1 \times 10^{-7}$
PEI		Oxidada	$1 \times 10^{-10}$
PEI/GO-g-PMMI		Oxidada	$1 \times 10^{-10}$
PEI/(GO-g-PMMI + rGO)		Oxidada	$1 \times 10^{-7}$
PEI	Sarga	Sin Oxidar	$1 \times 10^{-10}$
PEI/GO-g-PMMI		Sin Oxidar	$1 \times 10^{-10}$
PEI/(GO-g-PMMI + rGO)		Sin Oxidar	$1 \times 10^{-7}$
PEI		Oxidada	$1 \times 10^{-10}$
PEI/GO-g-PMMI		Oxidada	$1 \times 10^{-10}$
PEI/(GO-g-PMMI + rGO)		Oxidada	$1 \times 10^{-7}$
PEI	Satén	Sin Oxidar	$1 \times 10^{-10}$
PEI/GO-g-PMMI		Sin Oxidar	$1 \times 10^{-10}$
PEI/(GO-g-PMMI + rGO)		Sin Oxidar	$1 \times 10^{-7}$
PEI		Oxidada	$1 \times 10^{-10}$
PEI/GO-g-PMMI		Oxidada	$1 \times 10^{-10}$
PEI/(GO-g-PMMI + rGO)		Oxidada	$1 \times 10^{-7}$

\* La fibra de carbono oxidada utilizada corresponde a FC-96 h.

### 6.5.2.2. Determinación de la rigidez dieléctrica de los CLRFC

Los CLRFC formados a partir de nanocompuestos de PEI/GO-g-PMMI/BTN, PEI/rGO y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) y FC-96 h fueron expuesto a un voltaje nominal de 150000 [V] para registro de su rigidez dieléctrica, siguiendo la norma ASTM D 149. En la **Figura 103** se muestra la apariencia de las muestras analizadas.



**Figura 103.** Apariencia de los CLRFC tejido sarga con FC-96 h en base a PEI (a), PEI/GO-g-PMMI/BTN (b), PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) (c) y PEI/rGO (d).

Los resultados obtenidos de las medidas de rigidez dieléctrica para estos CLRFC se detallan en la **Tabla 20**.

**Tabla 20.** Resultados de rigidez dieléctrica obtenidos para CLRFC preparados con PEI y nanocompuestos gráficos de PEI.

<b>Muestra con tejido sarga de FC-96 h</b>	<b>Voltaje aplicado (V)</b>	<b>Corriente de alimentación de transformador*</b>
PEI	7662	26,3
PEI/10% GO-g-PMMI/BTN	7757	26,4
PEI/(10% GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO)	7891	26,4
PEI/10% rGO	8882	26,4

\* Corriente de alimentación máxima: 26,35 [A]

En el proceso de medida de la rigidez dieléctrica se empleó un transformador con valores nominales de voltaje de 150000 [V] y corriente de alimentación máxima de 26,35 [A]. Durante las medidas, se alcanzó una corriente máxima promedio de 26,4 [A], con voltaje promedio de 7898 [V], el cual es un voltaje bajo comparado con los 150000 [V] disponibles, sin que se produjera la ruptura dieléctrica de ninguna de las muestras analizadas.

Estos resultados muestran que un tejido tipo sarga con FC-96 h combinada con PEI/GO-g-PMMI/BTN y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO), origina CLRFC que al ser expuesto a voltaje nominal de 150000 [V] no supera el valor del campo eléctrico crítico que puede soportar. Esto lleva a que no se observe ruptura o indicios de quemadura de alguna de las zonas de la muestra expuestas a los electrodos con los que se produce la descarga eléctrica hacia el material.

La combinación de FC-96 h con los nanocompuestos de PEI rellenos con materiales híbridos de óxido de grafeno favorece la permitividad dieléctrica de los compósitos laminares resultantes, haciendo que éstos puedan soportar altos campos eléctricos sin que se produzca la ruptura dieléctrica del material.

Por otro lado, es importante mencionar que la FC permite la disminución de la band-gap de la forma tetragonal del BaTiO<sub>3</sub>.<sup>90</sup> Este parámetro es la separación entre la banda de conducción y la banda de valencia que contiene todos los

estados no electrónicos. La disminución de energía entre estas bandas conduciría a que las muestras que contengan FC y BTN como parte del material de relleno, puedan soportar altas tensiones eléctricas sin que se produzca la ruptura dieléctrica del material.

### 6.5.2.3. Determinación de propiedades mecánicas de los CLRFC

Las propiedades mecánicas de los CLRFC fueron determinadas mediante ensayos de esfuerzo-deformación usando cinco probetas preparadas a partir de cada muestra. La **Figura 104** muestra algunas de las probetas cortadas usando un troquel con las dimensiones que exige la norma ASTM D882-18.



**Figura 104.** Forma de las probetas usadas para los ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación de los CLRFC.

De los ensayos mecánicos realizados se pudo determinar el esfuerzo de tracción, la elongación a la ruptura y módulo de Young de las muestras con los tres tipos de tejido obtenidas de FC sin oxidar y FC-96 h oxidada. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 21**.

**Tabla 21.** Resultados de los ensayos mecánicos realizados a los CLRFs con FC sin oxidar y FC 96 h oxidada para los tejidos tafetán, sarga y satén.

Muestra	Propiedad	FC sin oxidar			FC 96h oxidada		
		Tafetán	Sarga	Satén	Tafetán	Sarga	Satén
PEI	Esfuerzo de tracción (GPa)	2,24±0,32	2,07±0,61	2,54±0,51	1,10±0,13	1,77±0,48	1,14±0,06
PEI/GO-g-PMMI/BTN		2,13±0,21	1,35±0,47	1,76±0,08	1,73±0,50	1,91±0,34	1,53±0,01
PEI/GO-g-PMMI/BTN+rGO		1,42±0,22	1,32±0,14	1,00±0,25	2,33±0,42	1,47±0,43	1,12±0,52
PEI	Elongación a la ruptura (%)	11,51±0,92	14,59±3,92	15,20±2,72	9,14±0,62	12,35±3,05	10,06±0,84
PEI/GO-g-PMMI/BTN		14,27±0,53	9,06±1,11	13,18±0,23	11,7±2,35	16,47±1,02	20,32±1,12
PEI/GO-g-PMMI/BTN+rGO		9,65±1,74	11,41±1,79	8,96±1,32	13,32±2,39	10,11±1,95	9,96±2,48
PEI	Módulo de Young (GPa)	43,88±3,03	39,53±4,14	35,75±4,07	25,14±3,20	36,00±3,09	32,88±3,61
PEI/GO-g-PMMI/BTN		37,66±3,9	47,33±2,52	42,12±0,64	38,40±1,59	36,17±1,90	33,42±3,90
PEI/GO-g-PMMI/BTN+rGO		34,71±2,26	41,85±6,86	31,99±4,07	45,37±3,30	36,86±2,53	19,56±4,340

En la **Tabla 21** se observa que las muestras de PEI reforzadas con los diferentes tipos de tejidos obtenidos desde FC-96 h (oxidada) o FC sin oxidar, sin el uso de material de relleno presentaron diferencias en sus valores de módulo de tracción y porcentaje de elongación a la ruptura, siendo las muestras FC sin oxidar con los mayores valores de esfuerzo a la tracción y porcentaje de elongación a la ruptura en comparación con el uso de FC-96 h (fibra oxidada). Esto sugiere que el proceso de oxidación de la fibra causa daños estructurales, y, por ende, disminuye su resistencia a la tracción. En cuanto a los valores de módulo de Young de las muestras de PEI reforzados con los diferentes tipos de tejidos de FC sin oxidar, se observa valores levemente mayores con respecto a sus homólogas preparadas con FC-96 h. Estos resultados siguen estando relacionados con los daños estructurales causados a la FC luego del proceso oxidativo por 96 h. Estos daños fueron evidenciados por los resultados de DRX obtenidos para las muestras de FC 96 h.

Las propiedades mecánicas de los CLRFCs con diferentes tejidos de FC oxidada y sin oxidar reforzados con PEI/GO-g-PMMI/BTN también se muestran en la **Tabla 21**, donde se aprecia que los CLRFCs con fibra sin oxidar presentaron mayores valores de esfuerzo a la tracción y porcentaje de elongación a la ruptura, sin embargo, esta diferencia es menor a la registrada para las muestras que no contienen material grafénico como relleno. Esto sugiere que la incorporación de GO-g-PMMI/BTN favoreció la interacción entre la matriz polimérica y la FC oxidada haciendo que esta muestra presente un mayor esfuerzo a la tracción y elongación antes de la ruptura. En cuanto al módulo de Young presentado por los CLRFCs tejidos con FC-96 h o FC sin oxidar, conteniendo PEI/GO-g-PMMI/BTN, se obtuvieron valores similares entre sí. La muestra que alcanzó el mayor valor de módulo de Young fue el CLRFC de tejido Sarga, que emplea FC sin oxidar.

También se evaluaron las propiedades mecánicas de los CLRFCs con diferentes tipos de tejidos FC oxidada y sin oxidar reforzados con PEI/(GO-g-PMMI/BTN

+rGO). En la **Tabla 21** se pueden observar que los valores de esfuerzo a la tracción para estas muestras presentan pocas variaciones entre sí, a excepción del tejido tafetán cuyo valor de esfuerzo a la tracción se ubicó en 2,33 GPa. Esta diferencia puede estar atribuida a los errores asociados a la reproducibilidad de las medidas en los ensayos mecánicos. Para los ensayos de elongación a la ruptura, se observa poca variación entre los valores obtenidos para los compósitos con fibra oxidada y sin oxidar. En cuanto a los valores del módulo de Young se puede observar ligeras variaciones para las muestras de compósitos que contienen fibra de carbono oxidada y sin oxidar. El tejido Tafetán con FC-96 h obtuvo el mayor valor de módulo de Young de 45,37 GPa, seguido del tejido sarga con FC sin oxidar (41,85 GPa). Para los otros tipos de tejido preparados con FC con y sin oxidación, se obtuvieron valores de módulo de Young similares a excepción del tejido satén obtenido a partir de la fibra de carbono oxidada que presentó el menor valor de módulo de Young correspondiente a 19,56 GPa.

En general, no se observó una diferencia notable en los valores de módulo de Young, por lo que las diferencias observadas en parte se pueden atribuir a los errores asociados en la reproducibilidad de las medidas en los ensayos mecánicos.

Los compósitos reforzados con tejidos de FC sin oxidar presentaron mayores valores de módulo de Young con respecto a las muestras obtenidas a partir de tejidos de FC oxidada (FC-96 h), esto se complementa con los resultados obtenidos por DRX para las muestras de FC oxidada donde se observaba variaciones en los planos cristalinos de la FC lo cual se presumía podría generar pérdidas de las propiedades mecánicas de la fibra y con estos resultados se corrobora dicha hipótesis.

El tejido Sarga, tanto para las muestras con fibra oxidada como sin oxidar, mantuvo valores de módulo de Young cercanos entre sí, en el orden de 40 GPa a 47 GPa para las muestras con FC sin oxidar y 36 GPa a 37 GPa para las muestras con fibra oxidada. En el caso del tejido Tafetán, los valores de módulo

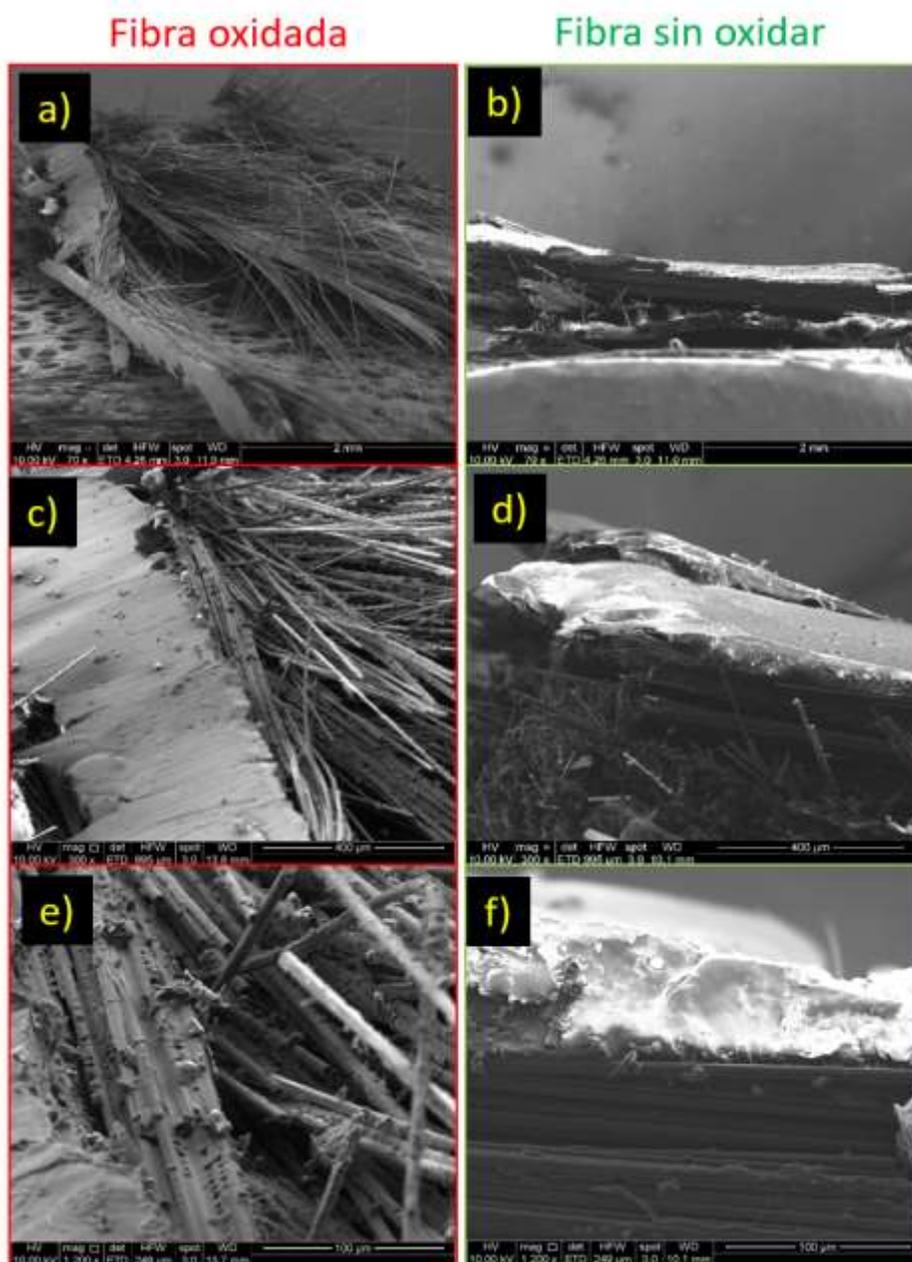
de Young para las muestras con FC sin oxidar estuvieron en el orden de 35 GPa a 44 GPa, mientras que, para las muestras con FC oxidada, los valores estuvieron entre ~ 25 GPa a 45 GPa. Asimismo, el tejido Satén presentó valores de módulo de Young para las muestras con FC sin oxidar entre ~ 32 GPa a 42 GPa y para las muestras con FC oxidada valores de módulo de Young entre ~20 GPa y 33 GPa.

De estos tres tipos de tejidos, se observa que los mayores valores de módulo de Young los presenta el tejido sarga, seguido de tafetán y por último el tejido satén. Estos resultados están relacionados con la forma del tejido, es decir, con la forma en como es entrelazada la FC para obtener el tejido plano, siendo más favorable un tejido tipo sarga para obtener un CLRFC con mejores propiedades mecánicas.

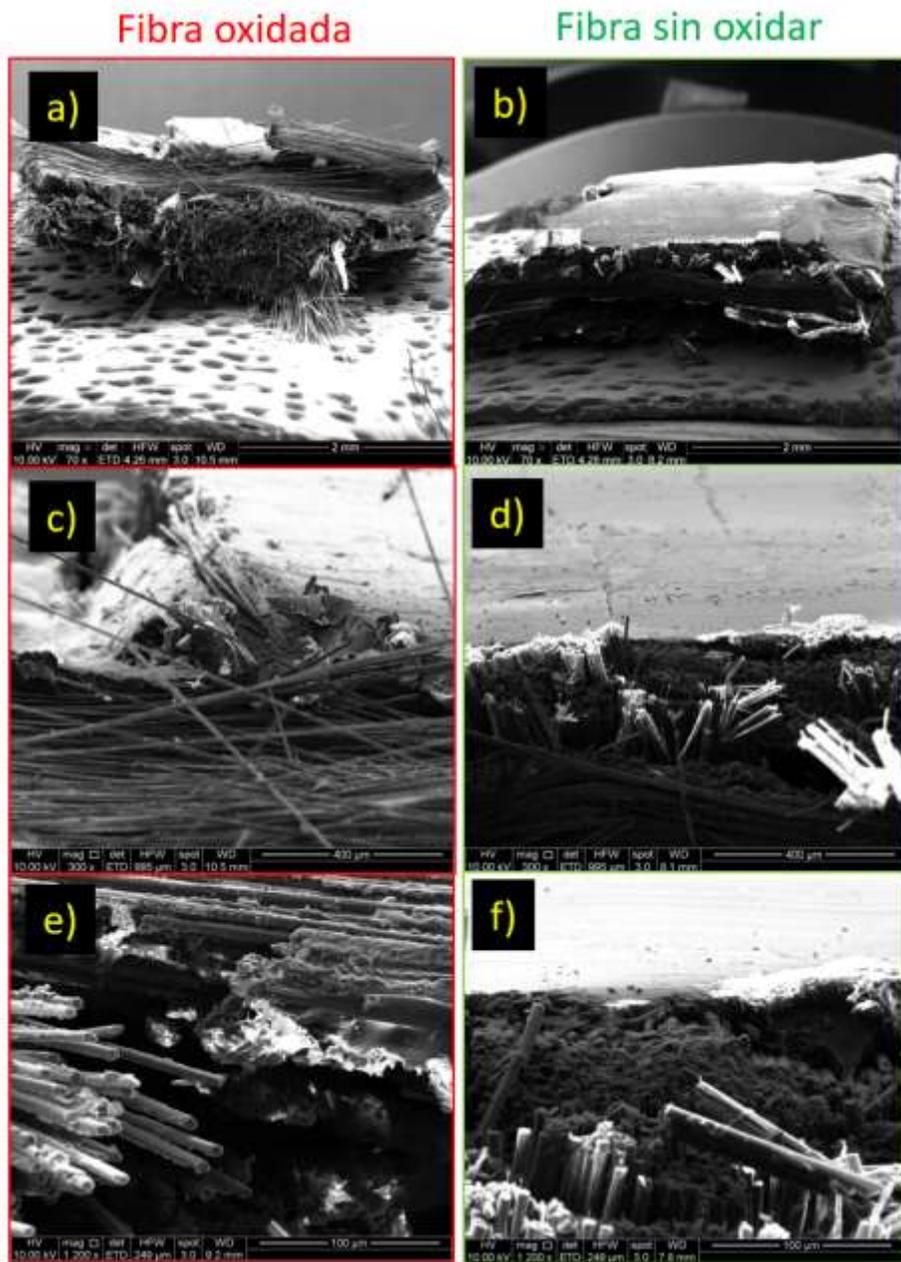
#### **6.5.2.4. Caracterización, mediante SEM, de las probetas de CLRFC empleadas en ensayos mecánicos**

Las probetas de CLRFC, preparadas con FC oxidada y sin oxidar y reforzadas con PEI/GO-g-PMMI/BTN o PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO), que fueron empleadas para los ensayos mecánicos, se caracterizaron mediante SEM. El área del análisis morfológico corresponde al corte transversal en la zona más angosta de las probetas.

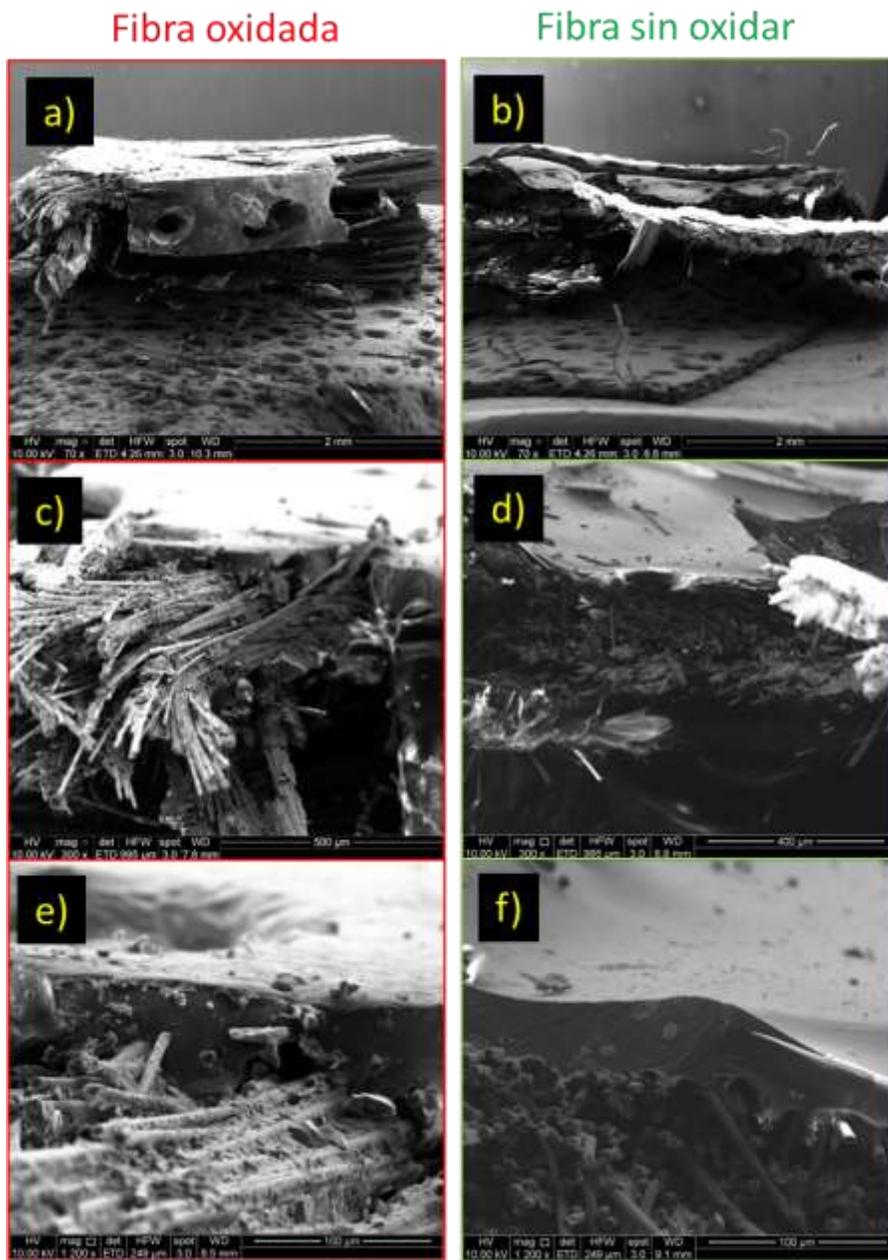
Se comenzó estudiando las muestras obtenidas en base al uso de PEI y los tejidos tafetán, sarga y satén con FC oxidada (FC-96 h) o sin oxidar. Las micrografías obtenidas para estas muestras se presentan en las **Figuras 105, 106 y 107.**



**Figura 105.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI reforzados con diferentes FC en tejido tafetán: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f).



**Figura 106.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI reforzados con diferentes FC en tejido sarga: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f).

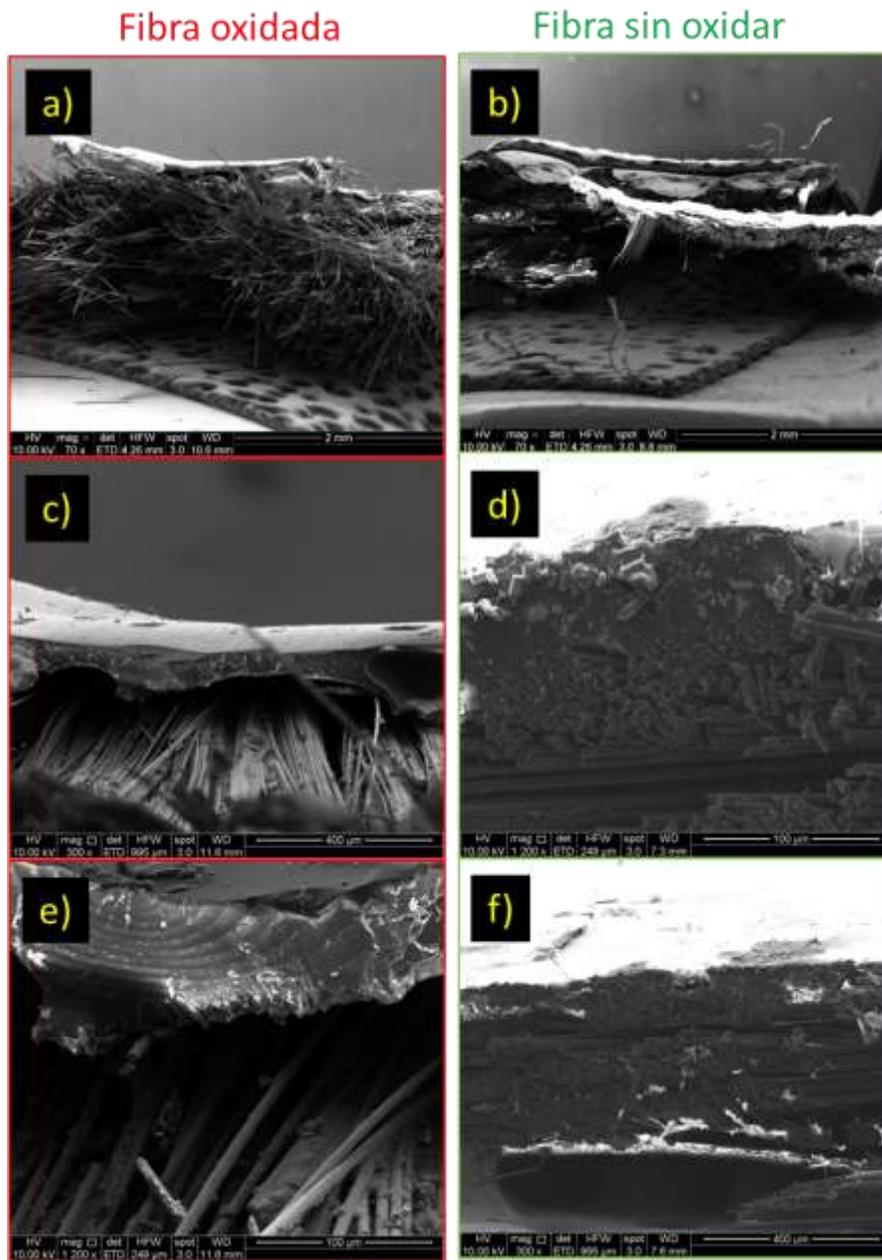


**Figura 107.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI reforzados con diferentes FC en tejido satén: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f).

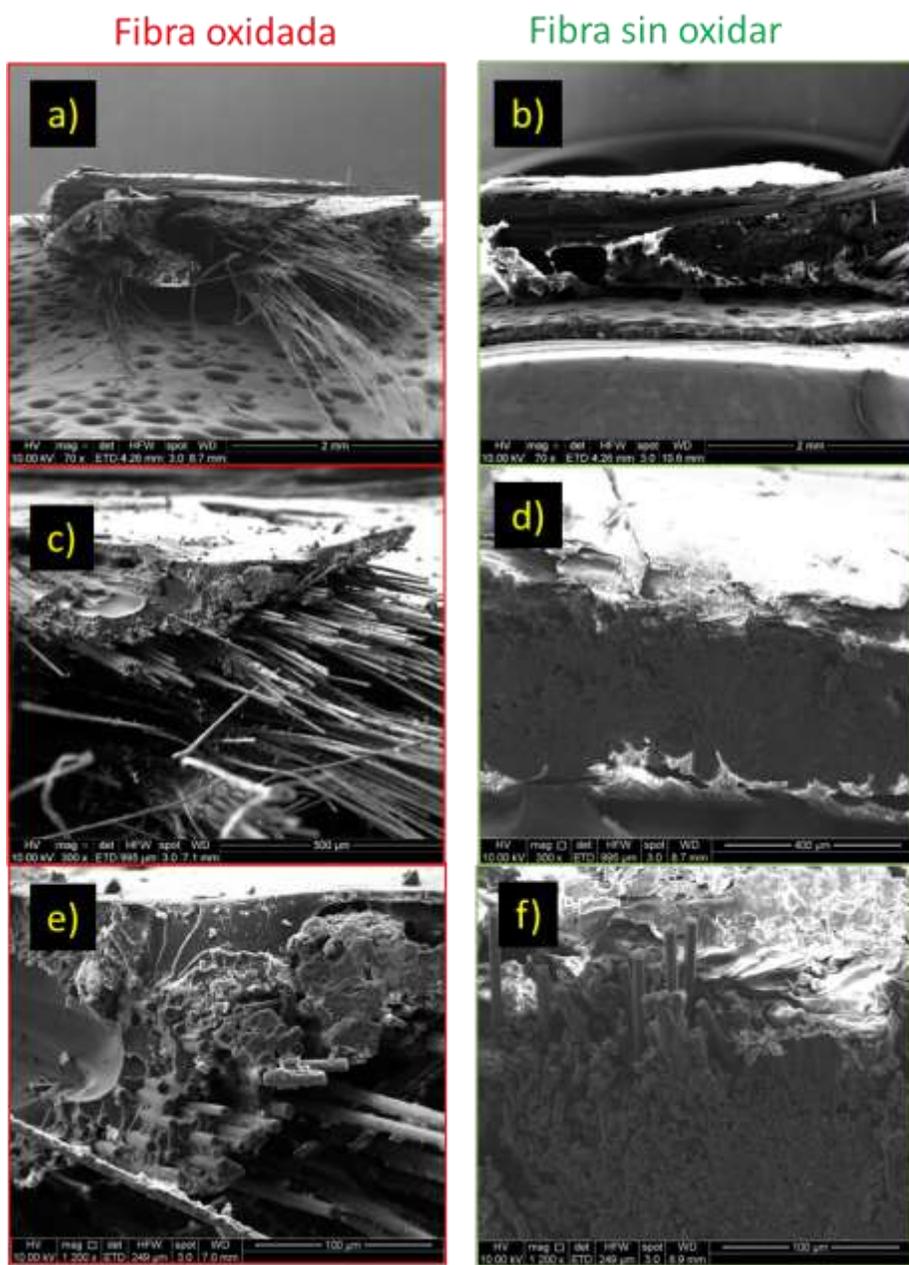
Las micrografías presentadas en las **Figuras 105, 106 y 107** muestran notables diferencias en cuanto a la adherencia de la FC oxidada y sin oxidar al polímero, condición que es visible para los tres tipos de tejido empleados.

Las muestras con FC sin oxidar evidencian una morfología que denota una alta adherencia al polímero. Esta característica concuerda con los resultados obtenidos en los ensayos de esfuerzo de tracción para las muestras en base a PEI obtenidas a partir de FC oxidada o sin oxidar. En estos casos, los valores de esfuerzo de tracción fueron mayores para el uso de FC sin oxidar debido a una mejor interacción con la matriz polimérica.

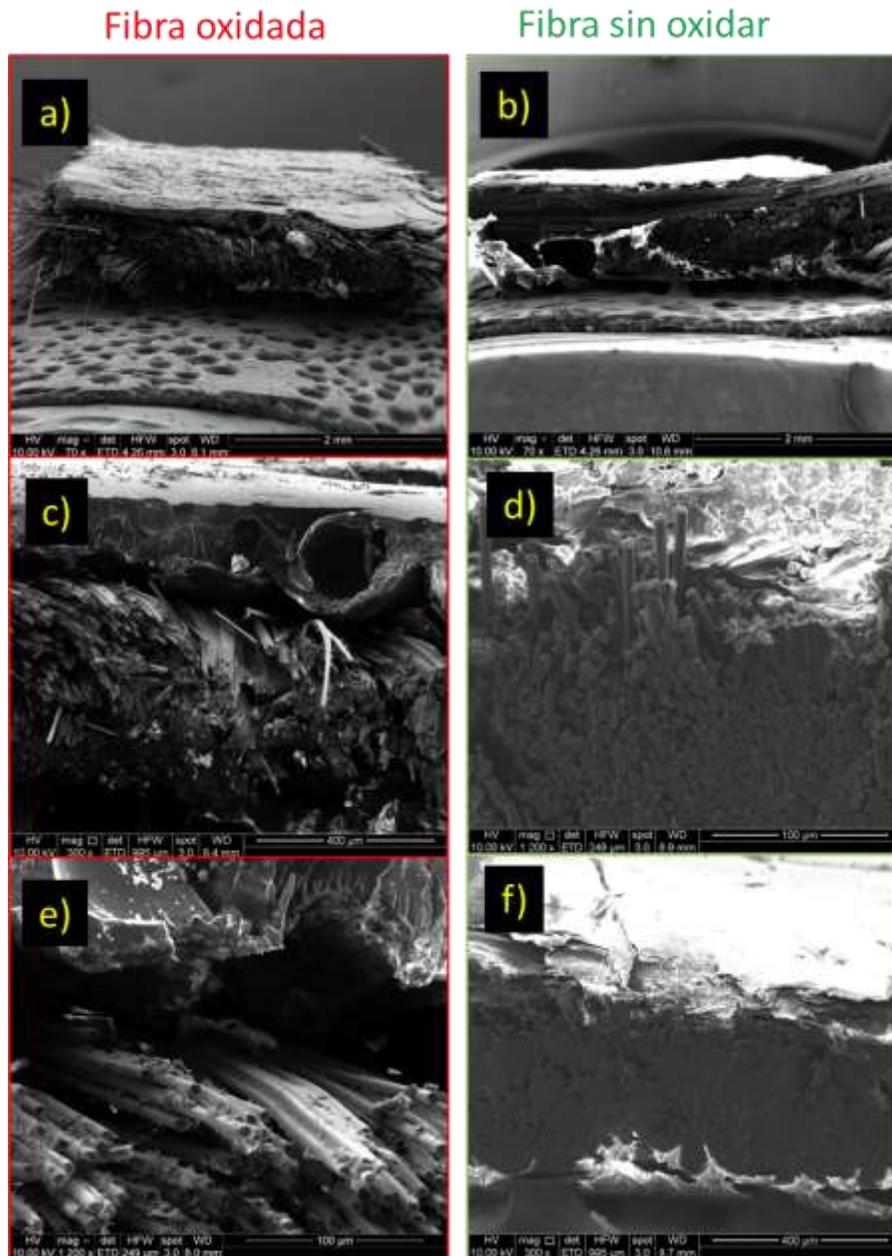
Los CLRFC obtenidos a partir de PEI/GO-g-PMMI/BTN y tejidos en los estilos tafetán, sarga y satén, también se caracterizaron mediante SEM. Las micrografías obtenidas para estas muestras se presentan en las **Figuras 108, 109 y 110**.



**Figura 108.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN reforzados con diferentes FC en tejido tafetán: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f).



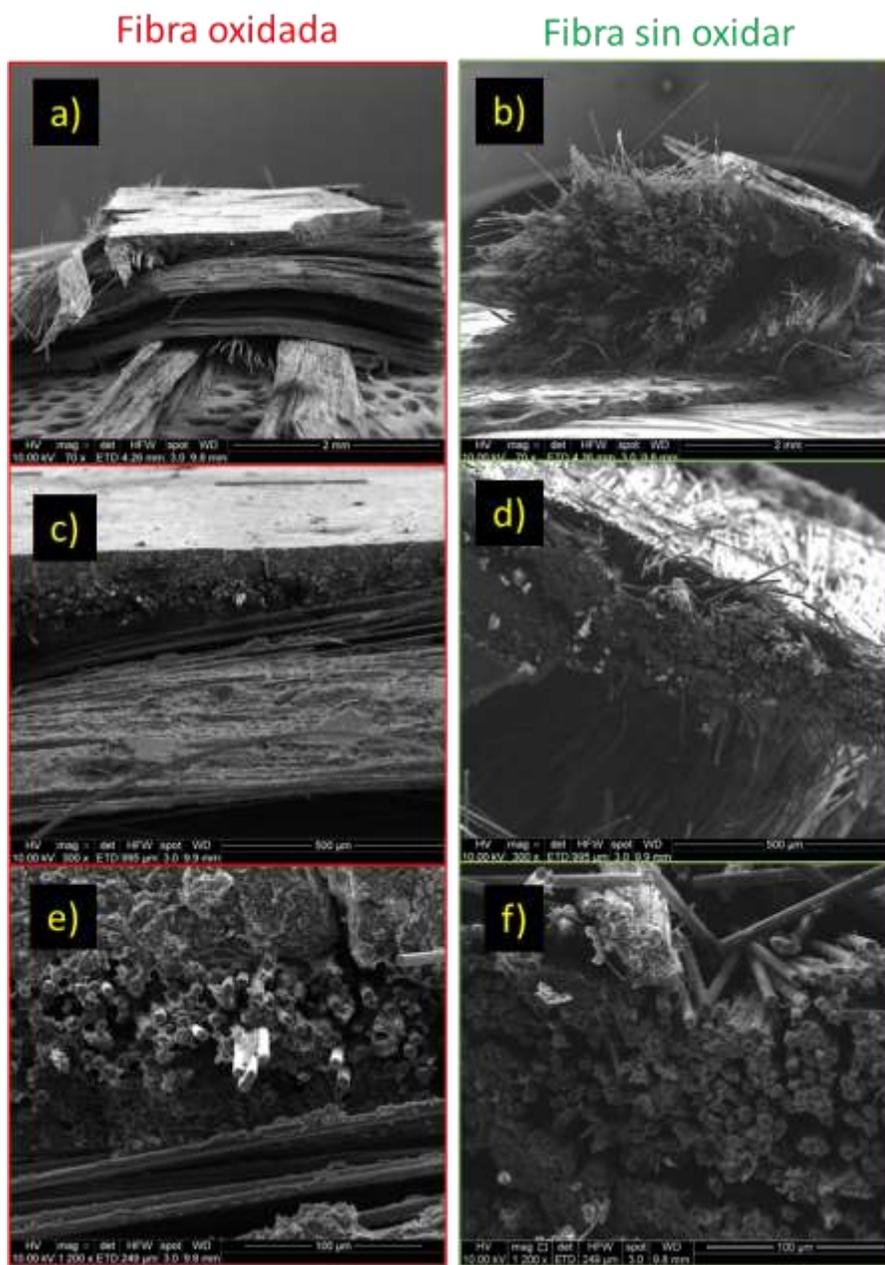
**Figura 109.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN reforzados con diferentes FC en tejido sarga: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f).



**Figura 110.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN reforzados con diferentes FC en tejido satén: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f).

Los resultados obtenidos, evidencian una morfología similar tanto para las muestras obtenidas a partir de FC oxidada como para las muestras obtenidas con FC sin oxidar, independiente del tejido utilizado. En este caso, se observa en las **Figuras 108, 109 y 110** una buena adherencia de la FC a la matriz polimérica. Al igual que lo antes discutido para el uso de la PEI pura, se observa una correlación con los resultados obtenidos desde los ensayos de esfuerzo de tracción cuando se emplearon muestras de CLRFC rellenos con PEI/GO-g-PMMI/BTN.

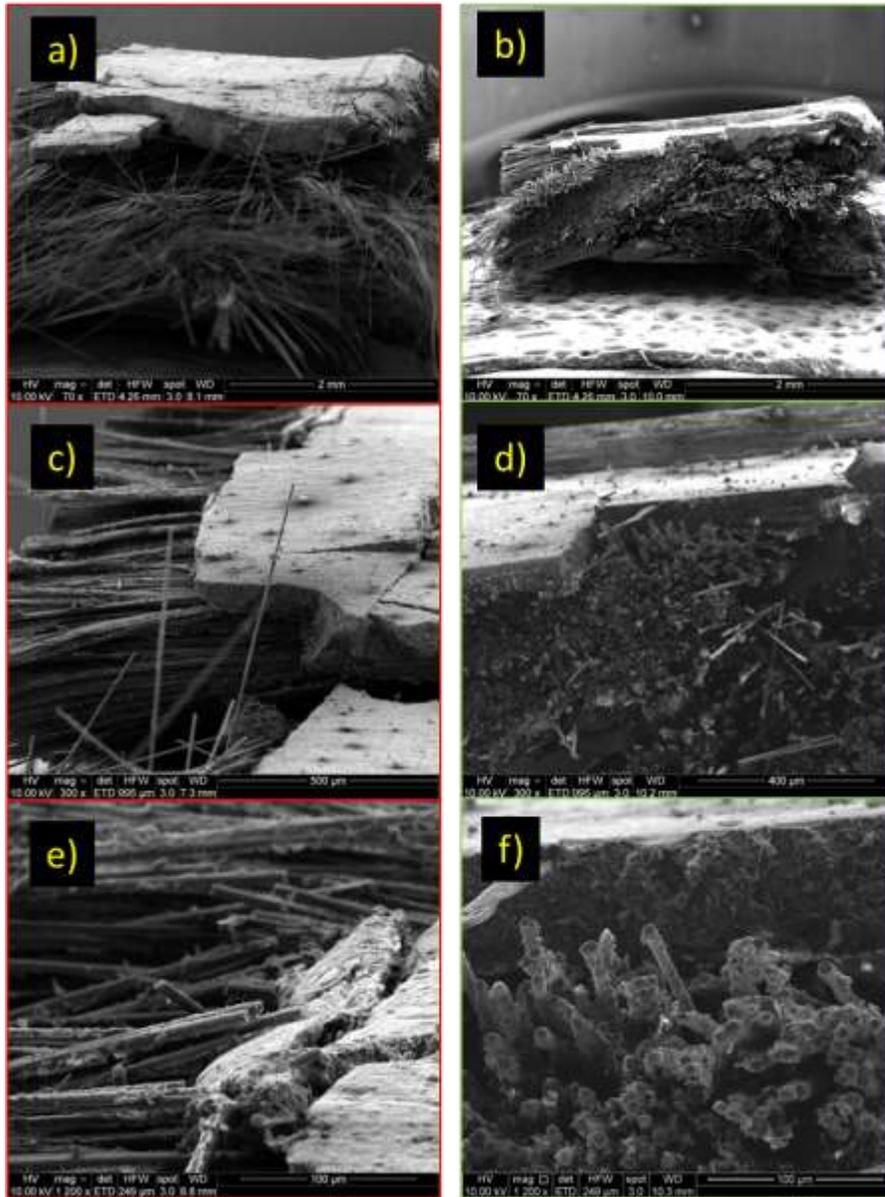
Por último, se evaluó la morfología del corte transversal de las probetas de los CLRFC preparados con FC oxidada o sin oxidar en distintos tipos de tejido y reforzados con PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO). Las micrografías obtenidas se muestran en las **Figuras 111, 112 y 113**, donde se sigue observando una buena adherencia de la FC con y sin oxidación a la matriz polimérica



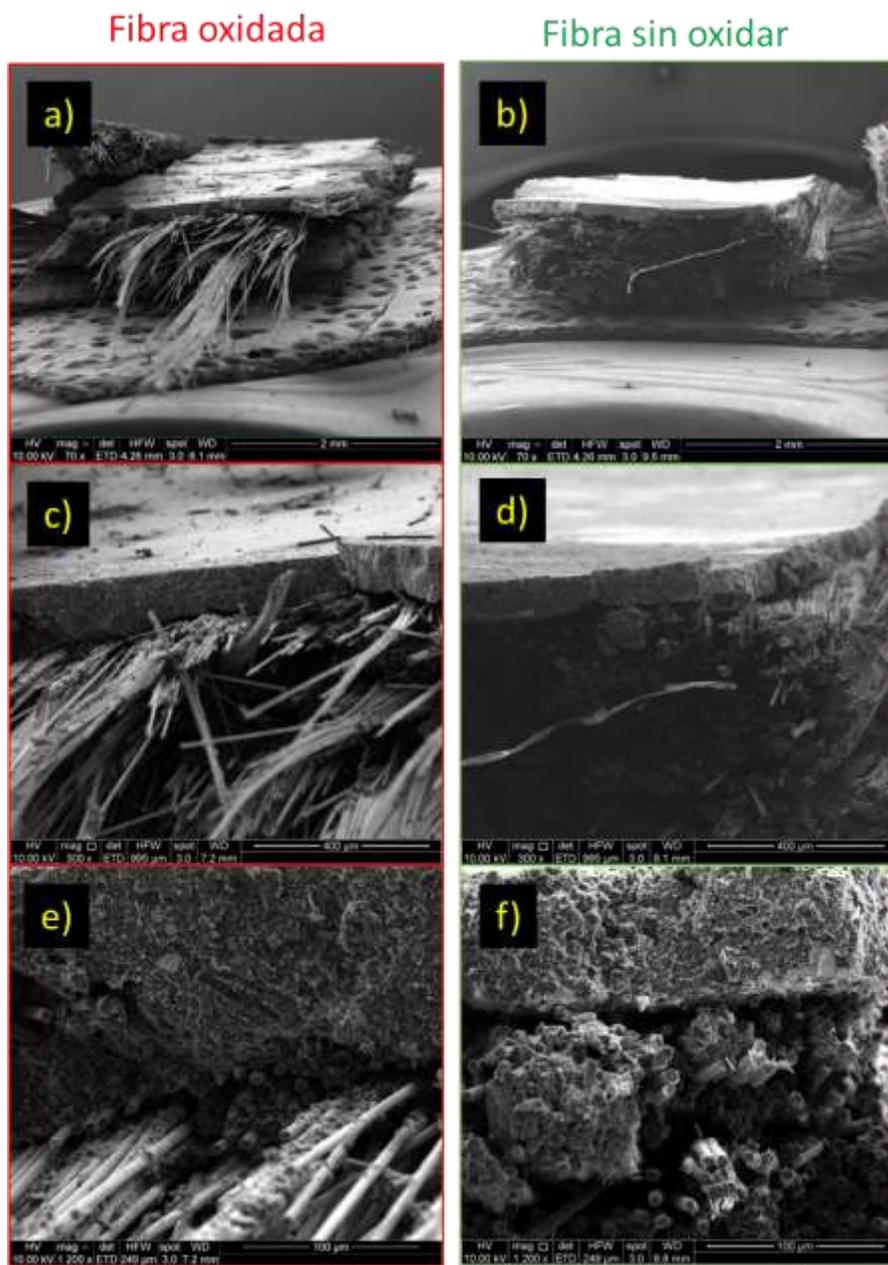
**Figura 111.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) reforzados con diferentes FC en tejido tafetán: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f).

### Fibra oxidada

### Fibra sin oxidar



**Figura 112.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) reforzados con diferentes FC en tejido sarga: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (3300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f).

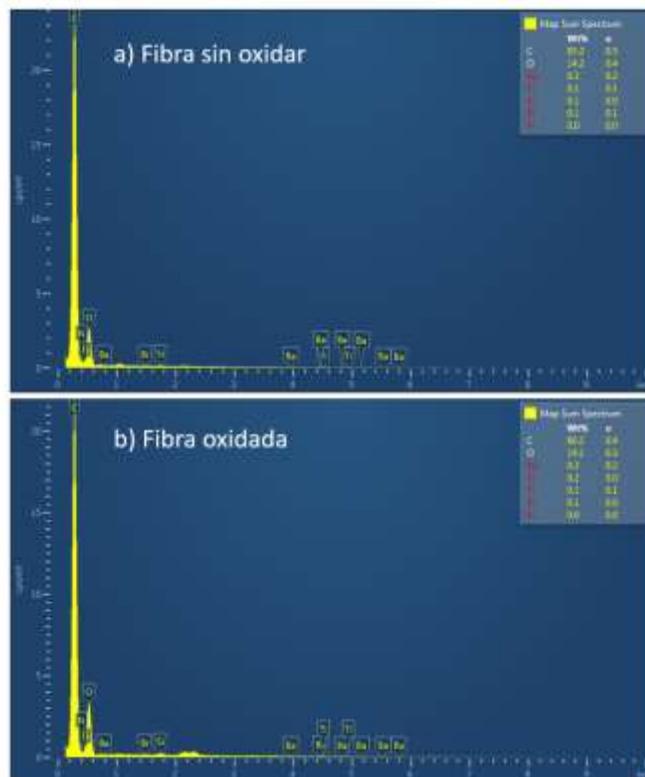


**Figura 113.** Imágenes SEM del corte transversal en la zona más angosta de probetas CLRFC fabricados en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) reforzados con diferentes FC en tejido satén: FC-96 h (75 X) (a), FC sin oxidar (75 X) (b), FC-96 h (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (c), FC sin oxidar (300 X) (d), FC-96 h (1200 X) (e) y FC sin oxidar (1200 X) (f).

### 6.5.2.5. Caracterización, mediante EDS, de las probetas de CLFRC empleadas en ensayos mecánicos

Las probetas de los CLFRC en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN o PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) fueron analizadas mediante EDS en la zona del corte transversal derivada de los ensayos mecánicos practicados. Para este estudio, se seleccionó el tejido de la FC oxidada o sin oxidar en el estilo sarga porque fue el tejido que presento mejores propiedades mecánicas.

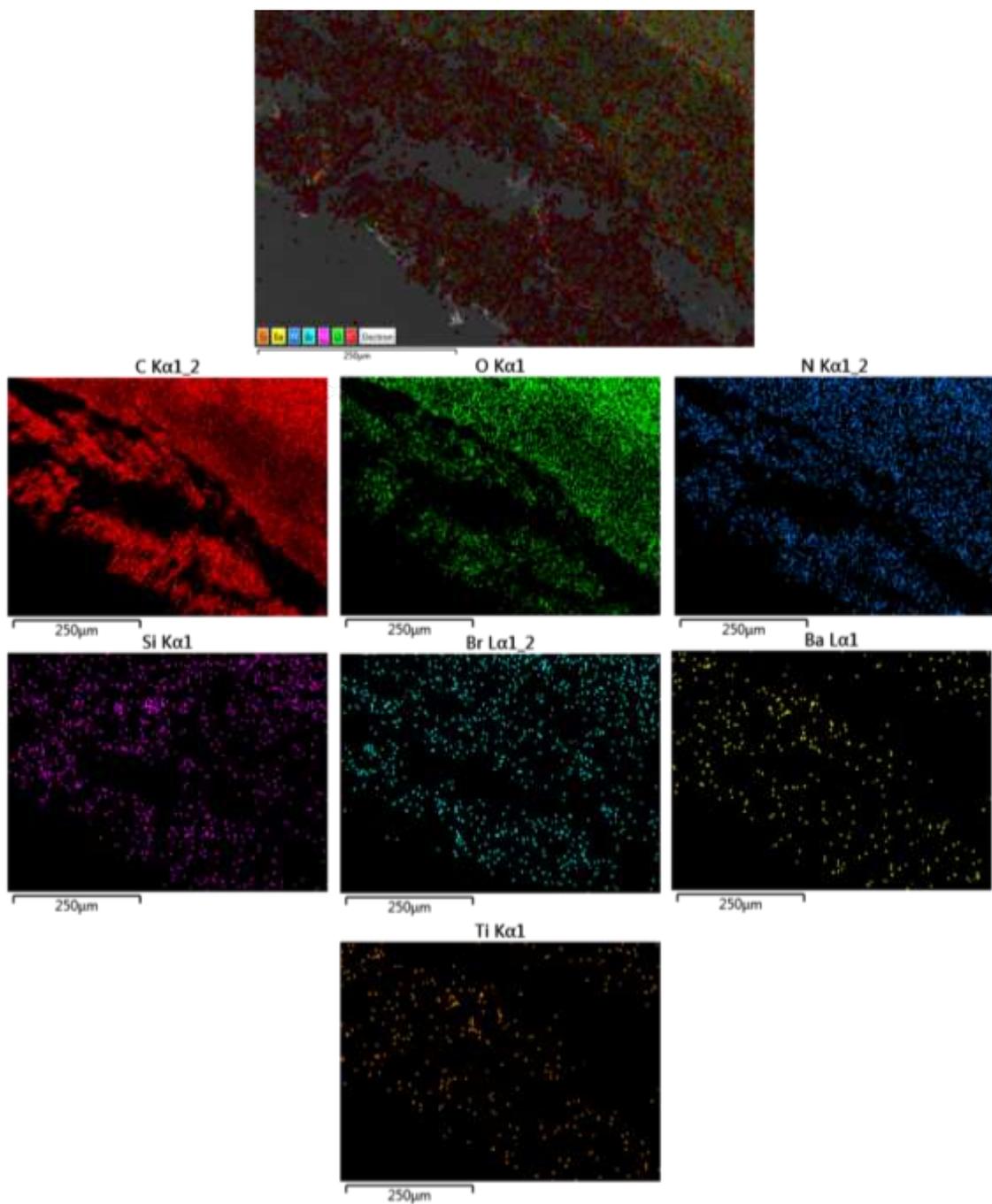
A partir de la muestra que contiene PEI/GO-g-PMMI/BTN y FC oxidada (FC-96 h) o FC sin oxidar tejidas en sarga, se obtuvieron los resultados EDS que se muestran en la **Figura 114**



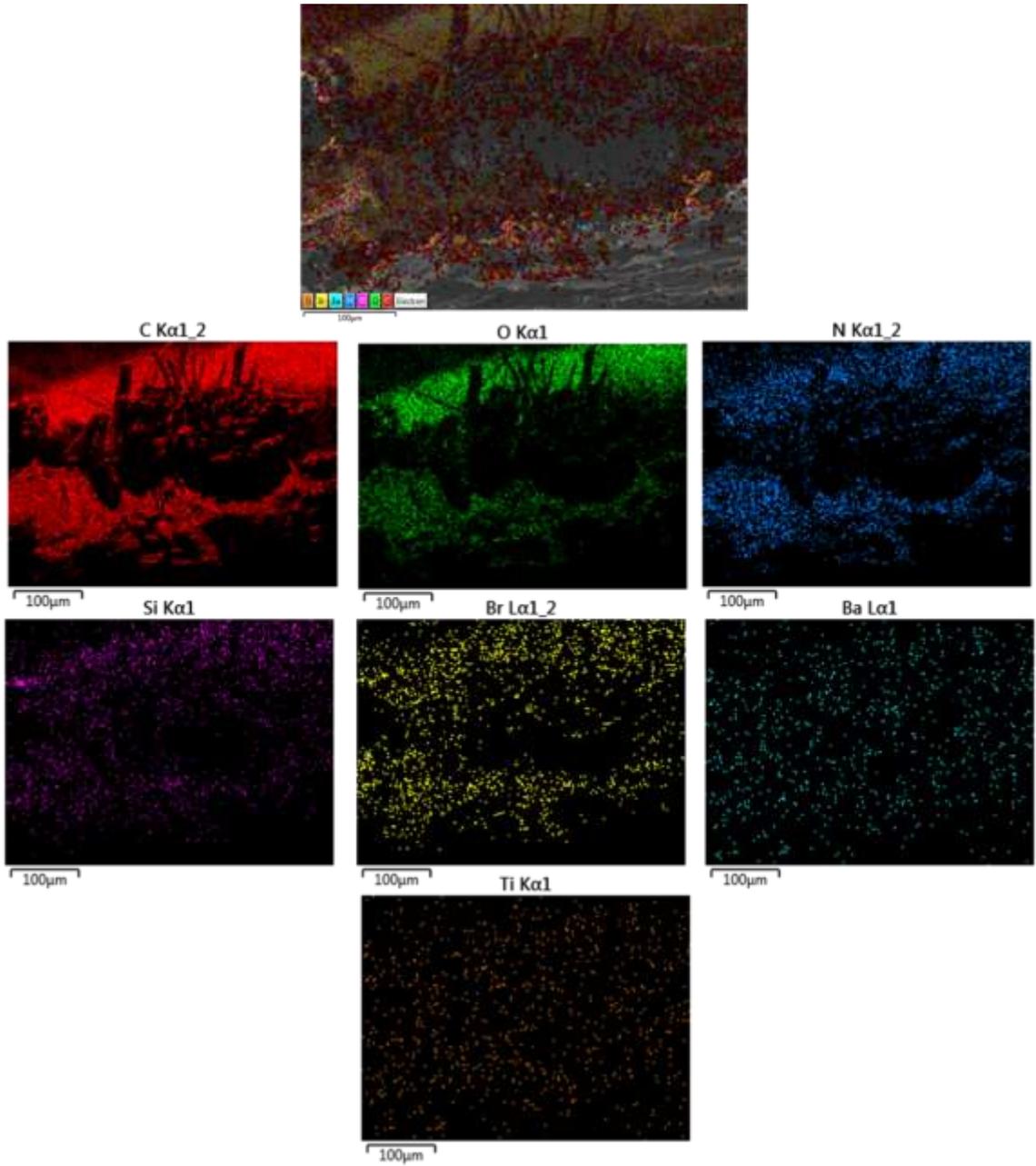
**Figura 114.** Resultados de EDS para el CLFRC en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN: FC sin oxidar (a) y FC-96 h (b) tejido sarga.

En la **Figura 114** se puede observar que el contenido de oxígeno para las muestras de compósitos con FC sin oxidar es 14,2% mientras para la muestra preparada a partir de fibra de carbono oxidada (FC-96 h), éste aumentó a 19,1%. Esto confirma que la FC empleada en la fabricación de estos últimos compósitos corresponde a una con mayor incorporación de grupos funcionales oxigenadas en su superficie, característica propia de una muestra sometida a un tratamiento de oxidación severo.

Los análisis de Mapping-EDS (**Figuras 115 y 116**) muestran una distribución uniforme de GO-g-PMMI/BTN como material de relleno tanto para las muestras preparadas con FC sin oxidar como las preparadas con fibra de carbono oxidada (FC-96 h). Así, se evidencia la presencia de átomos de Si, N, Br, Ti y Ba correspondientes al material de relleno grafénico.

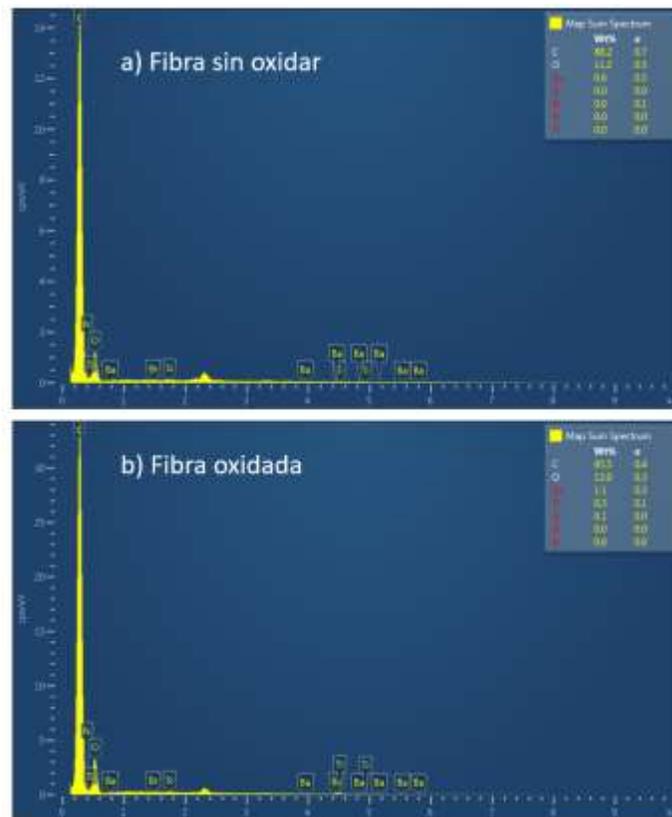


**Figura 115.** Mapping EDS: composición elemental de una muestra de CLRFC con tejido sarga de FC sin oxidar en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN a 250 μm.



**Figura 116.** Mapping EDS: composición elemental de una muestra de CLRFC con tejido sarga de FC-96 h en base a PEI/GO-g-PMMI/BTN 100 μm.

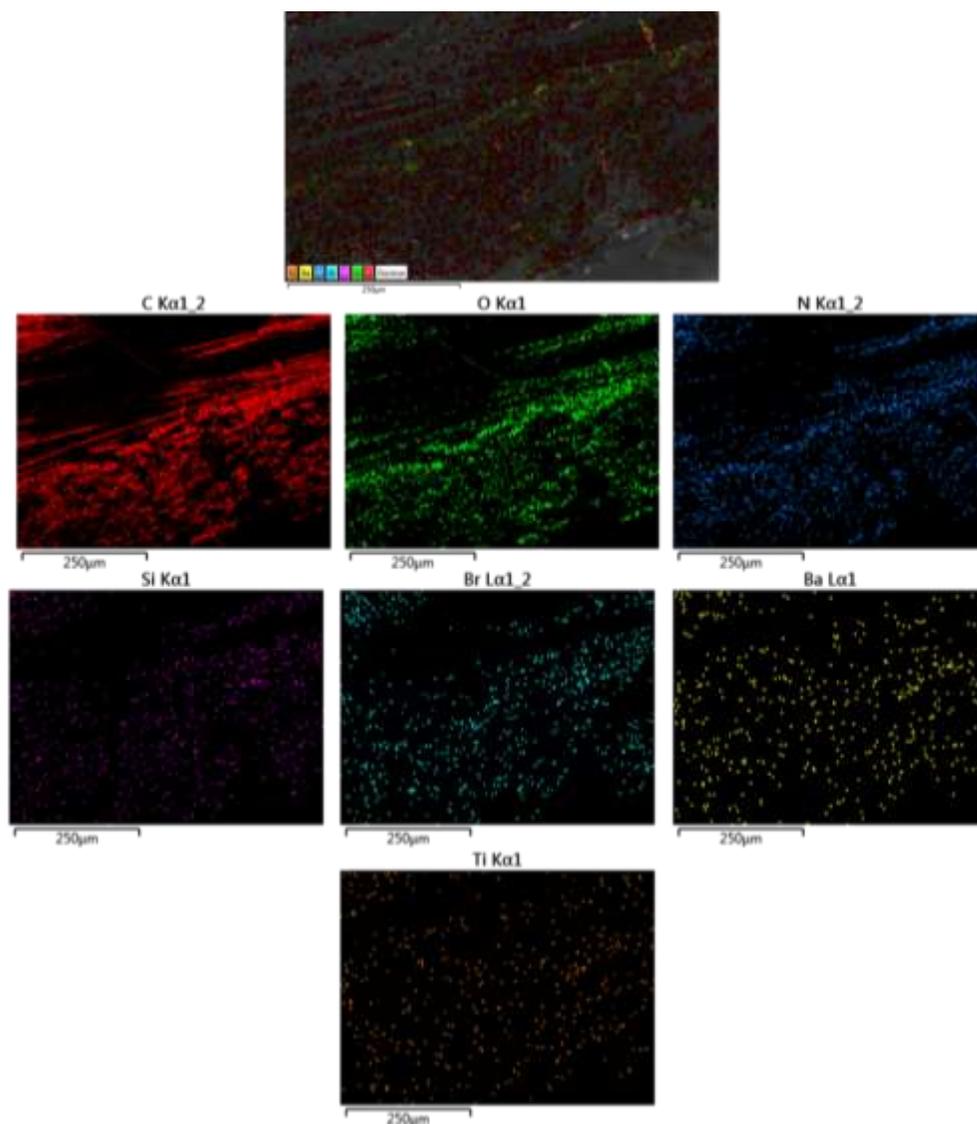
En cuanto a la muestra que contiene PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) con tejidos en sarga de FC con o sin oxidar, se obtuvieron los resultados EDS que se muestran en la **Figura 117**.



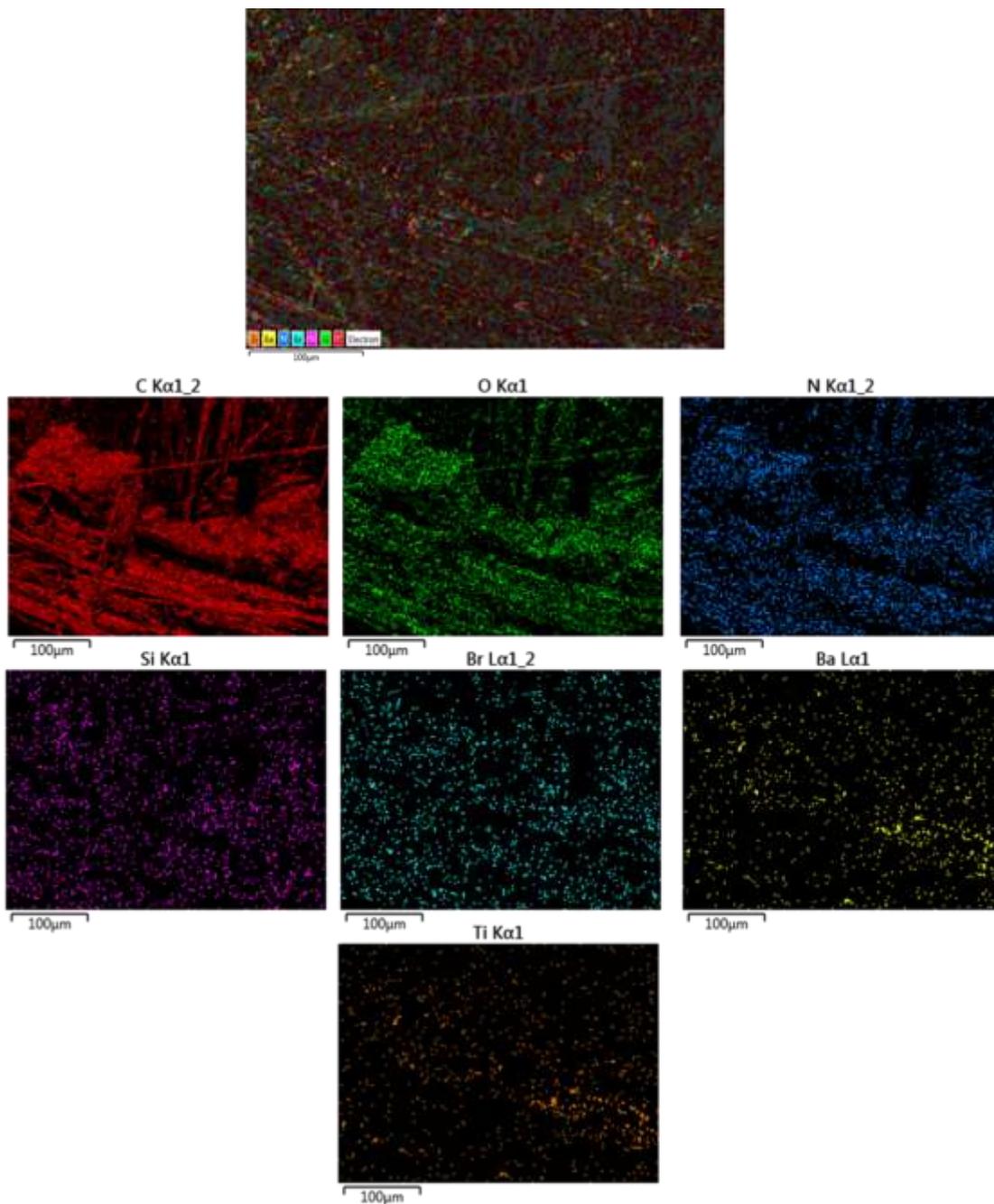
**Figura 117.** Resultados de EDS para el CLRFC en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO): FC sin oxidar (a) y FC-96 h (b) tejido sarga.

Para estos compósitos, el contenido de oxígeno en la fibra sin oxidar es 11,2% y en la muestra preparada a partir de fibra oxidada alcanzó 13,0 %. El resto de los elementos presentes en una concentración muy baja son Ba, Ti, Si, Br y N.

Estas probetas también fueron analizadas mediante Mapping-EDS, y los resultados obtenidos se muestran en las **Figuras 118 y 119**.



**Figura 118.** Mapping EDS: composición elemental de una muestra de CLRFC con tejido sarga de FC sin oxidar en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) a 250 μm.



**Figura 119.** Mapping EDS: composición elemental de una muestra de CLRFC con tejido sarga de FC-96 h en base a PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) 100 μm.

En las **Figuras 118** y **119** se observa una distribución homogénea de los átomos que conforma la muestra en estudio. Los átomos de Ni, Si, Br, Ba, y Ti corresponden al material gráfico de relleno (GO-g-PMMI/BTN y rGO).

## 7. CONCLUSIONES

El desarrollo de este proyecto de investigación permitió obtener CLRFC a partir de nanocompuestos en base a una PEI rellenos con GO-g-PMMI/BTN/rGO incorporando tejidos de fibra de carbono como material de refuerzo. El material de relleno se obtuvo a partir de la funcionalización de GO con poli (monometil itaconato) y nanopartículas de titanato de bario. Los nanocompuestos fueron preparados variando el contenido de GO-g-PMMI/BTN, dejando fija el contenido de rGO al 10%.

La FC fue empleada en forma de tejidos, haciendo uso de los tejidos tafetán, sarga y satén con fibra oxidada y sin oxidar. La FC oxidada fue tratada por 96 h (FC-96h) con una mezcla oxidante de permanganato de potasio, nitrato de sodio y ácido sulfúrico concentrado logrando incrementar el contenido de oxígeno cercano al 13%, respecto a la fibra sin oxidar. La fibra de carbono oxidada (FC-96 h) mostró cambios discretos en su patrón de difracción de rayos X respecto a la fibra no oxidada lo que implica una posible desmejora en las propiedades mecánicas de la fibra.

Por otro lado, los CLRF fueron ensamblados mediante un proceso de consolidación térmica a 270 °C y caracterizados por medio de ensayos mecánicos, conductividad eléctrica y resistividad dieléctrica. De los tres tipos de tejidos evaluados, los CLRFC fabricados con tejido sarga presentaron los mayores valores de módulo de Young, seguido del tejido tafetán y por último el tejido satén. En cuanto a la conductividad, los CLFRC obtenidos desde PEI/(GO-g-PMMI/BTN + rGO) alcanzaron la mayor conductividad eléctrica (ca.  $1 \times 10^{-7}$  S/cm) y la mayor pérdida dieléctrica ( $\epsilon'' = 3.818 \times 10^8$ , registrada a  $10^{-1}$  Hz) en comparación a los CLFRC obtenidos a partir de PEI/GO-g-PMMI/BTN y PEI/rGO. Por último, los CLFRC que contenían PEI/GO-g-PMMI/BTN y PEI(GO-g-PMMI/BTN + rGO) fueron expuestos a un voltaje nominal de 150000 [V] sin

alcanzar la ruptura dieléctrica del material, vale decir, no mostraron una disminución drástica de su resistencia dieléctrica.

Los resultados obtenidos de conductividad eléctrica y resistencia dieléctrica para los CLRFC reforzados con FC y rellenos con GO-g-PMMI/BTN + rGO dan indicio a que este tipo de material puede ser considerado para la fabricación de piezas para aeronáutica.

## 8. REFERENCIAS

1. Bohm J. 4 Electrical Properties of Polymetric Materials. *Geod a Kartogr Obz.* 1982;28 (70)(2):35-40. doi:10.1016/B978-0-8155-1551-7.50006-1
2. Park SJ. History and structure of carbon fibers. *Springer Ser Mater Sci.* 2018;210:1-30. doi:10.1007/978-981-13-0538-2\_1
3. Ahmad I, Rakha SA, Yan L, Zhou X, Ma G, Munir A. Structure and optical properties of multilayers carbon nanotubes/PEEK nanocomposites. *Adv Polym Technol.* 2014;33(3):1-6. doi:10.1002/adv.21415
4. Li Y, Li R, Lu L, Huang X. Experimental study of damage characteristics of carbon woven fabric/epoxy laminates subjected to lightning strike. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2015;79:164-175. doi:10.1016/j.compositesa.2015.09.019
5. Smith FC, Moloney LD, Matthews FL, Hodges J. Fabrication of woven carbon fibre/polycarbonate repair patches. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 1996;27(11):1089-1095. doi:10.1016/1359-835X(96)00070-X
6. Shubha A, Manohara SR, Subhranshu SS. Improved Dielectric Properties of Graphene Reinforced Polyvinylpyrrolidone Nanocomposites. *Mater Today Proc.* 2019;10:3-7. doi:10.1016/j.matpr.2019.02.180
7. Sawai P, Chattopadhaya PP, Banerjee S. Synthesized reduce Graphene Oxide (rGO) filled Polyetherimide based nanocomposites for EMI Shielding applications. *Mater Today Proc.* 2018;5(3):9989-9999. doi:10.1016/j.matpr.2017.10.197

8. Zheng X, Yu H, Yue S, et al. Functionalization of graphene and dielectric property relationships in PVDF/graphene nanosheets composites. *Int J Electrochem Sci.* 2018;13(1):1-13. doi:10.20964/2018.01.16
9. He F, Ren W, Liang G, Shi P, Wu X, Chen X. Structure and dielectric properties of barium titanate thin films for capacitor applications. *Ceram Int.* 2013;39(SUPPL.1):1-5. doi:10.1016/j.ceramint.2012.10.118
10. Applications M, Fibers M made. *High-Performance and Specialty Fibers: Concepts, Technology and Modern Applications of Man-Made Fibers for the Future.*; 2016. doi:10.1007/978-4-431-55203-1
11. Tang LG, Karoos JL. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix. *Polym Compos.* 1997;18(1):100-113. doi:10.1002/pc.10265
12. Yehia AA, Akelah AM, Rehab A, El-Sabbagh SH, El Nashar DE, Koriem AA. Evaluation of clay hybrid nanocomposites of different chain length as reinforcing agent for natural and synthetic rubbers. *Mater Des.* 2012;33(1):11-19. doi:10.1016/j.matdes.2011.06.066
13. Paul DR, Robeson LM. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer(Guildf).* 2008;49(15):3187-3204. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017
14. Béland S. Introduction. *High Perform Thermoplast Resins their Compos.* Published online 1990:1-2. doi:10.1016/b978-0-8155-1278-3.50004-x
15. Gao W, Alemany LB, Ci L, Ajayan PM. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem.* 2009;1(5):403-408. doi:10.1038/nchem.281

16. Potts JR, Dreyer DR, Bielawski CW, Ruoff RS. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. 2011;52(1):5-25. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.042
17. Jiříčková A, Jankovský O, Sofer Z, Sedmidubský D. Synthesis and Applications of Graphene Oxide. *Materials (Basel)*. 2022;15(3). doi:10.3390/ma15030920
18. Tirth V, Ghori SW, Gupta P. *Fundamentals of Polymer Nanocomposites*. LTD; 2022. doi:10.1016/b978-0-12-824492-0.00017-9
19. Mamunya EP, Davidenko V V., Lebedev E V. Percolation conductivity of polymer composites filled with dispersed conductive filler. *Polym Compos*. 1995;16(4):319-324. doi:10.1002/pc.750160409
20. Son J, Xue Q. *Electrical Conductivity and Percolation Behavior of Polymer Nanocomposites*.; 2016.
21. Bianco A, Cheng HM, Enoki T, et al. All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon N Y*. 2013;65:1-6. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.038
22. Li Y, Yang W, Ding S, et al. Tuning dielectric properties and energy density of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites by quasi core-shell structured BaTiO<sub>3</sub>@graphene oxide hybrids. *J Mater Sci Mater Electron*. 2018;29(2):1082-1092. doi:10.1007/s10854-017-8009-9
23. Kim P, Jones SC, Hotchkiss PJ, et al. Phosphonic acid-modified barium titanate polymer nanocomposites with high permittivity and dielectric strength. *Adv Mater*. 2007;19(7):1001-1005. doi:10.1002/adma.200602422

24. Romasanta LJ, Lopez-Manchado MA, Verdejo R. Increasing the performance of dielectric elastomer actuators: A review from the materials perspective. *Prog Polym Sci.* 2015;51:188-211. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.08.002
25. Tan DQ. The search for enhanced dielectric strength of polymer-based dielectrics: A focused review on polymer nanocomposites. *J Appl Polym Sci.* 2020;137(33):1-32. doi:10.1002/app.49379
26. Jain A, Wang YG, Shi LN. Recent developments in BaTiO<sub>3</sub> based lead-free materials for energy storage applications. *J Alloys Compd.* 2022;928:167066. doi:10.1016/j.jallcom.2022.167066
27. Shen Y, Luo S, Yu S, Sun R, Wong CP. Surface-modified barium titanate by MEEAA for high-energy storage application of polymer composites. *High Volt.* 2016;1(4):175-180. doi:10.1049/hve.2016.0066
28. Zeng J, Yan J, Li BW, Zhang X. Improved breakdown strength and energy storage performances of PEI-based nanocomposite with core-shell structured PI@BaTiO<sub>3</sub> nanofillers. *Ceram Int.* 2022;48(14):20526-20533. doi:10.1016/j.ceramint.2022.04.017
29. Ren L, Qiao J, Wang C, Zheng W, Li H, Zhao X. Role of bandgap and permittivity of nano filler in the energy storage performance of PEI-based nanocomposites. 2022;30. doi:10.1016/j.mtener.2022.101161
30. Wang Y, Cao Y. Sandwiched Barium Titanate/Polyamideimide Nanocomposite for Dielectric Energy Storage. *Annu Rep - Conf Electr Insul Dielectr Phenomena, CEIDP.* 2020;2020-Octob:87-90. doi:10.1109/CEIDP49254.2020.9437377

31. Miao W, Chen H, Pan Z, et al. Enhancement thermal stability of polyetherimide-based nanocomposites for applications in energy storage. *Compos Sci Technol.* 2021;201(October 2020):108501. doi:10.1016/j.compscitech.2020.108501
32. Yu Y, Shao W, Zhong J, Ye H, Yang L, Zhen L. Tuning the Energy Storage Efficiency in PVDF Nanocomposites Incorporated with Crumpled Core-Shell BaTiO<sub>3</sub>@Graphene Oxide Nanoparticles. *ACS Appl Energy Mater.* 2021;4(9):9553-9562. doi:10.1021/acsaem.1c01717
33. Zhang B, Chen X ming, Wu W wen, et al. Outstanding discharge energy density and efficiency of the bilayer nanocomposite films with BaTiO<sub>3</sub>-dispersed PVDF polymer and polyetherimide layer. *Chem Eng J.* 2022;446(P2):136926. doi:10.1016/j.cej.2022.136926
34. Zheng MS, Zheng YT, Zha JW, et al. Improved dielectric, tensile and energy storage properties of surface rubberized BaTiO<sub>3</sub>/polypropylene nanocomposites. *Nano Energy.* 2018;48(February):144-151. doi:10.1016/j.nanoen.2018.03.049
35. Jun SY, Jung D, Kim JY, Yu SG. Dielectric characteristics of graphene-encapsulated barium titanate polymer composites. *Mater Chem Phys.* 2020;255(April):123533. doi:10.1016/j.matchemphys.2020.123533
36. Yaqoob U, Iftexhar Uddin ASM, Chung GS. The effect of reduced graphene oxide on the dielectric and ferroelectric properties of PVDF–BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites. *RSC Adv.* 2016;6(36):30747-30754. doi:10.1039/c6ra03155b
37. Wang S, Chi H, Chen L, et al. Surface Functionalization of Graphene Oxide with Polymer Brushes for Improving Thermal Properties of the Polymer Matrix. *Adv Polym Technol.* 2021;2021. doi:10.1155/2021/5591420

38. Li WHZ Bin. Polymer Nanocomposites for. Published online 2017. doi:10.1128/AAC.03728-14
39. Hu X, Zhang H, Wu D, et al. PVDF-based matrix with covalent bonded BaTiO<sub>3</sub> nanowires enabled ultrahigh energy density and dielectric properties. *Chem Eng J.* 2023;451(P1):138391. doi:10.1016/j.cej.2022.138391
40. Li CC, Chang SJ, Lee JT, Liao WS. Efficient hydroxylation of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles by using hydrogen peroxide. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2010;361(1-3):143-149. doi:10.1016/j.colsurfa.2010.03.027
41. Zheng H, Zhang W, Li B, et al. Recent advances of interphases in carbon fiber-reinforced polymer composites: A review. *Compos Part B Eng.* 2022;233(October 2021):109639. doi:10.1016/j.compositesb.2022.109639
42. Ismadi IH, Nugroho G. Tensile Strength of Carbon Fiber/Epoxy Composite Manufactured by the Bladder Compression Molding Method at Variable Pressure Levels. *J Mater Process Charact.* 2020;1(1):14-21. doi:10.22146/jmpc.51411
43. Cirino M, Byron Pipes R. In-situ consolidation for the thermoplastic composite ring-residual stress state. *Compos Manuf.* 1991;2(2):105-113. doi:10.1016/0956-7143(91)90187-L
44. Sahooand NG, Li L. Carbon nanotube-reinforced polymer composites for aerospace application. *Aerosp Mater Handb.* Published online 2016:493-529. doi:10.1201/b13044-15

45. Ud Din I, Naresh K, Umer R, et al. Processing and out-of-plane properties of composites with embedded graphene paper for EMI shielding applications. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2020;134(March):105901. doi:10.1016/j.compositesa.2020.105901
46. Rehbein J, Wierach P, Gries T, Wiedemann M. Improved electrical conductivity of NCF-reinforced CFRP for higher damage resistance to lightning strike. *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 2017;100:352-360. doi:10.1016/j.compositesa.2017.05.014
47. Gargallo L, Yazdani-Pedram M, Radić D, Horta A, Bravo J. Properties of polyelectrolytes-2. Poly(monoethyl itaconate), conformational and viscometric behaviour in dilute solution. *Eur Polym J.* 1993;29(4):609-612. doi:10.1016/0014-3057(93)90025-B
48. Aguilar-Bolados H, Yazdani-Pedram M, Quinteros-Jara E, et al. Synthesis of sustainable, lightweight and electrically conductive polymer brushes grafted multi-layer graphene oxide. *Polym Test.* 2021;93:106986. doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106986
49. Brodie BC. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos Trans R Soc B Biol Sci.* 1983;303(1113):1-62. <http://rstb.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstb.1983.0080>
50. Ismail AA, van de Voort FR, Sedman J. Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications. *Tech Instrum Anal Chem.* 1997;18(C):93-139. doi:10.1016/S0167-9244(97)80013-3
51. Al-Mufti SMS, Almontasser A, Rizvi SJA. Influence of temperature variations on the dielectric parameters of thermally reduced graphene oxide. *Mater Today Proc.* 2022;57:1713-1718. doi:10.1016/j.matpr.2021.12.344

52. Hanifah MFR, Jaafar J, Aziz M, Ismail AF, Rahman MA, Othman MHD. Synthesis of graphene oxide nanosheets via modified Hummers' method and its physicochemical properties. *J Teknol.* 2015;74(1):195-198. doi:10.11113/jt.v74.3555
53. Johra FT, Jung WG. Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor. *Appl Surf Sci.* 2015;357(September 2015):1911-1914. doi:10.1016/j.apsusc.2015.09.128
54. Arifin NFT, Zulkipli NAN, Yusof N, et al. Preparation and characterization of APTES-functionalized graphene oxide for CO<sub>2</sub> adsorption. *J Adv Res Fluid Mech Therm Sci.* 2019;61(2):297-305. doi:10.13140/RG.2.2.10612.30085
55. Gueye M, Gries T, Noël C, et al. Interaction of (3-Aminopropyl)triethoxysilane with Pulsed Ar–O<sub>2</sub> Afterglow: Application to Nanoparticles Synthesis. *Plasma Chem Plasma Process.* 2016;36(4):1031-1050. doi:10.1007/s11090-016-9708-3
56. Chang SJ, Liao WS, Ciou CJ, Lee JT, Li CC. An efficient approach to derive hydroxyl groups on the surface of barium titanate nanoparticles to improve its chemical modification ability. *J Colloid Interface Sci.* 2009;329(2):300-305. doi:10.1016/j.jcis.2008.10.011
57. Le Pevelen DD. Infrared spectroscopy | FT-Raman NIR. *Encycl Anal Sci.* 2019;5:112-123. doi:10.1016/B978-0-08-101983-2.12150-4
58. Bunaciu AA, Udriștioiu E gabriela, Aboul-Enein HY. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit Rev Anal Chem.* 2015;45(4):289-299. doi:10.1080/10408347.2014.949616
59. Hidayah NMS, Liu WW, Lai CW, et al. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. *AIP Conf Proc.* 2017;1892(October). doi:10.1063/1.5005764

60. Li L, Zheng S. Enhancement of dielectric constants of epoxy thermosets via a fine dispersion of barium titanate nanoparticles. *J Appl Polym Sci.* 2016;133(16):1-10. doi:10.1002/app.43322
61. Nawani C, Panprom P, Khaosa-Ard K, Makcharoen W, Vittayakorn N. Effect of surface treatment on electrical properties of barium titanate/carbon nanotube/polydimethylsiloxane nanocomposites. *AIP Conf Proc.* 2018;2010(2018). doi:10.1063/1.5053205
62. Moharana S, Chopkar MK, Mahaling RN. Treatment of Surface-Hydroxylated BaTiO<sub>3</sub> Particles by Bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate Sodium Salt (AOT) to Improve the Dielectric and Electrical Properties of BaTiO<sub>3</sub>-Poly(vinylidene fluoride) Composites. *J Electron Mater.* 2020;49(7):4272-4281. doi:10.1007/s11664-020-08139-1
63. Angelats-Silva LM, Pérez-Azahuanche F, Roldan-Lopez JA, Emelianov NA, Céspedes-Vásquez RB, Valverde-Alva MA. Influence of the surface modification of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles by hydrolyzed chitosan obtained from shrimp exoskeletons on the optical response intensity of the second harmonic. *MRS Adv.* 2022;7(12):260-264. doi:10.1557/s43580-022-00278-3
64. Zhou W, Apkarian R, Wang ZL, Joy D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microsc Nanotechnol Tech Appl.* Published online 2007:1-40. doi:10.1007/978-0-387-39620-0\_1
65. Ebnesajjad S. *Surface and Material Characterization Techniques.*; 2014. doi:10.1016/b978-0-323-26435-8.00004-6
66. Nasrazadani S, Hassani S. *Modern Analytical Techniques in Failure Analysis of Aerospace, Chemical, and Oil and Gas Industries.* Elsevier Ltd.; 2015. doi:10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8

67. English CA, Hyde JM, Robert Odette G, Lucas GE, Tan L. *Research Tools: Microstructure, Mechanical Properties, and Computational Thermodynamics*. Elsevier Inc.; 2019. doi:10.1016/B978-0-12-397046-6.00004-6
68. Rajisha KR, Deepa B, Pothan LA, Thomas S. Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites. *Interface Eng Nat Fibre Compos Maximum Perform*. Published online 2011:241-274. doi:10.1533/9780857092281.2.241
69. Hui CM, Pietrasik J, Schmitt M, et al. Surface-initiated polymerization as an enabling tool for multifunctional (Nano-)engineered hybrid materials. *Chem Mater*. 2014;26(1):745-762. doi:10.1021/cm4023634
70. Zhao B, Zhu L. Mixed polymer brush-grafted particles: A new class of environmentally responsive nanostructured materials. *Macromolecules*. 2009;42(24):9369-9383. doi:10.1021/ma902042x
71. Mather RR. *Surface Modification of Textiles by Plasma Treatments*. Woodhead Publishing Limited; 2009. doi:10.1533/9781845696689.296
72. Bantawal H, Bhat DK. Hierarchical porous BaTiO<sub>3</sub> nano-hexagons as a visible light photocatalyst. *Int J Eng Technol*. 2018;7(4):105-109. doi:10.14419/ijet.v7i4.5.20022
73. Silakaew K, Thongbai P. Continually enhanced dielectric constant of Poly(vinylidene fluoride) with BaTiO<sub>3</sub>@Poly(vinylidene fluoride) core-shell nanostructure filling. *Ceram Int*. 2022;48(5):7005-7012. doi:10.1016/j.ceramint.2021.11.258

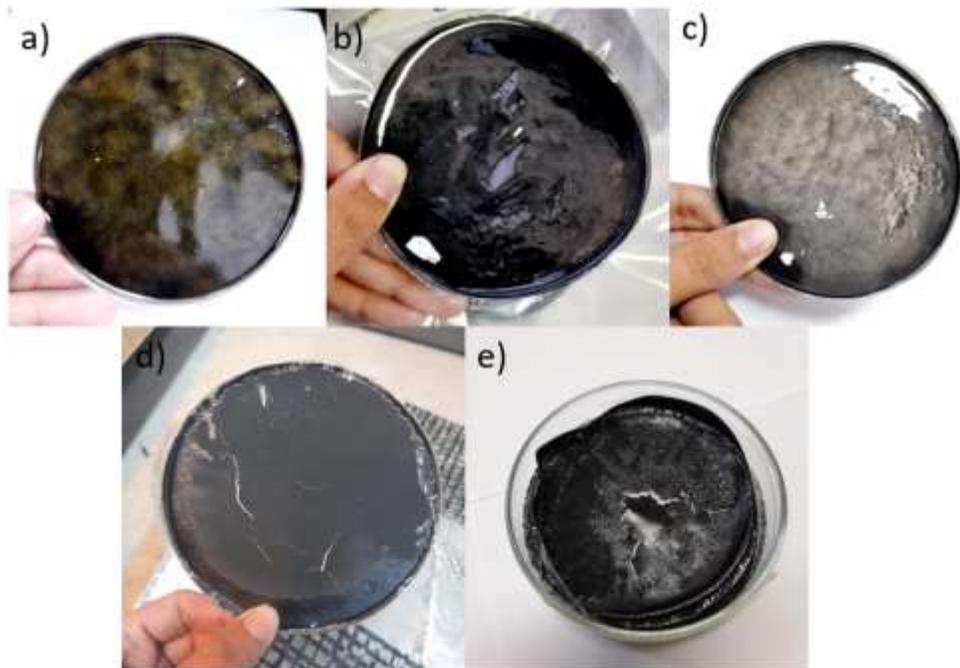
74. Fanari F, Iacob C, Carboni G, Desogus F, Grosso M, Wilhelm M. Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) investigation of molecular relaxations in durum wheat dough at low temperatures and their relationship with rheological properties. *Lwt.* 2022;161(February):113345. doi:10.1016/j.lwt.2022.113345
75. Kremer F. Physical Properties of Polymers Handbook. *Phys Prop Polym Handb.* 2007;(October). doi:10.1007/978-0-387-69002-5
76. Dhahri A, Dhahri E, Hlil EK. Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline  $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_3$ . *RSC Adv.* 2018;8(17):9103-9111. doi:10.1039/c8ra00037a
77. Cuenca-bracamonte Q, Yazdani-pedram M, Hern M. Electrical Properties of Poly ( Monomethyl. In: ; 2020.
78. Wang D, Zhang X, Zha JW, Zhao J, Dang ZM, Hu GH. Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold. *Polymer (Guildf).* 2013;54(7):1916-1922. doi:10.1016/j.polymer.2013.02.012
79. Mewada D. Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ): A study of Structural, optical and dielectric properties. *Mater Today Proc.* 2022;54:923-926. doi:10.1016/j.matpr.2021.11.252
80. Nanoparticles O barium T based H. Electrical Properties of Polyetherimide-Based Nanocomposites Filled with Reduced Graphene Oxide and Graphene. Published online 2022.
81. Ang C, Yu Z, Cross L. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys.* 2000;62(1):228-236. doi:10.1103/PhysRevB.62.228

82. Dhahri A, Belkahla A, Laifi J, et al. Crystal structure and dielectric properties of the Ca/Y co-substituted BaTiO<sub>3</sub>. *Inorg Chem Commun.* 2022;141(January):109570. doi:10.1016/j.inoche.2022.109570
83. Trivedi DN, Rachchh N V. Graphene and its application in thermoplastic polymers as nano-filler- A review. *Polymer (Guildf).* 2022;240(September 2021):124486. doi:10.1016/j.polymer.2021.124486
84. Kumar YR, Khadheer Pasha SK. Synergistic effect of barium titanate nanoparticles and graphene quantum dots on the dielectric properties and conductivity of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoroethylene) films. *Environ Res.* 2022;204(September 2021). doi:10.1016/j.envres.2021.112297
85. Speight JG. *Monomers, Polymers, and Plastics.*; 2020. doi:10.1016/b978-0-12-809923-0.00014-x
86. Wu Z, Pittman CU, Gardner SD. Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH. *Carbon N Y.* 1995;33(5):597-605. doi:10.1016/0008-6223(95)00145-4
87. Jang BZ. Control of interfacial adhesion in continuous carbon and kevlar fiber reinforced polymer composites. *Compos Sci Technol.* 1992;44(4):333-349. doi:10.1016/0266-3538(92)90070-J
88. Jones C, Sammann E. The effect of low power plasmas on carbon fibre surfaces. *Carbon N Y.* 1990;28(4):509-514. doi:10.1016/0008-6223(90)90046-2
89. Haghi AK, Oluwafemi OS, Jose JP, Maria HJ. *Composites and Nanocomposites.*; 2013. doi:10.1201/b14994

90. Demircivi P, Gulen B, Simsek EB, Berek D. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline using hydrothermally synthesized carbon fiber decorated BaTiO<sub>3</sub>. *Mater Chem Phys*. 2020;241(September 2019). doi:10.1016/j.matchemphys.2019.122236

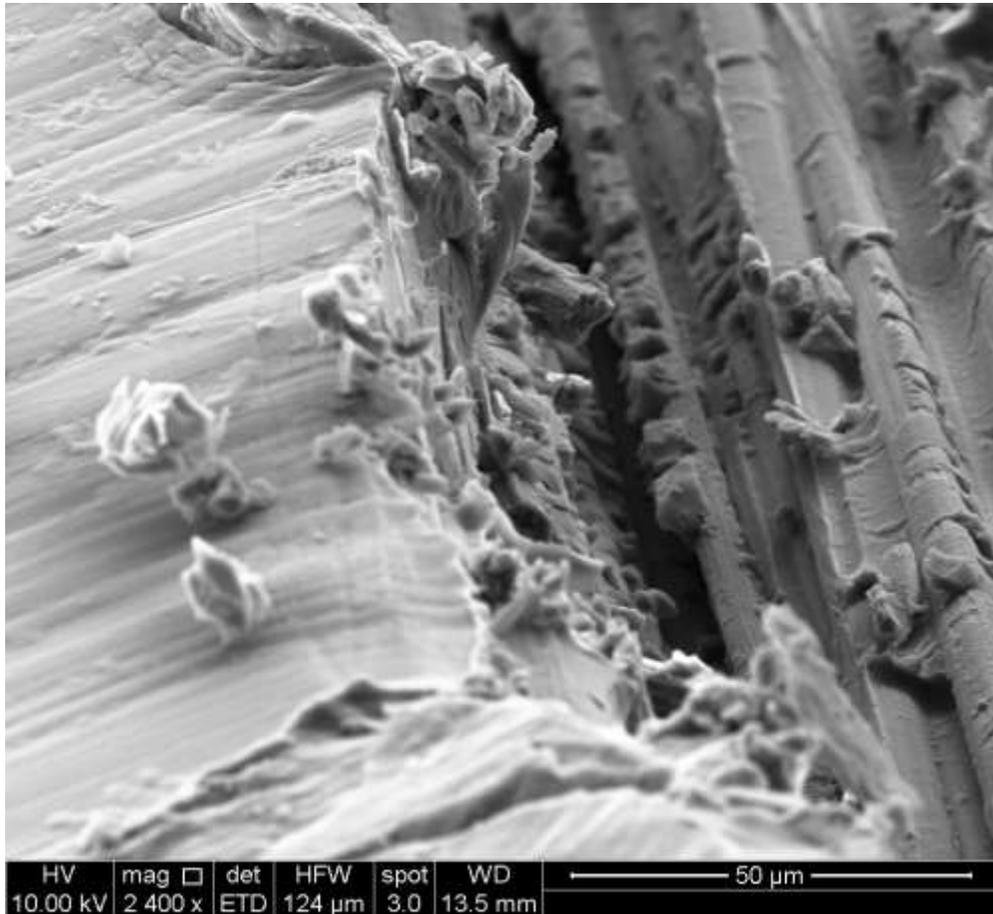
## 9. MATERIAL SUPLEMENTARIO

### 9.1. Anexo A. Nanocompuestos de PEI con diferentes materiales grafénicos de relleno.

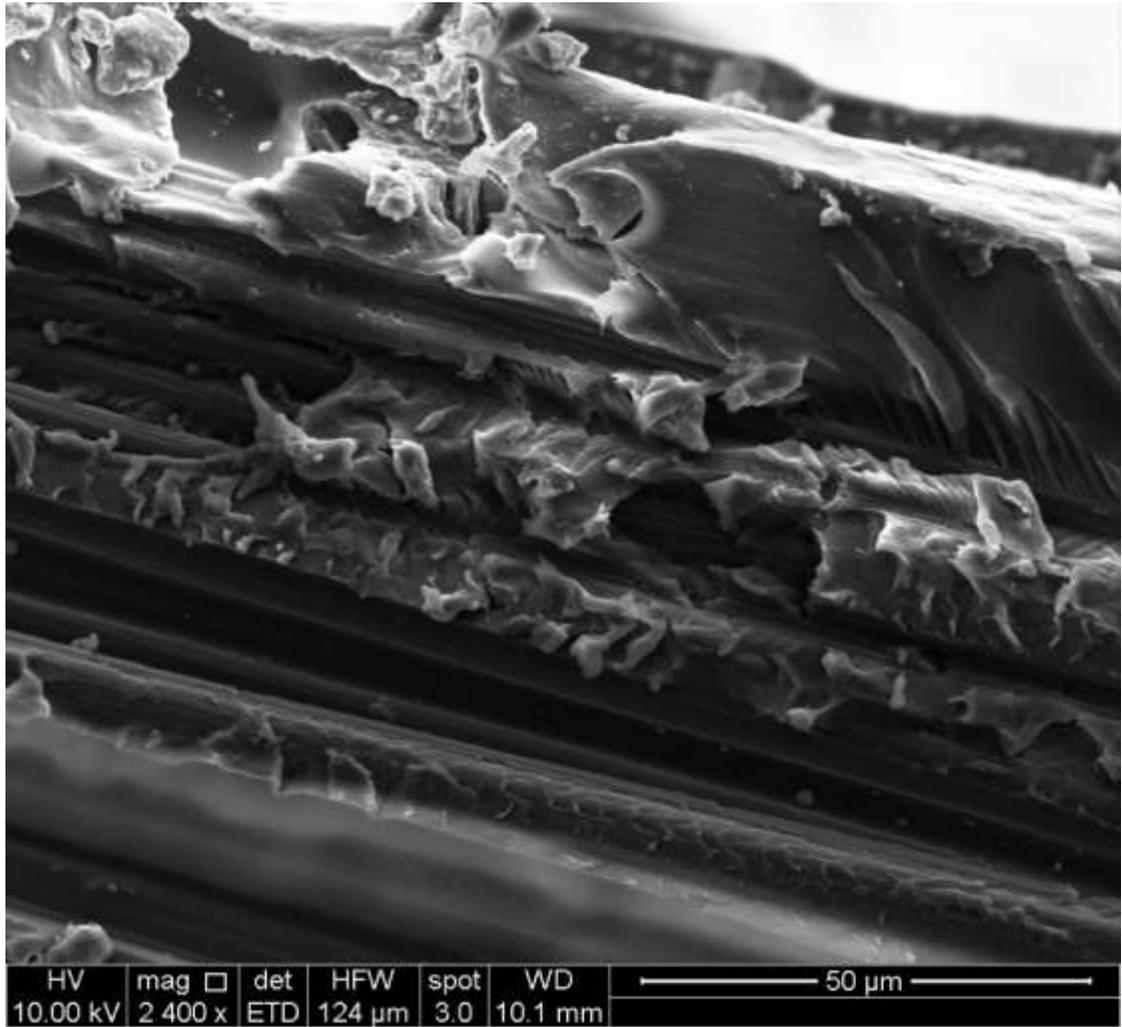


**Figura S1.** Imagen de los nanocompuestos obtenidos a partir de PEI con diferentes materiales grafénicos de relleno: a) GO, b) GO-g-PMMI/BTN, c) GO-g-PMMI/BTN, d) (GO-g-PMMI/BTN + rGO) y e) rGO

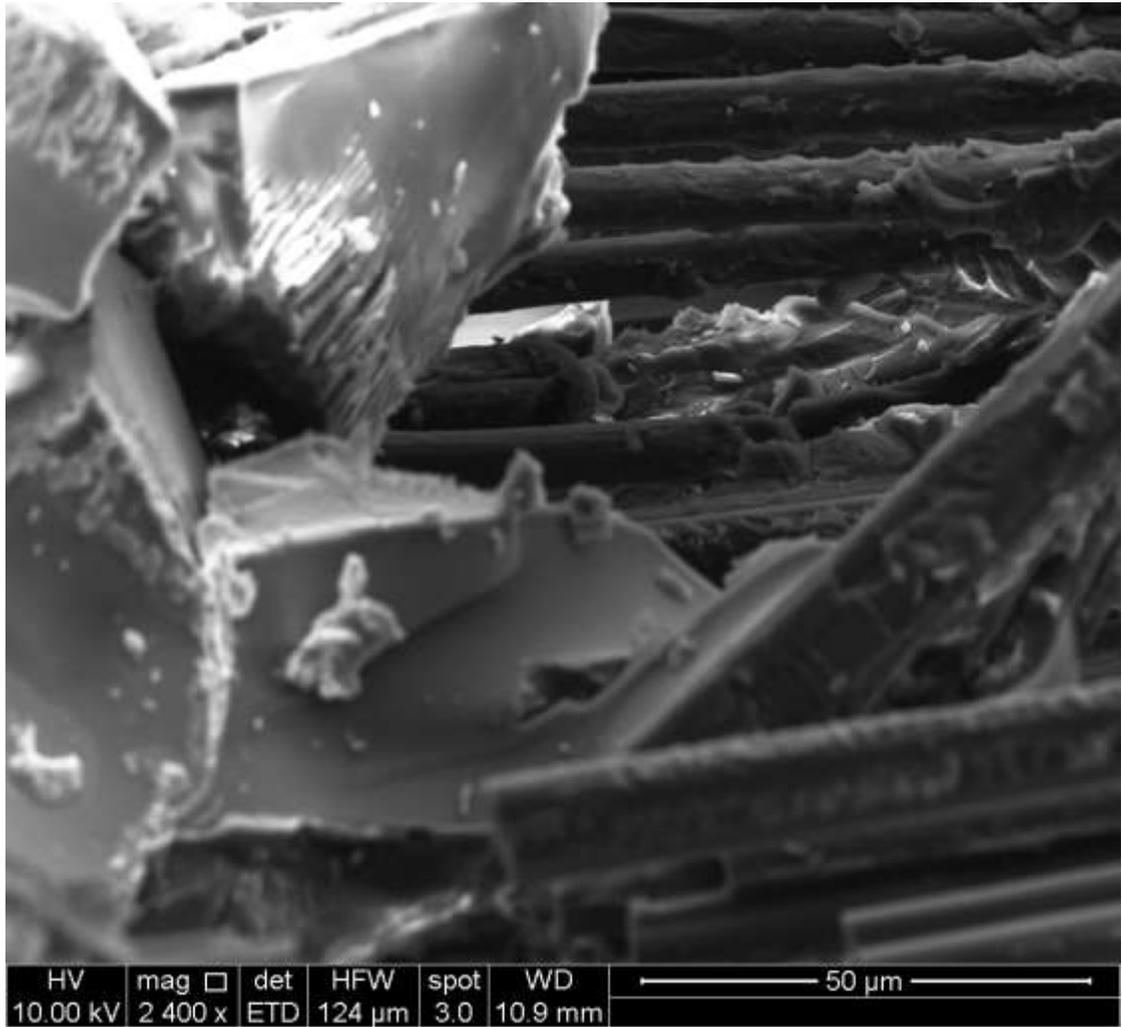
**9.2. Anexo B.** Micrografías (2400 X) del corte transversal de las probetas empleadas para ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación de los compósitos laminares reforzados con FC oxidada y sin oxidar.



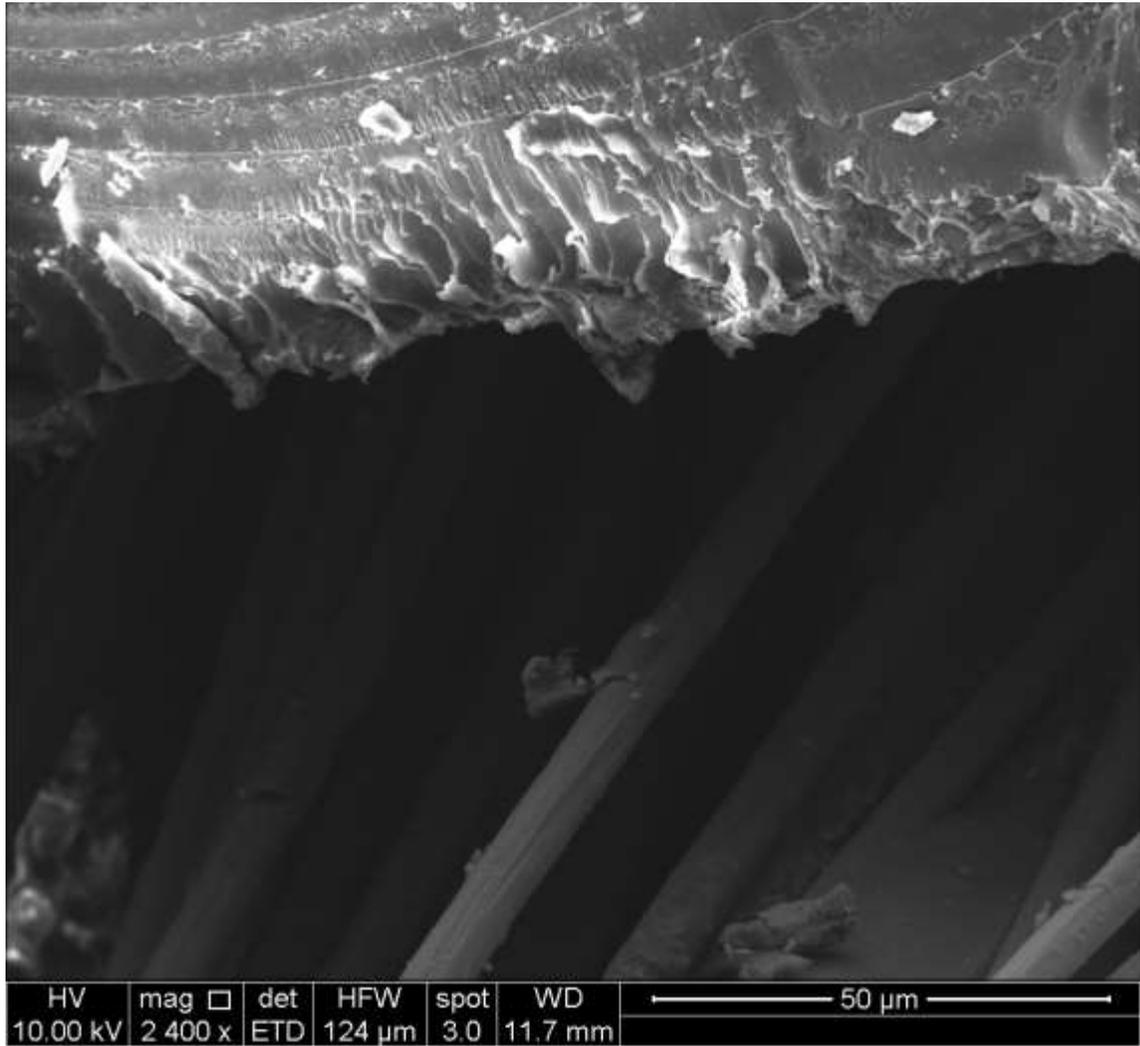
**Figura S2.** Imagen SEM del corte transversal de una probeta de PEI con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) de tejido tafetán (2400 X).



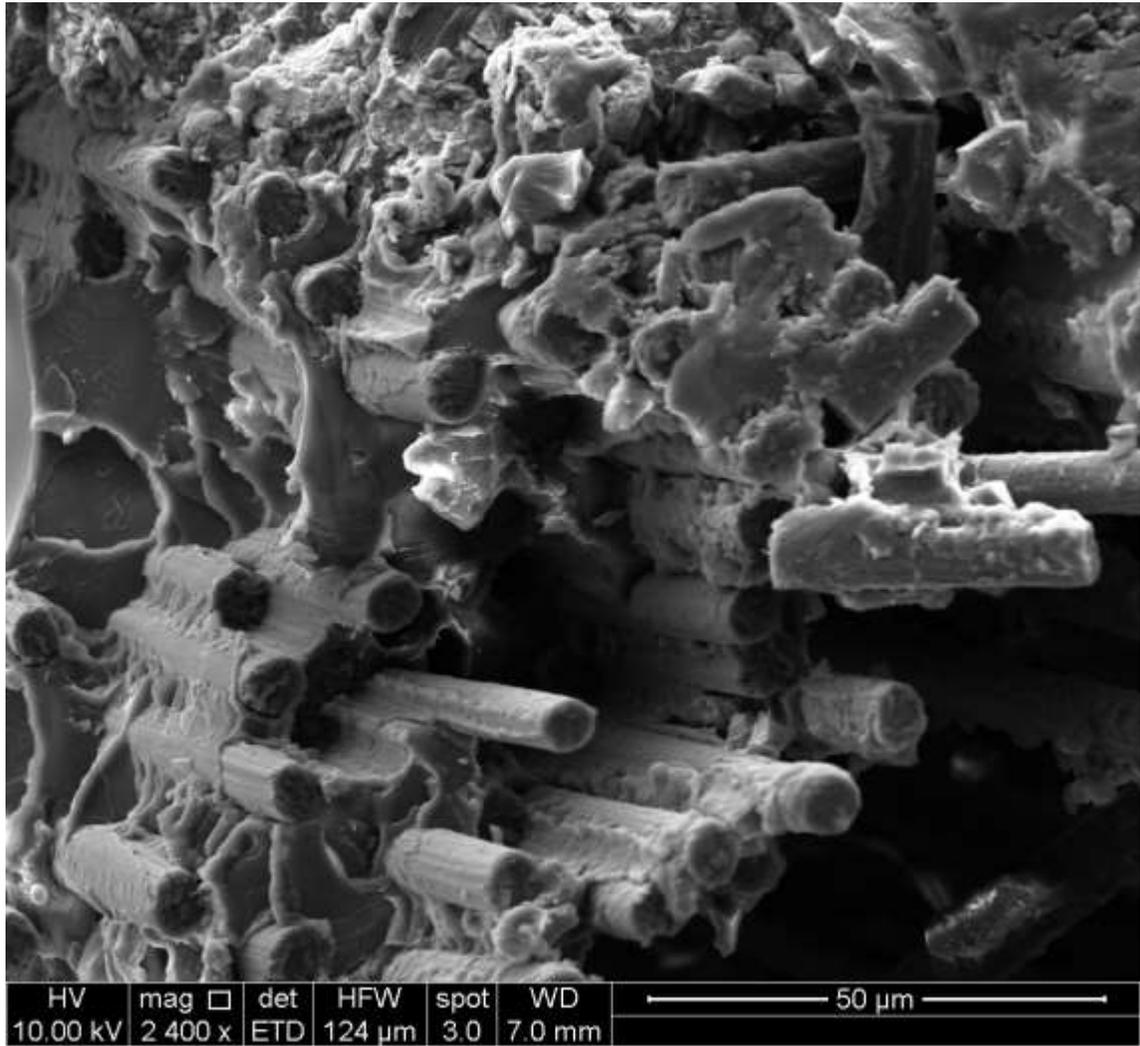
**Figura S3.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de PEI con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) de tejido sarga.



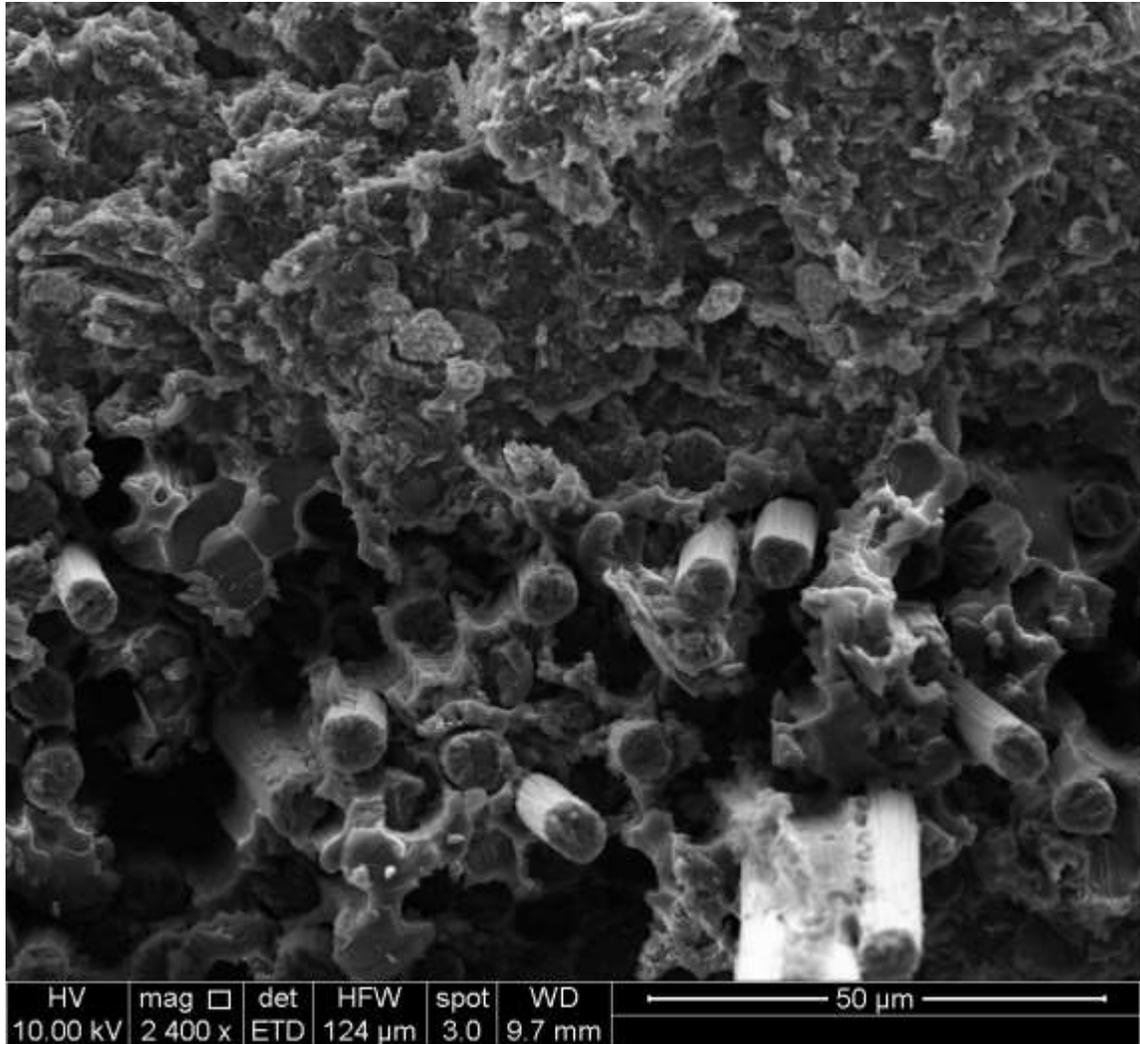
**Figura S4** . Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de PEI con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) de tejido satén.



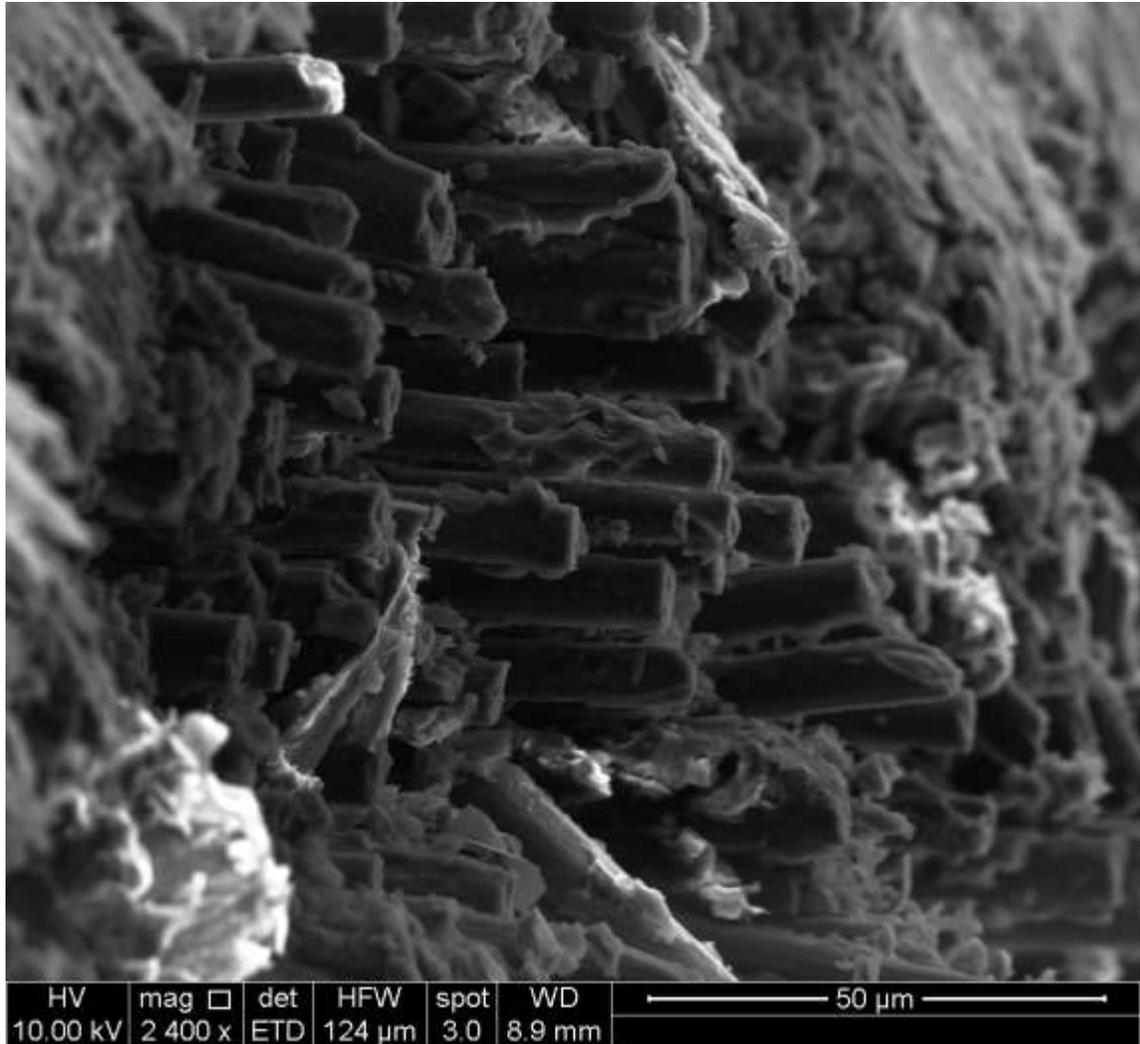
**Figura S5.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compuesto laminar reforzado con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en tafetán y PEI/(GO-g-PMMI/BTN).



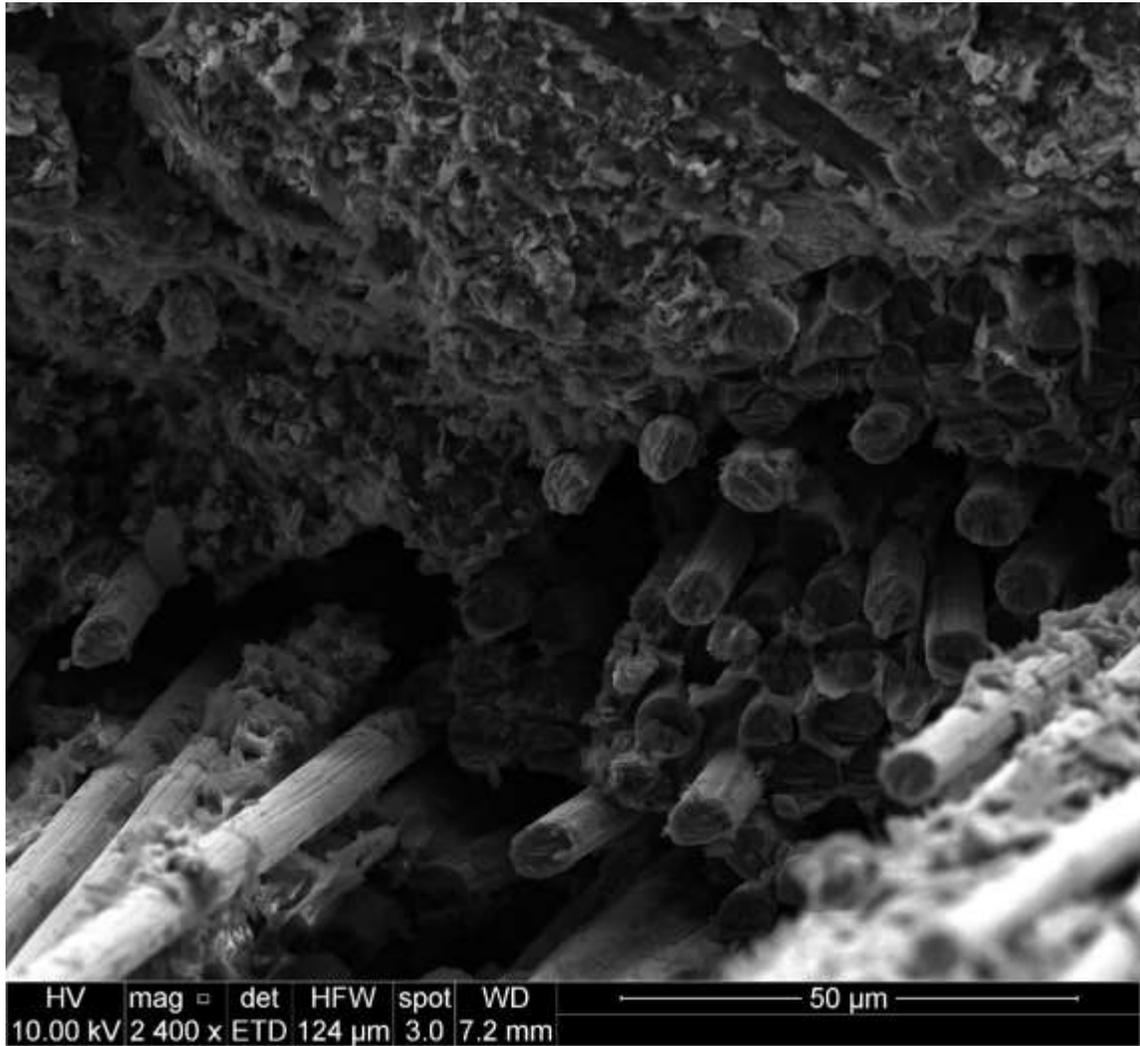
**Figura S6.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compósito laminar reforzado con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en sarga y PEI/GO-g-PMMI/BTN.



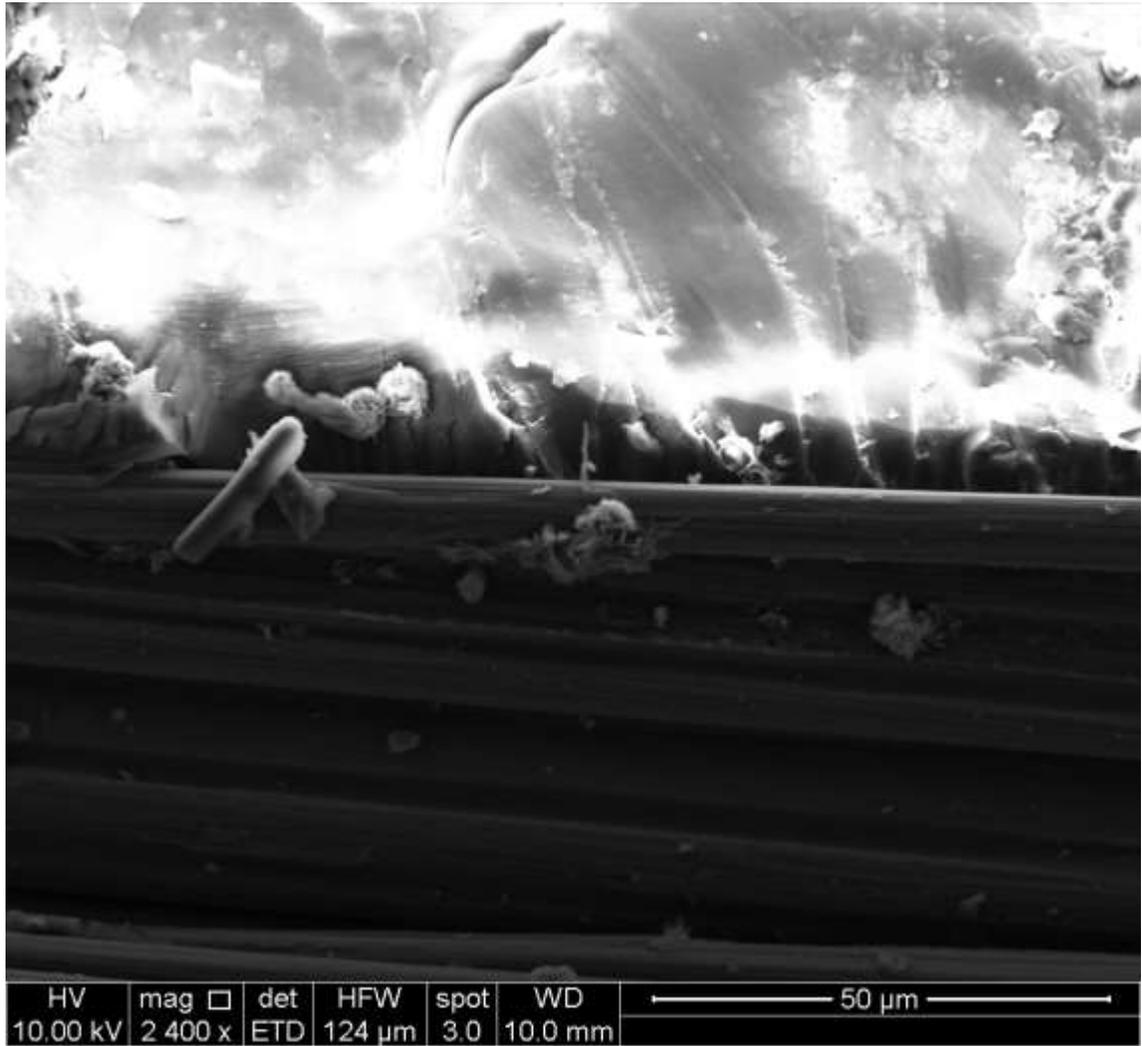
**Figura S7.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compósito laminar reforzado con fibra de carbono oxidada (CF-96 h) tejida en tafetán y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).



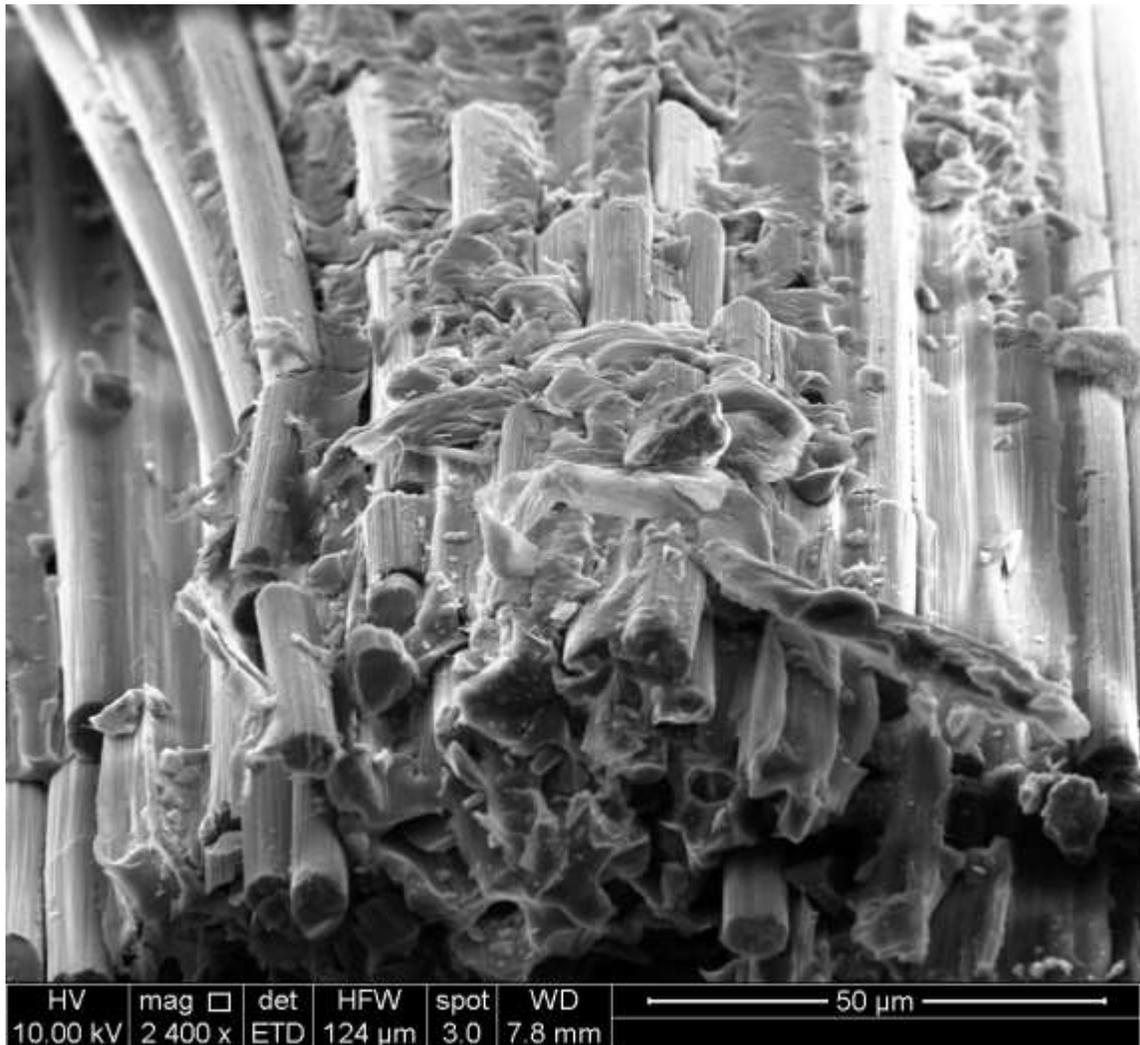
**Figura S 8.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compósito laminar reforzado con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en sarga y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).



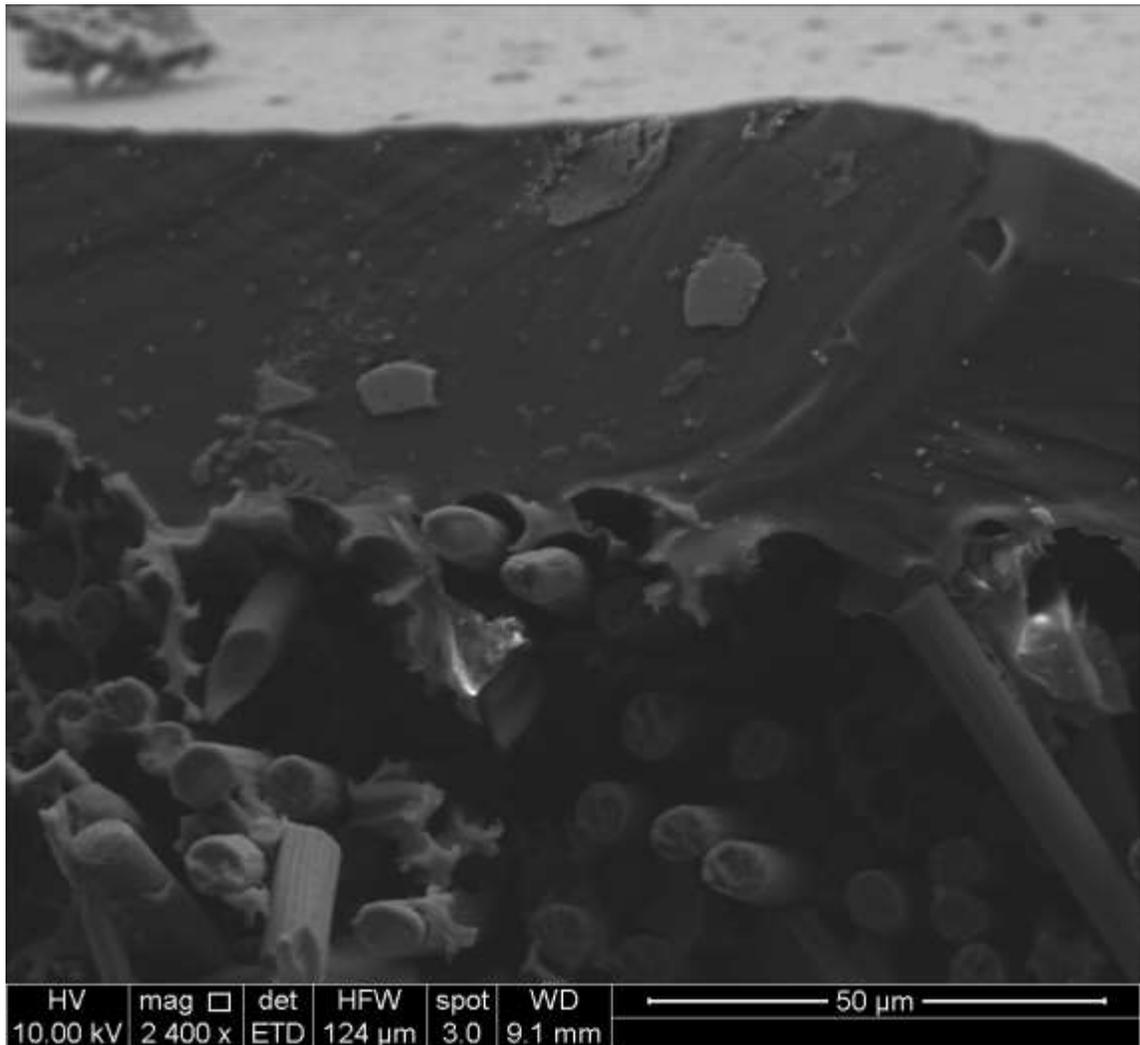
**Figura S9.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compósito laminar reforzado con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en satén y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).



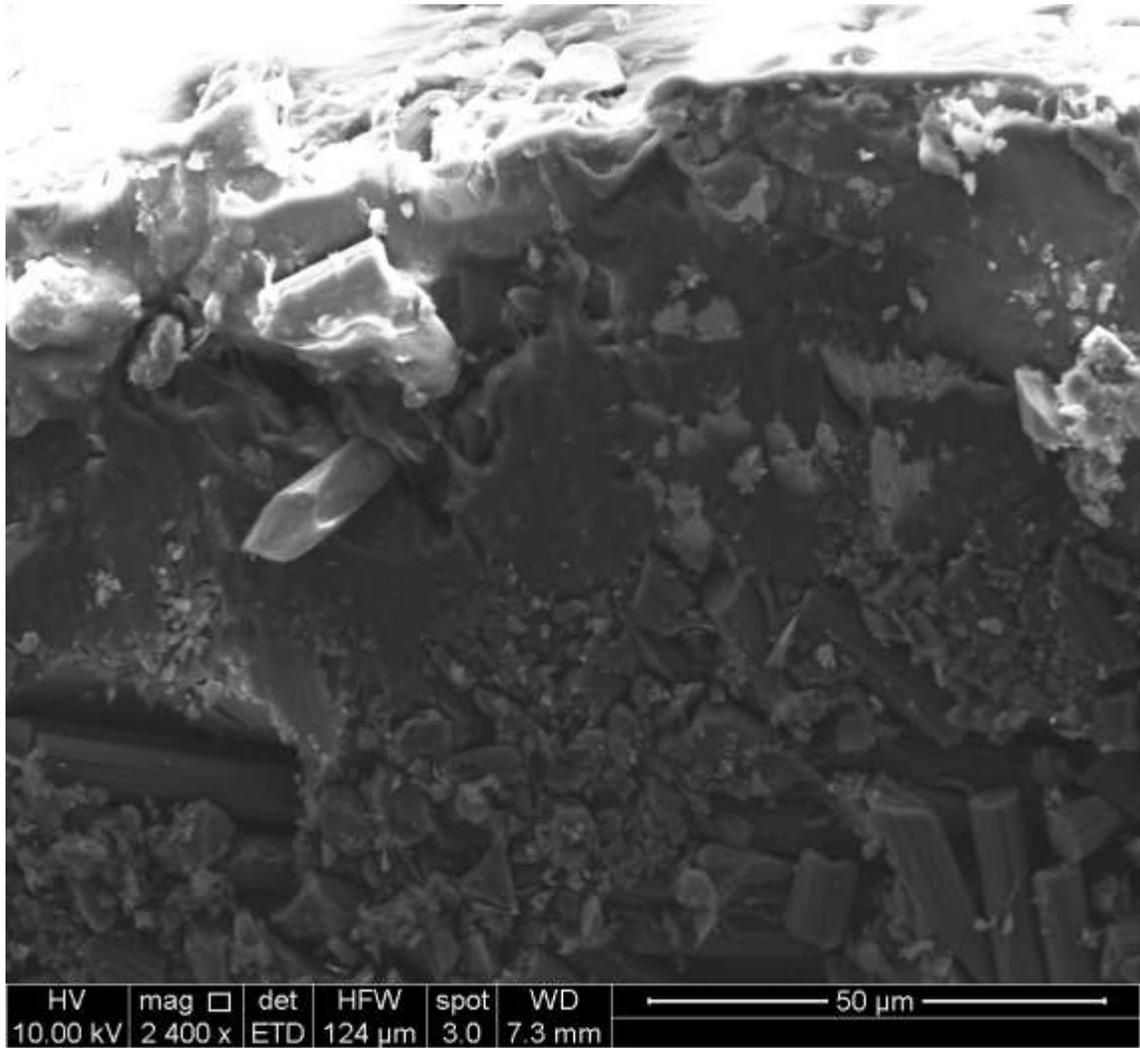
**Figura S10.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de PEI con fibra de carbono sin oxidar tejida en tafetán.



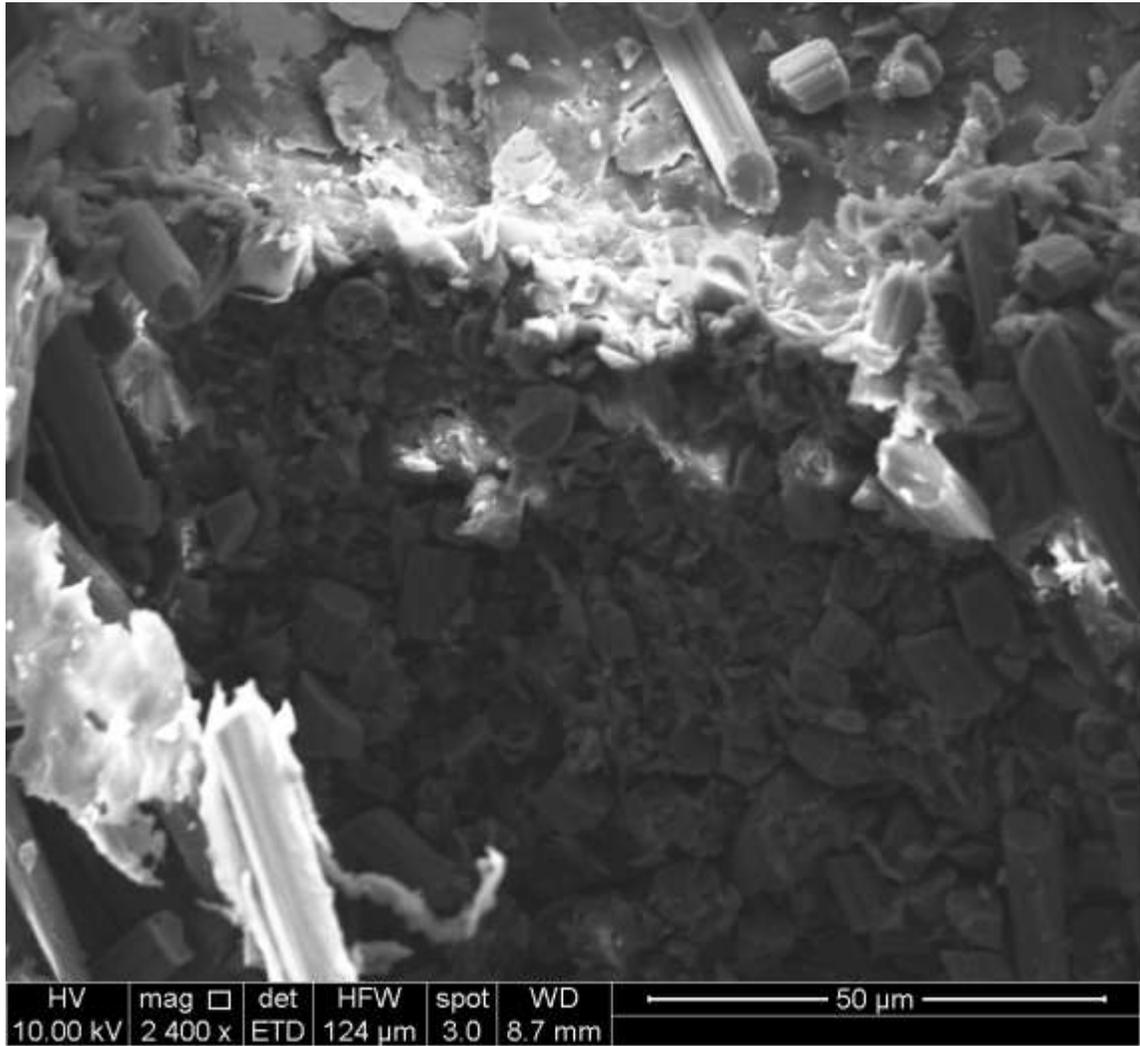
**Figura S11.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de PEI con fibra de carbono sin oxidar tejida en sarga.



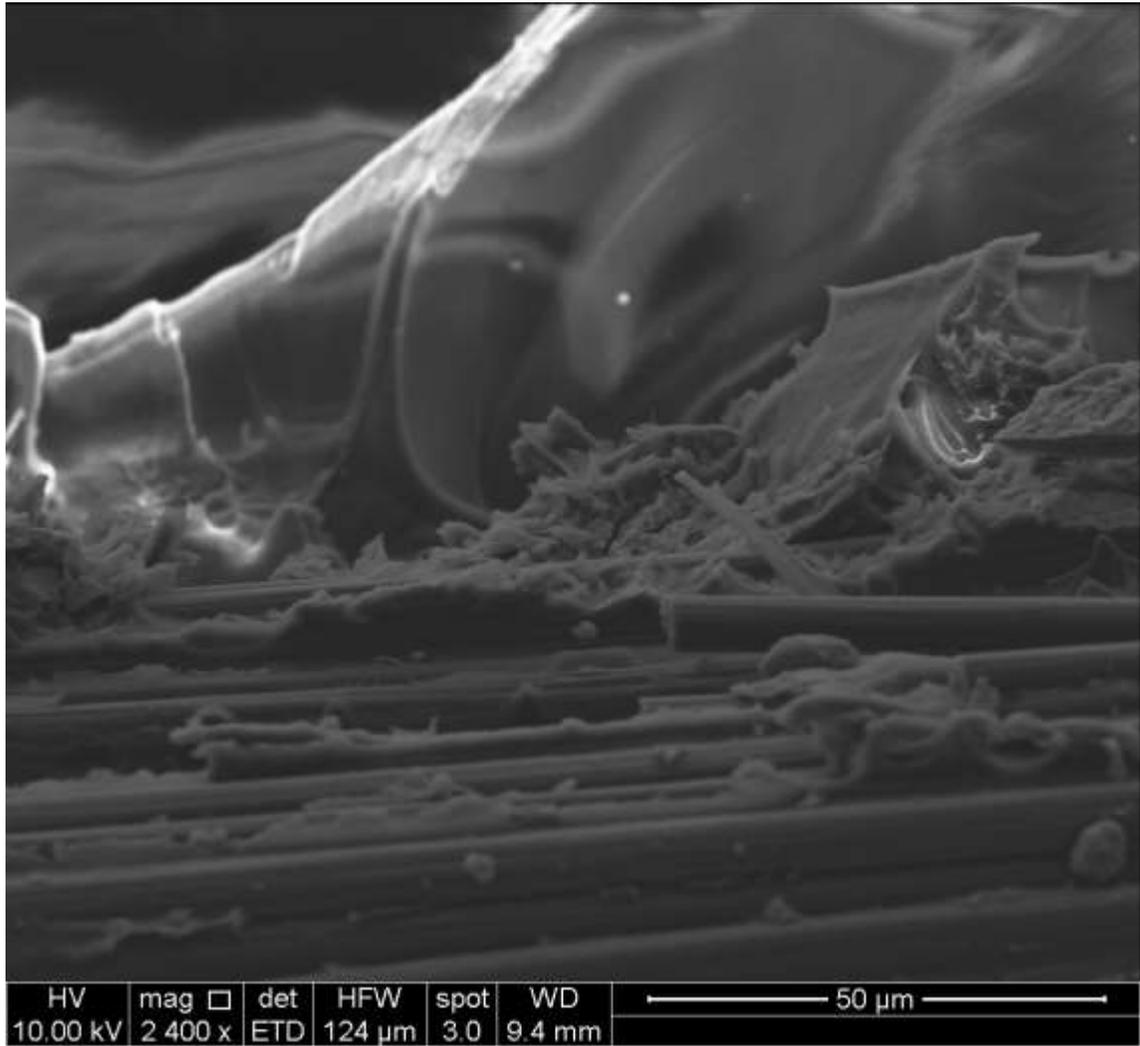
**Figura S12.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de PEI con fibra de carbono sin oxidar tejida en satén.



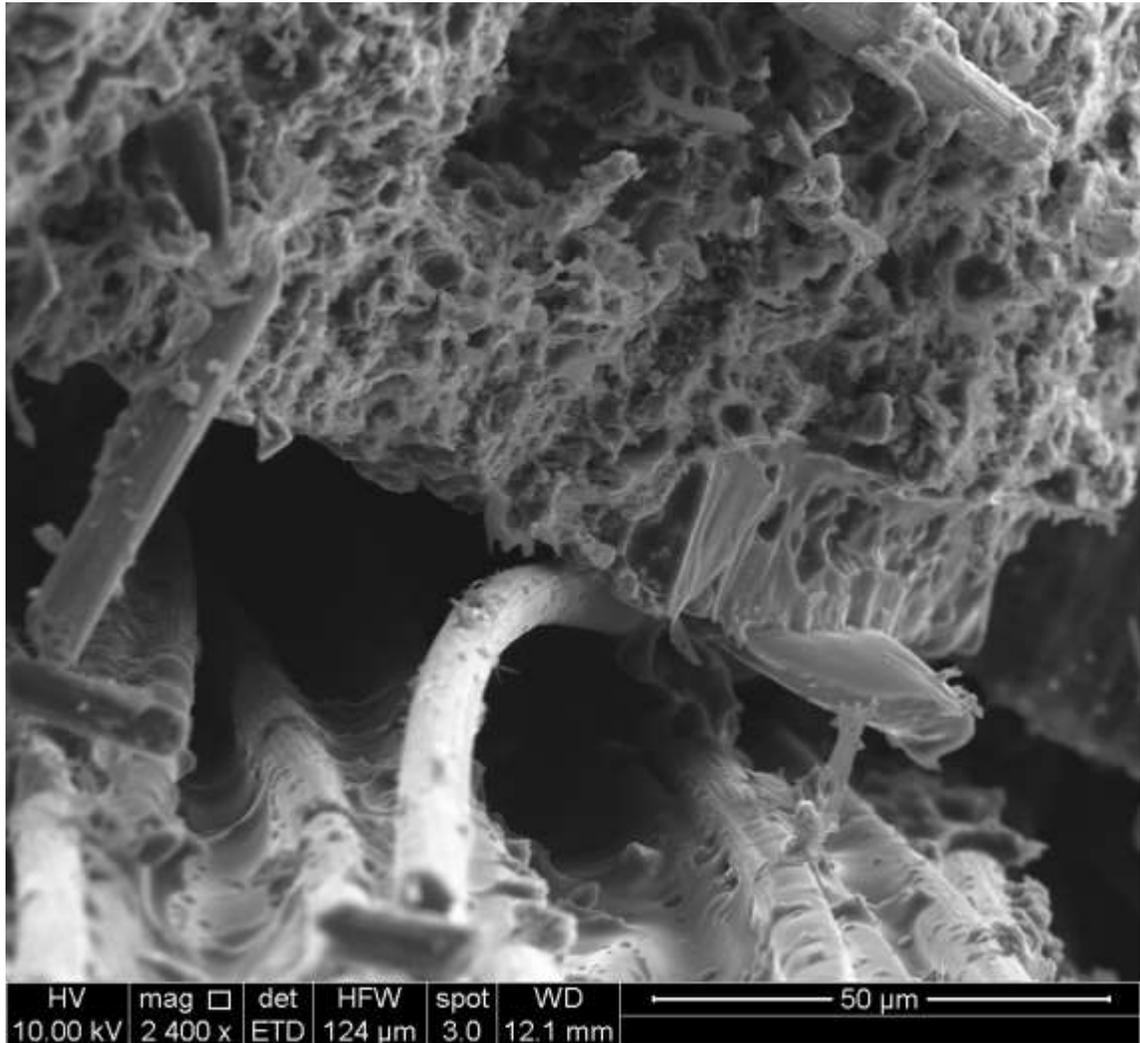
**Figura S13.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compósito laminar reforzado con fibra de carbono sin oxidar tejida en tafetán y PEI/GO-g-PMMI/BTN.



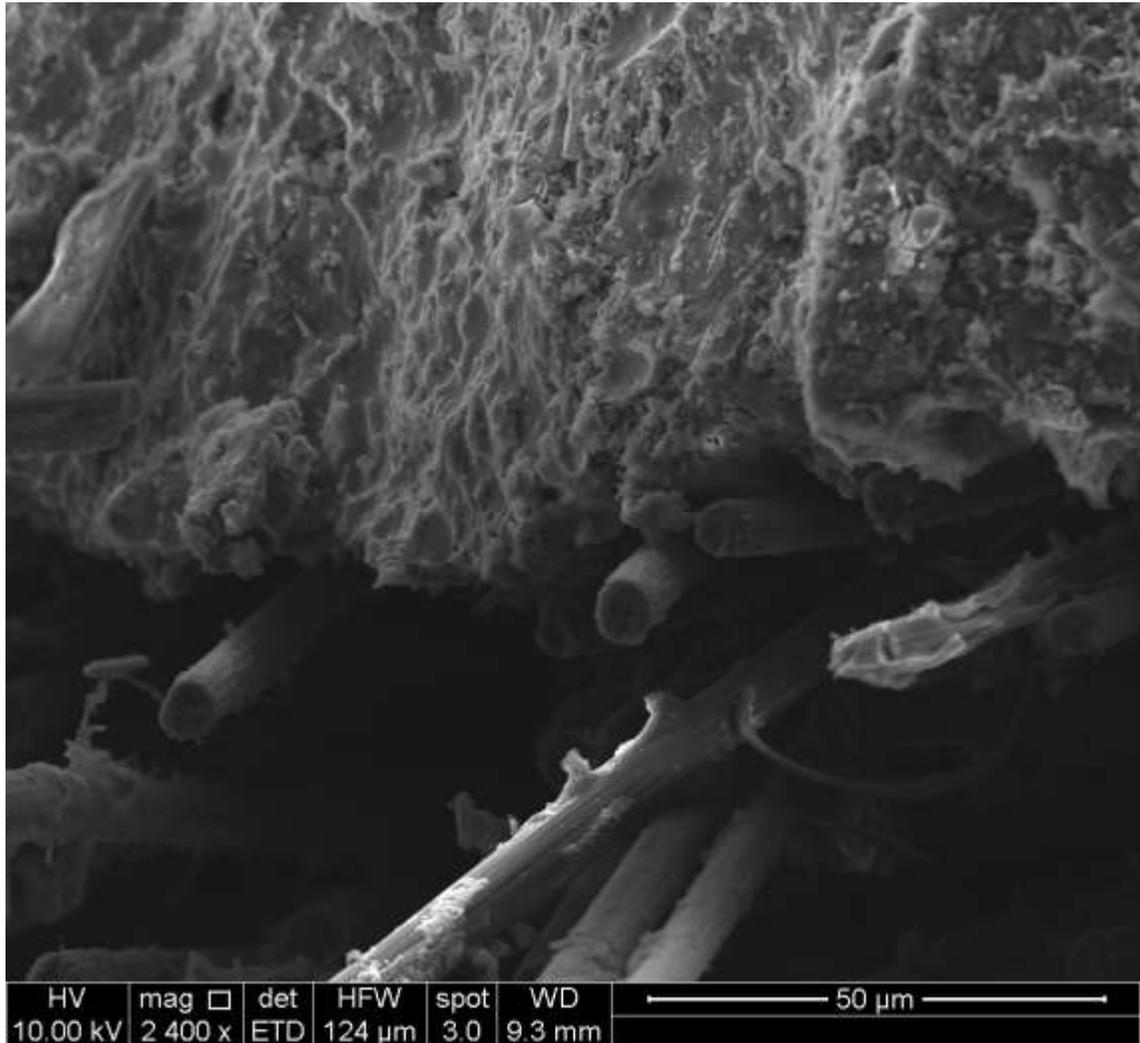
**Figura S14.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compósito laminar reforzado con fibra de carbono sin oxidar tejida en sarga y PEI/GO-g-PMMI/BTN.



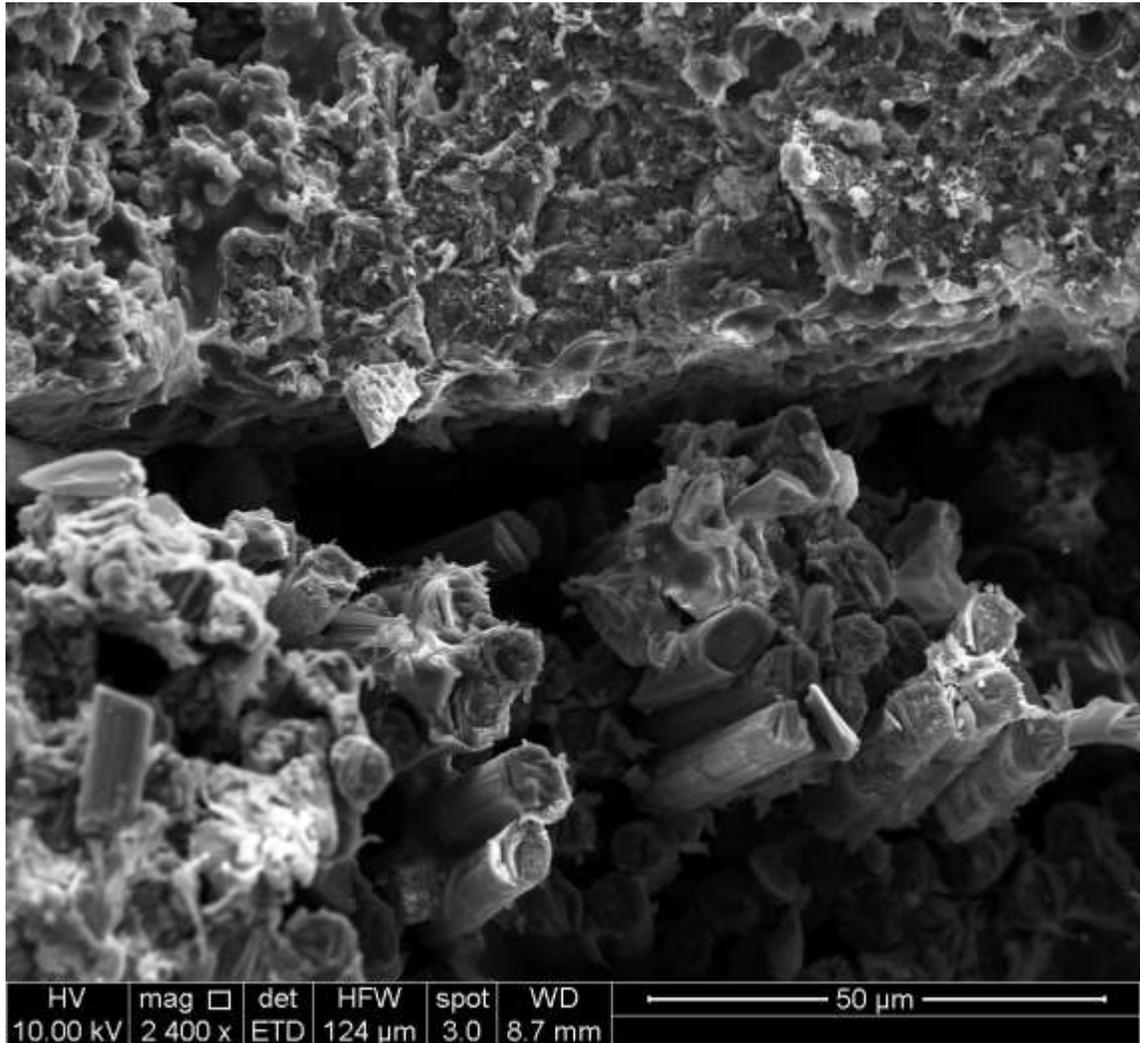
**Figura S15.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compuesto laminar reforzado con fibra de carbono sin oxidar tejida en satén y PEI/GO-g-PMMI/BTN.



**Figura S16.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compuesto laminar reforzado con fibra de carbono sin oxidar tejida en tafetán y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).

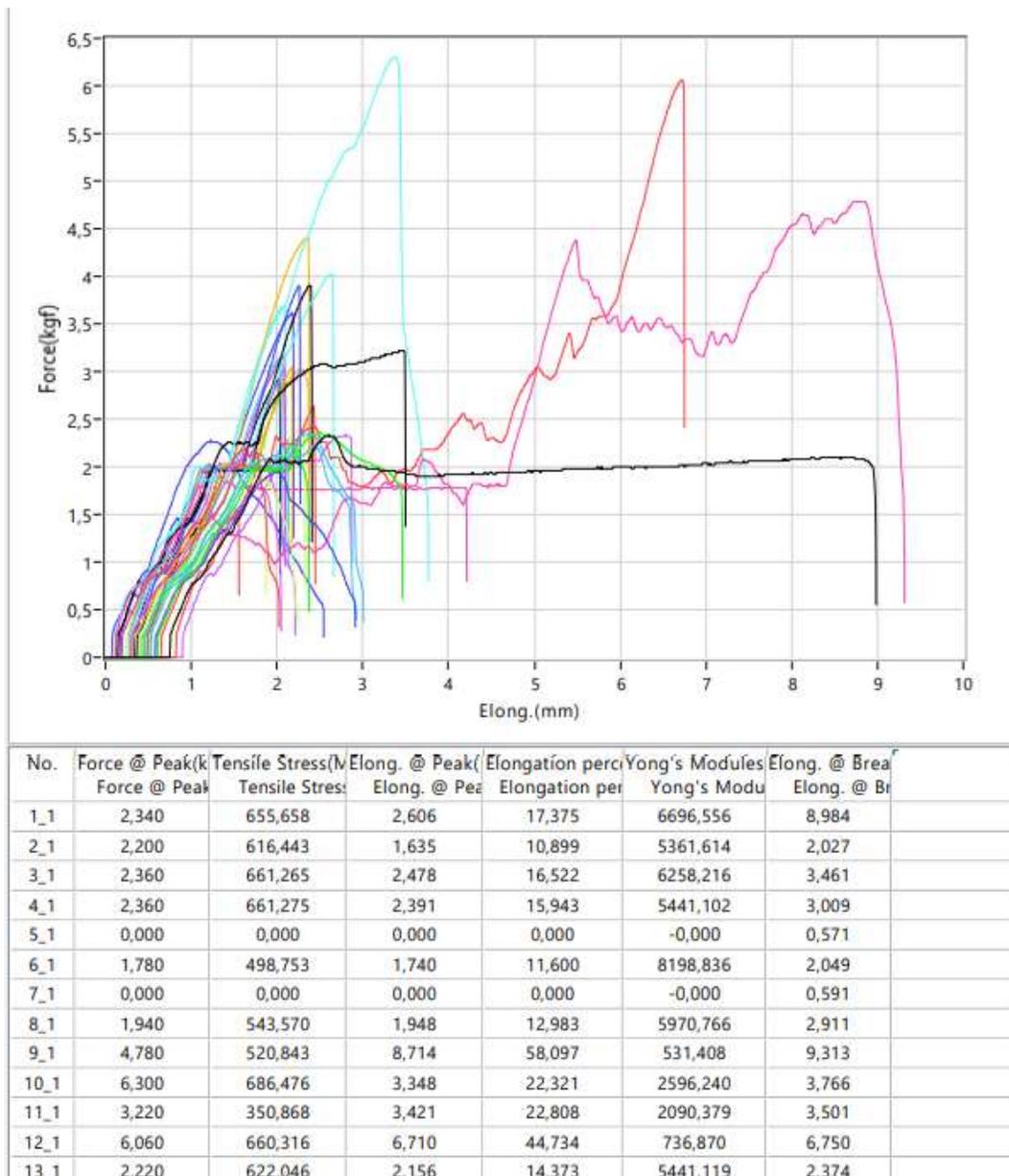


**Figura S17.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compósito laminar reforzado con fibra de carbono sin oxidar tejida en sarga y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).

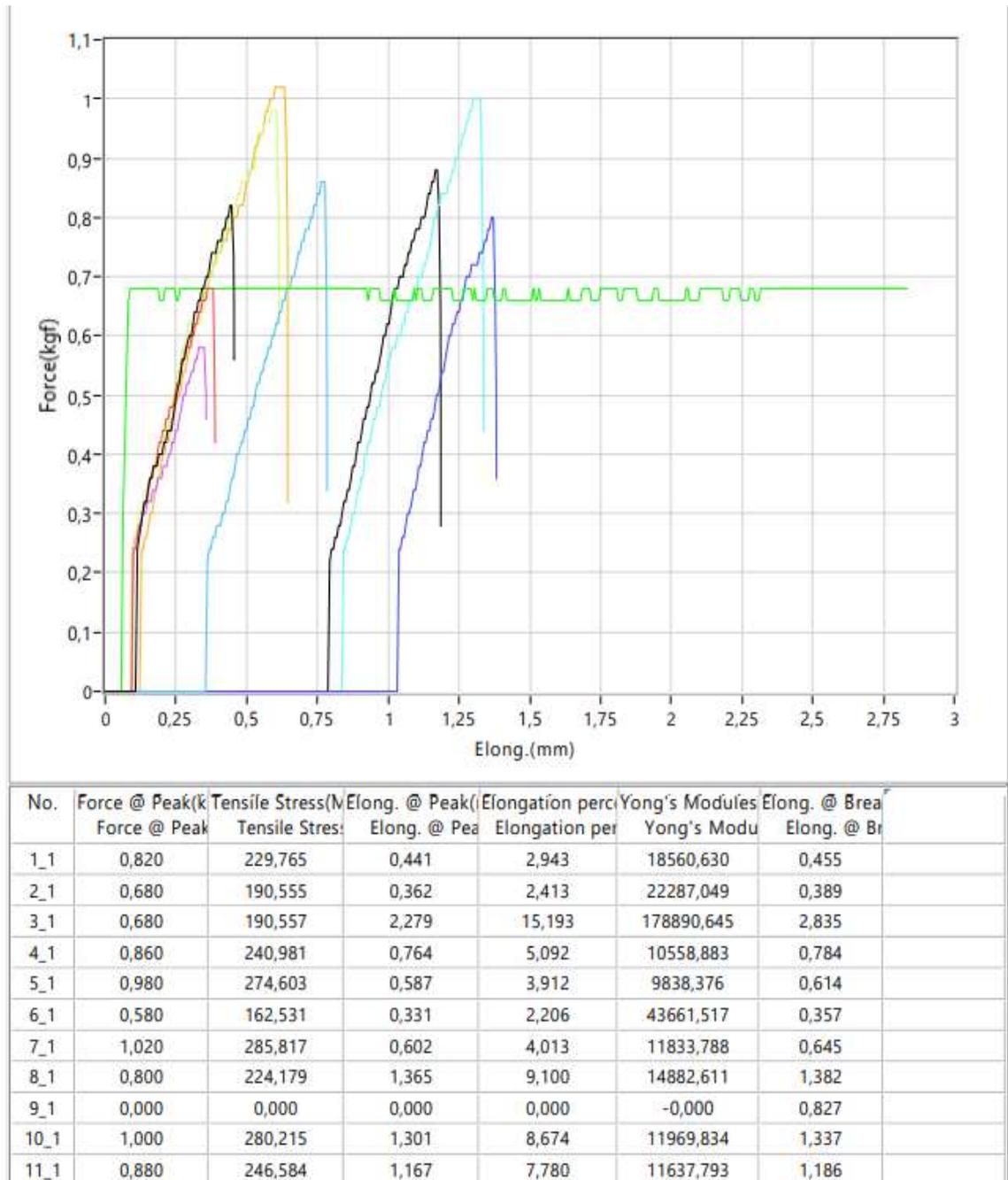


**Figura S18.** Imagen SEM (2400 X) del corte transversal de una probeta de compósito laminar reforzado con fibra de carbono sin oxidar tejida en satén y PEI/(GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).

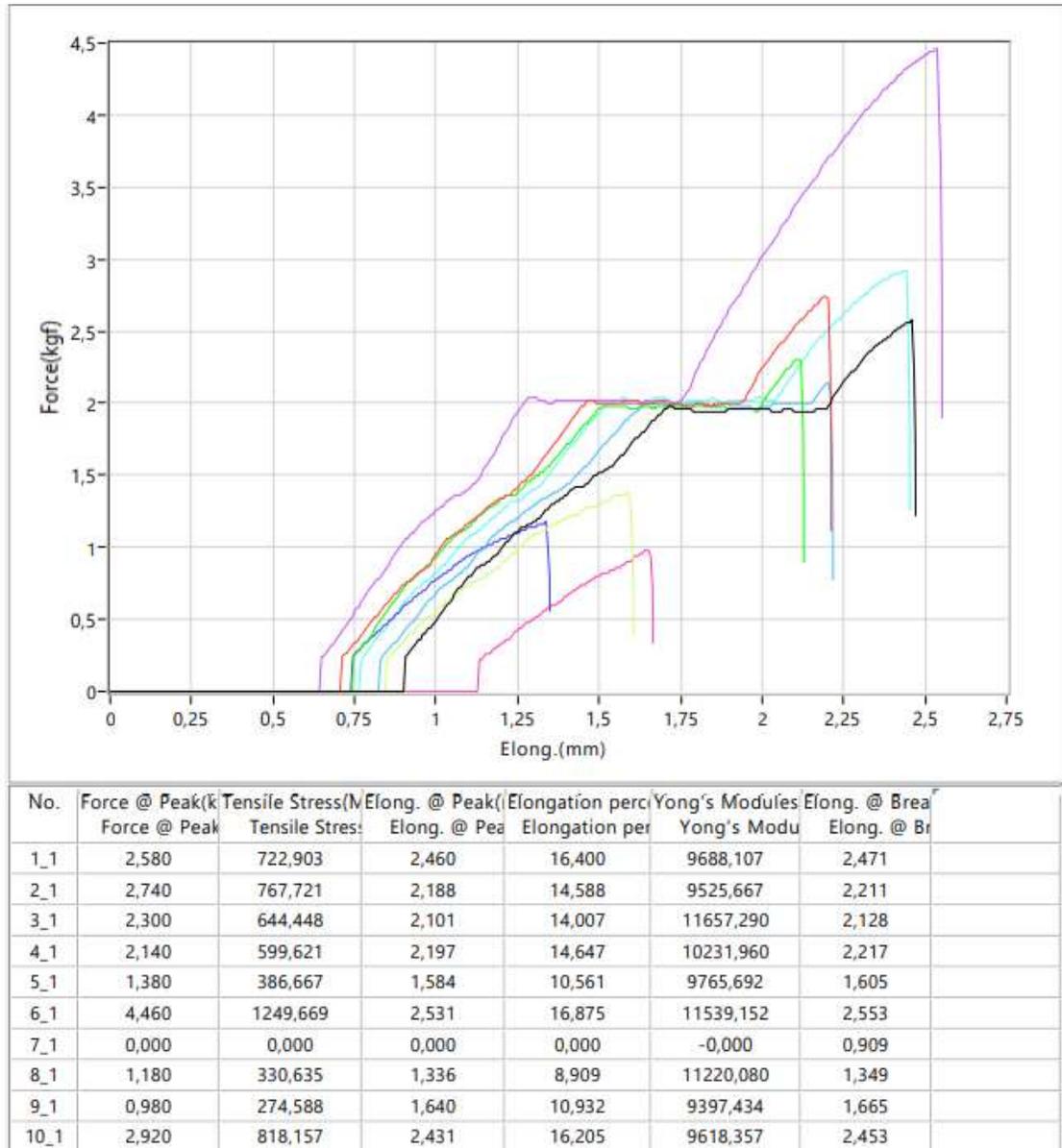
**9.3. Anexo C.** Informe de los análisis de ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación extraídos de la máquina de ensayos universal para los nanocompósitos obtenidos.



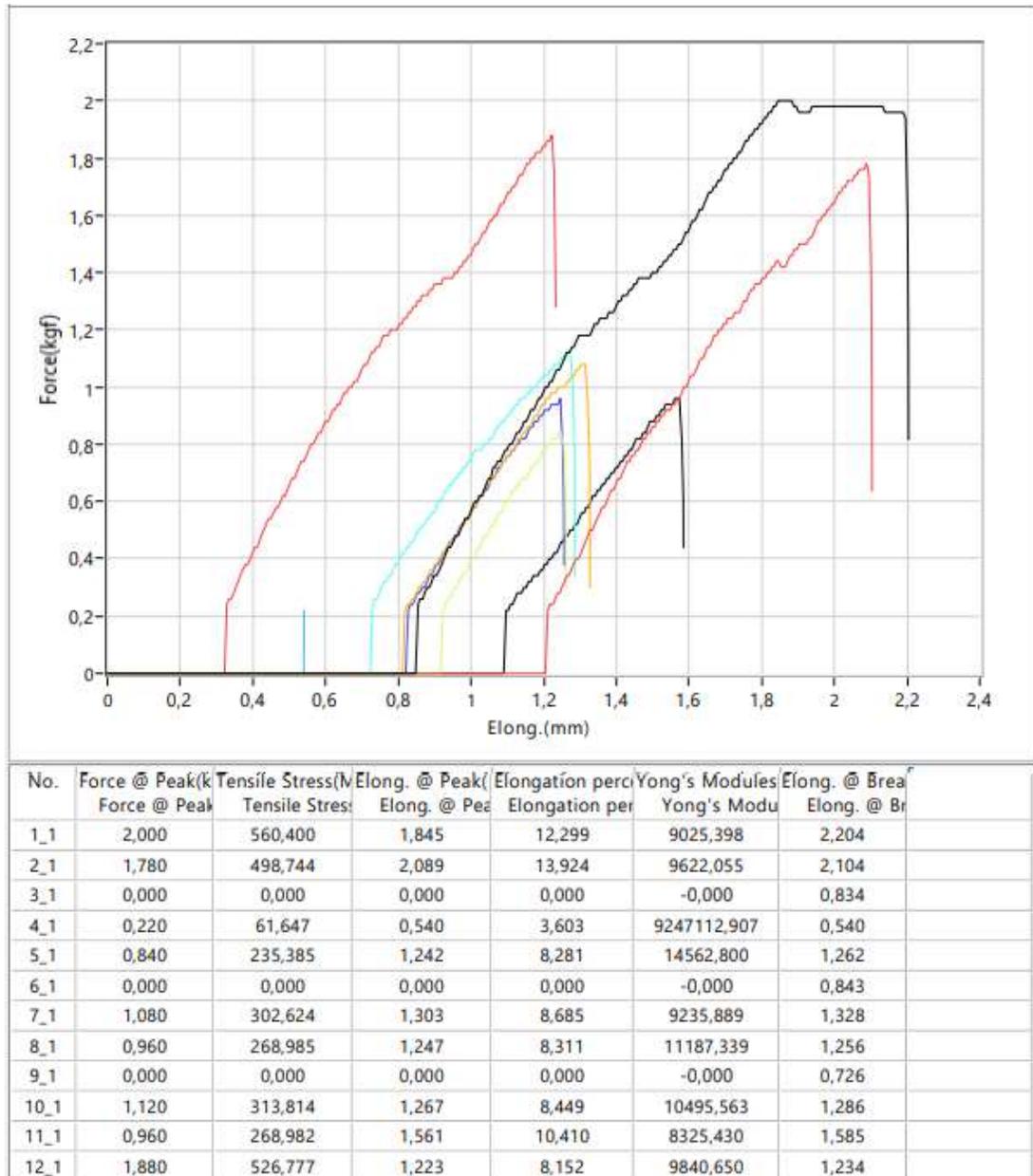
**Figura S19.** Data de los ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación para las muestras de PEI.



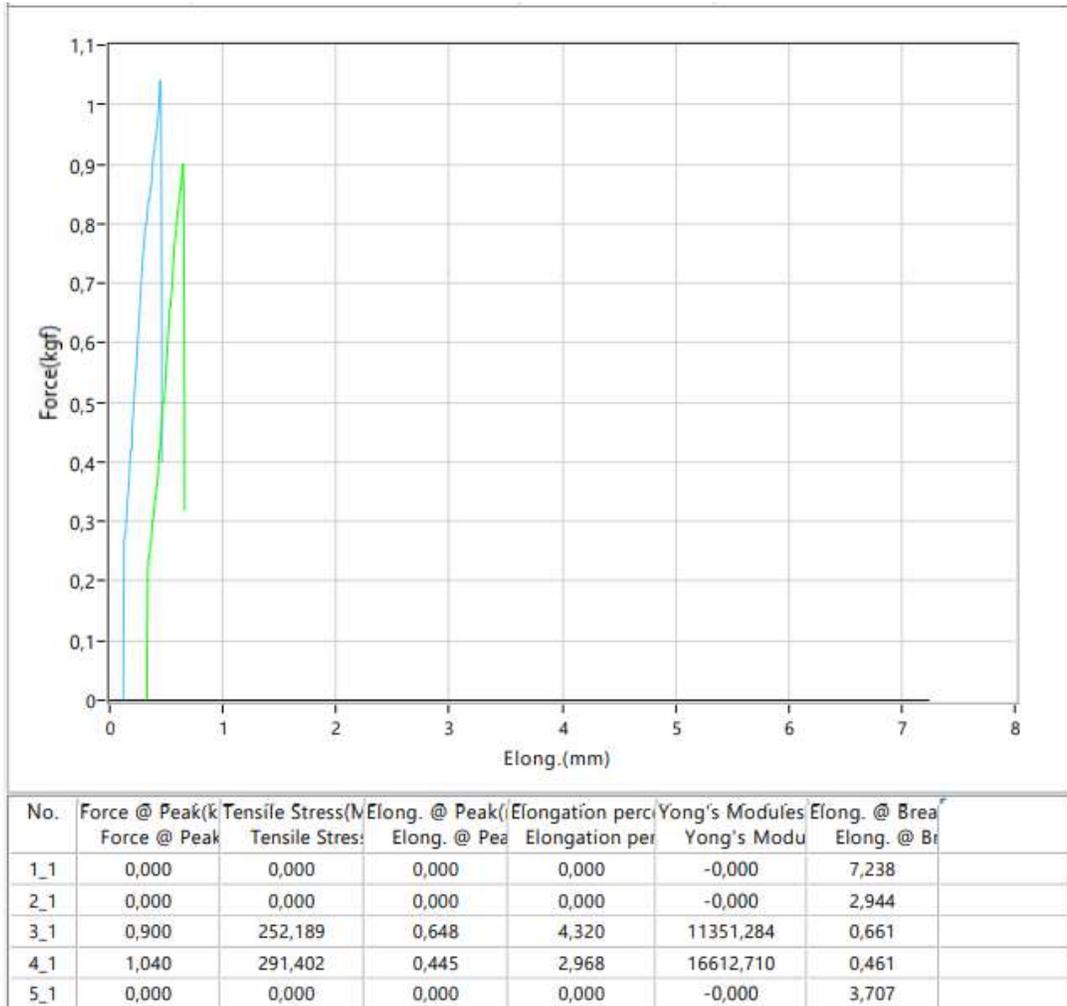
**Figura S20.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI/10% GO.



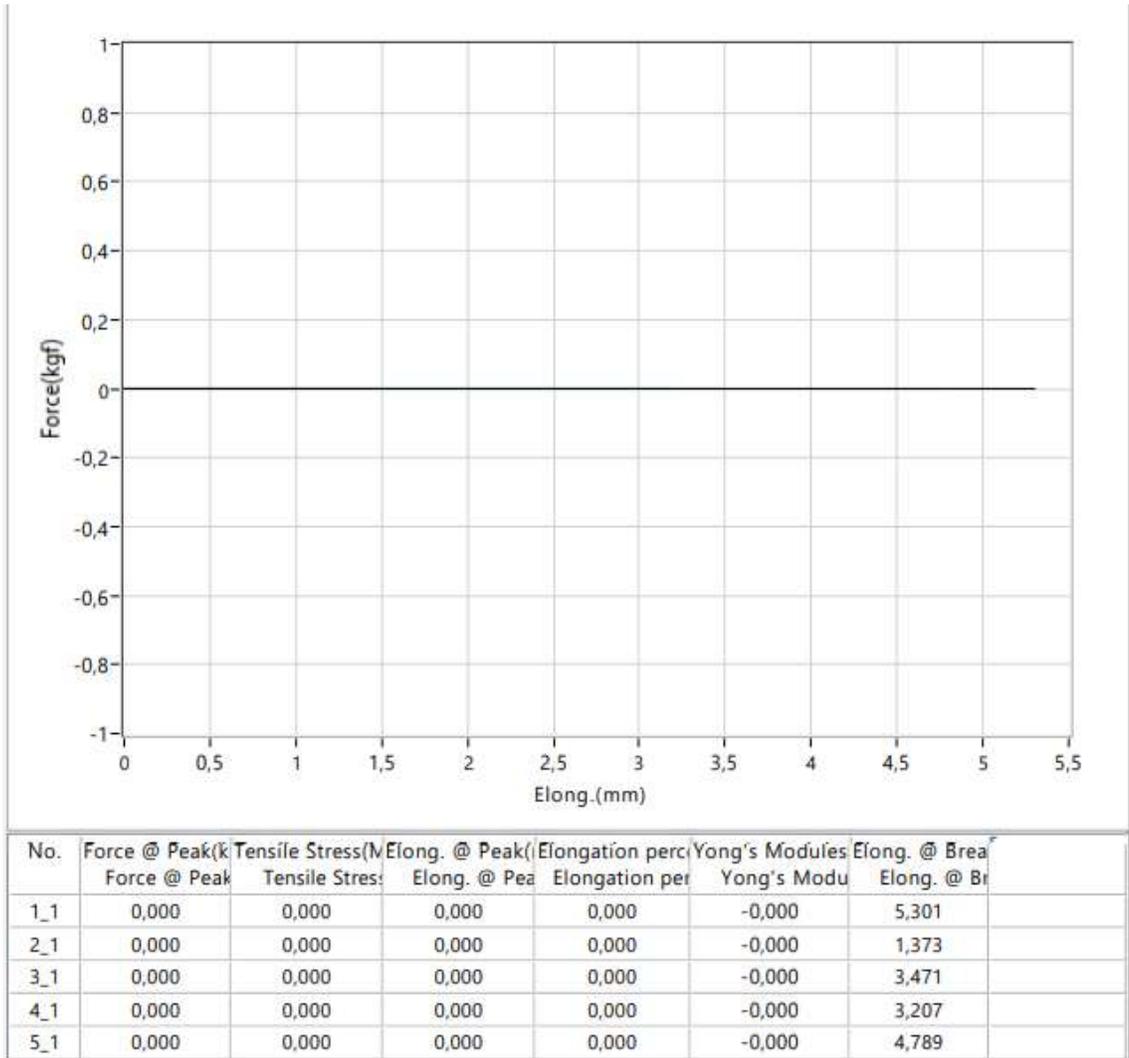
**Figura S21.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI/10% GO-g-PMMI.



**Figura S22.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI/10% GO-g-PMMI/BTN.

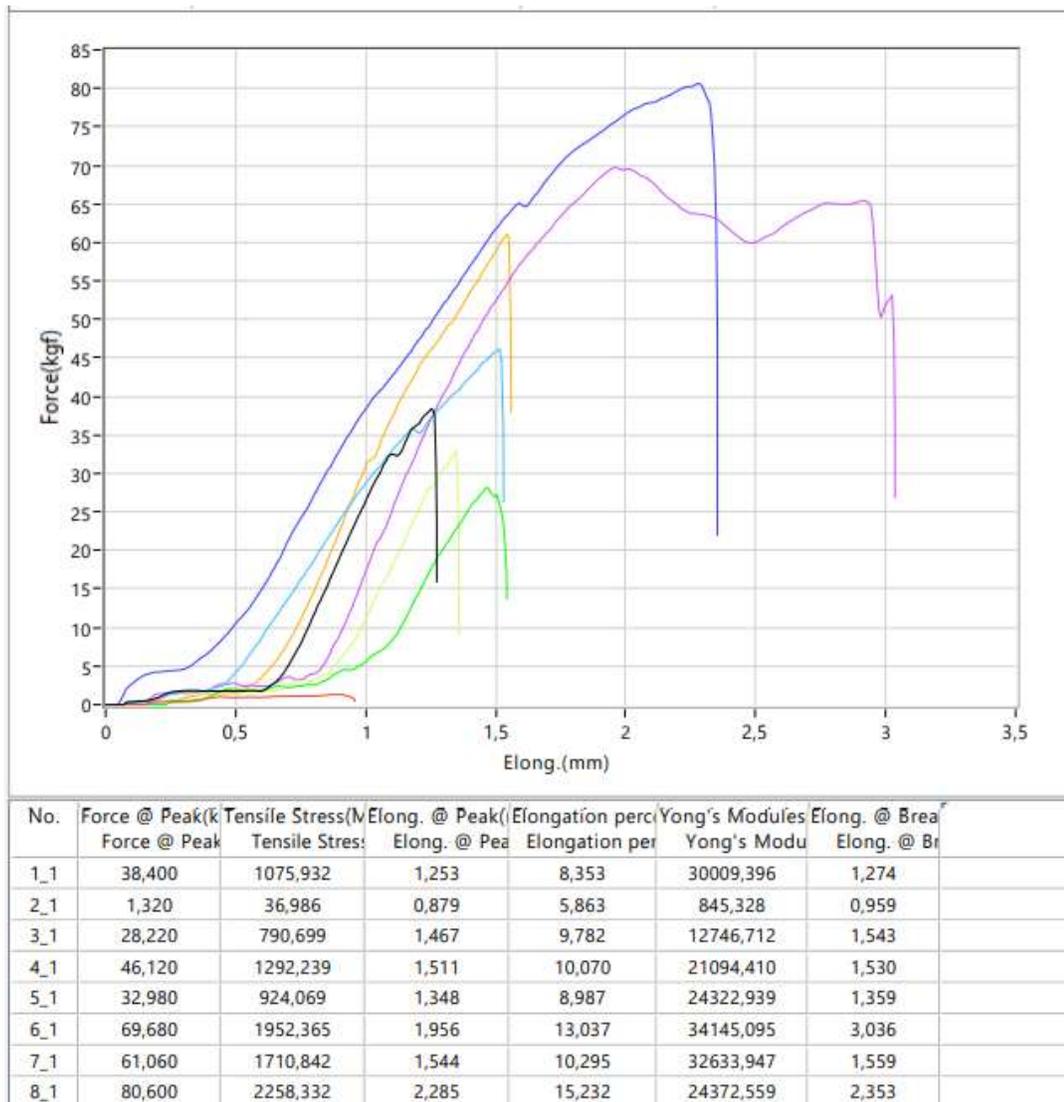


**Figura S23.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI/(10% GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).

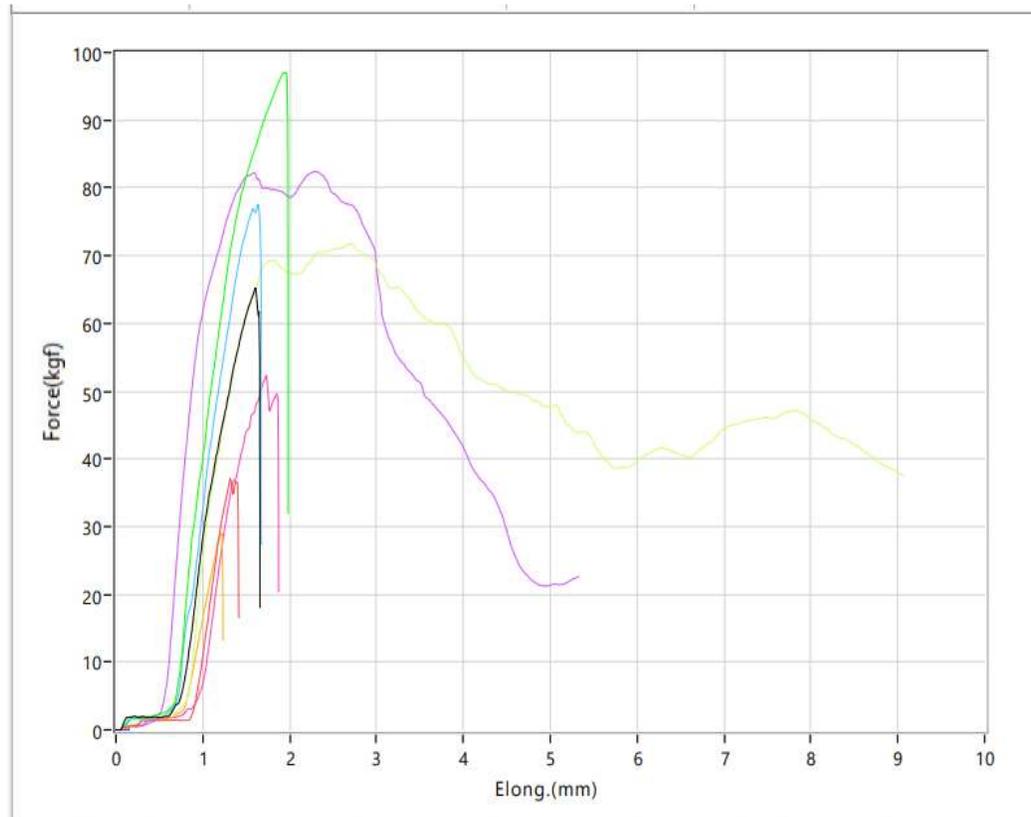


**Figura S24.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI/10% rGO.

**9.4. Anexo D.** Informe de los análisis de ensayos mecánicos esfuerzo-deformación extraídos de la máquina de ensayos universal para los composites laminares reforzados con fibra de carbono basados en nanocompósitos de PEI rellenos de materiales grafénicos.

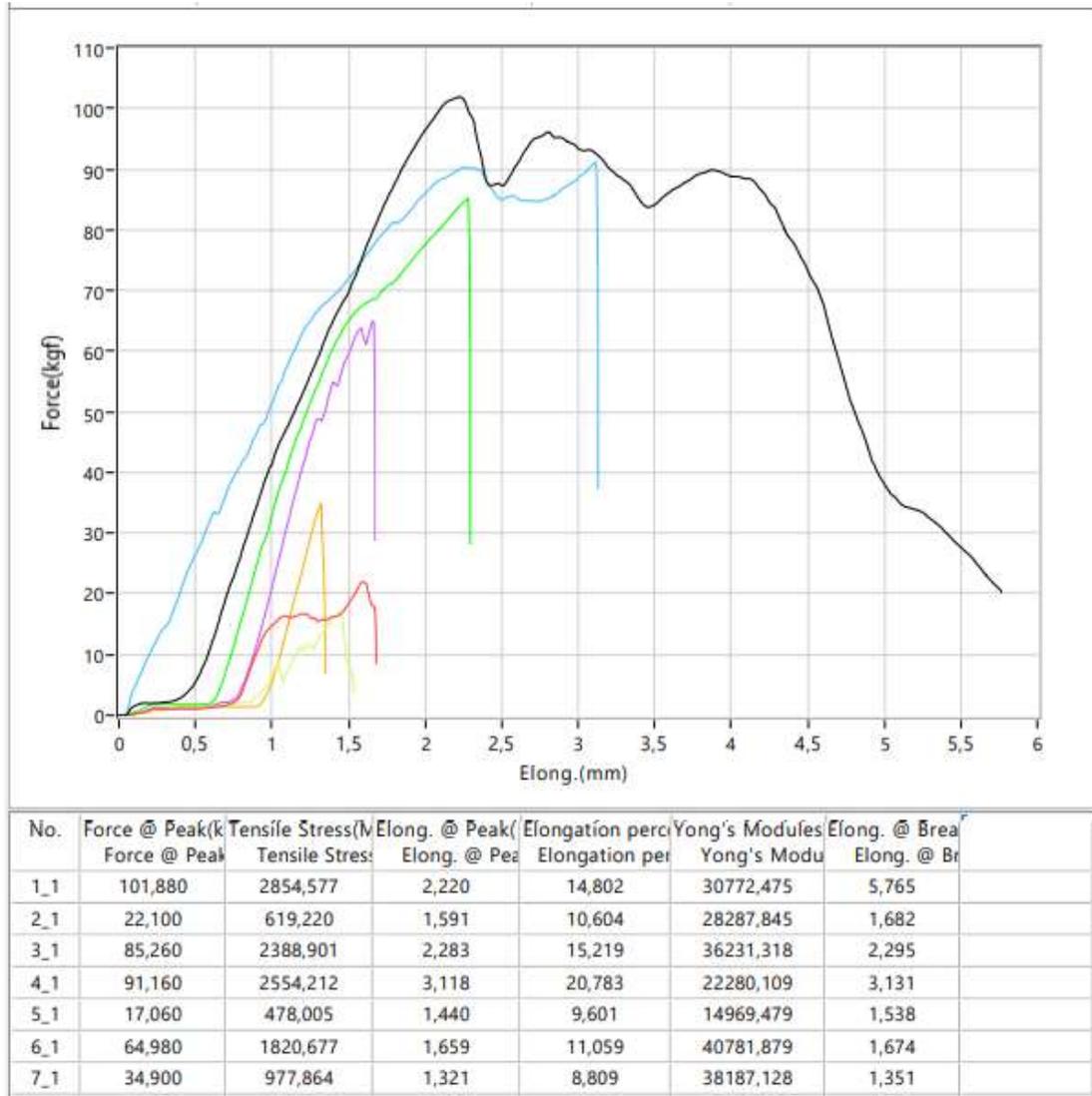


**Figura S25.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en tafetán.

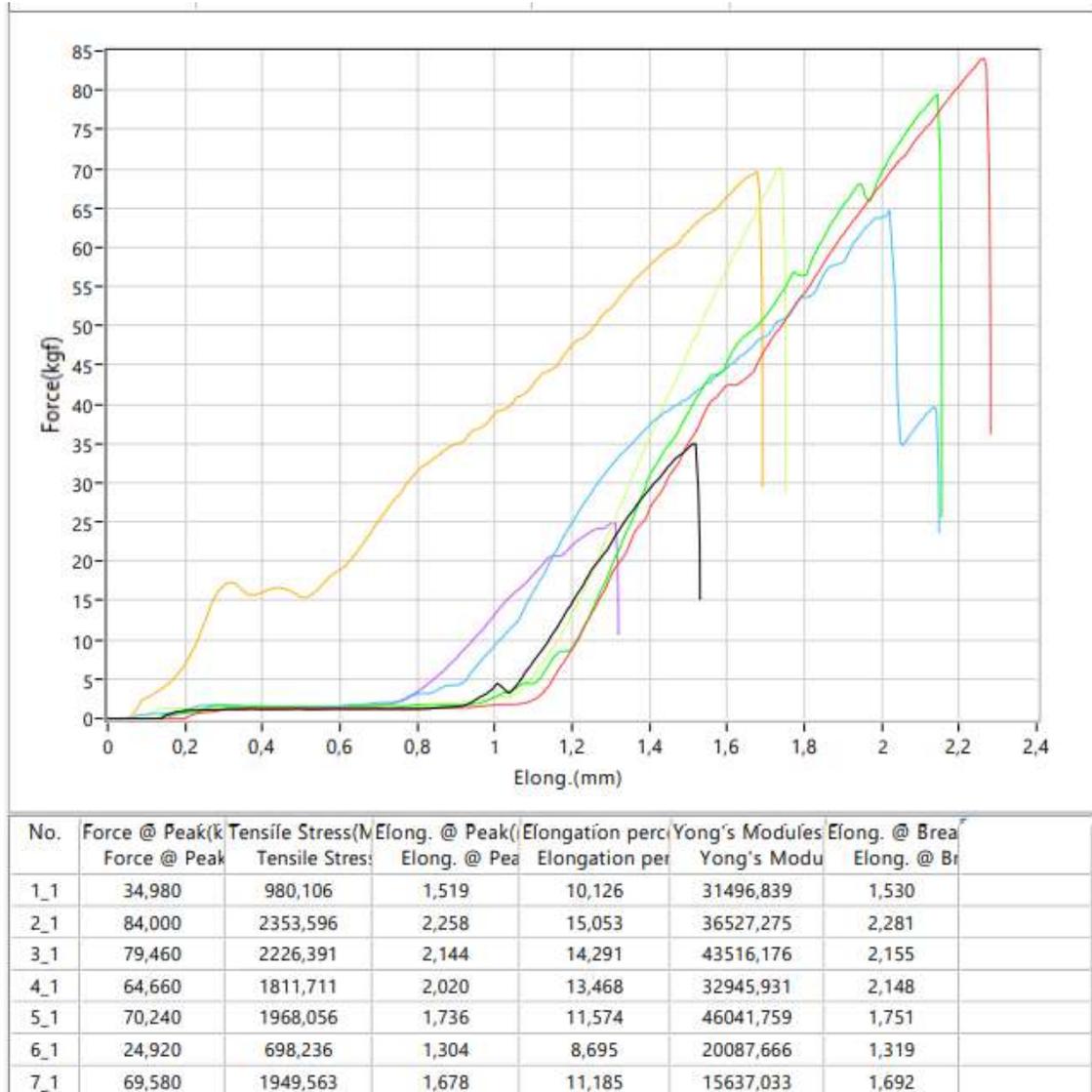


No.	Force @ Peak(kg)	Tensile Stress(MPa)	Elong. @ Peak(mm)	Elongation per cent	Yong's Modulus(MPa)	Elong. @ Break(mm)
1_1	65,260	1828,522	1,611	10,738	43437,541	1,661
2_1	37,080	1038,945	1,315	8,769	36427,980	1,415
3_1	97,000	2717,845	1,934	12,896	48457,030	1,984
4_1	77,520	2172,034	1,637	10,911	39738,469	1,678
5_1	71,780	2011,206	2,696	17,974	51258,627	9,059
6_1	82,360	2307,648	2,283	15,219	69884,048	5,322
7_1	29,060	814,233	1,224	8,157	27277,608	1,233
8_1	0,200	5,605	0,150	1,001	18081,376	0,151
9_1	52,300	1465,396	1,734	11,563	39691,458	1,874

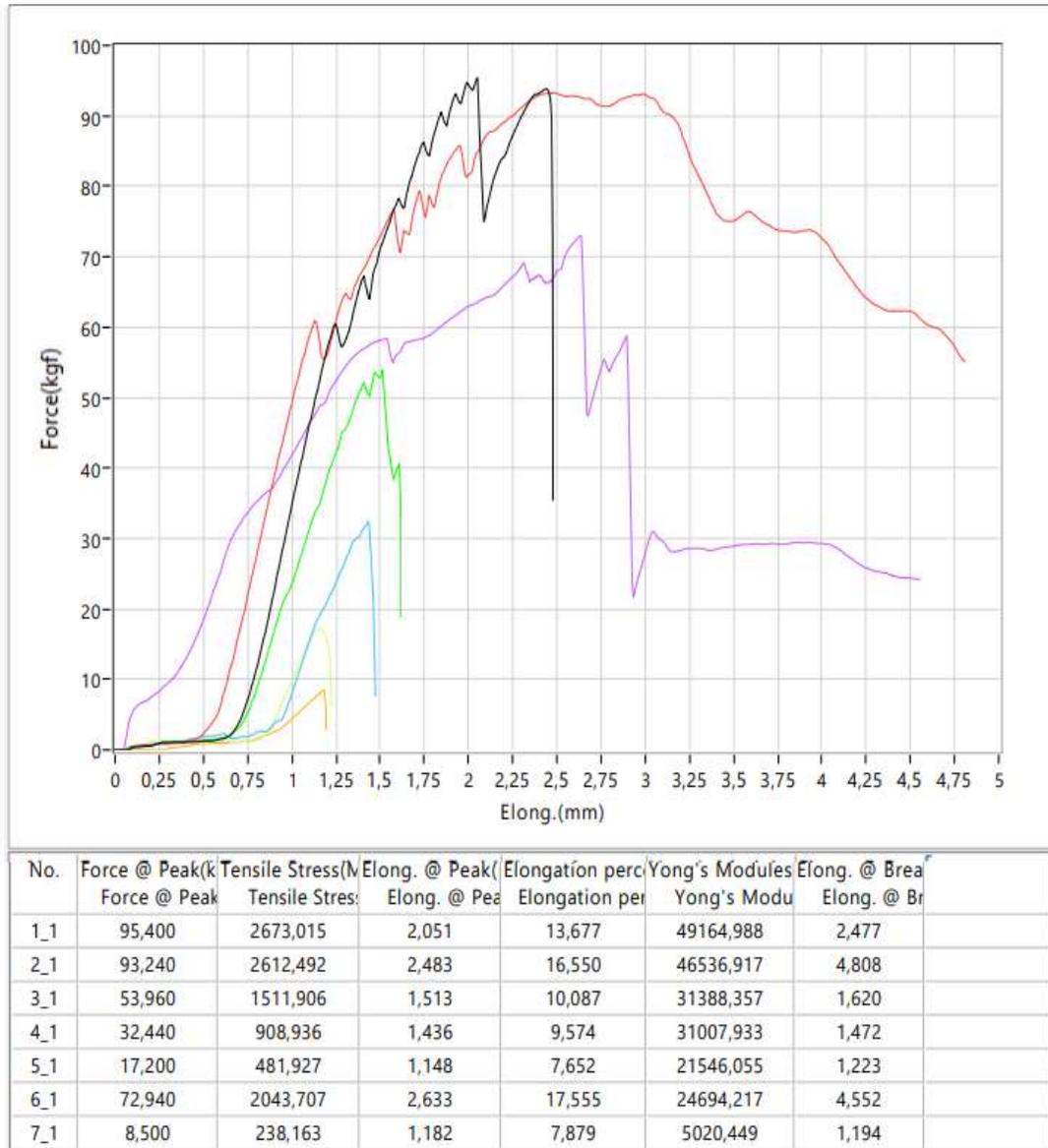
**Figura S26.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI con fibra de carbono sin oxidar tejida en tafetán.



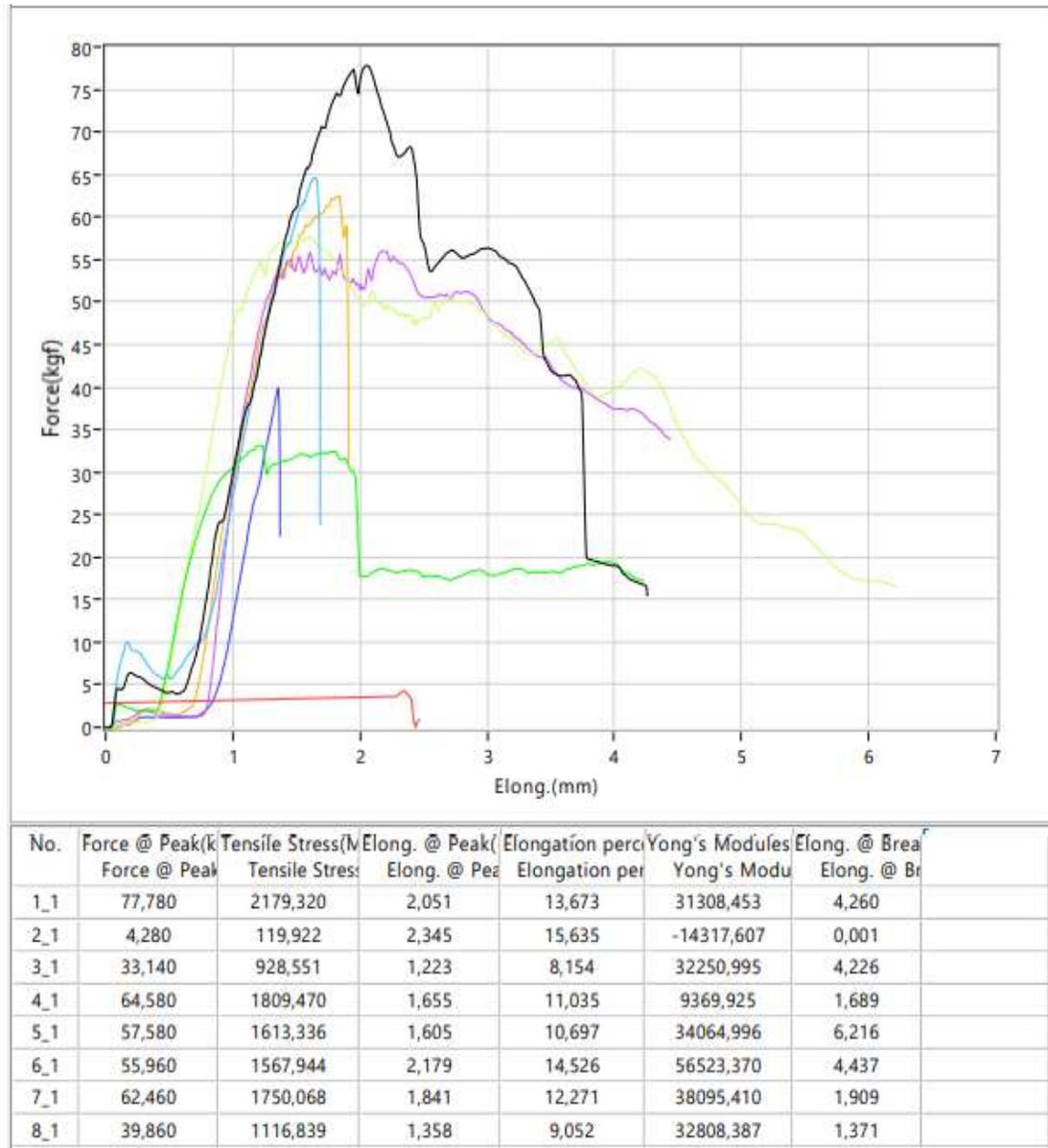
**Figura S27.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en tafetán, basados en PEI/10% de GO-g-PMMI/BTN.



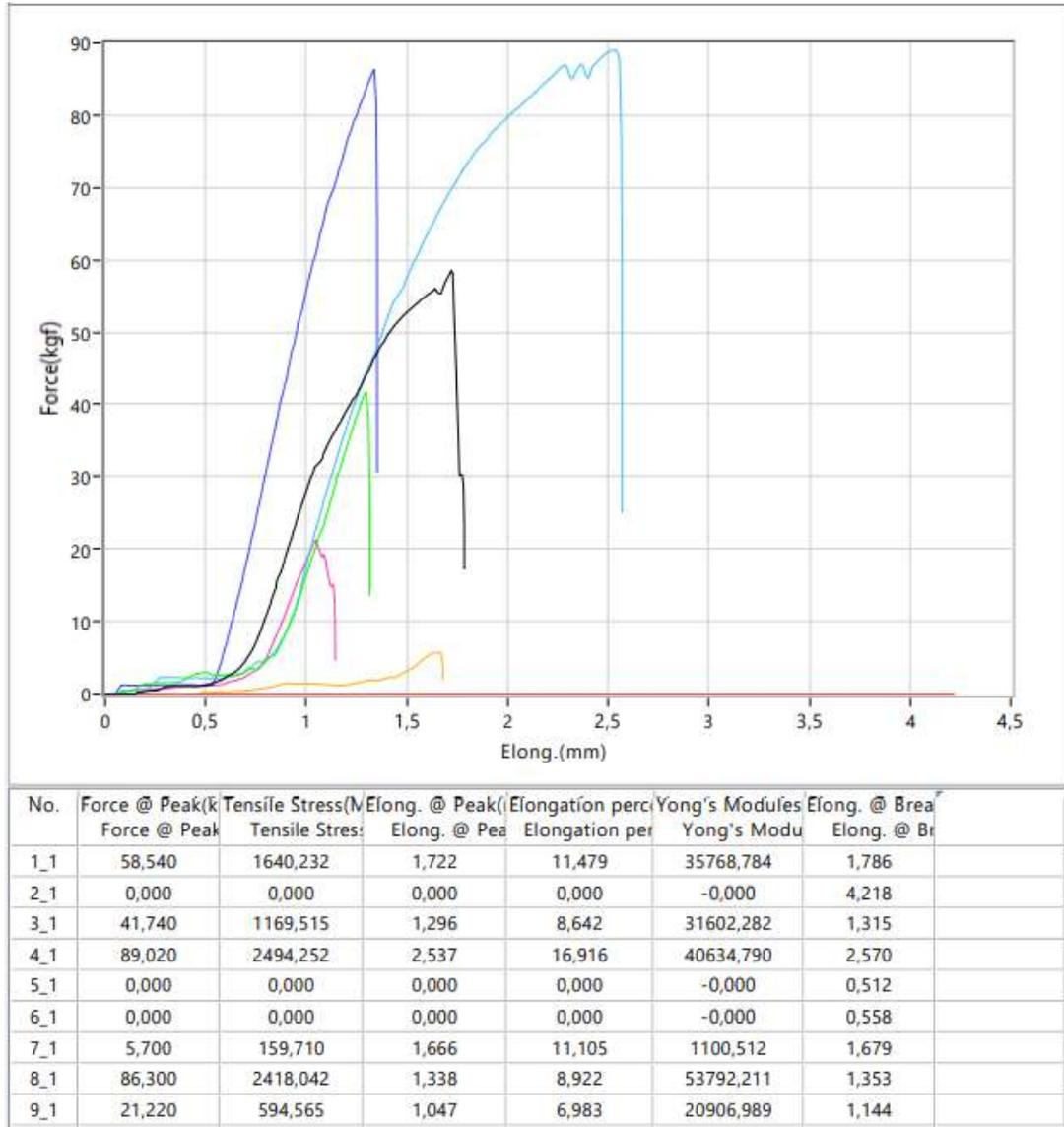
**Figura S28.** Data de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono sin oxidar tejida en tafetán, basados en PEI/10% de GO-g-PMMI/BTN.



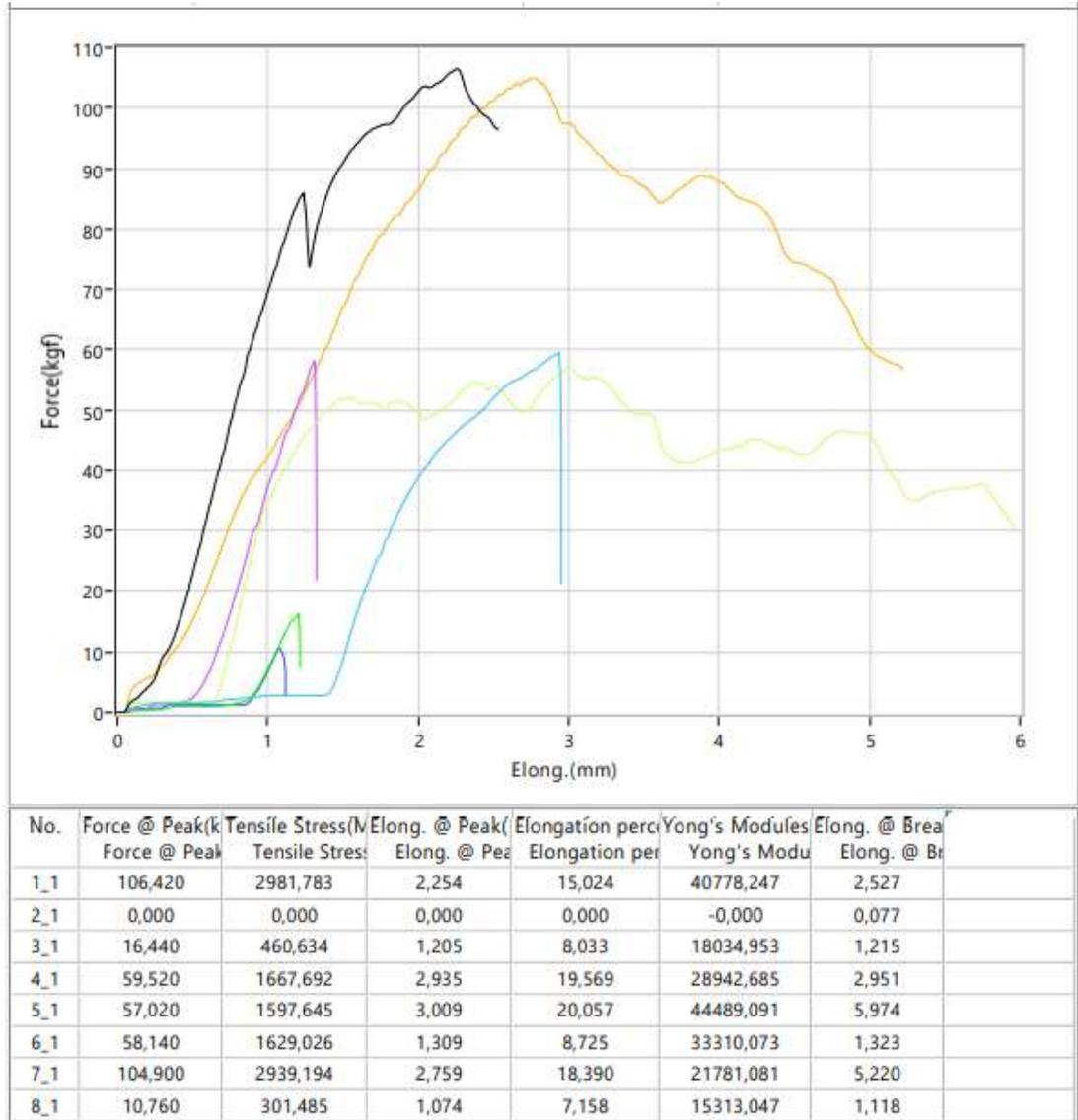
**Figura S29.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en tafetán, basados en PEI/(10% GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).



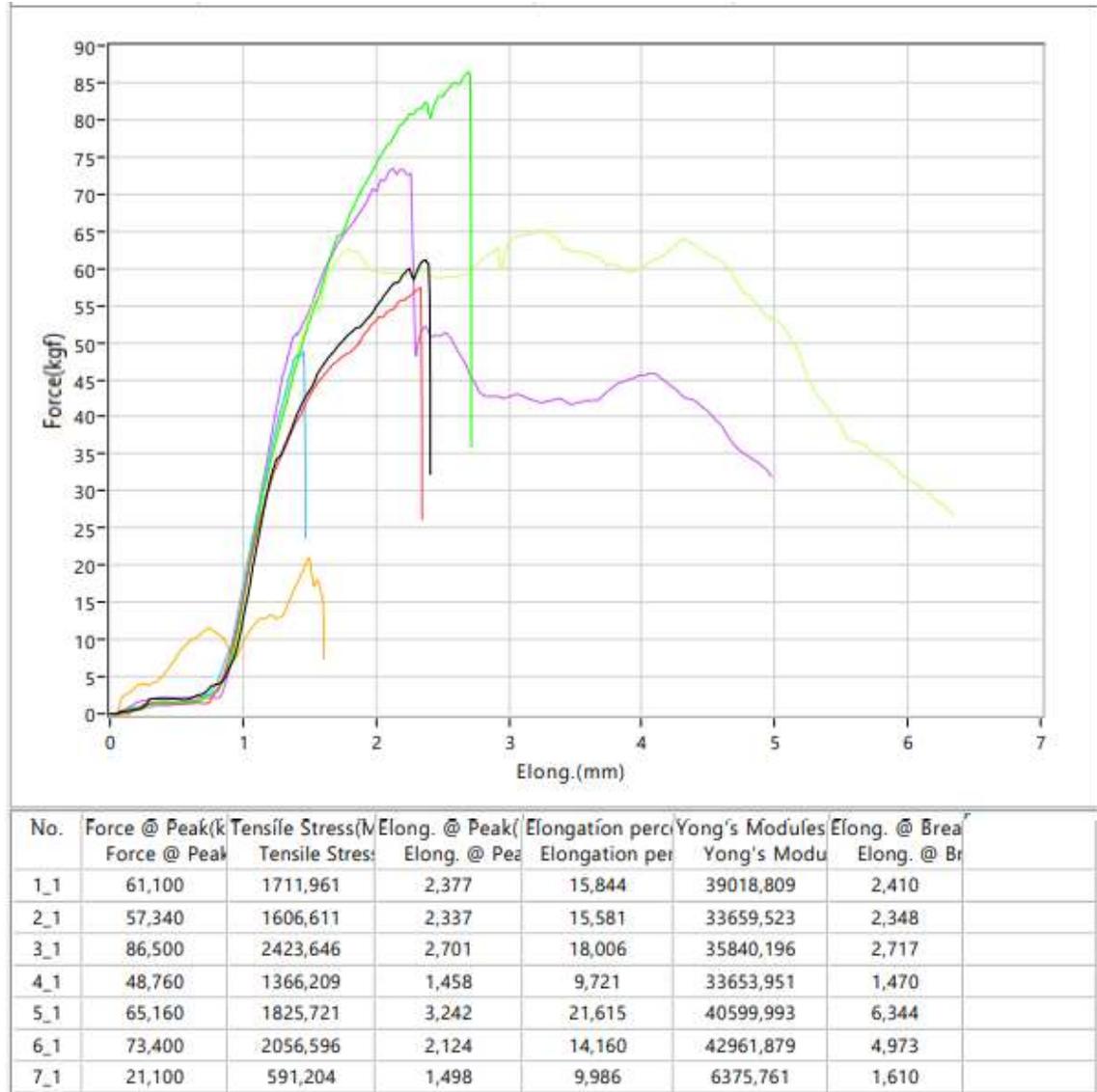
**Figura S30.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono sin oxidar tejida en tafetán, basados en PEI/(10% GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).



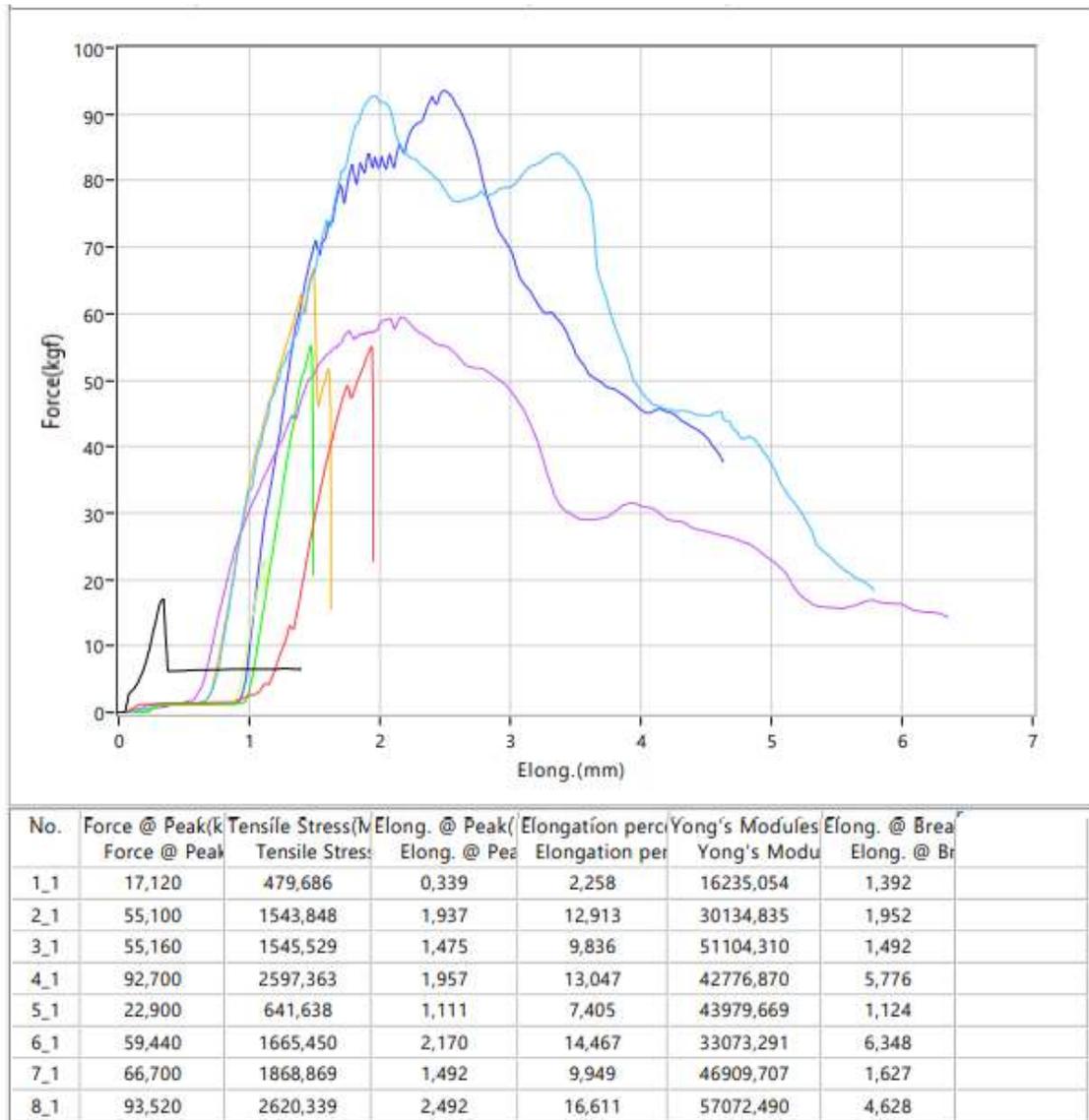
**Figura S31.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en sarga.



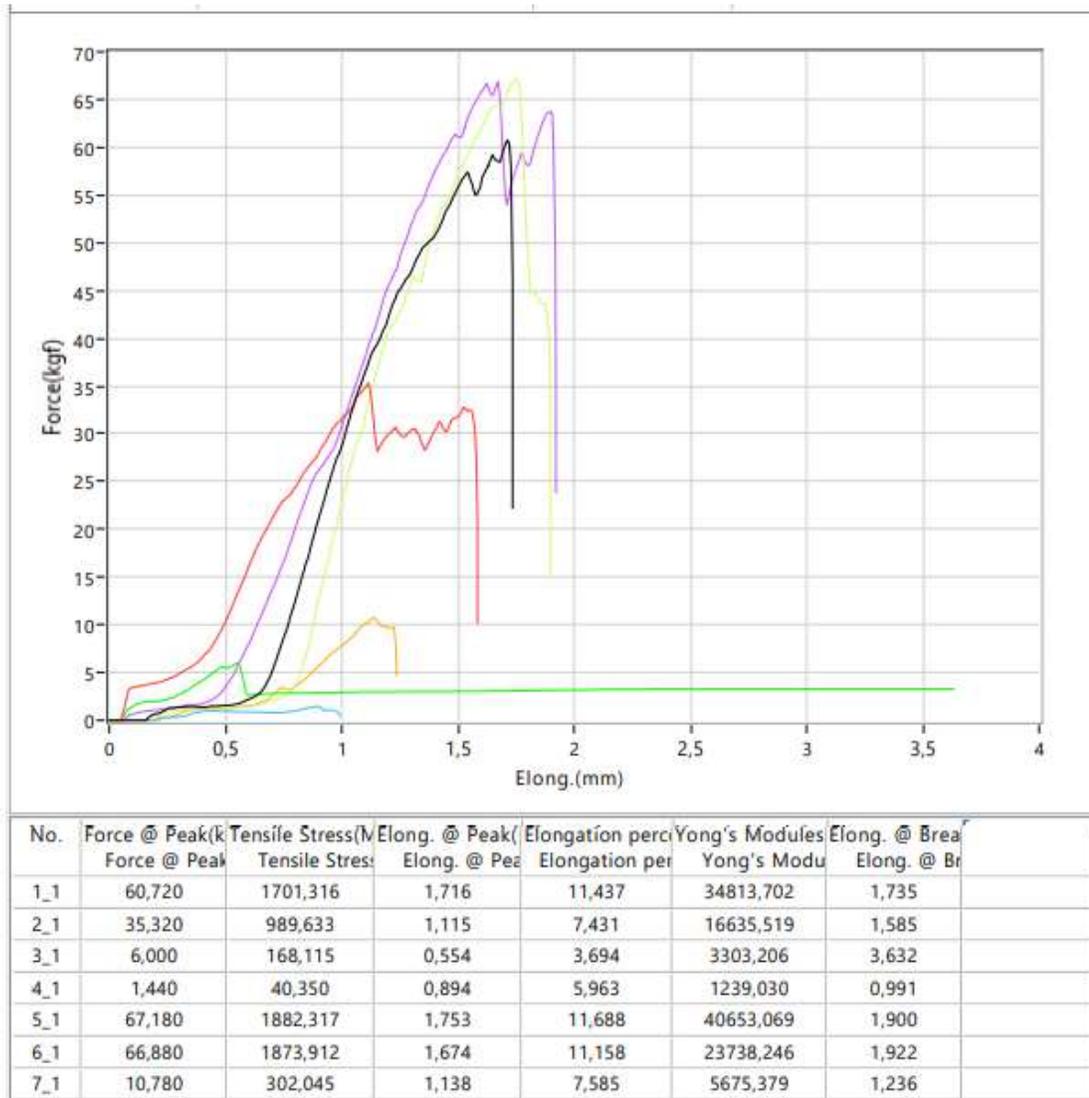
**Figura S32.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI con fibra de carbono sin oxidar tejida en sarga.



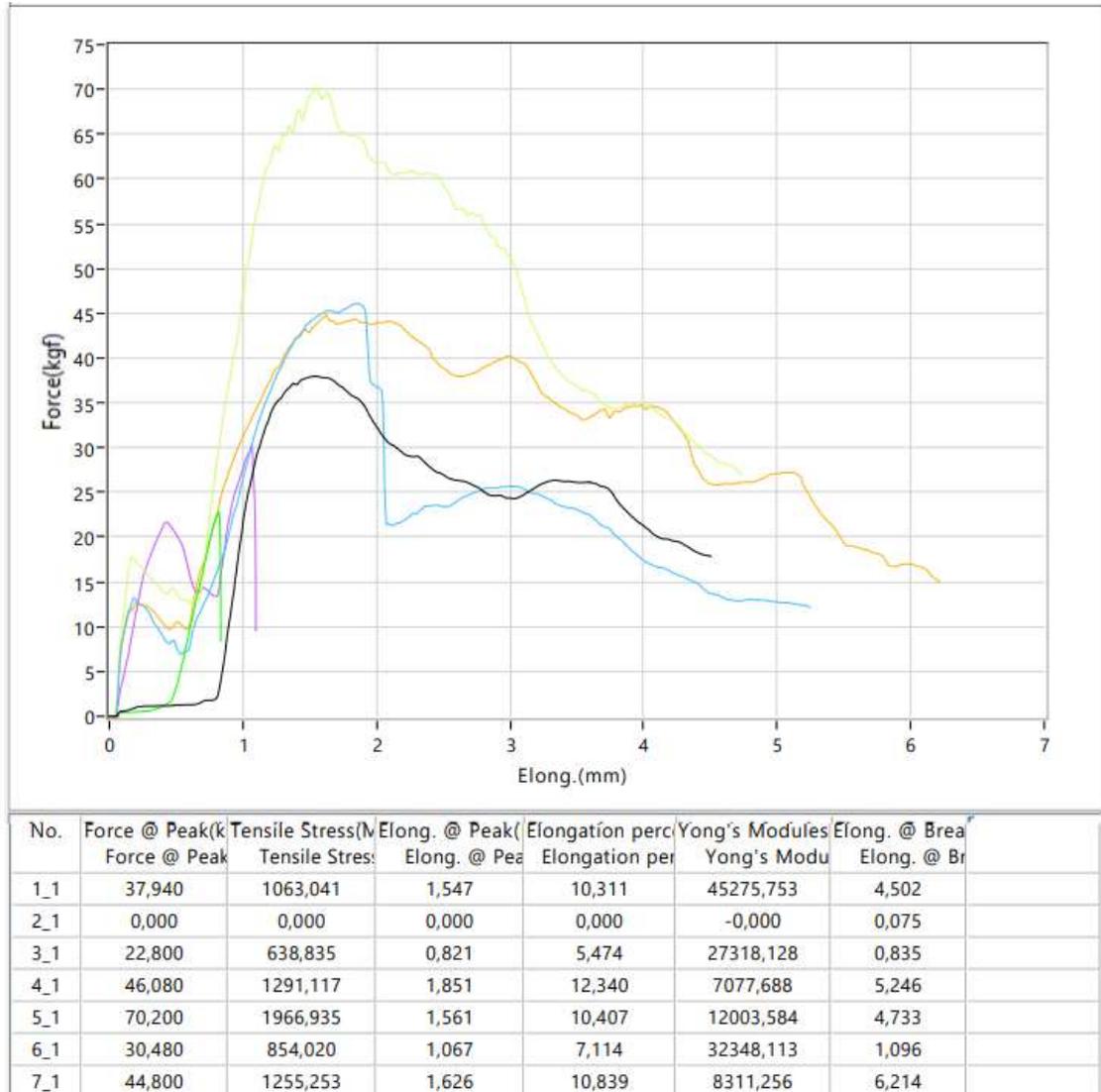
**Figura S33.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en sarga, basados en PEI/10% de GO-g-PMMI/BTN.



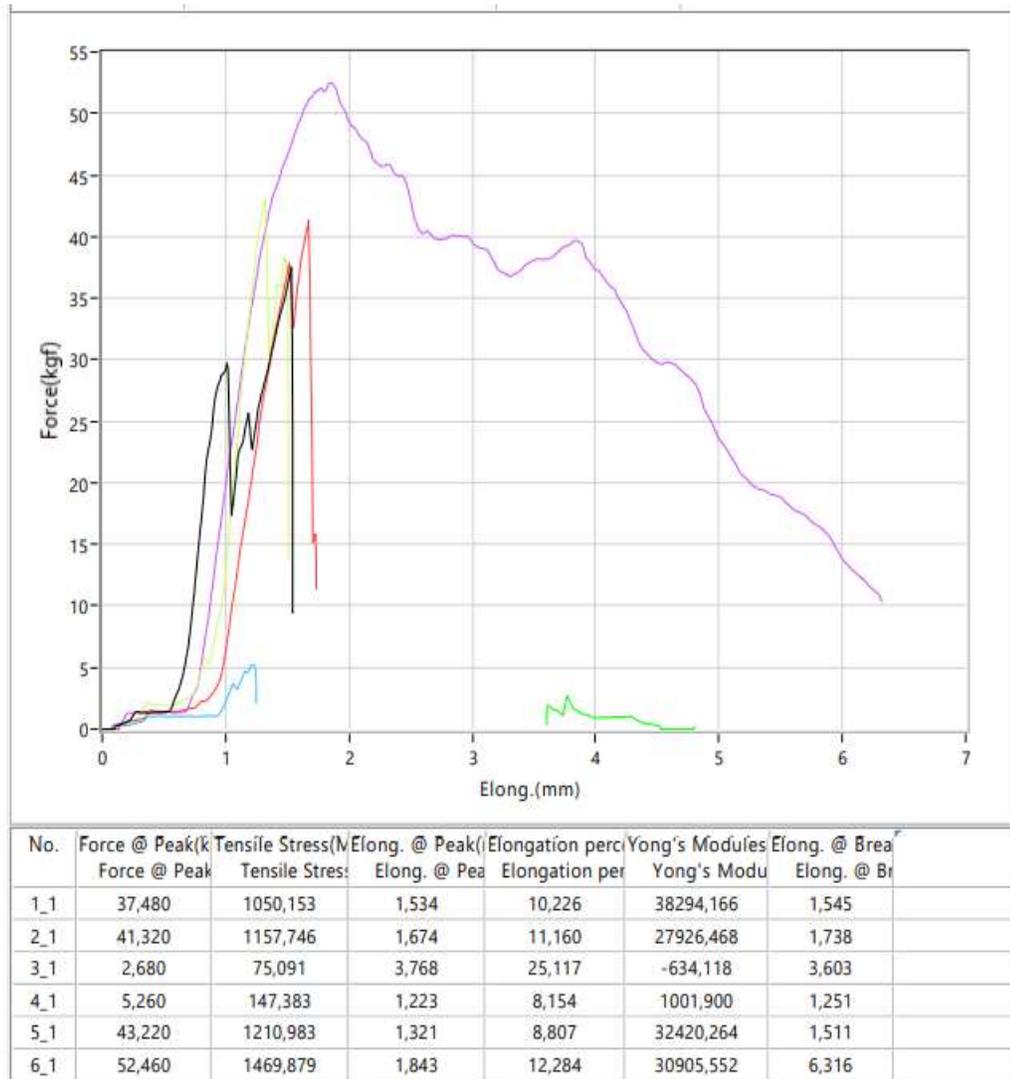
**Figura S34.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono sin oxidar tejida en sarga, basados en PEI/10% GO-g-PMMI/BTN.



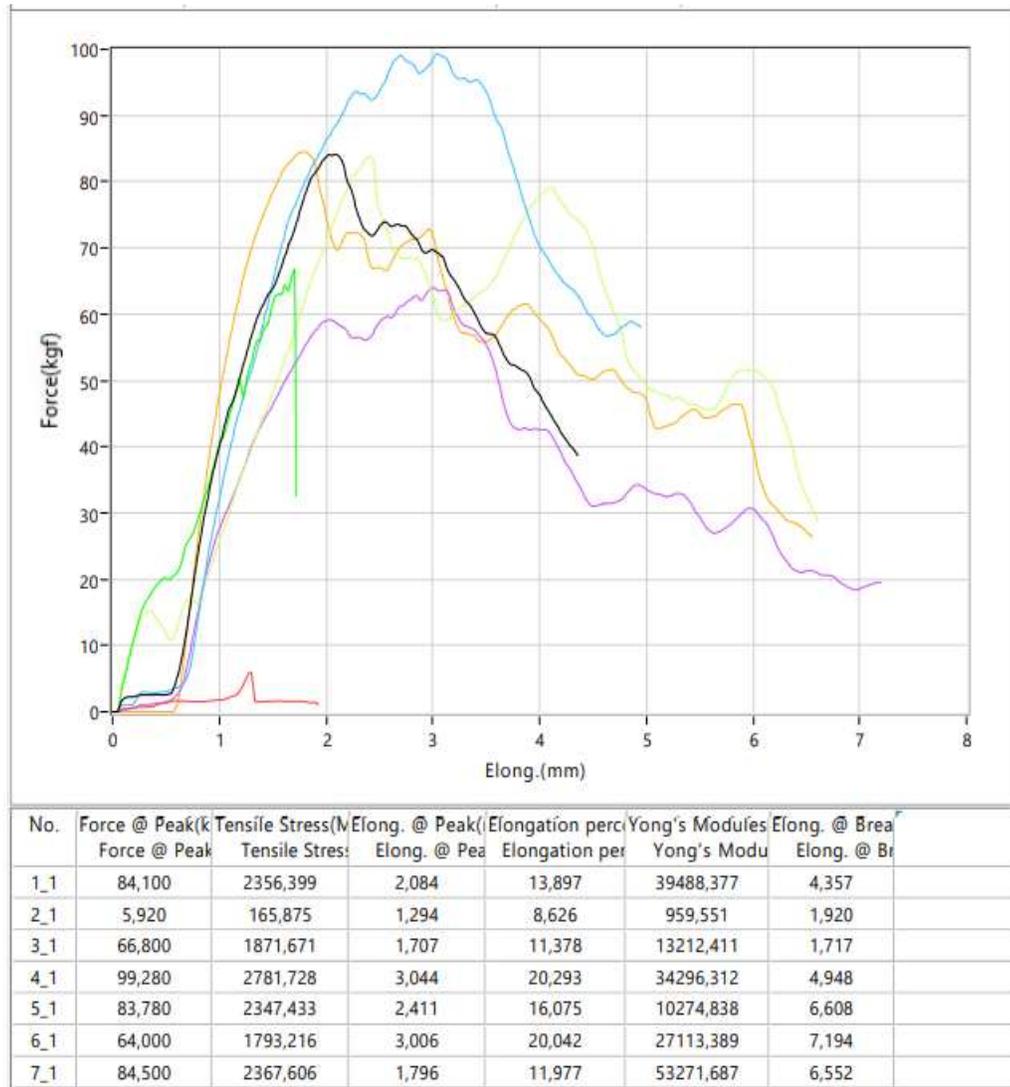
**Figura S35.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en sarga, basados en PEI/(10% GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).



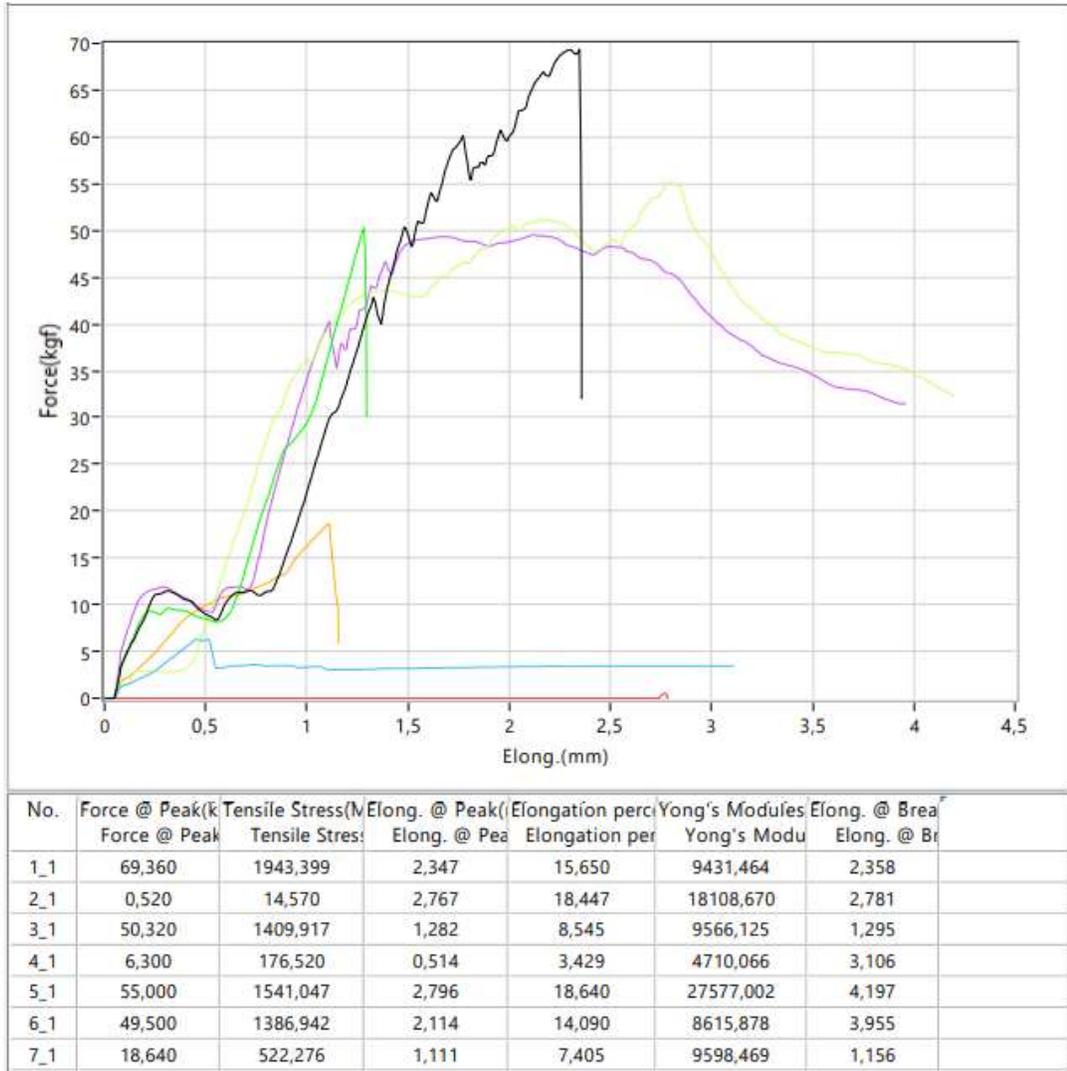
**Figura S36.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono sin oxidar tejida en sarga, basados en PEI/(10% GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).



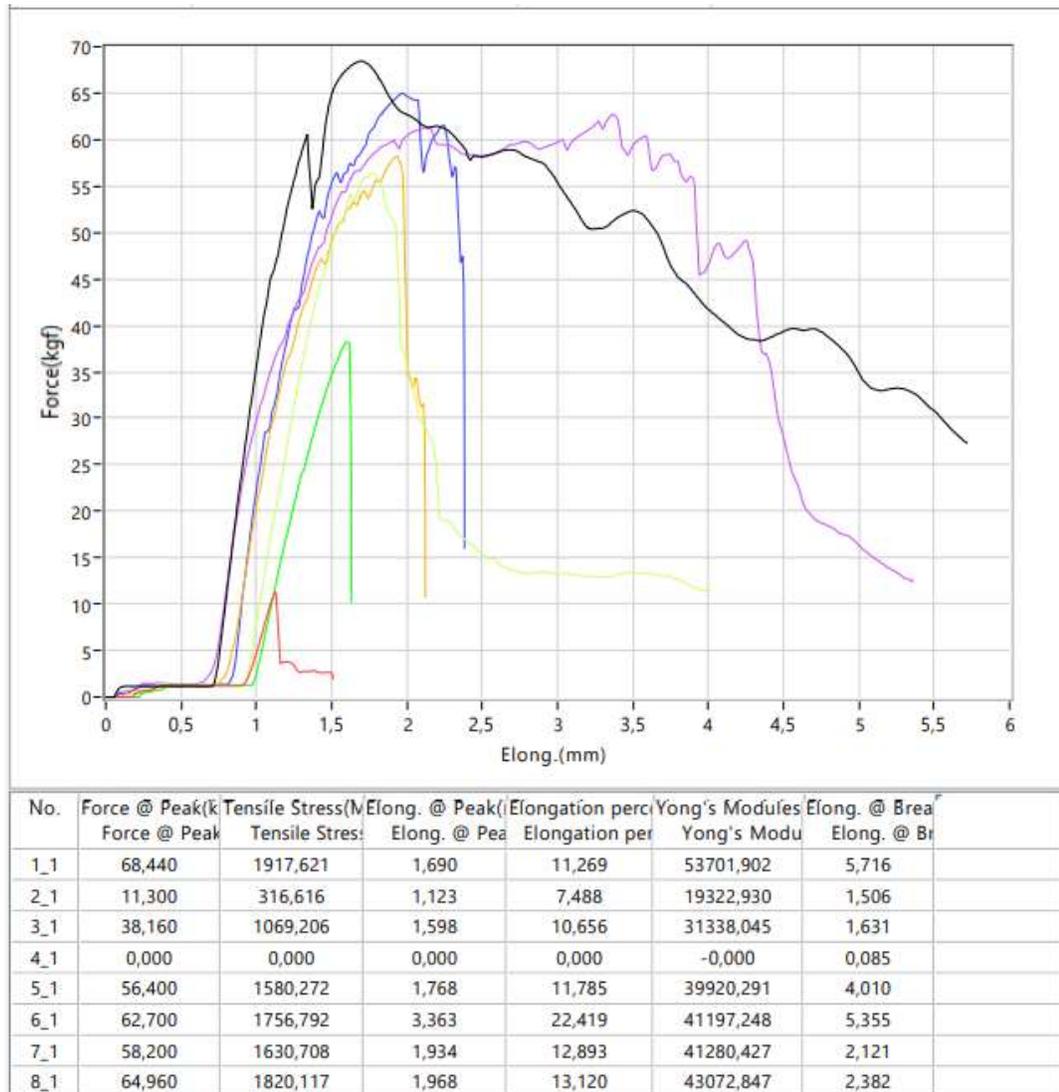
**Figura S37.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en satén.



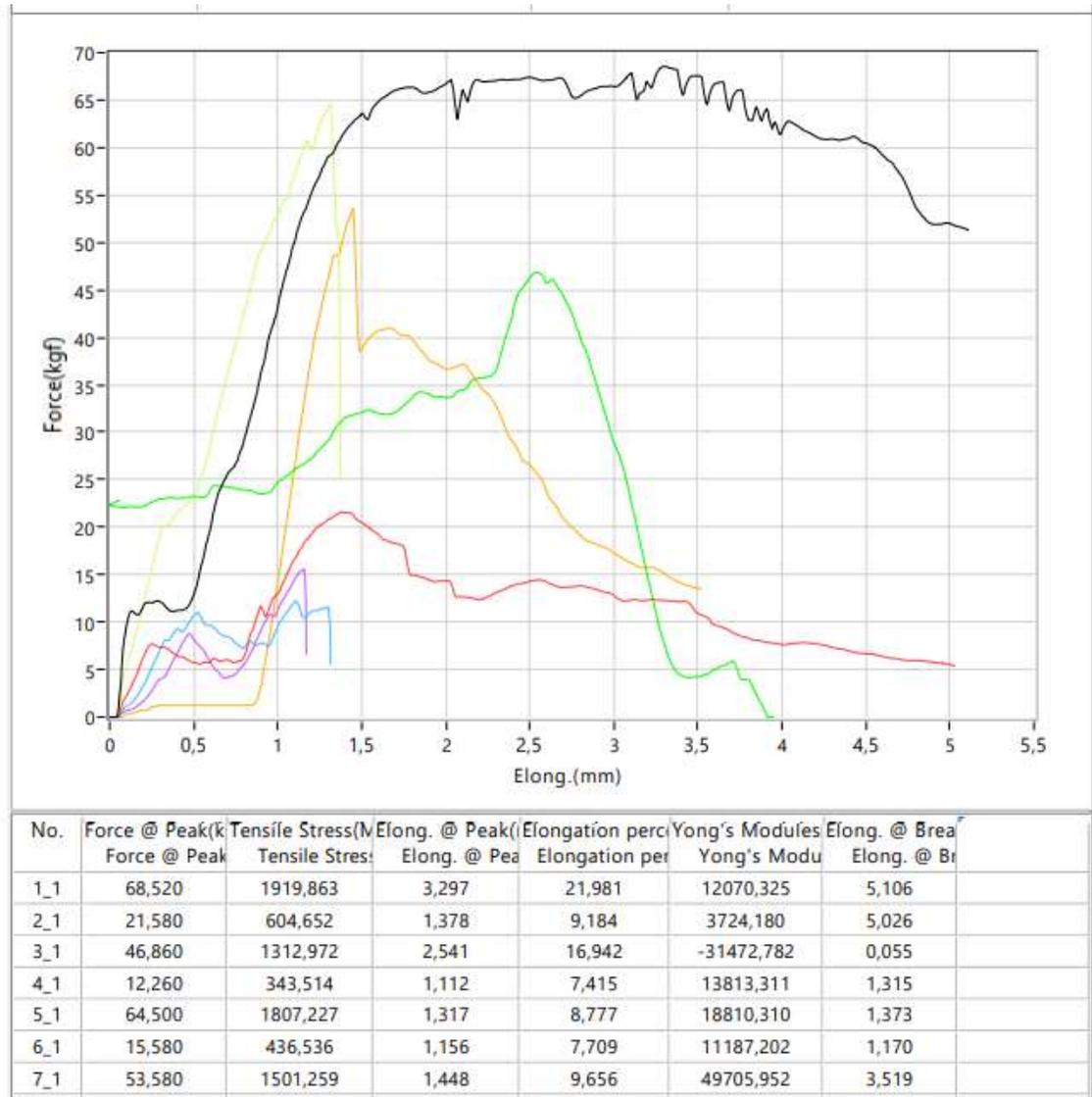
**Figura S38.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de PEI con fibra de carbono sin oxidar tejida en satén.



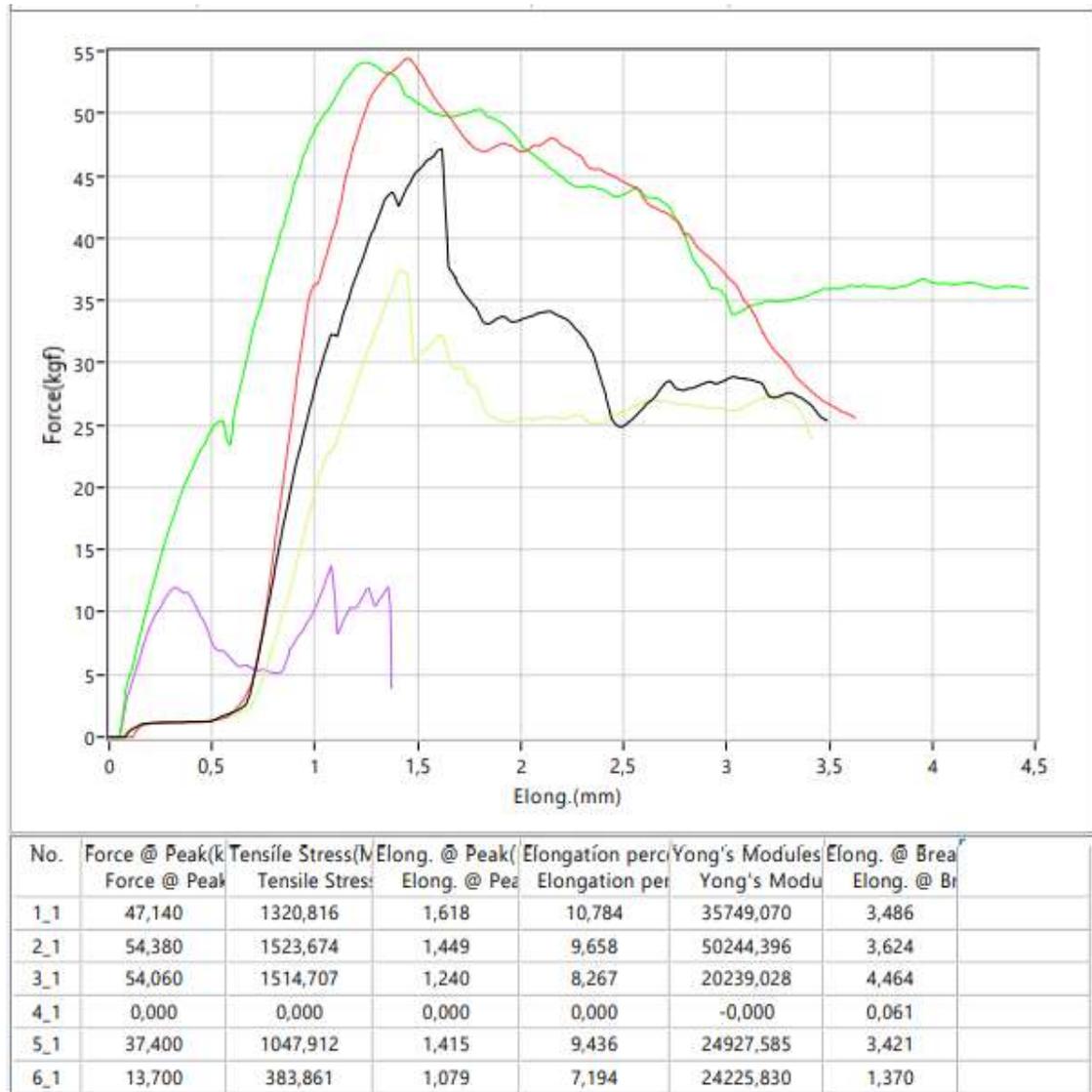
**Figura S 39.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en satén, basados en PEI/10% GO-g-PMMI/BTN.



**Figura S40.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono sin oxidar tejidas en satén, basados en PEI/10% GO-g-PMMI/BTN.



**Figura S 41.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono oxidada (FC-96 h) tejida en satén, basados en PEI/(10% GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).



**Figura S42.** Resultados de los ensayos mecánicos esfuerzo-deformación para las muestras de compósitos laminares reforzados con fibra de carbono sin oxidar tejida en satén, basados en PEI/(10% GO-g-PMMI/BTN + 10% rGO).