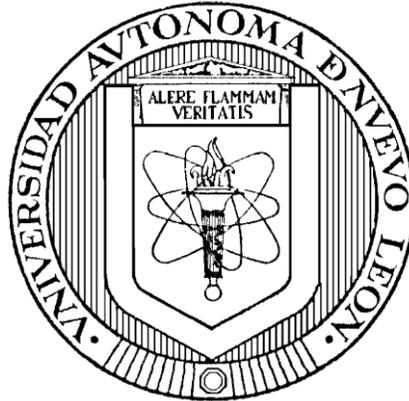


UNIVERSIDAD AUÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y
ELÉCTRICA



NANOCOMPÓSITOS DE POLI(DIMETIL-SILOXANO)
REFORZADOS CON GRAFENO Y NANOFIBRAS
CORTAS DE NYLON.

MONTERREY, NUEVO LEÓN

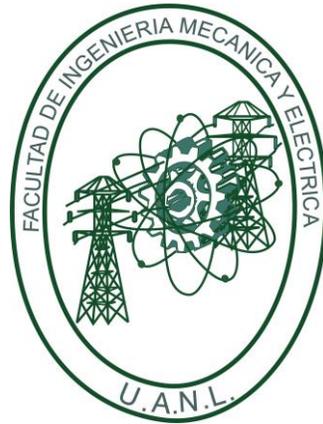
Por

LUIS ERNESTO JASSO RAMOS

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN INGENIERÍA MECÁNICA con
Especialidad en MATERIALES

Diciembre, 2012

UNIVERSIDAD AUÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y
ELÉCTRICA



NANOCOMPÓSITOS DE POLI(DIMETIL-SILOXANO)
REFORZADOS CON GRAFENO Y NANOFIBRAS
CORTAS DE NYLON.

MONTERREY, NUEVO LEÓN

Por

LUIS ERNESTO JASSO RAMOS

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN INGENIERÍA MECÁNICA con
Especialidad en MATERIALES

Diciembre, 2012

La presente tesis de maestría se realizó en la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME)** de la **Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL)** con la asesoría de la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán y la co-asesoría del Dr. Rodolfo Cruz Silva. La síntesis y caracterización de los materiales se realizaron en el **Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT)** y parte de la caracterización en el **Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)**.

DEDICATORIA.

A mi madre Lorena Ramos Salazar, mi padre Ernesto Jasso Rosas y mi hermana Liliana Sarahi Jasso Ramos.

A mi familia, mis amigos, mis compañeros, mis maestros y a Dios.

A todos gracias por acompañarme y brindarme su apoyo.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a mi asesora la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán y a mi asesor el Dr. Rodolfo Cruz Silva por asignarme este proyecto, por sus enseñanzas y por su amistad. Al CONACYT por la beca que me otorgo para continuar mis estudios. A la FIME y la UANL por ser mi segunda casa. A mis amigos y compañeros del CIIDIT y de la FIME. A mis padres por haberme apoyado en lo económico, en lo moral y por el amor que me han brindado siempre. A mi hermana Liliana por haberme apoyado todo este tiempo. A todos mis familiares y amigos por sus oraciones. A Mari que ha estado a mi lado durante todo este proyecto. A Dios que me ha acompañado en toda mi vida y me guía en cada paso de mi vida.

CONTENIDO.

I.	RESUMEN.	1
II.	INTRODUCCIÓN.	2
2.1	ELASTÓMEROS Y EL POLI(DIMETIL-SILOXANO).	2
2.2	NANOCOMPÓSITOS.	4
2.3	NANOFIBRAS DE NYLON.	5
2.4	NANOFIBRAS CORTAS DE NYLON.	15
2.5	GRAFENO.	17
III.	HIPÓTESIS.	26
IV.	OBJETIVOS.	27
4.1	OBJETIVO GENERAL.	27
4.2	OBJETIVOS PARTICULARES.	27
V.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.	28
5.1	MATERIALES.	28
5.2	MÉTODOS DE PREPARACIÓN.	29
5.2.1	PREPARACIÓN DE LAS FIBRAS CORTAS DE NYLON (FCN).	29
5.2.1	PREPARACIÓN DEL GRAFENO TERMINCAMENTE EXFOLIADO (GTE).	30
5.2.2	COMPÓSITO PDMS-FCN.	31
5.2.3	COMPÓSITOS DE PDMS-GTE.	31
5.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	33
5.3.1	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR).	33
5.3.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	34
5.3.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).	35
5.3.4	MICROSCOPIA ÓPTICA.	35

5.3.5	ANÁLISIS TERMO GRAVIMÉTRICO.	36
5.3.6	ENSAYOS MECÁNICOS.	37
VI.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	40
6.1	OBTENCION DE NANOFIBRAS DE NYLON.	40
6.2	REDUCCIÓN DE LONGITUD DE LAS NANOFIBRAS.	43
6.3	NANOCOMPÓSITOS PDMS-FCN.	48
6.5.1	PRUEBAS TÉRMICAS.	51
6.5.2	ENSAYOS MECÁNICOS.	52
6.4	OBTENCIÓN DEL GTE.	53
6.5	NANOCOMPÓSITOS PDMS-GTE.	56
6.7.1	PRUEBAS TÉRMICAS.	59
6.7.2	ENSAYOS MECÁNICOS.	60
6.6	MODIFICACIÓN DEL GTE CON ESTABILIZADORES.	63
6.7	NANOCOMPÓSITOS PDMS-GTE ESTABILIZADO.	67
6.7.1	PRUEBAS TÉRMICAS.	68
6.7.2	ENSAYOS MECÁNICOS.	69
VII.	CONCLUSIONES.	71
VIII.	ÍNDICE DE FIGURAS.	73
IX.	ÍNDICE DE TABLAS.	78
X.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.	79

I.RESUMEN.

El poli(dimetil-siloxano) entrecruzado es un material elastómero utilizado en aplicaciones de medicina, electrónica, moldes etc., una de sus ventajas es su versatilidad para construir prototipos rápidos. Una de sus desventajas es el bajo rendimiento mecánico el cual se busca mejorar reforzándolo con nanoestructuras. En este trabajo se utilizaron dos tipos de nanoestructuras, el grafeno térmicamente exfoliado y fibras cortas de nylon 6,6. El grafeno es un material con estructura 2D formado por átomos de carbono, se ha demostrado un aumento en propiedades mecánicas cuando es utilizado en compósitos poliméricos. De igual manera uno de los materiales más utilizados para reforzar polímeros son las fibras, en este trabajo se utilizan nanofibras cortas, las cuales tienen la ventaja de tener una mayor área superficial y la ventaja de ser dispersables. Las fibras fueron elaboradas mediante la técnica de electrohilado y su longitud se redujo mediante una técnica de molienda de alta energía, el grafeno se obtuvo a partir de óxido de grafito tratado térmicamente. Los compósitos se realizaron dispersando los reforzantes y posteriormente entrecruzando el polímero. Las imágenes de SEM mostraron una buena dispersión de los componentes, se realizaron pruebas térmicas en las cuales no se observó un cambio significativo y por último se midieron las propiedades mecánicas con ensayos de tensión y de rasgado las cuales mostraron un ligero aumento en sus propiedades mecánicas. En conclusión se obtuvieron los nanocompósitos con éxito aunque en trabajos posteriores se pretende experimentar con otras técnicas de dispersión para incrementar su rendimiento.

II. INTRODUCCIÓN.

2.1 ELASTÓMEROS Y EL POLI(DIMETIL-SILOXANO).

El poli(dimetil-siloxano) reticulado (PDMS), es un elastómero transparente, comúnmente utilizado en aplicaciones de bioingeniería, electrónica y sistemas micro electromecánicos debido a que es biológicamente inerte, permeable a los gases, aislante y excelente para crear prototipos rápidos [1]. Las ventajas del PDMS incluyen sus buenas propiedades eléctricas, baja energía superficial e isotropía [2]. El PDMS también es térmicamente estable en un amplio rango de temperaturas [3-4].

El PDMS reticulado se obtiene a partir del PDMS lineal de formula química $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ el cual es un polímero en estado fluido con una de las cadenas poliméricas más flexibles conocidas ($145^\circ \text{ Si-O-Si}$), una Tg de -125 la más baja de los polímeros comerciales y una Tm de -40°C . En la figura 1 se presenta la estructura química del PDMS lineal, a $n=4$ o menor se le considera compuestos siloxanos volátiles [5].

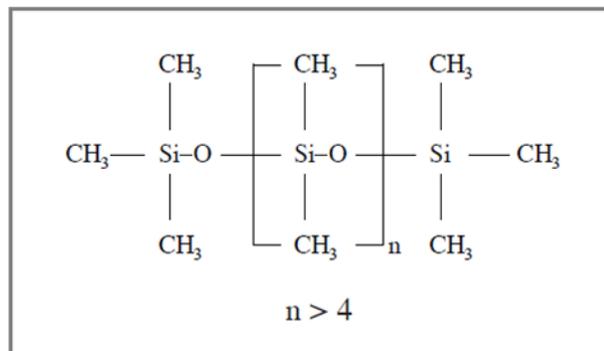


Figura 1. Estructura química del PDMS [6].

En años recientes ha habido un fuerte interés en el desarrollo de materiales funcionales a base de PDMS y una alternativa es mediante la preparación de

nanocompósitos incorporando una fase dispersa nanoestructurada. Esto ha dado lugar a materiales que combinan las propiedades del PDMS con otras propiedades funcionales de nanoestructuras.

Se estudiado membranas selectivas de separación de gases mediante la incorporación de nano estructuras de carbono, Nour y colaboradores preparo membranas de PDMS con negro de humo para la separación de H_2 y CH_4 , se encontró que a una concentración de 6 % en peso de negro de humo la molécula de CH_4 no traspasa la membrana y resultando permeable al H_2 [7]. Por otro lado existen además diversos trabajos de compósitos de PDMS donde se mejoran sus propiedades eléctricas y mecánicas por ejemplo Roy y colaboradores prepararon nanocompósitos de PDMS-nanofibras de carbono con diferentes métodos, in situ, ex situ y con la nanofibras de carbono funcionalizadas con hexametildiamina. Se obtuvo un aumento en el grado de dispersión y la conductividad eléctrica para los nanocompósitos con amina funcionalizada [8]. Romasanta y colaboradores realizaron nanocompósitos de PDMS a base de nanoestructuras de carbono. Utilizaron nanotubos de carbono y hojas de grafeno funcionalizadas a 0.5, 1.0 y 2.0 % en peso de reforzante. Los nanocompósitos se elaboraron en un molino de dos rodillos y la mezcla resultante se entrecruzo a 170 °C en una prensa hidráulica. Se encontró un aumento en el valor de la permitividad eléctrica de aproximadamente 10 veces mayor que la del PDMS con un compósito de 2 % en peso de grafeno. La adición de ambas nanoestructuras causo un ligero incremento en el módulo elástico, siendo más evidente para los nanocompósitos que contienen grafeno, 63% para el nanocompósito de 1% en peso (figura 2) [9].

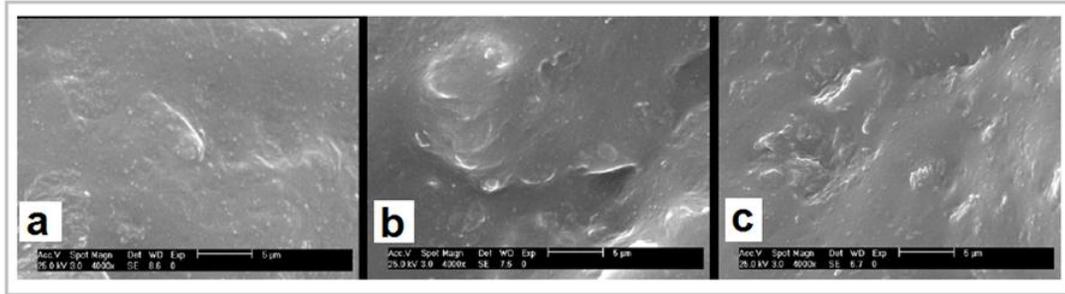


Figura 2. Micrografías de SEM de los nanocompuestos de PDMS-grafeno funcionalizado a a) 0.5%, b) 1.0% y c) 2.0% en peso [9].

2.2 NANOCOMPÓSITOS.

Se denomina nanocompuestos a materiales compuestos por dos o más componentes en los cuales, al que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz y al de menor porcentaje se le denomina carga o fase dispersa, la cual debe estar en tamaño nanométrico. Ambos pueden ser de diversos materiales y obtener nanocompuestos de matriz metálica, inorgánica (óxidos metálicos y no metálicos), orgánica (polímeros) entre otras, y cargas de estos mismos materiales. Esto permite obtener una gama de nanocompuestos de matriz-carga, metal-metal, metal-inorgánico o inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otras.

Los compósitos basados en polímeros han mostrado una gran y creciente atracción en los campos académicos e industriales debidos principalmente a las aplicaciones mecánicas. Esto es debido a razones como el gran reforzamiento mecánico de los polímeros cuando partículas de tamaño nanométrico son dispersadas en comparación a cuando las partículas son de tamaño macrométrico. Típicamente las cargas más adicionadas a matrices poliméricas son: partículas esféricas (silica, metal, y otras partículas orgánicas e inorgánicas), partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y partículas laminares (carbono grafito, silicatos y aluminosilicatos laminados y otros materiales

laminados) (figura 3). El cambio en el diámetro de la esfera, diámetro de la fibra y espesor de la lámina, del tamaño micrométrico (compósitos) al tamaño nanométrico (nanocompósitos) presenta dramáticas modificaciones en el incremento del área interfacial y con esto de las propiedades del material compuesto. Por tanto cuando las nanopartículas de carga se dispersan en la matriz polimérica las propiedades de estos materiales se ven altamente afectados no sólo por la extensión sino también por las características de la interfaz entre los componentes lo cual hace que para algunos sistemas polímero-carga, sea necesaria la adición de un tercer componente denominado compatibilizante para obtener efectivas modificaciones en sus propiedades. Algunas de las propiedades que se obtienen al adicionar alguna nanoestructura son propiedades de barrera, resistencia a la flama, propiedades electrónicas, propiedades de membrana, compatibilización con otros polímeros etc. [10].

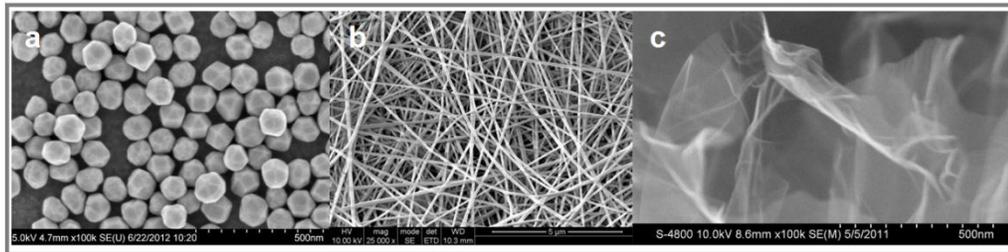


Figura 3. Tipos de nanoestructuras más comunes, a) nanopartículas de oro, b) nanofibras de Nylon 6 y c) hojas de grafeno térmicamente exfoliado.

2.3 NANOFIBRAS DE NYLON.

Las fibras son materiales con una relación de aspecto axial muy grande. Las fibras están presentes en miles de productos y para una gran gama de aplicaciones que van desde las fibras que componen la ropa ya sea sintética o natural, aplicaciones médicas como la sutura y el vendaje, en aplicaciones de filtrado, como reforzantes en materiales compuestos entre otros. Desde hace

mucho tiempo se utilizan fibras naturales tales como el algodón, la lana, el lino (primer fibra utilizada por el hombre) y más recientemente se desarrollan materiales como la fibra de bambú que posee propiedades antimicrobianas, todas estas naturales [11]. En la década del 40 se empezaron a desarrollar fibras sintéticas a partir de polímeros como el nylon 6,6, el nylon 6 y el PET desarrolladas por el Dr. Carothers, Schlack y Whinfield & Dickson respectivamente [12].

Las fibras sintéticas se pueden obtener mediante el hilado en húmedo, hilado en seco e hilado en fundido. En los tres se involucra la formación de filamentos continuos forzando al material a pasar por un hoyo cilíndrico. En la figura 4 se ilustra el proceso de hilado en fundido donde el material fundido pasa a través de un hoyo, posteriormente es enfriado con aire y es enrollado en un carrete, después pasa por un segundo reblandecimiento mediante la aplicación de calor, en este paso se estira la fibra para hacerla más estrecha y para que las cadenas poliméricas se orienten, finalmente se colecta en un carrete [13]. En el hilado en seco y húmedo se utiliza un solvente para hacer fluir el polímero y posteriormente se remueve el solvente mediante evaporación en el seco y en forma líquida en el húmedo.

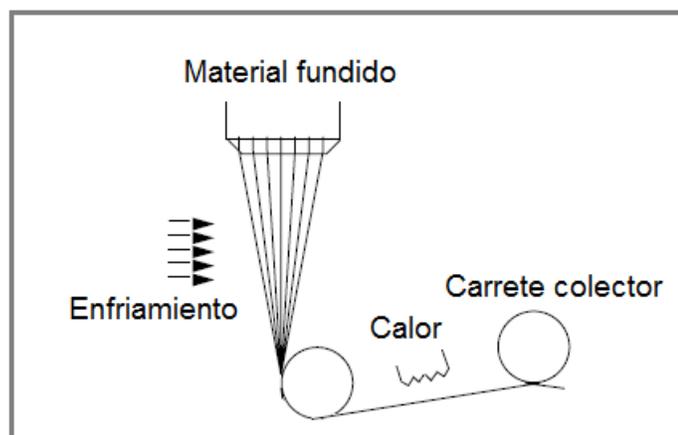


Figura 4. Ilustración del hilado en fundido de polímeros [13].

Recientemente se ha trabajado en el desarrollo de otras técnicas de producción de fibras, para obtener fibras con una mejor orientación estructural y menor diámetro. Por citar algunas técnicas de desarrollo reciente tenemos el hilado en gel y el electrohilado el cual se presenta a continuación.

El Electrohilado es una técnica para la preparación de fibras poliméricas que van desde los micrómetros a los nanómetros. Hasta la fecha se ha logrado electro-hilar una gran cantidad de polímeros ya sea en solución o en estado reblandecido. Cuando se obtienen fibras entre los 500 y 10 nm, dimensiones comunes en el electrohilado, aparecen propiedades y características interesantes, en contraste con las fibras que se obtienen con métodos comerciales (100-10 μm) como se observa en la figura 5. Algunas de estas características son una gran área superficial respecto a su volumen o masa (10^3 veces mayor), mayor funcionalización en área superficial, mayor eficiencia mecánica (rigidez, resistencia a la tensión), entre otras propiedades [14].

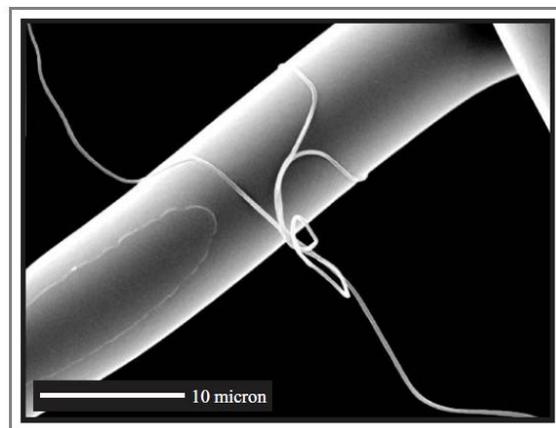


Figura 5. Comparación entre una fibra convencional y una nanofibra obtenida mediante electrohilado de polipropileno [15].

El término “electrohilado” (electrospinning), de significa hilado electrostático, se utiliza desde 1994 cuando Formals publico una serie de patentes que describen el proceso. Anteriormente a la aportación de Formals ya se conocía la técnica, en 1952 Vonnegut y Nebauer crearon un aparato atomizador que

utiliza un campo eléctrico. En 1955 Drozin realizó estudios con este aparato encontrando que algunos líquidos forman gotas. En 1966 Simons patentó un aparato que producía fibras a partir de soluciones poliméricas con la ayuda de un campo eléctrico, encontró que a bajas viscosidades se obtienen fibras más pequeñas. En 1971 Baumgarten presentó un aparato para electro-hilar acrílico (0.5-1.1 μm) con un capilar de acero como electrodo. Desde entonces se publican trabajos con una configuración similar al de Baumgarten. En la figura 6 se encuentran las publicaciones con la palabra “electrospinning” hasta el 2011 [14].

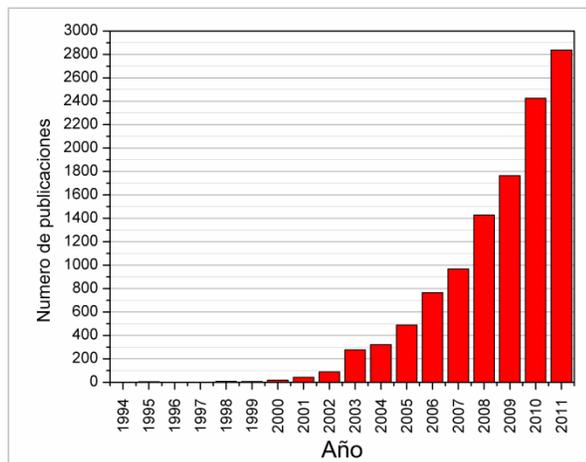


Figura 6. Publicaciones científicas acerca del electrohilado (resultados de la palabra electrospinning en SicFinder).

En un arreglo de electrohilado común se utilizan principalmente 3 componentes: Fuente de voltaje de D.C., capilar y electrodos metálicos. En el proceso de electrohilado, la solución polimérica pasa a través de un capilar generalmente metálico (Aguja hipodérmica) formando una pequeña gota al final, la cual se sostiene gracias a la tensión superficial del fluido. Al aplicar un campo eléctrico cargando (+ D.C.) al fluido, aparece una segunda fuerza contraria a la tensión superficial, esto provoca una inestabilidad en la parte más crítica (punta de la gota), estas fuerzas generan una geometría característica conocida como cono de Taylor. A partir de este punto de inestabilidad aparece un chorro del

fluido en forma de hilo. El proceso se vuelve continuo cuando la fuerza de inercia del chorro sostiene el cono de Taylor. A medida que el chorro atraviesa el volumen envuelto en el campo eléctrico, ocurre la evaporación del solvente o solidificación del fluido (en el caso de polímeros fundidos) y a la vez se disipa la carga positiva en la atmosfera. En condiciones normales el chorro ya como un hilo solido llega al electrodo negativo, se deposita sobre este y transfiere el restante de la carga positiva al electrodo. En la figura 7 se tiene un esquema de la formación de la fibra en el electrohilado. Anteriormente se pensaba que se generaban múltiples jets en el proceso de electrohilado, pero recientemente se ha descubierto que se trata de una ilusión óptica debido a la bifurcación de jet durante el electrohilado [16].

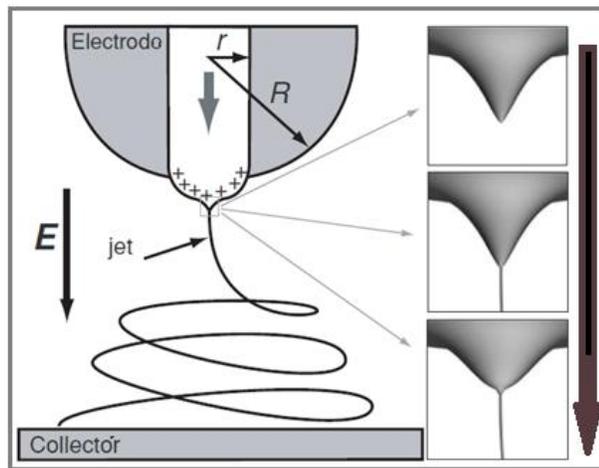


Figura 7. Ilustración que muestra los pasos que intervienen en el proceso de electrohilado [16].

Se ha trabajado con sistemas de electrohilado modificados, un ejemplo es el uso de un campo eléctrico de pulsos cortos para obtener fibras con perlas o fibras cortas [17]. También se ha trabajado con electrohilado con burbujas, en este arreglo se utiliza una bomba que sopla aire en la solución y crea burbujas en las cuales se forman conos de Taylor [18].

Los parámetros más importantes que afectan el proceso de electrohilado son los siguientes:

- Propiedades de la solución: viscosidad, elasticidad, conductividad, tensión superficial, etc.
- Variables de proceso: presión hidrostática, potencial eléctrico, distancia de electrohilado.
- Parámetros ambientales: temperatura, humedad, velocidad del aire.

Uno de las condiciones del electrohilado mas estudiadas es la viscosidad de la solución, por ejemplo, el PEO en agua se electrohila entre 1-20 poises, < de 1 poise no es posible electrohilar. El rango de viscosidad para electrohilar es variable para cada sistema de polímero disuelto. La conductividad del solvente también influye en el proceso de electrohilado, a mayor conductividad se obtienen fibras más uniformes y se previene la formación de defectos. Para aumentar la conductividad se suele utilizar sales [19]. Por el contrario al aumentar considerablemente la conductividad del solvente se puede generar un corto circuito dependido de las condiciones de preparación [20].

Además son 3 los parámetros que afectan el diámetro de la fibra; la forma del cono que depende de la tensión superficial del fluido y puede ser simple y múltiple; la viscosidad que es proporcional a la concentración; el voltaje que aumenta la tasa de flujo, al aplicar un menor voltaje se genera una menor tasa de flujo y se obtienen fibras más cortas. Algunos defectos comunes son la formación de gotas o perlas a bajas viscosidades, a mayor tasa de flujo (potencial eléctrico) se obtienen menos perlas, la formación de fibras planas o cintas, las cuales se forman cuando el solvente no alcanza a evaporarse y las fibras se colapsan, la formación de fibras soldadas, que ocurre cuando el solvente no se evapora por completo y al apilarse las fibras se unen entre si formando una malla. Existen algunas técnicas para alinear las fibras en una dirección, las más comunes son: colector cilíndrico con velocidad de rotación

alta, electrodo auxiliar [21], rueda con borde afilado, uso de un marco como colector. En la figura 8 se ilustran algunas de estas técnicas.

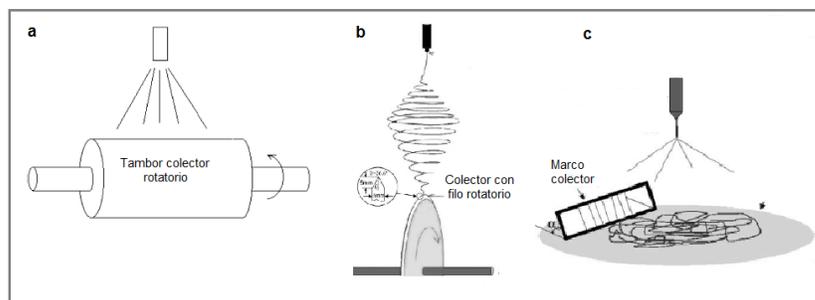


Figura 8. Técnicas más comunes para alinear fibras mediante el electrohilado. a) colector rotatorio, b) un sistema rotatorio con disco con filo en el borde y c) un colector en forma de marco con un ángulo de inclinación.

Algunos de los polímeros más comúnmente electro-hilados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Algunos de los polímeros comúnmente electrohilados en solución y en fundido [14].

Polímeros procesados mediante el electrohilado		
<i>Polímero</i>	<i>Solvente</i>	<i>Temperatura</i>
Nylon 6,6	Acido fórmico	
Poliuretano	Dimetilformamida	
Policarbonato	Dimetilformamida	
Poliacrilonitrilo	Dimetilformamida	
Alcohol polivinílico	Agua	
Acido poliláctico	Dimetilformamida	
Óxido de polietileno	Agua	
Polietileno		200-220°C
Polipropileno		220-240°C

Nylon 12		220°c
PET		270°c

Aplicaciones de las nanofibras.

Uno de los principales usos de las fibras es como reforzante en compósitos, entre los cuales se encuentra la fibra de vidrio, fibra de carbón, kevlar etc. Los compósitos reforzados con fibras consisten en la adición de fibras con un módulo elástico alto a una matriz con propiedades distintas. Ambos materiales retienen sus propiedades y al mezclarse se combinan. Estos materiales llegan a alcanzar módulos comparables a los metales debido a su proporción peso-modulo debido a su baja gravedad específica. Compósitos a base de fibras son usualmente utilizados en la industria aeroespacial y automotriz debido al peso crítico [22]. La incorporación de nanofibras a este tipo de matriz da como resultado una área de interfaz mayor (100 veces) en comparación a materiales comerciales como la fibra de carbono. Se aprovechan las propiedades que poseen las nanofibras como: modulo elástico, resistencia a la tracción, índice de refracción, resistencia al rasgado etc. En la actualidad la mayoría de los trabajos publicados se concentran en las nanofibras de carbono y en los nanotubos de carbono. Una de las limitantes en la modelación de nanofibras es que no se tienen datos de las propiedades de una sola fibra, otra limitante es la orientación de las fibras y la cantidad.

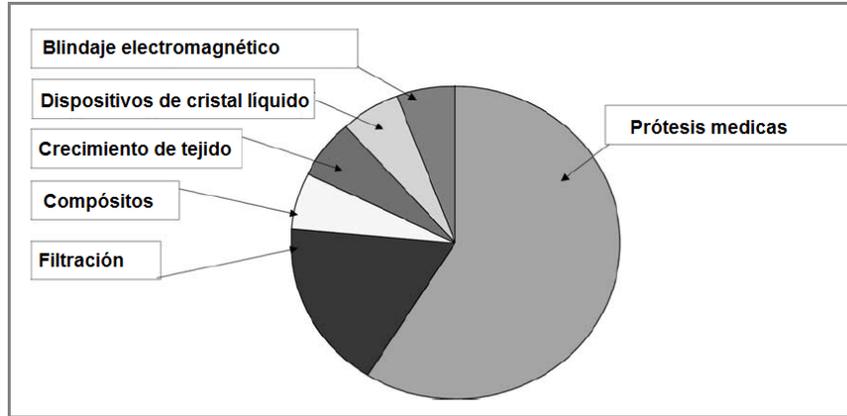


Figura 9. Grafica que muestra la proporción de las aplicaciones patentadas para las nano-fibras.

Las nano-fibras obtenidas por electrohilado han sido objeto de estudio para el mejoramiento de las propiedades mecánicas en polímeros. En uno de los primeros estudios de este tipo Kim y Reneker [22] prepararon dos tipos de nanocompósitos a base de fibras de electrohilado; la resina EPON 828 (Shell) se utilizó como matriz con fibras de Polybenzimidazole (PBI); Para el otro compósito se utilizó como matriz el caucho estireno butadieno con fibras de PBI. En el primer nanocompósito se utilizaron fibras orientadas y se obtuvo hasta un 8 % de aumento en modulo elástico con 15 % en peso de PBI. En el nanocompósito del caucho las fibras se adicionaron en un extrusor y se obtuvo un compósito con fibras cortas. En este último caso se obtuvo un aumento dramático en la resistencia a la tensión (Figura 10).

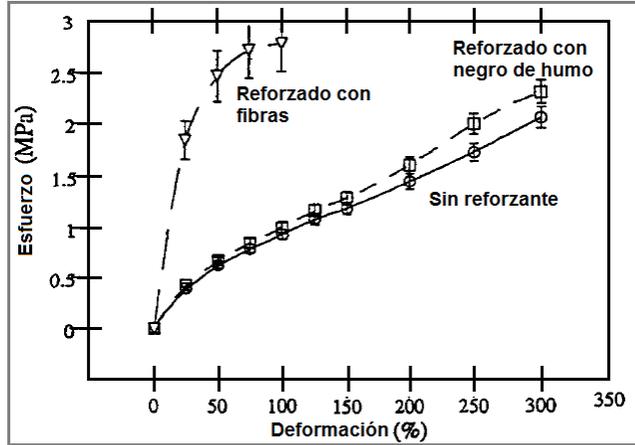


Figura 10. Grafica comparativa de resistencia a la tensión entre dos compósitos, estireno butadieno con fibras de PBI y con negro de humo, y estireno butadieno solo [22].

Romo Uribe y colaboradores [23] utilizaron fibras de nylon para reforzar membranas de polianilina la cual es empleada en dispositivos de filtrado. Encontraron que el modulo elástico y el rango de temperatura de trabajo del compósito aumentaron como se observa en la figura 11. En la figura 11 la curva “b” del módulo elástico cubre un mayor rango de temperaturas debido a que el compósito posee un mayor rango de temperatura de trabajo. En estos trabajos se emplearon fibra obtenidas mediante electrohilado para dar mayor rendimiento a las propiedades mecánicas, también se presenta el uso de un nanocompósito con nanofibras relativamente cortas lo cual otorga propiedades isotrópicas.

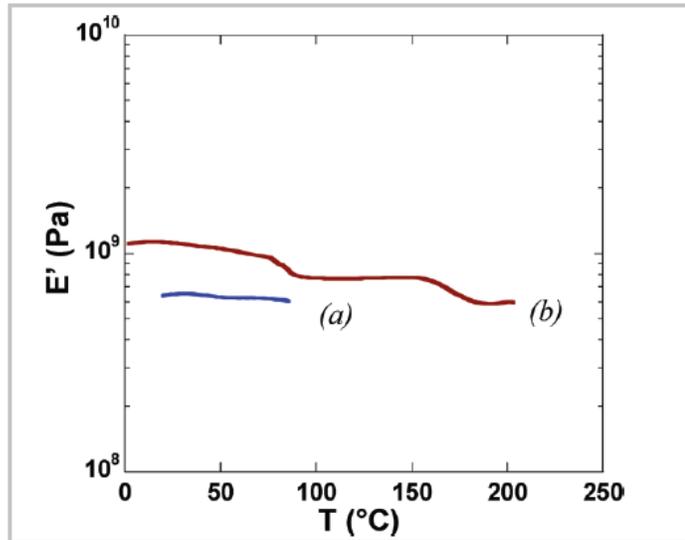


Figura 11. Grafica de modulo elástico real contra temperatura. a) polianilina y b) compuesto de polianilina con fibras de nylon. [23].

2.4 NANOFIBRAS CORTAS DE NYLON.

Una de las limitantes de las fibras poliméricas obtenidas por electrohilado, es que no son dispersarles en la matriz. Se incorporan asimétricamente. Actualmente no se han reportado muchos trabajos en la literatura acerca de nanofibras cortas debido al poco control que se tiene en el proceso de electrohilado y a la dificultad de manipulación de las fibras cortas, ya sea en polvo o dispersa en solventes. Por ultimo con las técnicas que se han reportado hasta el momento, se obtiene una cantidad mínima de material. Tamagawa reportó la obtención de fibras relativamente cortas mediante una simple modificación del sistema de electrohilado convencional. Colocó una malla de papel entre los electrodos (aguja y colector de aluminio). Se lograron aislar fibras no continuas que se formaban entre la malla y el colector. En la figura 12 se ilustra el proceso de formación de las fibras que sugiere el autor. En el trabajo se sugiere que estas fibras pueden ser utilizadas en compósitos poliméricos [24].

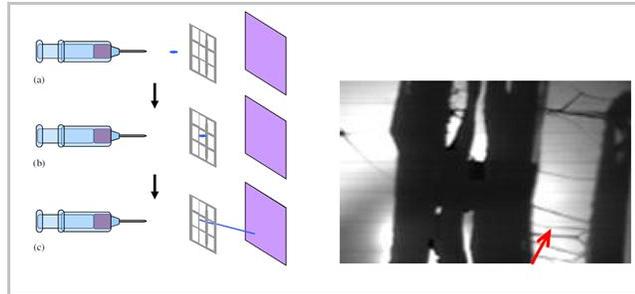


Figura 12. Ilustración donde se muestra el posible proceso de formación de nanofibras cortas en tres pasos. En la parte derecha de la figura se muestra una fotografía de las nanofibras recolectadas [24].

Stoiljkovic y colaboradores obtuvieron fibras cortas utilizando un método de fotolitografía mediante luz UV. Se utilizó un polímero mezclado con un fotoentrecruzante y un fotoiniciador para elaborar las nanofibras cortas. Las fibras se hilaron orientadas en una dirección sobre un colector metálico, posteriormente fueron irradiadas con luz UV en presencia de una máscara, con patrones lineales orientada a 90° de las nanofibras que dejan pasar la luz UV sobre las franjas como se muestra en la figura 13. La parte de las fibras que quedo expuesta a la luz UV reacciono ocurriendo el entrecruzamiento. Finalmente se lavó la muestra con un solvente indicado para eliminar las fibras sin entrecruzar, de tal manera que quedaron fibras cortas como se muestra en la figura 13b [25].

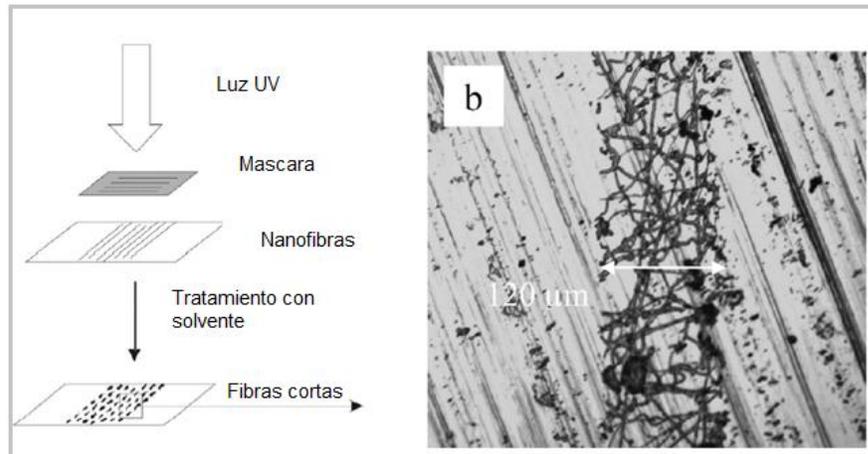


Figura 13. Proceso para producir nano-fibras cortas mediante una máscara y una luz UV y b) micrografía de las fibras cortas entrecruzadas [25].

2.5 GRAFENO.

El grafeno es un material 2D con un arreglo hexagonal de átomos de carbono con hibridación sp^2 de un átomo de espesor. Se considera un material de nueva generación debido a sus propiedades tales como alta densidad de corriente, transporte balístico, inerte químicamente al oxígeno, alta conductividad térmica, transparencia óptica e hidrofobicidad a escala nanométrica [26-27]. El grafeno es un material semimetal o un semiconductor de cero “band gap”. Se han reportado propiedades electrónicas muy superiores a cualquier otro material a temperatura ambiente como su resistividad de 10^{-6} Ω -cm. Recientemente se ha descubierto otras modalidades del grafeno como las nanocintas de grafeno que pueden tener 2 tipos de bordes según su estructura cristalina, zigzag o armchair, los cuales muestran diferentes propiedades electrónicas novedosas [28]. El grafeno tiene potenciales aplicaciones en la fabricación de transistores balísticos, dispositivos emisores de campo, componentes de circuitos integrados, electrodos transparentes, sensores, entre otros. Una de las mayores limitantes hasta el momento es la

producción de grafeno mono-capa en un sustrato para cantidades industriales, lo cual resulta ser un reto difícil.

Para una mayor comprensión del grafeno, su concepto se dividió en dos tipos: grafeno de mono-capa, el cual es una estructura hexagonal de carbonos sp^2 dispuestos en 2D; el grafeno de bi-capa y pocas-capa es de 2 y 3 a 10 capas respectivamente. Más de 10 capas se considera película delgada de grafito. En el grafeno de bi-capa y poca-capas los átomos de C pueden acomodarse de diferentes maneras como se observa en la figura 14 [29].

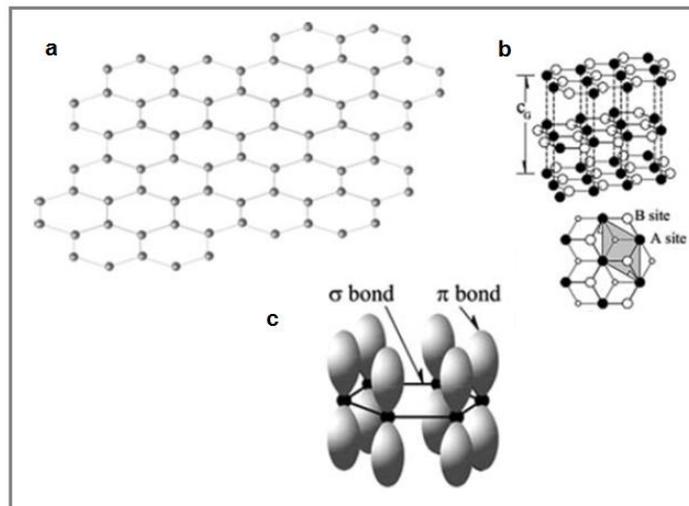


Figura 14. Estructura del grafeno. a) Estructura hexagonal en 2D del grafeno, b) grafeno de 3 capas acomodado en forma AB y c) representación gráfica de los enlaces en el grafeno.

La síntesis del grafito mono-capa se llevó a cabo desde 1975 cuando B. Lang y colaboradores lo sintetizaron mediante descomposición térmica del carbono en sustratos de Pt. Este estudio no llamó la atención debido a que no se pudo obtener sus propiedades en este sustrato [30]. El descubrimiento del grafeno se le atribuye a Novoselov y colaboradores en 2004 por reportar la síntesis repetible del grafeno mediante la exfoliación del grafito [31].

Existe una diversidad de métodos para la obtención de grafeno de alta pureza como las técnicas de exfoliación y clivaje. El grafito se compone de capas de grafeno apiladas y unidas por fuerzas de Van der Waals que pueden ser separadas mediante métodos físicos o químicos. Una de las primeras aproximaciones fue hecha por Viculis y colaboradores, que utilizó potasio metálico para intercalar hojas de grafito para después exfoliarlas con etanol. Se obtuvieron hojas de grafito en dispersión de 40 ± 15 capas de grafeno. [32]. Novoselov y colaboradores utilizaron grafito pirolítico altamente orientado para preparar grafeno, con una muestra de 1 mm de espesor de grafito y utilizando una cinta adhesiva levantó capas de grafeno. Las capas de grafito exfoliado se transfirieron a un sustrato de silicio donde se observó el grafeno de capa simple y de doble capa [32]. En otro trabajo Stankovich y colaboradores utilizaron óxido de grafito el cual exfolió con sonicación en suspensión acuosa, después redujo con hidrato de hidracina a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 24 h. El producto no se redujo completamente, conservando oxígenos en su estructura de tal manera se le llamó óxido de grafeno reducido [33-34]. En un proceso similar Lotya y colaboradores produjeron hojas de grafeno haciendo una dispersión de grafito en polvo en sulfonato sódico de dodecibenceno seguido de una exfoliación con sonicación para obtener grafeno (figura 15) [35].

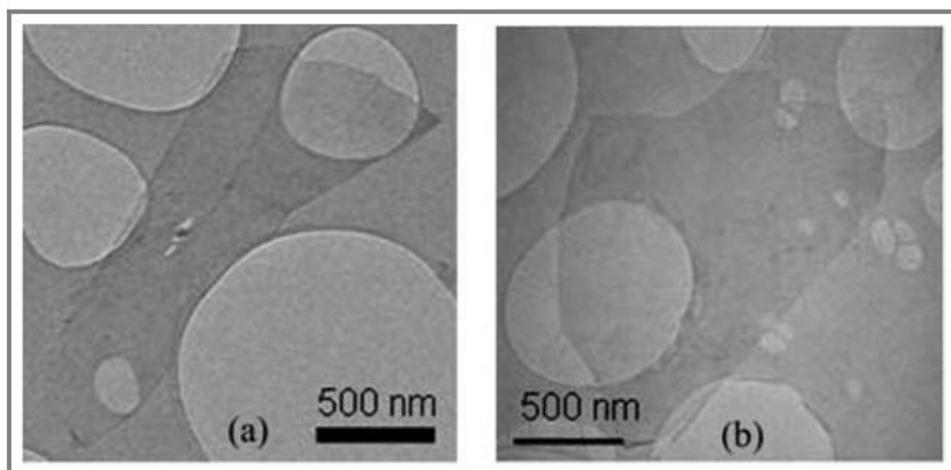


Figura 15. a) Grafeno de mono-capa y b) bi-capa obtenidas mediante la técnica de dispersión de grafito [35].

Por otro lado en 2006 se utilizó alcanfor para sintetizar grafeno mediante la técnica CVD térmica, láminas de níquel se utilizaron como sustratos. El alcanfor fue evaporado a 180°C para después ser pirolizado, en el horno CVD a 850°C, usando argón como gas acarreador. Después de ser enfriado a temperatura ambiente se observó grafeno de 35 capas [36]. En trabajos posteriores se mejoró el proceso permitiendo obtener grafeno de mono-capa sobre diferentes sustratos [37-37]. En la **figura 16** se observa una micrografía del grafeno en disposición vertical.

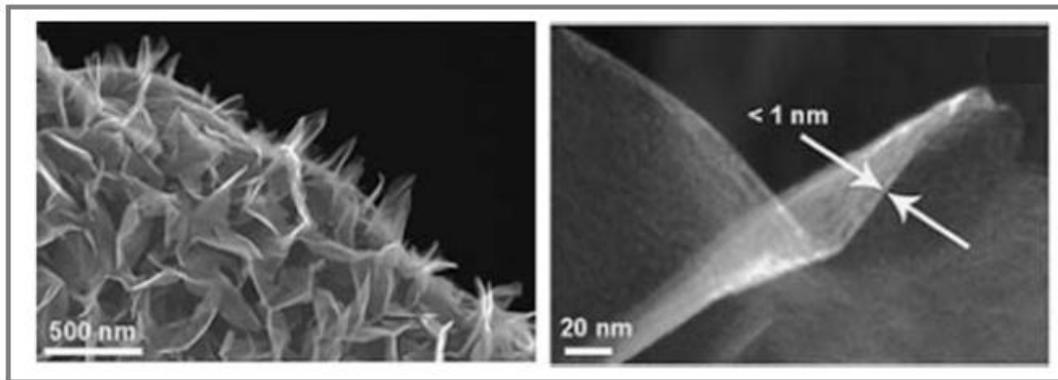


Figura 16. Micrografías TEM del grafeno obtenido mediante la técnica de CVD asistida por plasma [37-38].

Aparte de la exfoliación química existen algunos trabajos que reportan la obtención de grafeno mediante métodos químicos por ejemplo, Horiuchi y colaboradores utilizó grafito natural para producir grafeno, el grafito fue sometido a una serie de ciclos de oxidación y purificación seguido de una disolución en metanol y ciclos de centrifugado. Separando los aglomerados con centrifugado logro extraer hojas de grafeno de 1-6 capas (figura 17a) [39].

Una de las técnicas más populares para la obtención de grafeno, es su crecimiento sobre sustratos de 6H-SiC cristalino en el plano (0001) mediante la descomposición térmica del Si. Se ha observado grafeno cuando se calienta el

carburo de silicio hidratado a 1250-1450°C durante 1-20 min (figura 17b) [40]. En un proceso similar se produjo grafeno sobre un sustrato de carburo de silicio recubierto de una capa delgada de Ni a 750°C. Se obtuvieron grandes áreas de grafeno (escala en mm) por lo cual se considera una opción viable para la producción de sustratos industriales [41]. En otros trabajos se ha grafeno mediante la descomposición de otras superficies como por ejemplo en Ru (0001) con etileno absorbido en la superficie [42].

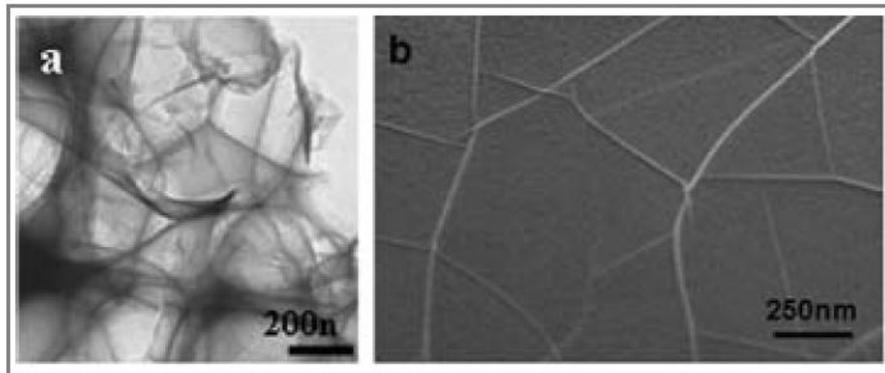


Figura 17. a) Micrografía TEM de grafeno obtenido mediante un proceso químico [43] y b) Micrografía SEM de grafeno obtenido en una superficie de SIC [40].

Una de las aplicaciones más atractivas para el grafeno es su empleo en dispositivos de emisión de campo como monitores. En estos dispositivos se generan electrones mediante la aplicación de un campo eléctrico. Se ha estudiado el potencial que tiene el grafeno elaborado mediante la técnica CVD asistido por plasma en dispositivos emisores de campo, debido a que el grafeno obtenido por esta técnica se orienta de principio en forma vertical, de tal manera que se puede utilizar directamente [44]. Se han realizado otros estudios donde se elaboran compósitos con grafeno y poliestireno, ITO etc. con el fin de orientarlo verticalmente [45-46].

Por otro lado, se ha reportado la característica que tiene el grafeno para absorber moléculas en su superficie como NO_2 , NH_3 , H_2O y CO [46] y posteriormente se encontró que la conductividad del grafeno varía con la absorción de estas moléculas en su superficie, de esta manera se puede construir dispositivos sensores conductimétricos. Otras moléculas como el H_2 también se pueden detectar agregando nanopartículas de Pd al grafeno. Biomoléculas como la glucosa oxidasa [47] dopamina y serotonina [48] también muestran un cambio en el comportamiento del grafeno al ser adsorbidas en su superficie.

Por otro lado, el ITO es comúnmente utilizado como electrodo transparente pero debido a sus limitantes como alto costo, poca disponibilidad y la característica del indio de ser quebradizo se ha optado por otros materiales. Por esta razón se investiga el implemento de grafeno en este tipo de aplicaciones debido a su transmitancia de la luz blanca (absorbe el 2.3% de luz blanca) [44], alta movilidad de portadores de carga, larga área superficial, inerte al oxígeno y agua etc. [45].

En este casos se presentan trabajos con grafeno térmicamente exfoliado los cuales conservan grupos OH en su superficie lo cual lo hace bueno para ser disperso en solventes no polares [49]. Las propiedades del grafeno se han medido recientemente mediante la técnica de nanoindentación obteniendo módulos elásticos de 1 TPa [50]. Aunque el óxido de grafeno reducido posee valores de modulo elástico mucho menores de 0.25 TPa, tiene un potencial como material reforzante muy alto en comparación de otros materiales (figura 18).

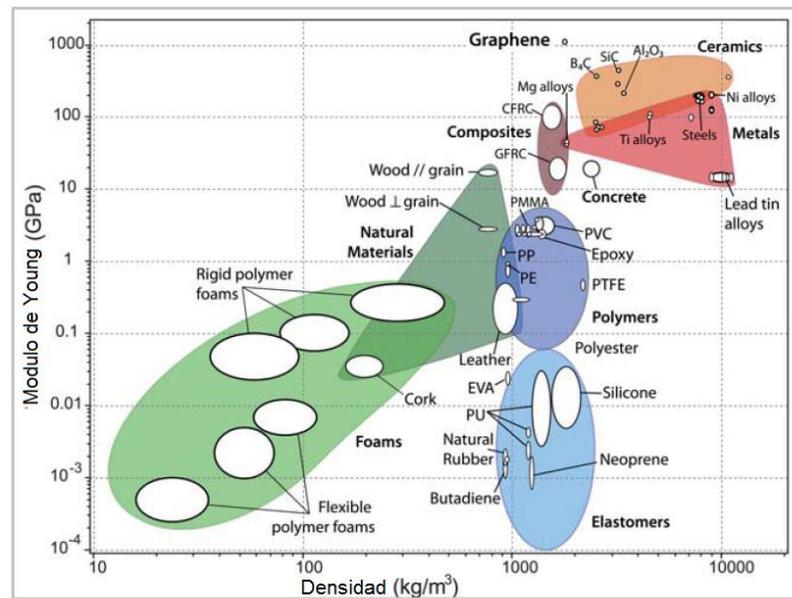


Figura 18. Comparativa del módulo elástico de Young contra la densidad de los materiales más comunes [49].

Estudios han demostrado el aumento en propiedades mecánicas en polímeros con la incorporación de nanoestructuras de carbono tales como el grafeno [51]. Rafiee y colaboradores [52] realizó un nanocompósito de grafeno térmicamente exfoliado en una resina epoxi a 0.1% en peso de reforzante y obtuvo un aumento del 31% en el módulo elástico (figura 19); Liang y colaboradores [53] realizó un nanocompósito de grafeno químicamente modificado en una matriz de TPU a 1% en peso y obtuvo 120% de aumento en el módulo de Young; Verdejo y colaboradores [54] realizaron un nanocompósito de grafeno térmicamente exfoliado en una matriz de espuma de silicona y obtuvo un aumento en el módulo elástico de 200%. Las mejoras más grandes se observaron en elastómero debido a sus valores de modulo elástico más bajos. El óxido de grafeno también ha demostrado ser útil en la optimización de propiedades mecánicas. Liang y colaboradores [55] realizaron un nanocompósito a base de óxido de grafeno en una matriz de PVA a 0.7% en peso y se obtuvo un aumento de 75% en el módulo elástico.

Rafiee y colaboradores [52] realizaron estudios comparativos de nanocompósitos a base de nanotubos de carbono y grafeno, demostraron que en algunos casos los nanocompósitos de grafeno mejoraron el modulo elástico en tensión como se muestra en la figura 19.

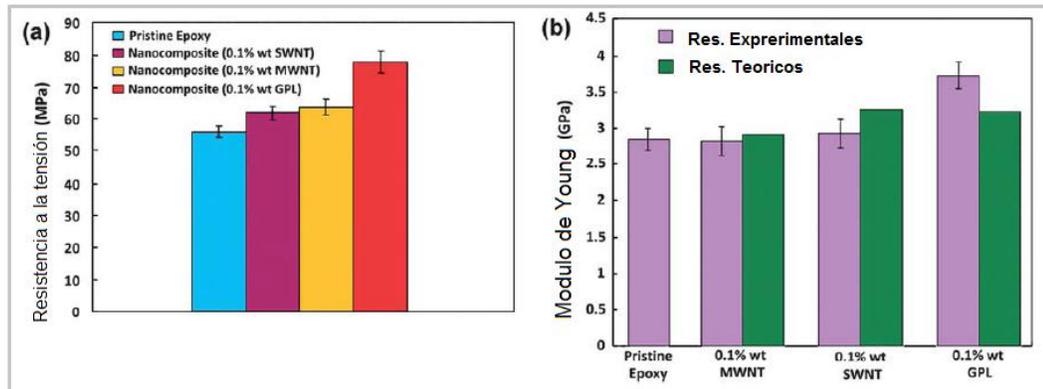


Figura 19. Comparativas de la a) Resistencia a la tensión y b) módulo de Young para nanocompósitos a base de nanoestructuras de carbono [52].

En otro trabajo Kim y colaboradores [56] realizo nanocompósitos de Polietileno funcionalizado con grafeno térmicamente reducido. El polietileno se funcionalizó con amina primaria y secundaria, nitrilo e isocianato. El modulo elástico aumento más para los nanocompósitos funcionalizados, lo cual demuestra que se requiere una mayor dispersión del reforzante para aumentar las propiedades mecánicas (figura 20).

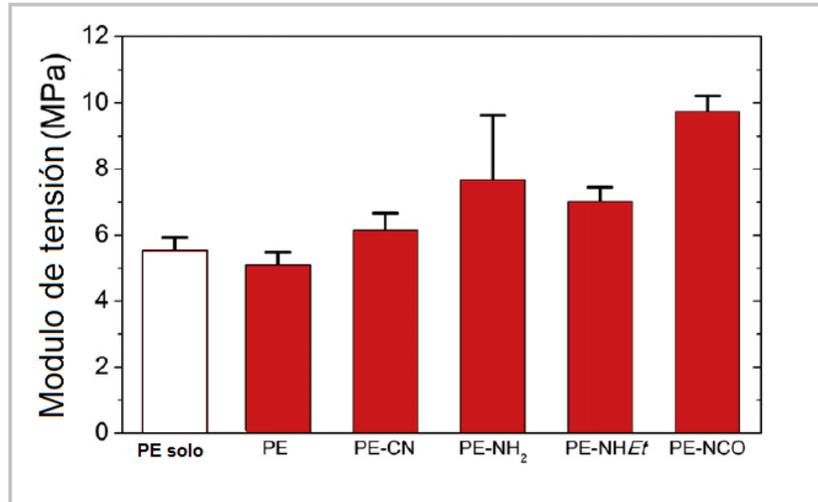


Figura 20. Grafica que muestra el modulo elástico de tensión del polietileno (PE solo), polietileno con grafeno (PE) y polietileno funcionalizado con grafeno: CN, isocianato; NH₂, amina primaria; NHEt, amina secundaria; NCO, nitrilo. Todos compósitos a 0.4% Vol. de grafeno.

III.HIPÓTESIS.

En este trabajo se pretende elaborar dos nano-compósitos poliméricos en una matriz de PDMS. Por una parte se utilizarán nano-fibras cortas de nylon como material reforzante, para el otro nano-compósito se utilizará grafeno térmicamente exfoliado como reforzante. Las nano-fibras de nylon se obtendrán mediante la técnica de electrohilado en solución, posteriormente la longitud de las nano-fibras se reducirá mediante una técnica de molienda criogénica. De esta forma se espera obtener nano-fibras con longitudes micro-métricas y diámetros nano-métricos, asimismo se espera que la técnica sirva para dispersar las nano-fibras. El grafeno se obtendrá a partir de óxido de grafeno obtenido mediante el método de Humers modificado, el OG será reducido y exfoliado mediante un tratamiento térmico rápido para obtener grafeno térmicamente exfoliado. Se espera obtener un aumento en las propiedades mecánicas de los nano-compósitos respecto a la matriz de PDMS. En el nano-compósito a base de nano-fibras cortas se espera un aumento en la resistencia al rasgado y en el nano-compósito a base de grafeno se espera un aumento en la resistencia a la tensión.

IV.OBJETIVOS.

4.1 OBJETIVO GENERAL.

Obtener 2 nano-compósitos con 2 nano-estructuras como reforzantes. El grafeno como nano-estructuras en 2D y nano-fibras cortas de nylon como nano-estructuras en 1D. Como matriz polimérica se utilizara PDMS reticulado. Se realizaran los nano-compósitos en moldes metálicos para evaluar propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas.

4.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Obtener nano-fibras de nylon mediante la técnica de electro-hilado en solución.
- Reducir la longitud de las nano-fibras con una técnica de molienda criogénica y dispersarlas en tolueno y agua.
- Obtener grafeno térmicamente exfoliado, con un tratamiento térmico rápido del óxido de grafeno.
- Dispersar las nano-estructuras en PDMS lineal antes de ser reticulado.
- Realizar el entrecruzamiento, en moldes metálicos, del PDMS/nano-estructura y obtener los nano-compósitos en forma sólida (PDMS reticulado).
- Obtener propiedades mecánicas y térmicas de los nano-compósitos.
- Caracterizar morfológicamente las nano-estructuras reforzantes y los nano-compósitos obtenidos.

V.METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

En esta sección se explica detalladamente la preparación y caracterización de los nanocompuestos a base de PDMS. La primer parte comprende la obtención de las fibras cortas de nylon (FCN) y su incorporación en el PDMS. La segunda parte describe la elaboración de los compósitos de grafeno térmicamente exfoliado (GTE) y PDMS.

5.1 MATERIALES.

En el presente proyecto de investigación se utilizaron los siguientes materiales como precursores, solventes y estabilizadores:

- Nylon 6,6 (Sigma-Aldrich)
- Acido Fórmico (Sigma-Aldrich)
- Elastómero de silicona Sylgard® 184 (PDMS) (Dow-Corning)
- Tolueno (Sigma-Aldrich)
- Hexametildisilazano (HD) (Sigma-Aldrich)
- Polioctilsilsesquioxano sustituido con grupos amino. PSS-[3-(2-Aminoethyl)amino]propyl-Heptaisobutyl substituted (Amino-POSS) (Sigma-Aldrich)
- Agua desionizada (18 MΩ-cm)

Se prepararon las mezclas con materiales de laboratorio como vasos de precipitado de 50 ml, pipetas Pasteur, pipetas de 10mL, agitadores magnéticos etc. Se utilizaron portaobjetos pulidos de vidrio para la obtención de las micrografías ópticas y portaobjetos de silicio pulido para las micrografías de SEM.

Adicionalmente se utilizaron instrumentos para la elaboración de los materiales como:

- Fuente de alto voltaje marca: Gama High Voltage Research, modelo ES30P-5W/DAM(30kV).
- Tubos pvc para jeringa.
- Jeringa 3mL.
- Aguja de 18AWG punta bisel.
- Molino criogénico SPEX SamplePrep 6770 Freezer/Mill.
- Liofilizador marca: Laboconco freezone 4.5
- Plancha con agitador.
- Centrifuga Clay Adams Brand Compact II Centrifuge, modelo: 420225.
- Soplete.

5.2 METODOS DE PREPARACIÓN.

5.2.1 PREPARACIÓN DE LAS FIBRAS CORTAS DE NYLON (FCN).

Las nanofibras de nylon se prepararon con la técnica de electrohilado de la siguiente manera. Se preparó una solución de nylon 6,6 en ácido fórmico al 10.0% en peso. En un vial de 22 ml se pesó 1.36 g de nylon-6,6, se le agregó 10.0 ml de ácido fórmico y se agitó durante 24 h hasta que el polímero quedara completamente disuelto. La solución fue electrohilada en un sistema que consiste de una bomba de infusión, una fuente de voltaje y un colector. Como colector se utilizó un baño de agua desionizada con un electrodo negativo por debajo del contenedor de agua y un segundo electrodo dentro del agua para la descarga de los electrones. La figura 21 muestra la configuración del sistema. Las condiciones del proceso de electrohilado fueron las siguientes: distancia de separación de aguja colector de 10.0 cm, flujo de salida de la solución de 0.1 ml/h y un voltaje de 15 Kv.

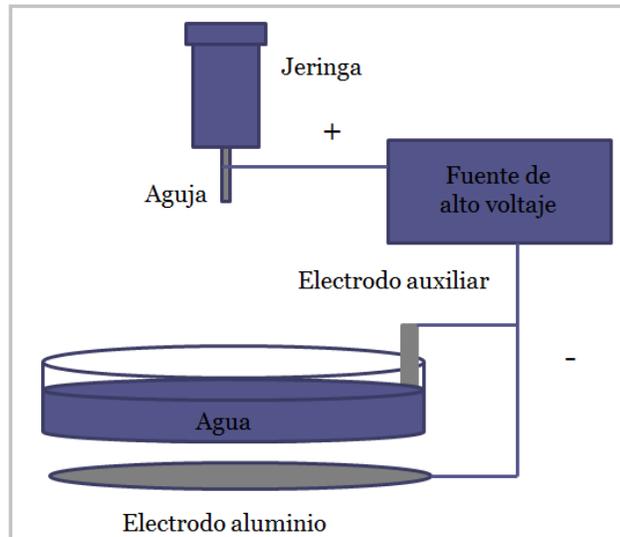


Figura 21. Esquema del sistema de electrohilado con colector líquido.

Una vez que se obtuvieron las nanofibras de nylon se secaron y cortaron en cuadros de 1 cm de lado, los cuales se colocaron en un vial de 22 ml con agua desionizada y se congelación para obtener un “pellet” de nanofibras de nylon en hielo. Los “pellets” se colocaron en el contenedor del molino criogénico y se le adicione hielo de agua. Las fibras fueron molidas en ciclos de 5 min de pre enfriamiento, 10 min de molienda a 10 Hz de frecuencia. Para mantener la temperatura del molino se utilizó nitrógeno líquido. El material que se obtuvo en forma de escarcha se depositó en un vial de 22 ml y se dispersó en agua desionizada. Finalmente se filtró con una malla plástica para eliminar los aglomerados y la dispersión resultante se congeló y se liofilizó.

5.2.1 PREPARACIÓN DEL GRAFENO TERMINCAMENTE EXFOLIADO (GTE).

El GTE o grafeno químicamente modificado se obtuvo mediante la reducción térmica del óxido de grafeno (GO) obtenido mediante el método de Hummers modificado [57]. El GO disperso en agua se secó en charolas de aluminio y se

calentó con un soplete hasta observar que el material reaccionó y se tornó negro. El material se acumuló en viales de 22 ml.

5.2.2 COMPÓSITO PDMS-FCN.

Para la preparación del nanocompósito de FCN se utilizaron dos concentraciones, 1.0 % y 0.5 % en peso de fibras con respecto al polímero matriz.

Se preparó una dispersión de 200 mg de FCN en 200 ml de tolueno y se dejó en tratamiento de ultrasonido durante 24 h. A un vaso de precipitado se adicionaron 10 ml del pre polímero Sylgard 184[®] posteriormente se agregaron 30 ml de la dispersión de FCN en tolueno y se agitó a 100 °C hasta que se evaporó el tolueno. Este proceso se repitió para cada muestra hasta llegar a su porcentaje en peso. A la muestra de 0.5 % en peso se le agregó un total de 55.5 ml y a la muestra de 1.0 % en peso se le agregó 110 ml. Finalmente a la mezcla se le agregó el agente entrecruzante Sylgard 184[®] en proporción 1:10 con respecto a la resina. Se agregó 1100 mg de agente entrecruzante a cada muestra. La mezcla se agitó vigorosamente hasta asegurar la incorporación del agente entrecruzante en la resina. Después se introdujo en una cámara de vacío a 50 cm-Hg para eliminar el aire. La mezcla resultante se vertió sobre un molde metálico de dimensiones 100x90x0.5 mm se dejó reposar durante 20 min. Finalmente se introdujo en un horno de convección forzada a 100 °C durante 1 h. El material resultante en forma de película se desmoldó y se cortó en dimensiones de 100x30 mm.

5.2.3 COMPÓSITOS DE PDMS-GTE.

Se prepararon nanocompósitos de PDMS con GTE, a 0.5% y 1% en peso con respecto al peso del elastómero. 200 mg de GTE se dispersaron en 200 ml

de tolueno en un baño de ultrasonido durante 24 hrs. Se disolvieron 10 ml de la resina Sylgard 184[®] en 30 ml de la dispersión de GTE en tolueno y se agitó a una temperatura de 100 °C hasta que el tolueno se evaporó. Este procedimiento se repitió para cada muestra hasta llegar al porcentaje en peso de GTE deseado. A la muestra de 0.5% en peso se le agregó un total de 55.5 ml y a la muestra de 1.0 % en peso se le agregaron 110 ml. Después de haberse enfriado la solución se le agregaron 1100 mg de agente entrecruzante Sylgard 184[®] en proporción 1:10 con respecto a la resina. La mezcla se agitó vigorosamente hasta asegurar la incorporación del agente entrecruzante. Se introdujo en una cámara de vacío a 50cm-Hg para eliminar el aire. La mezcla resultante se vertió sobre un molde metálico. Finalmente se introdujo en un horno de convección a 100° C durante 1 h. El material resultante en forma de película se desmoldó y se cortó en dimensiones de 100x30 mm.

Se prepararon dos compósitos con 0.5% en peso de grafeno modificado con dos agentes estabilizadores, amino-POSS (aPOSS) y Hexametildisilazano (HMDS) respectivamente.

Se preparó una dispersión de GTE modificado con aPOSS al 1:1 en peso. 55.5 mg de aPOSS se disolvieron en 10 ml de tolueno y se adicionaron a una velocidad de 0.5ml/min a la dispersión de tolueno-GTE (concentración de 1mg/ml) y se dejó reaccionar durante 24 hrs. El aPOSS libre en la solución se eliminó mediante ciclos de centrifugado y redispersado con tolueno. La mezcla resultante se dispersó en tolueno y se preparó el nanocompósito siguiendo el procedimiento anterior.

Se preparó un nanocompósito de PDMS GTE utilizando como dispersante el HMDS. 55.5mg de HMDS se adicionaron a 10 ml de PDMS, la mezcla se agito vigorosamente hasta asegurar su incorporación. Posteriormente se adiciono la dispersión de GTE en tolueno y se siguió con el procedimiento establecido anteriormente.

5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Para la caracterización de los compósitos se utilizaron diferentes técnicas tales como: espectroscopia de infrarrojo (FTIR) para comparar la estructura química, microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM) para estudiar la morfología de los reforzantes y la estructura final del compósito, Análisis termo gravimétrico (TGA) y pruebas mecánicas de rasgado y tensión para estudiar el reforzamiento.

5.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR).

Los espectros FTIR se obtuvieron en el espectrofotómetro Nicolet 6700 en modo de transmitancia. Los espectros fueron adquiridos con una resolución de 4 cm^{-1} y utilizando 32 barridos. Las muestras se prepararon agregando una gota de la dispersión a analizar en polvo de KBr, se secó y se formó una pastilla utilizando una prensa manual. Para analizar los resultados se utilizó el software OMNIC 5.1.



Figura 22. Espectrofotómetro Nicolet 6700

5.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

En este trabajo se empleó el SEM para analizar la morfología de las nanoestructuras, tanto para las nanofibras como para el grafeno, también se utilizó el SEM para observar la morfología de los nanocompuestos finales. El equipo utilizado fue el microscopio electrónico de barrido Nova NanoSEM 200 FEI (figura 23). Las muestras se observaron depositando una gota de las dispersiones sobre obleas de silicio pulido y dejando o bien colocando la muestra en polvo. Para observar la morfología interna de las películas (nanocompuestos) éstas se fracturaron en nitrógeno líquido y se colocaron en porta muestras en posición vertical para observar la superficie fracturada. No se utilizó ningún recubrimiento para la observación. Las muestras fueron observadas a un voltaje de aceleración de 5 KV a una distancia de trabajo de 5mm utilizando un detector de electrones secundarios a bajo vacío; HELIX



Figura 23. Fotografía del microscopio Nova NanoSEM 200 FEI.

5.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

En este proyecto se observaron las muestras en el microscópico electrónico de transmisión TITAN G2 80-300 de la marca FEI con emisor de campo (figura 24). Las muestras fueron observadas a un voltaje de aceleración de 300 KV. Para la preparación de las muestras, los polvos fueron dispersas en tolueno y posteriormente una alícuota se secó sobre una rejilla de cobre con una película delgada de silicio.



Figura 24. Fotografía del microscopio TEM TITAN de FEI.

5.3.4 MICROSCOPIA ÓPTICA.

En este trabajo se utilizó un microscopio óptico Olympus BX60, con luz artificial y ocular de compensación, se utilizaron los objetivos de 20X y 40X. Las imágenes se analizaron con el software Image Pro Plus 4.5. Las muestras se prepararon en portaobjetos de vidrio pulido dispersando los materiales.



Figura 25. Fotografía del microscopio Olympus BX60.

5.3.5 ANÁLISIS TERMO GRAVIMÉTRICO.

El análisis termogravimétrico se llevó acabo utilizando un TGA marca Linseis, modelo STA PT1600 TGA/DSC. Las muestras se analizaron en atmosfera de argón a una tasa de calentamiento de 20 °C/min.



Figura 26. Fotografía del TGA Linseis STA PT1600 TGA-DSC.

5.3.6 ENSAYOS MECÁNICOS.

En este trabajo se llevaron a cabo los ensayos mecánicos de tensión, y de rasgado “tear strength”.

Las probetas para el ensayo fueron preparadas dependiendo del tipo de material a analizar. En los polímeros se utilizan probetas en forma de mancuerna para muestras con espesor mayor a 1 mm y muestras rectangulares para muestras menores a 1mm (películas). Para los ensayos mecánicos se utilizó una maquina universal Instron modelo 430, serie H3618, con una celda de 50Kg. El ensayo de tensión consistió en sujetar la muestra por un extremo y hacer tensión por el otro extremo. Una celda de capacidad de 50 Kg mide la fuerza generada por la resistencia del material, la prueba se llevó a cabo a una velocidad de deformación constante de 50 mm/min y se utilizó una separación de mordazas de 50 mm; la maquina midió el desplazamiento que tiene la muestra. De esta manera se obtuvieron los resultados de desplazamiento y fuerza. Cada muestra fue medida para obtener sus dimensiones y así construir las curvas de esfuerzo y deformación.

Para el ensayo de resistencia al rasgado se utilizó el ensayo “trouser test”. La muestra fue preparada a partir de una probeta rectangular, en la cual se realiza un corte a lo largo de la probeta y se utilizan los dos lados cortado para sujetarlos en las mordazas (Figura 27).

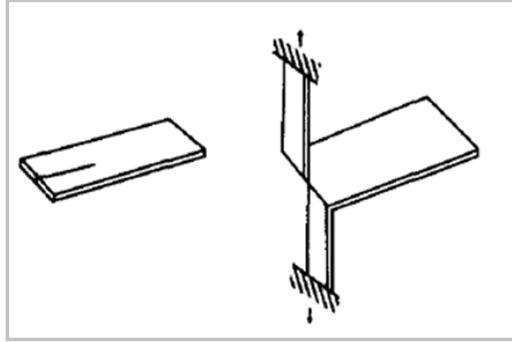


Figura 27. Configuración de la probeta para el ensayo Trouser test.

De esta manera se propaga la falla en la muestra y el equipo censa la resistencia que opondrá al prolongarse. Los datos obtenidos al igual que en el ensayo de tensión son desplazamiento y fuerza. Se utiliza la siguiente ecuación para interpretar los datos:

$$W = \frac{F}{t} \left[\frac{N}{mm} \right]$$

Donde W es la resistencia al rasgado en N/mm , F es la fuerza generada por la resistencia al rasgado, y t es el espesor de la muestra [58].

Las probetas se prepararon en forma de rectángulo con un molde metálico de $100 \times 90 \times 0.5$ mm. Posteriormente se cortó la película para obtener las probetas de 15×100 mm. Para el ensayo de resistencia al rasgado se le realizó un corte a la probeta de 40 mm de acuerdo al ensayo "trouser test". Para este ensayo también se utilizó una separación de mordazas de 50 mm.



Figura 28. Fotografía de la maquina universal Instron modelo 430.

VI.RESULTADOS Y DISCUCIÓN.

Esta sección se analizaran y discutirán los resultados de la preparación de los nanocompósitos a base de nanofibras cortas de nylon 6,6 y los nanocompósitos a base de grafeno térmicamente exfoliado.

6.1 OBTENCION DE NANOFIBRAS DE NYLON.

Nanofibras de nylon 6,6 se obtuvieron mediante la técnica de electrohilado. En este caso se utilizó una solución polimérica de nylon 6,6/acido fórmico. Se llevaron a cabo 8 experimentos de electrohilado variando el voltaje, el porcentaje en peso del polímero y la distancia entre el colector y la aguja. Estos 8 experimentos fueron realizados con un colector de papel aluminio y se analizaron mediante SEM. El diámetro promedio de las fibras fue medido a partir de imágenes de SEM y con ayuda del software *ImageJ*. Los parámetros experimentales y el diámetro promedio obtenido se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Experimentos realizados para el electrohilado de nylon 6,6 en ácido fórmico variando el porcentaje de nylon, voltaje y distancia.

Muestra	Porcentaje (%)	Voltaje (Kv)	Distancia (cm)	Diámetro promedio(nm)
M1	10	15	12	150
M2	10	20	12	153
M3	12	15	8	231
M4	12	20	8	330
M5	10	20	8	141
M6	10	20	16	167
M7	15	15	8	452

M8	15	20	8	447
----	----	----	---	-----

De las muestras examinadas mediante SEM se observó que la muestra M1 obtuvo un diámetro menor, menor cantidad de defectos (fibras soldadas, fibras planas, etc.) y un nivel de voltaje relativamente fácil de manejar (voltajes mayores a 20kV requieren de un aislamiento especial). Por lo que los parámetros seleccionados para la obtención de las nanofibras de nylon 6,6 fueron: 15 Kv, una distancia de 12 cm y utilizando una concentración al 10% en peso de polímero.

Para aumentar la producción de nanofibras se implementó un sistema en donde se utilizó un recipiente con agua destilada como colector, se colocó un electrodo de aluminio por debajo del recipiente con la finalidad de crear un campo eléctrico entre el colector y la aguja. También se colocó un cable en contacto con el agua con la finalidad de disipar la carga eléctrica acumulada en el agua. La figura 29 muestra detalladamente la configuración del electrohilado con un líquido como colector. Al coleccionar las fibras de esta manera, resulta mucho más sencillo retirarla y eliminar las imperfecciones visibles (gotas de nylon).

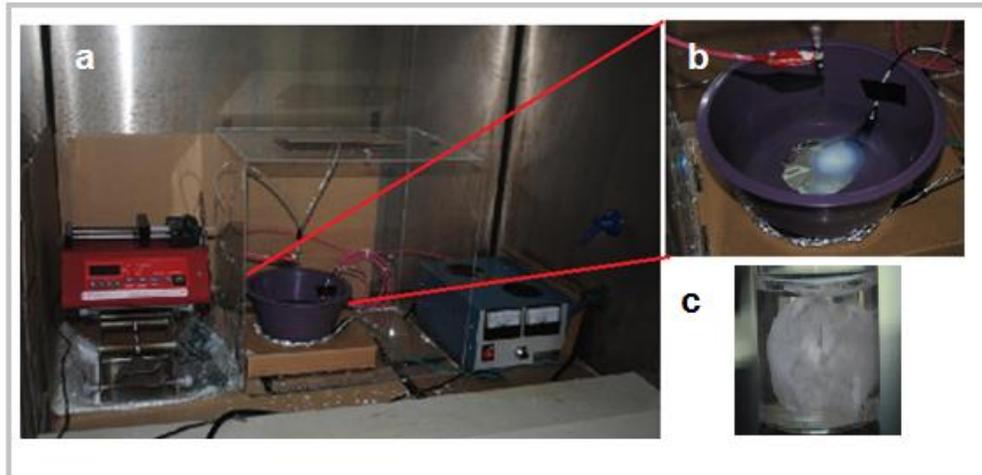


Figura 29. a) Sistema de electrohilado con colector de agua. b) fotografía digital del depósito de las fibras de nylon 6,6 en el colector de agua. c) vial de vidrio que contiene la película de las fibras de nylon 6,6 en agua.

En la Figura 30 se presenta la micrografía de la nanofibras de nylon. Se puede observar que las fibras obtenidas a estas condiciones presentan poca cantidad de defectos tales como uniones en fibras, fibras ramificadas, fibras planas, formación de perlas entre otros. En el recuadro de la figura 30 se presenta un histograma con la distribución de los diámetros de las fibras, se observan 3 poblaciones, la gran mayoría de las mediciones están entre 100 y 110 nm. Cabe mencionar que se obtuvieron diámetros de fibra menores a comparación con el electrohilado sobre aluminio. Esto posiblemente debido a la modificación de la configuración del sistema, lo cual repercute en el campo eléctrico, el cual depende directamente de la forma y dimensiones de los electrodos y tiene una influencia directa sobre el diámetro de las fibras [14]. En la figura 29c, se observa que las fibras de nylon 6,6 obtenidas por electrohilado no son fácilmente dispersables en agua. La película tiende a aglomerarse hasta formar una partícula lo que prácticamente limita su uso. Por eso se procedió a cortar las fibras para producir una dispersión de nanofibras de nylon 6,6.

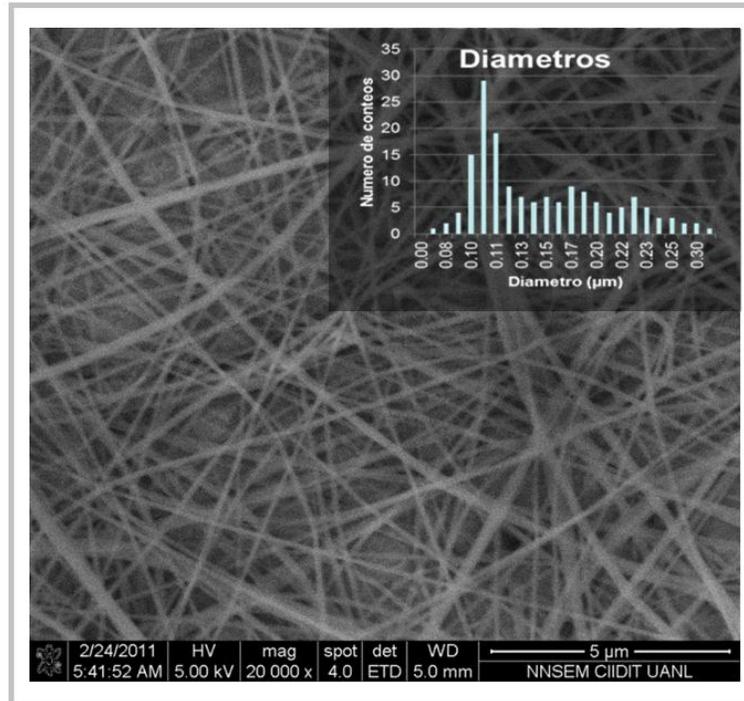


Figura 30. Micrografía de SEM de la muestra M1 de nanofibras de nylon. En el recuadro en la parte superior derecha se presenta la distribución del diámetro de las nanofibras.

6.2 REDUCCIÓN DE LONGITUD DE LAS NANOFIBRAS.

Para la reducción del tamaño de las fibras de nylon se experimentó con diferentes métodos como tratamiento por ultrasonido y molienda en un mortero con nitrógeno líquido y CO₂ sólido. En ambos casos no se obtuvieron los resultados esperados, las fibras fueron difíciles de dispersar por lo que se procedió a utilizar la molienda criogénica de alta energía. Se utilizó hielo de agua como medio de soporte para las fibras durante la molienda criogénica debido a que en pruebas preliminares no fue posible fracturar las fibras secas, en forma de película en trozos de 1x1 cm, en la figura 31a se observa la fotografía digital de las fibras de nylon molidas sin medio de soporte, en la figura 31b se tiene nylon molido a partir de un pellet. Esto indica que la cristalinidad del nylon se ve modificada durante el electrohilado. De esta manera se molieron

las fibras embebidas en hielo. Se utilizaron pequeños trozos de la película de fibras de nylon para formar gotas congeladas. Se experimentó con diferentes ciclos de molienda, variando las condiciones de frecuencia y tiempo en el molino criogénico y se obtuvieron los mejores resultados a un tiempo de 5 min de pre-enfriado, molienda de 10 min y una frecuencia d 10 Hz. La selección se realizó tomando en cuenta los defectos en las fibras y la longitud de estas. Dentro de los parámetros experimentales que se analizaron, el tiempo de molienda resulto ser de los más críticos. Se observó que a mayores tiempos se obtuvieron FCN muy cortas, inclusive polvo de nylon; a tiempos menores las FCN quedaban muy largas y por consiguiente no se dispersan y fácilmente formaron aglomerados.

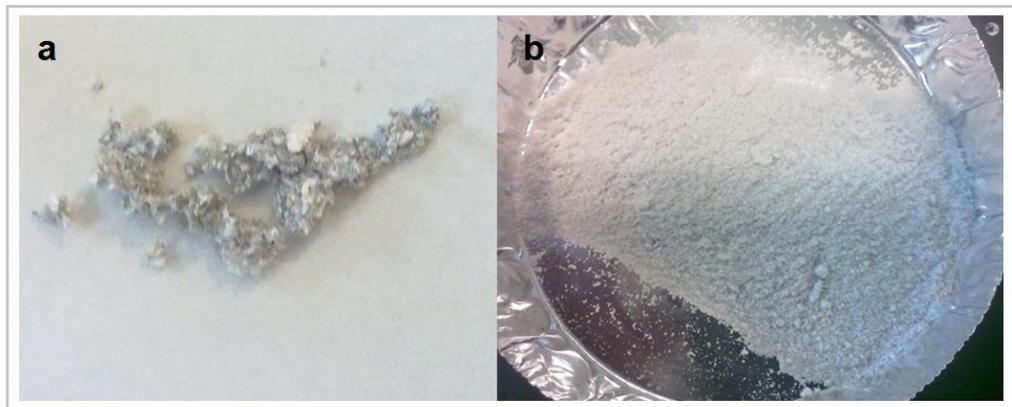


Figura 31. a) nanofibras de nylon molidas sin medio de soporte y b) nylon molido a partir de pellets.

En la figura 32 se muestran las fotografías digitales de las FCN después de la molienda criogénica. Las FCN después de ser molidas y ser dispersadas en agua forman una dispersión de color blanco (figura 32a) y se observa que una fracción se separa de la dispersión. Esto además de la obtención de fibras cortas, indica que existe una distribución amplia en la longitud de las fibras obtenidas, por lo que se filtran y separan las fibras de menor tamaño. Las fibras después pueden ser dispersables en tolueno como se muestra en la figura 32b.

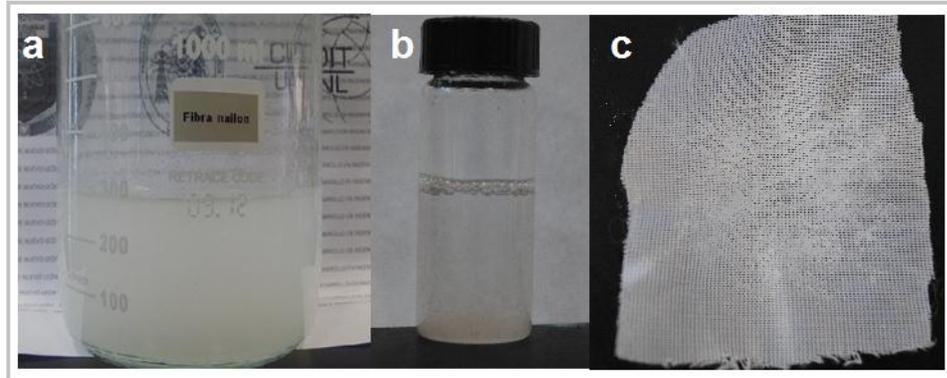


Figura 32. Fotografías de las FCN. a) FCN dispersas en agua. b) FCN en tolueno y c) FCN atrapadas en el filtrado.

En la figura 33 se observan las micrografías de SEM de las FCN antes del filtrado (figura 33a) y después de filtrarse y redispersarse en tolueno (figura 33b). Se puede observar en la figura 33 fibras largas y cortas, algunos aglomerados y defectos generados en el electrohilado como fibras planas, fibras soldadas y gotas. No se observan defectos producidos debido a la redispersión en tolueno. Cabe mencionar que a simple vista la dispersión de las fibras cambia en tolueno, se torna más traslucido mientras que en agua se tiñe de blanco como se observa en la figura 32.

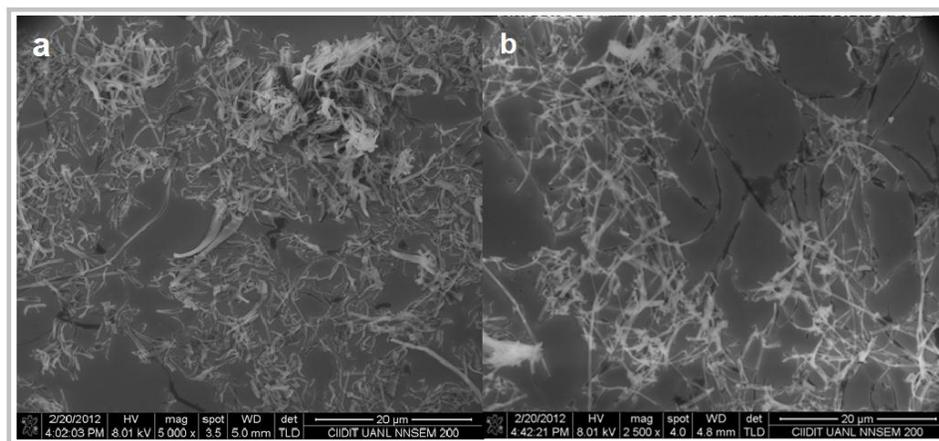


Figura 33. Micrografías de SEM de las FCN dispersas en a) agua y b) tolueno.

Se realizaron mediciones del largo de las fibras y se encontró que la mayoría de las FCN se encuentran entre los 80 y 180 μm . En la figura 34 se muestra el histograma de las frecuencias que arrojaron las mediciones.

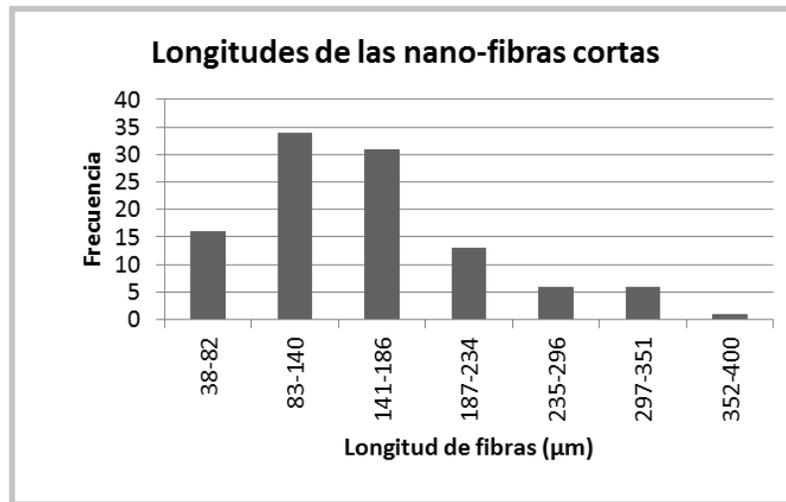


Figura 34. Histograma de frecuencia de la longitud de las FCN para una muestra de 100 nanofibras.

En la figura 35 se muestran algunos defectos que se presentaron durante la preparación del material, en la figura 35a se observan fibras muy cortas, aglomerados y fibras planas, en la figura 35b se observan fibras enrolladas. Estas imágenes corresponden a las pruebas preliminares de molienda criogénica de alta energía, en las cuales se optimizaron las condiciones para eliminar este tipo de defectos. Cabe mencionar que aun y optimizando las condiciones de molienda, aparecen defectos en las fibras en menor cantidad, principalmente fibras enrolladas o aglomeraciones las cuales se eliminaron en su mayoría en el proceso de filtrado.

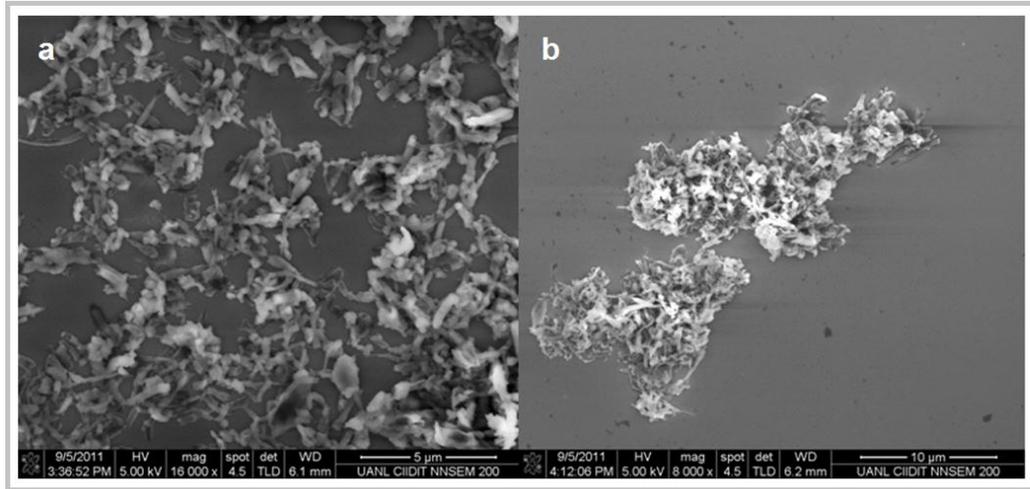


Figura 35. Defectos comunes observados en el proceso para reducir la longitud de las nanofibras. a) fibras planas, fibras muy cortas y b) fibras enrolladas.

En la figura 36 se presenta la micrografía de las FCN dispersas en agua, las cuales se secaron en un portaobjetos de vidrio. Se puede observar un patrón de dispersión relativamente bueno, no se observan aglomerados a excepción de las formadas debido al mismo proceso de electrohilado (fibras enredadas).

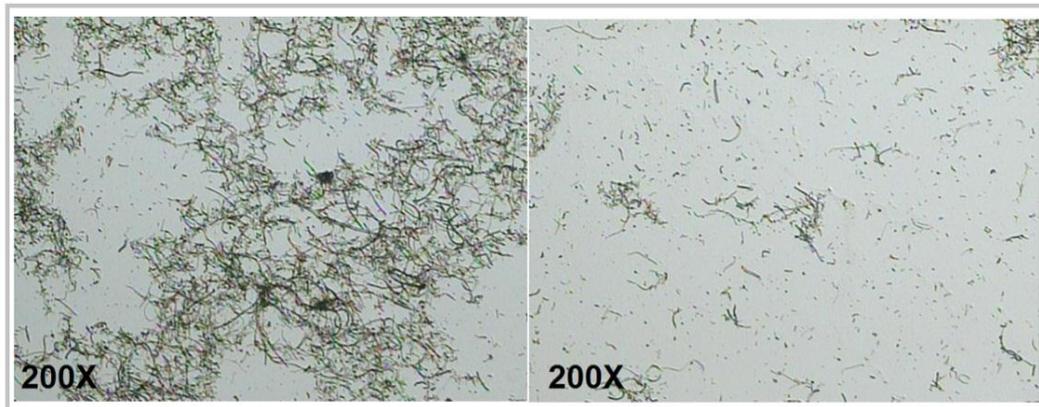


Figura 36. Micrografías ópticas de las FCN dispersas en agua.

Sin embargo, debido a que la preparación del nanocompósito es en solución, se requiere una dispersión de FCN en tolueno. En la figura 37 se observa el patrón de secado de las fibras lo cual da un aproximado de la dispersión que tendría en un compósito. Se observa que aunque la dispersión no es muy buena, no forma aglomerados de gran tamaño. En la comparativa de dispersión de la FCN en tolueno y agua no se observan diferencias significativas.

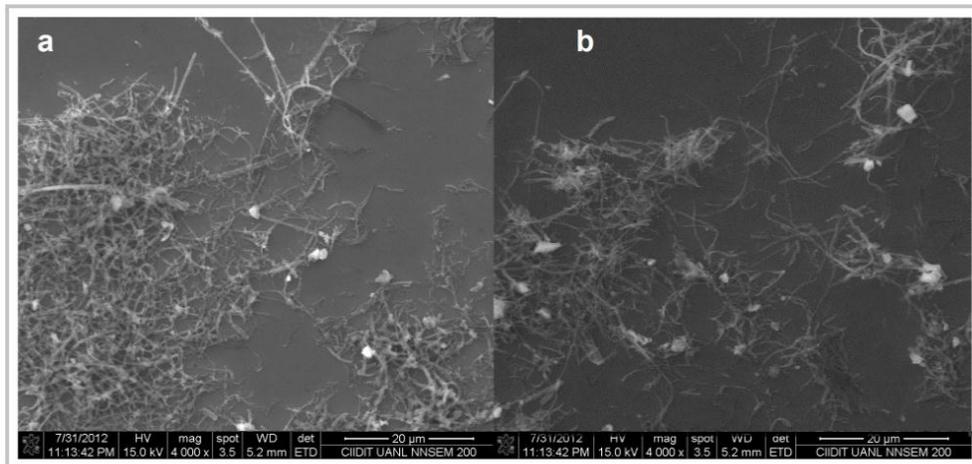


Figura 37. Micrografías de la dispersión de las FCN. a) FCN dispersas en agua y b) FCN dispersas en tolueno.

6.3 NANOCOMPÓSITOS PDMS-FCN.

En esta sección se presentan los resultados de la preparación de los nanocompósitos de PDMS a base de FCN.

En la figura 38 se presentan las fotografías digitales de los nanocompósitos estudiados, a 0.5% y 1.0% en peso, también se presenta un tercer nanocompósito a 3% en peso antes de adicionar el agente entrecruzante. El nanocompósito a 3% en peso se descartó debido a que a esta concentración el

material se torna viscoso y fluye muy lentamente. De esta manera resultó muy difícil adicionar el entrecruzante y agregarlo al molde.

Se puede observar de manera muy general que los nanocompuestos presentan una dispersión homogénea de las fibras en el PDMS además se observa que cambia la coloración a blanco debido a la adición de una segunda fase. En la figura 38b se presenta la fotografía de las películas de los nanocompuestos después de haber sido agregado el entrecruzante y haber realizado el tratamiento térmico para el entrecruzamiento. El material nanocompuesto obtiene una textura similar al material original (PDMS), sin embargo, se modifica en su coloración obteniendo un color blanco que se torna más oscuro al incrementar el porcentaje en peso de nylon.

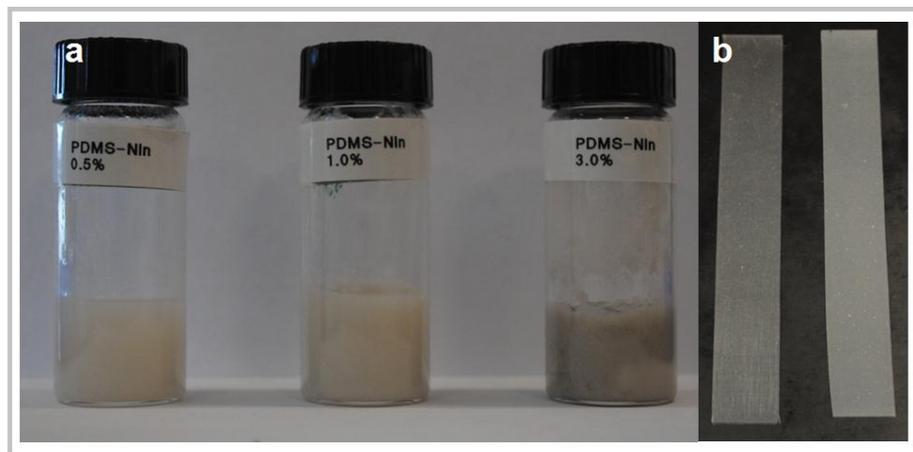


Figura 38. Nanocompuestos de PDMS-FCN a) antes del entrecruzamiento y b) después del entrecruzamiento.

Los nanocompuestos obtenidos fueron analizados por medio de la microscopía óptica. En la figura 39 se muestran las micrografías de las muestras y del blanco (PDMS). En la micrografía del blanco se aprecian unas líneas horizontales las cuales son debido al molde metálico donde se realizó el entrecruzamiento de la muestra y no se logró enfocar otra estructura. Sin embargo, en las muestras con las FCN se alcanza a observar de mejor manera

en la muestra con mayor concentración (1% en peso) y mediante esta técnica se observan pocos aglomerados lo cual indica una buena dispersión.

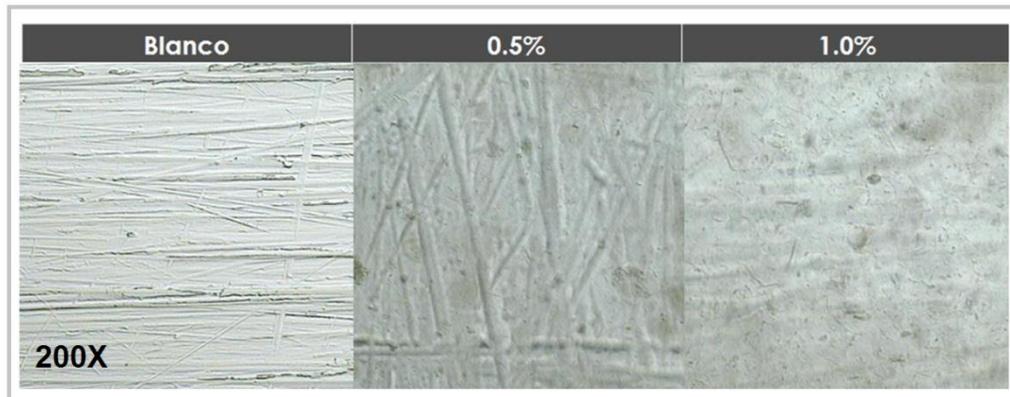


Figura 39. Micrografías de los nanocompuestos de PDM-FCN.

Sin embargo, para tener una mejor idea de la dispersión de las FCN en el PDMS los nanocompuestos se observaron por SEM. En la Figura 40 se presentan las micrografías de SEM del PDMS y de los nanocompuestos de PDMS-FCN con 0.5% y 1% en peso. En el nanocompuesto de 0.5% se pueden observar regiones con una morfología granular que no se observa a en el PDMS, de igual forma, pero más abundante se observa en el nanocompuesto de 1% en peso.

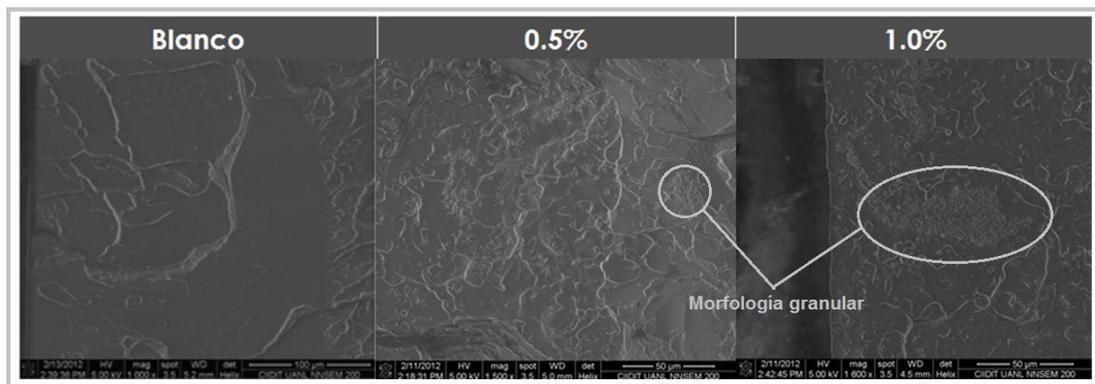


Figura 40. Micrografías MEB de baja magnificación de los nanocompuestos PDMS-FCN.

En la figura 41 se presentan las imágenes de SEM de las superficies fracturadas observadas a magnificación mayor. Se puede apreciar claramente que las regiones que se observaron anteriormente con una morfología granulosa son las fibras que se encuentran inmersas en la matriz de PDMS. Se observó que existen regiones donde hay mayor densidad de fibras lo cual es más evidente en la muestra de 1% en peso. Estas imágenes muestran que el nanocompósito se preparó con éxito, obteniendo una dispersión relativamente buena en la matriz de PDMS.

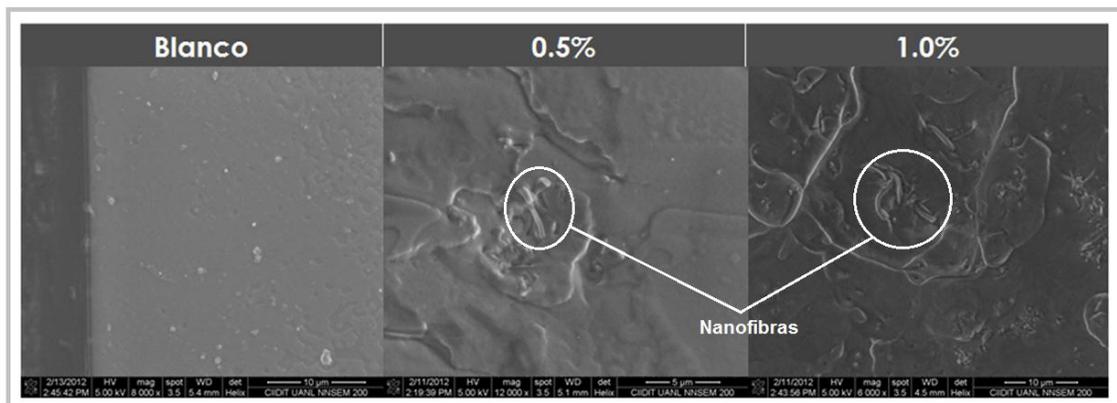


Figura 41. Micrografías SEM del PDMS y de los nanocompósitos de PDMS-FCN a alta magnificación.

6.5.1 PRUEBAS TÉRMICAS.

En la figura 42 se muestran los resultados de TGA de los nanocompósitos de PDMS-FCN. Se observa una única pérdida de peso, comúnmente observada en polímeros, entre los 450 y 500 °C. El material se degrada un 70 % a los 550 °C quedando solo un remanente del 30%. Este resultado es consistente con los reportados [59] para el PDMS, en donde en una atmosfera inerte se degrada el polímero en compuestos volátiles. Comparando las diferentes curvas de degradación entre el PDMS y la de los nanocompósitos, se aprecia una disminución en la temperatura de degradación de 80 °C entre ambos

nanocompósitos. Esto debido, posiblemente, a la degradación del nylon el cual es un material térmicamente menos estable en comparación con la matriz elastómera. En la figura 42b se presenta la derivada de las curvas de TGA para observar a que intervalos de temperatura se presenta la pérdida de peso, en el caso de los nanocompósitos, se perdió peso a una mayor tasa a 450 y 480 °C para la muestra de 1.0 y 0.5 % respectivamente. En el caso del PDMS se tiene un pico con mayor amplitud debido a la estabilidad térmica que presenta el PDMS y en el caso de los nanocompósitos, el nylon disperso en el material posiblemente modifique la forma en la que retículo el PDMS modificando su estabilidad térmica. De estos resultados se infiere que la presencia de Nylon en el nanocompósitos disminuye la temperatura de degradación.

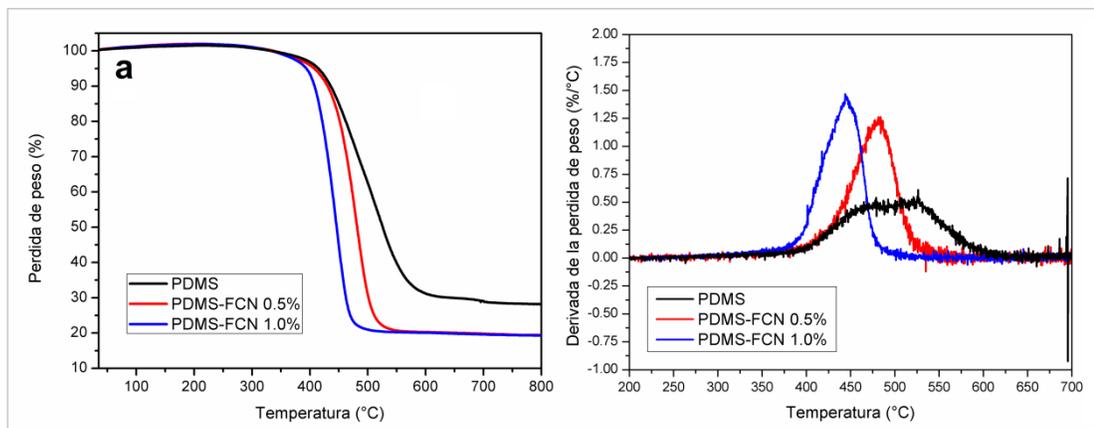


Figura 42. a) Resultados de la prueba TGA y b) derivada de las curvas TGA para los nanocompósitos PDMS-FCN.

6.5.2 ENSAYOS MECÁNICOS.

La figura 43 muestra los resultados de los ensayos de rasgado de los nanocompósitos de PDMS-FCN. En la figura 43a se presentan los resultados de resistencia al rasgado vs trayectoria del rasgado, se aprecia que la muestra con mayor porcentaje de FCN tiene valores de resistencia al rasgado mayores.

Para interpretar los datos se tomaron los picos más altos y se dividió el valor de fuerza entre su espesor promedio en el área donde se efectuó el rasgado. La figura 43b se presentan los resultados de resistencia al rasgado donde se observa una tendencia a la alza al incrementar el porcentaje en peso de nanofibras. Aunque la resistencia al rasgado incrementó al incrementar el porcentaje, se obtiene un incremento muy pequeño en la resistencia al rasgado. Se obtiene un 13% de incremento a la resistencia al rasgado con respecto al blanco. En la literatura se han reportado incrementos, en propiedades mecánicas como la resistencia al rasgado, mayores al 100% en el caso de elastómeros, por esta razón se esperaría un mayor incremento en la resistencia al rasgado [22, 49]. Este resultado puede deberse al tamaño de las nanofibras, posiblemente se requieren fibras más largas o con menos defectos.

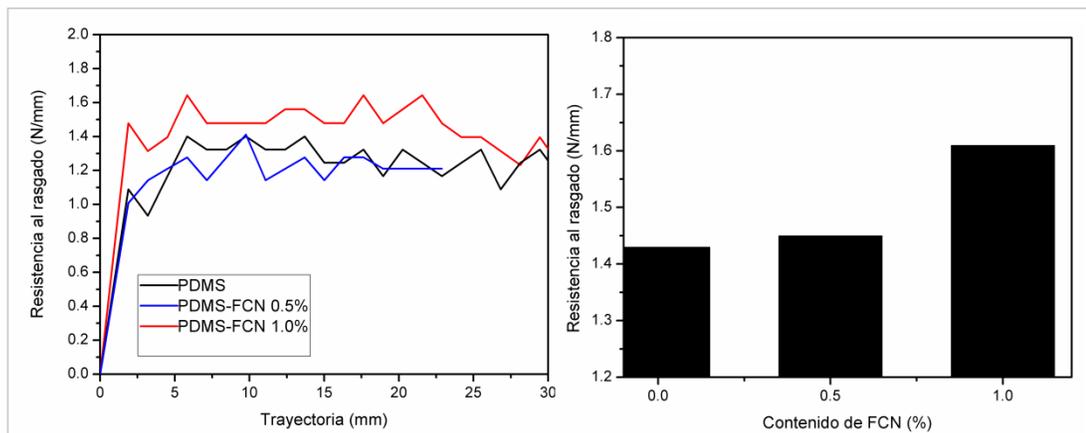


Figura 43. Resultados del ensayo de a) rasgado y b) resultados promedio de la resistencia al rasgado de las muestras.

6.4 OBTENCIÓN DEL GTE.

El grafeno térmicamente exfoliado (GTE) se obtuvo a partir de la reducción térmica de óxido de grafeno el cual se preparó con el método de Hummers modificado [58]. De manera general el proceso de obtención del GO es a partir

de hojuelas de grafito las cuales pasan por un proceso de intercalación y oxidación con ácido sulfúrico y KMnO_4 . El GO se purificó con ciclos de centrifugado y redispersado y una vez limpio se dispersó en agua. La dispersión se secó en una caja Petri y se obtuvo una película de GO con textura de papel y un color marrón oscuro (figura 44a). En la figura 44b se muestra una fotografía del GO disperso en agua. Posteriormente se realizó una reducción térmica (se eliminó la mayor parte de los grupos OH de la estructura de carbono) mediante el calentamiento de un vaso de precipitado que contenía la película de GO con un soplete. En la reacción se libera oxígeno y agua. La reducción se llevó a cabo aproximadamente en 3 s, una vez que reacciona un trozo del material se propaga rápidamente de forma explosiva. El material se tornó de un color negro oscuro y adquirió una textura quebradiza y poco densa. En la figura 44c se observa el GO reducido ó grafeno térmicamente exfoliado. El material resultante se dispersó en tolueno y se le dio tratamiento de sonicación durante 24 h. El vial con la dispersión de GTE-tolueno se muestra en la figura 44d.

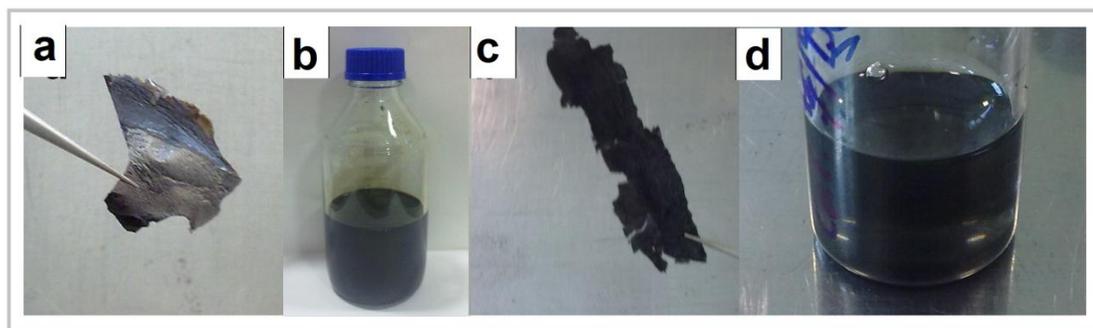


Figura 44. Fotografías de las etapas de elaboración del grafeno térmicamente exfoliado. a) película de óxido de grafeno, b) óxido de grafeno disperso en agua, c) grafeno térmicamente exfoliado y d) GTE disperso en tolueno.

En la figura 45 se observa una micrografía de SEM de hojas GO las cuales son muy similares a las que ya han sido reportadas anteriormente a partir del

método Hummers modificado [58]. Se aprecia que el tamaño de las hojas se encuentra entre las 5 y 40 micras.

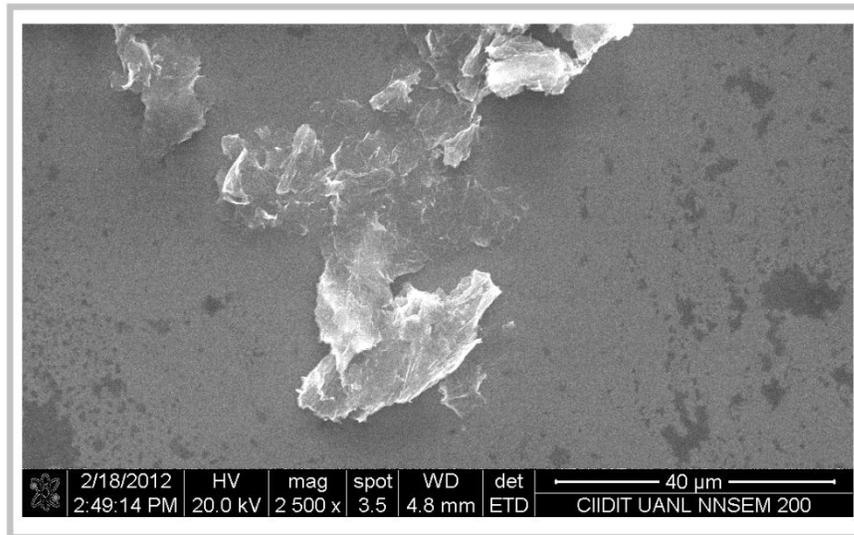


Figura 45. Micrografía SEM del GO.

En la figura 46a se muestra una micrografía del GTE. Esta micrografía se obtuvo a partir de un trozo de GTE después de haber sido reducido, se observa que no forma una película densa, sin embargo las hojas empalmadas una sobre otra. Este tipo de morfología se observa típicamente en el GTE como se ha reportado en publicaciones anteriores [27]. En la figura 46b presenta la micrografía de SEM del GTE después de haber sido disperso en tolueno y haber pasado por el tratamiento de sonicación. Se observa una reducción en su tamaño y una mejora en la dispersión, además con la morfología de una hoja arrugada. En la figura 46c se tiene la micrografía de TEM de una hoja de GTE que se obtuvo dispersando el material en tolueno. Se alcanzan a apreciar algunos dobleces lo que sugiere que se trate de más de una hoja de GTE. En la literatura se ha reportado éste tipo de morfología del GTE, mediante la técnica de TEM como grafeno de multi-capas [27]. Se observa además que es suficientemente delgado para mostrar transparencia al haz de electrones,

debido a que se trata de una hoja de carbono con unos cuantos nanómetros de espesor.

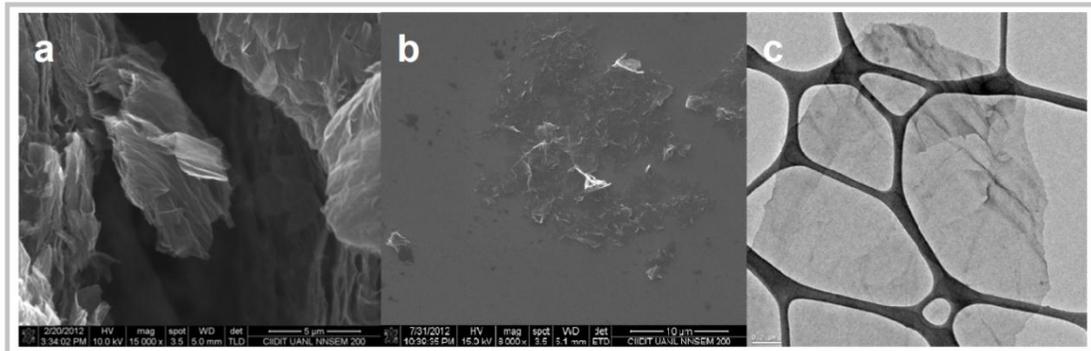


Figura 46. Micrografías del grafeno térmicamente exfoliado. a) micrografía de SEM, b) micrografía de SEM del GTE disperso en tolueno y c) micrografía de TEM del GTE.

6.5 NANOCOMPÓSITOS PDMS-GTE.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los nanocompuestos elaborados a base de GTE. En la figura 47a se presentan los dos nanocompuestos de 0.5% y 1.0% en peso, también se presenta un tercer nanocompuesto a 3% en peso el cual se descartó debido a que el material se tornó viscoso y fluyó muy lentamente (figura 47). De esta manera resulta muy difícil adicionar el entrecruzante y agregarlo al molde. Se observa una buena dispersión del GTE en el PDMS en los dos nanocompuestos. En la figura 47b se muestran los nanocompuestos después de haber agregado el entrecruzante y haber sido curados en el horno. El material compuesto obtiene una textura similar al material original, se torna de color negro oscuro.

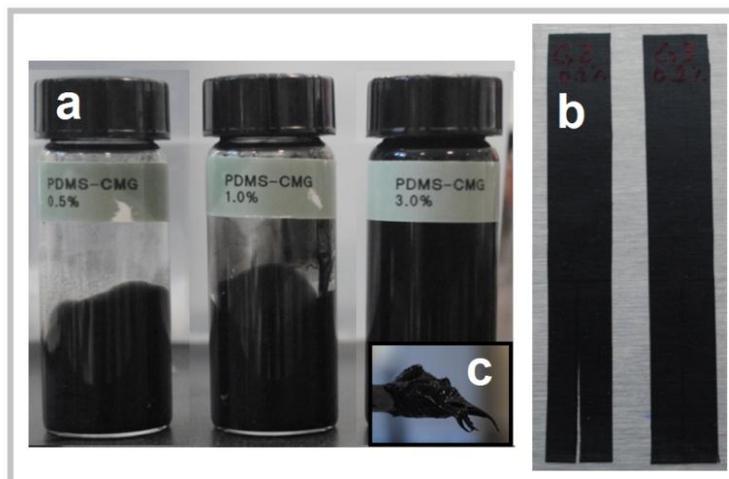


Figura 47. a) viales con los nanocompuestos sin entrecruzar (recuadro: nano-compósito de 3 % en peso), b) nanocompuestos después de haber sido entrecruzados.

Para observar la dispersión de los nanocompuestos se empleó la microscopía óptica. En la figura 48 están las imágenes de los nanocompuestos PDMS-GTE con un contenido de GTE del 0.5 % y 1.0 % en peso respectivamente. En la imagen del PDMS (blanco) solo se aprecian las líneas dejadas por el molde metálico donde se realizaron las probetas mientras que en las imágenes de los nanocompuestos se observan regiones con mayor cantidad de aglomerados u hojas de GTE apiladas. Estos resultados muestran que la dispersión de los nanocompuestos es pobre y que se requiere de un tratamiento mecánico de alta energía para su dispersión o el uso de agentes dispersantes como se ha reportado en otros trabajos de dispersión de GTE en una matriz polimérica [49]. La pobre dispersión del GTE en el PDMS se debe principalmente a la falta de grupos funcionales que interaccionen con la matriz.

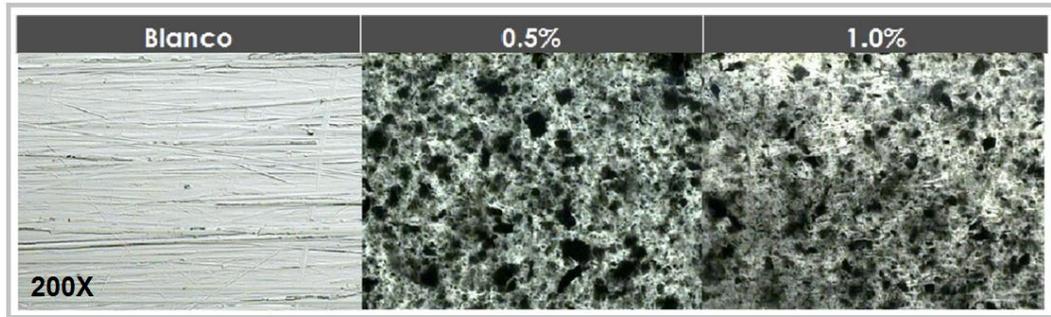


Figura 48. Micrografías ópticas de los nanocompuestos con GTE.

En la figura 49 se muestran las micrografías de SEM a baja magnificación del PDMS y de los nanocompuestos a base de GTE de 0.5% y 1.0% en peso de GTE. En las imágenes se observa que la morfología del nanocompuesto con 0.5 % en peso de GTE, a diferencia con el PDMS, presentan estructuras o aglomerados de tamaño alrededor de los 30 μm y de igual manera en la figura que corresponde al nanocompuesto con 1.0% en peso, se observan estas estructuras en mayor cantidad.

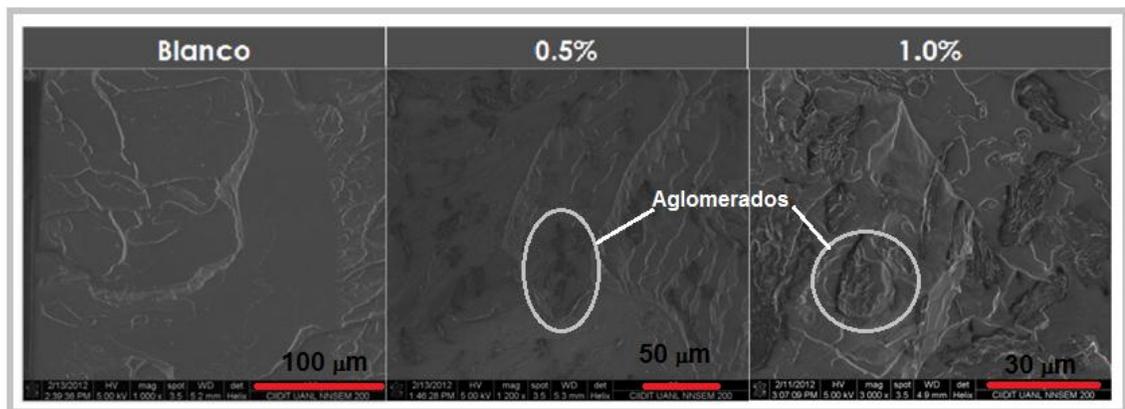


Figura 49. Micrografías de SEM a baja magnificación de los nanocompuestos.

En la figura 50 se presentan las micrografías de SEM de las mismas muestras pero observadas a una mayor magnificación. Se puede evidenciar

que las estructuras observadas anteriormente son hojas de GTE apiladas. De la muestra que contenía un 0.5% en peso se tomó una zona y se magnifico para observarla detalladamente y corroborar que se trata de hojas de GTE (recuadro de figura 50b). De manera general se observó que el GTE disperso en la matriz forma aglomerados y estos aumentan con la concentración.

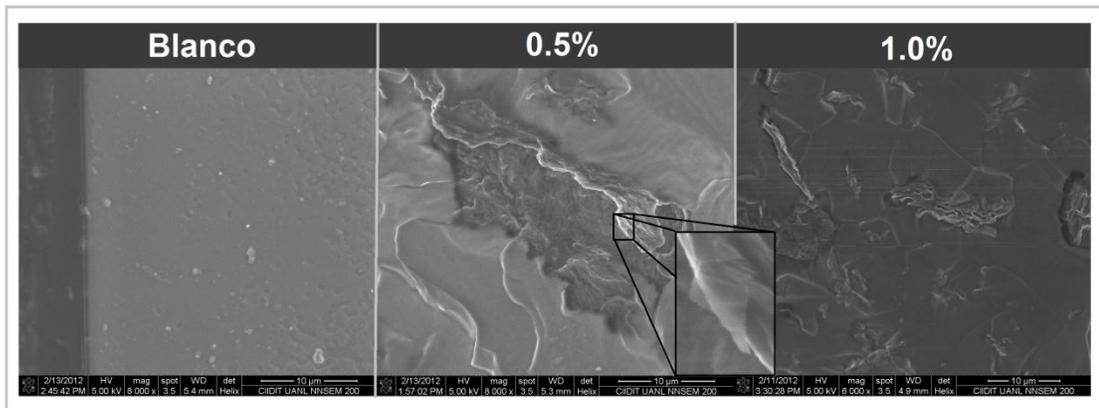


Figura 50. Micrografías SEM de alta magnificación de los nanocompuestos (en el recuadro se tiene una magnificación en la hoja de grafeno).

6.7.1 PRUEBAS TÉRMICAS.

En la figura 53a se muestran los resultados de TGA de los nanocompuestos a base de GTE. Se observa una única pérdida de peso, comúnmente observada en polímeros, entre los 450 y 500 °C. El PDMS se degrada casi por completo a los 550 °C quedando solo un remanente del 30% para el PDMS. Para los nanocompuestos la pérdida de peso total es inferior, quedando con 40% de peso para el nanocompuesto de 1.0 % en peso. Esto posiblemente a la formación de compuestos de carbono y silicio, de los elementos presentes en los materiales. También se observa que no existe una importante variación en las temperaturas de degradación de los materiales. En la figura 51b se presenta la derivada de las curvas de TGA para observar en que temperatura se

presenta la pérdida de peso. La diferencia entre los nanocompuestos y el PDMS es debido posiblemente a la interacción que presenta el grafeno en la red reticulada de PDMS, disminuyendo o modificando su entrecruzamiento.

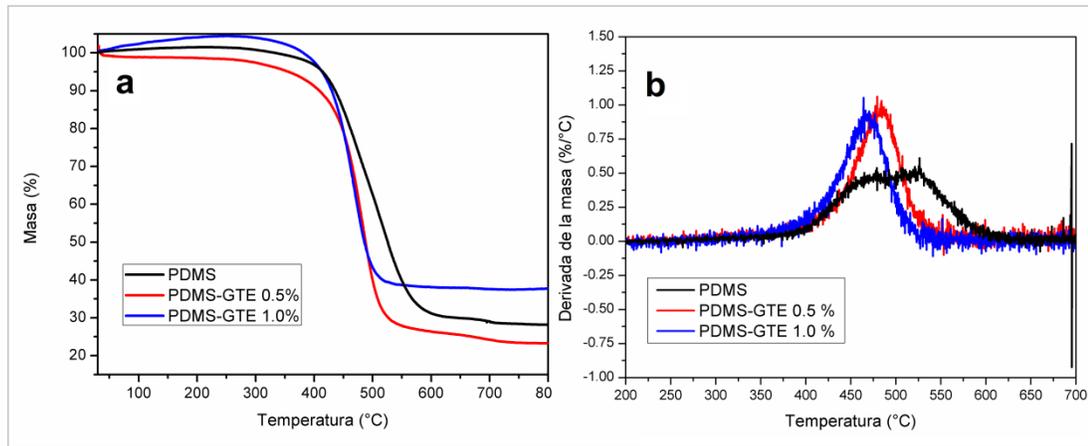


Figura 51. a) Resultados de la prueba TGA y b) derivada de TGA para los nanocompuestos con GTE en PDMS.

6.7.2 ENSAYOS MECÁNICOS.

En la figura 52 se muestra la gráfica del esfuerzo-deformación de las muestras estudiadas. Cada curva es el resultado del promedio de 6 muestras significativas de cada nanocompuesto. En la figura 52a se observa la gráfica completa del PDMS y de los 2 nanocompuestos. En el caso del PDMS se observa una característica común de los elastómeros, a medida que aumenta la deformación, el esfuerzo se incrementa de manera no lineal [4]. En el caso de los nanocompuestos se observa una tendencia lineal a medida que se aumenta la cantidad de GTE. El comportamiento del nanocompuesto de 1% en peso presenta un incremento lineal del esfuerzo respecto a la deformación del material. Este tipo de comportamiento es esperado debido a que el polímero amorfo se mezcla con una fase dispersa, la cual proporciona mayor rigidez [49]. En la figura 52b se tiene una ampliación en la zona más lineal de la gráfica de esfuerzo-deformación. Esta área resulta de interés debido a que en

aplicaciones comunes de este material se trabaja sobre estos límites de deformación. En la ampliación se observa un ligero incremento de la resistencia a la tensión en los nanocompuestos con respecto al PDMS. Se obtiene una mayor resistencia a la tensión y aumento en la rigidez del nanocompuesto.

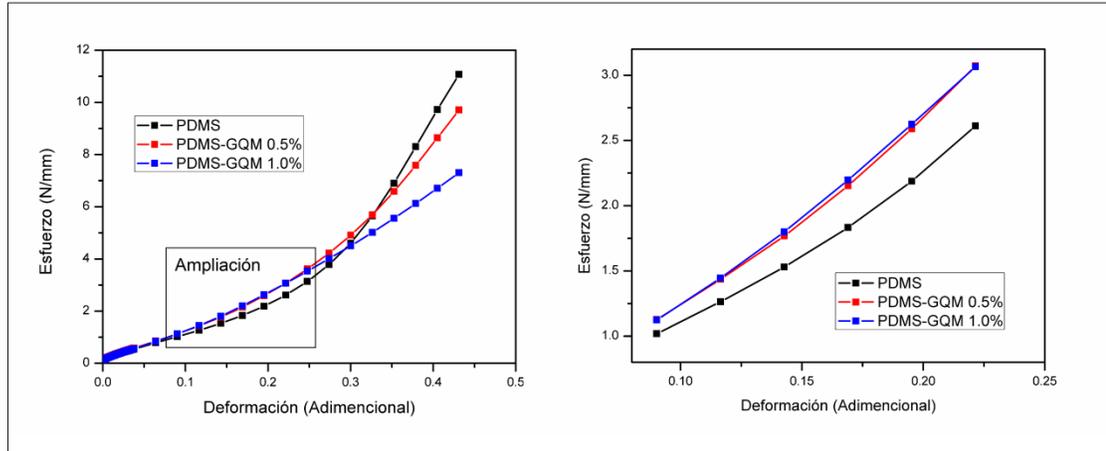


Figura 52. a) resultados de los ensayos mecánicos de tensión y b) magnificación de la parte lineal de los resultados.

Se obtuvo la primera derivada de las curvas esfuerzo-deformación para graficar el módulo elástico contra la deformación. En la figura 53a se tienen las curvas de módulo elástico del PDMS y de los 2 nanocompuestos. Se observa claramente que el módulo elástico del nanocompuesto con 1% en peso, es el de valor más alto en la región más lineal, le sigue el de 0.5% en peso y por último el PDMS. De este modo se observa la tendencia creciente del módulo elástico hasta una deformación del 20%. De 20% en adelante la tendencia es al contrario, el módulo elástico del nanocompuesto de 1% en peso aumenta a una menor tasa y se mantiene más constante debido a la linealidad del material. Ocurre lo contrario al disminuir el porcentaje de GTE hasta llegar al elastómero donde el módulo aumenta a medida que aumenta la deformación [49, 4].

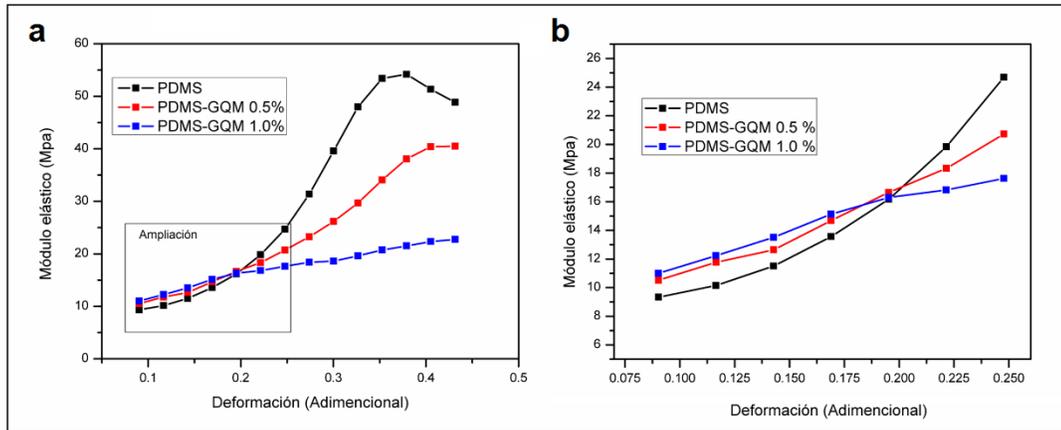


Figura 53. a) Modulo elástico respecto a la deformación de los nanocompuestos y b) magnificación de la parte lineal de los resultados.

Se obtuvo un valor de modulo elástico con una regresión lineal para cada nanocompuesto tomando en cuenta la zona de deformación entre 10 y 25 %, ésta con la finalidad de comparar los resultados. En la tabla 3 se muestran los resultados. El modulo elástico se incrementó un 51% respecto al PDMS, aunque se esperaban resultados de hasta un 200% de incremento como normalmente ocurre en nanocompuestos elastómeros [49]. Posiblemente debido al grado de dispersión del grafeno lo cual se discute en el capítulo siguiente.

Tabla 3. Modulo elástico de los nanocompuestos PDMS-GTE (datos obtenidos de la región más lineal del ensayo de esfuerzo-deformación con una regresión lineal).

Muestra	Modulo Elástico (MPa)
PDMS	11.60
PDMS-GTE 0.5%	12.75
PDMS-GTE 1.0%	13.09

6.6 MODIFICACIÓN DEL GTE CON ESTABILIZADORES.

Para incrementar la dispersión del GTE en la matriz de PDMS se emplearon 2 moléculas funcionales, la molécula amino-POSS (aPOSS) y la molécula de Hexametildizilazano (HMDS) (Figura 54). Las moléculas incrementaron la dispersión del GTE en tolueno, para su preparación una solución de cada molécula en tolueno se adicionó gota a gota, a la dispersión de GTE-tolueno. La dispersión se mantuvo en agitación para promover la interacción entre el GTE y las moléculas.

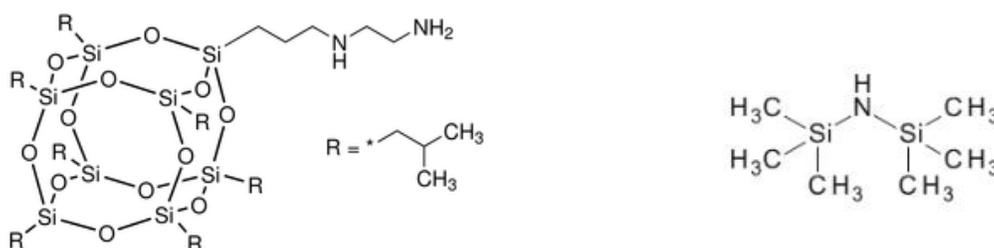


Figura 54. Reacciones químicas propuestas para las moléculas estabilizadoras. a) aPOSS y b) HMDS .

Después de purificar el GTE se redispersó en tolueno, en la figura 55 se muestran los viales con las dispersiones de GTE-estabilizador después de haber sido agitados y después de 20 min de reposo. Después de ser agitadas, las dispersiones, se observa que el grafeno alcanza una buena estabilización en el tolueno, después de 24 hrs el vial con GTE-HMDS forma agregados mientras que el de GTE-aPOSS presenta mayor homogeneidad.

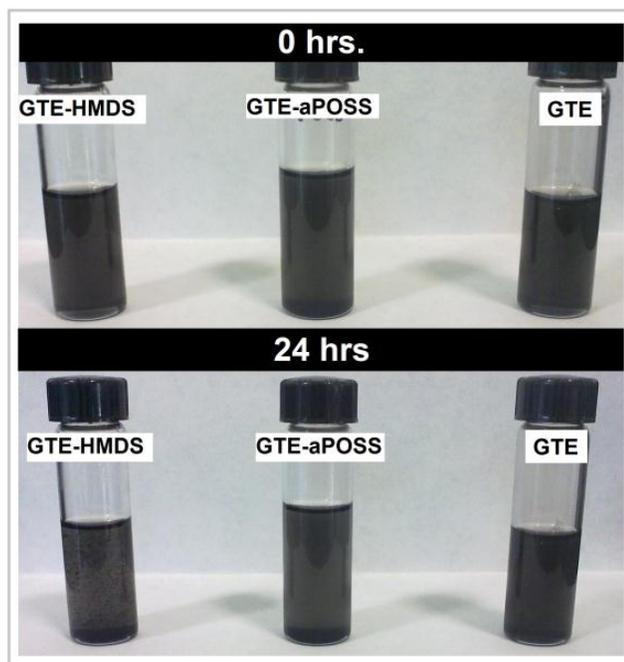


Figura 55. Viales con las dispersiones de GTE-estabilizador a 0hrs y 24hrs.

Se analizó la estructura del GTE-estabilizador mediante espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier "FTIR". En la figura 56 se muestra el espectro correspondiente al HMDS, donde aparece una banda de absorción a 3250 cm^{-1} asociada a la vibración de los enlaces N-H, la cual debido a su posición se ha reportado que forma un puente de hidrogeno con los grupos C=O del GTE cuya vibración aparece a 1700 cm^{-1} .

En la figura 57 están los espectros del aPOSS donde se identificaron tres bandas de absorción; a 1600 cm^{-1} se observa una nada presentes en el GTE y GTE-aPOSS a menor intensidad la cual se asocia a la reacción entre el grupo amina e hidroxilo, a 1455 cm^{-1} se observa el pico característico del enlace amino secundario presente en el aPOSS el cual también se observa en el GTE-aPOSS, en 1100 cm^{-1} se observa el pico característico de los enlaces de silicio con oxígeno y carbono presente en el aPOSS y que se observan en el GTE-aPOSS.

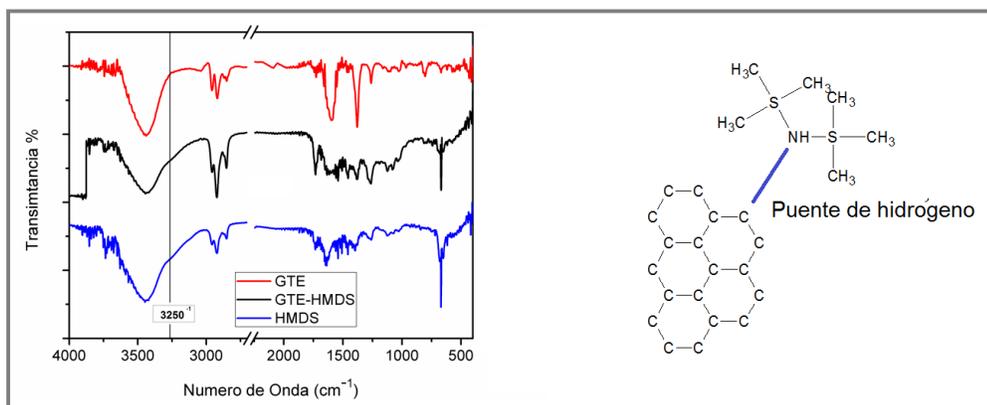


Figura 56. Espectros FTIR de la molécula HMDS y la interacción propuesta.

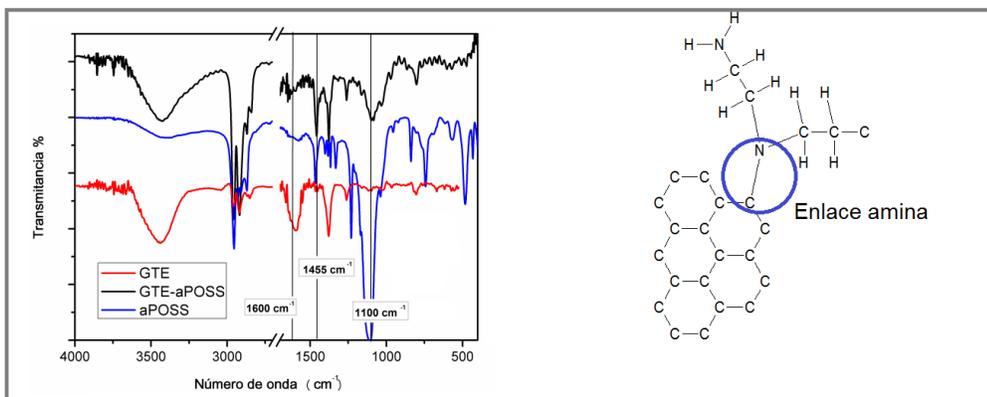


Figura 57. Espectros FTIR de la molécula aPOSS y su reacción propuesta.

Se tomaron microfotografías de las muestras de GTE modificado con las moléculas de HDMS y aPOSS mediante microscopía óptica y SEM y las microfotografías se presentan en la figura 58 y figura 59 respectivamente. En general no se aprecia una mejor dispersión en el GTE estabilizado, inclusive en la muestra de GTE-aPOSS se observan algunas aglomeraciones. Se espera que al agregar el GTE-estabilizado al PDMS, las moléculas estabilizadoras interaccionen con el polímero para obtener una mejor dispersión.

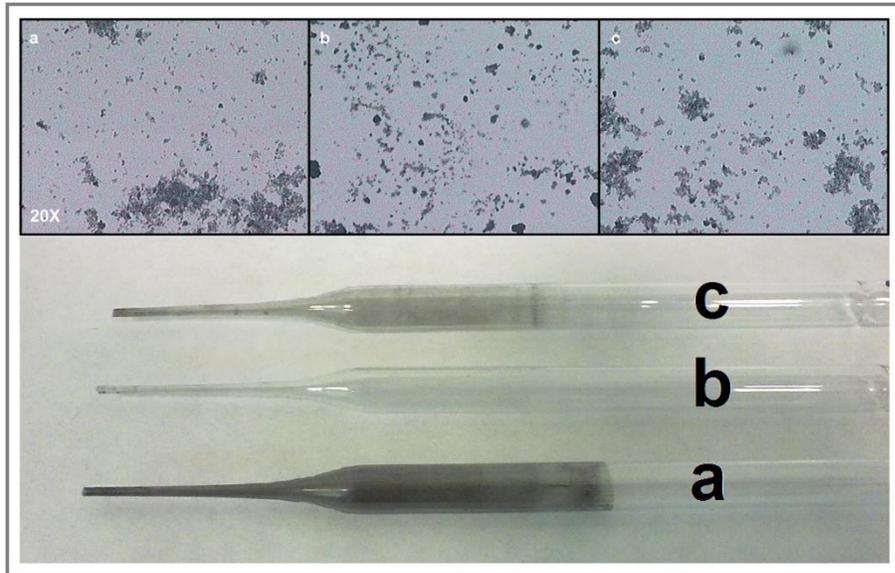


Figura 58. Micrografías ópticas y pipetas Pasteur utilizadas en las dispersiones del GTE con estabilizador a 0.5 % en peso. a) GTE, b) GTE-aPOSS y c) GTE-HMDS.

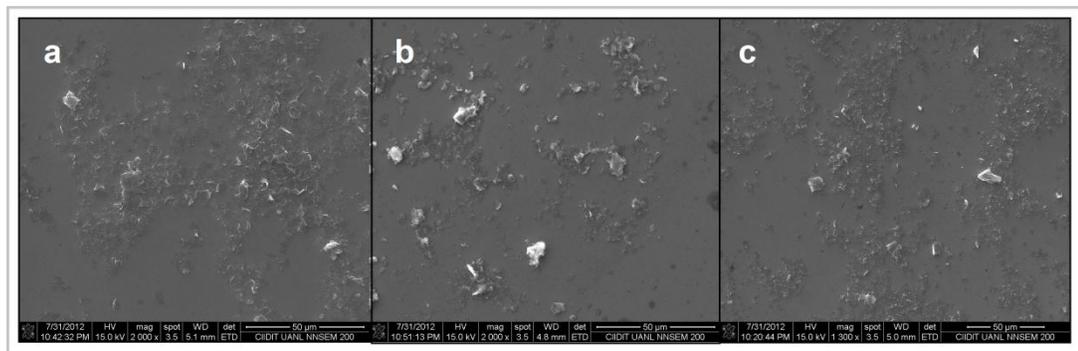


Figura 59. Micrografías SEM de la dispersión del GTE con estabilizador a 0.5 % en peso. a) GTE, b) GTE-aPOSS y c) GTE-HMDS.

6.7 NANOCOMPÓSITOS PDMS-GTE ESTABILIZADO.

Se elaboraron los nanocompuestos con las dispersiones de GTE modificado, las fotografías digitales de las probetas de los nanocompuestos entrecruzados se presentan en la figura 60. La preparación se realizó con las mismas condiciones y se obtuvieron muestras visiblemente similares a las de PDMS-GTE.

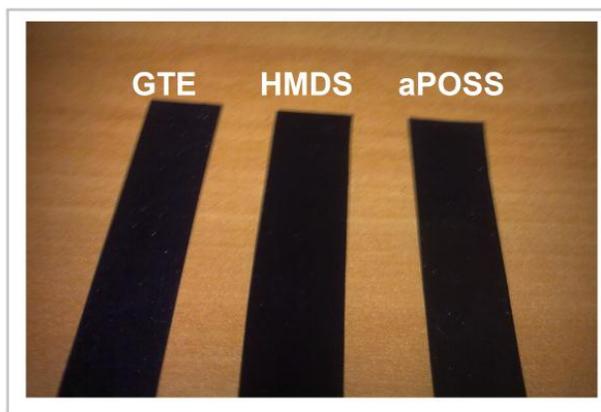


Figura 60. Probetas de los nanocompuestos PDMS-GTE estabilizado con aPOSS y HMDS.

Las micrografías de SEM de las superficies fracturadas de los nanocompuestos utilizando 0.5% en peso de GTE modificado y PDMS se presentan en la figura 61. En estas micrografías se puede apreciar una mejor dispersión en comparación al GTE, principalmente en el nanocompuesto que contienen aPOSS. Estos resultados sugieren que la molécula de aPOSS favorece la dispersión del GTE en tolueno y posteriormente durante el mezclado con PDMS incrementa su dispersión. El nanocompuesto con HMDS muestra aglomeraciones más visibles aunque en menor tamaño que con el GTE solo.

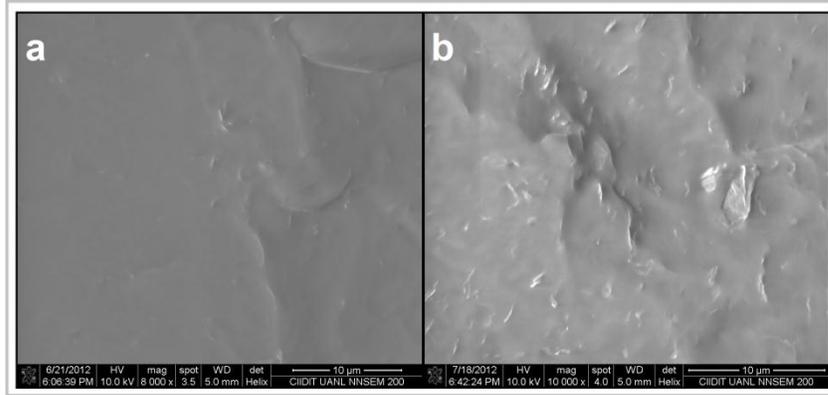


Figura 61. Micrografías de los nanocompuestos de PDMS-GTE estabilizados con a) aPOSS y b) HMDS.

6.7.1 PRUEBAS TÉRMICAS.

En la figura 62a se muestran los resultados de TGA de los nanocompuestos a base de GTE estabilizado. Para los nanocompuestos de GTE y GTE-APOSS el comportamiento es similar, con una pérdida de peso similar. En cambio el nanocompuesto PDMS-GTE-HMDS tiene una mayor estabilidad térmica. En la figura 62b se observa la pérdida de masa inicia a mayor temperatura en donde es más evidente para el nano compuesto PDMS-GTE HMDS, en el termograma se observa que la pérdida de masa tiene un máximo alrededor de los 625°C.

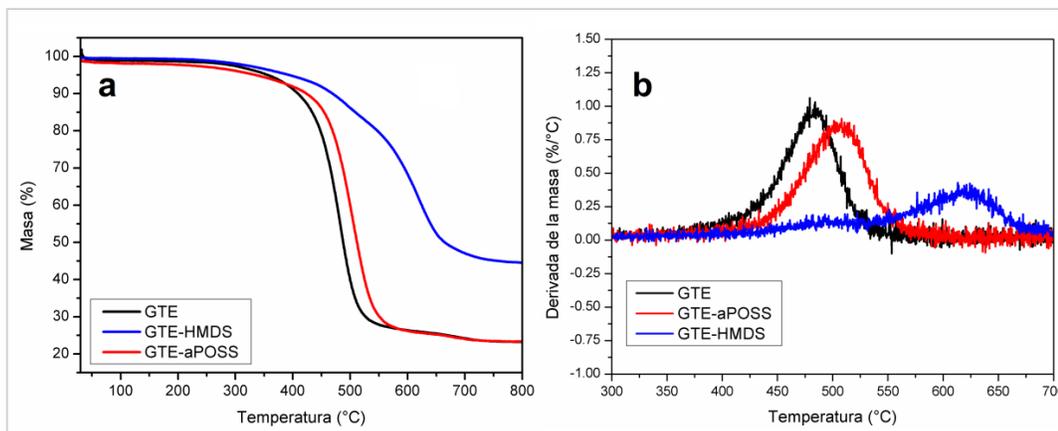


Figura 62. Resultados de la prueba TGA y b) derivada de TGA para los nanocompuestos de GTE estabilizado en PDMS.

6.7.2 ENSAYOS MECÁNICOS.

En la figura 63 se muestran los ensayos de esfuerzo-deformación y modulo elástico-deformación de los nanocompuestos de 0.5 % en peso de GTE y los blancos de PDMS. En primer lugar se analizaron las referencias, en la gráfica se observa claramente que la muestra de PDMS-HMDS pierde resistencia a la tensión (figura 63a), en la gráfica de modulo vs deformación (figura 63b) también se observa cómo el modulo elástico disminuye notablemente. Este resultado se atribuye a la interacción entre el PDMS y el HMDS, donde es posible que las moléculas de HMDS afecten el entrecruzamiento del PDMS. La siguiente comparativa es entre el nanocompuesto PDMS-GTE-HMDS y el PDMS-HMDS, resulta evidente que el nanocompuesto obtiene una mejora en su resistencia mecánica respecto al PDMS-HMDS (figura 63 a y b). Este resultado refleja la capacidad que el GTE tiene como reforzante mecánico. Cabe mencionar que este nanocompuesto de PDMS-GTE-HMDS tiene propiedades mecánicas inferiores al PDMS, para mejorar sus propiedades mecánicas se requiere un equilibrio entre reforzante y estabilizador. Por último el nanocompuesto estabilizado con aPOSS también perdió propiedades

mecánicas, puede deberse a que las partículas de silicio que modifican el GTE pueden actuar como puntos de falla mediante la concentración de esfuerzos.

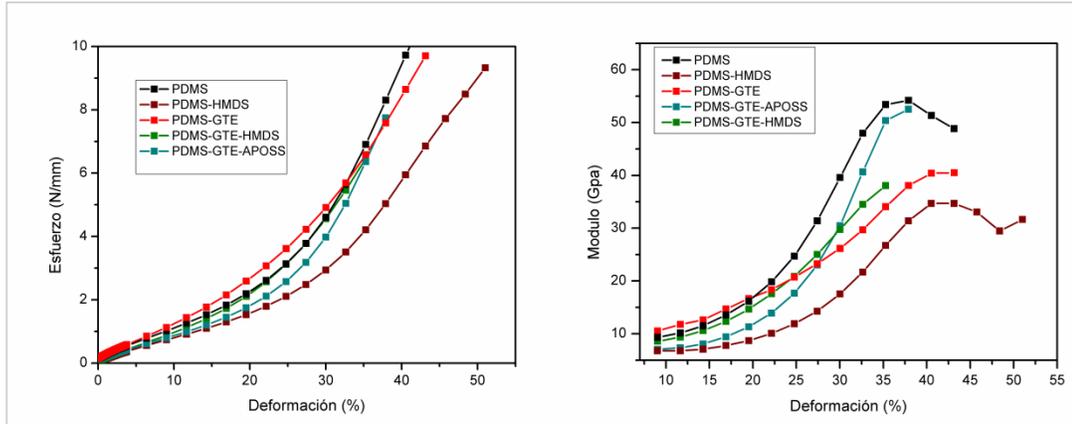


Figura 63. Ensayos de tensión de los nano-compósitos PDMS-GTE-estabilizador. Esfuerzo-Deformación (izquierda) y Modulo elástico-Deformación (derecha).

Tabla 4. Modulo elástico de los nanocompósitos GTE estabilizado (datos obtenidos de la región más lineal del ensayo de esfuerzo-deformación con una regresión lineal).

Muestra	Modulo Elástico (MPa)
PDMS	11.60
PDMS-HMDS	7.39
PDMS-GTE 0.5%	12.75
PDMS-GTE-aPOSS	8.40
PDMS-GTE-HMDS	10.63

VII.CONCLUSIONES.

- Se elaboraron nanofibras a partir de nylon 6,6 disuelto en ácido fórmico (10% en peso) mediante la técnica de electrohilado, se ajustaron las condiciones de potencial eléctrico y distancia de electrohilado para obtener fibras de diámetro menor y pocos defectos.
- Se implementó un procedimiento para reducir de longitud las nanofibras, con un molino criogénico de alta energía y enfriado con nitrógeno líquido se logró obtener fibras cortas y dispersables.
- Se logró la dispersión de las nanofibras cortas en agua y tolueno.
- Se dispersaron las nanofibras cortas en PDMS lineal mediante la mezcla y evaporación de las FCN-tolueno con PDMS.
- Se realizaron los nanocompuestos agregando un agente entrecruzante a la dispersión de PDMS lineal con FCN.
- Se caracterizaron las propiedades morfológicas, térmicas y mecánicas de los nanocompuestos PDMS-FCN, se observó una buena dispersión de las fibras, una disminución en la estabilidad térmica de los nanocompuestos y un aumento poco significativo en las propiedades mecánicas de resistencia al rasgado.
- Se sintetizó grafeno térmicamente exfoliado a partir de hojas de GO, se redujo con un tratamiento térmico rápido. El GTE se trató con sonicación para una mejor dispersión y disminución de tamaño en las hojas.
- Se obtuvieron nanocompuestos de GTE-PDMS con la ayuda de tolueno como solvente para su mezclado y un agente entrecruzante para reticular el PDMS y solidificarlo.
- Se caracterizaron las propiedades morfológicas, térmicas y mecánicas de los nanocompuestos PDMS-GTE, se observó una mala dispersión del GTE (aglomerados), la estabilidad térmica no presentó cambios significativos y un aumento de un 12.8 % en el módulo elástico en tensión.

- Se utilizaron dos compuestos para mejorar la dispersión de GTE en el PDMS, el aPOSS y HMDS. Se realizó la dispersión de GTE-estabilizado en PDMS y se entrecruzo para obtener los nanocompósitos.
- Se caracterizaron las propiedades morfológicas, térmicas y mecánicas de los nanocompósitos PDMS-GTE-estabilizado, se observó una mejor dispersión del GTE-estabilizado, principalmente en el caso de la moléculas de aPOSS, se observó un aumento significativo en la estabilidad térmica del nanocompósito con HMDS únicamente y por último se observó un aumento en las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión respecto al PDMS, aunque resultan ser más bajas que con el GTE sin estabilizar.

VIII.ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Estructura química del PDMS [6].	2
Figura 2. Micrografías de SEM de los nanocompuestos de PDMS-grafeno funcionalizado a a) 0.5%, b) 1.0% y c) 2.0% en peso [9].	4
Figura 3. Tipos de nanoestructuras más comunes, a) nanopartículas de oro, b) nanofibras de Nylon 6 y c) hojas de grafeno térmicamente exfoliado.	5
Figura 4. Ilustración del hilado en fundido de polímeros [13].	6
Figura 5. Comparación entre una fibra convencional y una nanofibra obtenida mediante electrohilado de polipropileno [15].	7
Figura 6. Publicaciones científicas acerca del electrohilado (resultados de la palabra electrospinning en SicFinder).	8
Figura 7. Ilustración que muestra los pasos que intervienen en el proceso de electrohilado [16].	9
Figura 8. Técnicas más comunes para alinear fibras mediante el electrohilado. a) colector rotatorio, b) un sistema rotatorio con disco con filo en el borde y c) un colector en forma de marco con un ángulo de inclinación.	11
Figura 9. Grafica que muestra la proporción de las aplicaciones patentadas para las nano-fibras.	13
Figura 10. Grafica comparativa de resistencia a la tensión entre dos compósitos, estireno butadieno con fibras de PBI y con negro de humo, y estireno butadieno solo [22].	14
Figura 11. Grafica de modulo elástico real contra temperatura. a) polianilina y b) compósito de polianilina con fibras de nailon. [23].	15
Figura 12. Ilustración donde se muestra el posible proceso de formación de nanofibras cortas en tres pasos. En la parte derecha de la figura se muestra una fotografía de las nanofibras recolectadas [24].	16

Figura 13. Proceso para producir nano-fibras cortas mediante una máscara y una luz UV y b) micrografía de las fibras cortas entrecruzadas [25].	17
Figura 14. Estructura del grafeno. a) Estructura hexagonal en 2D del grafeno, b) grafeno de 3 capas acomodado en forma AB y c) representación gráfica de los enlaces en el grafeno.	18
Figura 15. a) Grafeno de mono-capa y b) bi-capa obtenidas mediante la técnica de dispersión de grafito [35].	19
Figura 16. Micrografías TEM del grafeno obtenido mediante la técnica de CVD asistida por plasma [37-38].	20
Figura 17. a) Micrografía TEM de grafeno obtenido mediante un proceso químico [43] y b) Micrografía SEM de grafeno obtenido en una superficie de SIC [40].	21
Figura 18. Comparativa del módulo elástico de Young contra la densidad de los materiales más comunes [49].	23
Figura 19. Comparativas de la a) Resistencia a la tensión y b) módulo de Young para nanocompuestos a base de nanoestructuras de carbono [52].	24
Figura 20. Grafica que muestra el modulo elástico de tensión del polietileno (PE solo), polietileno con grafeno (PE) y polietileno funcionalizado con grafeno: CN, isocianato; NH ₂ , amina primaria; NHEt, amina secundaria; NCO, nitrilo. Todos compósitos a 0.4% Vol. de grafeno.	25
Figura 21. Esquema del sistema de electrohilado con colector líquido.	30
Figura 22. Espectrofotómetro Nicolet 6700.	33
Figura 23. Fotografía del microscopio Nova NanoSEM 200 FEI.	34
Figura 24. Fotografía del microscopio TEM TITAN de FEI.	35
Figura 25. Fotografía del microscopio Olympus BX60.	36
Figura 26. Fotografía del TGA Linseis STA PT1600 TGA-DSC.	36
Figura 27. Configuración de la probeta para el ensayo Trouser test.	38
Figura 28. Fotografía de la maquina universal Instron modelo 430.	39

Figura 29. a) Sistema de electrohilado con colector de agua. b) fotografía digital del depósito de las fibras de nylon 6,6 en el colector de agua. c) vial de vidrio que contiene la película de las fibras de nylon 6,6 en agua.	42
Figura 30. Micrografía de SEM de la muestra M1 de nanofibras de nylon. En el recuadro en la parte superior derecha se presenta la distribución del diámetro de las nanofibras.	43
Figura 31. a) nanofibras de nylon molidas sin medio de soporte y b) nylon molido a partir de pellets.	44
Figura 32. Fotografías de las FCN. a) FCN dispersas en agua. b) FCN en tolueno y c) FCN atrapadas en el filtrado.	45
Figura 33. Micrografías de SEM de las FCN dispersas en a) agua y b) tolueno.	45
Figura 34. Histograma de frecuencia de la longitud de las FCN para una muestra de 100 nanofibras.	46
Figura 35. Defectos comunes observados en el proceso para reducir la longitud de las nanofibras. a) fibras planas, fibras muy cortas y b) fibras enrolladas.	47
Figura 36. Micrografías ópticas de las FCN dispersas en agua.	47
Figura 37. Micrografías de la dispersión de las FCN. a) FCN dispersas en agua y b) FCN dispersas en tolueno.	48
Figura 38. Nanocompuestos de PDMS-FCN a) antes del entrecruzamiento y b) después del entrecruzamiento.	49
Figura 39. Micrografías de los nanocompuestos de PDM-FCN.	50
Figura 40. Micrografías MEB de baja magnificación de los nanocompuestos PDMS-FCN.	50
Figura 41. Micrografías SEM del PDMS y de los nanocompuestos de PDMS-FCN a alta magnificación.	51
Figura 42. a) Resultados de la prueba TGA y b) derivada de las curvas TGA para los nanocompuestos PDMS-FCN.	52

Figura 43. Resultados del ensayo de a) rasgado y b) resultados promedio de la resistencia al rasgado de las muestras.	53
Figura 44. Fotografías de las etapas de elaboración del grafeno térmicamente exfoliado. a) película de óxido de grafeno, b) oxido de grafeno disperso en agua ,c) grafeno térmicamente exfoliado y c) GTE disperso en tolueno.	54
Figura 45. Micrografía SEM del GO.....	55
Figura 46. Micrografías del grafeno térmicamente exfoliado. a) micrografía de SEM, b) micrografía de SEM del GTE disperso en tolueno y c) micrografía de TEM del GTE.....	56
Figura 47. a) viales con los nanocompuestos sin entrecruzar (recuadro: nano-compósito de 3 % en peso), b) nanocompuestos después de haber sido entrecruzados.....	57
Figura 48. Micrografías ópticas de los nanocompuestos con GTE.	58
Figura 49. Micrografías de SEM a baja magnificación de los nanocompuestos.....	58
Figura 50. Micrografías SEM de alta magnificación de los nanocompuestos (en el recuadro se tiene una magnificación en la hoja de grafeno).....	59
Figura 51. a) Resultados de la prueba TGA y b) derivada de TGA para los nanocompuestos con GTE en PDMS.....	60
Figura 52. a) resultados de los ensayos mecánicos de tensión y b) magnificación de la parte lineal de los resultados.....	61
Figura 53. a) Modulo elástico respecto a la deformación de los nanocompuestos y b) magnificación de la parte lineal de los resultados.	62
Figura 54. Reacciones químicas propuestas para las moléculas estabilizadoras. a) aPOSS y b) HMDS	63
Figura 55. Viales con las dispersiones de GTE-estabilizador a 0hrs y 24hrs.....	64

Figura 56. Espectros FTIR de la molécula HMDS y la interacción propuesta.....	65
Figura 57. Espectros FTIR de la molécula aPOSS y su reacción propuesta.....	65
Figura 58. Micrografías ópticas y pipetas Pasteur utilizadas en las dispersiones del GTE con estabilizador a 0.5 % en peso. a) GTE, b) GTE-aPOSS y c) GTE-HMDS.....	66
Figura 59. Micrografías SEM de la dispersión del GTE con estabilizador a 0.5 % en peso. a) GTE, b) GTE-aPOSS y c) GTE-HMDS.	66
Figura 60. Probetas de los nanocompósitos PDMS-GTE estabilizado con aPOSS y HMDS.....	67
Figura 61. Micrografías de los nanocompósitos de PDMS-GTE estabilizados con a) aPOSS y b) HMDS.....	68
Figura 62. Resultados de la prueba TGA y b) derivada de TGA para los nanocompósitos de GTE estabilizado en PDMS.....	69
Figura 63. Ensayos de tensión de los nano-compósitos PDMS-GTE-estabilizador. Esfuerzo-Deformación (izquierda) y Modulo elástico-Deformación (derecha).	70

IX. ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Algunos de los polímeros comúnmente electrohilados en solución y en fundido [14].	11
Tabla 2. Experimentos realizados para el electrohilado de nylon 6,6 en ácido fórmico variando el porcentaje de nylon, voltaje y distancia.	40
Tabla 3. Modulo elástico de los nanocompuestos PDMS-GTE (datos obtenidos de la región más lineal del ensayo de esfuerzo-deformación con una regresión lineal).	62
Tabla 4. Modulo elástico de los nanocompuestos GTE estabilizado (datos obtenidos de la región más lineal del ensayo de esfuerzo-deformación con una regresión lineal).	70

X.REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

- [1] Mills, K. L., Zhu, X., Takayama, S. & Thouless, M. D. (2008). The mechanical properties of a surface-modified layer on poly(dimethylsiloxane). *J. Mater. Res.*, 23, 37-48.
- [2] Kikuchi T., Nishimura S., Nagao M., Izumi K., Kubota Y. & Sakata M. (1996). Survey on the Use of Non-Ceramic Composite Insulators. *IEEE Trans. Elect. Insul*, 6, 548-556.
- [3] Meincken M., Berhane T. A. & Mallon P. E. (2005) Tracking the hydrophobicity recovery of PDMS compounds using the adhesive force determined by AFM force distance measurements. *Polymer*, 46, 203-208.
- [4] Charitidis C. A. (2011). Nanoscale Deformation and Nanomechanical Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 565–570.
- [5] Mark J. E. (2000). Overview of Siloxane Polymers. *Silicones and Silicone-Modified Materials*, cap. 1, 1-10.
- [6] DOW CORNING. (2000). An Overview of Polydimethylsiloxane (PDMS) Fluids in the Environment.
- [7] Nour M., Berean K., Griffin M., Matthews G., Bhaskaran M., Sriram S. & Kalantar-zadeh K. (2012). Nanocomposite carbon-PDMS membranes for gas separation. *Sensors and Actuators*.161, 982.
- [8] Roy N. & Bhowmick A. (2012). In situ preparation, morphology and electrical properties of carbon nanofiber/polydimethylsiloxane nanocomposites. *J Mater Sci*. 47, 272.
- [9] Clamroth R. & Kempermann Th. (1986). Comparison of Methods for the Determination of Tear Strength. *Polymer Testing*, 6, 3.
- [10] Paul D.R. & Robeson L.M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187–3204.
- [11] <http://www.swicofil.com/bamboo.pdf>.

- [12] Kotek R. (2008). Recent Advances in Polymer Fibers. *Polymer Reviews*, 48, 221-229.
- [13] Weinberger C. B. (1996). Instructional Module on Synthetic Fiber Manufacturing. Tomado de http://www.gatewaycoalition.org/files/Fundamentals_of_manufacturing%5CHtmls/SyntheticFibers.pdf.
- [14] Huang Z. M., Zhang Y. Z., Kotaki M. & Ramakrishna S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63, 2223–2253.
- [15] Rangkupan R. & Reneker D.H. (2003). Electrospinning process of molten polypropylene in vacuum. *J. Met. Mater. Miner*, 12, 81–87.
- [16] Burger C., Hsiao B. S. & Chu B. (2006). Nanofibrous materials and their applications. *Annu. Rev. Mater. Res*, 36, 333–368.
- [17] Baba R., Angamma C. J., Jayaram S. H., & Lim L. T. (2010). Electrospinning of Alginate and Poly-ethylene Oxide Blends Using Pulsed Electric Fields to Fabricate Chopped Nanofibres. *Proc. ESA Annual Meeting on Electrostatics 2010*, Paper H2.
- [18] Liu Y. & He J.H. (2007). Bubble Electrospinning for Mass Production of Nanofibers. *International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation*, 8, 393-396.
- [19] Pham Q. P., Sharma U. & Mikos A. G. (2006). Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue engineering*, 12, 1197-1211.
- [20] Jaeger R., Bergshoeff M. M., Battle C. M., Schlinherr H. & Vancso G. J. (1998). Electrospinning of Ultra-Thin Polymer Fibers. *Macromol, Symp*, 127, 141-150.
- [21] Bornat A. (1987). Production of electrostatically spun products. Patente E.U.A. 4689186.
- [22] Kim J. S. & Reneker D. H. (1999). Mechanical Properties of Composites Using Electrospun Nanofibers. *Polymer Composites*, 20, 124-131.

- [23] Romo A., Arizmendi L., Romero M. E., Sepúlveda S. & Cruz R. (2009). Electrospun Nylon Nanofibers as Effective Reinforcement to Polyaniline Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 1, 2502–2508.
- [24] Tamagawa H. (2010). Fabrication of Separately Formed Electro-spun Fibers. *PIERS ONLINE*, 6, 71-75.
- [25] Stoiljkovic A. & Agarwal S. (2008). Short Electrospun Fibers by UV Cutting Method. *Macromol. Mater. Eng.*, 293, 895–899.
- [26] Chen J. H., Jang C., Xiao S., Ishigami M., & Fuhrer M. S. (2008) Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotech*, 3, 206-209.
- [27] Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R. & Kang Y. S. (2010). Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35, 52-71.
- [28] Geim A. K., & Novoselov K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Mater.*, 6, 183-191.
- [29] Hass J., de Heer W. A. & Conrad E. H. (2008). The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J. Phys. Cond. Matter*, 20, 323202.
- [30] Bangert U., Bleloch A. L., Wang P., Nair R. R., Geim A. K. & Gass M. H. (2008). Free-standing grapheme at atomic resolution. *Nature Nanotechnol.*, 3, 676.
- [31] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V. & Firsov A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666.
- [32] Viculis L. M., Mack J. J. & Kaner R. B. (2003). A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science*, 299, 1361.
- [33] Stankovich S., Piner R. D., Chen X., Wu N., Nguyen S. T. & Ruoff R. S. (2006). Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplates via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J. Mate. Chem.*, 16, 155.

- [34] Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Lleinhammes A., Jia Y. & Wu Y. (2007). Synthesis of grapheme-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45, 1558.
- [35] Lotya M., Hernandez Y., King P. J., Smith R. J., Nicolosi V., Karlsson L. S. & Blighe F. M. (2009). Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3611.
- [36] Somani P. R., Somani S. P. & Umeno M. (2006). Planer nanographenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters*, 430, 56.
- [37] Wang J. J., Zhu M. Y., Outlaw R. A., Zhao X., Manos D. M. & Holoway B. C. (2004). Free-standing subnanometer graphite sheets. *Appl. Phys. Lett.*, 85, 1265.
- [38] Wang J. J., Zhu M. Y., Outlaw R. A., Zhao X., Manos D. M. & Holoway B. C. (2004). Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, 42, 2867.
- [39] Horiuchi S., Gotou T., Fujiwara M., Asaka T., Yokosawa T. & Matsui Y. (2004). Single graphene sheet detected in a carbon nanofilm. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2403
- [40] Rollings E., Gweon G. H., Zhou S. Y., Mun B. S., McChesney J. L., Hussain B. S. & Fedorov A. V. (2006). Sythesis and characterization of atomically-thin graphite films on a silicon carbide substrate. *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 2172.
- [41] Juang Z. Y., Wu C. Y., Lo C. W., Chen W. Y., Huang C. F., Hwang J. C. & Chen F. R. (2009). Syntehsis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature. *Carbon*, 47, 2026.
- [42] Vázquez A. L., Calleja F., Borca B., Passeggi M. C. G., Hinarejos J. J., Guinea F. & Miranda R. (2008). Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 056807.
- [43] Cano A. G., Rodríguez F. J., Campos J., Espinosa C. G., Tristán F., Ramírez D. & Cullen D. A. (2009). Ex-MWNTs: graphene sheets and

- ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 9, 1527.
- [44] Malesevic A., Kemps R., Vanhulsel A., Chowdhury M. P., Volodin A. & Haesendonck C. V. (2008). Field emission from vertically aligned few-layer graphene. *J. Appl. Phys.*, 104, 084301.
- [45] Eda G., Unalan H. E., Rupesinghe N., Amartunga G. A. J. & Chhowalla M. (2008). Field emission from graphene based composite films. *Appl. Phy. Lett.*, 93, 233502.
- [46] Wu Z. S., Pei S., Ren W., Tang D., Gao L., Liu B., Li F., Liu C. & Cheng H. M. (2009). Field emission from single layer graphene films prepared by electrophoretic deposition. *Adv. Mater.*, 21, 1756.
- [47] Son Y. W., Cohen M. L. & Louie S. G. (2006). Energy Gaps in Graphene Nanoribbons. *PRL*, 97, 216803
- [48] Han M. Y., Ozyilmaz B., Zhang Y. B., & Kim P. (2007). Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 98, 206805.
- [49] Verdejo R., Mar M., Romasanta L. J. & López M. A. (2010). Graphene filled polymer nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 21, 3301.
- [50] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar & J. Hone. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321, 385.
- [51] Eswar K., Das B., Maitra U., Ramamurty U. & Rao C. N. R. (2009). Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons. *PNAS*, 106, 13186.
- [52] Rafiee M. A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z. Z. & Koratkar N. (2009). Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. *ACS Nano*, 3, 3884.
- [53] Liang J. J., Xu Y. F., Huang Y., Zhang L., Wang Y., Ma Y. F., Li F. F., Guo T. Y. & Chen Y. S. (2009). Infrared-Triggered Actuators from Graphene-Based Nanocomposites *J. Phys. Chem. C.*, 113, 9921.
- [54] Verdejo R., Barroso F., Rodriguez M. A., de Saja J. A. & López M. A. (2008). Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 18, 2221.

- [55] Liang J. J., Huang Y., Zhang L., Wang Y., Ma Y. F., Guo T. Y. & Chen Y. S. (2009). Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. *Adv. Funct. Mater.*, 19, 2297.
- [56] Kim H., Kobayashi S., AbdurRahim M. A., Zhang M. J., Khusainova A., Hillmyer M. A., Abdala A. A., & Macosko C. W. (2011). Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods. *Polymer*, 52, 1837.
- [57] Lerf A., He H., Forster M. & Klinowski J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B.* 102, 4477.
- [58] Marcano C., Kosynkin V., Berlin M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L., Lu W. & Tour J.(2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *Acsnano*, 4, 4806.
- [59] Seema A., Muralidharan M., Sunny E., Dayas K. & Sangeetha V. (2010). Synthesis and characterization of polydimethyl siloxane/ fumed silica nanocomposites for high temperature adhesive applications. *International Conference on Advances in Polymer Technology*, 275.