



TESIS DOCTORAL

Modificación de grafeno con cadenas de polisulfona e incorporación a matrices poliméricas. Evaluación de las propiedades y de la biocompatibilidad de los nanocomposites

Autor:

Janire Peña Bahamonde

Director/es:

**Juan Carlos Cabanelas Valcárcel
Verónica San Miguel Aranz**

Tutor:

Juan Carlos Cabanelas Valcárcel

CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

Leganés, Marzo 2017



TESIS DOCTORAL

MODIFICACIÓN DE GRAFENO CON CADENAS DE POLISULFONA E INCORPORACIÓN A MATRICES POLIMÉRICAS. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES Y DE LA BIOCOMPATIBILIDAD DE LOS NANOCOMPOSITES

Autor: *Janire Peña Bahamonde*

Director/es: Juan Carlos Cabanelas y Verónica San Miguel

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente: Dr. Mauricio Terrones

Vocal: Dra. Aranzazu Del Campo

Secretario: Dr. Juan Baselga

Calificación:

Leganés, 27 de Marzo de 2017

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en la Universidad Carlos III de Madrid y financiada a través de la beca PIPF (2013) de la misma Universidad y el proyecto MAT2014-57557-R del ministerio de Economía y Competitividad.

Gracias a las estancias predoctorales en centros de investigación de excelencia y reconocido prestigio internacional, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy (USA) y University of Houston, Houston (USA), y de la colaboración con otras instituciones y empresas como IMDEA Materiales y Euroortodoncia S.A., ha sido posible acceder a medios y recursos de investigación facilitando un trabajo más completo.

Esta Tesis Doctoral cumple los requisitos necesarios para la obtención del Título de doctor con Mención Internacional que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de enseñanzas Oficiales (B.O.E. nº 35 del 28 de Enero de 2011 Págs. 13909-13926). Esta tesis doctoral ha sido revisada por dos expertos doctores que pertenecen a Instituciones de educación superior centro de investigación no español.

Dra. Claire Antonelli

Dra. María Crespo

SUMMARY OF THE DISSERTATION

Modificación de grafeno con cadenas de polisulfona e incorporación a matrices poliméricas. Evaluación de las propiedades y de la biocompatibilidad de los nanocomposites

by

Janire Peña-Bahamonde

Polymer-matrix nanocomposites formed by incorporation of graphene sheets in polymer matrices have attracted enormous attention in various fields of science and engineering, due to the excellent properties of graphene sheets. Specifically, graphene has been used to improve the mechanical, thermal, electrical, and barrier properties of polymers. Graphene-based polymer nanocomposites have been employed for diverse applications in electronics, aerospace, automotive manufacturing, and green energy.

Polysulfones (PSUs) are high-temperature thermoplastic polymers that exhibit great chemical inertness, enhanced oxidative resistance, thermal and hydrolytic stability, as well as high mechanical strength. Additionally, PSUs might be easily processed as a film and thus, they are good candidates for different applications, such as gas separation, hemodialysis, nano/ultra-filtration, adhesives for metal to metal bonds, membranes for fuel cells, drug delivery, or matrices for fiber reinforced composites.

Reduced graphene oxide (rGO) is of particular interest, since functional groups on its surface enhance its solubility in organic solvents and remarkably facilitate surface modification with organic molecules or polymers. The grafting of polymer brushes improves the dispersion state and the polymer/graphene interfacial adhesion with the subsequent increase in the nanocomposite properties. During the nanocomposite synthesis, both the rGO/polymer ratio and the molecular weight of the graft polymer play an important role regarding rGO dispersion. This is because the behavior of polymer brushes is strongly determined by the polymer chain conformation. The grafting density and the critical spacing between two neighboring chains determine the brush regime, i.e. mushroom, crossover, and brush-like regimes. Depending on the conformation of the

grafted polymer chains, the interactions with the polymer matrix may be improved. Another factor to be considered in order to enhance the interphase region in nanocomposite materials is the preparation method of those. One of the objectives of this thesis is improving some of these parameters to obtain better properties in the final nanomaterial, studying the interphase of the system.

The present dissertation reports, for the first time, the modification of reduced graphene oxide nanosheets with polysulfone chains through two different synthetic routes via nitrene chemistry. The PSU polymer was bonded to rGO at the end (rGO-PSU end) or randomly along the PSU chain (rGO-PSU mid). These strategies allowed to obtain polymer brushes with two different lengths on the surface. The resulting rGO-PSU synthetic products were carefully characterized by Raman, FTIR, XPS, TEM, and TGA, evidencing the successful grafting of PSU onto rGO surfaces. The long-term stability of these nanosheets was also determined in common solvents.

In addition, the biocompatibility of the nanoparticles was tested. This study involved the antimicrobial properties and cytotoxicity in human cells. The nanoparticles of modified and non-modified graphene were tested at different concentrations to determine the most toxic concentrations to both, Gram-positive (*B. subtilis*) and Gram-negative (*E. coli K12*) microorganisms. The results showed a reduction of 97% in the growth of *B. subtilis* after three hours exposure, for the polymer modified nanosheets. The results also demonstrated that rGO-PSU mid exhibited better antimicrobial properties due to its shorter polymer chains, which improves the contact of the microorganisms with the graphene surface. Furthermore, cytotoxicity in human cells was evaluated, showing no toxic effect even at the highest concentration employed in antimicrobial properties.

Unmodified and modified rGO with polysulfone brushes were included in polysulfone and epoxy resin matrices to evaluate their properties. PSU nanocomposites were prepared at four different percentages (up to 3 wt% rGO) by extrusion. The extruded material was further processed by injection molding to finally obtain specimens for evaluation of thermal, mechanical, electrical, and antimicrobial properties. The morphology and microstructure of the prepared samples were examined by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM). Rheological and dielectric spectroscopy were employed to study the dispersion state of the nanocomposites, showing that nanocomposites with rGO-PSU end nanoparticles presented better dispersion than non-modified graphene ones.

The results indicated that the extrusion-injection procedure was an efficient preparation method of the nanocomposites with good dispersion degrees of rGO in the matrix. Tensile test, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), and nanoindentation showed an important improvement in the Young modulus respect to the neat polymer. The enhancement of mechanical properties was interpreted in terms of the dispersion and interface modification of rGO. A theoretical study about the polymer brushes conformation at the interphase helped to understand the mechanical behavior. Thermal properties of the nanocomposites were also analyzed, showing a moderate increase in the thermal stability.

The antimicrobial properties of the prepared nanocomposites, with unmodified graphene, were investigated in *E. coli* K12. Biofilm formation was studied by confocal microscopy. The antimicrobial properties of rGO were preserved in the nanocomposites and a decrease in the biofilm thickness was observed for the nanocomposites with 3 wt% rGO. A biodegradation study was also performed by exposure to industrial wastewater for nine days. The mechanical properties of the nanocomposites with high rGO content were maintained and they exhibited antifouling properties. The results of this study showed that these materials may be employed in environmental field applications.

Epoxy resins are widely used in many industry fields due to their inherent excellent thermal and mechanical properties. Nevertheless, in order to increase toughness and meet high performance applications, they are modified with elastomers, thermoplastics, and all sorts of nanoparticles embedded on the epoxy network. Modification with high-performance engineering thermoplastic modifiers, such as polysulfones, helps to improve epoxy resins toughness. Thermoplastics are usually partially miscible with epoxy resin precursors at several temperatures and compositions, but as curing progress, the decrease in the entropy of mixing leads to a two-phase structure by reaction-induced phase separation (RIPS). Morphology and performance of epoxy/PSU blends has been extensively studied. Several morphologies, such as sea-island, bicontinuous or double-phase, and nodular (phase-inverted) structures have been observed.

In this work, rGO or rGO-PSU sheets, up to 1% by weight, have been incorporated to an epoxy/PSU blend containing 20 wt% PSU by weight. The resulting epoxy nanocomposites were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), DMTA, and rheology. The morphology and microstructure of the prepared samples were examined by SEM. Phase-inverted morphologies (PSU as continuous phase) have been

observed. Nanocomposites showed interesting morphology changes in the presence of rGO-PSU end, which may be due to rGO nanosheets were preferently embedded and dispersed in PSU channels. The interest in this morphology lies in the possibility of achieving the phenomena known as double threshold, introducing channels where graphene sheets are preferably located. Nanocomposites with PSU and rGO-PSU end nanoparticles showed also an improvement in the mechanical and thermal properties.

In summary, nitrene chemistry was successfully applied to graft PSU onto rGO sheets. The synthetic strategy presented in this work demonstrates that modified graphene nanosheets can be easily obtained in high yields. The resulting nanomaterials have suitable dispersability and processability in organic solvents; and present improved antimicrobial behavior and lower cytotoxicity compared to non-modified rGO.

PSU matrix nanocomposites show an improvement in mechanical, thermal, antimicrobial, and degradability properties, and epoxy/PSU polymer blends modified with rGO exhibit noticeable morphology and mechanical changes.

RESUMEN

Modificación de grafeno con cadenas de polisulfona e incorporación a matrices poliméricas. Evaluación de las propiedades y de la biocompatibilidad de los nanocomposites

Por

Janire Peña Bahamonde

La presente tesis trata del estudio y diseño de nanocomposites de grafeno empleando como matrices poliméricas polisulfona y una mezcla de polímeros de polisulfona y resina epoxi.

En el diseño de estos nanocomposites juega un papel muy importante la interfase del nanomaterial; ya que una buena interacción entre la nanopartícula y la matriz en la región interfacial podría mejorar la estabilidad y dispersabilidad de los nanorrefuerzos. Para aumentar la compatibilidad con la matriz, se optó por modificar la superficie de grafeno con cadenas de polifulfona. La modificación superficial del nanorrefuerzo se realizó mediante el método que se conoce como *nitrene chemistry* empleando dos estrategias sintéticas diferentes; permitiendo obtener cadenas de polímero ancladas con diferente peso molecular (diferente longitud).

La polisulfona es un polímero empleado generalmente en aplicaciones biomédicas y medioambientales, por lo que además, se estudió la biocompatibilidad de los nanomateriales de rGO con cadenas de polisulfona. Para que un material sea biocompatible debe cumplir dos requisitos, por un lado que presente propiedades antibacterianas, y además, que no presente citotoxicidad. El estudio realizado de la biocompatibilidad de nuestro nanomaterial muestra que este puede ser potencialmente empleado en aplicaciones que requieran contacto directo con el ser humano, ofreciendo además propiedades antibacterianas.

La preparación de los nanocomposites de polisulfona tuvo lugar mediante la técnica de extrusión-inyección. Se prepararon nanocomposites con diferente carga de nanomaterial, 0.1, 0.5, 1.0 y 3 % en peso de rGO y grafeno modificado con polisulfona. La dispersión del nanorrefuerzo presenta una notable importancia en las propiedades del

nanocomposite, por lo que previo al estudio de sus propiedades se analizó mediante reología, espectroscopía dieléctrica y técnicas microscópicas su dispersión en la matriz polimérica. De los resultados obtenidos, todas las técnicas empleadas para el estudio de la dispersión concluyen que la modificación superficial con cadenas de polisulfona de mayor peso molecular ayuda a mejorar la dispersabilidad.

Se estudiaron las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los nanocompositos, y además, se realizaron estudios de biodegradabilidad. Los resultados muestran que al aumentar la carga de nanorrefuerzo, mejoran significativamente sus propiedades térmicas y mecánicas, obteniéndose mejoras en los nanocompositos modificados con cadenas largas de polisulfona. El estudio conformacional de las cadenas, concluye que las cadenas de mayor peso molecular se encuentran preferentemente en conformación semidiluida y además, se encuentran a una distancia lo suficientemente alejadas unas de otras para que las cadenas de polisulfona de la matriz interpenetren en las cadenas de polisulfona ancladas a la superficie del rGO. Esta interpenetración ayuda a mejorar y fortalecer la región interfacial, observándose en la mejora de las propiedades. Los estudios de biodegradabilidad muestran que este nanomaterial, a altos contenidos de rGO, es altamente resistente a periodos largos de exposición en contacto con aguas residuales industriales, debido a que sus propiedades iniciales se mantienen y además, es capaz de inhibir la formación de biofilms.

Los nanorrefuerzos sintetizados fueron también embebidos en una mezcla de polímeros epoxi polisulfona, con el fin de obtener una morfología de fases invertidas. Se pretendía obtener esta morfología para introducir las láminas de grafeno preferentemente en los canales que forma la fase co-continua, para dar lugar a lo que se conoce como fenómeno de doble percolación. Los resultados del análisis de las propiedades estudiadas de estos nanocompositos muestran cómo el nanorrefuerzo modificado con cadenas de polisulfona ayuda a obtener la morfología deseada, obteniendo resultados satisfactorios en las propiedades mecánicas y térmicas estudiadas.

Agradecimientos

No ha sido fácil llegar hasta aquí, pero finalmente me hallo escribiendo estas líneas, ¡ésta etapa de mi vida llegó a su fin!. Reflexionando y recordando los últimos años desde que me embaqué en esta aventura, han sido muchos los obstáculos a los que me he enfrentado, desde el inicio para comenzar una tesis doctoral, como durante su transcurso, por ello quiero agradecer a todas las personas que han participado, de forma directa o indirecta, en distinto grado e implicación, mostrándome todo su apoyo y comprensión, ya que sin vuestra ayuda nunca habría podido finalizarla.

En primer lugar quisiera mencionar a quienes me han rodeado de forma profesional y académicamente, tanto en el departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, como a las personas que me han ayudado a embaucarme en este camino de la Universidad de Alcalá, CSIC y de la Universidad Complutense de Madrid, centros en los que he tenido el placer de formarme. Algunos de vosotros ahora formáis parte de mi vida a nivel personal.

Mis directores de tesis, pacientes, perseverantes, por su apoyo y confianza depositada en mí durante estos 4 años, habéis sido la clave del éxito para finalizar esta tesis doctoral.

A mis compañeros del departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, del grupo de Investigación de Polímeros y Composites, de despacho, a los que ya no estáis y a los que aún siguen, a los que me habéis acompañado durante estos años, gracias por la ayuda prestada, discusiones científicas, apoyos personales, buenos y malos momentos, sin todo esto, el camino hubiera sido arduo.

Durante estos cuatro años he tenido el placer de conocer a mucha gente, en diferentes centros de investigación e instituciones, dándome acceso a sus equipos e instalaciones para completar y finalizar esta tesis doctoral. Quiero agradecer a la empresa Euroortodoncia S.A., Instituto Imdea Materiales, Rensselaer Polytechnic Institute y a la Universidad de Houston, así como a todas las personas que he conocido en estos centros, por la ayuda brindada. Muchos de vosotros además de haber sido compañeros y supervisores, habéis pasado a otro plano de implicación personal, siendo grandes amigos.

Amigos, los viejos y los nuevos, compañeros de colegio, de instituto y de universidad, a los que seguíis formando parte de mi vida, los que lleváis muchos años a mi lado y los que estáis empezando a formar parte de ella, he aprendido mucho de todos y cada uno de vosotros. La verdad que tengo mucha suerte por rodearme de gente tan maravillosa, y espero que siga así por mucho tiempo.

Todo esto nunca hubiera sido posible sin el amparo incondicional de mi familia, esto es también vuestro premio. Han sido muchos los acontecimientos vividos en los últimos años, buenos y malos momentos, pero los más importantes sin duda, las incorporaciones que nos han traído la alegría y hacer que amemos de forma incondicional. Me habéis enseñado a ser perseverante, paciente, realista, a luchar por conseguir mis sueños, brindándome la mejor educación que pudisteis. Soy el resultado de lo que me habéis enseñado.

Gracias por todo. Aquí os muestro en detalle a lo que me he estado dedicando estos últimos años....espero que lo disfrutéis.

ÍNDICE

1. Introducción y Objetivos

1.1 Nanocomposites: consideraciones generales	1
1.2. Grafeno	2
1.2.1 Óxido de grafeno	3
1.2.2. Óxido de grafeno reducido	4
1.2.3. Modificación de la estructura química superficial del grafeno.....	5
1.3 Modificación superficial de nanorrefuerzos con polímeros	6
1.4. Preparación de nanocomposites.....	8
1.5. Estado de dispersión	10
1.6. Nanocomposites de polímeros termoplásticos	12
1.7. Nanocomposites de polímeros termoestables	13
1.8. Propiedades de los nanocomposites	14
1.8.1. Propiedades mecánicas	14
1.8.2. Propiedades eléctricas	16
1.8.3. Propiedades térmicas.....	18
1.8.4. Propiedades antibacterianas	19
1.8. Antecedentes de nanocomposites basados en PSU.....	23
1.10. Objetivos.....	25

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales.....	42
2.1.1. Polímeros	42
2.1.1.1. Polisulfona.....	42
2.1.1.2. Resina epoxi	43
2.1.2. Nanorrefuerzo	43
2.1.3. Disolventes y otros reactivos.....	44
2.2. Métodos e instrumentación	45
2.2.1. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	45
2.2.2. Termogravimetría (TGA).....	46
2.2.3. Espectroscopía Raman	46
2.2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	47
2.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	48
2.2.6. Difracción de rayos X (DRX)	59
2.2.7. Resonancia magnética nuclear (RMN)	50

2.2.8. Espectroscopía de absorción ultravioleta visible (UV-VIS)	50
2.2.9 Técnicas de análisis morfológico	51
2.2.9.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	51
2.2.9.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	52
2.2.9.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	52
2.2.9.4. Microscopía Confocal.....	53
2.2.10. Medidas de adsorción/desorción de nitrógeno (BET)	53
2.2.11. Comportamiento reológico de nanocomposites	54
2.2.12. Espectroscopía dieléctrica	54
2.2.13. Técnicas de estudio del comportamiento mecánico de los materiales	55
2.2.13.1. Ensayo de tracción.....	55
2.2.13.2. Análisis térmico mecanodinámico (DMTA).....	55
2.2.13.3. Ensayos de nanoindentación.....	56
2.2.14. Método de preparación de nanocomposites.....	57
2.2.14.1. Mezclado por microextrusión	58
2.2.14.2. Moldeo por micro-inyección.....	59
2.2.14.3. Prensa de platos calientes (Termoconformado)	59
2.2.15. Metodología empleada en los ensayos de biocompatibilidad.	60
2.2.15.1. Preparación de los medios de cultivo	60
2.2.15.2. Toxicidad de los nanomateriales	61
2.2.15.3. Producción de especies reactivas de oxígeno (ROS)	62
2.2.15.4. Estudio de la toxicidad en células humanas.	63
2.2.15.5. Estudio de la toxicidad de los nanocomposites de polisulfona	64
2.2.15.6. Estudio de la degradabilidad y toxicidad en aguas residuales industriales	64

3. Síntesis y caracterización de los nanomateriales

3.1. Obtención del óxido de grafeno reducido (rGO)	68
3.1.1. Síntesis y reducción del óxido de grafeno	68
3.1.2. Caracterización del GO y rGO	69
3.1.2.1. Difracción de Rayos X.....	69
3.1.2.2. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	70
3.1.2.3. Termogravimetría (TGA).....	71
3.1.2.4. Espectroscopía raman.....	72
3.1.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	74
3.1.2.6. Morfología.....	75
3.2. Funcionalización vía isocyanatos	77

3.2.1. Síntesis de GO-MDI.....	77
3.2.2. Injerto de la PSU a la superficie del GO	78
3.2.3. Caracterización de GO-PSU	79
3.2.3.1. Espectroscopía infraroja	79
3.2.3.2. Termogravimetría	80
3.2.3.3. Espectroscopía Raman.....	81
3.3. Reacción vía <i>Nitrene Chemistry</i>	82
3.3.1. Funcionalización de la Polisulfona	83
3.3.1.1. Funcionalización por el extremo (PSU end)	84
3.3.1.2. Funcionalización en posiciones intermedias de la cadena (PSU mid)	85
3.3.1.2.1. Elección de las condiciones de reacción mediante RMN	86
3.3.1.2.2. Caracterización de las polisulfonas modificada mediante FT-IR	88
3.3.2. Modificación superficial del óxido de grafeno reducido.....	89
3.3.2.1. Síntesis del rGO modificado con polisulfona.....	89
3.3.2.2 Caracterización del rGO modificado con polisulfona.....	91
3.3.2.2.1. Espectroscopía infraroja (ATR-IR)	91
3.3.2.2.2. Termogravimetría (TGA)	92
3.3.2.2.3. Espectroscopía raman	95
3.3.2.2.4. Espectroscopía XPS.....	96
3.3.2.2.5. Análisis de la superficie específica (BET)	99
3.3.2.2.6. Microscopía electrónica de transmisión.....	99
3.4. Modificación de las propiedades que dependen de la estructura superficial	100
3.4.1. Estabilidad en suspensión del rGO modificado	100
3.4.2. Modificación de la capacidad de adsorción del rGO modificado	102
3.4.3. Propiedades biológicas de las nanopartículas de grafeno modificadas con polisulfona	104
4. Nanocomposites de matriz polisulfona	
4.1. Preparación de los nanocomposites	118
4.1.1. Optimización de las condiciones de extrusión	118
4.1.2. Moldeo por inyección de nanocomposites	119
4.2. Estado de dispersión	121
4.2.1. Análisis del estado de dispersión por técnicas microscópicas	121
4.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido.....	121
4.2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión.....	123
4.2.2. Comportamiento reológico	124

4.2.3. Espectroscopía dieléctrica	128
4.3. Estudio de la estabilidad térmica y la T_g de los nanocomposites	131
4.4. Estudio de las propiedades mecánicas	137
4.4.1. Evaluación del comportamiento mecánico	137
4.5. Análisis de la conformación de las cadenas injertadas	152
4.6. Propiedades antibacterianas de los nanocomposites de polisulfona	156
4.7. Biodegradabilidad de los nanocomposites de polisulfona	157
5. Nanocomposites de matriz epoxi/PSU	
5.1. Preparación de los mezclas epoxi/PSU/rGO	172
5.2. Estudio de las condiciones de curado	173
5.3. Estudio morfológico.....	174
5.4. Estudio del punto de gel	177
5.5. Estudio de las propiedades térmicas y mecánicas	181
6. Conclusiones	
6.1. Conclusiones	190

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

GO	Óxido de grafeno
rGO	Óxido de grafeno reducido
CNTs	Nanotubos de carbono
PSU	Polisulfona
DGEBA	Diepóxido de diglicidil éter del bisfenol A
DDS	4-aminofenolsulfona
MDI	4,4'-Metilenbis(fenil isocianato)
NMP	N-metilpirrolidona
DMF	N,N dimetilformamida
TGA	Termogravimetría
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
T _g	Temperatura de transición vítrea
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
AFM	Microscopía de fuerza atómica
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
UV-VIS	Espectroscopía ultravioleta-visible
ATR	Reflexión total atenuada
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X.
RMN	Resonancia magnética nuclear
DMTA	Análisis térmico mecanodinámico
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdida
E'	Módulo de elasticidad
E''	Módulo de pérdida
ε'	Componente real de la permitividad
ε''	Componente imaginaria de la permitividad
TBS	Tryptic soy broth
TSA	Tryptic soy agar
PBS	Phosphate saline buffer
CFU	Unidades formadoras de colonias
<i>E. Coli</i>	Echericha Coli
<i>B. Subtilus</i>	Bacillus Subtillus
OD	Densidad óptica
GSH	Glutathiona
ROS	Producción de especies reactivas de oxígeno

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Representación de la estructura química del óxido de grafeno.
- Figura 1.2.** Representación esquemática del óxido de grafeno reducido
- Figura 1.3.** Representación esquemática de las estrategias de modificación superficial de nanopartículas.
- Figura 1.4.** Mecanismo de adición de una azida a la superficie del rGO.
- Figura 1.5.** Esquema representativo de los tres estados posibles en los que se encuentran el grafeno en una matriz polimérica.
- Figura 1.6.** Representación esquemática de la conformación de polímeros anclados a superficies planas.
- Figura 1.7.** Posibles estructuras morfológicas. I) Estructura en islas, II) estructura bicontinua, y III) estructura nodular.
- Figura 1.8.** Representación de la percolación de nanorreforzos en una matriz.
- Figura 2.1.** Estructura química de polisulfona bisfenol-A (PSU).
- Figura 2.2.** Estructura química de a) resina epoxi y, b) endurecedor (DDS).
- Figura 2.3.** Condiciones experimentales de la prensa de platos calientes (termoconformado).
- Figura 3.1.** Difracción Rayos X de grafito, GO y rGO.
- Figura 3.2.** FT-IR del a) óxido de grafeno (GO) y b) óxido de grafeno reducido (rGO).
- Figura 3.3.** Termograma del GO y rGO.
- Figura 3.4.** Espectro raman de grafito, GO y rGO.
- Figura 3.5.** Espectros XPS, a) GO y b) rGO.
- Figura 3.6.** Microscopía del rGO obtenida mediante a) SEM y b) TEM.
- Figura 3.7.** Microscopía de fuerza atómica de las láminas de rGO.
- Figura 3.8.** Esquema de reacción del anclaje del MDI a la superficie del GO.
- Figura 3.9.** Reacción de anclaje de la PSU a la superficie del GO.
- Figura 3.10.** FT-IR de los productos de síntesis de la reacción vía isocianatos.
- Figura 3.11.** Termograma de los reactivos de partida y los productos de síntesis.
- Figura 3.12.** Espectroscopía raman del GO y de los productos de síntesis (GO-MDI y GO-PSU).
- Figura 3.13.** Esquema general de síntesis de la funcionalización de la polisulfona en el extremo de la cadena (PSUend).
- Figura 3.14.** Esquema general de síntesis de la funcionalización de la polisulfona en posiciones intermedias de la cadena (PSU mid).
- Figura 3.15.** Esquema $^1\text{H-RMN}$ en DCCl_3 de la PSU modificada a diferentes condiciones de reacción. Las flechas indican las señales correspondientes a los protones para el análisis cuantitativo.
- Figura 3.16.** Espectros de FT-IR de PSU, PSU end y PSU mid.
- Figura 3.17.** Esquema general de modificación de las láminas de rGO con cadenas de PSU funcionalizadas por el extremo, para dar lugar al producto de síntesis rGO-PSU end.
- Figura 3.18.** Esquema general de modificación de las láminas de rGO con cadenas de PSU funcionalizada en posiciones intermedias, para dar lugar al producto de síntesis rGO-PSU mid.
- Figura 3.19.** Espectros de ATR-IR del rGO y de las muestras de grafeno modificado con PSU en el extremo de la cadena (rGO-PSU end) y en posiciones intermedias (rGO-PSU mid).
- Figura 3.20.** Termogramas de a) PSU, b) rGO, c) rGO-PSU mid y d) rGO-PSU end.
- Figura 3.21.** Curvas de termogravimetría diferencial de PSU, rGO, rGO-PSU mid y rGO-PSU end.

Figura 3.22. Espectros raman de: a) PSU, b) grafito, c) GO, d) rGO, e) rGO-PSUmid y f) rGO-PSUend.

Figura 3.23. Espectros de XPS del C 1s de a) rGO-PSU mid y b) rGO-PSUend.

Figura 3.24. Espectros de XPS del N 1s del rGO, rGO-PSUmid y rGO-PSUend.

Figura 3.25. Espectros de XPS del S 2p rGO-PSU mid y rGO-PSU end.

Figura 3.26. Imágenes de TEM de a) rGO-PSU mid y b) rGO-PSUend.

Figura 3.27. Imágenes de dispersiones de a) rGO-PSUmid y b) rGO-PSUend en agua y en NMP.

Figura 3.28. Capacidad de adsorción de azul de metileno por unidad de masa de grafeno para rGO y rGO-PSU end a diferentes concentraciones de rGO.

Figura 3.29. Método de recuento en placa de a) *E. coli* K12 y b) *B. subtilis* después de 3 h de incubación con los nanomateriales a diferentes concentraciones. Los controles únicamente presentan la bacteria sin el nanomaterial.

Figura 3.30. Resultados de las medidas por densidad óptica de a) *E. coli* K12 y b) *B. subtilis* después de 3 horas de incubación de los distintos nanomateriales a diferentes concentraciones Control (■), 10 ppm (●), 50 ppm (▲), 100 ppm (▼), 200 ppm (◆), 500 ppm (◀).

Figura 3.31. Actividad de las especies reactivas de oxígeno de los nanomateriales a 500 ppm. Los resultados se expresan en pérdida de glutatona (GSH). * No hay pérdida de GSH.

Figura 3.32. Imágenes de SEM de a) control de *B. subtilis*, b) *B. subtilis* expuesta a 500 ppm de PSU, c) *B. subtilis* expuesta a 500 ppm de rGO-PSU end y d) *B. subtilis* expuesta a 500 ppm de rGO-PSU mid.

Figura 3.33. Imágenes de SEM de a) control de *E. coli* K12, b) *E. coli* K12 expuesta a 500 ppm de PSU, c) *E. coli* K12 expuesta a 500 ppm de rGO-PSU end y d) *E. coli* K12 expuesta a 500 ppm rGO-PSU mid.

Figura 3.34. Porcentaje de células hTCEpi vivas después de la exposición con las nanopartículas durante 24 h a 500 ppm. BAC corresponde a las células tratadas con cloruro de benzalconio al 0.02% como control positivo, y como control negativo las células no tratadas.

Figura 4.1: Ensayos reológicos en continuo para las mezclas de nanocomposites.

Figura 4.2. Imágenes de SEM a) polisulfona pura, b) PrG(3), c) PrGmid y d) PrGend(3).

Figura 4.3. Imágenes de TEM a) PrG(3), b) y c) PrGend(3) y d) PrGmid(3).

Figura 4.4. Representación de G' en función de la frecuencia (rad/s) para, a) PrGmid y b) PrGend.

Figura 4.5. Comparación de G' en función de la frecuencia para los nanocomposites a su máxima concentración de rGO.

Figura 4.6. Variación de la viscosidad compleja con la frecuencia para los nanocomposites para diferentes contenidos de rGO, a) PrG y b) PrGend.

Figura 4.7. Representación de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para a) PrG, b) PrGmid, c) PrGend, d) representación de la constante dieléctrica para todos los nanocomposites al 3% de carga y e) representación de la parte imaginaria de la constante dieléctrica para todos los nanocomposites al 3% de carga.

Figura 4.8. Termogravimetrías para los nanocomposites a) PrG y b) PrGend.

Figura 4.9. Variación en la T_g de los nanocomposites con respecto a la T_g de la PSU. Los símbolos cerrados se refieren a los datos obtenidos por DMTA, y los símbolos abiertos a datos obtenidos por DSC.

Figura 4.10. Curva tensión-deformación para los nanocomposites preparados con rGO sin modificar.

Figura 4.11. Curva tensión-deformación para los nanocomposites preparados con rGO modificado con PSU (PrGend).

Figura 4.12. Ensayo de DMTA para los nanocomposites preparados con rGO sin modificar.

Figura 4.13. Ensayo de DMTA para los nanocomposites preparados con rGO modificado con PSU (PrGend).

Figura 4.14. Variación del módulo de Young en función del %rGO para todos los nanocomposites a partir del ensayo de tracción.

Figura 4.15. Variación de la elongación a rotura ($\sigma/\sigma_{\text{PSU}}$) y la resistencia a la tracción ($\varepsilon/\varepsilon_{\text{PSU}}$) para los nanocomposites estudiados.

Figura 4.16. Representación Teórica vs. Experimental del módulo.

Figura 4.17. Curvas de nanoindentación de carga y descarga de los nanocomposites a) PrG y, b)PrGend.

Figura 4.18. Representación de la dureza y el módulo reducido para los nanocomposites, con grafeno modificado (PrGend) y sin modificar (PrG), medidos por nanoindentación.

Figura 4.19. Resultados de las medidas de ángulo de contacto (símbolos abiertos) y de la formación del biofilm (símbolos cerrados) en función del % de rGO en el nanocomposite. Los ángulos de contacto se muestran antes y después de la exposición al agua residual.

Figura 4.20. Imágenes de microscopía confocal de los nanocomposites PrG después de 9 días de tratamiento con aguas residuales.

Figura 4.21. ATR-IR de los nanocomposites, a) antes del tratamiento y b) después de 9 días en contacto con aguas residuales.

Figura 4.22. Variación del módulo de Young para los nanocomposites antes y después de su exposición con aguas residuales.

Figura 5.1. Imágenes de superficies de fractura de: a) Epoxi, b) E/rGO, c) E/PSU, d) E/rGOMod, e) E/rGO/PSU y f) E/PSU/rGOMod.

Figura 5.2. Representación de la viscosidad compleja a 1 Hz, en función del tiempo durante el curado.

Figura 5.3. Representación de la determinación del punto de gel mediante reología a tres frecuencias.

Figura 5.4. Variación del módulo elástico obtenido por DMTA para cada una de las muestras.

Figura 5.5. Representación de la $\tan \delta$ en función de la temperatura para cada uno de los sistemas.

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.1.** Resumen de propiedades mecánicas de nanocomposites de grafeno
- Tabla 1.2.** Resumen de las propiedades eléctricas para algunos nanocomposites de grafeno.
- Tabla 1.3.** Resumen de las propiedades térmicas de nanocomposites de grafeno.
- Tabla 1.4.** Estudio comparativo de las propiedades antibacterianas de los nanocomposites de rGO.
- Tabla 1.5.** Comparativa de diferentes trabajos empleando PSU como matriz en la preparación de nanocomposites.
- Tabla 2.1.** Condiciones de procesado en el proceso de micro-inyección.
- Tabla 3.1.** Desplazamientos de la frecuencia de raman y su relación de intensidad.
- Tabla 3.2.** Relación de intensidades correspondientes a las bandas D y G.
- Tabla 3.3.** Grado de clorometilación (CD) y grado de azidación (AD) para la polisulfona modificada en posiciones intermedias de la cadena (PSU mid) a diferentes condiciones de reacción.
- Tabla 3.4.** Datos obtenidos de las curvas de TGA para el rGO y el rGO modificado.
- Tabla 3.5.** Valores de área superficial de los nanomateriales sintetizados
- Tabla 4.1.** Código de las muestras de los nanocomposites de polisulfona
- Tabla 4.2.** Temperatura a la cual se ha degradado un 5% del nanocomposite en atmósfera de nitrógeno (TGA), y temperaturas de transición vítrea obtenidas por DSC y DMTA.
- Tabla 4.3.** Resumen de los parámetros derivados de los ensayos mecánicos de los nanocomposites estudiados.
- Tabla 4.4.** Resumen de las propiedades determinadas por nanoindentación.
- Tabla 4.5.** Propiedades antibacterianas de los nanocomposites de polisulfona reforzados con rGO.
- Tabla 4.6.** Medidas de ángulo de contacto antes y después de exposición a aguas residuales.
- Tabla 4.7.** Propiedades antibacterianas de los nanocomposites de polisulfona después de 9 días de tratamiento con aguas residuales.
- Tabla 5.1.** Resumen del código y composición de las muestras epoxi/PSU/rGO preparadas.
- Tabla 5.2.** Conversiones alcanzadas según el tiempo de curado a 130 °C para los diferentes sistemas.
- Tabla 5.3.** Resumen de las propiedades de los sistemas epoxi/PSU/rGO.

Capítulo 1

-Introducción y objetivos-

1.1. Nanocomposites: consideraciones generales

En la actualidad, en Ciencia e Ingeniería de Materiales resulta de gran relevancia el desarrollo de materiales con propiedades específicas, permitiendo diseñar nuevos materiales para aplicaciones concretas. Entre las diferentes familias de materiales, los polímeros presentan una amplia gama de aplicaciones en las que pueden usarse debido a su facilidad de producción, ligereza y ductilidad.¹ Las propiedades del material polimérico están definidas en gran parte por su naturaleza físico-química; sin embargo, su comportamiento mecánico es muy inferior al de los metales, siendo un factor limitante para su uso en determinadas aplicaciones donde se requieren materiales con un módulo de elasticidad y resistencia mecánica elevados. Los materiales poliméricos por lo general suelen ser también materiales aislantes que actúan como dieléctricos en múltiples aplicaciones.² Teniendo esto en cuenta, un enfoque efectivo para mejorar las propiedades mecánicas ó eléctricas de los polímeros consiste en preparar materiales compuestos, incorporando un segundo componente.³ Los materiales compuestos, también denominados composites, permiten generar sinergias entre sus componentes individuales con el objeto de mejorar las propiedades del material. Los composites se emplean en numerosas aplicaciones en la industria de la automoción, aeronáutica y aplicaciones microelectrónicas o biomédicas.⁴⁻⁶

El diseño de composites requiere un buen control de la estructura, geometría y tamaño para mejorar las propiedades del material final. Una tendencia actual para mejorar las propiedades de los materiales compuestos es la reducción de las dimensiones en la escala del refuerzo, para obtener relaciones superficie/volumen mucho mayores. Cuando el refuerzo presenta al menos una de sus dimensiones con menos de 100 nm, denominamos a estos materiales nanocomposites. Entre las nanopartículas que se emplean hay óxidos cerámicos y metálicos, metales o materiales carbonosos como el grafeno o los nanotubos de carbono. En los últimos años, los nanocomposites de materiales carbonosos con diferentes polímeros han destacado por su creciente interés académico e industrial, debido a la posibilidad que ofrecen en el diseño de materiales con potenciales aplicaciones en diversos campos como la ciencia de materiales, la nanotecnología y la biología.⁷⁻¹⁰

Los nanocomposites se caracterizan por tener una elevada relación superficie/volumen, de forma que una pequeña cantidad de nanorrefuerzo afecta de forma

importante a las propiedades del material a escala macroscópica. En los nanocomposites, la región que rodea la nanopartícula, denominada interfase, juega un papel muy importante, ya que las propiedades de esa región pueden ser completamente diferentes a las propiedades del material en bloque. Principalmente, esto sucede debido a que el movimiento de las cadenas de polímero en la región interfacial se ve dificultado o por el contrario favorecido, en función de las interacciones que se creen, produciendo un impacto significativo en la respuesta de la matriz polimérica. En la región interfacial las propiedades del material van a estar controladas por mecanismos de transferencia de carga entre la matriz y el nanorrefuerzo introducido.¹¹ En materiales que emplean nanorefuerzos con elevadas relaciones de aspecto, el umbral de percolación al que se observa un efecto significativo en las propiedades (conductividad térmica o eléctrica, viscosidad, etc) puede llegar a ser muy bajo.

1.2. Grafeno

En 1962, Bohem y colaboradores¹² describieron la estructura de una única lámina de átomos de carbono, a la cual denominaron grafeno. Desde su descubrimiento por Geim y Noveslov, investigadores los cuales recibieron el premio Nobel de física en 2010,¹³ el número de publicaciones se ha incrementado de forma exponencial, así como el número de investigadores que trabajan con este nuevo material. El grafeno es uno de los aleótopos de carbono junto con los nanotubos de carbono, fullerenos y diamante, formado por carbono elemental, con estructura plana bidimensional y que se caracteriza por unas excelentes propiedades que incluyen desde su alta conductividad eléctrica y térmica a destacadas propiedades mecánicas. Este nuevo material se emplea en diversas aplicaciones como sensores, electrodos, células solares, dispositivos energéticos, nanorrefuerzos en nanocomposites y biomedicina.^{8,14-18}

La estructura del grafeno se basa en la hibridación sp^2 de los átomos de carbono. En esta situación, los átomos se unen formando hexágonos mediante tres enlaces, siendo la distancia de enlace C-C de 0.14 nm. El orbital p libre, perpendicular a los sp^2 , interacciona con otro orbital p mediante enlaces tipo π que pueden ser aislados o conjugados, como en los alquenos, o deslocalizados como en los aromáticos, aportando en este caso propiedades metálicas al carbono. Las láminas de grafeno se forman como una extensión en un mismo plano de estas unidades. El apilamiento ordenado de las láminas mediante un enlace débil da lugar a la estructura grafitica, que puede ser

hexagonal o romboédrica, siendo la primera la más frecuente, con una distancia interlaminar de 0.335 nm. Cuando las láminas de grafeno se apilan de manera desordenada se forman estructuras turbostráticas como el caso del carbón activado. En realidad esta estructura bidimensional presenta defectos en forma de pentágonos, heptágonos, etc., alrededor de los cuales se encuentran fuertemente localizados los enlaces dobles, provocando la curvatura de las láminas y, por tanto, la variación de las propiedades eléctricas y de su reactividad.^{19,20,21}

La síntesis del grafeno incluye varios procesos, y entre ellos se pueden distinguir la deposición química en fase de vapor (CVD), la oxidación química (para la obtención del óxido de grafeno), la exfoliación líquida, la exfoliación mecánica y el tratamiento pirolítico del grafito.^{14,22} Actualmente, las técnicas de síntesis no producen muy altos rendimientos; siendo la oxidación química del grafito una de las que mayor rendimiento genera.

La primera síntesis química del grafeno fue descrita en 1859 por Brodie y col.²³ y los métodos de obtención del grafeno que se emplean actualmente se basan en alguno de los siguientes: Brodie, Staudenmaier o Hummers y Offeman.²⁴⁻²⁶ Todos estos métodos consisten en la oxidación de los dobles enlaces de las láminas grafiticas con ácidos y oxidantes fuertes que rompan los enlaces C=C sp^2 de la estructura, produciendo su oxidación y dando lugar a la formación de grupos hidroxilo, epóxido, carboxilo, entre otros. La superficie oxidada del grafito origina una estructura con mayor distancia interplanar que el grafito original, en un porcentaje que dependerá del grado de oxidación. Se han publicado numerosos trabajos que estudian el grado de oxidación del grafito, así como la cantidad de determinados grupos funcionales, para mejorar su funcionalización química con otras moléculas orgánicas.²⁵ Una vez oxidado el grafito se obtiene el denominado óxido de grafeno (GO), sobre el cual en numeras ocasiones es necesario realizar un proceso de reducción para reconstruir la red aromática de los carbonos sp^2 , y así mejorar sus propiedades. El proceso de reducción también se puede llevado a cabo mediante agentes químicos o tratamientos térmicos.²⁰

1.2.1 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno es un material derivado del grafito, con un alto contenido en oxígeno y de estructura laminar, lo que permite la intercalación por expansión a lo largo de su eje c. No se conoce exactamente su composición química, aunque existe cierto consenso en

cuanto a la estructura y tipo de grupos oxigenados que contiene (Figura 1.1.). La oxidación incorpora grupos epoxi e hidroxilo en el espacio interlaminar, cuya presencia produce una distorsión de las láminas a modo de plegamiento responsable del aumento de la distancia interlaminar. En menor proporción se generan grupos carboxilo y carbonilo en los bordes de la estructura. La deformación de la estructura gráfica induce una pérdida de ordenamiento en el apilamiento de láminas respecto del grafito original. La gran cantidad de grupos oxigenados le confieren un elevado carácter hidrófilo, lo que permite la incorporación de moléculas orgánicas en el espaciado interlaminar por intercambio iónico y/o enlace covalente.^{25,27-29}

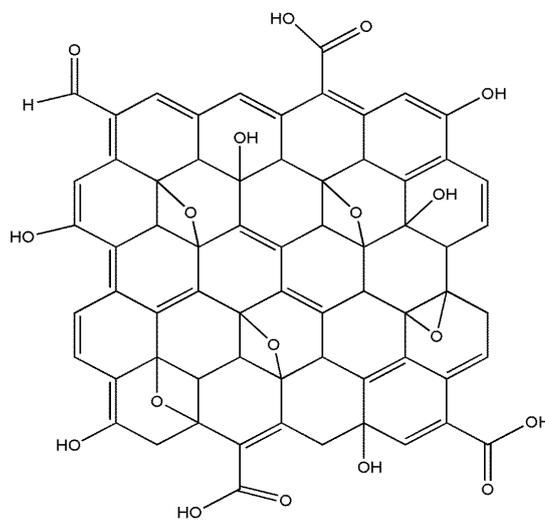


Figura 1.1. Representación de la estructura química del óxido de grafeno

1.2.2 Óxido de grafeno reducido

El óxido de grafeno reducido (rGO) se produce mediante la reducción, térmica o química, del óxido de grafeno. Generalmente este proceso se lleva a cabo para la reconstrucción de la estructura conjugada de los anillos de carbono en las láminas del GO. La Figura 1.2. muestra la estructura del rGO, donde se observa cómo la mayor parte de las funciones oxigenadas desaparecen durante el proceso de reducción. La reconstrucción de dicha red conduce a una mejora de las propiedades tanto mecánicas como eléctricas del GO, aunque presenta también ciertas limitaciones, como son la baja dispersabilidad del rGO en medios acuosos y su tendencia a formar agregados.³⁰⁻³²

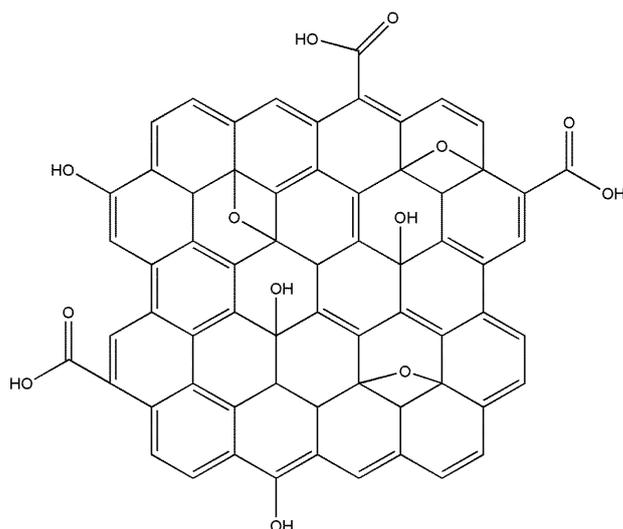


Figura 1.2. Representación esquemática del óxido de grafeno reducido

1.2.3. Modificación de la estructura química superficial del grafeno

Las láminas de grafeno son hidrófobas, tienen baja polaridad y son ricas en densidad electrónica π , lo que permite emplear una extensa diversidad de métodos para la inmovilización de especies moleculares tanto por enlace no covalente como covalente. Dentro de las interacciones no covalentes, se engloban las interacciones de tipo π - π , van der Waals e interacciones electrostáticas las cuales se han empleado en la funcionalización de carbón activado, grafito y nanotubos de carbono (CNTs). En la modificación mediante interacciones covalentes, es necesaria la presencia de especies altamente reactivas, ya que la reactividad en el centro de las láminas es muy inferior a la de los bordes.^{20,33-35}

La modificación de superficies de carbón grafitico para inmovilizar diferentes especies moleculares se puede realizar tanto en los planos basales como en los bordes de las láminas de grafeno, donde su reactividad dependerá del grado de ordenamiento y del número de defectos. Las imperfecciones y los defectos que se localizan en los bordes son los puntos más reactivos de la superficie y donde se pueden encontrar otros elementos quimisorbidos como el oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre cuya concentración dependerá del tipo de grafito y del pretratamiento realizado. Generalmente, es necesario aumentar la reactividad sobre la superficie de las láminas de grafeno antes de la modificación con moléculas orgánicas.

De todos ellos el elemento más abundante y que mayor importancia tiene en la química superficial del carbono es el oxígeno, y los tratamientos para aumentar y cambiar

su concentración son los más habituales para modificar su superficie. La creación de grupos funcionales oxigenados en el nanorrefuerzo, aumenta su dispersión en los disolventes de reacción y su reactividad para una posterior funcionalización. La oxidación de la superficie del carbono se puede llevar a cabo en fase líquida o gaseosa. La oxidación en fase líquida ofrece mayor concentración mientras que la oxidación con aire es considerada como una oxidación más suave y generalmente aporta una mayor concentración de carbonilos y fenoles. La oxidación en fase gaseosa se lleva a cabo generalmente a temperaturas entre 473 y 623 K empleando un flujo continuo del agente oxidante siendo habitual la utilización de N_2 y aire. Un tipo especial de oxidación en fase gaseosa es el tratamiento por plasma en el que se emplea habitualmente oxígeno o aire. En fase líquida se emplean habitualmente agentes oxidantes y variando la concentración y oxidante empleado se obtienen distintos resultados. Así, cuanto mayor sea la temperatura y concentración se obtendrá una superficie más oxidada, llegando a veces a destruir la estructura gráfica.

1.3. Modificación superficial de nanorrefuerzos con polímeros

La modificación superficial de nanopartículas con moléculas orgánicas o cadenas de polímero comprende procesos químicos de síntesis que implican sucesivas reacciones. Se han estudiado diferentes métodos para la modificación superficial de nanopartículas, los cuales se pueden englobar en dos grandes grupos como se muestra en la Figura 1.3, *grafting from* y *grafting to*.³⁶

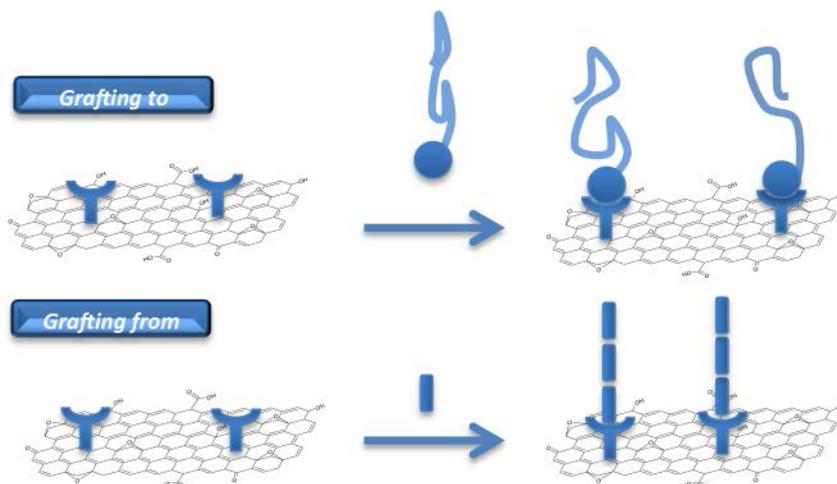


Figura 1.3. Representación esquemática de las estrategias de modificación superficial de nanopartículas.

La estrategia *grafting to* se lleva a cabo uniendo a la superficie que presenta grupos reactivos, un polímero sintetizado previamente que posee un grupo funcional altamente reactivo, produciéndose la fisorción o quimisorción en la superficie. Las repulsiones entre cadenas de polímero impiden la obtención de una densidad de injerto de cadenas elevada en la superficie de la nanopartícula. Este efecto es más pronunciado cuando las cadenas del polímero anclado presentan alto peso molecular.

Por el contrario, en el método *grafting from* la polimerización se realiza directamente sobre la superficie de la nanopartícula. Las técnicas de polimerización controlada son particularmente atractivas ya que permiten obtener dispersiones monodispersas de polímero anclado. Entre este tipo de polimerizaciones se encuentran la polimerización aniónica, la polimerización catiónica, la polimerización por apertura de anillo (ROMP),³⁷⁻³⁹ la polimerización radical por transferencia de átomo (ATRP),⁴⁰⁻⁴² y la polimerización mediada por nitróxido (NMP),^{37,43,44} entre otras técnicas.

Numerosos autores han realizado modificaciones superficiales en grafeno con diferentes cadenas y polímeros, para modificar las propiedades que dependen de la superficie del grafeno, o bien para compatibilizarlo en matrices poliméricas. Las modificaciones han tenido lugar con PMMA,⁴⁵ epoxi,⁴⁶ PS,⁴⁷ poliacrilamida,⁴⁸ PNIPAM,⁴¹ poliamida,⁴⁹ PDMAEMA,⁵⁰ PEG,⁵¹ isopropilacrilamida,⁵² acrilato de tertbutilo,⁵³ polietileno succinate,⁵⁴ polipropileno,⁵⁵ ciclodextrinas,⁵⁶ entre otros, empleándose diferentes técnicas de síntesis en función de la reactividad del polímero. Además de modificarse con cadenas de polímero, también se han realizado modificaciones superficiales con diferentes nanopartículas.⁵⁷⁻⁶⁴

En esta tesis doctoral, nos centraremos en el método *grafting to*, ya que será el método a considerar al injertar PSU de origen comercial sobre la superficie del grafeno.

Centrándonos en los métodos *grafting to*, dependiendo de la reactividad de los grupos terminales que presente tanto el polímero como la superficie de la nanopartícula es necesario recurrir a determinadas reacciones de síntesis orgánicas. Uno de los mecanismos para injertar cadenas de polímero a la superficie se conoce como química de nitrenos, o reacciones de *nitrene chemistry*,⁶⁵ las cuales han sido ampliamente empleadas en los últimos años para la modificación superficial de CNTs y grafeno.^{51,56,65-71} Estas reacciones se encuentran englobadas en lo que comúnmente en química se denominan reacciones de tipo *click chemistry*,⁷² debido a su alto rendimiento y a la facilidad con la

que se llevan a cabo. La química de nitrenos tiene lugar entre un grupo azida ($-N_3$) y la superficie del rGO, debido a que la azida es capaz de reaccionar con los dobles enlaces de la superficie. Inicialmente, se forman los nitrenos, a partir de los grupos azida, mediante termólisis o irradiación. Estos intermedios son muy reactivos y son capaces de modificar covalentemente la superficie del rGO a través de un mecanismo de cicloadición [2+1] al sistema electrónico π del grafeno, como se muestra en la Figura 1.4.

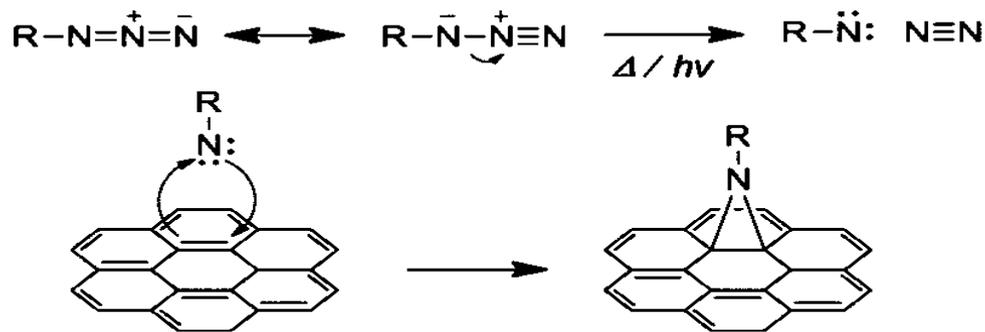


Figura 1.4. Mecanismo de adición de una azida a la superficie del rGO.⁷³

1.4. Preparación de nanocomposites

La síntesis y fabricación de nanocomposites son procesos de gran importancia, ya que el método de preparación influye sobre las propiedades finales del material; dependiendo del nanorrefuerzo y de la aplicación que se quiera dar al producto final se requerirá realizar un tratamiento u otro. En la preparación del nanocomposite juega un papel importante la morfología y la dispersión homogénea del nanorrefuerzo en la matriz, ya que las propiedades y aplicabilidad del material final, van a depender fuertemente de ellas.⁷⁴

El principal problema para la dispersión de las nanocargas en los polímeros termoplásticos es la elevada viscosidad que provocan en el polímero fundido, por lo que se requiere la utilización de equipos de alta capacidad de mezcla. La obtención de los nanocomposites puede llevarse a cabo mediante una gran variedad de técnicas de procesado e incluso una combinación de varias de ellas. A escala industrial son habituales los métodos de mezclado por cizalla, seguido de extrusión, coextrusión o moldeo por inyección. Igualmente son comunes los métodos de prensado (prensa hidráulica y platos calientes), o extrusión para la obtención de fibras. Mediante estas técnicas se pueden desarrollar piezas de diversas formas y tamaños para componentes estructurales que podrían ser empleados en el sector aeroespacial o de la construcción.^{75,76}

En los polímeros termoestables se suele dispersar el nanorrefuerzo mediante diversos métodos (agitación mecánica, ultrasonificación, etc.) antes de la fabricación final del nanocomposite. El procesado final para la obtención del material se puede realizar mediante tecnologías de moldeo en fundido, como por ejemplo moldeo por transferencia de resina asistido por vacío para evitar la presencia de defectos.

Entre los métodos más ampliamente utilizados para la fabricación de nanocomposites cabe mencionar también el procedimiento mediante vía húmeda, y generalmente es con el que se alcanza una óptima dispersión. Se realiza mezclando el polímero disuelto con el nanorrefuerzo mediante agitación y posterior evaporación del disolvente. Este procedimiento ha sido muy empleado en la preparación de nanocomposites basados en grafeno, pero tiene la limitación de la presencia de trazas de disolvente tras la evaporación, dando lugar, en ocasiones, a una plastificación del material final. Por otro lado, la mezcla en disolución ayuda a mejorar la dispersión separando las láminas de grafeno en capas individuales. Esta técnica permite el empleo de diferentes disolventes, teniendo en cuenta la dispersabilidad de la nanopartícula y la solubilidad del polímero en el disolvente. Ha sido ampliamente empleada debido a su alta eficacia de dispersión, y a la fácil y rápida fabricación del nanocomposite, lo que conduce a un alto nivel de control sobre el comportamiento de los componentes. Las desventajas de esta estrategia radican en la necesidad de encontrar el disolvente adecuado y evitar la agregación de las nanopartículas durante la mezcla. La polimerización in-situ es el método empleado cuando se requiere recubrir las nanopartículas con el polímero durante el proceso de síntesis de éste; el monómero promueve la dispersión de las nanopartículas durante la reacción, dando lugar a una mayor interacción entre el polímero generado y los nanorrefuerzos. Esta técnica presenta como ventaja la obtención de nanocompuestos con hasta 50% en peso de nanopartículas, por el contrario, una desventaja es la necesidad de que uno o ambos componentes sean modificados superficialmente para lograr una mayor afinidad entre ellos. Por último, la mezcla en fundido es el proceso de fabricación de nanocomposites en el que el nanorrefuerzo se mezcla con los polímeros fundidos; para ello se pueden emplear mezcladoras de doble husillo, rodillos e inyección en molde. Es el método más versátil de todos debido a que no se requiere del uso de disolventes, además puede adaptarse a la obtención de nanocomposites poliméricos basados en grafeno. La utilización de mezcladoras puede provocar un calentamiento térmico y altas tensiones mecánicas locales que afecten a la estabilidad de los componentes. Aún así, este método

permite mezclar las láminas del nanorrefuerzo con una masa fundida de polímero viscoso mediante la supresión de las interacciones desfavorables y la óptima dispersión de los componentes; lo que le hace adecuado para fabricar nanocomposites con cargas basadas en carbono.^{74,77,78}

1.5. Estado de dispersión

La formación de nanocomposites mediante la adición de nanopartículas en muy baja proporción genera un gran interés, ya que da lugar a la mejora en las propiedades físicas y mecánicas del material comparada con los materiales de partida. La homogeneidad polímero-nanorrefuerzo es crucial para que el nanocomposite se beneficie de las propiedades del material nanométrico, que vienen marcadas por la geometría del nanorrefuerzo (tamaño, forma y relación aspecto), así como por su naturaleza química. Las propiedades finales del nanocomposite van a depender tanto de la naturaleza del nanorrefuerzo como del método de preparación, para alcanzar una buena homogeneidad del nanorrefuerzo en el material, es decir, lograr buenos grados de dispersión y conseguir una adecuada adhesión interfacial.^{79,80} Además, un buen control en la dispersión de la nanopartícula hace que con bajos contenidos de ésta se consigan grandes mejoras, por ejemplo alcanzando la percolación reológica o eléctrica. La presencia de agregados en el material hace que no se consiga el efecto deseado en la mejora de propiedades, pudiendo llegar a empeorar las propiedades de los materiales de partida. El estudio del grado de dispersión se ha analizado mediante técnicas ópticas, como puede ser la microscopía electrónica de barrido y la microscopía de transmisión electrónica, y también mediante otras técnicas como la reología y la espectroscopía dieléctrica.^{81,82}

Las nanorrefuerzos son partículas difícilmente dispersables en matrices poliméricas debido a la presencia de cargas superficiales, que provocan la formación preferencial de agregados. De esta forma, para mejorar la dispersión de las nanopartículas en la matriz y enriquecer las propiedades del nanocomposite, en los últimos años se está optando por otras estrategias como la modificación superficial del nanorrefuerzo.^{68,83} Asimismo, la modificación superficial de las nanopartículas para su posterior introducción en matrices poliméricas, permite establecer una mejor interacción con la matriz en la región interfacial. En la modificación superficial de las nanopartículas lo importante a tener en cuenta es la estabilización estérica de éstas dentro de la matriz, para generar interacciones más fuertes en la interfase y mejorar la estabilidad y dispersabilidad de las nanopartículas en la matriz. Una forma de mejorar esa interacción, como se comentó anteriormente, es

mediante la modificación superficial de la nanopartícula en la matriz. Esa modificación del nanorrefuerzo se puede llevar a cabo insertando en su superficie, mediante enlaces químicos fuertes (covalentes o iónicos), moléculas de bajo o alto peso molecular para mejorar las interacciones entálpicas y entrópicas con la matriz. Existen numerosos trabajos en los que se ha recurrido a la modificación superficial de nanopartículas para mejorar la interfase del nanocomposite, en los que se incluyen desde modificaciones con pequeñas moléculas orgánicas para mejorar la dispersabilidad, hasta polímeros de diferentes pesos moleculares que sean compatibles con la matriz del nanocomposite. (Ver apartado 1.3.)

El comportamiento interfacial puede afectar a las propiedades mecánicas de los nanocomposites basados en carbono, y es crucial que haya transferencia de carga entre el nanorrefuerzo y la matriz polimérica,⁸⁴ por ello, para entender el comportamiento de los nanocomposites basados en rGO es necesario conocer la región interfacial. Numerosos autores han investigado la interacción en la región interfacial entre CNTs y grafeno con la matriz polimérica.^{85,86} El grafeno presenta una alta relación superficie/volumen, por lo que se establece una alta eficiencia de unión entre el nanorrefuerzo y la carga. Generalmente, las dispersiones de grafeno en nanocomposites poliméricos se clasifican en tres estados: intercalado, intercalado y floculado, y exfoliado, como se muestra en la Figura 1.5.⁸⁷



Figura 1.5. Esquema representativo de los tres estados posibles en los que se encuentran el grafeno en una matriz polimérica.

Para estudiar la estructura de la interfase es necesario tener en cuenta la naturaleza, peso molecular, densidad de injerto y conformación en la que se encuentra la cadena de

polímero anclada a la superficie del nanorrefuerzo. Las propiedades de las cadenas de polímero ancladas a una superficie vienen definidas por dos parámetros: *grafting density* (σ), que es el número de cadenas por unidad de área, y la distancia entre dos cadenas contiguas (r). El espacio crítico entre dos cadenas es el responsable de la conformación que adquieran éstas, pudiendo encontrarse las cadenas en diferentes regímenes, como se indica en la Figura 1.6 para superficies plana.^{36,88} Además del régimen en el que pueden encontrarse las cadenas ancladas a polímeros, es necesario analizar como interactuarán las cadenas de polímero injertado con las cadenas de polímero de la matriz. El peso molecular tanto del polímero anclado, como el de la matriz, y la densidad de injerto, son parámetros a considerar, ya que de ellos depende que las interacciones entre las cadenas de polímero sean o no favorables.⁸⁹



Figura 1.6. Representación esquemática de la conformación de polímeros anclados a superficies planas.

1.6. Nanocomposites de polímeros termoplásticos

Los polímeros termoplásticos, en general, destacan por su facilidad para deformarse o volverse flexibles a determinadas temperaturas, normalmente presentan peso molecular elevado y sus cadenas suelen estar asociadas por medio de fuerzas de Van der Waals débiles; fuertes interacciones dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno, o incluso anillos aromáticos apilados. Estos polímeros se emplean en múltiples aplicaciones, pero también presentan algunas limitaciones respecto a sus propiedades mecánicas o eléctricas. La preparación de nanocomposites ha supuesto un avance destacado en la mejora de propiedades variando tanto el tipo de polímero como el nanorrefuerzo.

Las polisulfonas son polímeros termoplásticos de altas prestaciones que exhiben una buena estabilidad química, resistencia a la oxidación, estabilidad térmica e hidrolítica, así como una elevada resistencia mecánica.⁹⁰ Son muy buenos candidatos para múltiples aplicaciones que comprenden campos desde la medicina hasta la ingeniería

aeroespacial.⁹¹⁻⁹⁷ La incorporación de nanopartículas, como nanotubos de carbono y grafeno, a matrices de polisulfona se ha publicado que mejora sus propiedades estructurales, hidrofiliidad o estabilidad química.^{94,98-101}

1.7. Nanocomposites de polímeros termoestables

Las resinas epoxi han sido ampliamente utilizadas en muchas aplicaciones industriales debido a sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas,¹⁰² pero en muchas ocasiones es necesario introducir otros materiales para mejorar su tenacidad, y generar materiales atractivos ante otras aplicaciones. Las mezclas de polímeros, comúnmente denominadas *blends*, se han convertido en una manera interesante de obtener nuevos materiales con propiedades específicas, siendo una alternativa a la fabricación de resinas especializadas.

Generalmente, las propiedades mecánicas de los *blends* son peores que las del promedio de los materiales que lo forman, lo cual disminuye su utilidad. Así, se deben estudiar factores como la morfología de las fases y la adhesión entre los polímeros, que influyen decisivamente para una elección apropiada de los componentes y de esta forma mejorar las propiedades del material final. Una forma de mejorar la tenacidad en las resinas epoxi es mediante el empleo de polímeros termoplásticos de altas prestaciones, con elevada temperatura de transición vítrea, elevada estabilidad térmica y tenacidad, como son los polietersulfonas, polieterimias y polisulfonas.¹⁰³ En estos sistemas la tenacidad se mejora debido a la inmiscibilidad que genera una estructura en fases segregadas resultante de la reacción de separación de fases durante el curado.

La separación de fases en los sistemas Epoxi/PSU ha sido ampliamente estudiada, encontrándose varias estructuras morfológicas,¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ como estructura bicontinua, matriz-dominio o nodular (Figura 1.7). El interés en la morfología de la mezcla reside en la posibilidad de conseguir lo que se conoce como fenómeno de doble percolación, ya que dependiendo de la morfología es posible introducir canales donde las láminas de grafeno se encuentren de forma preferente.

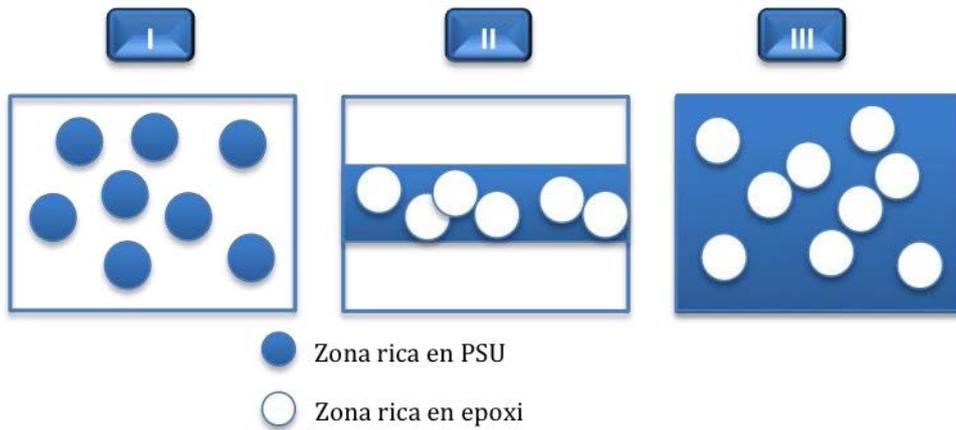


Figura 1.7. Posibles estructuras morfológicas. I) estructura matriz-dominio, II) estructura bicontinua, y III) estructura nodular.

Los nanocomposites formados por la incorporación de láminas de grafeno en matrices epoxi presentan gran atención en varios campos de la ciencia, debido a las excelentes propiedades que presenta el nanorrefuerzo, ya que es capaz de mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas, y térmicas mostrando un enorme potencial en diversas aplicaciones como eléctricas, aeroespacial, automoción y energías renovables.^{46,107–115} entre estos estudios algunos autores han realizado la modificación superficial de las láminas del rGO para mejorar su dispersabilidad en la matriz polimérica.^{116–119}

1.8. Propiedades de los nanocomposites de grafeno

Los compuestos de carbono están siendo ampliamente empleados en el desarrollo y mejora de propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, estabilidad UV, resistencia frente a la abrasión, propiedades biomédicas, entre otras.^{71,116,120–123} Varios polímeros como resina epoxi, polimetacrilato de metilo (PMMA), poliestireno, polipropileno, polietileno, poliuretanos, entre otros, han sido usados para fabricar nanocomposites de grafeno y se han estudiado múltiples propiedades.^{55,124–128}

1.8.1. Propiedades mecánicas

El grafeno se considera uno de los materiales más fuertes desarrollados hasta el momento, el cual puede producir mejoras en las propiedades mecánicas de matrices poliméricas incluso a bajos porcentajes. La mejora más notable siempre se produce en el aumento en la resistencia a la tracción y en el módulo de elasticidad.

Las propiedades mecánicas de los nanocomposites de GO dependen generalmente de la dispersión de las láminas individuales de grafeno en la matriz polimérica, así como

de la interacción interfacial establecida entre el nanorrefuerzo y la matriz. El grafeno no es compatible con las matrices poliméricas, ya que tiende a formar agregados; aunque debido a las interacciones de Van der Waals el óxido de grafeno, el cual contiene grupos hidroxilo, epóxido, carbonilo y carboxilo, puede tener una interacción con los polímeros más fuerte. El óxido de grafeno es más soluble en agua y en disolventes polares y aún así, muchas veces es preferible el empleo del rGO en la fabricación de nanocomposites porque presenta mejores propiedades mecánicas y además muestra mejores propiedades eléctricas y térmicas que el GO. La efectividad en la mejora de las propiedades mecánicas de los nanocomposites de rGO es diferente en comparación con el GO, debido a la diferente química superficial, lo cual afecta a la dispersión y a las interacciones entre los nanorrefuerzos y la matriz. Asimismo, la funcionalización de las láminas ayuda a mejorar la interfase nanopartícula-polímero. Otro factor a considerar es que la ductilidad de las muestras generalmente disminuye con la adición de rGO.

La Tabla 1.1 muestra un resumen de algunos trabajos de nanocomposites de grafeno fabricados por diferentes métodos. La adición de GO y rGO a matrices poliméricas puede influir significativamente en la resistencia a la tracción y en el módulo elástico, aunque dependiendo del material y del método de fabricación las mejoras pueden ser muy diferentes. Por el contrario, el módulo elástico, puede incrementarse un 20% con un 1% en peso de grafeno para nanocomposites basados en PMMA, un 167% con un 2% en peso de GO en nanocomposites de PVA. Este hecho es principalmente debido a la estructura y las propiedades intrínsecas del grafeno, y porque su modificación superficial, la matriz polimérica y el proceso de polimerización son muy diferentes. En general, la mejora en las propiedades mecánicas se debe a: (i) el GO presenta excelentes propiedades mecánicas, con un módulo elástico de 207.6 ± 23.4 GPa; (ii) el GO posee en su estructura también abundantes grupos funcionales, por lo que se facilita la interacción interfacial y la transferencia de carga del polímero al GO; (iii) los grupos funcionales pueden alterar significativamente las interacciones de Van der Waals entre las láminas de GO, facilitando el mecanismo de dispersión de éstas en la matriz de polímero.

Tabla 1.1. Resumen de propiedades mecánicas de nanocomposites de grafeno.

Muestra (GO y rGO)	Matriz	Método de fabricación	%	% incremento en el módulo de Young	Referencia
4% wt	PVA	Casting	136	--	[129]
1%	PU	Disolución	24	70	[130]
1% wt	PMMA	Casting	20	80	[131]
0.5%	PA12	Extrusión	32.2	--	[132]
2%	PBS	Casting y extrusión	22	--	[133]
1%	PA/PPO (90/10)	Casting y extrusión	87	--	[134]
0.5%	PLC	Casting	77	49	[135]
5%	PI	Polimerización in situ	40	--	[136]
0.9%	PS	Casting	27.8	28.4	[137]
0.5% wt TEGO	PLA	Extrusión	--	13	[138]
0.54 %v	Epoxi	Casting	8.8	29.5	[139]
1%	PSU	Casting	15.3	16.5	[100]
5%	Elastómero	Co-coagulación	--	32	[87]

1.8.2. Propiedades eléctricas

El aumento de la conductividad de los nanocomposites al añadir diferentes porcentajes de materiales carbonosos conlleva a introducir el término denominado umbral de percolación (“*percolation threshold*”). Este fenómeno se produce cuando a un determinado porcentaje crítico de nanorrefuerzo se forman redes o caminos de conducción; debido a ello la conductividad experimenta un aumento drástico, demostrando la formación de la red de partículas en la matriz (Figura 1.8.).^{81,140,141}

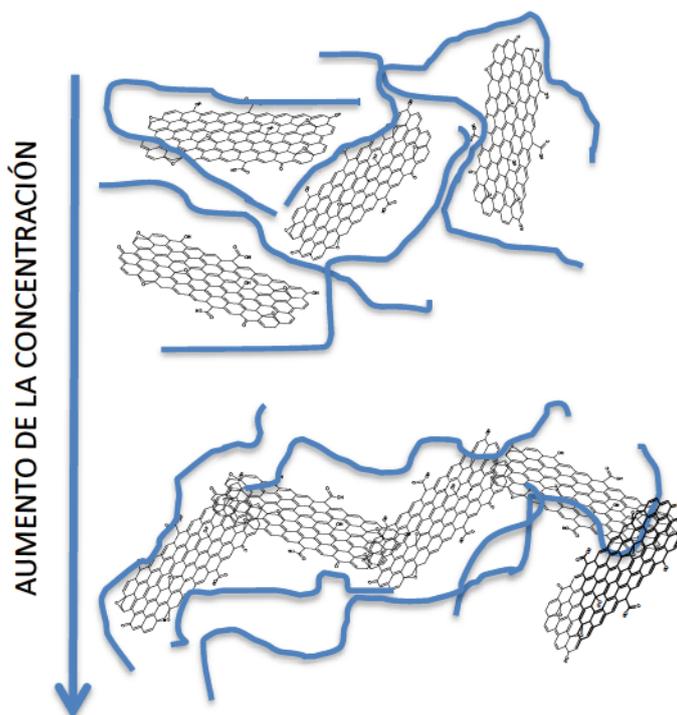


Figura 1.8. Representación de la percolación de nanorreforzos en una matriz.

La elevada relación de aspecto y su conductividad hacen al grafeno un material potencialmente prometedor en el diseño de nanocomposites. La conductividad del grafeno suele ser elevada y su percolación se alcanza a bajos porcentajes de carga, lo que conduce a una disminución en su coste y también preserva la capacidad de procesamiento del material. Generalmente la elección del método es crucial para obtener buenas propiedades eléctricas. En la Tabla 1.2 se muestra un resumen de las propiedades eléctricas de algunos nanocomposites de grafeno. Se observa como hay variaciones muy oscilantes en las propiedades eléctricas de los diferentes nanocomposites, siendo algunos casos no conductores. En la tabla se recogen algunos nanocomposites preparados con rGO donde se alcanzan bajas conductividades con altos contenidos de grafeno. Generalmente el método de extrusión en la preparación de nanocomposites no es el más adecuado para obtener buenas propiedades eléctricas,⁷⁸ por el contrario, los nanocomposites recogidos en la tabla con altos valores de conductividad eléctrica, son aquellos que se han preparado por la técnica de casting. Se han empleado varios polímeros, incluyendo PMMA, PVA, PVC, PP, PE, PA12, y PS, entre otros, para preparar nanocomposites con propiedades conductoras. La conductividad eléctrica de los nanocomposites y su percolación (ϕ , c) son dos parámetros importantes para caracterizar las propiedades eléctricas.

Tabla 1.2. Resumen de las propiedades eléctricas para algunos nanocomposites de grafeno.

Matriz	% rGO	Conductividad eléctrica	Referencia
Epoxi	2%	0.005 S/m	[111]
Alumina/acrylic rubber	5%	1×10^{-9} S/m	[142]
rGO/quitosano	1.6%	0.4 S/m	[143]
Poliuretano	2%	3×10^{-11} S/m	[130]
PMMA	10%	Baja conductividad	[144]
Poliactida	1%	1×10^{-9} S/m	[145]
Epoxi	5%	Baja conductividad	[121]
Polipropileno	17.4%	Baja conductividad	[146]
Poliamida 12	5%	0.01 S/m	[132]
Policarbonato	3%	0.02 S/m	[147]
Polistireno	5%	0.015 S/cm	[148]
Poliuretano/CNTWs	1.2%	0.01 S/cm	[149]

1.8.3. Propiedades térmicas

La estructura del grafeno y su elevada estabilidad térmica hace que su incorporación en matrices poliméricas mejore significativamente la estabilidad térmica y la degradación a la llama de los nanocomposites. Resultados teóricos y experimentales permiten confirmar que la conductividad térmica de matrices poliméricas se mejora significativamente con bajas cantidad de grafeno, y este incremento es significativamente mayor que con nanotubos de carbono. La mejora en las propiedades térmicas se puede atribuir a la favorable relación de aspecto, a la geometría 2D, a la rigidez del grafeno, y a la baja resistencia interfacial en la matriz polimérica. Sin embargo, a diferencia del aumento exponencial en la conductividad eléctrica, la conductividad térmica no se ve tan favorecida, debido a que los defectos y grupos funcionales residuales en su estructura limitan su intrínseca conductividad térmica y la resistencia térmica interfacial.

La Tabla 1.3 muestra un resumen de las propiedades térmicas de nanocomposites de grafeno, donde se observa que la adición en algunos casos de bajas cantidades de nanorrefuerzo aumenta considerablemente su estabilidad térmica. Yu y col.¹²⁴ en sus primeras investigaciones analizaron la conductividad térmica de nanocomposites de grafeno en matriz epoxi, y comprobaron que comparado con otros nanocompuestos la

conductividad térmica es mejor que para SWCNTs (nanotubos de carbono de pared simple) debido a que la región interfacial es menor y a la geometría del grafeno. La resistencia térmica interfacial a lo largo de la interfase es conocida como el límite de la conductividad térmica del nanocomposite. Para disminuir el efecto térmico de resistencia en la interfase Hu y col.¹⁵⁰ funcionalizaron el GO con (4-aminodifenilsulfona) DDS para mejorar el entrecruzamiento entre el grafeno y la matriz epoxi. Al comparar las propiedades térmicas con otros estudios se comprobó que la funcionalización mejora la relación interfacial, donde la transferencia de calor se transmite entre el GO y la matriz. La mejora en la conductividad térmica fue en torno al 30% al 0.5 % de carga.

Tabla 1.3. Resumen de las propiedades térmicas de nanocomposites de grafeno.

Muestra (GO y rGO)	Matriz	% incremento en la conductividad térmica	Incremento en T _{5%} (°C)	Referencia
0.5% vol	Epoxi	800	16	[150]
2% wt	PS	260	60	[47]
2% wt	PBS	--	16	[133]
0.5% wt	PP	--	90	[55]
0.7% wt	PVA	--	3	[151]
3% wt	PC	21	Muy poco	[147]
2%	PU	--	Muy poco	[130]
2%	PMMA	--	10	[144]
0.5%	PES	--	12	[54]

1.8.4. Propiedades antibacterianas

Actualmente, presenta gran relevancia la incorporación de nanomateriales en matrices de polímeros para obtener nanocomposites biocompatibles para aplicaciones biomédicas o medioambientales^{8,15,112,152-155}.

El estudio de las aplicaciones biomédicas de nanocomposites basados en grafeno se centra en las propiedades antimicrobianas y en el estudio de la citotoxicidad mediante el empleo de células humanas, ya que para que un nanomaterial pueda ser empleado en aplicaciones biomédicas o medioambientales, es decir, emplearse como material biocompatible, debe cumplir ambos requisitos. Recientemente, diferentes estudios han demostrado que el rGO es un buen candidato en dispositivos biomédicos y en

propiedades medioambientales.^{17,154} Existe una gran variedad de trabajos que muestran los efectos de toxicidad de nanocomposites de grafeno en diferentes microorganismos, pero hasta la fecha, no se han mostrado estudios de propiedades de biocompatibilidad de nanocomposites basados en grafeno con polisulfona, ni de nanopartículas modificadas con cadenas de polímero.

Por otra parte, la ciencia de materiales se ha centrado en la mejora del desarrollo de nuevas superficies con propiedades específicas. La formación de biofilms en la superficie de los materiales, causa contaminación o corrosión,¹⁵⁶ por lo tanto, cualquier polímero o material que se vaya a usar en aplicaciones al aire libre, o en contacto directo con medios acuosos, debe ser altamente resistente a todas las condiciones medioambientales. El estudio de la biodegradación y estabilización de polímeros es un área extremadamente importante desde el punto de vista científico e industrial y para ello, es necesario obtener una mejor comprensión de la degradación del material será asegurar la vida del producto.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

La biodegradabilidad en materiales y la formación de biofilms presenta en concreto un problema de gran importancia en materiales que se encuentran durante largos periodos de tiempo en equipos marinos, industriales, biosensores, bio-plantas,^{156,160} así como en dispositivos biomédicos, ya que la formación de biofilms puede causar la degradabilidad del material e incluso infecciones.¹⁶¹ Una vez que el biofilm se ha formado en la superficie de un nanocomposite, es complicado eliminarlo. Diferentes autores han estudiado la formación de biofilms en distintas superficies¹⁶²⁻¹⁶⁴ y estudios recientes, muestran que los materiales basados en grafeno pueden ser empleados como alternativa a la prevención de la colonización bacteriana.^{165,166} Las estrategias para controlar la colonización bacteriana se enfocan en mejorar y desarrollar materiales con propiedades antimicrobianas. Existen ejemplos de agentes con propiedades antibacterianas usados como revestimiento de materiales mediante el empleo de sales de amonio cuaternarias, péptidos catiónicos y metales iónicos.¹⁶⁷⁻¹⁷³ Hay que considerar que existe el problema a la resistencia microbiana, ya que dificulta el revestimiento de superficies y eleva el coste del material. Aparte de la formación de biofilm, es interesante estudiar la biodegradabilidad del polímero, debido a que se pueden producir cambios estructurales y químicos en el material durante el crecimiento microbiano en su superficie.

La incorporación de grafeno a materiales para la formación de nanocomposites es un método alternativo para prevenir la colonización bacteriana. Además, en comparación

con otros nanorrefuerzos, es relativamente barato, y posee elevada rigidez mecánica, conductividad térmica y eléctrica, entre otras propiedades.^{36,75} Otra de las razones de incorporar rGO a matrices poliméricas, es debido a que ayuda a inactivar los microorganismos y a prevenir la formación de biofilmes.^{165,166}

A pesar de la infinidad de ventajas que presentan los nanocomposites basados en grafeno, pocos trabajos de investigación basados en nanocomposites de grafeno se han presentado como agentes antibacterianos, existen más trabajos donde se han reportado las propiedades antimicrobianas de grafeno en solución.^{152,174,175} Numerosos estudios sobre la modificación de grafeno con diferentes tipos de nanopartículas como plata, titanio, cobre, o hierro entre otros, han demostrado propiedades antibacterianas de los nanomateriales. La Tabla 1.4. muestra una comparación de trabajos sobre propiedades antibacterianas de nanocomposites de grafeno.

Tabla 1.4. Estudio comparativo de las propiedades antibacterianas de nanocomposites de rGO.

Nanocomposite	Bacteria	Toxicity	Ref.
Gr/Ti superficie del nanocomposite	<i>Escherichia coli</i>	68.4% inactivación	[176]
GO-PVK	<i>Escherichia coli</i>	90% inactivación	[165]
GO-Ag nanocomposites	<i>Escherichia coli</i> y <i>S. aureus</i>	99.99% inactivación (desinfección)	[177]
ZnO:Co/rGO nanocomposites	<i>Escherichia coli</i> y <i>S. aureus</i>	Zona de inactivación (24 mm and 26 mm)	[62]
rGO/FHA composites	<i>S. mutans</i>	100% inactivación	[178]
Ti/GO	<i>Escherichia coli</i>	Próximo 100%	[179]
Gr/Cs superficie del nanocomposite	<i>S. aureus</i>	77%	[180]
Gr/Cu superficie del nanocomposite	<i>Escherichia coli</i>	56%	[181]
Ag/GO	<i>Escherichia coli</i>	MIC 0.16 µg/mL	[182]
Gr/PA superficie del nanocomposite	<i>Escherichia coli</i>	65%	[183]
GO/quitosano	<i>Staphylococcus aureus</i>	77%	[180]
Gr/PP superficie del nanocomposite	<i>Escherichia coli</i>	64%	[184]
Gr/PLL/HA superficie del nanocomposite	<i>Escherichia coli</i>	66%	[185]
Óxido de grafeno-quitosano	<i>Staphylococcus aureus</i>	77%	[180]
Grafeno-Fe ₃ O ₄ (G-Fe ₃ O ₄) composite	<i>Escherichia coli</i>	99.56% inhibición	[186]
Óxido de grafeno- TiO ₂ composites	<i>Escherichia coli</i>	2.83% viabilidad	[187]

1.9. Antecedentes de nanocomposites basados en PSU

Como se ha comentado a lo largo de la introducción, algunos autores han preparado nanocomposites empleando polisulfona como polímero matriz. La Tabla 1.5 resume algunos de los trabajos y las propiedades estudiadas en ellos, empleando nanorrefuerzos de diferentes naturaleza para diversas aplicaciones. Se han empleado CNTs, alumina, silica, fullerenos etc. Algunos de los trabajos muestran una modificación superficial del nanorrefuerzo para la mejora de propiedades, mediante ácidos grasos¹⁸⁸ o cadenas de polisulfona,¹⁸⁹ pero no existe hasta el momento ningún trabajo en el que se haya modificado grafeno con cadenas de polisulfona para compatibilizarlo con una matriz del homopolímero. Generalmente el método de preparación de los nanocomposites es el método de casting, pero alguno de los trabajos recoge la preparación mediante extrusión.

Por otro lado, cabe destacar que hay algún trabajo en el que se han preparado nanocomposites de polisulfona empleando grafeno como nanorrefuerzo. En el capítulo IV correspondiente al estudio de los nanocomposites de polisulfona, se realizará una comparativa de los resultados obtenidos preparando los nanocomposites en esta tesis mediante la técnica seleccionada, y realizando la correspondiente funcionalización de las nanopartículas.

Tabla 1.5. Comparativa de diferentes trabajos empleando PSU como matriz en la preparación de nanocomposites.

Nanorrefuerzo	Modificación superficial	Aplicación	Referencia
Grafito	No	Inmunosensor amperométrico	[94]
CNTs	No	Inmunosensor	[98]
CNTs	Si	Membranas	[190]
CNTs	No	Nanocomposites	[191]
CNF	No	Apantallamiento electromagnético	[192]
GO	No	Membranas	[193]
GO	No	Ósmosis	[95]
GO	No	Nanocomposites	[100]
GO	No	Biológicas	[194]
Al ₂ O ₃	Si	Nanocomposites	[188]
Fullerenos	Si	Ópticas	[195]
Silica	No	Nanocomposites	[196]

1.10. Objetivos

El reto que se plantea en este trabajo es modificar la superficie del grafeno con cadenas de polisulfona para analizar el impacto de esta modificación sobre las propiedades del grafeno y de sus nanocomposites en matrices de de altas prestaciones polisulfona y epoxi. Se han elegido estas matrices para conseguir la máxima compatibilización posible con el grafeno modificado. Polímero de injerto y matriz termoplástica son homopolímeros y respecto a la resina epoxi, la polisulfona es también miscible con los precursores del termoestable. depara conseguir este objetivo requiere responder a las siguientes preguntas específicas:

- ¿Qué estrategias sintéticas deben emplearse para modificar la superficie de grafeno con cadenas de polisulfona?
- ¿Puede esta modificación superficial alterar significativamente las propiedades del grafeno?
- ¿Qué método es el más adecuado para la dispersión del grafeno modificado en la matriz de polisulfona?
- ¿La modificación superficial de grafeno permite mejorar su estado de dispersión en el nanocomposite?
- ¿Cómo influye la adición de grafeno modificado en las propiedades del nanocomposite de polisulfona? ¿Cómo influye la adición de grafeno modificado en el proceso de curado y en las propiedades de la matriz epoxi?
- ¿Cómo se modifican los procesos de separación de fases en la matriz epoxi al modificar el grafeno con polisulfona?

A lo largo de esta tesis doctoral, se plantearán respuestas a estas preguntas. El documento de estas tesis está organizado en los siguientes capítulos:

El primer capítulo, *Introducción*, presenta las características del rGO y de los métodos de injerto de cadenas en su superficie. Asimismo se presenta una revisión de las propiedades de nanocomposites basados en grafeno.

A continuación, el segundo capítulo, *Materiales y métodos*, presenta las características químicas y físicas de los materiales de partida, así como la metodología, equipos y procedimientos experimentales empleados para la caracterización y el estudio del comportamiento los nanocomposites.

El tercer capítulo, *Síntesis y caracterización de los nanomateriales*, presenta los métodos de funcionalización del grafeno. Además en este capítulo se presta atención a algunas de las propiedades que dependen de la modificación superficial del grafeno.

El cuarto capítulo, *Nanocomposites de matriz polisulfona*, se centra en el estudio de las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y biodegradabilidad de los nanocomposites de PSU, así como en el estudio de la dispersión mediante reología, espectroscopía dieléctrica y microscopía.

En el capítulo cinco, *Nanocomposites de matriz epoxi/PSU*, se recoge el estudio de los nanocomposites preparados con resina epoxi y mezclas epoxi/PSU prestando atención a los procesos de separación de fases y a sus propiedades.

Por último, el capítulo *Conclusiones* presenta las principales conclusiones de este trabajo de investigación.

Bibliografía

1. Mohammad, F. *Specialty polymers: materials and applications*. (2007).
2. Tobolsky, A. V. Properties and structure of polymers. (1960).
3. Hull, D. *Materiales compuestos*. (Reverté, 1987).
4. Zweben, C. Advanced composites for aerospace applications: A review of current status and future prospects. *Composites* **12**, 235–240 (1981).
5. Friedrich, K. *y col.* Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications. *Applied Composite Materials* **20**, 107–128 (2013).
6. Venugopal, J. *y col.* Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **125**, 147–157 (2005).
7. Compton, O. C. *y col.* Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small* **6**, 711–723 (2010).
8. Marchesan, S. *y col.* Nanomaterials for (Nano)medicine. *ACS Medicinal Chemistry Letters* **4**, 147–149 (2013).
9. Du, J. *y col.* The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. *Macromolecular Chemistry and Physics* **213**, 1060–1077 (2012).
10. Gergely Keledi, J. H. *y col.* Polymer nanocomposites: structure, interaction, and functionality. *Nanoscale* **4**, 1919–1938
11. Mago, G., *y col.* Polymer nanocomposite processing, characterization, and applications. *Journal of Nanomaterials* (2010).
12. Boehm, H. P., *y col.* Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry* **66**, 1893–1901 (1994).
13. Allen, M. J., *y col.* Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews* **110**, 132–145 (2010).
14. Avouris, P. *y col.* Graphene: synthesis and applications. *Materials Today* **15**, 86–97 (2012).
15. Arora, A. *y col.* Review: Nanocomposites in food packaging. *Journal of Food Science* **75**, 43–49 (2010).
16. Paul, D. R. *y col.* Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **49**, 3187–3204 (2008).
17. Sreeprasad, T. S. *y col.* Graphene for Environmental and Biological Applications. *International Journal of Modern Physics B* **26**, 1242001 (2012).
18. Shao, Y. *y col.* Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. *Electroanalysis* **22**, 1027–1036 (2010).
19. Rao, C. N. R., *y col.* Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie* **48**, 7752–77 (2009).
20. Danko, M. *y col.* J. Preparation of Functionalized Graphene Sheets. *Current Organic*

- Chemistry* **15**, 1133–1150 (2011).
21. Singh, V. y col. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* **56**, 1178–1271 (2011).
 22. Batzill, M. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surface Science Reports* **67**, 83–115 (2012).
 23. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **149**, 249–259 (1859).
 24. Botas, C. y col.. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon* **65**, 156–164 (2013).
 25. Chua, C. K., y col. Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chemistry - A European Journal* **18**, 13453–9 (2012).
 26. Staudenmaier, L. B. D. Verfahren zur darstellung der graphitsaure. *Chem. Ges.* **31**, 1481–87 (1898).
 27. Paredes, J. I., y col. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **24**, 10560–4 (2008).
 28. Haubner, K. y col.. The route to functional graphene oxide. *ChemPhysChem* **11**, 2131–2139 (2010).
 29. Gao, W. The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications* **39**, 61–95 (2015).
 30. Krishnamoorthy, K., y col. Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization. *Ultrasonics sonochemistry* **20**, 644–9 (2013).
 31. Shen, J. y col. Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. *Chemistry of Materials* **21**, 3514–3520 (2009).
 32. Dubin, S. y col.. One-Step , Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano* **4**, 3845–3852 (2010).
 33. Shamaila, S., y col. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chemical Engineering Journal* **294**, 458–477 (2016).
 34. Bellunato, A., y col. Chemistry at the Edge of Graphene. *Chemphyschem* **17**, 1–18 (2015).
 35. Casiraghi, C. y col. Raman spectroscopy of graphene edges. *Nano Letters* **9**, 1433–1441 (2009).
 36. Azzaroni, O. Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **50**, 3225–3258 (2012).
 37. Abdollahi, M. y col. Hydrophilic polymer/fumed silica hybrid nanoparticles synthesized via surface-initiated redox polymerization. *Journal of Polymer Research* **19**, 5 (2012).
 38. Achilleos, D. S. y col. End-Grafted Polymer Chains onto Inorganic Nano-Objects.

- Materials* **3**, 1981–2026 (2010).
39. Von Werne, T. *y col.* Atom transfer radical polymerization from nanoparticles: a tool for the preparation of well-defined hybrid nanostructures and for understanding the chemistry of controlled/‘living’ radical polymerizations from surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 7497–505 (2001).
 40. Zhu, S. *y col.* Grafting of graphene oxide with stimuli-responsive polymers by using ATRP for drug release. *Journal of Nanoparticle Research* **14**, 1132 (2012).
 41. Ren, L. *y col.* Functionalization of graphene and grafting of temperature-responsive surfaces from graphene by ATRP ‘on water’. *Journal of Nanoparticle Research* **14**, 940 (2012).
 42. Ishida, N. *y col.* Effect of grafting density on phase transition behavior for poly(N-isopropylacrylamide) brushes in aqueous solutions studied by AFM and QCM-D. *Macromolecules* **43**, 7269–7276 (2010).
 43. Bailly, B., *y col.* Silica-Polystyrene Nanocomposite Particles Synthesized by Nitroxide-Mediated Polymerization and Their Encapsulation through Miniemulsion Polymerization. *Journal of Nanomaterials* **2006**, 1–10 (2006).
 44. Adkins, C. T. *y col.* Synthesis of Star Polymer Architectures with Site-Isolated Chromophore Cores. *Macromolecules* **41**, 3472–3480 (2008).
 45. Pramoda, K. P., *y col.* Covalent bonded polymer-graphene nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **48**, 4262–4267 (2010).
 46. Shen, B., Zhai, *y col.* Chemical functionalization of graphene oxide toward the tailoring of the interface in polymer composites. *Composites Science and Technology* **77**, 87–94 (2013).
 47. Fang, M., *y col.* Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 1982 (2010).
 48. Yang, Y. *y col.* Preparation of reduced graphene oxide/poly(acrylamide) nanocomposite and its adsorption of Pb(II) and methylene blue. *Langmuir* **29**, 10727–10736 (2013).
 49. Liu, H., *y col.* Fabrication and characterization of polyamide 6-functionalized graphene nanocomposite fiber. *Journal of Materials Science* **47**, 8052–8060 (2012).
 50. Bak, J. M. *y col.* Thermoresponsive graphene nanosheets by functionalization with polymer brushes. *Polymer* **53**, 316–323 (2012).
 51. He, H. *y col.* General Approach to Individually Dispersed, Highly Soluble, and Conductive Graphene Nanosheets Functionalized by Nitrene Chemistry. *Chemistry of Materials* **22**, 5054–5064 (2010).
 52. Dong, J., *y col.* The effect of graphene on the lower critical solution temperature of poly(N-isopropylacrylamide). *Carbon* **52**, 326–336 (2013).
 53. Zhao, X. & Liu, P. Hydrophobic-Polymer-Grafted Graphene Oxide Nanosheets as an

- Easily Separable Adsorbent for the Removal of Tetrabromobisphenol A. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **30**, 13699–13706 (2014).
54. Zhao, J. *et al.* Graphene-reinforced biodegradable poly(ethylene succinate) nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **130**, 3212–3220 (2013).
55. Hsiao, M.-C. *et al.* Preparation and characterization of polypropylene-graft-thermally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite. *Nanoscale* **3**, 1516–1522 (2011).
56. Xu, L. Q., *y col.* Cyclodextrin-functionalized graphene nanosheets, and their host-guest polymer nanohybrids. *Polymer* **54**, 2264–2271 (2013).
57. Fan, X., *y col.* Magnetic Fe₃O₄-graphene composites as targeted drug nanocarriers for pH-activated release. *Nanoscale* **5**, 1143–52 (2013).
58. Vadahanambi, S., *y col.* Microwave syntheses of graphene and graphene decorated with metal nanoparticles. *Carbon* **49**, 4449–4457 (2011).
59. Gao, Y., *y col.* Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance. *Journal of Membrane Science* **455**, 349–356 (2014).
60. Song, M., *y col.* The effect of surface functionalization on the immobilization of gold nanoparticles on graphene sheets. *Journal of Nanotechnology* **2012**, (2012).
61. Noerochim, L., *y col.* Rapid synthesis of free-standing MoO₃/Graphene films by the microwave hydrothermal method as cathode for bendable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **228**, 198–205 (2013).
62. Ravichandran, K. *y col.* Synthesis of ZnO:Co/rGO nanocomposites for enhanced photocatalytic and antibacterial activities. *Ceramics International* (2016).
63. Zhang, J., *y col.* Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 3634 (2011).
64. Morales-Torres, S., *y col.* Design of graphene-based TiO₂ photocatalysts-a review. *Environmental Science and Pollution Research* **19**, 3676–3687 (2012).
65. Strom, T. A., *y col.* Nitrene addition to exfoliated graphene: a one-step route to highly functionalized graphene. *Chemical communications* **46**, 4097–9 (2010).
66. Han, J. *y col.* C. Functionalization of carbon nanotubes and other nanocarbons by azide chemistry. *Nano-Micro Letters* **2**, 213–226 (2010).
67. He, H. *y col.* ‘ General Approach to Individually Dispersed , Highly Soluble , and Conductive Graphene Nanosheets Functionalized by Nitrene Chemistry ’. **25**, 1–12 (2010).
68. Layek, R. K. *y col.* A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. *Polymer* **54**, 5087–5103 (2013).
69. Zhou, L. *y col.* Facile functionalization of multilayer fullerenes (carbon nano-onions) by nitrene chemistry and ‘Grafting from’ strategy. *Chemical european journal* **15**, 1389–1396

- (2009).
70. Choi, J., *y col.* Covalent Functionalization of Epitaxial Graphene by Azidotrimethylsilane. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 9433–9435 (2009).
 71. Kuila, T. *y col.* Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science* **57**, 1061–1105 (2012).
 72. Kolb, *y col.* Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie - International Edition* **40**, 2004–2021 (2001).
 73. Chua, *y col.* Covalent chemistry on graphene. *Chemical Society Reviews* **42**, 3222–3233 (2013).
 74. Young, *y col.* The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology* **72**, 1459–1476 (2012).
 75. Hussain, F. Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials* **40**, 1511–1575 (2006).
 76. Kim, H., *y col.* Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* **43**, 6515–6530 (2010).
 77. Du, J., *y col.* The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. *Macromolecular Chemistry and Physics* **213**, 1060–1077 (2012).
 78. Terrones, M. *y col.* Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges. *Advanced Materials* **23**, 5302–5310 (2011).
 79. Hu, K., *y col.* Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science* **39**, 1934–1972 (2014).
 80. Mittal, V. Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review. *Macromolecular Materials and Engineering* 906–931 (2014).
 81. Du, F. *y col.* Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity. *Macromolecules* **37**, 9048–9055 (2004).
 82. Sadasivuni, K. K. *y col.* Dielectric properties of modified graphene oxide filled polyurethane nanocomposites and its correlation with rheology. *Composites Science and Technology* **104**, 18–25 (2014).
 83. Gao, T., *y col.* Grafting polymer brushes on graphene oxide for controlling surface charge states and templated synthesis of metal nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* **127**, 3074–3083 (2013).
 84. Andrews, R., *y col.* Mechanical properties of carbon fiber composites for environmental applications. *Preprints of Papers, American Chemical* **41**, 354–358 (1996).
 85. Cooper, C. A., *y col.* Detachment of nanotubes from a polymer matrix. *Applied Physics Letters* **81**, 3873–3875 (2002).
 86. Chen, X. *et al.* Quantitative nanomechanical characterization of the van der Waals interfaces between carbon nanotubes and epoxy. *Carbon* **82**, 214–228 (2015).

87. Potts, R. y col. Processing – Morphology – Property Relationships and Composite Theory Analysis of Reduced Graphene Oxide / Natural Rubber Nanocomposites. *Macromolecules* **45**, (2012).
88. Wang, S., y col. Molecule motion at polymer brush interfaces from single-molecule experimental perspectives. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **52**, 85–103 (2014).
89. Ferreira, P. G., y col. Scaling law for entropic effects at interfaces between grafted layers and polymer melts. *Macromolecules* **31**, 3994–4003 (1998).
90. McGrail, P. T. Polyaromatics. *Polymer International* **41**, 103–121 (1996).
91. Toiserkani, H., y col. Functionalization of Polysulfones by Click Chemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics* **211**, 2389–2395 (2010).
92. Zhao, L. y col. Porphyrin-functionalized porous polysulfone membrane towards an optical sensor membrane for sorption and detection of cadmium(II). *Journal of Hazardous Materials* **301**, 233–241 (2016).
93. García, M., y col. Structure and mechanical properties of polysulfone-based in situ composites. *Polymer International* **53**, 272–278 (2004).
94. Ordóñez, S. S. y col. New antibodies immobilization system into a graphite-polysulfone membrane for amperometric immunosensors. *Biosensors & bioelectronics* **22**, 965–72 (2007).
95. Ganesh, B. M., y col. F. Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination* **313**, 199–207 (2013).
96. Reverchon, E. y col. Formation of polysulfone membranes by supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids* **35**, 140–146 (2005).
97. Fiori, C. y col. Critical review of fuel cell's membranes and identification of alternative types for automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, 11949–11959 (2015).
98. Sánchez, S., y col. Carbon nanotube/polysulfone screen-printed electrochemical immunosensor. *Biosensors & bioelectronics* **23**, 332–40 (2007).
99. Sánchez, S., y col. Carbon nanotube/polysulfone soft composites: preparation, characterization and application for electrochemical sensing of biomarkers. *Physical chemistry chemical physics: PCCP* **11**, 7721–8 (2009).
100. Ionita, M., y col. Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. *Composites Part B: Engineering* **59**, 133–139 (2014).
101. Kim, S., Chen, y col. Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment. *Journal of Membrane Science* **294**, 147–158 (2007).
102. Lee, H. y col. *Epoxy resins: their applications and technology*. (McGraw-Hill, 1957).

103. Louis, C., *y col.* Morphological, thermal and mechanical properties of rubber and polysulfone blends. *Polymer* **42**, 7107–7115 (2001).
104. Li, G. *y col.* Morphology evolution of polysulfone nanofibrous membranes toughened epoxy resin during reaction-induced phase separation. *Materials Chemistry and Physics* **118**, 398–404 (2009).
105. Meng, F., *y col.* Formation of Ordered Nanostructures in Epoxy Thermosets: A Mechanism of Reaction-Induced Microphase Separation. *Macromolecules* **39**, 5072–5080 (2006).
106. Zhang, Y., *y col.* Dynamically Asymmetric Phase Separation and Morphological Structure Formation in the Epoxy/Polysulfone Blends. *Macromolecules* **44**, 7465–7472 (2011).
107. King, J. a., *y col.* Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science* **1295**, 4217–4223 (2012).
108. Teng, C.-C. *y col.* Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites. *Carbon* **49**, 5107–5116 (2011).
109. Ramezanzadeh, B., *y col.* A study on the anticorrosion performance of the epoxy-polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles. *Progress in Organic Coatings* **72**, 410–422 (2011).
110. Wetzel, B., *y col.* Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms. *Engineering Fracture Mechanics* **73**, 2375–2398 (2006).
111. Chandrasekaran, S., *y col.* Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties. *European Polymer Journal* **49**, 3878–3888 (2013).
112. Ramakrishna, S., *y col.* Biomedical applications of polymer-composite materials: A review. *Composites Science and Technology* **61**, 1189–1224 (2001).
113. Cui, Y., *y col.* Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon* **98**, 313–333 (2016).
114. Wan, C. *y col.* Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 3637 (2012).
115. Larsen, R. M. *y col.* Epoxy-graphite oxide nanocomposites: Mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* **133**, 4–11 (2016).
116. Wan, Y.-J. *y col.* Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. *Carbon* **69**, 467–480 (2014).
117. Huang, Z. *y col.* Synergy Effects of Electrospun Polysulfone/CNTs Hybrid Nanofibers Toughened and Reinforced Epoxy. *Advanced Materials Research* **79–82**, 517–520 (2009).
118. Zhang, H. *y col.* The effect of surface chemistry of graphene on rheological and electrical properties of polymethylmethacrylate composites. *Carbon* **50**, 5117–5125 (2012).
119. Wang, X. *y col.* Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a

- reinforcement in epoxy composites. *Composites Science and Technology* **72**, 737–743 (2012).
120. Saleem, H. y col. Mechanical and Thermal Properties of Thermoset – Graphene Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **301**, 231–259 (2016).
121. Wang, Z., y col. Graphene oxide filled nanocomposite with novel electrical and dielectric properties. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **24**, 3134–7 (2012).
122. Kim, J. Applications of Graphene and Graphene-Related Materials. 1927–1945 (2016).
123. Dittrich, B., y col. Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* **98**, 1495–1505 (2013).
124. Yu, A., y col. Graphite Nanoplatelet - Epoxy Composite Thermal Interface Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 7565–7569 (2007).
125. He, Z. y col. Improved rheological and electrical properties of graphene/polystyrene nanocomposites modified with styrene maleic anhydride copolymer. *Composites Science and Technology* **102**, 176–182 (2014).
126. Wang, J. y col. Solvent exfoliated graphene for reinforcement of PMMA composites prepared by in situ polymerization. *Materials Chemistry and Physics* **136**, 43–50 (2012).
127. Choi, J. T. y col. Shape memory polyurethane nanocomposites with functionalized graphene. *Smart Materials and Structures* **21**, 75017 (2012).
128. Mittal, V., y col. Polyethylene / graphene nanocomposites : effect of molecular weight on mechanical , thermal , rheological and morphological properties. *Colloid and Polymer Science* **294**, 691–704 (2016).
129. Wang, J., y col. Preparation of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance. *Polymer International* **60**, 816–822 (2011).
130. Appel, A.-K., y col. Polyurethane nanocomposites prepared from solvent-free stable dispersions of functionalized graphene nanosheets in polyols. *Polymer* **53**, 4931–4939 (2012).
131. Ramanathan, T. y col. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature Nanotechnology* **3**, 327–331 (2008).
132. Chatterjee, S., y col. Comparing carbon nanotubes and graphene nanoplatelets as reinforcements in polyamide 12 composites. *Nanotechnology* **22**, 275714 (2011).
133. Wang, X., y col. Synergistic effect of graphene on antidripping and fire resistance of intumescent flame retardant poly(butylene succinate) composites. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **50**, 5376–5383 (2011).
134. Polymer, I., y col. Compatibilization of Immiscible Polymer Blends Using Graphene Oxide Sheets. **5**, 5920–5927 (2011).

135. Wan, C. & Chen, B. Poly(ϵ -caprolactone)/graphene oxide biocomposites: mechanical properties and bioactivity. *Biomedical materials (Bristol, England)* **6**, 55010 (2011).
136. Wang, J.-Y. *y col.* Preparation and properties of graphene oxide/polyimide composite films with low dielectric constant and ultrahigh strength via in situ polymerization. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 13569 (2011).
137. Li, H., *y col.* A facile approach to the fabrication of graphene-based nanocomposites by latex mixing and in situ reduction. *Colloid and Polymer Science* **291**, 2279–2287 (2013).
138. Kim, I. H. *y col.* Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **48**, 850–858 (2010).
139. Guo, C., *y col.* Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites. *Polymers and Polymer Composites* **21**, 449–456 (2013).
140. Mohammad, M. *y col.* Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules* **39**, 5194–5205 (2006).
141. Kota, A. K. *y col.* Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites. *Macromolecules* **40**, 7400–7406 (2007).
142. Dao, T. D., *y col.* Alumina-coated graphene nanosheet and its composite of acrylic rubber. *Journal of colloid and interface science* **416**, 38–43 (2014).
143. Layek, R. K., *y col.* Graphene sulphonic acid/chitosan nano biocomposites with tunable mechanical and conductivity properties. *Polymer* **53**, 2265–2273 (2012).
144. Vallés, C., *y col.* Graphene oxide and base-washed graphene oxide as reinforcements in PMMA nanocomposites. *Composites Science and Technology* **88**, 158–164 (2013).
145. Tong, X. Z. *y col.* Fabrication of graphene/polylactide nanocomposites with improved properties. *Composites Science and Technology* **88**, 33–38 (2013).
146. Milani, M. a. *y col.* Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. *Composites Science and Technology* **84**, 1–7 (2013).
147. Potts, J. R., *y col.* Microwave-exfoliated graphite oxide/polycarbonate composites. *Macromolecules* **44**, 6488–6495 (2011).
148. Deetnam, C., *y col.* Synthesis of well dispersed graphene in conjugated poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate via click chemistry. *Composites Science and Technology* **93**, 1–8 (2014).
149. Yun, S., Im, H. *y col.* The effect of different hard segments in polyurethane on the electrical conductivity of polyurethane grafted multi-walled carbon nanotube/polyurethane nanocomposites. *Synthetic Metals* **161**, 1361–1367 (2011).
150. Hu, Y. *y col.* Comparison of the thermal properties between composites reinforced by raw

- and amino-functionalized carbon materials. *Composites Science and Technology* **70**, 2176–2182 (2010).
151. Liang, J. y col. Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. *Advanced Functional Materials* **19**, 2297–2302 (2009).
152. Santos, C. M. y col. Graphene nanocomposite for biomedical applications: fabrication, antimicrobial and cytotoxic investigations. *Nanotechnology* **23**, 395101 (2012).
153. Mao, H. Y. y col. Graphene: Promises, facts, opportunities, and challenges in nanomedicine. *Chemical Reviews* **113**, 3407–3424 (2013).
154. Yang, K., y col. Preparation and functionalization of graphene nanocomposites for biomedical applications. *Nature protocols* **8**, 2392–403 (2013).
155. Li, R., y col. Rational design of nanomaterials for water treatment. *Nanoscale* **7**, 17167–17194 (2015).
156. Carpentier, B. y col. Biofilms and their consequences, with particular reference to hygiene in the food industry. *The Journal of Antimicrobial Chemotherapy* **75**, 499–511 (1993).
157. Krishnadevi, K. y col. Cyclotriphosphazene and TiO₂ Reinforced Nanocomposite Coated on Mild Steel Plates for Antibacterial and Corrosion Resistance Applications. *Applied Surface Science* **366**, 148–157 (2016).
158. Abdoli, L., y col. Electrochemical corrosion behaviors of aluminum-based marine coatings in the presence of Escherichia coli bacterial biofilm. *Materials Chemistry and Physics* **173**, 62–69 (2016).
159. Ammar, S., y col. Amelioration of anticorrosion and hydrophobic properties of epoxy/PDMS composite coatings containing nano ZnO particles. *Progress in Organic Coatings* **92**, 54–65 (2016).
160. Yang, C. y col. Polymer nanocomposites for energy storage, energy saving, and anticorrosion. *J. Mater. Chem. A* **3**, 14929–14941 (2015).
161. S. Veerachamy, y col. Bacterial adherence and biofilm formation on medical implants: A review. *Proc. Inst. Mech. Eng., Part H*, **228**, 1083–1099. (2014).
162. Takahashi, C. y col. Antibacterial activities of polymeric poly(lactide-co-glycolide) nanoparticles and Soluplus® micelles against Staphylococcus epidermidis biofilm and their characterization. *RSC Adv.* **5**, 71709–71717 (2015).
163. Li, Q. y col. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research* **42**, 4591–4602 (2008).
164. Hu, H. y col. Role of N-acyl-homoserine lactone (AHL) based quorum sensing on biofilm formation on packing media in wastewater treatment process. *RSC Adv.* **6**, 11128–11139 (2016).
165. Santos, C. M. y col. Antimicrobial graphene polymer (PVK-GO) nanocomposite films.

- Chemical communications* **47**, 8892–8894 (2011).
166. Zeng, Z. y col. Graphene Oxide Quantum Dots Covalently Functionalized PVDF Membrane with Significantly-Enhanced Bactericidal and Antibiofouling Performances. *Scientific Reports* **6**, 20142 (2016).
 167. Darouiche, R. O. y col. A comparison of two antimicrobial-impregnated central venous catheters. *Engl. J. Med.* **340**, 1 (1999).
 168. Kamal, G. D., y col.. Reduced intravascular catheter infection by antibiotic bonding. A prospective, randomized, controlled trial. *J. Am. Med. Assoc.*, **256**, 2364 (1991).
 169. Bach, A. y col.. *Int. Care Med* **122**, 1066
 170. Thornton, J., y col. *Anaesthesia* **51**, 1018 (1669).
 171. Ravikumar, T., y col. J. Surface-active antifungal polyquaternary amine. *Biomacromolecules*, **7**, 2762 (2006).
 172. Gabriel, M., y col. Wet Chemistry and Peptide Immobilization on Polytetrafluoroethylene for Improved Cell-adhesion. *Bioconjugate Chem.* **17**, 548 (2006).
 173. Maki, D. G. y col. Maki D G, Cobb L, Garman J K. et al. An attachable silver-impregnated cuff for prevention of infection with central venous catheters: a prospective randomized multicenter trial. *Am J Med.*, **85**, 307 (1988).
 174. Liu, S. y col. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. *ACS Nano* **5**, 6971–6980 (2011).
 175. Ahmed, F. y col. Antimicrobial applications of electroactive PVK-SWNT nanocomposites. *Environmental Science and Technology* **46**, 1804–1810 (2012).
 176. Jankovi , A. y col. Graphene-based antibacterial composite coatings electrodeposited on titanium for biomedical applications. *Progress in Organic Coatings* **83**, 1–10 (2015).
 177. Chang, Y.-N. y col. Antimicrobial behavior comparison and antimicrobial mechanism of silver coated carbon nanocomposites. *Process Safety and Environmental Protection* **102**, 596–605 (2016).
 178. Salman, S. A., y col. Preparation and characterization of hydroxyapatite coating on AZ31 Mg alloy for implant applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications* **2013**, (2013).
 179. Kim, I. Y. y col. Strongly-coupled freestanding hybrid films of graphene and layered titanate nanosheets: An effective way to tailor the physicochemical and antibacterial properties of graphene film. *Advanced Functional Materials* **24**, 2288–2294 (2014).
 180. Mazaheri, M., y col. A. Flexible bactericidal graphene oxide-chitosan layers for stem cell proliferation. *Applied Surface Science* **301**, 456–462 (2014).
 181. Dellieu, L. y col. Do CVD grown graphene films have antibacterial activity on metallic substrates? *Carbon* **84**, 310–316 (2015).
 182. Nguyen, V. H., y col. Preparation and antibacterial activity of silver nanoparticles-decorated graphene composites. *Journal of Supercritical Fluids* **72**, 28–35 (2012).

183. He, L. *y col.* Promoted water transport across graphene oxide-poly(amide) thin film composite membranes and their antibacterial activity. *Desalination* **365**, 126–135 (2015).
184. Zhang, Z. B. *y col.* Layer-by-layer assembly of graphene oxide on polypropylene macroporous membranes via click chemistry to improve antibacterial and antifouling performance. *Applied Surface Science* **332**, 300–307 (2015).
185. Major, R. *y col.* Graphene based porous coatings with antibacterial and antithrombogenic function-Materials and design. *Archives of Civil and Mechanical Engineering* **14**, 540–549 (2014).
186. Santhosh, C. *y col.* Adsorption, photodegradation and antibacterial study of graphene–Fe₃O₄ nanocomposite for multipurpose water purification application. *RSC Advances* **4**, 28300–28308 (2014).
187. Chang, Y.-N. *y col.* Synthesis of magnetic graphene oxide–TiO₂ and their antibacterial properties under solar irradiation. *Applied Surface Science* **343**, 1–10 (2015).
188. Anaya, S., *y col.* Γ -Alumina Modification With Long Chain Carboxylic Acid Surface Nanocrystals for Biocompatible Polysulfone Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 14460–14468 (2014).
189. Llorente, A., *y col.* The effect of polymer grafting in the dispersibility of alumina/polysulfone nanocomposites. *Macromolecular Research* **25**, 11–20 (2017).
190. Vatanpour, V., *y col.* Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite. *Journal of Membrane Science* **375**, 284–294 (2011).
191. Díez-Pascual, A. M. *y col.* Influence of carbon nanotubes on the thermal, electrical and mechanical properties of poly(ether ether ketone)/glass fiber laminates. *Carbon* **49**, 2817–2833 (2011).
192. Nayak, L., *y col.* A mechanistic study on electromagnetic shielding effectiveness of polysulfone/carbon nanofibers nanocomposites. *Journal of Materials Science* **48**, 1492–1502 (2012).
193. Hu, M. *y col.* Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes. *Environmental science & technology* **47**, 3715–23 (2013).
194. Ionita, M. *y col.* Composites : Part B Synthesis , characterization and in vitro studies of polysulfone / graphene oxide composite membranes. *Composites Part B* **72**, 108–115 (2015).
195. Celli, A. *y col.* Synthesis of novel fullerene-functionalized polysulfones for optical limiting applications. *Reactive and Functional Polymers* **71**, 641–647 (2011).
196. Volkova, T. S. *y col.* Preparation of a polysulfone-based polymer-silicate nanocomposite. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* **45**, 717–725 (2011).

Capítulo 2

-Materiales y métodos-

En este capítulo se recopilan los materiales y reactivos empleados para la síntesis y modificación del nanorrefuerzo y para la preparación de los nanocomposites. También se abordan los aspectos más relevantes de las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales de partida y de los nanocomposites obtenidos, indicando las condiciones experimentales con las que se han realizado los experimentos. Por último, se describe la metodología llevada a cabo en los ensayos de biocompatibilidad y biodegradabilidad.

2.1. Materiales

2.1.1. Polímeros

2.1.1.1. Polisulfona

La polisulfona es un polímero termoplástico de altas prestaciones. Es amorfo y con una temperatura de transición vítrea (T_g) en torno a los 186 °C. Su estructura química se muestra en la Figura 2.1.

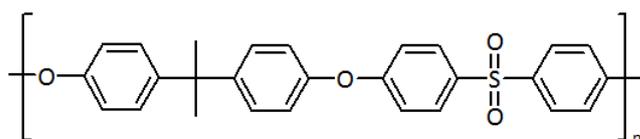


Figura 2.1. Estructura química de polisulfona bisfenol-A (PSU).

Debido a la elevada aromaticidad y a los grupos sulfona que presenta, posee una alta rigidez y dureza. Este hecho hace que exista restricción en la rotación de las cadenas de polímero y que se ejerzan elevadas fuerzas de atracción intermoleculares. Además, este polímero presenta una buena estabilidad a la hidrólisis y a la degradación oxidativa debido a la posición (*-para*) de los átomos de oxígeno entre los anillos aromáticos.

En este trabajo la polisulfona empleada ha sido bisfenol-A (PSU) Ultrason S 2010 natural, suministrada por la empresa alemana BASF. Su peso molecular promedio en número y en peso son $M_n = 13600$ g/mol y $M_w = 53800$ g/mol, respectivamente.

La polisulfona, además de constituir una de las matrices de los nanocomposites, también se ha utilizado para modificar covalentemente la superficie del rGO mediante dos procedimientos diferentes que se comentarán en el siguiente capítulo, dando lugar a nanorrefuerzos con cadenas de diferente peso molecular, distintas polidispersidades y distinto grado de recubrimiento. La polisulfona empleada para la modificación superficial

del grafeno fue suministrada por Sigma-Aldrich, con un peso molecular promedio en número y en peso de $M_n=16000$ g/mol y $M_w= 32000$ g/mol, respectivamente. Se trata por tanto de una PSU muy similar en tamaño a la utilizada como matriz, aunque menos polidispersa.

2.1.1.2. Resina epoxi

La resina epoxi empleada en esta tesis está basada en un monómero, diepóxido de diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA), suministrado por Sigma-Aldrich. Es una resina epoxi bifuncional de peso molecular promedio de 377 g/mol con $n = 0.144$ (0.072 grupos hidroxilo/grupo epóxido) con peso equivalente epoxi de 188.5 g/ee y densidad de 1.169 g/cm³ a 25 °C. Su estructura química se presenta en la Figura 2.2a.

Se ha seleccionado como agente de curado la 4-aminofenolsulfona (DDS), suministrada por Sigma-Aldrich. Se ha seleccionado este agente de curado debido a que compatibiliza bien con la polisulfona.¹⁻⁴ La DDS, es una amina difuncional cuyo peso molecular es de 248.3 g/mol y con un peso equivalente de amina de 62 g/ea. En la Figura 2.2b se muestra la estructura química de la amina utilizada como endurecedor.

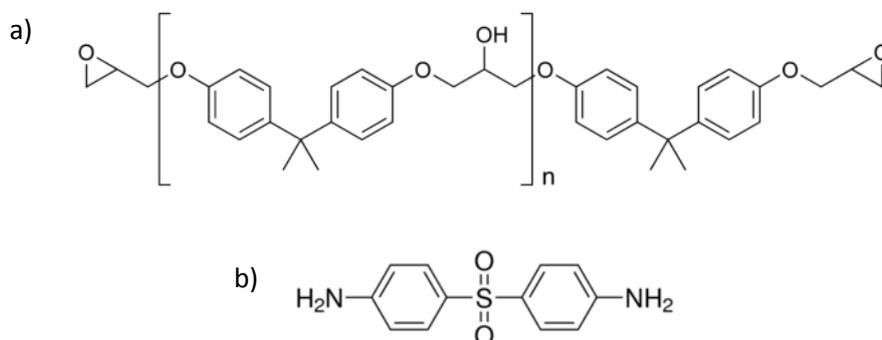


Figura 2.2. Estructura química de a) resina epoxi (DGEBA) y b) endurecedor (DDS).

2.1.2. Nanorrefuerzo

En este trabajo se ha empleado como nanorrefuerzo óxido de grafeno reducido (rGO), el cual ha sido previamente sintetizado en el laboratorio a partir de grafito comercial natural (200 mesh, 99.9995 %, Alfa Aesar). Las condiciones de síntesis del óxido de grafeno, su reducción y la caracterización del rGO obtenido se presentan en un capítulo posterior.

2.1.3. Disolventes y otros reactivos.

En el presente trabajo de investigación ha sido necesario emplear numerosos reactivos y disolventes. Los más importantes se enumeran a continuación:

- *N*-metilformamida (98% de pureza), diclorometano anhidro, cloroformo, *N*-metilpirrolidona y metanol, todos ellos proporcionados por Sigma-Aldrich, se utilizaron como disolventes para llevar a cabo la reacción de modificación de los nanorrefuerzos.
- Paraformaldehido, clorotrimetilsilano, cloruro de estaño (como catalizador) y azida sódica se emplearon para el anclaje de la polisulfona a la superficie del rGO en puntos intermedios de la cadena.
- 2-cloroetilisocianato y azida sódica se utilizaron para la modificación terminal de la cadena de polisulfona.
- *Escherichia coli* K12 y *Bacillus subtilis*, se utilizaron como bacterias Gram-negativa y Gram-positiva, respectivamente, para los ensayos de toxicidad.
- *Tryptic soy broth* (TSB), *tryptic soy agar* (TSA) y *phosphate saline buffer* (PBS), se emplearon para la preparación de los medios de cultivo en los ensayos de biocompatibilidad.
- Los reactivos empleados para la fijación de las bacterias en la preparación de las muestras de SEM son; glutaraldehido, tetraóxido de osmio, cocadilato sódico y óxido de propileno.
- Para el estudio de la producción de especies reactivas de oxígeno se empleó glutatona, peróxido de hidrógeno y el reactivo de Ellman (5,5-Ditiobis(2-ácido nitrobenzoico), DTNB)
- Las células empleadas para los ensayos citotóxicos en células humanas fueron células epiteliales corneales correspondientes a la línea celular hTCEpi, proporcionadas por el profesor Alison M. McDermott de la Universidad de Houston.
- El reactivo del kit de ensayo para las medidas de citotoxicidad fue: *CellTiter 96 AQueous One Solution Cell Proliferation Assay* (Promega, U.S.A) y el medio empleado para cultivar las células: *KBM-2 complete media* (KGM-2 BulletKit, Lonza, U.S.A Catalog# CC-3107).

- Las tinciones realizadas sobre los nanocomposites para observar las células se hicieron con Syto9 y yoduro de propidio (PI).
- Los ensayos de biodegradabilidad se realizaron con aguas industriales residuales procedentes de la empresa *Sims Bayou wastewater treatment plant*, y las bacterias se alimentaron con una mezcla de agua sintética NaAc/NH₄Cl/KH₂PO₄.

2.2. Métodos e Instrumentación

2.2.1. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica muy sensible a las transiciones vibracionales y rotacionales características de los enlaces de las moléculas. Esta técnica aporta gran información sobre la naturaleza de cada material, su composición, e incluso su estructura, además permite determinar la naturaleza de las posibles impurezas. Registrando las diferencias absolutas y/o relativas en la intensidad de las bandas de absorción se pueden realizar análisis de forma cuantitativa y/o cualitativa de cada sustancia.

La espectroscopía infrarroja se empleó fundamentalmente para la caracterización de los materiales de partida y de los productos de las reacciones de modificación de la PSU y de la reacción de anclaje al grafeno del polímero modificado, analizando la presencia, aparición o desaparición de nuevos enlaces químicos característicos de cada reacción en cuestión.

El espectrómetro utilizado en este trabajo ha sido un Perkin Elmer GX-2000. El procedimiento experimental seguido para la obtención de los espectros de absorción infrarroja ha sido siempre el mismo. Cada muestra se analizó preparando por compresión una pastilla a partir de polvo anhidro de KBr, al que se le añadió aproximadamente un 1% en peso de la muestra a analizar finamente dispersada. Los espectros se registraron en el intervalo medio (4000-400 cm⁻¹) con una resolución de 4 cm⁻¹ y acumulando 20 barridos por espectro.

En algunas muestras, para analizar mejor los tratamientos superficiales el espectro se realizó con un accesorio de reflexión atenuada (ATR), técnica la cual fue empleada para analizar el rGO y rGO modificado con cadenas de PSU. Se recogieron 256 barridos de cada muestra a una resolución de 4 cm⁻¹ en el equipo Vector 22 apparatus.

2.2.2. Termogravimetría (TGA)

En los polímeros, el análisis termogravimétrico o termogravimetría (TGA) proporciona información relevante de las variaciones de pérdida de peso asociadas a procesos de degradación inducidos térmicamente al material. Es necesaria una elección cuidadosa del programa dinámico de temperatura, la atmósfera de trabajo y el peso adecuado de la muestra (habitualmente menos de 10 mg), para analizar cuantitativamente la pérdida de masa (%) asociada a cada proceso de degradación.

En esta tesis se ha empleado un equipo Perkin Elmer STA 6000 para los análisis. Las medidas se realizaron con una rampa de temperatura de 10 °C/min desde 50 hasta 900 °C, en atmósfera de nitrógeno y con un flujo de 40 mL/min. Con este equipo de análisis térmico se llevó a cabo la determinación cuantitativa del número de cadenas injertadas de PSU por unidad de masa de rGO. Además de cuantificar la cantidad de polímero anclado en el rGO, la termogravimetría también fue empleada para la determinación de la estabilidad térmica relativa de los diferentes nanocomposites preparados.

2.2.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía raman se basa en la dispersión inelástica que tiene lugar cuando una muestra se ilumina por un rayo láser. Como resultado de la acción de los fotones incidentes, que tienen una energía más alta que la del estado vibrante de la estructura, el material irradiado obtiene temporalmente un nivel inestable y después vuelve a uno de los estados permitidos, emitiendo un fotón de energía más alta que los fotones iniciales. Esta diferencia de energía es característica para cada material.

Para los materiales carbonosos la espectroscopía Raman se emplea como técnica complementaria a la difracción de rayos X (DRX). Mientras que la técnica de DRX ofrece información sobre el carácter grafitico del material, con la espectroscopía Raman es posible obtener además información sobre el grado de orientación. En general, los espectros Raman de los materiales carbonosos se caracterizan por cinco picos;⁵ en los que la banda G (1575 cm⁻¹), D (1355 cm⁻¹) y 2D (2650 cm⁻¹) son las más representativas y están asociadas al orden grafitico y a los defectos estructurales, respectivamente. Como medida del grado de ordenamiento se suele emplear la relación I_D/I_G siendo menor a mayor grado de ordenamiento. Su valor para materiales desordenados se encuentra entre 0.6-0.8.⁶

Las muestras se depositaron sobre un portamuestras de vidrio, enfocando la muestra con una lente 100× y posteriormente incidiendo el láser sobre el material para la recogida de espectros. En este trabajo, la espectroscopía Raman se ha empleado fundamentalmente para caracterizar estructuralmente las láminas de grafeno detectando la presencia de defectos debidos al proceso de síntesis y oxidación.

Las medidas se realizaron en un espectrómetro Renishaw Confocal Raman Microscope equipado con un láser de argón de 514.5 nm. Para cada muestra se llevaron a cabo varios espectros en diferentes zonas para verificar la homogeneidad de la muestra.

2.2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una de las técnicas más empleadas en el estudio de polímeros, pues permite la determinación y cuantificación de los procesos termodinámicos de primer orden, tales como calores de fusión y cristalización, calores específicos y entalpías de reacción. Además, permite analizar transiciones de segundo orden, como son las transiciones vítreas de los materiales poliméricos. A diferencia de otros procesos, como la fusión o cristalización, la transición vítrea se aprecia en un barrido dinámico por un salto en la capacidad calorífica, muy significativo en el registro de la diferencia de flujo de calor entre la muestra y la referencia. La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g), considerada como una transición de no-equilibrio termodinámico, está afectada por la velocidad de barrido o rampa de temperatura, así como por las condiciones de partida de la muestra.

La técnica calorimétrica se utilizó principalmente para el estudio y la determinación de la temperatura de transición vítrea de la matriz de polisulfona y de los diferentes nanocomposites fabricados en este trabajo de investigación. También se estudió la T_g de los nanocomposites preparados con resina epoxi. El calorímetro utilizado ha sido un DSC Mettler Toledo 822 equipado con un sistema de refrigeración de nitrógeno líquido que permite realizar barridos a bajas temperaturas. El equipo se calibró con muestras patrón de Indio y Zinc de alta pureza.

Experimentalmente todas las muestras fueron colocadas en cápsulas selladas de aluminio de capacidad 50 μ L, conteniendo cada una un peso aproximado de muestra entre 5-10 mg y realizándose los ensayos de medida en atmósfera de nitrógeno controlada. Como referencia fue usada una cápsula de aluminio vacía y sellada.

La temperatura de transición vítrea se determina mediante el termograma en el salto producido en la capacidad calorífica, el cual tiene lugar durante la transición energética debida a la pérdida de la libertad conformacional de las cadenas. Como la T_g depende en gran medida del estado termodinámico previo del polímero así como de las condiciones del ensayo, su determinación se llevó a cabo mediante barridos de calentamiento y enfriamiento siempre en las mismas condiciones. La medida se realizó a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, y para poder eliminar la historia térmica del material se determinó la T_g en el segundo barrido térmico. Para ello la muestra se calienta hasta 250°C , asegurando que a esa temperatura se encuentra por encima de la T_g , y posteriormente se enfría a una velocidad controlada de $50^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente. Posteriormente se registra el segundo barrido en el cual se determina el valor de la T_g .

En la evaluación de la T_g de cada muestra a ensayar, se siguió el criterio del punto medio de la transición, es decir, la T_g se calculó a la mitad de la altura del incremento en la capacidad calorífica ($\frac{1}{2} \Delta C_p$).

2.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El efecto fotoeléctrico descubierto por Einstein en 1905⁷ es la base de esta técnica espectroscópica. Cuando un haz de rayos-X blandos monoenergéticos, de mayor energía que el enlace del electrón, incide sobre electrones de niveles atómicos profundos, se produce la emisión de electrones con una energía cinética dada por la siguiente expresión: $E_k = h\nu - E_b - \phi$, donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente (normalmente $\text{Mg K}\alpha = 1253.6$ eV o $\text{Al K}\alpha = 1486.6$ eV), E_k es la energía cinética del electrón emitido, E_b es la energía de enlace del electrón y ϕ representa la función de trabajo del espectrómetro (energía necesaria para llevar al electrón desde el nivel de Fermi “virtual” hasta las condiciones de trabajo del espectrómetro).

En el caso de muestras aislantes, éstas se cargan positivamente como consecuencia de la emisión de fotoelectrones. El resultado es que los electrones se ven atraídos por el potencial positivo de la muestra, su energía cinética se reduce, $E_k = h\nu - E_b - \phi - C$, siendo C el potencial de carga, y los picos se desplazan hacia una energía de enlace mayor. Aunque la radiación penetra en la materia del orden de $1\text{-}10\ \mu\text{m}$, el recorrido libre medio de los fotoelectrones antes de sufrir alguna colisión inelástica con los átomos del sólido es de entre 0.4 y $4\ \text{nm}$. Estas colisiones provocan una pérdida de energía suficiente para que no puedan abandonar la superficie de la muestra. Así, el espectro viene dado por electrones

procedentes únicamente de las capas atómicas más superficiales, proporcionando información química de las primeras 5-10 capas del sólido.

Mediante esta técnica ha sido posible realizar un análisis semicuantitativo de la superficie de las diferentes muestras de grafeno, a partir de las áreas de los picos, e identificar los estados químicos, a partir de las posiciones exactas, separaciones y perfiles de las características espectrales. Para ello, las áreas de los picos fotoeléctricos fueron integradas después de sustraer la línea base (sustracción del tipo Shirley no-lineal), y de ajustarlos con una mezcla de funciones Gaussianas.

El equipo utilizado en este trabajo ha sido un espectrómetro Phi 700 Auger Electron Spectroscopy (AES) System empleando una fuente de rayos X monocromática Al K α X-ray (1486.6 eV). Las medidas se realizaron sobre las nanopartículas sintetizadas, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, y óxido de grafeno reducido con cadenas de polisulfona. Para las medidas, los materiales se dispersaron en etanol y se depositaron sobre un porta de vidrio recubierto con una capa de 5 nm de oro. El portamuestras se introdujo en la cámara de pretratamiento, donde la muestra se desgasificó hasta alcanzar un vacío próximo a 10⁻⁷ bar, y por último se transfirió a la cámara de análisis.

El registro de espectros se realizó con un paso de energía de 23.5 eV, un tamaño del paso energético de 0.2 eV y un tiempo de exposición de 50 ms. Se acumularon suficientes espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido, dependiendo de las intensidades de los picos.

2.2.6. Difracción de rayos X (DRX)

La radiación monocromática de rayos X difractada sobre una muestra que presente algún tipo de estructura ordenada da lugar a un patrón de líneas de difracción específico para cada sustancia, consecuencia del espaciado regular de los planos característicos de muestras cristalinas. En el caso de los materiales carbonosos, esta técnica permite diferenciar las estructuras del carbono y determinar el grado en el que el material estudiado se aproxima a la estructura grafitica. El grafito presenta un pico de difracción a $2\theta = 25-26^\circ$,⁸ correspondiente a la familia de planos (002) que se desplaza hacia ángulos más bajos y se ensancha al aumentar el grado de desorden. A partir de la ecuación de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\Phi$) podemos determinar la distancia entre planos cristalinos en función del ángulo de incidencia de la radiación y su longitud de onda.⁹

Los difractogramas de rayos X se registraron siguiendo la metodología convencional, situando la muestra en polvo entre dos ventanas de aluminio, en un difractómetro de Rayos X Polycrystal X'Pert Pro PANalytical, equipado con un monocromador de grafito, utilizando la radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Las medidas se realizaron para el grafito, el óxido de grafito y óxido de grafito reducido.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: el voltaje se estableció a 45 kV, con una corriente de 40 mA y con una velocidad de barrido de 0.02° por segundo en el intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 5 y 40° .

2.2.7. Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la interacción de los momentos magnéticos de los núcleos a estudiar con campos magnéticos externos. A partir de esta técnica se puede obtener información sobre el número y tipo de entidades químicas en una molécula. En principio, se puede emplear con cualquier núcleo que posea espín, aunque las aplicaciones más importantes son la espectrometría RMN de protones (^1H) y de carbono-13 (^{13}C). Cuando se sitúan dentro de un campo magnético, los núcleos activos de RMN absorben energía a una frecuencia característica del isótopo que dependerá del entorno químico local. El número y la forma de los picos vienen determinados por el grupo funcional y el entorno químico.

El equipo empleado fue un espectrómetro Bruker DPX 300 MHz. Las medidas experimentales se realizaron disolviendo en torno a 15 mg de cada uno de los polímeros en diclorometano deuterado marcado con TMS ($\delta = 0$ ppm). Los ensayos se realizaron para las muestras de polisulfona funcionalizada entre medias de la cadena.

2.2.8. Espectroscopía de absorción ultravioleta-visible. (UV-VIS)

Esta técnica espectroscópica se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el intervalo de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que es absorbida por el material analizado, y que depende de su estructura química. Mediante la espectroscopía UV-VIS se determinó la capacidad de adsorción de determinados compuestos en los nanorreforzados, mediante la interpolación en una recta de calibrado, conociendo previamente el coeficiente de absorptividad molar.

Las medidas de absorbancia se realizaron con un espectrofotómetro UV-VIS Jasco V-650 de doble haz, restando previamente la línea base, a una velocidad de 60 nm/min en el intervalo de longitudes de onda entre 700-400 nm.

Las medidas de densidad óptica para el estudio de las propiedades antibacterianas y los ensayos de producción de especies reactivas de oxígeno se realizaron a 600 nm en el equipo Synergy MX Microtiter plate reader (Biotek). En el caso del estudio cinético bacteriano se registró la densidad óptica cada 30 minutos. Las medidas de los ensayos de citotoxicidad en células humanas se realizaron en el equipo micro-plate reader FLUOstar Omega (BMG Labtech, Germany).

2.2.9. Técnicas de análisis morfológico

2.2.9.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica microscópica capaz de producir imágenes de alta resolución utilizando las interacciones materia-electrón. Esta interacción puede dar lugar a diferentes tipos de respuestas del material analizado en función de la energía del haz de electrones incidente y de las características de la propia muestra. Las emisiones de partículas por el material (electrones o fotones) que pueden ser analizadas son: electrones secundarios, electrones retrodispersados, fotones con energías en el intervalo de los rayos X y fotones con energías resultantes de la recombinación de pares electrón en el intervalo visible del espectro.

Las técnicas de microscopía son de gran utilidad en nanocomposites para analizar el estado de dispersión a microescala del nanorrefuerzo, al realizar un análisis de la topología superficial del material mediante el barrido con un haz de electrones. El análisis morfológico mediante SEM es una de las técnicas más versátiles y de más amplia difusión para el estudio de superficies de distintos materiales gracias a la combinación de una elevada resolución y profundidad de campo.

El SEM se empleó en este trabajo fundamentalmente para ver la morfología de los materiales de síntesis, y también para el estudio de la dispersión y morfología de los diferentes nanocomposites previamente preparados. Para analizar la estructura de los nanocomposites se partió de probetas tipo hueso obtenidas mediante inyección, que fueron cortadas criogénicamente sumergiéndolas en nitrógeno líquido para evitar la presencia de deformaciones plásticas generadas durante la rotura de la muestra.

El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30 a un potencial entre 15-20 kV y un detector de electrones secundario (SE). Dado que los materiales estudiados no eran conductores, fue necesario recubrir todas las muestras con una fina película conductora de Au de unos 100 nm empleando la técnica de *sputtering*.

2.2.9.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica en la que una muestra muy delgada se irradia con un haz de electrones. Una parte de estos electrones son transmitidos, otra dispersados y una tercera parte da lugar a las interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Este microscopio emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

La microscopía electrónica de transmisión permite mayores resoluciones que el SEM pero presenta más dificultad para la preparación de muestras. Esta técnica se utilizó para analizar la distribución de tamaños, número de capas y morfología del rGO. También se observó mediante TEM nanocomposites inyectados con un 3% de carga de nanorrefuerzo.

Las medidas se realizaron en un equipo JEM-2010 que trabaja a 200 kV de potencial para la aceleración de electrones. Para la observación de los nanocomposites inyectados, el material fue cortado con microtomo, a una velocidad de 0.7 mm/s, obteniéndose láminas de material de 60 nm de espesor.

2.2.9.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El AFM es una técnica que proporciona información topográfica en 3D con alta resolución espacial en un intervalo de trabajo desde 100 mm hasta los nanómetros con una resolución casi atómica. Es capaz de proporcionar información topológica de los materiales, así como de las propiedades de fricción, adhesión, eléctricas, magnéticas y de elasticidad. Además permite la obtención de imágenes capaces de mostrar la disposición atómica individual en una muestra, y medir el salto de los átomos individuales de una superficie. Esta técnica, en materiales de carbono, y más específicamente en el caso de grafeno, permite obtener información de su espesor y morfología.

El microscopio de fuerza atómica utilizado para este propósito fue un AFM, JEOL equipado con un JSPM 5200 realizándose las mediciones a temperatura ambiente en modo contacto intermitente con puntas de Si. Las muestras se prepararon sobre una superficie de silicio, depositando una gota de la suspensión a una concentración 0.1 mg/mL mediante la técnica de *drop casting*.

2.2.9.4. Microscopía confocal

La microscopía confocal utiliza como fuente de luz un láser monocromático, que ilumina una pequeña sección de la muestra a través del objetivo, y cuenta con un sistema de barrido del haz del láser en los ejes X, Y y Z que permite obtener imágenes tridimensionales en profundidad y por lo tanto posibilita la monitorización de la estructura del material hasta cierta distancia de la superficie. La microscopía confocal consigue imágenes de gran resolución, y ha sido empleada en este trabajo para la cuantificación celular en los ensayos realizados para determinar las propiedades antibacterianas de los nanocomposites, mediante el estudio de la formación de biofilm, utilizando las tinciones adecuadas para su observación, como se comentará en el capítulo 4 de esta tesis. El equipo empleado ha sido LEICA DM2500. Las medidas se realizaron con un objetivo 10x con una apertura numérica de 0.30. Las imágenes se analizaron usando el software cell Sens Dimension (Olympus). El porcentaje de células muertas y el número total de bacterias se calculó mediante los softwares Image J y Comstat.

2.2.10. Medidas de adsorción/desorción de nitrógeno (BET)

La determinación de la superficie específica, distribución y tamaño de los poros de un material sólido se basa en técnicas de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido objeto de estudio (adsorbente) y el fluido que se adsorbe (adsorbato). El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido. La información obtenida a partir del fluido incorporado permite, mediante modelos matemáticos, determinar el área del sólido y el tamaño y distribución de los poros. Esta técnica se aplica cuando las muestras presentan micro (< 2 nm) y mesoporos (2-50 nm).

Las medidas se realizaron en un equipo automático Micromeritics ASAP 2010/2000. Las muestras analizadas fueron el óxido de grafeno reducido y el óxido de grafeno reducido modificado con cadenas de polisulfona. Para cada experimento se emplearon aproximadamente 200 mg de muestra y se desgasificaron a 473 K. El área

superficial se determinó por adsorción física de N₂ a 77 K, aplicando el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) y considerando el valor de 0.162 nm² para el área de la molécula de N₂ adsorbida.

2.2.11. Comportamiento reológico de nanocomposites

Mediante reología, se puede estudiar el estado de dispersión de nanorrefuerzos en nanocomposites. El reómetro rotacional es ampliamente utilizado para estudiar la reología de polímeros a bajas velocidades de cizalla. Para ello, se sitúa una probeta de polímero de forma circular entre dos platos paralelos. Uno de los platos es giratorio, mientras que el otro se mantiene en estado estacionario, induciendo una fricción al material fundido. Así se mide el torque ejercido en el plato superior y a partir de este valor se determina la viscosidad aparente en (Pa·s) y los valores del módulo de almacenamiento en cizalla G' (Pa) para la caracterización del material. En este estudio se ha utilizado un reómetro rotacional de la marca TA Instruments Parallel Plate Rheometer.

Se han realizado dos tipos de ensayos diferentes para cada uno de las matrices poliméricas empleadas en esta tesis doctoral. Los ensayos de medida de la viscosidad de los nanocomposites de PSU, se llevaron a cabo con un reómetro de platos paralelos a una temperatura de 290 °C. Los nanocomposites se moldearon previamente en una prensa de platos calientes para obtener piezas circulares de 25 mm de diámetro y con un espesor de 1 mm. Las muestras se caracterizaron en el intervalo de frecuencias angulares entre 0.1 y 100 rad/s, con una amplitud de deformación del 5%. Los ensayos reológicos para los nanocomposites preparados con resina epoxi, se realizaron para monitorizar los cambios de viscosidad debidos al progreso de la reacción de curado del sistema. Las medidas se llevaron a cabo a una temperatura de 130 °C durante 5 horas con una amplitud de deformación del 10% a 3 frecuencias diferentes, 1, 5.5 y 10 Hz. Estos ensayos permitieron estudiar el tiempo de gelificación de los nanocomposites.

2.2.12. Espectroscopía dieléctrica

La espectroscopía dieléctrica es una técnica que se basa en analizar la respuesta dieléctrica o relajación dieléctrica de un material en función de la variación de la frecuencia de un campo eléctrico aplicado. Se basa en la interacción de un campo eléctrico externo con el momento dipolar eléctrico de la muestra, expresada como permitividad (ϵ). Es una de las técnicas de relajación más útiles para el estudio de la

dinámica molecular de sistemas poliméricos debido al amplio intervalo dinámico que cubre, que puede ir desde 10^{-2} Hz hasta 10^{10} Hz. Esta técnica se empleó para medir la conductividad eléctrica de los nanocomposites.

Las propiedades eléctricas que presentan los nanocomposites, con partículas conductoras como el grafeno, dependen en gran medida de la forma de las nanopartículas y de cómo se distribuyan a lo largo de la matriz polimérica. A contenidos bajos de nanopartículas, la conductividad eléctrica suele ser ligeramente superior comparada con el polímero base, esto se asocia a que las partículas se encuentran aisladas unas de otras por la matriz actuando ésta como dieléctrico. A medida que la concentración de nanopartículas aumenta, éstas comienzan a estar en contacto unas con otras, formando una trayectoria continua a través del volumen de la muestra, por lo que decimos que el material ha alcanzado el umbral de percolación.

Las medidas se realizaron en el equipo Novacontrol Alpha Analyzer (tipo k) entre 10^{-1} y 10^6 Hz en las muestras circulares de 25 mm de diámetro y 1 mm de espesor, puliendo previamente su superficie para asegurar el contacto con los electrodos.

2.2.13. Técnicas de estudio del comportamiento mecánico de los materiales.

2.2.13.1. Ensayos de tracción

El ensayo de tracción es uno de los métodos más empleados para determinar las propiedades mecánicas de los materiales. Los ensayos de tracción dan lugar a curvas de esfuerzo-deformación, a partir de las cuales se pueden obtener diferentes parámetros mecánicos, como el módulo elástico o de Young (E), esfuerzo y deformación de fluencia (σ_f , ε_f) y, esfuerzo y deformación de rotura (σ_R , ε_R).

Cada material presenta un comportamiento diferente, pero en general se distinguen dos zonas; en la primera la deformación es proporcional a la tensión de tracción y reversible (deformación elástica), y en la segunda, a pequeñas variaciones de tensión se producen grandes deformaciones de naturaleza plástica. En polímeros termoplásticos, la deformación plástica puede llegar a ser muy importante.

En esta tesis doctoral, las propiedades mecánicas tanto de la matriz polimérica de polisulfona como de los diferentes nanocomposites se caracterizaron bajo la acción de un esfuerzo uniaxial.

La máquina de ensayos universal utilizada fue una Shimadzu Autograph equipada con una célula de carga de 5 kN. El estudio estadístico de los resultados se realizó analizando el comportamiento mecánico de al menos 5 probetas de cada composición. La velocidad del ensayo fue de 1 mm/min, de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 527-2. Esta norma considera esta velocidad adecuada para determinar correctamente el módulo de elasticidad en polímeros. Las probetas de los nanocomposites preparados con grafeno modificado y no modificado en una matriz de PSU se obtuvieron por moldeo por microinyección (las condiciones de inyección se indican en el apartado 2.2.14.2), con forma halterio y dimensiones de 16×3×1 mm (con desviaciones dimensionales de ± 0.01 mm).

Previamente a la realización de los ensayos a tracción las probetas se sometieron a un tratamiento térmico para liberar posibles tensiones residuales del proceso de microinyección. Las muestras se trataron a una temperatura de 170 °C durante una hora.

2.2.13.2. Análisis térmico mecanodinámico (DMTA)

El análisis mecanodinámico se basa en la aplicación periódica, a una frecuencia concreta, de una determinada deformación o esfuerzo generalmente de naturaleza sinusoidal. En el análisis de la respuesta originada entre el estímulo aplicado y la respuesta del material, existe un desfase en la respuesta debido al tiempo que necesitan las macromoléculas para reagruparse y acomodarse a la tensión/deformación aplicada. La respuesta del material y el análisis de ese desfase son los que proporcionan importante información acerca de los diferentes modos de relajación de la cadena macromolecular.

Cualquier fenómeno que suceda en un polímero y que suponga disipación de parte de la energía suministrada se reflejará en su comportamiento viscoelástico y podrá estudiarse mediante análisis mecanodinámico. Los polímeros presentan, en general, diversas relajaciones originadas por los diferentes tipos de movimientos que puede tener lugar en las cadenas macromoleculares.

En polímeros amorfos, el fenómeno de relajación más importante es la transición vítrea, y es la que aparece a mayor temperatura, la cual se conoce como relajación α . En la región de esta relajación, se observa un descenso muy acusado del módulo de almacenamiento (E'), de unos 3 ó 4 órdenes de magnitud, resultante del tránsito del polímero de un estado vítreo a uno elastómero. En polímeros cristalinos, esta caída de E' es sensiblemente menor, dado que la movilidad está dificultada por las regiones cristalinas y la fracción amorfa es menor. El módulo de almacenamiento en estado

elastomérico es de pocos MPa, a excepción de los polímeros entrecruzados, donde la presencia de nudos incrementa este valor a unas cuantas decenas de MPa. Durante la transición vítrea el cociente E'/E'' , donde E'' es el módulo de pérdida o viscoso, conocido como $\tan \delta$, pasa por un máximo.

Los ensayos mecanodinámicos se realizaron en un analizador DMA Q 800 (TA Instruments). La muestra se colocó en la cámara termostaticada mediante unas mordazas unidas a un transductor de desplazamiento y a un generador de ondas sinusoidales; ambos están colocados sobre una unidad móvil cuya función es mantener la probeta con una fuerza estática predeterminada para evitar su deformación previa. Preeviamente se debe tener en cuenta el factor de forma de las dimensiones de cada probeta para ver si se ajusta a las especificaciones del equipo considerando el intervalo de medida de interés.

Las probetas para el análisis mecanodinámico fueron las obtenidas en la microinyectora, es decir, iguales a las utilizadas en el ensayo de tracción. Las medidas se realizaron a 1 Hz, en un intervalo de temperatura de 25-220 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

2.2.13.3. Ensayos de nanoindentación

La nanoindentación es un ensayo mecánico realizado en la microescala sobre la superficie de una muestra. Para ello se emplea una punta pequeña para indentar la superficie del material al aplicar una carga de compresión, creando una huella medible. La carga que se ejerce sobre la muestra y el desplazamiento se mide de manera continua con una resolución de microneutons y nanómetros, con el objetivo de determinar las propiedades mecánicas superficiales del material. Los factores por los que generalmente se ve afectada una medida de nanoindentación son el tiempo de exposición, el tipo de indentador y la temperatura a la cual se realice el ensayo.

Las medidas se llevaron a cabo con un nanoindentador Hysitron TI 900 Tribodenter Nanoindenter que emplea un indentador Berkovich. Se realizaron 21 indentaciones para cada muestra siguiendo un patrón 7×3, obteniéndose las curvas para secuencias de carga-descarga de 8000 μN . Los nanocomposites analizados mediante esta técnica fueron la serie PrG y PrGend, (ver capítulo 4).

2.2.14. Método de preparación de los nanocomposites

Los nanocomposites de matriz polisulfona se procesaron mediante dos procedimientos diferentes: mediante micro-extrusión seguida de micro-inyección y mediante prensado en caliente. Por otro lado, la preparación de los nanocomposites de matriz epoxi con grafeno y/o PSU se realizó por mezclado de todos los componentes con los precursores epoxi y vertido de la mezcla reactiva y curado directo en el molde con las dimensiones adecuadas para la obtención de probetas. Para estos nanocomposites las condiciones se expondrán en el capítulo 5 correspondiente a esos nanomateriales, ya que las condiciones de curado afectan directamente a la naturaleza y propiedades de la propia matriz polimérica. Por tanto, en adelante se indicarán únicamente las condiciones de preparación de nanocomposites de matriz PSU.

La preparación de estos nanocomposites comenzó por una mezcla física entre la nanopartícula y la grana de polímero con diferentes porcentajes de nanorrefuerzo (0-3% contenido en peso), y posteriormente se introdujo esta mezcla en la extrusora. .

2.2.14.1. Mezclado por microextrusión

La incorporación y dispersión de las láminas de rGO en la matriz polimérica de polisulfona se realizó por mezcla en fundido, empleando una micro-extrusora de doble husillo (cónico) Haake Minilab II (Thermo) fabricada por Thermo Electron Corporation. El equipo de micro-extrusión está especialmente diseñado para la incorporación y mezcla en fundido de todo tipo de nanorrefuerzos en materiales poliméricos, utilizando el menor volumen de mezcla total posible, siendo especialmente útil para estudios de investigación con polímeros de síntesis a escala de laboratorio. Tiene una carga útil de aproximadamente 8 gramos, con un canal de recirculación del fundido que permite realizar varias pasadas por los husillos.

El mezclado de matriz polimérica y nanorrefuerzo se optimizó estudiando diferentes tiempos de recirculación (2, 5 y 10 minutos) en la extrusora, y diferentes temperaturas (340 y 360 °C). Las condiciones de procesado en el equipo de microextrusión para 5 gramos de muestra fueron 340 °C durante 10 min en recirculación, a una velocidad de los husillos de 150 r.p.m. La estabilización del torque al tiempo de recirculación seleccionado reflejó que se alcanzaba el máximo grado de dispersión del nanorrefuerzo.

2.2.14.2. Moldeo por micro-inyección

Para la obtención de probetas (circulares y halterio) destinadas para el ensayo y la caracterización de las propiedades mecánicas, eléctricas y de biocompatibilidad de los nanocomposites, se utilizó una micro-inyectora Microsystem 50, fabricada por Battenfeld, ubicada en la empresa Euroortodoncia SL.

Mediante inyección de los materiales previamente microextruidos, se fabricaron probetas circulares de dimensiones (0.45×7 mm) y probetas con forma de halterio (16×3×1 mm). En la siguiente Tabla 2.1, se muestran las condiciones de procesado en este equipo de micro-inyección, típicas de procesos de inyección con PSU.

Tabla 2.1. Condiciones de procesado en el proceso de micro-inyección

T ^a inyección husillo (°C)	T ^a unidad de dosificación (°C)	T ^a boquilla (°C)	T ^a en moldes (°C)	Presión de inyección (bar)	Tiempo Ciclo (s)
350	345	345	135	989	20

Unidad de cierre		Unidad de inyección	
Fuerza de Cierre	50 kN	Diámetro husillo de extrusión	14 mm
Fuerza de Apertura	10 kN	Diámetro del pistón de inyección	5 mm
Recorrido de Apertura	30 mm	Presión máxima de inyección	989 bar
Fuerza de Expulsión	1 kN	Volumen teórico de inyección	530 cm ³
Carrera de los pines de expulsión	8 mm	Velocidad de carga del material	20 mm/s
Tiempo de ciclo	20 s	Velocidad de inyección	200 mm/s
Velocidad de Giro Molde	250 mm/s	Presión de compactación	989 bar
Fuerza de giro de molde	25 kN	Tiempo de enfriamiento	18 s

2.2.14.3. Prensa de platos calientes (Termoconformado)

La técnica de moldeo por compresión (termoconformado) se utilizó para preparar probetas circulares de los nanocomposites de PSU gracias a la acción combinada de presión y temperatura en el interior de un molde. Este método de moldeo se llevó a cabo para la preparación de las piezas que se necesitaban para los estudios reológicos y de espectroscopía dieléctrica.

La prensa de platos calientes TP400 (Fontune Grotjiness) consta de dos planchas metálicas de dimensiones (320 × 320 mm), entre las que se aplica una presión de 250 kN a la vez que se calientan los platos, aplicando un determinado perfil de presión y temperatura.

En el esquema de la Figura 2.3. se muestran los perfiles de temperatura y presión empleados para termoconformar la matriz de polisulfona y los diferentes nanocomposites.

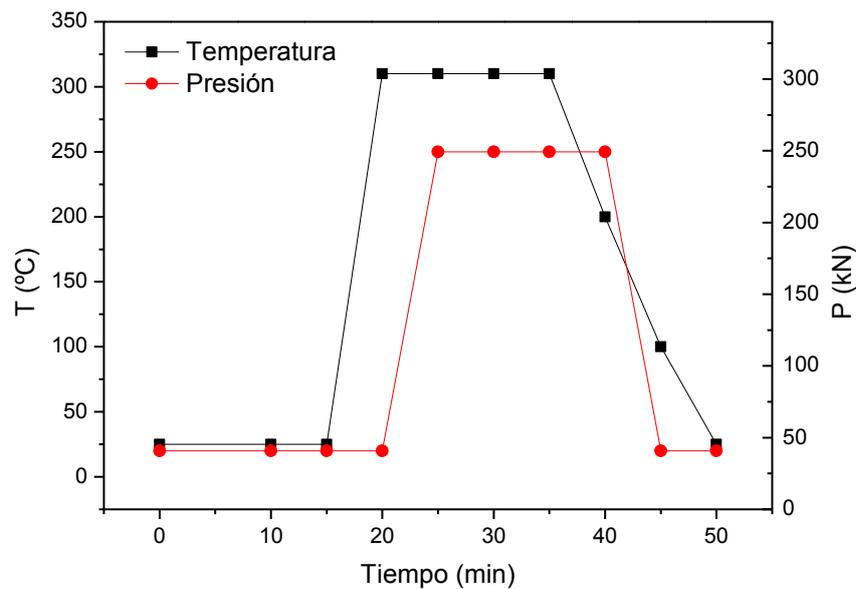


Figura 2.3. Condiciones experimentales de la prensa de platos calientes (termoconformado).

2.2.15. Metodología empleada en los ensayos de biocompatibilidad

2.2.15.1. Preparación de los medios de cultivo

En este estudio se ha trabajado con dos cepas diferentes de bacterias, una Gram-positiva (*E. coli* K12) y una Gram-negativa (*B. subtilis*). Para todos los microorganismos se utilizó un medio digerido de soja y caseína (TSB) como medio de crecimiento. Una colonia de bacterias se depositó en aproximadamente 5 mL de TSB y se incubó durante toda la noche a 35 °C. A continuación, el cultivo de bacterias se centrifugó a 10000 rpm durante 5 min y los pellet se lavaron y se depositaron en una disolución reguladora de fosfato (PBS). Posteriormente, se ajustó la densidad óptica (OD) de la suspensión a 0.2 unidades a 600 nm, correspondiendo a una concentración de 10^6 unidades de colonias formadas por mL (CFU). Esta concentración se determinó haciendo crecer una colonia en una placa Petri con medio de cultivo agar (TSA).

2.2.15.2. Toxicidad de los nanomateriales

La interacción de las bacterias planctónicas, Gram-positivas y Gram-negativas, con las nanopartículas de grafeno sintetizadas se evaluó mediante diferentes técnicas: medidas de crecimiento bacteriano mediante densidad óptica (OD), método de recuento en placa y mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).^{10,11,12}

En primer lugar se prepararon suspensiones en DMF de cada una de las nanopartículas de estudio, así como del polímero, en concentración 1 mg/mL, y se sonicaron durante 3 horas. A continuación, las muestras se lavaron varias veces con agua destilada mediante centrifugación, para eliminar todo el disolvente orgánico. Una vez eliminado, las muestras se congelaron y se liofilizaron. Este tratamiento permitió preparar disoluciones lo suficientemente estables en agua como para realizar el ensayo. Posteriormente, se prepararon disoluciones acuosas de 1000 ppm de concentración de todas las nanopartículas.

En una placa de 96 pocillos se cultivaron las diferentes cepas de bacterias con los nanomateriales. Para ello se añadieron alícuotas de 100 μ L de las suspensiones de bacterias a 0.2 unidades de densidad óptica en PBS con diferentes cantidades de las nanopartículas (rGO, rGO-PSU mid y rGO-PSU end), para obtener concentraciones de 10, 50, 100 y 500 ppm. A continuación, se ensayaron tres replicados de cada nanomaterial, así como los correspondientes blancos y los controles.

Los blancos se prepararon con agua destilada y la equivalente cantidad de las nanopartículas. Los controles negativos se realizaron con PBS para determinar si había habido algún tipo de contaminación durante el experimento y los controles positivos se llevaron a cabo con PSU en diferentes concentraciones con ambas cepas de estudio. Una vez preparada cada una de las correspondientes placas, éstas se incubaron durante 3 horas a 35 °C para permitir el crecimiento de la bacteria en presencia de los nanomateriales. Las suspensiones formadas se evaluaron mediante diferentes técnicas.

Para estudiar la interacción con los microorganismos por el método de medida de crecimiento mediante densidad óptica, se transfirieron alícuotas de 20 μ L de las suspensiones anteriores a una nueva placa de 96 pocillos con 200 μ L de TSB. A continuación, cada uno de los platos se incubó durante 10 horas para permitir el crecimiento bacteriano, midiendo cada 30 min la densidad óptica. Las curvas de crecimiento se generaron representando los valores de la densidad óptica media frente al

tiempo de crecimiento. El análisis estadístico se llevó a cabo (ensayo bilateral, intervalo de confianza del 95%) para determinar si los valores de OD de los nanomateriales fueron estadísticamente diferentes a los valores de OD del control.

El método de recuento en placa se realizó para evaluar la toxicidad de los nanomateriales. Para ello se depositaron unas gotas de las suspensiones incubadas anteriormente, diluidas 10^4 veces, en placas Petri impregnadas con TSA y a continuación se incubaron durante toda la noche a 35 °C. Posteriormente, las colonias de cada plato se contaron y los resultados se expresaron en CFU/mL en función de la concentración de cada nanomaterial.

La morfología de los microorganismos se determinó mediante microscopía electrónica de barrido. Previamente, fue necesario realizar un protocolo de fijación de las bacterias en el nanomaterial, para el cual, las células de las suspensiones incubadas se trataron con un 2% de glutaraldehído durante 30 min a temperatura ambiente y se incubaron durante 1 h a 4 °C.¹³ A continuación, las muestras se fijaron con tetraóxido de osmio 1% durante 30 min. La post-fijación se realizó mediante un lavado con una disolución reguladora de cocadilato sódico 0.05 M. Posteriormente, se llevó a cabo un proceso de deshidratación, el cual consiste en realizar sucesivos lavados con etanol con series de concentración del 25% al 100% (v/v). Una vez deshidratadas, las células se suspendieron en óxido de propileno y finalmente se depositaron unas gotas de cada suspensión en los correspondientes portas para realizar las medidas de SEM. Las muestras se recubrieron mediante la técnica de *sputtering* con una fina capa de oro.

2.2.15.3. Producción de especies reactivas de oxígeno (ROS)

Para estudiar el mecanismo de inactivación de las bacterias, se evaluó la producción de especies reactivas de oxígeno. Una medida indirecta se realiza mediante la cuantificación de la concentración de tioles en glutatona (GSH). El ensayo consiste en determinar si el material es capaz de producir especies reactivas de oxígeno, como por ejemplo H_2O_2 , las cuales originan la pérdida de tiol en glutatona. Esa pérdida indica la producción de ROS y causa daño celular.¹⁴

Las muestras se ensayaron por triplicado a la máxima concentración empleada en las medidas de toxicidad en células planctónicas (500 ppm). En un experimento típico, 0.4 mM de una disolución de GSH se trató con cada una de las nanopartículas durante 2 horas a temperatura ambiente. Se preparó como control negativo muestras con agentes no

oxidativos, y como control positivo muestras que contienen peróxido de hidrógeno. Después de la incubación, se introdujeron 15 μL del reactivo de Ellman en cada tubo en concentración 100 mM y se hizo reaccionar con las muestras durante 10 min. Las nanopartículas se eliminaron mediante filtración con filtros de nailon de 0.2 μm y el sobrenadante se analizó por espectroscopía UV a $\lambda = 412 \text{ nm}$, para observar la pérdida de tioles. Los resultados se expresaron como porcentaje de pérdida de glutatona mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Pérdida de GSH (\%)} = \frac{(\text{Absorbancia control negativo} - \text{Absorbancia muestra})}{\text{Absorbancia control negativo}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

2.2.15.4. Estudio de la toxicidad en células humanas

La citotoxicidad de los nanomateriales en células humanas, fue estudiada para todas las muestras a 500 ppm, mediante un método ya reportado.^{11,15} La línea celular escogida en este caso fue células epiteliales corneales (hTCEpi). Esta línea celular es empleada por ser extremadamente sensible a agentes químicos y materiales tóxicos.

Las células hTCEpi se incubaron durante 48 h a 37 °C con un 5% de CO₂. Después de la incubación, el cultivo celular con una densidad de 30×10^4 células por mL se traspasó a una placa de 96 pocillos y se incubó en un incubador en aire humidificado al 5% de CO₂ durante 24 h a 37 °C. A continuación, las células se lavaron sucesivas veces con PBS, y posteriormente se añadió 100 μl de cada uno de las dispersiones de nanopartículas de concentración 500 ppm. Como control negativo se utilizó PBS y como control positivo se agregó un 0.02% de cloruro de benzalconio a las células suspendidas en 100 μL del medio de cultivo.

Los experimentos se realizaron por triplicado y se incubaron las muestras durante otras 24 horas. Después de la incubación, se recogió el sobrenadante de cada pocillo y el plato se lavó sucesivas veces con PBS. El reactivo del kit de detección para este ensayo se adicionó en relación 1:5 y la mezcla se incubó durante 3 horas. Posteriormente, la placa de 96 pocillos se midió a $\lambda = 490 \text{ nm}$ y los resultados se expresaron en término de porcentaje de células vivas en comparación con el control negativo mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Células vivas (\%)} = \frac{\text{Absorbancia de la muestra o control positivo}}{\text{Absorbancia del control negativo}} \times 100\% \quad \text{Ecuación (2)}$$

2.2.15.5. Estudio de la toxicidad de los nanocomposites de polisulfona

La toxicidad de los nanocomposites de polisulfona preparados mediante extrusión e inyección se evaluó en *E. coli* K12. Los nanocomposites se depositaron en una placa de 6 pocillos y se adhirieron al fondo mediante el empleo de cinta adhesiva de doble cara. Posteriormente, se añadió en cada pocillo 0.5 mL del cultivo de *E. coli* K12 ajustado a 0.5 unidades de densidad óptica y 4 mL de PBS para alimentar al cultivo bacteriano. A continuación, las muestras se incubaron durante diferentes tiempos (3, 24 y 48 horas) para evaluar la formación del biofilm en la superficie del nanocomposite, y comprobar si se mantienen las propiedades antibacterianas en el nanocomposite.

Una vez transcurrido el tiempo de incubación, se analizó la formación del biofilm mediante microscopía confocal, para ello, se añadieron dos marcadores, SYTO9, que tiñe la pared celular de las bacterias mientras están vivas (se observan en color verde) y yoduro de propidio, que reemplaza al otro marcador cuando mueren (observándose en color rojo). Posteriormente, las imágenes obtenidas se evaluaron mediante Image J y Comstat, dos softwares que permiten estudiar las propiedades de la imagen.

2.2.15.6. Estudio de la degradabilidad y toxicidad en aguas residuales industriales

La degradabilidad de los nanocomposites de polisulfona en contacto con aguas residuales se estudió para evaluar si se modifican las propiedades y también para determinar si el nanocomposite de rGO embebido en una matriz de polisulfona presenta resistencia antibacteriana.

La forma de proceder fue similar al punto 2.2.15.5. del presente capítulo. Los nanocomposites de polisulfona se depositaron en una placa de 6 pocillos y se añadieron 6 mL de las aguas residuales. Diariamente, las aguas se nutrieron con una mezcla de agua sintética NaAc/NH₄Cl/KH₂PO₄ (100:5:1) para alimentar las bacterias que contiene la suspensión. Los controles se expusieron a las bacterias con la mezcla de sales el mismo tiempo que los nanocomposites. Las muestras se analizaron a los 9 días de exposición mediante FT-IR, microscopía confocal y ángulo de contacto, y se evaluaron también sus propiedades mecánicas.

Bibliografía

1. Zhang, Y., *y col.* Dynamically Asymmetric Phase Separation and Morphological Structure Formation in the Epoxy/Polysulfone Blends. *Macromolecules* **44**, 7465–7472 (2011).
2. Zhang, J., *y col.* Influence of addition of silica particles on reaction-induced phase separation and properties of epoxy/PEI blends. *Compos. Part B Eng.* **42**, 2163–2169 (2011).
3. Li, G., *y col.* Prescribed morphology and interface correlation of MWNTs-EP/PSF hybrid nanofibers reinforced and toughened epoxy matrix. *Mater. Chem. Phys.* **134**, 958–965 (2012).
4. Zhang, Y., *y col.* Layered structure formation in the reaction-induced phase separation of epoxy/polysulfone blends. *Polymer*. **51**, 6030–6036 (2010).
5. Dresselhaus, M. S., *y col.* Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.* **10**, 751–8 (2010).
6. Cuesta, A., *y col.* Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*. **32**, 1523–1532 (1994).
7. A. Einstein. Über einen dir Erzeugung und Versandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **322**, (1905).
8. Bacon, G. E. X-Ray and Neutron Diffraction by Graphite Layers. *Nature* **166**, 794 (1950).
9. Yoshio, W., *y col.* E. *X-Ray Diffraction Crystallography*. (2011).
10. Mejías Carpio, I. E., *y col.* Graphene oxide functionalized with ethylenediamine triacetic acid for heavy metal adsorption and anti-microbial applications. *Carbon*. **77**, 289–301 (2014).
11. Santos, C. M., *y col.* Graphene nanocomposite for biomedical applications: fabrication, antimicrobial and cytotoxic investigations. *Nanotechnology* **23**, 395101 (2012).
12. Mejías Carpio, I. E., *y col.* Toxicity of a polymer–graphene oxide composite against bacterial planktonic cells, biofilms, and mammalian cells. *Nanoscale* **4**, 4746 (2012).
13. Lewis, A. M. G. & P. R. *Biological Specimen Preparation for Transmission Electron Microscopy*. (1998).
14. Liu, S. *y col.* Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. *ACS Nano* **5**, 6971–6980 (2011).
15. Santos, C. M. *y col.* Antimicrobial graphene polymer (PVK-GO) nanocomposite films. *Chem. Commun.* **47**, 8892–8894 (2011).

Capítulo 3

-Síntesis y caracterización
de los nanomateriales-

En este capítulo de la tesis doctoral se abordarán los aspectos que involucran tanto a la síntesis y preparación de los nanomateriales de partida, (GO, rGO y cadenas de polímero funcionalizadas), como a la modificación superficial del rGO con cadenas de polisulfona modificadas, para la obtención de los nanorrefuerzos (rGO-PSUend, y rGO-PSUmid) que posteriormente se introducirán en las matrices poliméricas.

Se realizará una caracterización detallada de los materiales de partida, y especialmente de los nanorrefuerzos modificados obtenidos, para confirmar que la modificación superficial ha tenido lugar con éxito.

En este capítulo se presentarán, además de la síntesis y caracterización detalladas de los nanorrefuerzos, las propiedades que dependen de la estructura superficial de las nanopartículas y se estudiará la estabilidad de las suspensiones y su capacidad adsorbente. Por último se evaluará la biocompatibilidad de estas nanopartículas estudiando su efecto antibiótico y la citotoxicidad en células humanas.

3.1. Obtención del óxido de grafeno reducido (rGO)

3.1.1. Síntesis y reducción del óxido de grafeno

La síntesis del óxido de grafeno tuvo lugar mediante el método de Brodie¹ modificado.² En un matraz se enfrían 20 mL de HNO₃ fumante por cada gramo de grafito a tratar. A continuación, se adicionan 8 g de KClO₃ por cada gramo de grafito, manteniendo el reactor en agitación y en un baño de hielo a una temperatura próxima a 0 °C durante 21 horas. Transcurrido ese tiempo, se detiene la oxidación y el producto de síntesis se filtra con filtros de nylon de 0.45 µm de diámetro. Una vez obtenido el sólido anaranjado, el producto de síntesis se lava varias veces con agua destilada hasta obtener en las aguas de lavado un pH próximo a 7. Por último, la muestra obtenida se seca en una estufa a vacío a 60 °C durante 2 días.

La reducción del óxido de grafeno se llevó a cabo por tratamiento térmico en atmósfera reductora (N₂/H₂, 95/5%) mediante una rampa de calentamiento de 5 °C/min, hasta alcanzar 500 °C. El sistema se mantiene a 100 °C durante 20 min para eliminar toda la humedad que pueda contener la muestra. Este tratamiento permite eliminar gran parte de las funciones oxigenadas introducidas durante el proceso de oxidación, así como exfoliar completamente las láminas de óxido de grafeno mediante choque térmico.

3.1.2. Caracterización del GO y rGO

3.1.2.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X permitió determinar la distancia interlaminar y el grado de cristalinidad de las muestras gráficas.

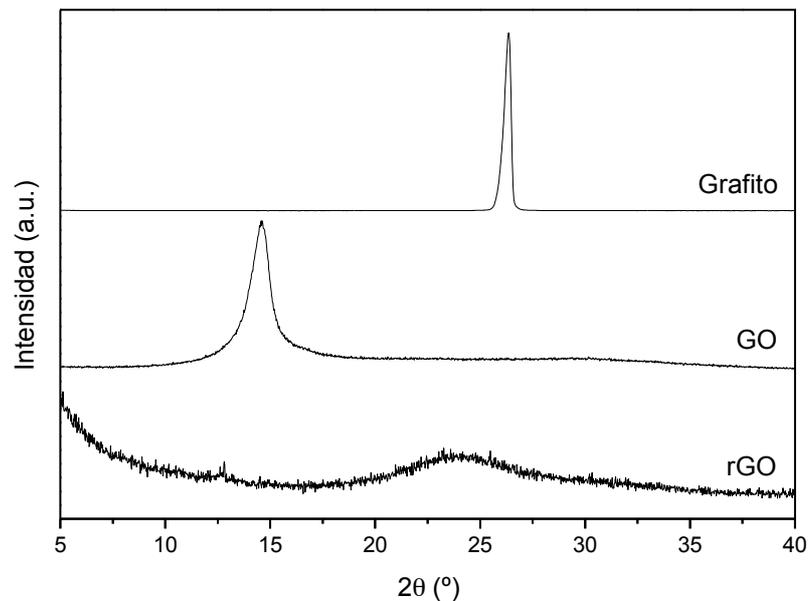


Figura 3.1. Difracción de rayos X de grafito, GO y rGO.

En la Figura 3.1 se presentan los difractogramas del grafito natural, del GO y del rGO que, en el caso de materiales laminares, proporciona una estimación de la distancia interlaminar y su variación con los sucesivos tratamientos. El grafito natural exhibe un pico pronunciado de difracción centrado en $2\theta = 26.5^\circ$ que corresponde al plano basal (002), indicando un alto grado de cristalinidad, con una distancia interplanar de 0.337 nm. En el difractograma del óxido de grafeno el pico de difracción debido al plano (002) se ha desplazado a $2\theta = 14.8^\circ$ y no aparece ninguna señal a $2\theta = 26.5^\circ$ lo que sugiere un alto rendimiento en la síntesis del óxido de grafeno. La posición del pico corresponde a una distancia interplanar de 0.598 nm dada por la contribución de los grupos oxigenados introducidos en las láminas del material y la curvatura originada por la transformación de los átomos de carbono de hibridación sp^2 a sp^3 .

Cuando el óxido de grafeno se exfolia mediante tratamiento térmico, en el difractograma se observa la desaparición del pico correspondiente al GO y la presencia de un pico de difracción ancho en el intervalo de 20.0° - 27.2° , indicando que la reducción

térmica dio lugar a algo de agregación. No obstante, la anchura del pico refleja un bajo grado de ordenación en la estructura. Mediante la ecuación de Scherrer³ $L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\phi}$, donde K es el factor de Scherrer, valor de 0.89, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la anchura de la banda de difracción, θ es el ángulo de Bragg de la difracción y L es el espesor de las láminas, es posible determinar el número aproximado de láminas que presenta el rGO, obteniéndose un valor próximo a 7. Este valor, como veremos en la caracterización morfológica del rGO, concuerda con las imágenes de TEM y AFM obtenidas.

3.1.2.2. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

En la Figura 3.2. se muestra el espectro FT-IR del GO y del rGO cuyas señales características se ajustan con las encontradas en la literatura.⁴ En el espectro del óxido de grafeno, la presencia de grupos hidroxilo se confirma por la existencia de una banda pronunciada con un máximo a 3420 cm^{-1} asociada a la vibración por tensión del enlace C-OH. El pico de absorción a 1380 cm^{-1} , se asigna a la flexión del enlace C-OH. La banda a 1713 cm^{-1} se atribuye a la tensión de los grupos C=O en carbonilos o carboxilos y la señal intensa a 1200 cm^{-1} es característica de los grupos epoxi (-O-). Por último, la banda a 1620 cm^{-1} se asocia a la vibración de los enlaces C=C por la contribución de zonas del grafito sin oxidar.⁵

Cuando el GO es tratado térmicamente en atmósfera reductora, en el espectro FT-IR se observa una disminución en el número de bandas debida a la pérdida de algunas de las funciones oxigenadas. El espectro del rGO muestra la práctica desaparición en torno a 3420 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} debida a los grupos hidroxilo. Por el contrario, las bandas correspondientes a la vibración de los carbonos sp^2 (1620 cm^{-1}) y a la tensión del enlace epoxídico (1200 cm^{-1}) incrementan su intensidad.

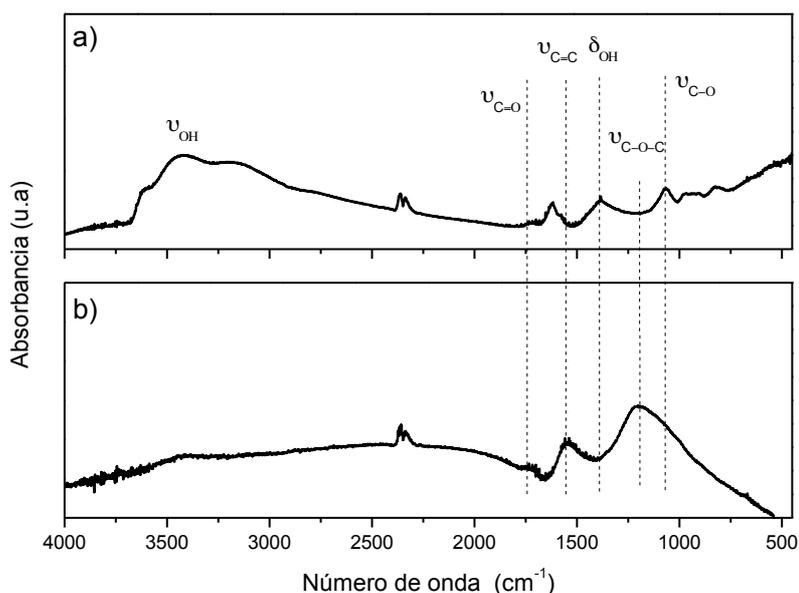


Figura 3.2. FT-IR de la) óxido de grafeno (GO) b) óxido de grafeno reducido (rGO).

3.1.2.3. Termogravimetría (TGA)

Mediante análisis termogravimétrico se pueden determinar tanto la estabilidad como el porcentaje de grupos oxigenados en la superficie del GO y rGO. La estabilidad térmica se muestra en la Figura 3.3.

El análisis termogravimétrico de GO en atmósfera inerte muestra cómo tras una mínima pérdida de peso inicial inferior al 1%, y que es debida a la presencia de agua adsorbida, se produce la degradación térmica de parte del material, mostrando una caída abrupta en el intervalo 210-300 °C, que corresponde a una considerable pérdida de peso de aproximadamente el 25%. Los gases formados durante la descomposición incrementan la presión interlamina provocando una mejor exfoliación de las láminas de óxido de grafeno^{6,7}

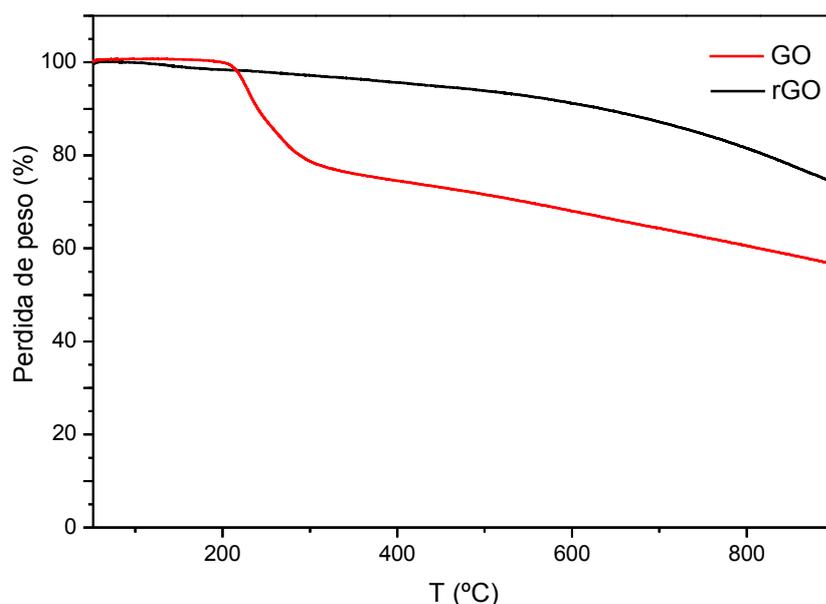


Figura 3.3. Termograma del GO y rGO.

Después de la reducción del óxido de grafeno, la estabilidad térmica del rGO mejora considerablemente. En el termograma del rGO se observa cómo a temperaturas bajas entre 50-200 °C hay una pequeña caída de peso del 3%, debida a la descomposición de los grupos lábiles de oxígeno. Únicamente a temperaturas más elevadas, especialmente por encima de 600 °C, se observa una pérdida de peso importante que se asocia a transiciones térmicas inducidas por el comienzo de la volatilización de las funcionalidades del rGO, correspondientes a los grupos oxidados.

La caída total en peso hasta 900 °C es del 18%. Además, la curva evidencia que no existen otras pérdidas de peso relacionadas con posibles contenidos de impurezas y/o residuos en la muestra, es decir, a 900 °C todo el carbono ha grafitizado.

3.1.2.4. Espectroscopía raman

Una forma de obtener información acerca de la estructura de los materiales grafiticos es a través de las bandas correspondientes a los carbonos sp^2 y sp^3 , comúnmente denominadas para este tipo de materiales como bandas G y D, respectivamente. Los espectros raman para el grafito, GO y rGO se muestran en la Figura 3.4.

El grafito natural presenta una banda G muy intensa centrada en 1585 cm^{-1} , correspondiente a la dispersión de primer orden del modo E_{2g} (elongación tangencial de los enlaces C=C de la estructura del grafeno). Por otro lado, la muestra de óxido de

grafeno exhibe un ensanchamiento de la banda G centrada en este caso en 1589 cm⁻¹. Además, se aprecia la aparición de una prominente banda D (1358 cm⁻¹) como consecuencia de la incorporación de funciones oxigenadas y de la modificación de la estructura electrónica de las láminas de grafeno. La comparación de la relación de intensidades de las bandas D y G (Tabla 3.1.) aporta información acerca de las estructuras cristalinas ordenadas y desordenadas del carbono. La relación para el grafeno oxidado alcanza un valor de 0.98 debido a la severa oxidación producida, que da lugar a la aparición de desorden en las láminas gráficas.

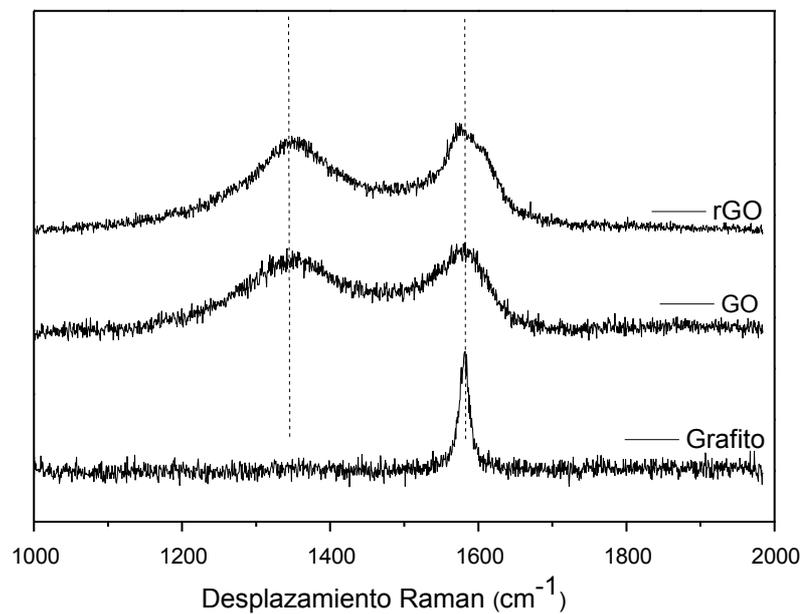


Figura 3.4. Espectro raman de grafito, GO y rGO.

Tabla 3.1. Desplazamientos de la frecuencia raman y su relación de intensidad

Muestra	Desplazamiento	Desplazamiento	I_D/I_G
	banda D (cm ⁻¹)	banda G (cm ⁻¹)	
Grafito	--	1585	--
GO	1358	1589	0.98
rGO	1355	1585	0.92

Cuando el GO se reduce térmicamente, puede observarse cómo la relación entre las bandas D y G disminuye (0.92), indicando que se han regenerado C sp^2 , es decir, el orden ha aumentado y el proceso de reducción ha sido favorable.⁹ Este hecho se correlaciona con los espectros obtenidos por espectroscopía XPS que se muestran a continuación.

3.1.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía de XPS se ha empleado para identificar y realizar una estimación de los grupos superficiales. Los espectros de XPS para el C 1s se han resuelto a partir de la deconvolución de la curva a varios picos que se atribuyen a determinadas energías de enlace de acuerdo a la información bibliográfica.^{10,11}

En la Figura 3.5 se muestra la deconvolución de la región C 1s para el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido. El espectro de XPS del C 1s del GO indica claramente un elevado grado de oxidación en relación a los átomos de carbono presentes en diferentes grupos funcionales: enlaces C-C de los anillos no oxigenados (banda ancha debido a la mezcla de carbonos sp^2 y sp^3) (284.8 eV), enlaces C-O correspondientes a grupos hidroxilo y epoxi (286.7 eV) y enlaces C=O de grupos carbonilo (287.8 eV). La posición del máximo de la región C 1s en 284.8 eV y la ausencia de la contribución $\pi-\pi^*$ (290.4 eV), característica de estructuras poliaromáticas, indican que la componente mayoritaria es C sp^3 .

La comparación del espectro de XPS del GO y del rGO evidencia la disminución de la contribución de las funcionalidades oxigenadas (286.3 eV), consecuencia de la reducción del GO,^{4,10,12} así como el aumento de la intensidad del pico C-C a 284.4 eV, que supone aproximadamente un 70% de los átomos de carbono.

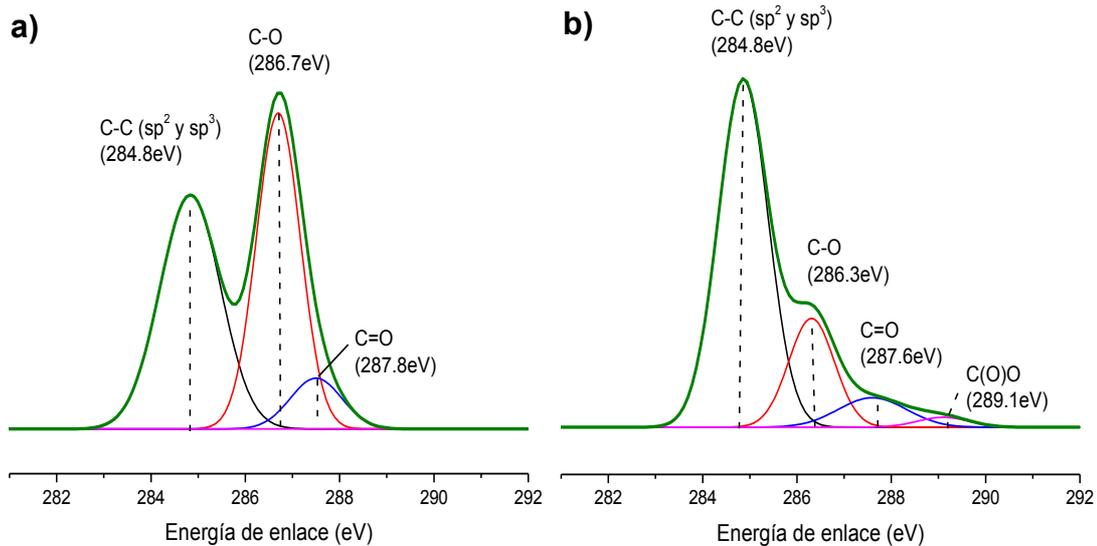


Figura 3.5. Espectros XPS, a) GO y b)GO.

3.1.2.6. Morfología

La morfología del rGO obtenido tras la síntesis se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

La microscopía electrónica de barrido permitió observar la exfoliación producida en la muestra cuando el GO se trata térmicamente. En la Figura 3.6a puede identificarse claramente la estructura corrugada del rGO, donde se observan las láminas apiladas posicionadas a distancias lo suficientemente separadas para ser diferenciadas.

Mediante espectroscopía de transmisión (TEM), se distingue nuevamente la estructura de apilamiento de las láminas de grafeno (Figura 3.6b) permitiendo determinar, a partir de la observación de los bordes, el número de láminas aproximado que forman el rGO sintetizado en el laboratorio. Para el rGO se ha observado un espesor de los agregados de 841.1 nm , que permite estimar en torno a ~ 8 láminas por agregado; teniendo en cuenta el valor reportado de 6345 nm de espesor por lámina de grafeno.⁶ Este resultado se aproxima al valor obtenido a partir de los resultados de DRX (~ 7 láminas) mediante la ecuación de Scherrer.

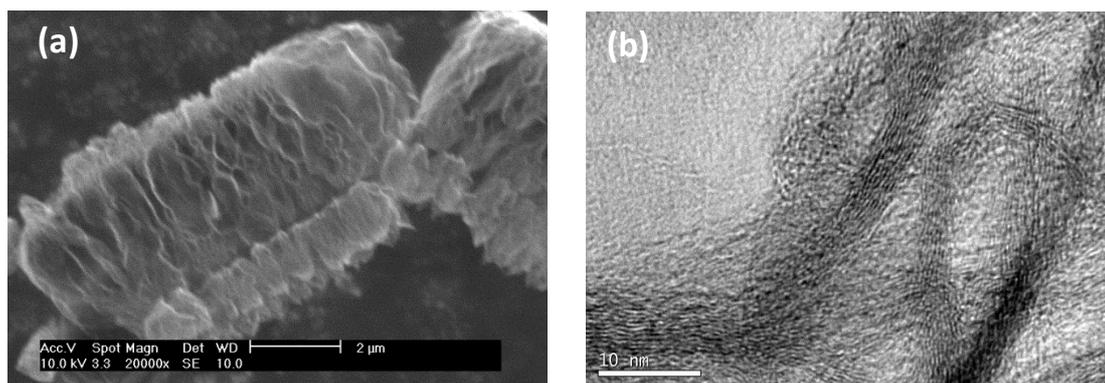


Figura 3.6. Microscopía del rGO obtenida mediante: a) SEM y b) TEM.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es uno de los métodos más empleados para la identificación de monocapas de grafeno. En la bibliografía se describe que el espesor de una monocapa se encuentra en el intervalo 0.34–1.2 nm. El bajo espesor del grafeno se debe a la completa exfoliación del grafito y corresponde al tamaño atómico del átomo de carbono.¹¹

La Figura 3.7. muestra las imágenes para el rGO procedente de una dispersión diluída de concentración 0.1mg/mL en agua. Se observa que la distribución de los agregados de rGO es uniforme, mostrando tamaños y espesores similares para todas las láminas. La imagen exhibe para el grafeno un espesor de aproximadamente 6 nm y una cierta variedad de tamaños, con láminas de hasta 300 nm, y otras mucho más pequeñas. Para este trabajo se ha considerado unas dimensiones promedio de $\sim 200 \times 200$ nm.

Las monocapas de grafeno se sabe que presentan un espesor de 0.34 nm mientras que es de esperar que el rGO presente un espesor mayor, debido a la presencia de átomos de carbono con hibridación sp^3 y a la presencia de las funciones oxigenadas, haciendo que su valor sea mayor al original.¹⁶ Por otro lado, las láminas obtenidas por el método de síntesis utilizado (método de Brodie) son de menor tamaño que las obtenidas por el método de Hummers, pudiendo deberse a que mediante el método de Brodie el grado de exfoliación es menor, o a que se produce mayor ruptura de las láminas.¹⁷

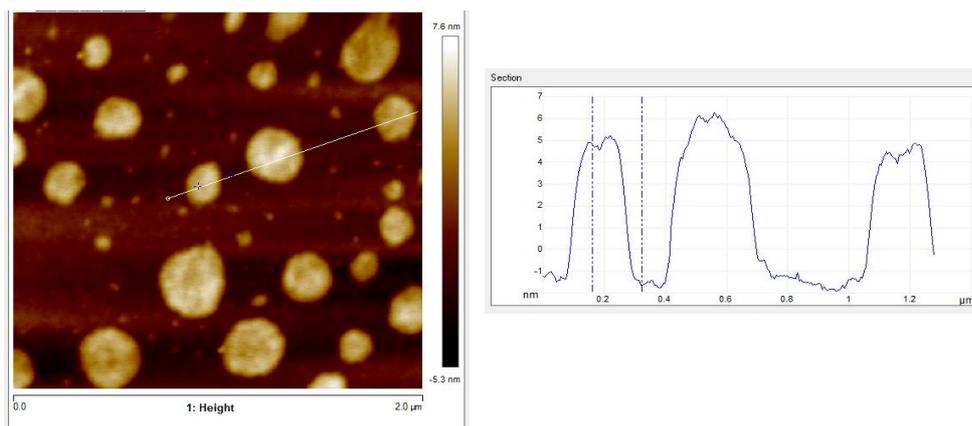


Figura 3.7. Microscopía de fuerza atómica de las láminas de rGO

3.2. Funcionalización vía isocianatos

El anclaje de la polisulfona a la superficie del GO se llevó a cabo mediante una reacción con isocianatos. El grupo isocianato presenta una gran reactividad con grupos funcionales como $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, etc. En esta síntesis se ancla una molécula de 4,4-diisocianato de difenilmetano (MDI) sobre la superficie del GO mediante uno de los grupos isocianato. Posteriormente, el isocianato libre de la superficie del GO, en una segunda etapa de reacción, reacciona con el hidroxilo terminal de la PSU, para dar lugar al producto de síntesis GO-PSU.

3.2.1. Síntesis de GO-MDI

La reacción se lleva a cabo en condiciones de atmósfera inerte mediante un sistema *schlenk*. Para ello, 80 mg de GO previamente secado se dispersan mediante sonicación en 60 mL de DMF anhidro, y posteriormente, sobre la suspensión anterior, se añaden 3 mmol de MDI. La mezcla se mantiene en agitación durante 4 horas a 50 °C. La Figura 3.8. muestra la reacción de injerto entre el grupo isocianato y los grupos hidroxilo de la superficie del GO, formándose un enlace uretano a través de una reacción de condensación.

Transcurrido el tiempo de reacción la mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente y posteriormente el producto de síntesis se lava con cloroformo anhidro para eliminar el isocianato que no ha reaccionado. Este proceso debe hacerse en condiciones de atmósfera inerte para evitar que el isocianato que se encuentra sobre la superficie del rGO se hidrolice; para ello se lava sucesivas veces mediante un sistema de cánula. Durante este proceso se analizan las aguas de lavado mediante espectroscopía UV-VIS

para determinar si se elimina el MDI completamente; ya que el MDI presenta una banda muy característica en la región del ultravioleta visible. Como resultado de la reacción se obtiene una suspensión más estable en dicho disolvente, esto es un indicativo de que se llevó a cabo la modificación adecuadamente, tal y como indica Ruoff¹⁸ en su trabajo de modificación de rGO con isocianatos.

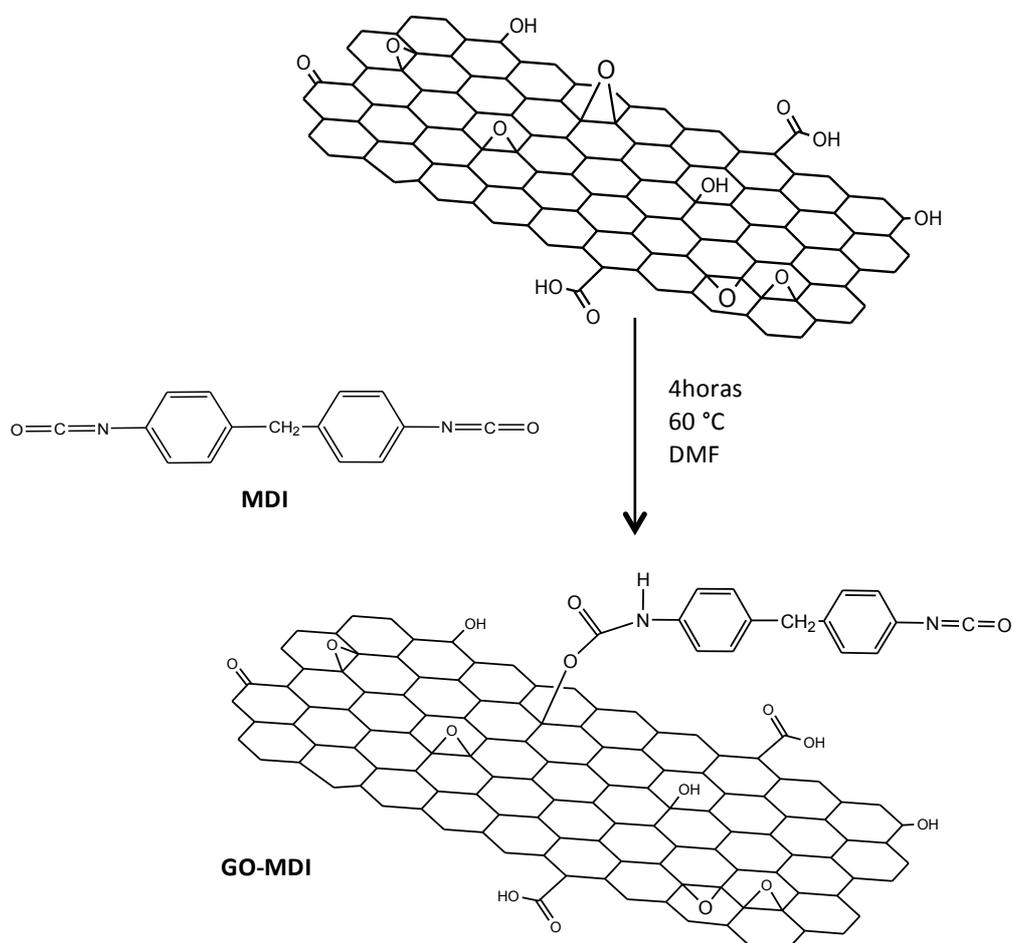


Figura 3.8. Esquema de reacción del anclaje del MDI a la superficie del GO.

3.2.2. Injerto de la PSU a la superficie del GO

Una vez modificado el grafeno con MDI se realiza la segunda etapa de la reacción, en la cual el grupo isocianato que se encuentra sobre la superficie del GO reacciona con el grupo hidroxilo terminal de la polisulfona. La modificación se lleva a cabo en las mismas condiciones de reacción que la primera etapa (Figura 3.9).

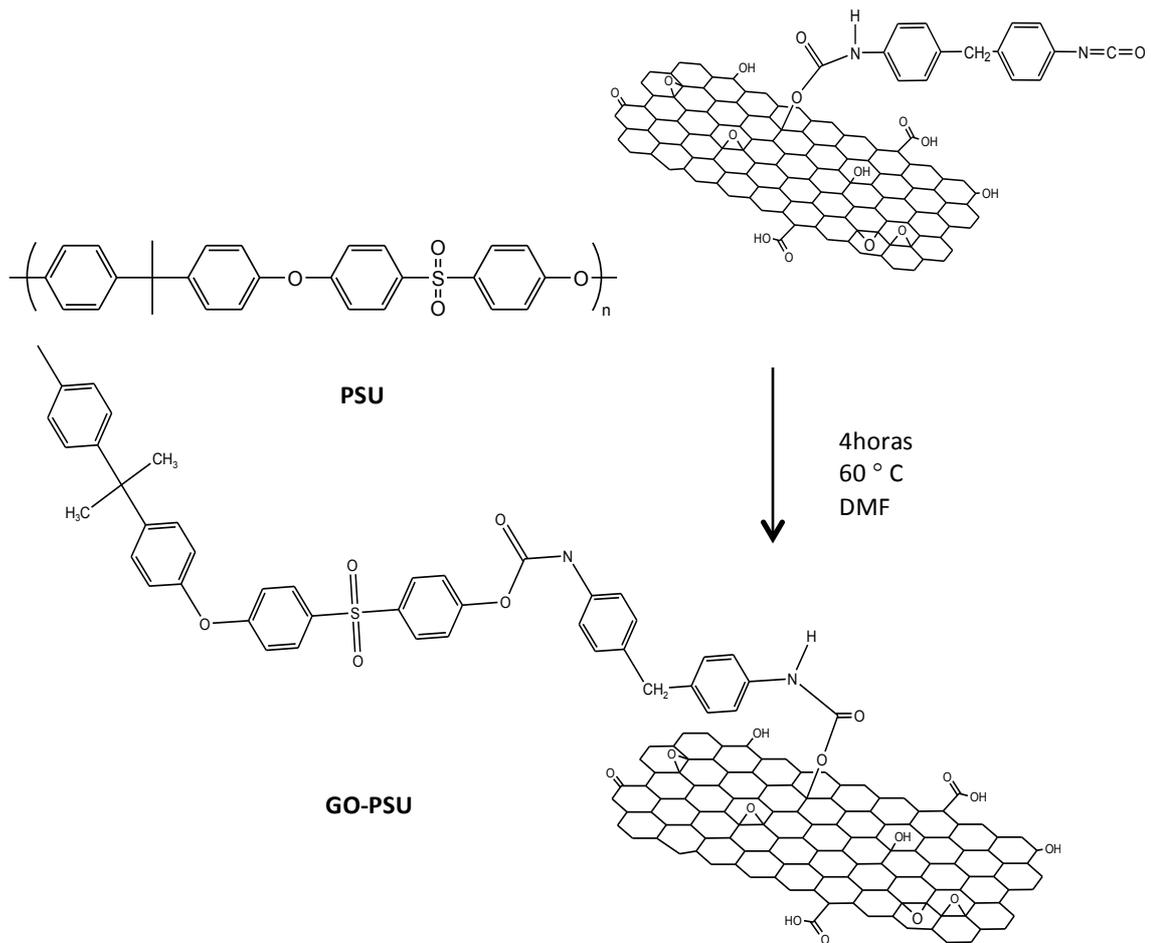


Figura 3.9. Reacción de anclaje de la PSU a la superficie del GO.

3.2.3. Caracterización de GO-PSU

3.2.3.1. Espectroscopía infrarroja

La Figura 3.10 muestra el espectro infrarrojo de los productos de síntesis. En el espectro del GO-MDI se observa la aparición de nuevas bandas a 1545 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones por flexión del enlace CNH, a 1703 cm^{-1} debida a las tensiones de los C=O de los ésteres de carbamato a 1643 cm^{-1} correspondientes al carbonilo de la amida. Además, el espectro del GO-MDI muestra la señal del isocianato libre a 2270 cm^{-1} grupo funcional capaz de reaccionar con los -OH terminales de la PSU. Asimismo, el espectro del GO-PSU muestra las bandas características de las vibraciones de la PSU a 1552, 1486 y 1169 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de los enlaces C=C de los anillos aromáticos, a 1151 cm^{-1} debidas a las tensiones simétricas de los enlaces O=S=O y a 1242 cm^{-1} las correspondientes a las tensiones asimétricas de los enlaces C-O-C.

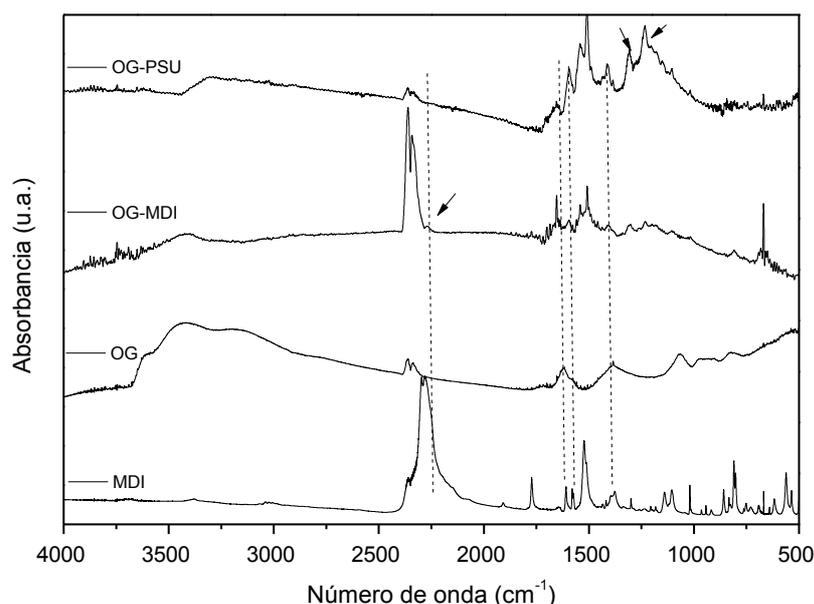


Figura 3.10. FT-IR de los productos de la reacción vía isocianatos.

3.2.3.2. Termogravimetría

La Figura 3.11. muestra una comparativa del porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura para el GO, PSU, MDI y los productos de síntesis (GO-MDI y GO-PSU). En la curva termogravimétrica se observa que el GO-MDI presenta una única etapa de degradación a 350 °C, esa pérdida de masa se asocia a la cantidad de MDI anclada a la superficie del GO. Se estima que la cantidad de MDI anclada a la superficie del GO es próxima al 25%.

Por otro lado, se detecta un aumento de la estabilidad térmica para el GO-MDI comparado con la degradación de los reactivos de partida. El termograma también muestra dos etapas de degradación para el producto GO-PSU, a 350 °C y a 450 °C. La primera etapa coincide con la degradación del MDI sobre la superficie del GO, y ésta es cuantitativamente menor que la etapa de degradación correspondiente al GO-MDI, debido a que parte de las moléculas de MDI han sido funcionalizadas con cadenas de PSU. El porcentaje en peso de PSU sobre la superficie de GO, obtenida mediante el termograma a 900 °C, se estima en torno al 10%. Esta cantidad es relativamente baja, y contrasta con el elevado grado de funcionalización con MDI obtenido, por lo que plantea dudas sobre la viabilidad de la reacción llevada a cabo.

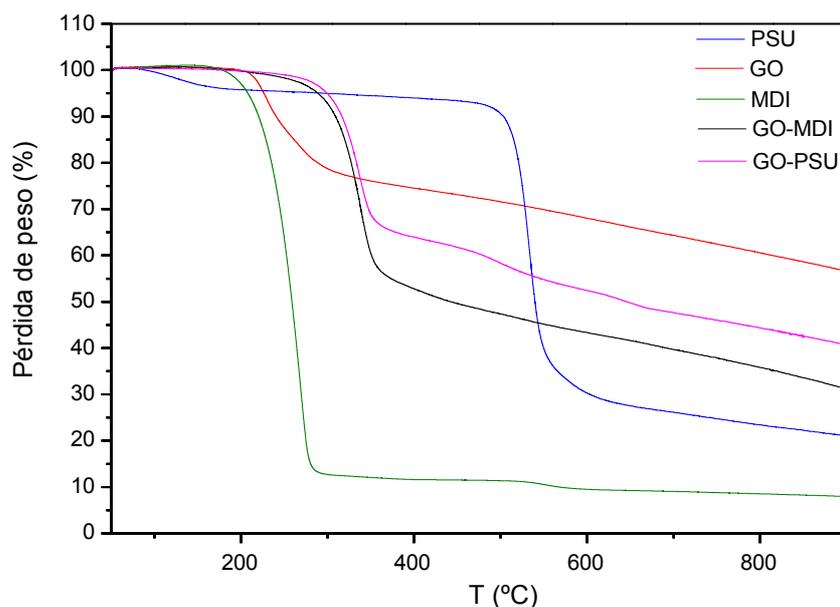


Figura 3.11. Termograma de los reactivos de partida y los productos de síntesis.

3.2.3.3. Espectroscopía raman

Mediante espectroscopía raman se determina si se han producido defectos en la superficie de la estructura del grafeno debido a su modificación química. Los espectros raman se muestran en la Figura 3.12 y la Tabla 3.2 recoge la relación de las bandas D y G para los materiales sintetizados. Los resultados muestran cómo la adición de MDI a la superficie del GO aumenta el desorden debido a una mayor presencia de C_{60} en las láminas del GO por la alta funcionalización. El espectro del grafeno modificado con cadenas de PSU muestra cómo aumenta la intensidad de la banda D, aunque la relación I_D/I_G es ligeramente inferior a la del producto GO-MDI. Esta disminución puede atribuirse a la elevada aromaticidad de las cadenas de PSU, que conduce a un leve aumento de la intensidad de la banda G, ya que el espectro raman de la PSU contiene una banda en torno a 1540 cm^{-1} correspondiente a los átomos de carbono de las unidades fenilénicas.

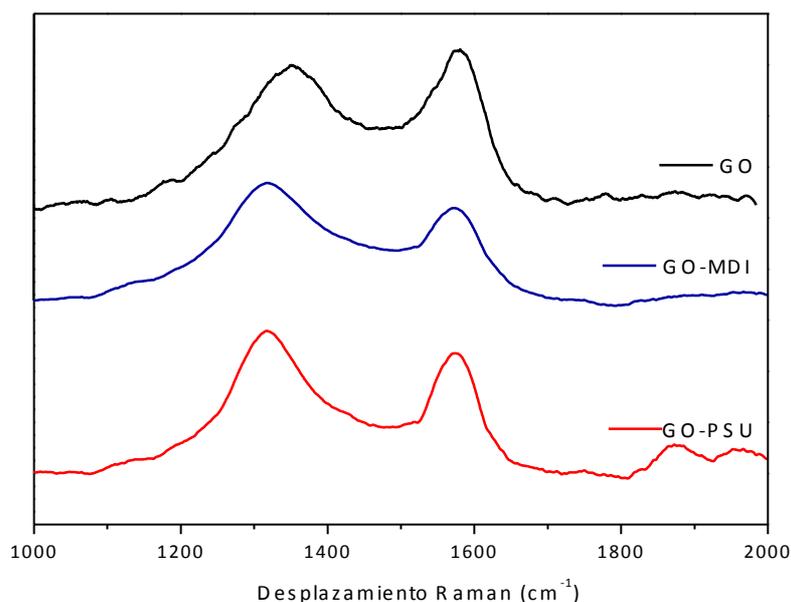


Figura 3.12. Espectroscopía raman del GO y de los productos de síntesis (GO-MDI y GO-PSU).

Tabla 3.2. Relación de intensidades correspondientes a las bandas D y G.

Muestra	I_D/I_G
GO	0.98
GO-MDI	1.10
GO-PSU	1.04

La caracterización del proceso de injerto de las cadenas de PSU sobre la superficie del GO y la evaluación del rendimiento del proceso, revelan que esta ruta sintética no es la más adecuada, ya que el porcentaje de cadenas ancladas es demasiado baja. Debido a esto y a la complejidad en la experimentalidad por las condiciones de trabajo en atmósfera inerte que requiere la síntesis, se optó por considerar otras rutas sintéticas que condujeran a mayores rendimientos de injerto de cadenas de polímero en la superficie del grafeno.

3.3. Reacción vía *Nitrene Chemistry*

En esta ruta sintética se propone emplear la química de nitrenos para funcionalizar las láminas de rGO con cadenas de PSU. Este método ha sido ampliamente estudiado para modificaciones superficiales en CNTs, fullerenos y grafeno, debido a la alta aromaticidad en la superficie de estos materiales.^{11,19-23}

3.3.1 Funcionalización de la Polisulfona

Para unir covalentemente polisulfona a la superficie del rGO ha sido necesario introducir previamente grupos reactivos en el polímero. A continuación se muestra el protocolo de síntesis llevado a cabo para la modificación de una polisulfona comercial (100 g/mol), así como la caracterización realizada del proceso.

En este trabajo se ha procedido a funcionalizar la polisulfona con grupos azida para conseguir, mediante la reacción de adición al esqueleto insaturado del grafeno, una unión covalente. La modificación del polímero se llevó a cabo en dos posiciones diferentes de la cadena polimérica, en el extremo (PSU end) y en posiciones intermedias (PSU mid), empleando las dos vías sintéticas diferentes que se muestran en las Figuras 3.13. y 3.14., respectivamente. La primera ruta (PSU end) permite injertar las cadenas de PSU por un extremo. La segunda ruta (PSU mid) introduce la azida al azar en cualquier posición de la cadena de PSU, llevando al injerto aparente de cadenas de menor peso molecular, puesto que cada injerto generará dos cadenas pendientes del punto de unión al rGO, ambas de menor longitud que la PSU de partida. Los dos procesos de síntesis involucran primero la clorometilación de la polisulfona (PSU-Cl). A continuación, las unidades clorometiladas del polímero resultante se convierten a grupos azida por una reacción de sustitución con azida sódica (PSU₃N₃).

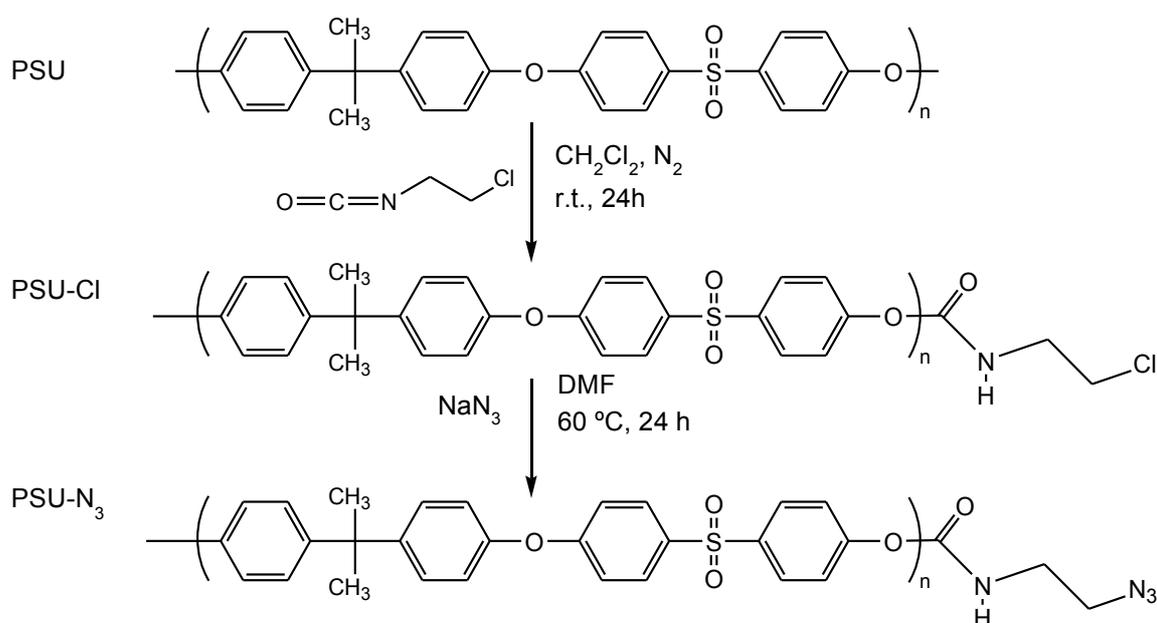


Figura 3.13. Esquema general de síntesis de la funcionalización de la polisulfona en el extremo de la cadena (PSU end).

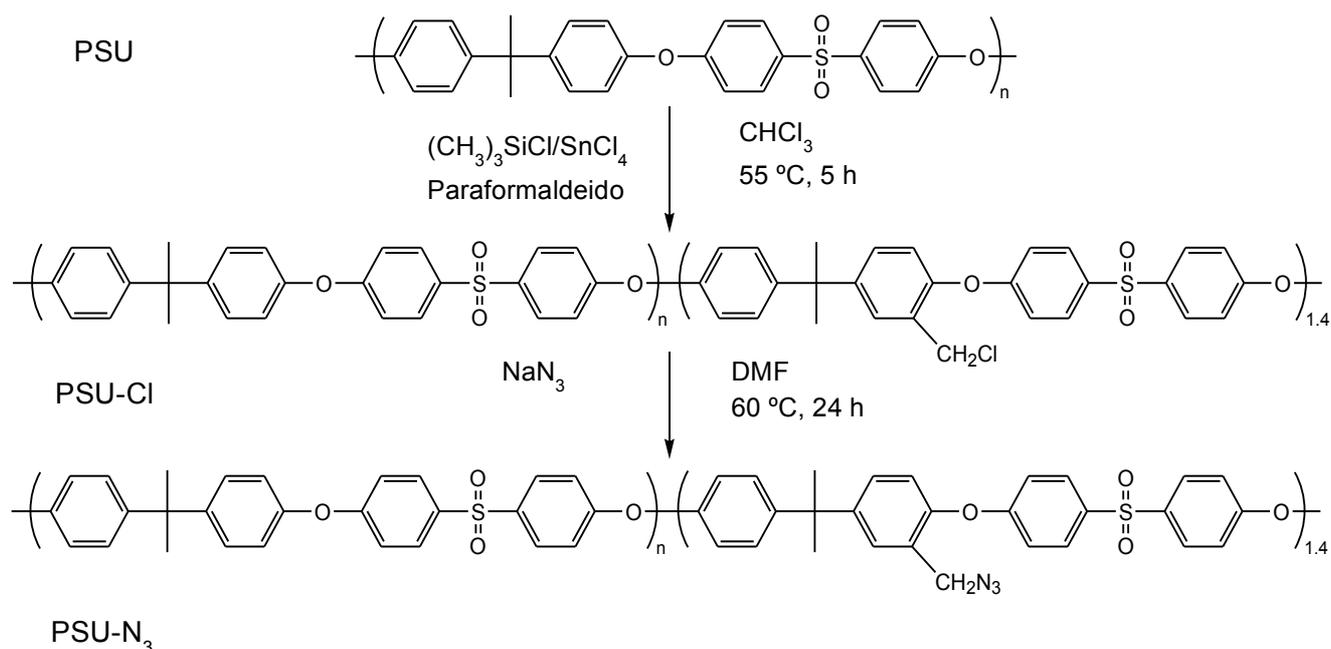


Figura 3.14. Esquema general de síntesis de la funcionalización de la polisulfona en posiciones intermedias de la cadena (PSU mid).

3.3.1.1. Funcionalización por el extremo (PSU end)

La clorometilación de la polisulfona por el extremo de cadena se llevó a cabo en condiciones de atmósfera inerte en un matraz *schlenk*. En un experimento típico, se introduce en un matraz la polisulfona (5 g, 0.3 mmol), previamente secada en estufa de vacío, y se disuelve en diclorometano anhidro (100 mL). Una vez disuelta, se añade 2-cloroetilisocianato en cantidades estequiométricas (0.026 mL, 0.3 mmol). La reacción que tiene lugar es una reacción de condensación entre el extremo terminal hidroxilo de la PSU y el grupo isocianato, que da lugar al correspondiente enlace uretano (Figura 3.13.). La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 24 horas en atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

Una vez finalizada la reacción, se precipita en una mezcla MeOH/ H_2O en proporción 1:1 y se lava sucesivas veces con la misma mezcla de disolventes. El polímero (PSU-Cl) se filtra y seca en estufa de vacío durante 24 horas a 100 °C.

A continuación, el grupo cloro terminal introducido en la cadena de polisulfona es sustituido por un grupo azida mediante una reacción de sustitución.²⁴ El producto clorometilado (1 g, 0.06 mmol) se disuelve en 15 mL de dimetilformamida y se adiciona azida sódica (200 mg, 0.3 mmol). El sistema se mantiene con agitación, a 60 °C y durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo se considera finalizada la reacción, se precipita el

polímero en una mezcla de MeOH/H₂O en proporción 1:1 y se lava sucesivas veces. Por último, el sólido se filtra y se seca en una estufa a vacío a 100 °C durante 24 horas.

El rendimiento final de esta ruta de síntesis no pudo verificarse de forma concluyente mediante RMN, ya que los protones alifáticos introducidos con el grupo cloroetilo solapan con la región correspondiente a los protones de los grupos metilo de la PSU, mucho más abundantes. No obstante, el éxito en la modificación de la PSU será confirmado posteriormente mediante otras técnicas como FTIR y también al comprobar el anclaje con éxito del polímero a la superficie del grafeno.

3.3.1.2. Funcionalización en posiciones intermedias de la cadena (PSU mid)

La reacción de clorometilación de la polisulfona en posiciones intermedias de la cadena polimérica se llevó a cabo por reacción de la PSU con trimetilclorosilano mediante un procedimiento de síntesis conocida, aunque con ciertas modificaciones (Figura 3.14.). A diferencia de la ruta de síntesis en el extremo de cadena, limitada a los -OH terminales, la clorometilación de la PSU puede tener lugar en varias unidades monoméricas a lo largo de la cadena, por lo que resulta fundamental cuantificar el rendimiento del proceso y el número promedio de grupos clorometileno introducidos por cadena.

La síntesis se llevó a cabo como se indica a continuación. En un experimento típico (aunque como se indicará más adelante, la estequiometría y el tiempo de reacción fueron variables optimizadas en el curso de varios ensayos de síntesis) se disuelve la polisulfona (5 g, 0.3 mmol) en 250 mL de cloroformo y se añade paraformaldehído (1.7 g, 0.057 mmol) a la disolución. A continuación, se añade gota a gota, mediante un embudo de adición, trimetilclorosilano (7.16 mL, 0.06 mmol), mientras que con una aguja se adiciona rápidamente el catalizador, cloruro de estaño (IV) (0.07 mL, 0.06 mmol). El sistema de reacción se mantiene a reflujo a 50 °C durante 5 horas.

La etapa posterior de azidación se llevó a cabo en las mismas condiciones que en PSU modificada por el extremo de la cadena.

3.3.1.2.1. Elección de las condiciones de reacción mediante RMN

La clorometilación de la polisulfona en una de las posiciones del anillo aromático ha sido ampliamente estudiada y se puede controlar mediante la elección adecuada de las

condiciones de reacción.²⁶⁻²⁸ Asimismo, es importante en este caso que el grado de clorometilación (número de grupos clorometilo por cadena de polímero) sea reducido, porque si se obtuvieran grados de sustitución elevados, sería posible el anclaje de una misma cadena de polisulfona a varios puntos de una lámina de grafeno, y podría dar lugar a la formación de agregados o dificultar la interpenetración de cadenas de la PSU injertada con la PSU de la matriz polimérica. Por ello, el procedimiento de síntesis de la funcionalización de la polisulfona en posiciones intermedias (PSU mid) se ha estudiado a diferentes tiempos de reacción (entre 5 y 48 h) y estequiometrías [PSU]:[Silano] (1:180 y 1:725) para determinar en qué condiciones el grado de clorometilación es lo más próximo posible a 1 grupo clorometilo por cadena.

Los espectros de ¹H-RMN de la PSU modificada en diferentes condiciones de reacción se muestran en la Figura 3.15. En el intervalo 6.5-8.1 ppm aparecen múltiples señales correspondientes a los protones aromáticos de los grupos fenilo. A $\delta = 1.7$ ppm aparece un singlete que integra por 6 protones, debido a los protones de los grupos metilo (-C(CH₃)₂-). Los dos protones del grupo clorometilo (-CH₂-Cl) se muestran como un singlete e integran a $\delta = 4.6$ ppm. Es posible determinar el número de unidades clorometilo por cadena de polisulfona relacionando la intensidad de las señales de los metilos a 1.7 ppm con la señal que aparece como resultado de la clorometilación (4.6 ppm).²⁵

El grado de clorometilación (CD) se determinó mediante la ecuación 1, donde A(CH₂-Cl) y A(CH₃) es el área de las señales integradas de ¹H-RMN de los grupos metileno y metilo, respectivamente:

$$CD(\%) = \left(\frac{3A(\text{CH}_2-\text{Cl})}{A\text{CH}_3} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

Mediante los datos obtenidos por RMN, y calculando el CD, se obtienen los resultados de porcentajes que se muestran en la Tabla 3.3. Se observa que a tiempos de reacción y relaciones estequiométricas [PSU]:[Silano] elevadas se obtienen altos rendimientos, lo que es perjudicial para los objetivos de este trabajo. Sin embargo, para el tiempo de reacción ensayado más corto (5 horas) y a la estequiometría ([PSU]:[Silano]) 1:180, se obtiene sólo un valor del 4% para el grado de clorometilación. Teniendo en cuenta que el peso molecular de la PSU es ~16000 g/mol (~36 unidades repetitivas por cadena), se puede estimar que en estas condiciones existirán en promedio ~1.4 grupos

clorometilo por cadena, de forma que se evita la posible formación de agregados al anclarse la PSU en la superficie del grafeno, y por tanto éstas han sido las condiciones seleccionadas para esta etapa de la síntesis. Los espectros de RMN también confirmaron que bajo esas condiciones sintéticas el anillo aromático está siempre monosustituido.

Después del tratamiento con la azida sódica, las señales correspondientes a los protones metilénicos (-CH₂-N₃) se desplazan de 4.6 a 4.3 ppm, lo que indica el éxito de la azidación. El grado de azidación (AD) del polímero funcionalizado se determinó a partir de la relación del área integrada de la señal de los dos protones metilénicos (4.3 ppm) respecto de los seis protones de los grupos metilo (1.7 ppm), mediante la ecuación 2:

$$AD(\%) = \left(\frac{3A(\text{CH}_2\text{-N}_3)}{A\text{CH}_3} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación (2)}$$

Tal como se observan en la Tabla 3.3., el grado de azidación prácticamente coincide con el grado de clorometilación en cada experimento. Por lo tanto, puede afirmarse que la conversión del grupo clorometilo al grupo funcional azida fue prácticamente del 100%.

Tabla 3.3. Grado de clorometilación (CD) y grado de azidación (AD) para la polisulfona modificada en posiciones intermedias de la cadena (PSU) en diferentes condiciones de reacción

Tiempo (horas)	[PSU]:[Silano]	CD ^a (%)	AD ^b (%)
48		354	--
24	1:725	333	327
5		84	--
48		123	--
24	1:180	46	47
5		4	4

^a Determinado mediante la ecuación

^b Determinado mediante la ecuación

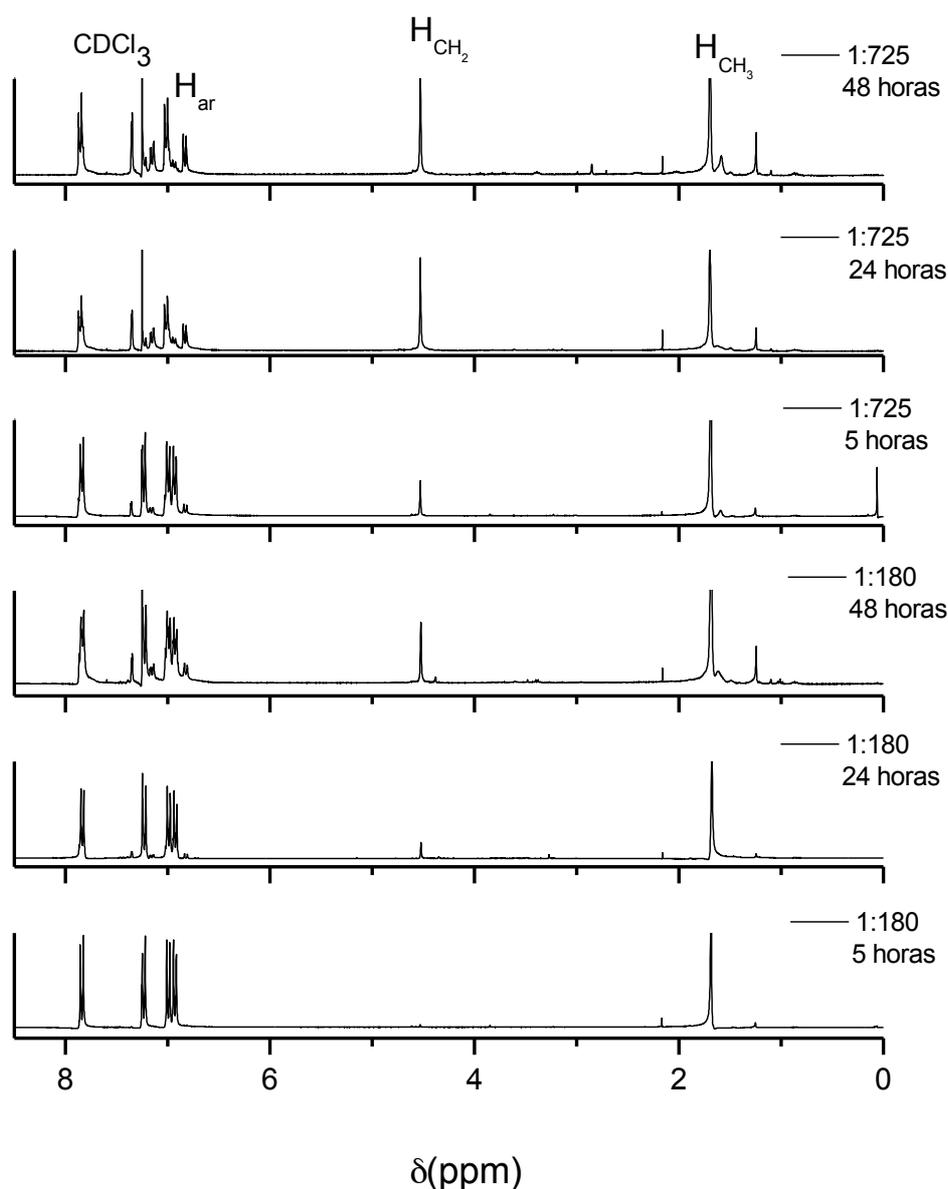


Figura 3.15. Espectro $^1\text{H-RMN}$ en DCCl_3 de la PSU modificada en posiciones intermedias de la cadena a diferentes condiciones de reacción. Las flechas indican las señales correspondientes a los protones para el análisis cuantitativo.

3.3.1.2.2. Caracterización de las polisulfonas modificada mediante FT-IR

El éxito de la funcionalización de las cadenas de PSU, tanto en el extremo como en una posición intermedia de la cadena, se confirmó mediante espectroscopía FT-IR. Los espectros de las PSU modificadas se comparan con el del polímero original en la Figura 3.16. En los espectros de cada una de las polisulfonas modificadas, PSU end y PSU mid, se observa la aparición de la banda correspondiente al grupo funcional azida a 2100 cm^{-1} .

Además, cuando se modifica por el extremo de la cadena (PSU end), también puede identificarse una banda a 1680 cm^{-1} debido a la formación del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) del grupo uretano. Estas bandas confirman el proceso de modificación en las dos rutas de síntesis.

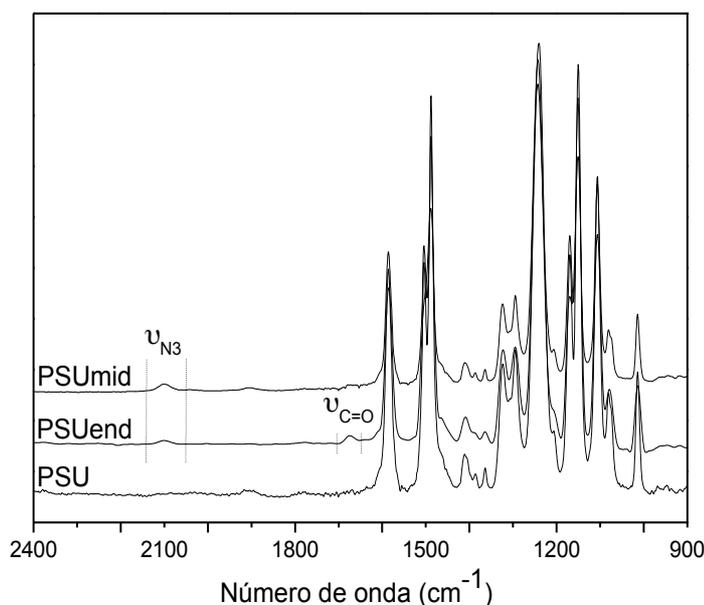


Figura 3.16. Espectros dFT-IR de PSU, PSU end y PSU mid.

3.3.2. Modificación superficial del óxido de grafeno reducido

3.3.2.1. Síntesis del rGO modificado con polisulfona

La reacción del rGO con compuestos con un grupo azida ha sido descrita extensamente en la literatura.^{20,30} El grupo azida introducido en la cadena de polisulfona (PSU-N) presenta la reactividad suficiente para reaccionar con los dobles enlaces del rGO formando el correspondiente anillo aziridina, mediante una reacción que se denomina “*nitrene chemistry*” (ver Figura 1.4.).

La modificación de las nanoláminas de rGO con la polisulfona funcionalizada se llevó a cabo por reacción directa a alta temperatura. El esquema de reacción para la modificación con la PSU funcionalizada por el extremo y en posiciones intermedias muestra en las Figuras 3.17. y 3.18., respectivamente. En un experimento típico, se introducen 500 mg de rGO con N-metilpirrolidona en un matraz de fondo redondo, se desgasifica y se sonica la dispersión durante 1 hora en atmósfera inerte (nitrógeno). A

continuación, la dispersión homogénea se calienta manteniendo la agitación alcanzar una temperatura de 160. Una vez alcanzada esta temperatura, se añade 1 g de PSU modificada (PSU mid ó PSU end) y se mantiene agitando la mezcla durante 48 horas en atmósfera inerte.^{19,30,31}

A continuación, el sistema se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se filtra con filtros de nylon de 0.45µm. El producto se lava sucesivas veces con cloroformo para eliminar las cadenas de PSU que no hayan reaccionado con la superficie del rGO, y por último se aísla y se seca el producto a vacío durante 48 horas.

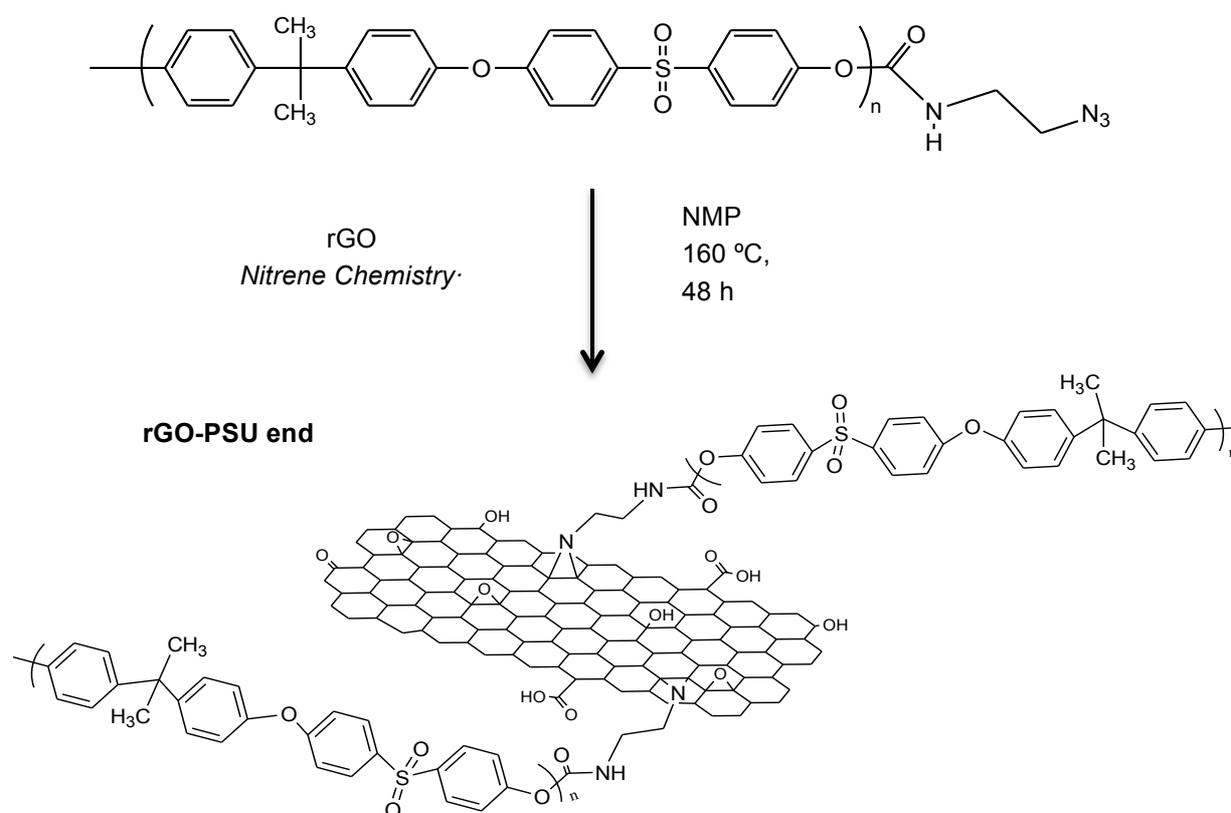


Figura 3.17. Esquema general de modificación de las láminas de rGO con cadenas de PSU funcionalizadas por el extremo para dar lugar al producto de síntesis rGO-PSU end.

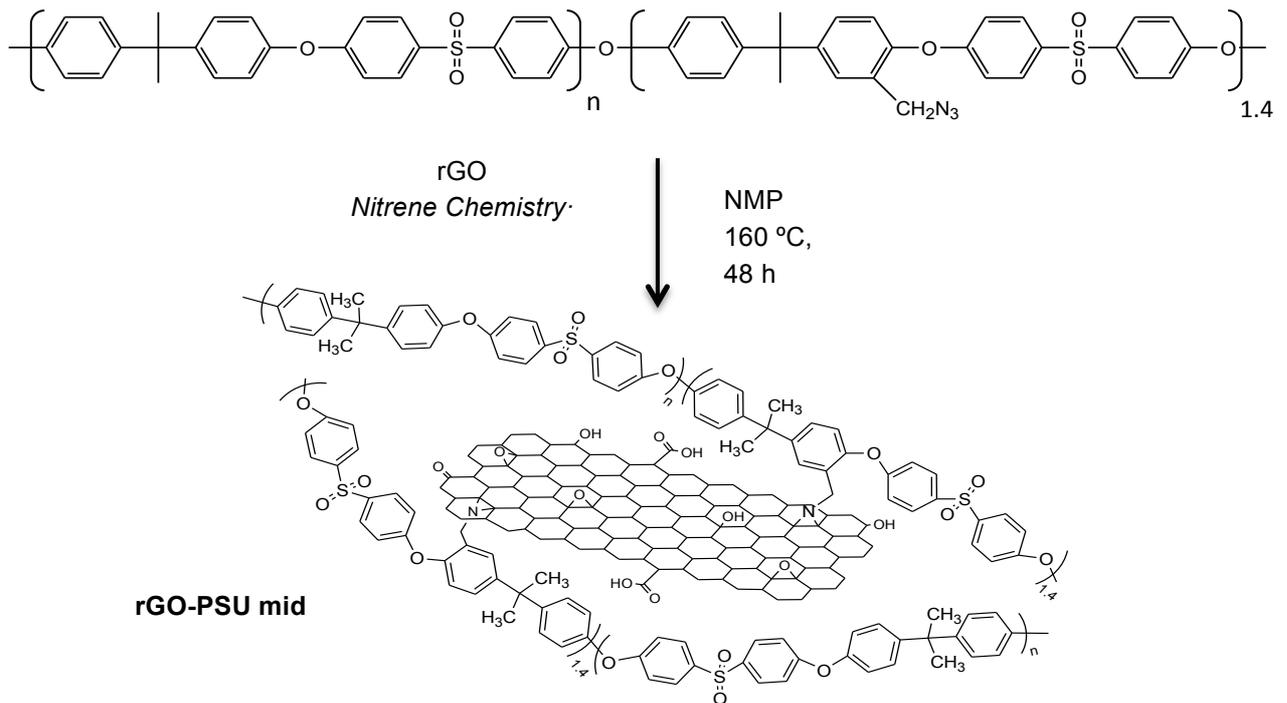


Figura 3.18. Esquema general de la modificación de las láminas de rGO con cadenas de PSU funcionalizada en posiciones intermedias para dar lugar al producto de síntesis rGO-PSU mid.

3.3.2.2. Caracterización del rGO modificado con polisulfona

3.3.2.2.1. Espectroscopía infrarroja (ATR-IR)

Para caracterizar la modificación superficial del grafeno se realizaron medidas de espectroscopía infrarroja con accesorio de reflexión total atenuada (ATR). Los espectros ATR-IR para los nanorrefuerzos rGO-PSU mid y rGO-PSU end se muestran en la Figura 3.19. Cuando la PSU modificada se hace reaccionar con la superficie del rGO, se puede observar en el espectro la ausencia de la banda de azida a 2100 cm^{-1} debido a la baja intensidad relativa de esta banda, esta observación debe considerarse con precaución. Sin embargo, los espectros de las nanopartículas modificadas sí muestran claramente la presencia de algunas de las bandas características más intensas de la cadena de polisulfona, como por ejemplo las vibraciones de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ de los anillos aromáticos de las tensiones asimétricas y simétricas (1552 , 1486 , y 1169 cm^{-1}) y las tensiones simétricas de los enlaces $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ (1151 cm^{-1}) y las tensiones asimétricas del enlace $\text{C}-\text{O}$ (1242 cm^{-1}). Estos resultados confirman la presencia de las cadenas de PSU en la superficie del rGO.

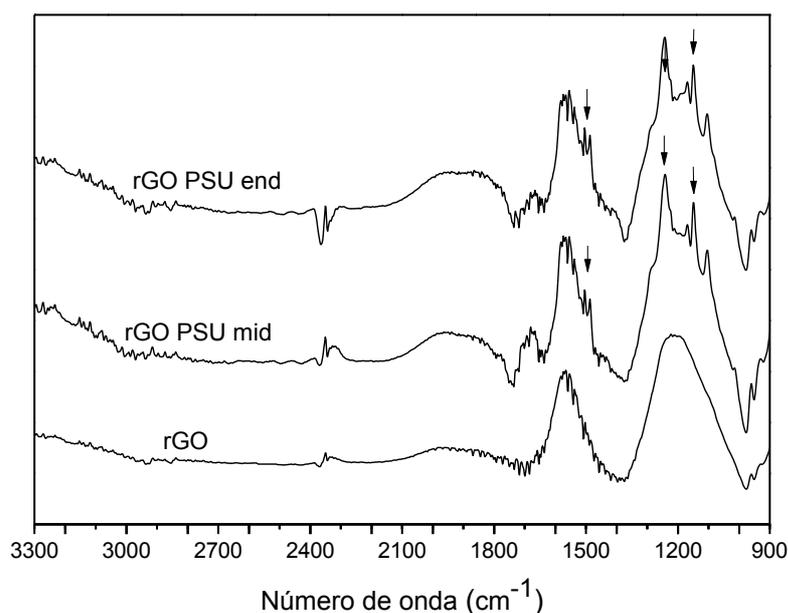


Figura 3.19. Espectros de ATR-IR del rGO y de las muestras de grafeno modificado con PSU en el extremo de la cadena (rGO-PSU end) y en posiciones intermedias (rGO-PSU mid).

3.3.2.2.2. Termogravimetría (TGA)

Mediante análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno es posible determinar semicuantitativamente la cantidad de polímero anclado a la superficie del rGO, así como la estabilidad térmica del polímero injertado. Las curvas de pérdida de peso del rGO sin modificar, de la polisulfona, y del rGO modificado con PSU se muestran en la Figura 3.20. Comparando los resultados obtenidos entre los distintos materiales, se observan evidentes diferencias.

Como ya se indicó, el rGO presenta una pérdida de peso del 18% en el intervalo comprendido entre 100 y 800 °C. La pérdida de masa a alta temperatura se atribuye a la pirólisis de los grupos lábiles oxigenados, generando CO, CO₂ y vapor de agua. Por el contrario, las dos muestras de rGO modificadas (rGO-PSU end y rGO-PSU mid) exhiben una etapa de degradación adicional en torno a 450 °C, la cual corresponde a la cadena de polímero anclada al rGO y que coincide aproximadamente con el comienzo de la principal etapa de degradación de la PSU. La Figura 3.21 muestra las curvas obtenidas al derivar la curva de pérdida de peso. Puede observarse un pico principal de degradación en la PSU cuyo mínimo está localizado a 540 °C. Para las muestras de rGO modificado con PSU se observan también picos de degradación cuyos mínimos aparecen a

aproximadamente 485°C (rGO-PSU mid) y 500°C (rGO-PSU end). Se evidencia por tanto que la PSU injertada presenta menor estabilidad térmica que el polímero de partida, lo que puede deberse a que las funciones oxigenadas presentes en la superficie del grafeno facilitan la degradación térmica de la cadena del polímero. Este hecho sugiere que existe una importante interacción entre las cadenas del polímero y la superficie del rGO. La pérdida de masa total a 900°C para el rGO-PSU end y rGO-PSU mid se encuentra en torno al 30%.

En cualquier caso, las cadenas de PSU injertadas sobre las muestras de grafeno mantienen una buena estabilidad térmica, que permitirá emplear estos nanorefuerzos a las elevadas temperaturas de procesado (340 °C) necesarias en el proceso de mezcla en fundido para la preparación de los nanocomposites por extrusión-inyección desarrollados en este trabajo; sin iniciar en ningún caso la degradación termooxidativa, ni la ruptura del enlace aziridina del nanorrefuerzo.

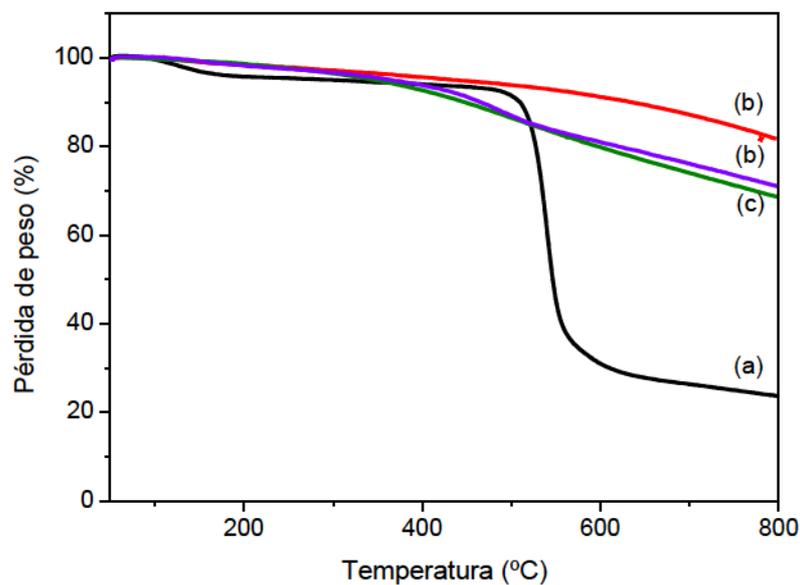


Figura 3.20. Termogramas de a) PSU, b) rGO, c) rGO-PSU mid y d) rGO-PSU end.

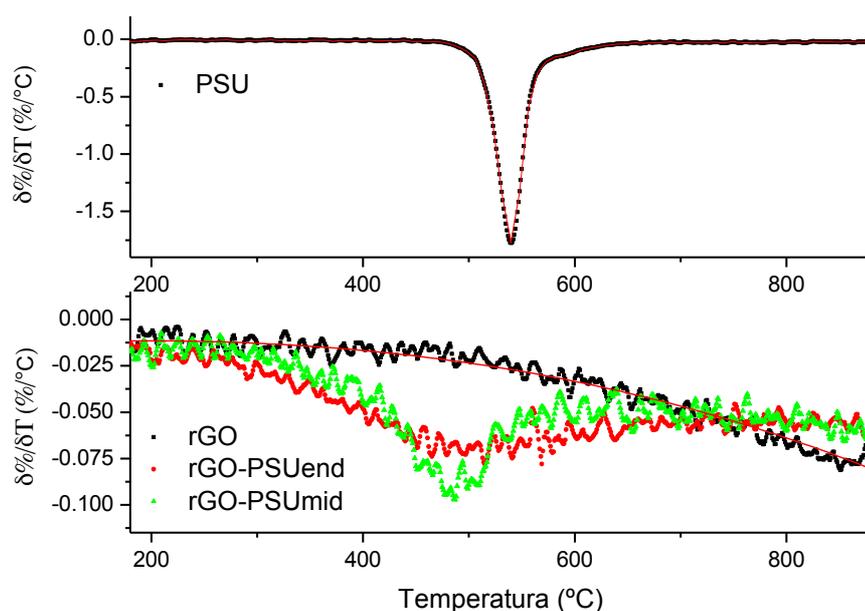


Figura 3.21. Curvas de termogravimetría diferencial de PSU, rGO, rGO-PSU mid y rGO-PSU end.

Como ya se ha indicado, mediante termogravimetría es posible determinar cuantitativamente el número de cadenas de PSU ancladas a la superficie del rGO haciendo uso de las siguientes expresiones: ³⁰

$$\text{Densidad de injerto} = \frac{M_c W_p}{M_p W_c} \quad (\text{cadenas por C}) \quad \text{Ecuación (3)}$$

$$\text{Densidad por unidad de area} = \frac{M_c W_p 10^8}{M_p W_c A_b} \quad (\text{cadenas por } \mu\text{m}^2) \quad \text{Ecuación (4)}$$

donde, M_c es la masa atómica del carbono ($M_c = 12 \text{ g/mol}$) y M_p es el peso molecular promedio en número del polímero anclado: 16000 g/mol en el caso de PSU end y 8000 g/mol en el caso de rGO-PSU mid, puesto que el punto de injerto consideramos que está situado aleatoriamente en la cadena del polímero y genera dos cadenas cuya suma de pesos moleculares es el de la PSU de partida. W_c , y W_p son las fracciones en peso de rGO y del polímero anclado, respectivamente, determinadas a partir de las curvas de TGA del rGO modificado, y A_b es el área de una unidad de benceno en el grafeno (5.24 \AA^2). La Tabla 3.4. recoge los valores de la densidad de injerto obtenidos para cada nanomaterial.

La pérdida de masa para la muestra rGO-PSU end es de un 32% en el intervalo $100\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$, el cual incluye la degradación térmica del rGO y de la cadena de polímero

injertada. Este valor permite obtener una densidad de injerto de aproximadamente 3.5 cadenas por cada 10000 átomos de C en el grafeno, y corresponde con aproximadamente una cadena de polímero cada 2800 átomos de carbono en el plano basal, ó 0.67 cadenas por área (μm^2). En el caso del nanomaterial rGO-PSU mid se han obtenido mayores densidades de injerto como consecuencia de considerar la inserción de cadenas de menor peso molecular promedio en número, obteniendo alrededor de una cadena polimérica cada 1600 átomos de carbono. Los valores de las densidades de injerto obtenidos en este trabajo son similares a los reportados previamente para rGO, empleando el método “grafting to”, con otros polímeros de pesos moleculares semejantes.

Tabla 3.4. Datos obtenidos de las curvas de TGA para el rGO y el rGO modificado.

Muestra	TGA		
	Pérdida de peso (wt%) ^a	Densidad (cadenas / 10 ⁴ átomos)	Densidad ($\times 10^4$ cadenas / μm^2)
rGO	18.3	--	--
rGO-PSU end	32.0	3.53	0.67
rGO-PSU mid	29.1	6.16	1.18

a: Determinado mediante las curvas de TGA en el intervalo de temperatura de 100 a 800 °C. La pérdida de peso para las muestras rGO-PSU incluye la pérdida de peso del polímero y del rGO.

b: Número promedio de cadenas de polisulfona por cada 10000 átomos de C del grafeno, calculado mediante la ecuación 3.

c: Número promedio de cadenas de PSU por unidad de área (μm^2) de grafeno, determinado a través de la ecuación 4.

3.3.2.2.3. Espectroscopía raman

La espectroscopía raman es ampliamente empleada en este tipo de materiales para predecir el grado de desorden en la superficie del rGO, entendiéndose como grado de desorden, el aumento de $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ en la superficie como consecuencia de la presencia de más defectos en la red.

La Figura 3.22 muestra el espectro raman para los productos de síntesis, donde se observa que la banda correspondiente a los sp^2 (banda G) se desplaza y aumenta ligeramente su intensidad en comparación con los sp^2 del rGO. Esto es debido a la

numerosa contribución de las cadenas de PSU que presentan una elevada aromaticidad, ya que cada unidad monomérica posee 4 anillos aromáticos en su estructura. El espectro raman de la PSU exhibe una banda de absorción alrededor de 1540 cm^{-1} correspondiente a los átomos de carbono de las unidades fenilénicas que solapa con la banda G del rGO. Por tanto, esta banda coincide con la banda G del rGO y provoca una aparente disminución en la relación I_D/I_G , haciendo inviable la sustracción de la contribución de los enlaces sp^2 de la PSU.

Por otro lado, es interesante puntualizar el desplazamiento producido en el máximo de la banda D y G en ambos casos, obteniéndose un ligero desplazamiento debido a las interacciones que se producen entre las cadenas de PSU y la superficie del rGO.

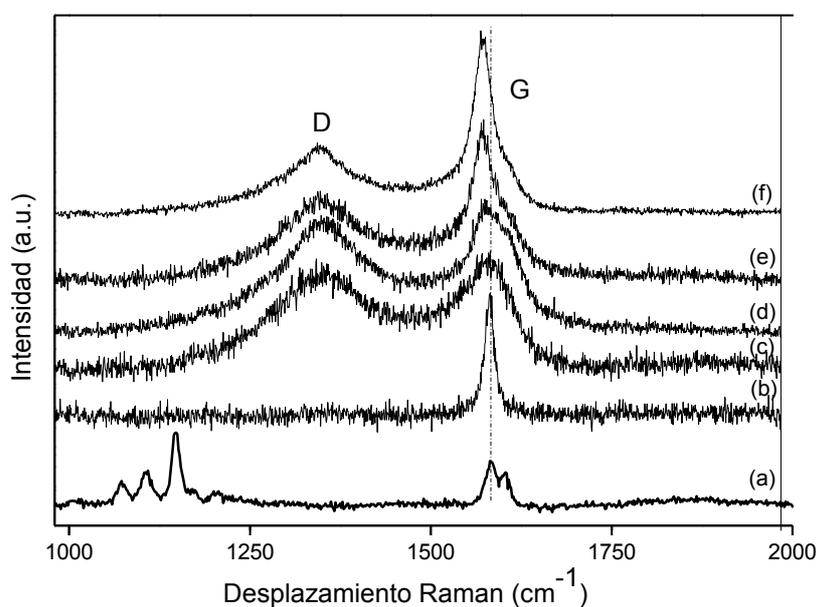


Figura 3.22. Espectros raman de: a) PSU, b) grafito, c) GO, d) rGO, e) rGO-PSUmid y f) rGO-PSUend.

3.3.2.2.4. Espectroscopía XPS

La espectroscopía XPS se ha utilizado para elucidar la composición elemental de la superficie de las muestras del rGO modificado. Mediante la deconvolución de los espectros XPS del producto final de síntesis se pudo determinar la presencia del enlace aziridina formado en la superficie del rGO como consecuencia de la reacción entre los dobles enlaces de los C sp^2 y el N_3 presente en la polisulfona.

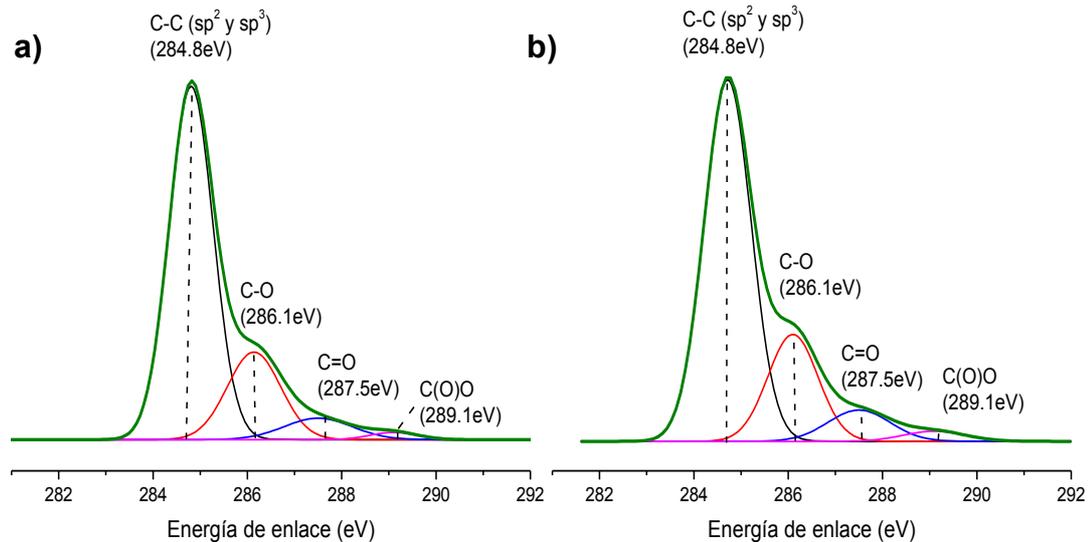


Figura 3.23. Espectros de XPS del C 1s de a) rGO-PSU y b) rGO/PSU.

Después de la reacción de funcionalización del rGO, el espectro XPS del C 1s (Figura 3.23.) no requirió la inclusión de picos adicionales para lograr un buen ajuste de los datos, aunque la intensidad relativa, la anchura y la energía de enlace de los picos mostraban varias diferencias. El injerto de la cadena de PSU se debería revelar por la presencia de las bandas correspondientes a los enlaces C-S (grupos sulfona) y C-N (funcionalización de la PSU), pero sus energías de enlace muestran un solapamiento significativo en una de las bandas de emisión del C^{1s}. Además, se observan los enlaces C-C (y C-H) debido a la contribución de las cadenas de PSU, lo que representa más del 75% de los átomos de carbono, y la contribución del C-S y C-N al espectro es muy baja y esas bandas se encuentran embebidas en el enlace del C-O. Por lo tanto, ambas contribuciones hacen inviable la cuantificación del injerto. La banda C-C mantiene como la más intensa y la banda con la mezcla de enlaces C-O/C-S/C-N (286.1 eV) muestra un notable ensanchamiento respecto de la banda C-O del rGO (Figura 3.5b) debido a la contribución de múltiples enlaces a la misma.

El espectro XPS del N 1s exhibe la relevante contribución del nitrógeno en las muestras de rGO modificado, en el pico encontrado a 400 eV. El espectro mostrado en la Figura 3.24. verifica la presencia de especies que contienen nitrógeno en la superficie del rGO como consecuencia de su inclusión en la estructura aromática del grafeno en forma de enlace aziridina (enlace C-N a 400.4 eV). Por el contrario, no se detecta señal de N 1s en el rGO. El espectro del N 1s también confirma la satisfactoria modificación del rGO con cadenas de PSU mediante la química de nitrenos, debido a la ausencia de la señal de la azida (que aparece habitualmente a mayores energía de enlace) en el pico

característico del nitrógeno. La muestra rGO-PSU end exhibe un espectro más ancho como consecuencia de la contribución de dos especies C-N al pico del N 1s, el anillo de aziridina y el enlace uretano procedente de la reacción de funcionalización de la azida. Asimismo, en la Figura 3.25. se muestra el espectro del S 2p del grafeno modificado, en el que aparece a 163.5 eV la señal del azufre correspondiente a los grupos sulfónicos de las cadenas de PSU.

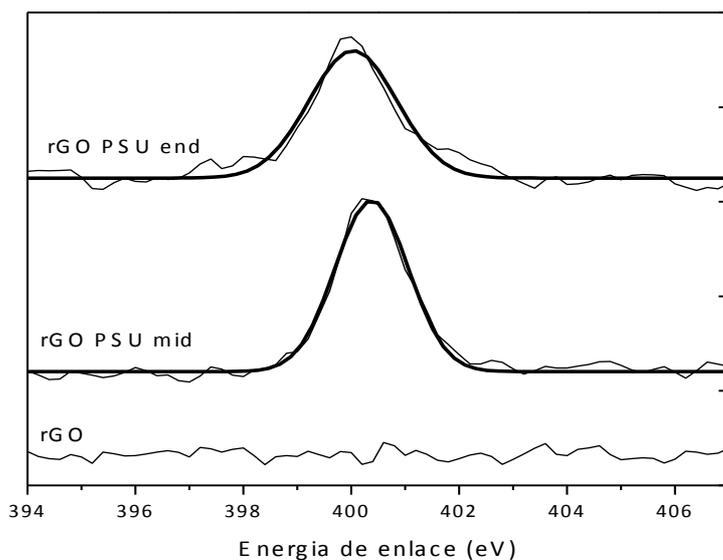


Figura 3.24. Espectros de XPS del N 1s del rGO, rGO-PSU mid y rGO-PSU end.

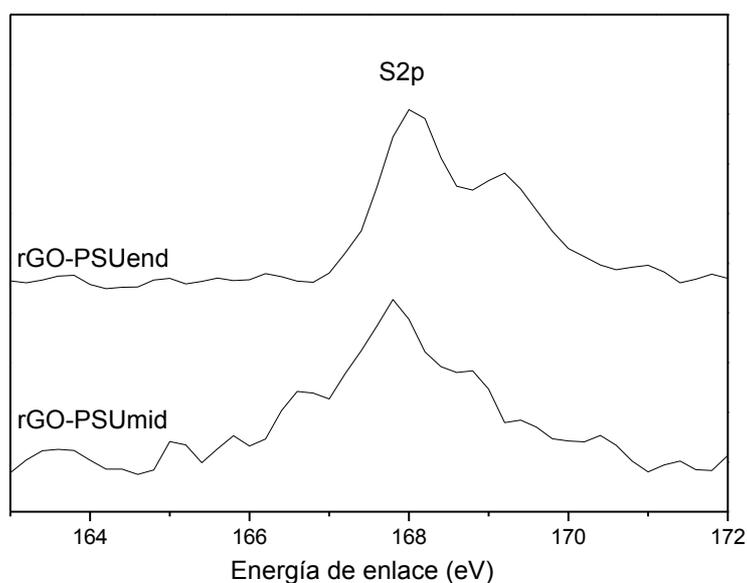


Figura 3.25. Espectros de XPS del S 2p rGO-PSU mid y rGO-PSU end.

Mediante el análisis de XPS, ATR-IR, TGA y Raman se puede concluir que las cadenas de PSU se encuentran covalentemente ancladas a la superficie del rGO mediante un enlace tipo aziridina, con una densidad superficial de 0.67^4 cadenas / μm^2 cuando se ancla por el extremo de la cadena y de 1108 cadenas / μm^2 cuando la modificación se produce en posiciones intermedias de la cadena. El procedimiento sintético llevado a cabo ha permitido realizar la modificación del rGO satisfactoriamente.

3.3.2.2.5. Análisis de la superficie específica (BET)

La Tabla 3.5. muestra los valores de la superficie específica obtenida por el método BET para el rGO y el rGO modificado. Puede observarse cómo, cuando el rGO es modificado superficialmente, el valor de la superficie específica disminuye drásticamente debido a la oclusión de centros activos en las láminas de rGO, decir, las cadenas de polímero hacen inaccesible la adsorción de moléculas de nitrógeno debido, o bien por el recubrimiento de las láminas de rGO con las cadenas de PSU, o por la creación de defectos en la superficie del rGO.

Tabla 3.5. Valores de área superficial de los nanomateriales sintetizados

Muestra	Área superficial (m^2/g)
rGO	479.73
rGO-PSU mid	30.98
rGO-PSU end	30.42

3.3.2.2.6. Microscopía electrónica de transmisión

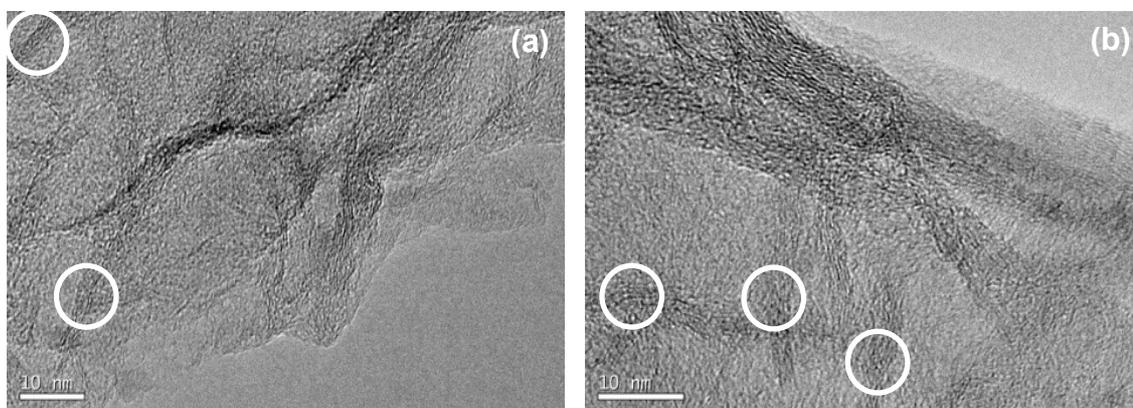


Figura 3.26. Imágenes de TEM de: a) rGO-PSU mid y b) rGO-PSU end.

Las láminas de grafeno modificadas con PSU se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión. En la Figura 3.26. se identifica claramente un apilamiento similar al del rGO antes de la modificación, pudiendo observarse la estructura corrugada de las láminas, cuyos bordes revelan la presencia de una estructura en multicapas. Para el rGO se había observado un espesor de los agregados de entre 7 y 8 láminas apiladas; teniendo en cuenta el valor reportado de ~ 0.345 nm por lámina de grafeno.¹⁶ Cuando el rGO se modifica con cadenas de polisulfona el espesor de los agregados disminuye ligeramente ($\sim 6 \pm 1$ nm), alcanzando un valor en torno a 6 láminas apiladas, que puede deberse a la intercalación de las cadenas de polímero en la estructura grafitica.

3.4. Modificación de las propiedades que dependen de la estructura superficial

Debido a la funcionalización del rGO se ha comprobado que la estructura química superficial del óxido de grafeno (FTIR, XPS) ha sido alterada de forma importante al injertar cadenas de PSU, afectando a otros factores como la superficie específica. En este apartado se va realizar un análisis preliminar de cómo la modificación superficial del óxido de grafeno reducido ha afectado a su comportamiento. Fundamentalmente se estudiará cualitativamente si la modificación afecta a su dispersabilidad y a la estabilidad de las dispersiones en diferentes disolventes, así como si la capacidad de absorción de un soluto modelo se ve modificada (los materiales carbonosos son en general muy buenos adsorbentes). A partir del estudio de la dispersabilidad se podrá deducir si el grado de modificación superficial alcanzado es suficiente para cambiar su grado de dispersión en la matriz de PSU en la que posteriormente va a ser introducido, y por la estabilidad de las dispersiones se observará además si la modificación puede afectar a la capacidad de adsorción superficial, importante para el análisis del comportamiento como catalizador o biocida, pues por ejemplo puede afectar a la formación de un biofilm. Por último, se evaluará la biocompatibilidad de las nanopartículas sintetizadas.

3.4.1. Estabilidad en suspensión del rGO modificado

Como ya se ha mencionado en el capítulo 1 de este trabajo, uno de los objetivos que se persiguen con la funcionalización superficial de nanopartículas es mejorar la dispersabilidad en disolventes y en polímeros fundidos, ya que por su tamaño nanométrico generalmente tienden a la formación de agregados, cuya rotura exige de

técnicas (alta cizalla, ultrasonidos...) que pueden llegar a afectar a las cadenas poliméricas^{2,6,38-40}

Por tanto, se procedió a estudiar si la modificación superficial del rGO afectaba a su dispersabilidad. Para ello, se prepararon suspensiones de rGO-PSU modificado y rGO-PSU no modificado de concentración 0.5 mg/mL en agua, y en un buen disolvente de la PSU como es la *N*-metilpirrolidona (NMP). Las muestras se sonicaron para conseguir el mejor estado de dispersión posible, y posteriormente se analizó la estabilidad de las suspensiones con el tiempo. La Figura 3.27 muestra imágenes de las dispersiones en los dos disolventes, justo después de sonicar y al cabo de cierto tiempo. Se observa que la estabilidad de la dispersión en agua para las muestras de rGO-PSU modificadas es significativamente menor (< 5 min) que en NMP, en la que las suspensiones se mantienen estables durante al menos 5 horas. Respecto al rGO sin modificar, la modificación del grafeno aumenta la dispersabilidad en NMP y disminuye en agua. Las diferencias observadas en la dispersabilidad concuerdan perfectamente con el hecho de que el agua es un mal disolvente de la PSU y la NMP es buen disolvente. Este resultado demuestra que la modificación superficial conseguida modifica sustancialmente la estructura superficial del grafeno y sus propiedades superficiales (polaridad e hidrofobicidad en general), y presuntamente debería hacerlo más compatible con una matriz de PSU. Esta hipótesis se comprobará en el estudio de las propiedades de los nanocomposites obtenidos en este trabajo.

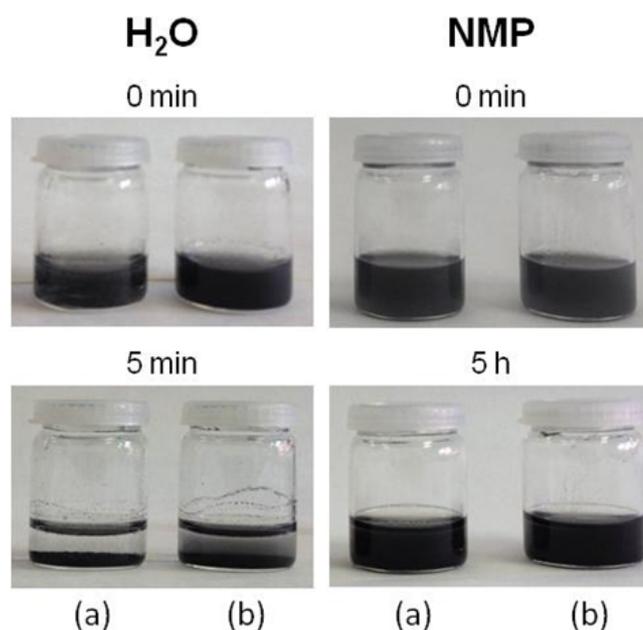


Figura 3.27. Imágenes de las dispersiones de: a) rGO-PSU mid y b) rGO-PSU end en agua y en NMP.

3.4.2. Modificación de la capacidad de adsorción del rGO modificado

La elevada capacidad adsorbente de los materiales carbonosos es bien conocida. De hecho, existen numerosos estudios de adsorción de contaminantes en grafeno y rGO que presentan a estos nanomateriales como potenciales adsorbentes en aguas contaminadas. Este hecho proviene de la capacidad que muestran estas nanopartículas de adsorber sustancias en su superficie debido principalmente a su elevada aromaticidad y su área superficial.^{41,42} Algunos de los estudios realizan modificaciones superficiales en el grafeno que potencian o mitigan su capacidad de adsorción, pero no hay bibliografía que contemple datos bibliográficos para la modificación con PSU. Por tanto, el rGO y el rGO modificado con PSU se expusieron a una disolución de azul de metileno (MB), un colorante modelo empleado frecuentemente en este tipo de estudios, para comprobar la capacidad de adsorción que presentan.

Se prepararon dispersiones de rGO y rGO-PSU end a una concentración de 1g/L y se adicionaron alícuotas de estas dispersiones (100, 300 y 500 mg/L) sobre 5 mL de una disolución de azul de metileno (MB) (15 ppm). Las suspensiones resultantes se sonicaron durante 15 minutos. A continuación, la suspensión final se filtró para retirar el grafeno y

se midió la absorbancia al máximo de absorción del MB ($\lambda = 664$ nm). La capacidad de adsorción fue determinada mediante la ecuación 5.

$$\text{Capacidad de adsorción} = (C_0 - C_e)V/m \quad \text{Ecuación (5)}$$

donde, C_0 (mg/L) y C_e (mg/L) son las concentraciones iniciales y en el equilibrio del colorante, y V (mL) y m (mg) es el volumen total y la masa equivalente de los adsorbentes, respectivamente. Las concentraciones del colorante en las disoluciones filtradas se determinaron a partir de una recta de calibrado obtenida previamente, que relaciona la absorbancia a $\lambda = 664$ nm con la concentración de azul de metileno.

La capacidad de adsorción por unidad de masa de rGO se presenta en la Figura 3.28. En todos los casos, la capacidad de adsorción parece disminuir al aumentar la cantidad de grafeno, esto es debido por una parte a una mayor agregación, pero también a que se alcanza un elevado rendimiento de adsorción y por lo tanto no se llega a saturar el material con el colorante. En todo caso, las dispersiones preparadas con rGO-PSU end presentan siempre una capacidad de adsorción similar o incluso superior a la del rGO no modificado. Para las suspensiones más diluidas (100 mg/L) se alcanzan capacidades de adsorción claramente por encima de los 450 mg/g de rGO.

La tendencia que muestra la Figura 3.28. indica que la funcionalización con cadenas de polímero no afecta a la capacidad de adsorción de MB en agua. Este hecho puede deberse a que, además de la adsorción sobre los dobles enlaces de la superficie de rGO, las cadenas de PSU ancladas en la superficie también ayudan a inmovilizar moléculas de MB, como sucede en otros trabajos, donde modifican rGO con cadenas de poliacrilamida⁴²

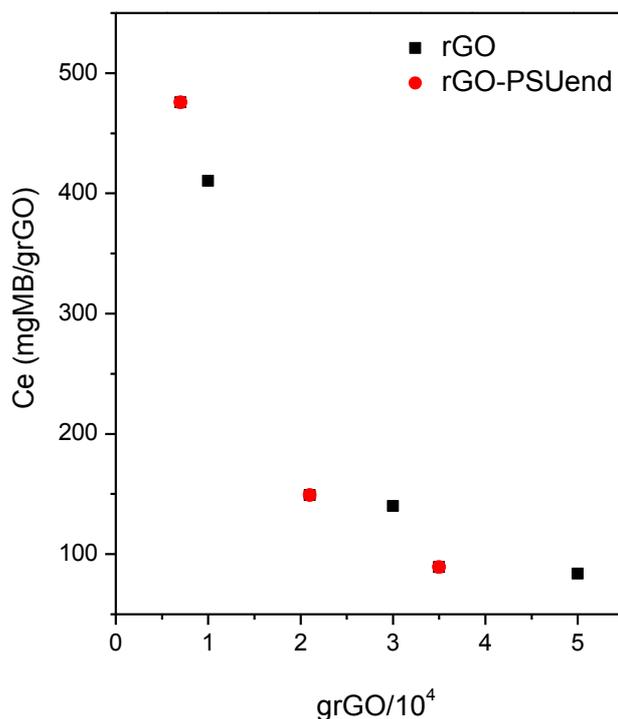


Figura 3.28. Capacidad de adsorción de azul de metileno por unidad de masa de grafeno para rGO y rGO-PSU end a diferentes concentraciones de rGO.

3.4.3. Propiedades biológicas de las nanopartículas de grafeno modificadas con polisulfona

La toxicidad de los nanomateriales (rGO, rGO-PSUmid y rGO-PSU end) frente a microorganismos Gram-positivos y Gram-negativos se estudió a diferentes concentraciones. El cálculo de la toxicidad se realiza mediante el conteo de las colonias observadas (CFU, unidades formadoras de colonias) transcurridas 3 horas de incubación con las nanopartículas. El porcentaje de inactivación para cada nanomaterial se determina teniendo en cuenta su correspondiente control a través de la ecuación 6.

$$\% \text{ inhibición} = \frac{\text{Control} \left(\frac{\text{CFU}}{\text{mL}} \right) - \text{nanopartícula} \left(\frac{\text{CFU}}{\text{mL}} \right)}{\text{Control} \left(\frac{\text{CFU}}{\text{mL}} \right)} \times 100 \quad \text{Ecuación (6)}$$

La actividad antimicrobiana se muestra en la Figura 3.29. Se observa que la cepa *B. subtilis* es más sensible que la *E. coli* K12; como indica un 97% de inactivación celular frente a un 40% para el rGO-PSU mid a la máxima concentración (500 ppm) (Figura 3.29a y 3.29b, respectivamente). Esta diferencia en los resultados se debe a la presencia de una membrana celular externa en las bacterias Gram-negativas, y a la ausencia de ella en

las Gram-positivas⁴³. La mayor sensibilidad de las bacterias Gram-negativas ha sido publicada previamente en otros estudios.

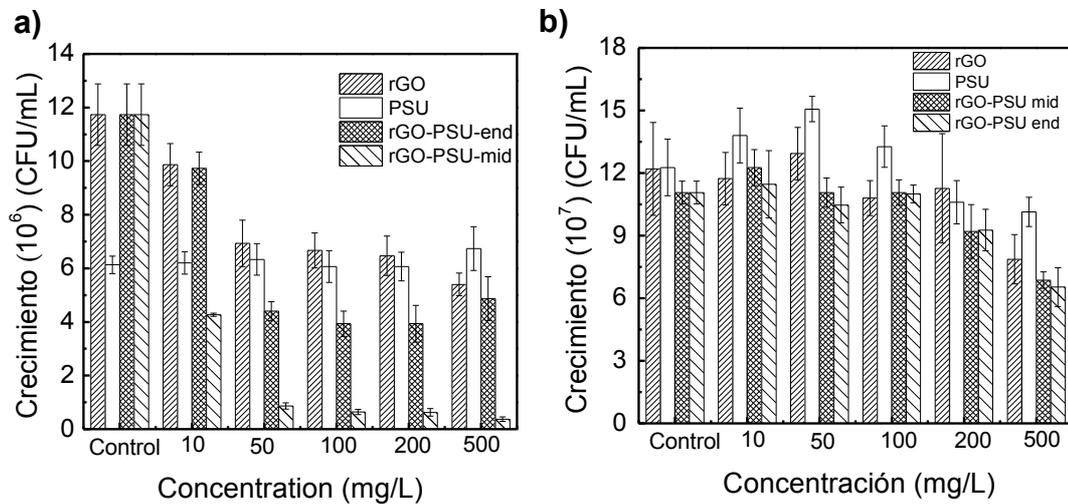


Figura 3.29. Método de recuento en placa de a) *B. subtilis* y b) *E. coli* K12 después de 3 h de incubación con los nanomateriales diferentes concentraciones. Los controles únicamente presentan la bacteria sin el nanomaterial.

En las medidas de los ensayos de densidad óptica (Figura 3.30) se observa la misma tendencia de inactivación. En el caso de *E. coli* K12 el cálculo del porcentaje de toxicidad se realiza mediante comparaciones entre el nanomaterial y su correspondiente control, transcurridas 8 horas de análisis. Para la *B. subtilis* el cálculo se expresa mediante el retraso en la curva de crecimiento a las 4 horas de incubación.

La cepa *E. coli* K12 expuesta a cualquier tipo de nanopartícula presenta a la mayor concentración ensayada (500 ppm), una reducción en el crecimiento comparada con las muestras que no contenían el nanomaterial. La inhibición en el crecimiento es de un 40%, 20% y 20% para rGO-PSU mid, rGO-PSU end y rGO, respectivamente (Figura 3.30a). En el caso de la bacteria *B. subtilis*, se observa que rGO-PSU mid es también la muestra más tóxica. La mayor inactivación fue del 90% a 500 ppm, seguida del 36, 48, 46 y 51 % que corresponde a 200, 100, 50 and 10 ppm, respectivamente (Figura 3.30b). En presencia de ambos microorganismos, la polisulfona no manifiesta toxicidad a ninguna de las concentraciones estudiadas. En general, la modificación de rGO con cadenas de PSU mejora las propiedades antibacterianas del rGO, especialmente a la mayor concentración ensayada (500 ppm).

Los resultados muestran claramente que el rGO modificado superficialmente con cadenas de polímero de menor peso molecular (rGO-PSU mid) presenta mejores propiedades antimicrobianas. Estos resultados se observan para ambas bacterias, *E. coli* K12 y *B. subtilis*, y sugieren que las cadenas más cortas de polímero permiten una mejor interacción entre la bacteria y la superficie del rGO. En consecuencia, el peso molecular del polímero (es decir, la longitud de la cadena sobre la superficie), puede influir en las propiedades antimicrobianas de la nanopartícula.

La Tabla 1.4. (capítulo 1) muestra un resumen de los resultados de estudios realizados hasta el momento por otros autores de las propiedades antibacterianas de nanopartículas con grafeno y nos permite comparar con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación. Se advierte que el rGO modificado con cadenas de PSU exhibe mejores propiedades antibacterianas. Esta comparación también indica que el efecto antimicrobiano del rGO depende de los microorganismos y del tipo de nanopartícula.

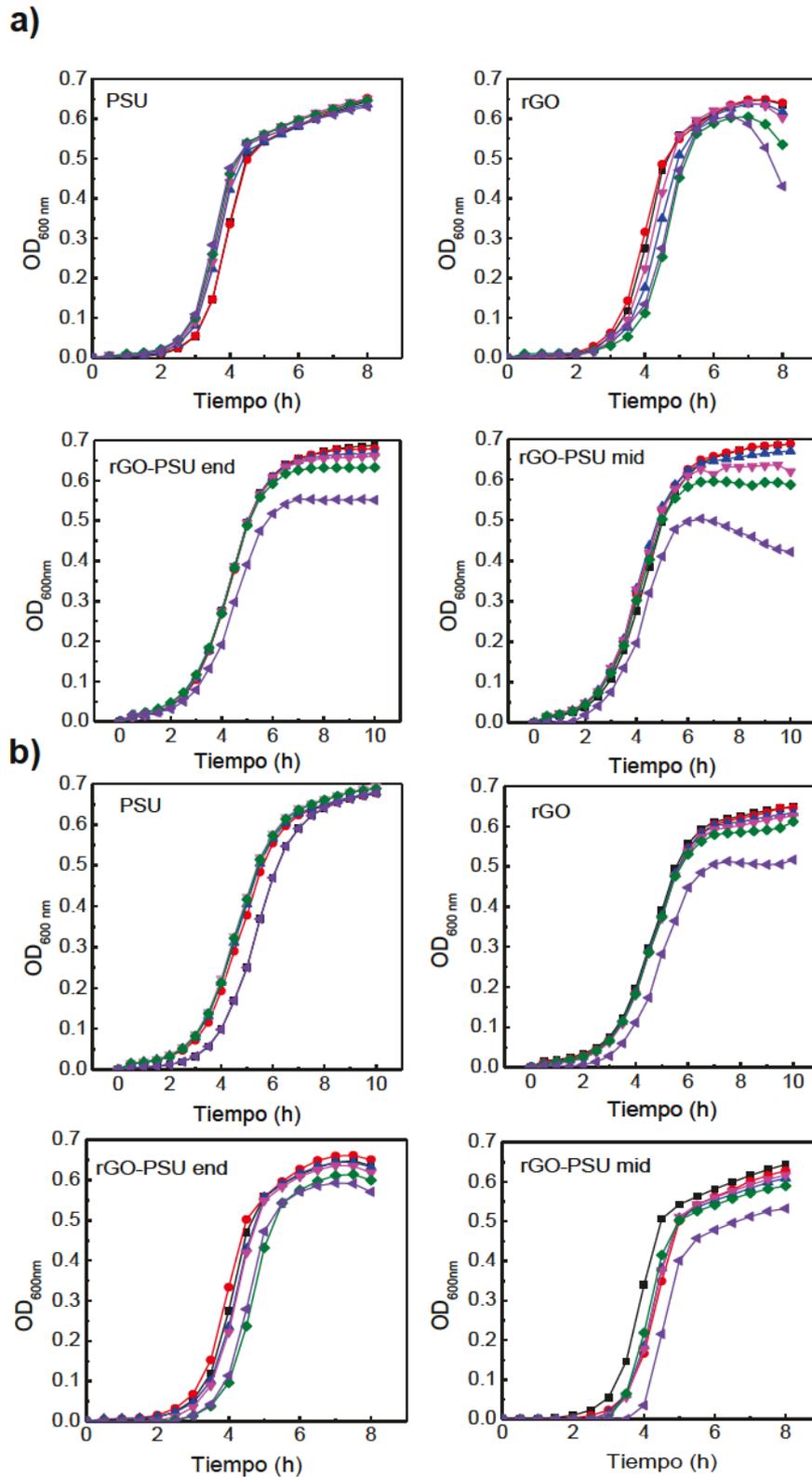


Figura 3.30. Resultados de las medidas por densidad óptica de a) *B. subtilis* K12 y b) *B. subtilis* después de 3 horas de incubación de los distintos nanomateriales a diferentes concentraciones de nanopartícula: \square BACB, \circ CC, \triangle (50 ppm), \square (100 ppm), \triangle (200 ppm), \diamond (500 ppm).

Para entender el mecanismo de inactivación provocado por estos nanomateriales, se realizaron ensayos de producción de especies reactivas de oxígeno (ROS), cuantificando la concentración de tioles en glutatona (GSH). Este mecanismo de inactivación en nanomateriales basados en grafeno ha sido previamente publicado.⁴³ Los ensayos se realizaron a la concentración a la cual las nanopartículas presentaban su mayor actividad, es decir, 500 ppm. Como puede observarse en la Figura 3.31, las muestras rGO, rGO-PSU end y rGO-PSU mid contribuyen significativamente a la pérdida de GSH. Los resultados indican que la pérdida de GSH asciende de un 81% para rGO, a un 93% y 100% para rGO-PSU end y rGO-PSU mid, respectivamente.

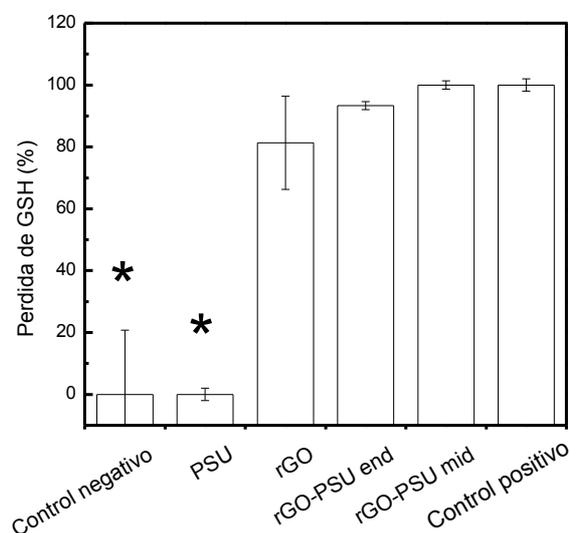


Figura 3.31. Actividad de las especies reactivas de oxígeno de los nanomateriales a 500 ppm. Los resultados se expresan en pérdida de glutatona (GSH). * No hay pérdida de GSH.

Los resultados se correlacionan bien con la inactivación observada en los ensayos anteriores (Figuras 3.29 y 3.30) y corrobora estudios previos acerca de la inactivación microbiana de nanomateriales basados en grafeno, los cuales describen ROS como uno de los mecanismos más importantes de actividad microbiana.^{45,46}

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las células planctónicas, *B. subtilis* y *E. coli* K12, expuestas a las nanopartículas a la máxima concentración, se presentan en la Figura 3.32 y 3.33, respectivamente. Las micrografías de SEM de las células control *B. subtilis* y las células tratadas con PSU (Figura 3.32a y 3.32b, respectivamente) muestran la bacteria intacta, puesto que se mantienen su forma e

integridad celular. Por el contrario, las imágenes de rGO-PSU end y rGO-PSU mid (Figura 3.32c y 3.32d, respectivamente) exhiben la interacción con las células bacterianas, y revelan que el nanomaterial podría estar envolviendo a la bacteria. Para la cepa bacteriana *E. coli* K12 se obtienen resultados análogos. Ambas bacterias en presencia del nanomaterial presentan cierta deformación, indicando daño celular. Se han realizado estudios previos similares que muestran cómo las nanopartículas carbonosas envuelven atrapan a las bacterias.^{15,46}

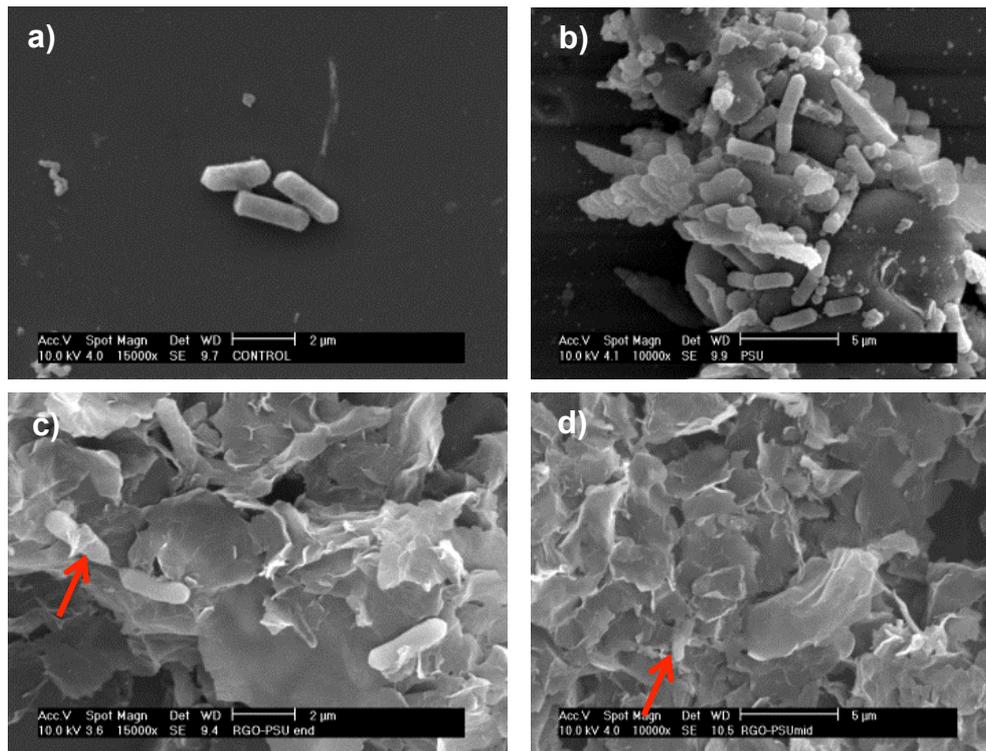


Figura 3.32. Imágenes de SEM de a) control *B. subtilis*, b) *B. subtilis* expuesta a 500 ppm de PSU, c) *B. subtilis* expuesta a 500 ppm de rGO-PSU end y d) *B. subtilis* expuesta a 500 ppm de rGO-PSU mid.

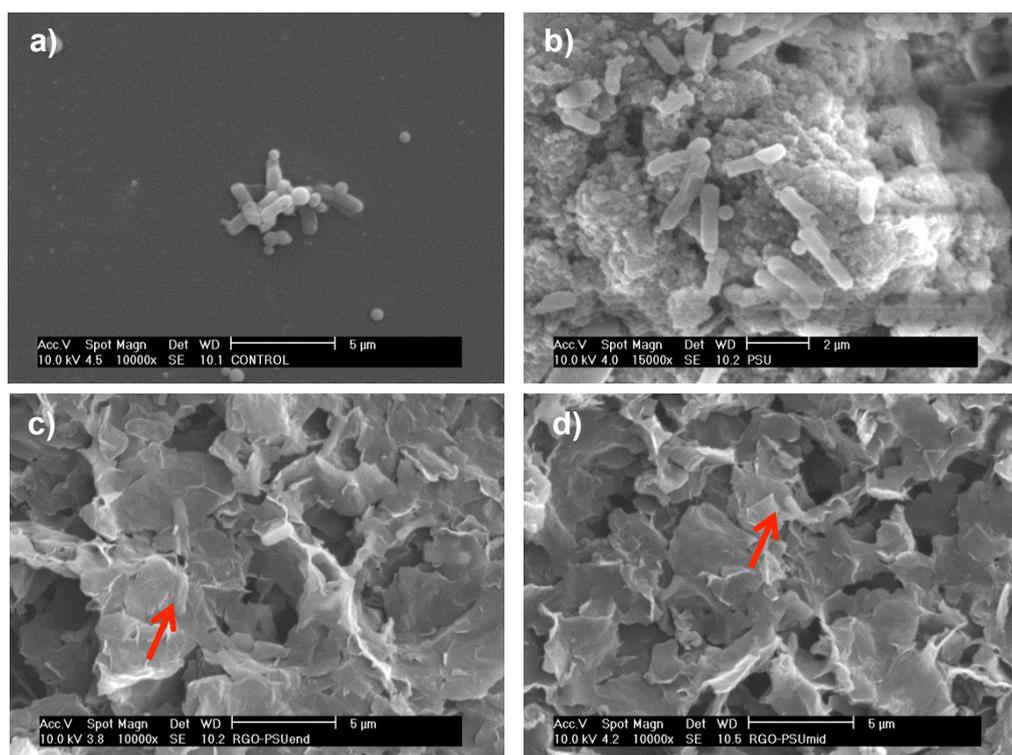


Figura 3.33. Imágenes de SEM de a) control de *E. coli* K12, b) *E. coli* K12 expuesta a 500 ppm de PSU, c) *E. coli* K12 expuesta a 500 ppm de rGO-PSU end y d) *E. coli* K12 expuesta a 500 ppm rGO-PSU mid.

Los nanomateriales basados en grafeno presentan propiedades prometedoras, pero es esencial que el diseño de esos nuevos materiales consiga que sean lo más seguros posible para el medio ambiente y el ser humano, y al mismo tiempo presenten propiedades atractivas para la industria. La polisulfona es un polímero comúnmente utilizado en dispositivos médicos y en aplicaciones de tratamiento de aguas.^{47,48} En este estudio se ha demostrado que las nanopartículas de rGO con cadenas de polisulfona podrían dar lugar a un nanocomposite con propiedades antibacterianas; lo que permitiría su incorporación en dispositivos biomédicos o en membranas de filtración que potencialmente reduciría la contaminación microbiana y prevendría la formación de biofilms.

Para que un material sea biocompatible, además de presentar propiedades antibacterianas, no debe ser citotóxico, por lo tanto se estudió la citotoxicidad en células humanas. La citotoxicidad se analizó a la máxima concentración de las nanopartículas a la cual presentan actividad microbiana (500 ppm), según el procedimiento descrito en el capítulo 2. A partir de la Figura 3.34 se detecta que la exposición de todas las nanopartículas a células humanas no muestra efectos tóxicos después de 24 horas. Estos

resultados sugieren que los nanomateriales sintetizados en este trabajo de investigación pueden ser potencialmente aplicados en dispositivos o materiales en los que haya exposición directa con el ser humano. Aun así, se requiere realizar más estudios que involucren otras líneas celulares y algún modelo animal para confirmar estos resultados.

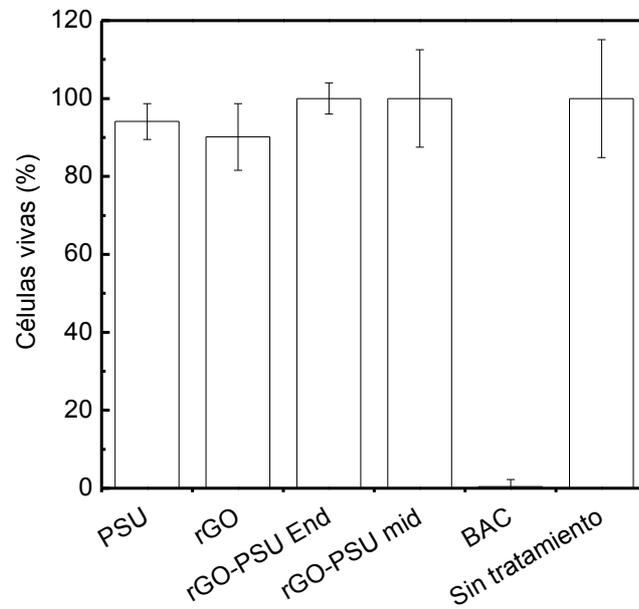


Figura 3.34. Porcentaje de células hTCEpi vivas después de la exposición a nanopartículas durante 24 h a 500 ppm. BAC corresponde a las células tratadas con cloruro de benzalconio al 0.02% como control positivo, y como control negativo las células no tratadas.

Bibliografía

1. Brodie, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **149**, 249–259 (1859).
2. Dongil, A. B., *y col.* Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde: A comparison of the immobilization of Ru-phosphine complex on graphite oxide and on graphitic surfaces. *J. Catal.* **282**, 299–309 (2011).
3. Scherrer, P. G. N. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Math. Phys.* 98–100 (1918).
4. Lee, D. W. *y col.* The structure of graphite oxide: Investigation of its surface chemical groups. *J. Phys. Chem. B* **114**, 5723–5728 (2010).
5. Si, Y. *y col.* Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett.* **8**, 1679–1682 (2008).
6. Shen, J. *y col.* Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. *Chem. Mater.* **21**, 3514–3520 (2009).
7. Dubin, S., *y col.* One-Step , Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *ACS Nano* **4**, 3845–3852 (2010).
8. Kudin, K. N., *y col.* Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett.* **8**, 36–41 (2008).
9. Pimenta, M. *y col.* Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276–91 (2007).
10. Chua, C. K., *y col.* Graphite oxides: effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition. *Chemistry* **18**, 13453–9 (2012).
11. Kuila, T., *y col.* Chemical functionalization of graphene and its applications. *Prog. Mater. Sci.* **57**, 1061–1105 (2012).
12. Krishnamoorthy, K., *y col.* Graphene nanosheets: Ultrasound assisted synthesis and characterization. *Ultrason. Sonochem.* **20**, 644–9 (2013).
13. Shen, J., *y col.* Layer-by-layer self-assembly of graphene nanoplatelets. *Langmuir* **25**, 6122–8 (2009).
14. Batzill, M. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surf. Sci. Rep.* **67**, 83–115 (2012).
15. Singh, V., *y col.* Graphene based materials: Past, present and future. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 1178–1271 (2011).
16. Stankovich, S., *y col.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon.* **45**, 1558–1565 (2007).
17. Botas, C., *y col.* Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon.* **65**, 156–164 (2013).
18. Stankovich, S., *y col.* Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide

- nanoplatelets *Carbon*. **44**, 3342–3347 (2006).
19. Ye, Y.-S., *y col.* Versatile Grafting Approaches to Functionalizing Individually Dispersed Graphene Nanosheets Using RAFT Polymerization and Click Chemistry. *Chem. Mater.* **24**, 2987–2997 (2012).
 20. Xu, X., *y col.* Functionalization of Graphene Sheets by Polyacetylene: Content Synthesis and Enhanced Emission. *Macromol. Chem. Phys.* **212**, 768–773 (2011).
 21. Strom, T. A., *y col.* Nitrene addition to exfoliated graphene: a one-step route to highly functionalized graphene. *Chem. Commun.* **46**, 4097–9 (2010).
 22. Han, J., *y col.* Functionalization of carbon nanotubes and other nanocarbons by azide chemistry. *Nano-Micro Lett.* **2**, 213–226 (2010).
 23. Zhou, L., *y col.* Facile functionalization of multilayer fullerenes (carbon nanions) by nitrene chemistry and ‘Grafting from’ strategy. *Chem. Eur. J.* **15**, 1389–1396 (2009).
 24. Toiserkani, H., *y col.* Functionalization of Polysulfones by Click Chemistry. *Macromol. Chem. Phys.* **211**, 2389–2395 (2010).
 25. Pantamas, N., *y col.* Ecofriendly and Simplified Synthetic Route for Polysulfone-based Solid-State Alkaline Electrolyte Membranes. *J. Appl. Sci.* **9**, 1577–1582 (2012).
 26. Petreus, O., *y col.* Synthesis and characterization of phosphorus-containing polysulfone. *Polym. Eng. Sci.* **50**, 48–56 (2010).
 27. Avram, E., *y col.* Polymers with pendent functional groups. V. Thermooxidative and thermal behavior of chloromethylated polysulfone. *Polym. Degrad. Stab.* **69**, 175–181 (2000).
 28. McGrail, P. T. Polyaromatics. *Polym. Int.* **41**, 103–121 (1996).
 29. Lee, K., *y col.* Synthesis and characterization of polyethersulfone with intrinsic microporosity. *RSC Adv.* **6**, 70320–70325 (2016).
 30. He, H., *y col.* General Approach to Individually Dispersed, Highly Soluble, and Conductive Graphene Nanosheets Functionalized by Nitrene Chemistry. *Chem. Mater.* **22**, 5054–5064 (2010).
 31. Choi, J., *y col.* Covalent Functionalization of Epitaxial Graphene by Azidotrimethylsilane. *J. Phys. Chem. C* **113**, 9433–9435 (2009).
 32. Qiu, J., *y col.* Hydrophilic Modification of Microporous Polysulfone Membranes via Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylamide. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 3274–3280 (2010).
 33. Haubner, K., *y col.* The route to functional graphene oxide. *ChemPhysChem* **11**, 2131–2139 (2010).
 34. Moulder, J. F., *y col.* *Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy*. (PerkinElmer Corporation, 1992).
 35. Liu, L.-H., *y col.* A simple and scalable route to wafer-patterned graphene. *J. Mater.*

- Chem.* **20**, 5041–5046 (2010).
36. Gao, W. The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.* 61–95 (2015).
 37. Park, S., *y col.* Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett.* **9**, 1593–7 (2009).
 38. O’Neill, A., *y col.* Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5422–5428 (2011).
 39. Mitchell, C. A., *y col.* Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene. *Macromolecules* **35**, 8825–8830 (2002).
 40. Sánchez, S., *y col.* Carbon nanotube/polysulfone screen-printed electrochemical immunosensor. *Biosens. Bioelectron.* **23**, 332–40 (2007).
 41. Zhao, X., *y col.* Hydrophobic-Polymer-Grafted Graphene Oxide Nanosheets as an Easily Separable Adsorbent for the Removal of Tetrabromobisphenol A. *Langmuir* **30**, 13699–13706 (2014).
 42. Yang, Y., *y col.* Preparation of reduced graphene oxide/poly(acrylamide) nanocomposite and its adsorption of Pb(II) and methylene blue. *Langmuir* **29**, 10727–10736 (2013).
 43. Smith, S. C., *y col.* Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications. *Carbon.* **91**, 122–143 (2015).
 44. Mejías Carpio, I. E., *y col.* Toxicity of a polymer–graphene oxide composite against bacterial planktonic cells, biofilms, and mammalian cells. *Nanoscale* **4**, 4746 (2012).
 45. Liu, S., *y col.* Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. *ACS Nano* **5**, 6971–6980 (2011).
 46. Zhang, Y., *y col.* Cytotoxicity effects of graphene and single-wall carbon nanotubes in neural phaeochromocytoma-derived pc12 cells. *ACS Nano* **4**, 3181–3186 (2010).
 47. Ramakrishna, S., *y col.* Biomedical applications of polymer-composite materials: A review. *Compos. Sci. Technol.* **61**, 1189–1224 (2001).
 48. Celik, E., *y col.* Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment. *Water Res.* **45**, 274–282 (2011).

Capítulo 4

-Nanocomposites de
matriz polisulfona-

En este capítulo, se abordarán todos los aspectos que atañen al estudio de los nanocomposites preparados empleando polisulfona como matriz. Se estudiarán las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los nanocomposites relacionando éstas con el estado de dispersión del nanomaterial en la matriz, de forma que se establezca una relación entre la región interfacial y las propiedades del material. Además, se estudiará el efecto que tiene la inclusión de rGO en la matriz polimérica en la biodegradabilidad de los nanocomposites.

4.1 Preparación de los nanocomposites

La preparación de los nanocomposites de polisulfona se ha realizado, como se mencionó en el capítulo 2, mediante extrusión-inyección. Las condiciones utilizadas se basaron en estudios previos para nanocomposites de PSU/Al₂O₃, y se optimizaron para este trabajo de investigación.¹

4.1.1. Optimización de las condiciones de extrusión

La extrusión se llevó a cabo en diferentes condiciones, variando parámetros como temperatura y tiempo de recirculación, manteniendo constantes las r.p.m de los usillos (150 r.p.m). En el caso de polímeros termoplásticos, es necesario incrementar la temperatura de procesado muy por encima de la T_g del polímero, para conseguir que el material fluya debido al enmarañamiento del polímero. El intervalo de temperaturas empleado se encuentra comprendido entre 340-360 °C. Cuando la PSU es procesada a 360 °C aparece coloreada, debido a la degradación parcial del polímero. A 340 °C se observa cómo se mantiene la estabilidad de la matriz polimérica incluso después de 10 min de recirculación, por lo que optamos por esa temperatura de procesado.

A la temperatura elegida, se optimizó el tiempo de recirculación. El tiempo se varió de uno a diez minutos, observándose cómo a bajos tiempos, a una composición baja de carga (0.1%), se formaban agregados visibles en la mezcla. Al aumentar el tiempo de recirculación, se advierte cómo la mezcla resulta prácticamente transparente, indicando una mejor dispersión. De esta forma, finalmente se decide seleccionar 10 min de tiempo de recirculación para asegurar una dispersabilidad adecuada en nanocomposites con mayor porcentaje de nanorrefuerzo.

El equipo de micro-extrusión Haake Minilab II (Thermo) permitió caracterizar la viscosidad aparente (Pa.s) de la matriz de polisulfona y de los nanocomposites con óxido

de grafeno sin modificar. Estos ensayos de reología son especialmente interesantes para conocer el comportamiento reológico de los nanocomposites durante los procesos de transformación en continuo.

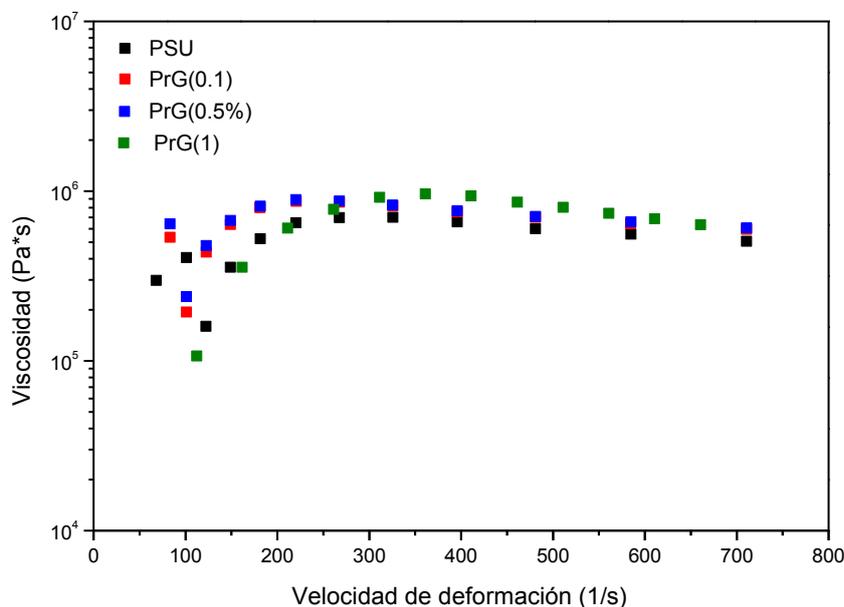


Figura 4.1. Ensayos reológicos en continuo para las mezclas de nanocomposites.

La Figura 4.1. muestra la variación de la viscosidad en función de la velocidad de deformación para los nanocomposites preparados. En la gráfica puede observarse cómo la velocidad de deformación en las condiciones de procesamiento elegidas no influye en el valor de la viscosidad del nanomaterial, y también se observa que la presencia de rGO a las concentraciones empleadas no hace aumentar la viscosidad. Esto indica que el procesamiento de rGO con PSU puede ser realizado a las concentraciones estudiadas.

4.1.2. Moldeo por inyección de nanocomposites

Una vez extruídos los diferentes nanocomposites se procedió a realizar el moldeo por micro-inyección para obtener probetas tipo halterio de dimensiones (16x3x1) mm³ y discos de 0.47 μm de espesor y 7 mm de diámetro. Previo al proceso de inyección, es necesario grancear el material extruido mediante una cortadora. El material una vez granceado, se seca durante 1 hora a 120 °C y posteriormente se introduce por la tolva de la inyectora.

La Tabla 4.1. muestra el código de las muestras preparadas para los nanocomposites de PSU. Este código será el que se empleará a partir de este momento en esta tesis. Los nanocomposites se denominaron con el código PrG, PrGmid y PrGend, indicando en cada caso si el nanorrefuerzo introducido no ha sido modificado (PrG), se ha modificado en posiciones intermedias de la cadena (PrGmid), o se ha preparado con el nanorrefuerzo modificado en el extremo (PrGend). Entre paréntesis se indica el porcentaje de nanorrefuerzo añadido, siendo éste igual para las tres series de nanocomposites preparadas, en el intervalo comprendido entre 0.1-3% en peso. Además, en la tabla se incluye el % de rGO calculado considerando que en los nanocomposites PrGmid y PrGend este porcentaje no corresponde con la cantidad de nanorrefuerzo añadido, ya que se considera la contribución de aproximadamente el 30% en peso de las cadenas de polisulfona (determinada por TGA).

Tabla 4.1. Código de las muestras de los nanocomposites de polisulfona.

Muestra	% Nanorrefuerzo	%rGO
PSU	--	--
PrG(0.1)	0.1	0.1
PrG(0.5)	0.5	0.5
PrG(1)	1	1
PrG(3)	3	3
PrGmid(0.1)	0.1	0.071
PrGmid(0.5)	0.5	0.35
PrGmid(1)	1	0.71
PrGmid(3)	3	2.13
PrGend(0.1)	0.1	0.068
PrGend(0.5)	0.5	0.34
PrGend(1)	1	0.68
PrGend(3)	3	2.04

4.2. Estado de dispersión

En los nanocomposites es fundamental conseguir un buen estado de dispersión del nanorrefuerzo en la matriz polimérica. Por tanto, para conseguir unas buenas propiedades en el material es imprescindible utilizar técnicas de preparación que den lugar a un alto grado de dispersión, que maximice las interacciones interfaciales matriz/nanorrefuerzo. Por ello, el método de preparación de los materiales nanocompuestos resulta crucial. Entre las técnicas de dispersión de nanomateriales en una matriz polimérica se ha evaluado la preparación vía disolvente y el mezclado en fundido. La primera técnica es sencilla, pero tiene el inconveniente de la limitación de disolventes disponibles para la PSU y la dificultad en su eliminación. Para la mezcla en fundido deben generarse elevados esfuerzos de cizalla y las características físicas de la PSU obligan a temperaturas de procesado elevadas y consumen más material. No obstante, la disponibilidad de un equipo de extrusión de laboratorio a pequeña escala ha permitido seleccionar este método de procesado para este trabajo.

Resulta fundamental determinar si el nanorrefuerzo está bien dispersado en la matriz polimérica una vez procesado. Existen numerosas técnicas para estudiar el estado de dispersión, entre ellas cabe destacar tanto el análisis reológico como la espectroscopía dieléctrica, así como técnicas de microscopía como SEM y TEM.²⁻⁶

Como se explicó en el capítulo 1 de esta tesis doctoral, el estudio de la dispersión ayuda a interpretar los resultados en las propiedades observadas, ya que la formación de agregados no sólo puede dificultar el proceso de preparación de nanocomposites, sino que sobre todo disminuye el efecto del nanorrefuerzo en la matriz, pudiendo incluso afectar negativamente a ciertas propiedades macroscópicas del material.

4.2.1. Análisis del estado de dispersión por técnicas microscópicas

4.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido

Se realizó una observación de la sección transversal obtenida por fractura criogénica de las probetas de polisulfona pura y de los nanocomposites con un 3% de carga, y las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 4.2. La adición de rGO a la matriz de polisulfona provoca importantes cambios en la superficie de fractura. La Figura 4.2a muestra la fractura de la PSU, observándose una superficie suave y relativamente uniforme, correspondiente a fractura frágil con pocas señales de deformación plástica. La

adición de rGO al nanocomposite (resto de las imágenes de la Figura 4.2.) afecta a la rotura de la probeta, mostrando una superficie de la fractura más rugosa, lo que sólo puede deberse a la presencia del grafeno. En la Figura 4.2b puede verse cómo las láminas de rGO se encuentran embebidas y dispersas en la matriz de PSU, observándose cierto número de agregados.

Las Figuras 4.2c y d muestran la fractura transversal para los nanocomposites preparados con rGO modificado, PrGmid y PrGend, respectivamente. La fractura es similar, pero se observa una mejor dispersión del rGO comparado con la fractura del nanocomposite sin modificar. Esta mejora en la dispersión puede deberse a una interacción favorable entre las cadenas de PSU ancladas en las láminas de rGO con las cadenas de PSU de la matriz. En ningún caso se observa una fractura no cohesiva, láminas de rGO despegadas de la matriz o huecos causados por ello, implicando que hay adhesión interfacial. De hecho, los huecos y surcos que presentan estas muestras pueden ser debidos al arrancado de las láminas de rGO, arrastrando con ellas, debido a la ruptura del material, parte de la matriz polimerica.

En otros trabajos, en donde las láminas de rGO se encuentran embebidas entre la matriz, se han visto los mismos efectos producidos por las láminas de grafeno en la matriz polimérica.⁷⁻¹³

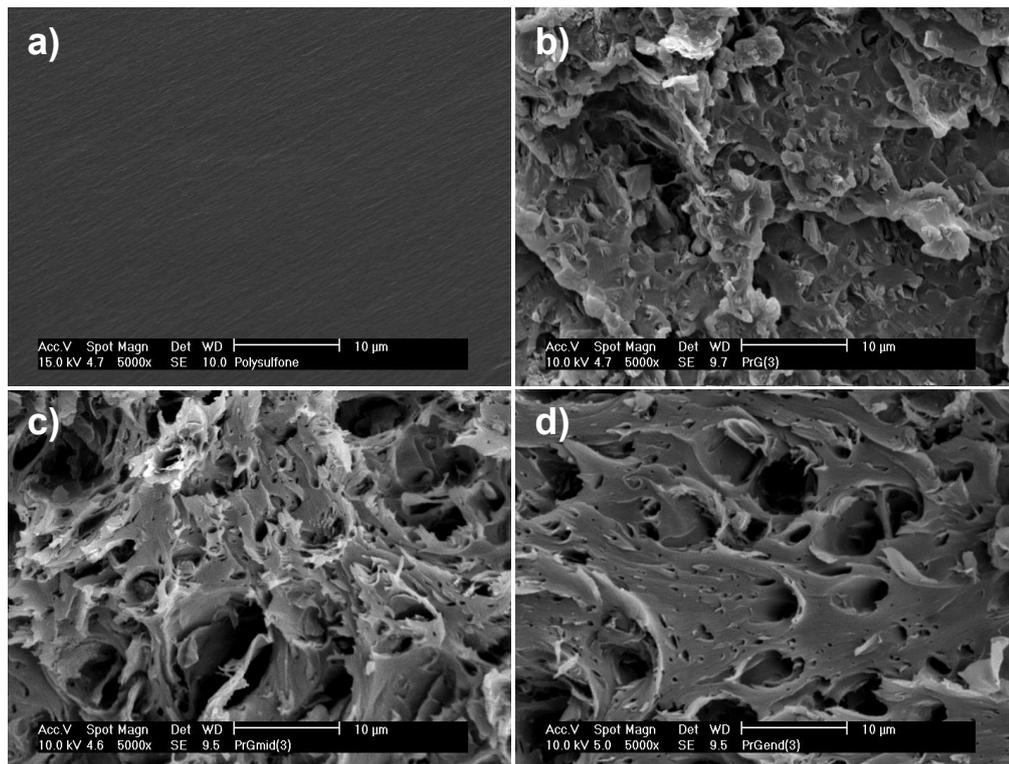


Figura 4.2. Imágenes de SEM a) polisulfona pura, b) PrG(3), c) PrGmid(3) y d) PrGend(3).

4.2.1.2. Microscopía electrónica de transmisión

Mediante microscopía TEM puede observarse el estado de dispersión del rGO en el nanocomposite a nivel de nanolámina, y así analizar el tamaño de los agregados formados. En la Figura 4.3a se observa un agregado de láminas de rGO no modificado en la matriz polimérica. Para esta muestra los aglomerados del nanorrefuerzo se encuentran en el intervalo de 50-70 nm, similares a otros trabajos bibliográficos.^{14,15} La figura también muestra un alineamiento de las láminas de rGO como resultado de la inyección, donde los pequeños agregados siguen la misma dirección del flujo de inyección. No existen muchos estudios hasta el momento en los que se hayan preparado nanocomposites de rGO mediante extrusión-inyección, pero los que se han preparado con CNTs mediante esta técnica muestran el mismo efecto de orientación.¹⁶

Para los nanocomposites modificados, PrGmid y PrGend, puede observarse cómo el tamaño de esos agregados es sensiblemente inferior, encontrándose en el intervalo de 5-15 nm. Las imágenes de microscopía sugieren que las cadenas ancladas a la superficie del rGO ayudan a mejorar la compatibilización entre el nanorrefuerzo y la matriz,

consiguiendo la disminución de los agregados de rGO y la mejora de su dispersión en la matriz, que puede tener consecuencias en las propiedades del material.

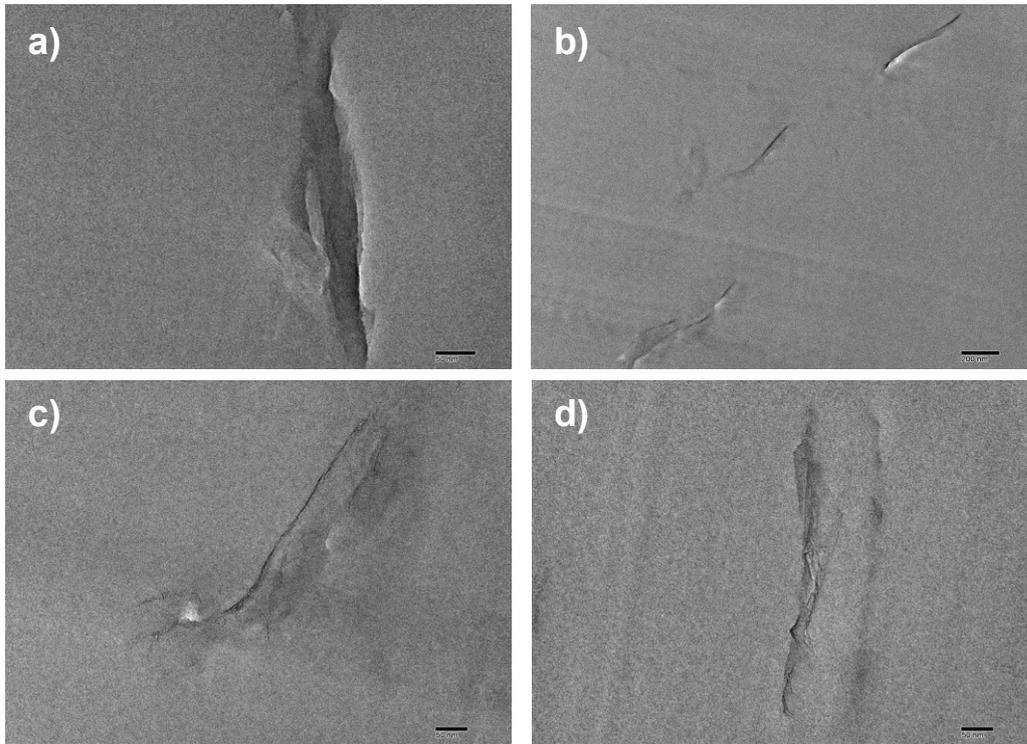


Figura 4.3. Imágenes de TEM a) PrG(3), b) y c) PrGmid(3) y d) PrGend(3).

4.2.2. Comportamiento reológico

Las medidas reológicas se han realizado, como se mencionó en el capítulo 2 de esta tesis, sobre discos de material inyectado y termoconformado de 1 mm de espesor y 25 mm de diámetro. En las Figuras 4.4. y 4.5. se muestran las variaciones del módulo de almacenamiento o módulo elástico, G' (Pa), con la frecuencia (Hz). En la Figura 4.4. puede observarse cómo ya con la adición de bajos contenidos de rGO (0.1% en peso), se ve afectado el comportamiento reológico. G' y G'' (módulo de almacenamiento y de pérdida) aumentan paulatinamente al hacerlo el contenido de rGO, especialmente a bajas frecuencias. El mismo efecto se produce con la viscosidad compleja que se presenta en la Figura 4.6., la adición de rGO aumenta su valor.

Este aumento, tanto en G' como en la viscosidad compleja, está íntimamente relacionado con la dispersabilidad del nanomaterial en la matriz polimérica. La pendiente de la curva de G' a bajas frecuencias se va haciendo cada vez menor a medida que se incrementa el contenido en grafeno en el material. El efecto causado por la presencia de grafeno es claro, pero si se comparan los nanocomposites preparados con rGO

modificado con cadenas de PSU con los preparados con rGO sin modificar (Figura 4.5.), se observan diferencias mucho menores, aunque parece entreverse un muy ligero aumento adicional en el módulo al modificar superficialmente el grafeno.

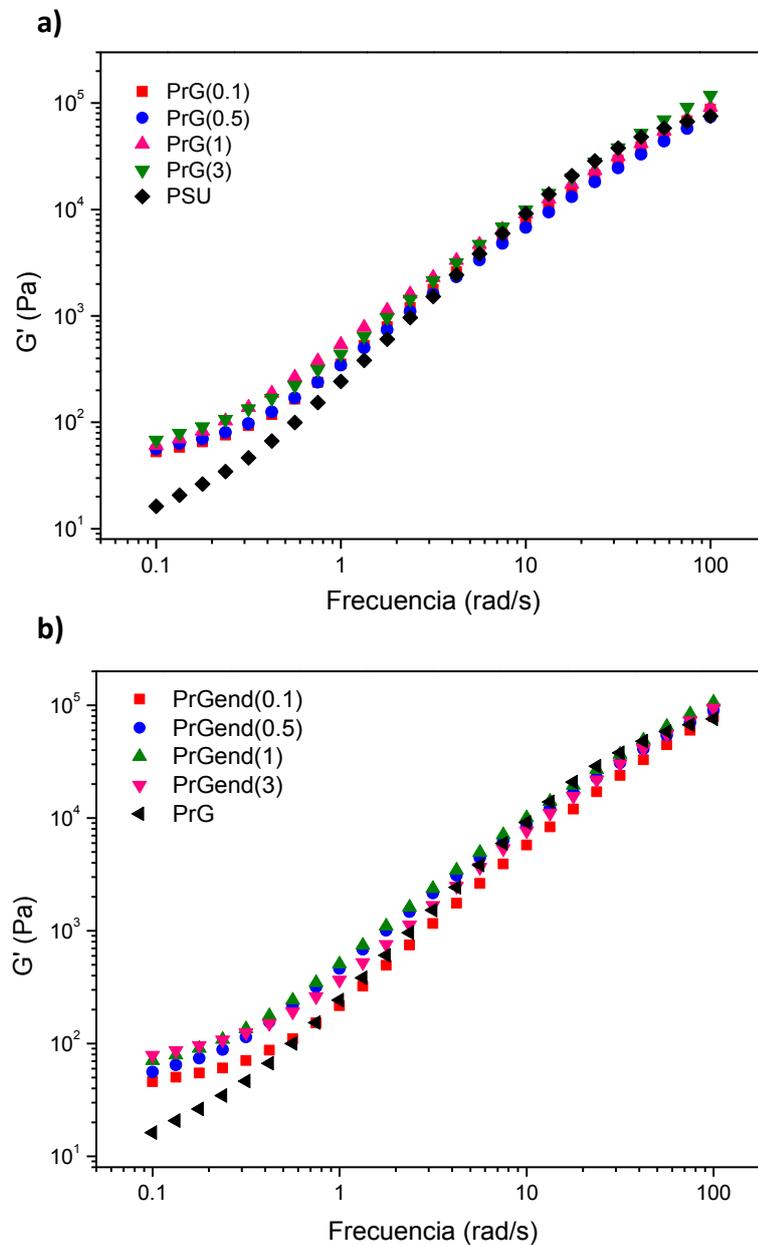


Figura 4.4. Representación de G' en función de la frecuencia (rad/s) para, a) PrG y b) PrGend.

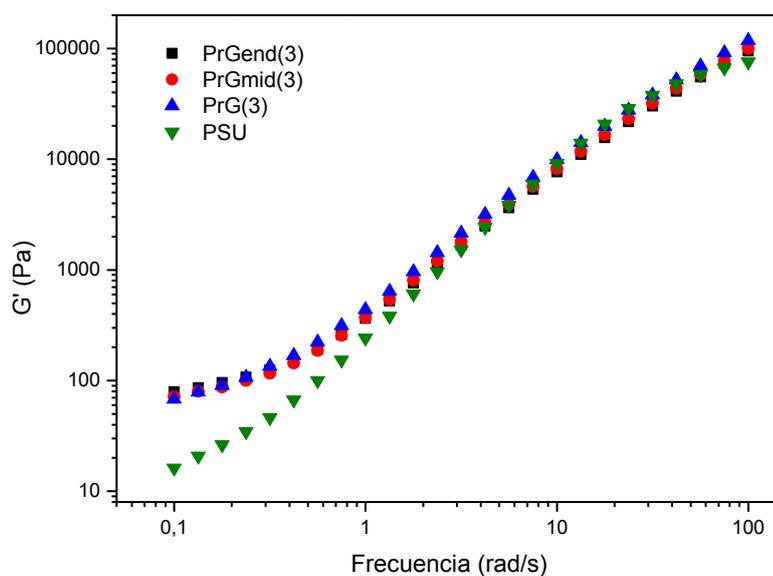


Figura 4.5. Comparación de G' en función de la frecuencia para los nanocomposites a la máxima concentración de rGO.

Al analizar la respuesta viscoelástica en nanocomposites, además del peso molecular, distribución de pesos moleculares y la naturaleza de las cadenas de la matriz polimérica, juegan un papel importante las interacciones interfaciales del polímero con las partículas. Fuertes interacciones resultan en mayores valores de G' a bajas frecuencias, a las que el módulo es menos dependiente de la frecuencia, debido a una transición paulatina desde un comportamiento viscoelástico pseudo-líquido a otro comportamiento de mayor carácter pseudo-sólido (la muestra se relaja muy lentamente a elevados tiempos de relajación), como si las cadenas se encontrasen en una estructura más densa. La percolación reológica tendría lugar cuando se alcanza un *plateau* en el valor de G' vs frecuencia y estará favorecida con refuerzos con elevada relación de aspecto, alcanzándose una red del nanorrefuerzo que restringe los movimientos de largo alcance de las cadenas del polímero de la matriz. Una mejor dispersión del nanorrefuerzo evidentemente también incrementará este efecto. Numerosos autores han relacionado de hecho, el incremento en el valor de G' a bajas frecuencias con la mejora en la dispersabilidad del nanorrefuerzo (rGO y/o CNTs) en la matriz.^{2,3,6,17-19} Este aumento se produce debido a que el movimiento de las cadenas de polímero se ve más restringido, imposibilitando que las cadenas se orienten en el sentido del flujo. Por otra parte, la inclusión de rGO puede introducir volumen libre en la matriz, haciendo menos favorable la interacción entálpica matriz-polímero. Por el contrario, los nanocomposites preparados

con rGO modificado con cadenas de PSU pueden presentar interacciones entálpicas más favorables y permitir una mejor adhesión interfacial. Este hecho puede explicar el ligero incremento observado en el valor de G' con la modificación del rGO.

Como se ha visto en las imágenes de TEM, la modificación realizada sobre la superficie del óxido de grafeno ayuda a mejorar la dispersabilidad del nanorrefuerzo en la matriz. Probablemente las cadenas de polisulfona ayudan además a exfoliar el rGO intercalándose entre las láminas y también permiten que se interpenetre mejor entre la red de polímero, ayudando a mejorar su estabilidad, y la interacción entre el rGO y la matriz. Cuando se realiza una modificación superficial con cadenas de polímero en un nanorrefuerzo, juega un papel muy importante tanto el número de cadenas ancladas como la longitud de estas.^{20,21} Aunque en este trabajo parece que no se ha llegado a alcanzar el *plateau* en las medidas reológicas, y por tanto no se ha alcanzado una percolación reológica, sí puede observarse en la Figura 4.5. que el valor de G' a bajas frecuencias es ligeramente más elevado cuando la modificación se produce al final de la cadena de polisulfona (PrGend), es decir, cuando las cadenas ancladas sobre el rGO son de mayor peso molecular que el peso molecular promedio de las cadenas de la propia matriz. Dependiendo del peso molecular, tanto del polímero anclado como de la matriz, la compatibilización en la interfase puede ser mejor o peor.²² En el apartado 4.5. de este capítulo se estudiarán los aspectos que conciernen a la conformación que adquieren las cadenas de polímero anclado en la interfase.

La viscosidad compleja para el polímero puro y los nanocomposites muestran una dependencia del comportamiento newtoniano con un claro *plateau* a medias frecuencias en el intervalo de medida de bajas frecuencias angulares. El efecto de la dispersión de nanopartículas en la viscosidad compleja ha sido claramente identificado por otros estudios.^{2,3,23} La Figura 4.6., muestra la variación de la viscosidad compleja para los nanocomposites PrG y PrGend, y como puede observarse, al aumentar el porcentaje de rGO en el nanocomposite, su valor aumenta. El incremento en la viscosidad compleja, se encuentra relacionado con la mejor nanodispersión del nanorrefuerzo cuando otros factores se mantienen constantes.²⁴ El aumento relativo de la viscosidad compleja en nanocomposites es progresivo en función del contenido de rGO.

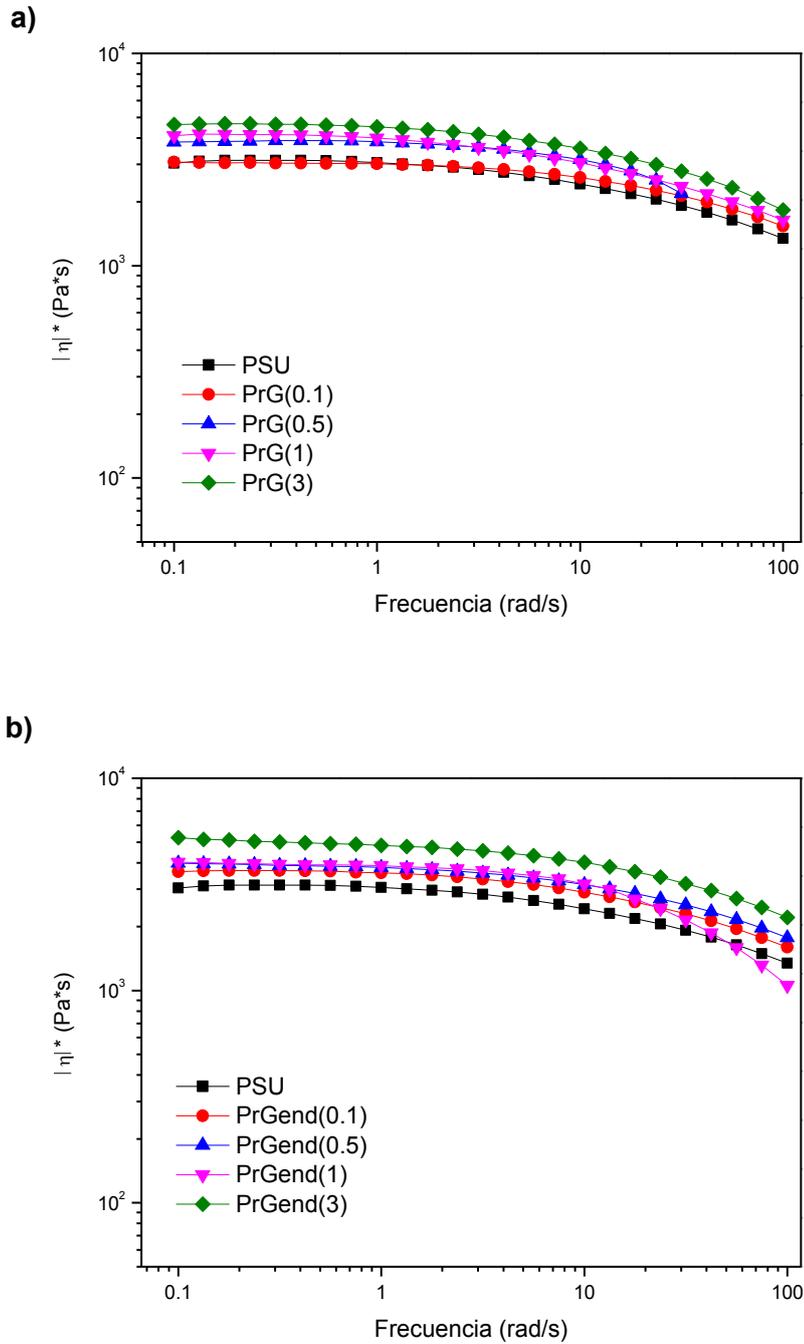


Figura 4.6. Variación de la viscosidad compleja con la frecuencia para los nanocomposites con diferentes contenidos de rGO, a) PrG y b) PrGend.

4.2.3. Espectroscopía dieléctrica

El estudio de la componente real e imaginaria de la constante dieléctrica es relativa al estado de dispersión del nanorrefuerzo en la matriz, y es análoga a las componentes G' y G'' en reología.⁶

La constante dieléctrica para los nanocomposites se midió a diferentes frecuencias. En la Figura 4.7a, b, c y d) se muestra la componente real (ϵ') en función de la frecuencia para todos los nanocomposites y en la Figura 4.7e se muestra la componente imaginaria (ϵ'') en el intervalo de frecuencias 10^{-2} - 10^6 .

En las figuras puede observarse cómo el valor de ϵ' aumenta al aumentar el contenido de rGO. Se advierte un incremento para los nanocomposites a medida que se aumenta el contenido en rGO, especialmente para las muestras al 3%, comparando siempre con el valor de la polisulfona. Además, el incremento es ligeramente superior para los nanocomposites preparados con grafeno modificado que para los que sólo tienen rGO sin modificar. En la bibliografía se recoge también cómo la modificación del rGO y CNTs aumenta el valor de ϵ'' .²⁵⁻²⁸

En materiales con elevadas relaciones de aspecto como el grafeno, el hecho de que no se haya alcanzado el umbral de percolación puede ser debido a que el nanomaterial queda recubierto en su superficie por el polímero, de forma que lo aísla.^{25,29} En el caso del rGO y de nanomateriales modificados, los grupos superficiales son regiones en donde la alta relación de aspecto puede proporcionar los beneficios de la transferencia de carga, explicando el aumento de la permitividad, con un ligero aumento en el factor de pérdida. Cuando un flujo de corriente atraviesa la interfaz de dos materiales, la carga se puede acumular en la interfase entre los dos materiales dieléctricos con diferente tiempo de relajación. Los nanocomposites presentan una elevada área interfacial, la cual a su vez ofrece numerosos sitios para el refuerzo comparado con los microcomposites. Cuando la adición de rGO produce elevados aumentos en la permitividad, se produce una acumulación de carga en la interfase polímero nanopartícula, debida a la homogénea dispersión del nanorrefuerzo, considerando que se alcanza la percolación eléctrica.^{6,30}

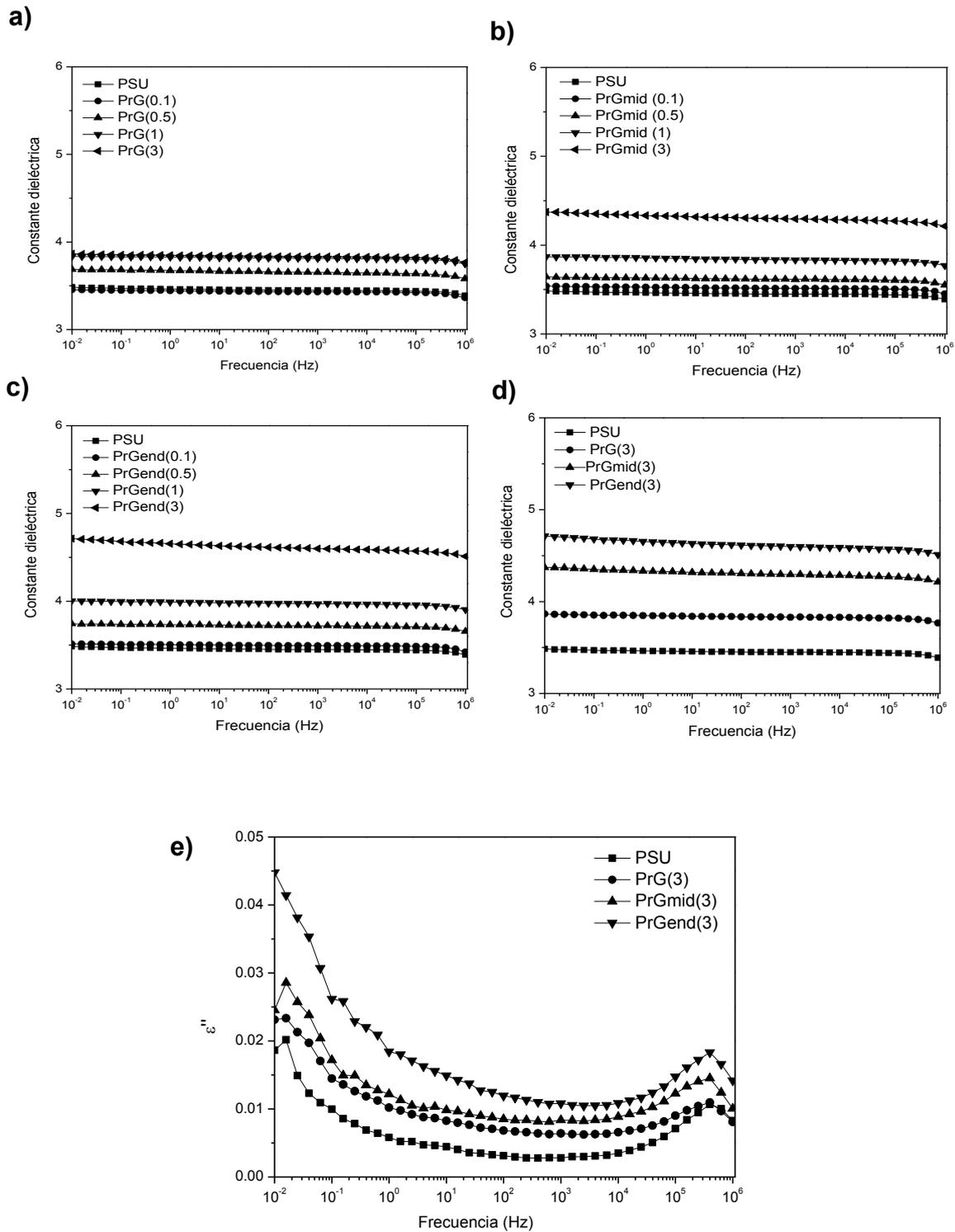


Figura 4.7. Representación de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para a) PrG, b) PrGmid, c) PrGend, d) representación de la constante dieléctrica para todos los nanocomposites al 3% de carga y e) representación de la parte imaginaria de la constante dieléctrica para todos los nanocomposites al 3% de carga.

El grafeno es conocido que presenta una buena conductividad derivada de su estructura aromática que facilita la movilidad electrónica, aunque esta conductividad disminuye considerable cuando se altera dicha estructura, consecuencia por ejemplo de la oxidación y funcionalización superficial. Aun así, numerosos estudios han obtenido para nanocomposites basados en rGO incrementos significativos en la conductividad eléctrica. No obstante, en bibliografía se encuentran resultados muy dispares, ya que la conductividad alcanzada depende no sólo de la cantidad de grafeno sino también de su tamaño, factor de forma y estado de dispersión, y en definitiva si se ha alcanzado la percolación, que crea caminos preferentes a los electrones. En este trabajo se midió la conductividad en corriente continua para los nanocomposites obteniéndose valores muy bajos, en el límite de detección del equipo empleado, por lo que puede considerarse que no son buenos conductores. Como ya se ha indicado, otros autores han encontrado la misma ausencia de conductividad en nanocomposites basados en grafeno incluso para altos contenidos en rGO.^{15,28,30-34} La razón fundamental puede ser que las láminas de rGO se encuentran embebidas entre las cadenas de PSU produciendo el aislamiento eléctrico. Además, el resultado es coherente con no haber alcanzado tampoco la percolación reológica en el material.

Como se comentó en el capítulo 1 del presente trabajo, existen diferentes formas de dispersar un nanorrefuerzo en una matriz polimérica. Algunos autores han observado que además de influir el tamaño y la relación de aspecto de la nanopartícula, generalmente la percolación eléctrica o reológica del material se alcanza a relativamente bajos valores de carga de nanorrefuerzo en métodos como casting o precipitación. Si por el contrario se emplean métodos como la extrusión, la percolación tiene lugar a mayores contenidos de nanorrefuerzo, debido a que durante el mezclado esta técnica favorece la agregación de las nanopartículas.

4.3. Estudio de la estabilidad térmica y la T_g de los nanocomposites

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una magnitud macroscópica de la relajación del sistema, y depende de diversos factores como el peso molecular, la flexibilidad de la cadena, los entrecruzamientos, interacciones intermoleculares, efectos estéricos, etc. Las cadenas de polímero ancladas a una superficie sólida presentan además un comportamiento en su relajación diferente a cuando no se encuentran ancladas, debido a las restricciones y al movimiento que introduce el enlace covalente superficial. Además,

dependiendo del tipo de interacción entre la cadena y el nanorrefuerzo, pueden producirse interacciones en la superficie de éste que alteran la relajación de las cadenas ancladas y que afectarán en mayor o menor medida a la matriz.³⁵

El efecto de la incorporación de nanopartículas en el comportamiento térmico de los nanocomposites es un tema de gran relevancia. Está generalmente aceptado que las variaciones observadas dependen fuertemente de las interacciones interfaciales entre el polímero y la partícula, así como de la flexibilidad conformacional de las cadenas del polímero cercanas a la superficie de las partículas.

Dentro de la caracterización térmica de los materiales obtenidos en este trabajo, se ha evaluado en primer lugar la estabilidad térmica de los nanocomposites mediante termogravimetría. En la Figura 4.8. se muestran los termogramas de los nanocomposites PrG (sin modificar) y PrGend (modificado con cadenas de PSU por el extremo), así como el de la PSU. Las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno, ya que en atmósfera oxidativa es un proceso complejo del cual es más difícil extraer conclusiones debido a las múltiples etapas de degradación de la polisulfona. Por ello, a 900°C la pérdida en peso no llega a ser del 100%. Tal como se ve en la figura, el patrón de degradación de la PSU no se ve alterado en gran medida debido a la presencia de grafeno en las concentraciones ensayadas en este trabajo. En la Tabla 4.2. se muestran los valores de temperatura a los cuales se ha degradado el nanocomposite un 5%, observándose en todos los casos cómo la adición de rGO aumenta ligeramente la estabilidad. Además, se observa una posible mejora marginal en los nanocomposites PrGmid y PrGend, en los que además el porcentaje real de rGO es menor (Tabla 4.1.), dado que está funcionalizado con el polímero. En el mejor de los casos, la temperatura de degradación para el 5% se incrementa en 13 °C respecto de la PSU. El hecho de que la estabilidad frente a la degradación sea prácticamente igual, o incluso ligeramente superior, refleja que las interacciones interfaciales entre el nanorrefuerzo y la matriz no se ven alteradas. Si acaso estarán más favorecidas por el entrelazamiento de las cadenas de polisulfona ancladas con las cadenas de PSU de la matriz, e implicando un retraso, aunque moderado, en la degradación.

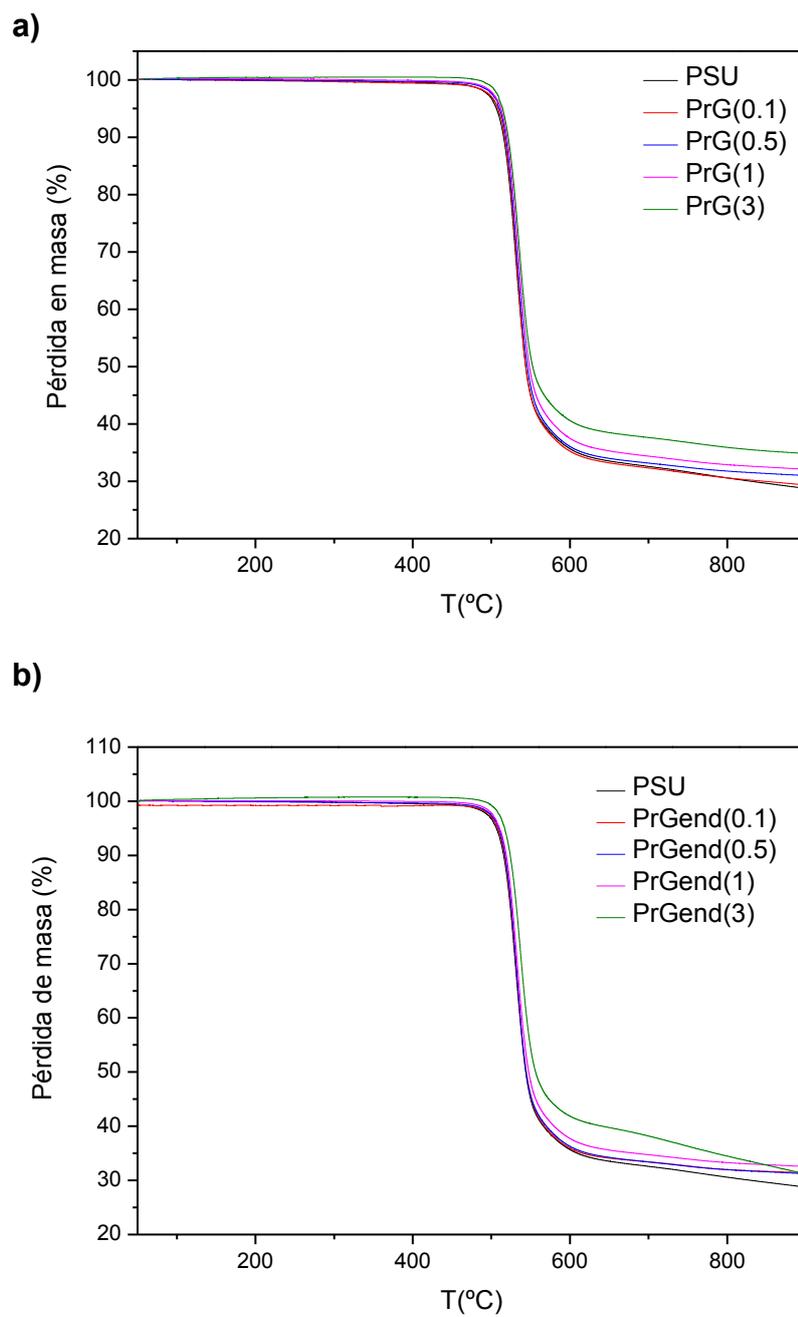


Figura 4.8. Termogravimetrías para los nanocomposites a) PrG y b) PrGend.

Tabla 4.2. Temperatura a la cual se ha degradado un 5% del nanocomposite en atmósfera de nitrógeno (TGA), y temperaturas de transición vítrea obtenidas por DSC y DMTA.

Muestra	TGA	T _g (°C)	
	T _{5%} (°C)	DSC	DMTA
PSU	506	184.9	195.4
PrG(0.1)	508	186.4	196.0
PrG(0.5)	509	185.1	194.8
PrG(1)	513	185.7	195.6
PrG(3)	514	185.3	197.8
PrGmid(0.1)	509	184.7	198.5
PrGmid(0.5)	510	185.4	198.9
PrGmid(1)	510	184.5	199.2
PrGmid(3)	517	186.2	198.4
PrGend(0.1)	508	186.1	198.1
PrGmid(0.5)	510	185.6	198.4
PrGmid(1)	513	184.9	199.2
PrGmid(3)	519	186.1	197.8

La mejora general en la estabilidad térmica se atribuye a que las láminas de grafeno pueden retrasar la degradación debido al efecto barrera que provocan a la permeación retrasando la eliminación de los productos volátiles y también la formación de carbón.³⁶ Resultados similares han sido reportados para otros nanocomposites basados en grafeno.^{34,37-40} Al utilizar láminas de grafeno con cadenas de polisulfona ancladas la estabilidad es similar pero con menores cantidades reales de grafeno, lo que puede explicarse por la mejor dispersión del nanorrefuerzo debido a formación de suficientes interacciones entre las cadenas de PSU ancladas sobre la superficie del rGO y las cadenas de PSU de la matriz, incrementando el efecto del rGO sobre la matriz.

Una vez analizada la estabilidad térmica, se estudiará el efecto del rGO sobre la temperatura de transición vítrea de la matriz, un parámetro fundamental para el comportamiento en servicio del material. Las muestras poliméricas presentan varios tipos de relajaciones, en función de los segmentos de cadenas implicados en los movimientos moleculares. La relajación α es la más intensa y está asociada al movimiento cooperativo de grandes segmentos de cadena y supone el punto de transición de un estado vítreo a otro elastomérico o gomoso en el material. La temperatura de transición vítrea para los nanocomposites preparados se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis termo-mecanodinámico. Por DSC la transición vítrea aparece como un salto en la capacidad calorífica (transición de segundo orden), y se analiza normalmente como la temperatura correspondiente a la mitad del salto en la capacidad calorífica. Mediante DMTA, el valor de la relajación α se suele identificar con la T_g y se analiza como el máximo de la curva de $\tan \delta$ obtenido durante el barrido en función de la temperatura, concidiendo con una caída de varios órdenes de magnitud en el módulo. Las relajaciones secundarias (β y ω) también pueden observarse por DMTA, y están generalmente asociadas a movimientos de naturaleza más local, que involucran cambios conformacionales en segmentos de átomos más reducidos dentro de la cadena principal o incluso grupos laterales.

La Tabla 4.2. muestra los resultados de los valores de la T_g obtenida por DSC y por DMTA para todos los nanocomposites. Las variaciones relativas en la T_g de los nanocomposites con respecto a la T_g de la PSU se muestran en la Figura 4.9. La polisulfona presenta una T_g de aproximadamente 185 °C y 195 °C, medida por DSC y DMTA, respectivamente. La disparidad en los valores obedece a las distintas condiciones de ensayo en cada equipo. Si en calorimetría el valor de la T_g depende de la velocidad de barrido, en DMTA depende de la frecuencia del ensayo, y en ambos casos del método de análisis. Por ello resulta más útil analizar las variaciones entre los diferentes materiales. Como se observa en la Figura 4.9., la adición de rGO a la PSU para formar los nanocomposites no parece mostrar cambios significativos en la temperatura de transición vítrea por calorimetría, con la excepción de un aumento de 1-2 °C para las muestras preparadas al 3%. Sin embargo, cuando la T_g de los nanocomposites se determina mediante DMTA puede observarse un aumento de entre 3 y 4 °C para prácticamente todos los nanocomposites preparados con rGO modificado superficialmente, comparado con el valor obtenido para la PSU (195.4 °C), incluso a muy bajas cargas. Sin embargo,

los nanocomposites preparados con rGO sin modificar no muestran el mismo incremento, salvo a elevadas cargas de nanorrefuerzo. Como se puede observar, los datos obtenidos por DMTA son más diferenciadores.

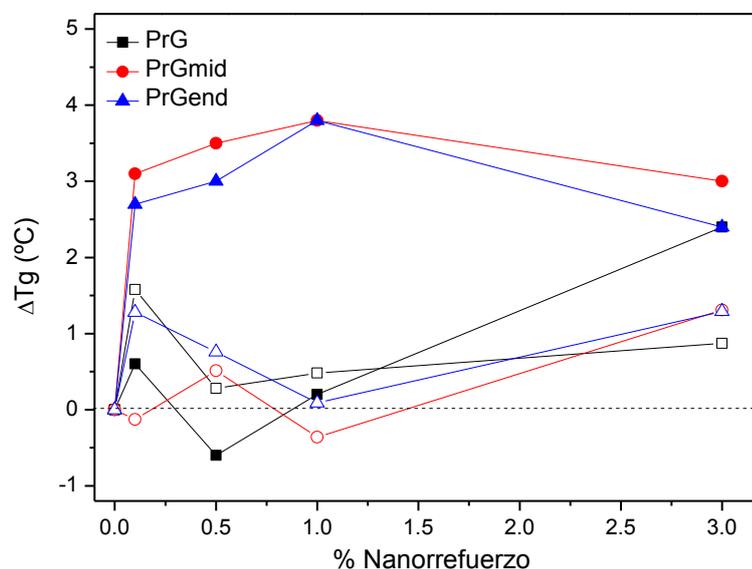


Figura 4.9. Variación en la T_g de los nanocomposites con respecto a la T_g de la PSU. Los símbolos cerrados se refieren a los datos obtenidos por DMTA, y los símbolos abiertos a datos obtenidos por DSC.

Estos resultados se encuentran en concordancia con otros trabajos de nanocomposites basados en grafeno, encontrándose diferencias para algunos casos y escasas variaciones en otros.^{15,18,41-44} La interpretación estructural del desplazamiento de la T_g de un nanocomposite depende de las características físicas de la nanopartícula, su rigidez, su volumen, curvatura, y las interacciones interfaciales. En general, las variaciones en la T_g se ven especialmente afectadas por la interacción entre la nanopartícula y la matriz, y el estado de dispersión del nanorrefuerzo tiene también importancia. La presencia de las nanopartículas puede producir un efecto positivo o negativo en función de la naturaleza de las interacciones y de la presencia de agregados.⁴¹ Generalmente, los mayores aumentos producidos en la T_g se deben principalmente a la mejor compatibilización entre el nanorrefuerzo y la matriz. Esto provoca la restricción en la movilidad de las cadenas, como consecuencia de las interacciones intermoleculares fuertes, que en este trabajo se producen entre la matriz de PSU y las cadenas de polímero ancladas sobre la superficie del rGO.

Por lo tanto, y de acuerdo con la bibliografía, las causas del incremento observado en la T_g serán, por un lado, la modificación superficial realizada en la nanopartícula que la compatibiliza e incrementa la fuerza de la interacción con el polímero; además, la elevada relación de aspecto del grafeno hace más efectivo su cambio en las propiedades de la matriz polimérica incluso para bajas cantidades de nanorrefuerzo, ya que permite formar mejores enmarañamientos con la red estructural; por último, las interacciones superficiales producen un incremento en la viscosidad del polímero si se evita la formación de agregados.³⁵ Para los nanocomposites preparados con rGO sin modificar, las interacciones interfaciales son probablemente peores, existe ausencia de enmarañamiento interfacial en ausencia de PSU anclada covalentemente al grafeno, y como ya se ha indicado anteriormente, hay un mayor estado de agregación de las láminas de grafeno.

4.4. Estudio de las propiedades mecánicas

Los nanocomposites basados en grafeno y sus derivados han sido aplicados en numerosos estudios para mejorar el refuerzo de materiales.^{8,9,19,38,45-54} Por ello, resulta fundamental realizar una buena caracterización mecánica de los nanocomposites. Se realizaron ensayos de tracción sobre probetas inyectadas con forma halterio. Los resultados de estos ensayos se han comparado también con los valores de módulo obtenidos mediante DMTA y mediante nanoindentación para cada muestra.

4.4.1. Evaluación del comportamiento mecánico

En las Figuras 4.10. y 4.11. se muestran como ejemplo algunas curvas esfuerzo-deformación de los nanocomposites preparados en esta tesis, empleando grafeno sin modificar y modificado con PSU, respectivamente. Los ensayos de tracción se ensayaron en varias probetas para cada material, pero las gráficas representadas en las figuras son representativas de su comportamiento en todos los ensayos. Se puede observar de manera clara un cambio en el comportamiento de los materiales.

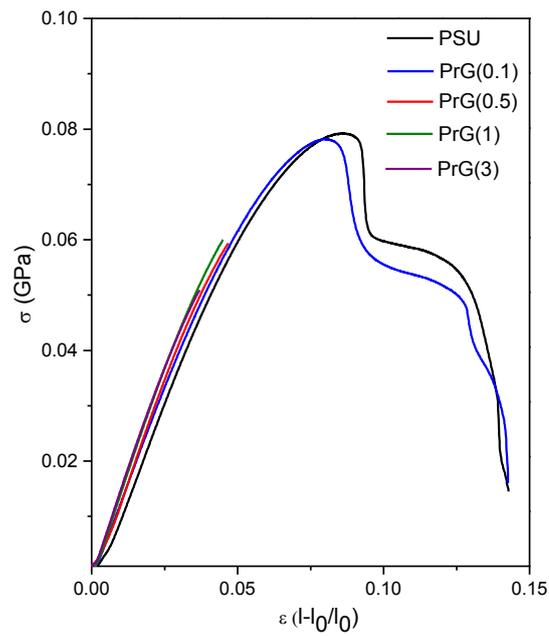


Figura 4.10. Curva tensión-deformación para los nanocomposites preparados con rGO sin modificar.

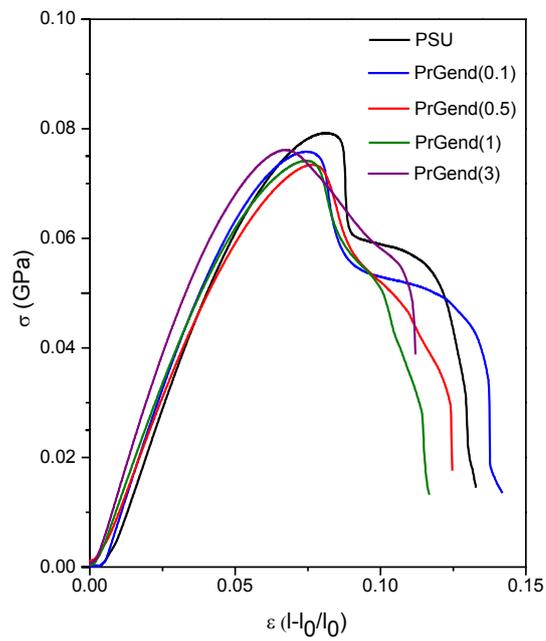


Figura 4.11. Curva tensión-deformación para los nanocomposites preparados con rGO modificado con PSU (PrGend).

La matriz de polisulfona presenta una deformación antes de rotura superior al 15%, correspondiente al comportamiento de un material dúctil. Este comportamiento es típico de polímeros semicristalinos y amorfos. Al principio del ensayo se necesita incrementar la tensión para provocar deformación, debido a la resistencia que oponen tanto las zonas cristalinas como los enmarañamientos de las zonas amorfas. En esta región se cumple la ley de Hooke y la deformación es elástica. Según se va incrementando la tensión aplicada, las cadenas comienzan a deslizarse y orientarse en la dirección del esfuerzo, provocando una importante deformación plástica acompañada de un inicio de estrechamiento en el cuello de la probeta. A continuación, la tensión nominal disminuye debido a la reducción en la sección transversal de la probeta, aunque la tensión real sigue aumentando. Se observa un máximo en la curva de tensión-deformación el cual corresponde con el inicio de la estricción del material. El cuello de la probeta crece de forma uniforme manteniéndose la tensión prácticamente constante. Finalmente, una vez alcanzada la máxima extensibilidad de las cadenas, se produce la rotura a deformaciones elevadas.⁵⁵

En la Figura 4.10. se puede observar cómo la serie de nanocomposites PrG, a partir de 0.5% en contenido de rGO, cambian su comportamiento drásticamente al de un material mucho más frágil. La rotura en este caso se produce sin signos de deformación y sin alcanzar el máximo en el ensayo de tracción, lo que tiene que deberse a la inclusión de las láminas de rGO mucho más rígidas que impiden el movimiento de las cadenas de PSU de la matriz merced a una interfase fuerte rGO/polímero, impidiendo el deslizamiento y como consecuencia dificultando la deformación. La mayor resistencia a la deformación se traduce en un aumento del módulo de Young (pendiente de la zona elástica), y este comportamiento, menor ductilidad e incremento del módulo, se acentúa a medida que aumenta el contenido en rGO del material, aunque es completamente perceptible ya para el 0.5% de nanorefuerzo.

En la Figura 4.11. pueden observarse las curvas de tensión-deformación para los nanocomposites con rGO modificado con cadenas de PSU por el extremo (PrGend). Los nanocomposites PrGmid muestran un comportamiento similar. En la gráfica se advierte el efecto que producen las cadenas de polímero injertadas sobre la superficie del rGO. Estas cadenas favorecen la dispersión del grafeno y establecen interacciones con la matriz de forma que se recupera parte de la ductilidad en la muestra con una mejor transferencia de carga en la interfase, comparado con las muestras preparadas con rGO sin modificar. En las imágenes de TEM se observó además que los agregados eran mayores al no estar el

grafeno modificado con PSU (Figura 4.3.). La formación de agregados es siempre perjudicial y empeora las propiedades mecánicas de los nanocomposites, puesto que los agregados pueden actuar como elementos desfavorables concentradores de tensiones.⁴² Este hecho puede explicar el diferente comportamiento de los nanocomposites PrGend o PrGmid respecto a los nanocomposites PrG.

En la Tabla 4.3. se muestran los valores numéricos obtenidos para el módulo de elasticidad a partir de la pendiente en la zona inicial de la curva tensión-deformación, así como los obtenidos por ensayo DMTA (1 Hz), que presenta la misma tendencia aunque suministrando valores diferentes. De los ensayos se deduce claramente que al aumentar el contenido de rGO en la muestra, el módulo de Young aumenta para las tres series de nanocomposites estudiados. Las Figuras 4.12. y 4.13. muestran las curvas de DMTA de los nanocomposites PrG y PrGend. Los mayores incrementos observados respecto a la PSU son del 29 % por ensayo de tracción y del 18 % por DMTA, en ambos casos para la muestra PrGend al 3% de nanorrefuerzo. Esta mejora general de las propiedades mecánicas ha sido observada con anterioridad para otros nanocomposites basados en rGO.^{39,44,54,49-53} Por tanto, al modificar el grafeno con PSU, el incremento o la recuperación de la ductilidad de las muestras no se ve acompañado de una disminución del módulo de Young, más bien al contrario éste aumenta incluso un poco respecto a los nanocomposites con rGO sin modificar.

En la Figura 4.14 puede verse representada la variación del módulo de Young de las tres series de nanocomposites en función del porcentaje de rGO introducido. Si comparamos los resultados obtenidos, puede observarse que los módulos de Young obtenidos son mayores cuando se emplea rGO modificado con PSU injertada por su extremo de la cadena que cuando el rGO tiene PSU injertada al azar a lo largo de la cadena. La diferencia fundamental entre ambos tipos de injerto es que el primero introduce cadenas en promedio más largas y el segundo duplica aparentemente la densidad de injerto para una misma cantidad de polímero. Es conocido que, si el peso molecular del polímero injertado es superior al peso molecular promedio de la matriz, las interacciones intermoleculares establecidas en la interfase serán más fuertes que en el caso contrario, ya que las cadenas injertadas se interpenetrarán más fácilmente con las cadenas de la matriz, produciendo dos efectos, la recuperación de la tenacidad de la muestra, y el refuerzo del material, al fijar el polímero en mayor medida al nanorrefuerzo.

La densidad de injerto es un parámetro a tener en cuenta, ya que ayuda a determinar la conformación en la que se encuentra el polímero en la superficie del nanorrefuerzo. Dependiendo de esa conformación, la mayor o menor interpenetración de cadenas entre polímero de injerto y matriz definirá la intensidad de las interacciones nanorrefuerzo/matriz, afectando a las propiedades del material.

En bibliografía existen varios estudios acerca de las propiedades mecánicas de nanocomposites de rGO con PSU como matriz, pero preparados mediante la técnica de casting.^{59,60} Los aumentos de módulo que estos autores obtienen son muy diferentes a los obtenidos en este trabajo pero, además de realizar diferente química superficial sobre el grafeno, que no incluye el injerto de cadenas poliméricas, hay que añadir que debido a las diferentes condiciones de procesado, las propiedades mecánicas no son comparables en el material final, pues normalmente reportan módulos mucho menores.

Tabla 4.3. Resumen de los parámetros derivados de los ensayos mecánicos de los nanocomposites estudiados.

Muestra	Ensayo de tracción			
	Módulo elástico	Módulo elástico	σ_y/σ_{yPSU}	$\epsilon_r/\epsilon_{rPSU}$
	(GPa)	(GPa)		
PSU	1.99	1.44±0.08	1±0.02	1±0.12
PrG(0.1)	1.93	1.53±0.07	0.96±0.02	0.65±0.09
PrG(0.5)	1.97	1.55±0.05	--	--
PrG(1)	1.99	1.63±0.03	--	--
PrG(3)	2.19	1.76±0.02	--	--
PrGmid(0.1)	1.90	1.54±0.05	0.97±0.01	0.76±0.16
PrGmid(0.5)	2.07	1.59±0.03	0.96±0.05	0.65±0.09
PrGmid(1)	2.20	1.68±0.07	0.96±0.04	0.61±0.06
PrGmid(3)	2.23	1.82±0.01	0.95±0.04	0.55±0.12
PrGend(0.1)	1.99	1.62±0.04	0.99±0.01	1±0.31
PrGend(0.5)	2.14	1.64±0.04	0.96±0.01	0.76±0.12
PrGend(1)	2.24	1.70±0.07	0.90±0.0107	0.65±0.01
PrGend(3)	2.34	1.86±0.04	0.91±0.0198	0.55±0.02

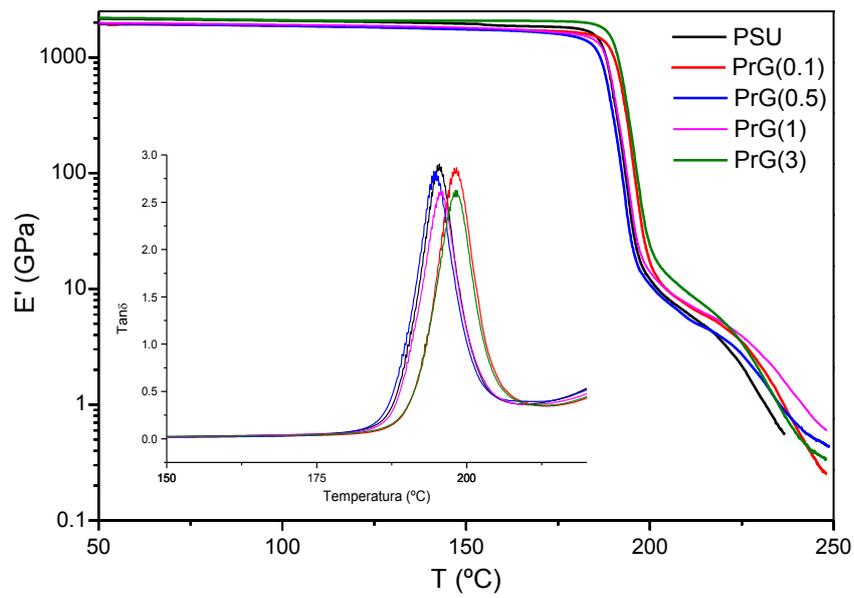


Figura 4.12. Ensayo de DMTA para los nanocomposites preparados con rGO sin modificar.

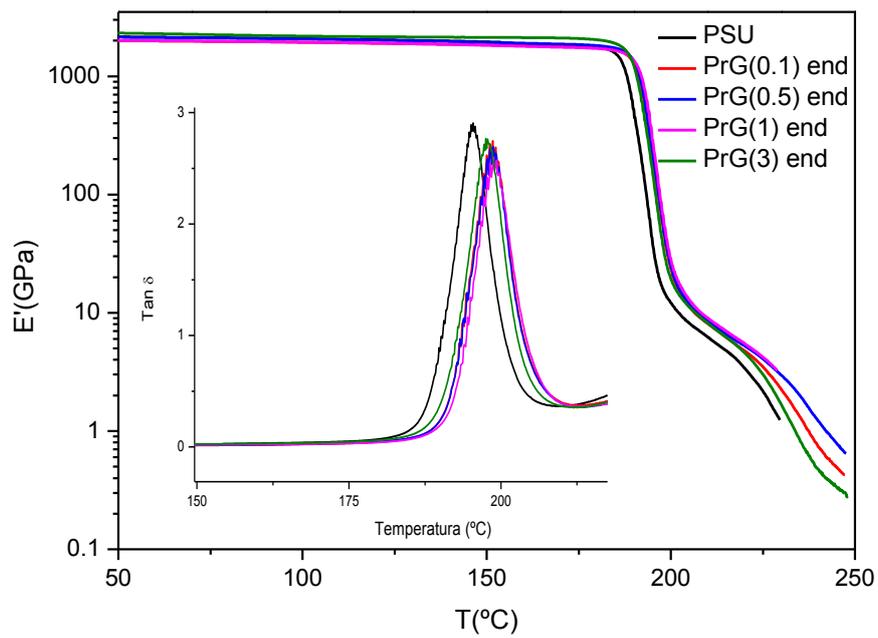


Figura 4.13. Ensayo de DMTA para los nanocomposites preparados con rGO modificado con PSU (PrGend).

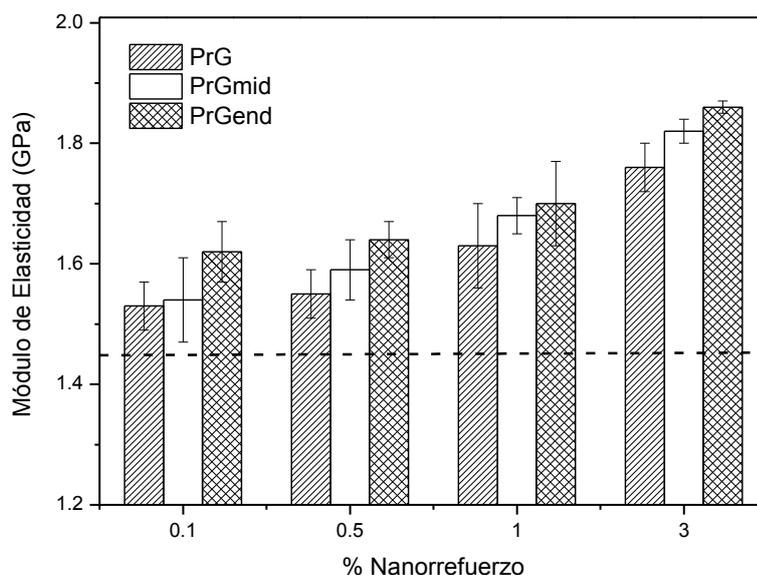


Figura 4.14. Variación del módulo de Young en función del %rGO para todos los nanocomposites a partir del ensayo de tracción.

Analizando las curvas de tracción de los nanocomposites, también se evaluó la elongación y la resistencia a la tracción del material. La Tabla 4.3. muestra la variación relativa de la elongación a rotura y la resistencia a la tracción de los nanocomposites preparados. La región interfacial tiene una gran influencia en el valor de la resistencia a la tracción de los nanocomposites. Se ha demostrado que los nanorrefuerzos modificados con cadenas de polímero ayudan a mejorar la adherencia con las cadenas de polímero de la matriz. La Figura 4.15. muestra gráficamente la variación relativa de la elongación a rotura y de la resistencia a la tracción de los diferentes nanocomposites, de nuevo con respecto del valor de la PSU. Para los nanocomposites preparados con rGO sin modificar, la gráfica muestra solamente datos para el nanocomposites al 0.1% de carga, ya que para contenidos de rGO superiores la probeta se rompe antes de llegar al valor máximo de tensión impidiendo obtener la curva completa. Este hecho puede ser debido probablemente a un efecto concentrador de tensiones o a la introducción de microdefectos en el material consecuencia de un mayor estado de agregación del grafeno, haciendo que la probeta se fracture al ser sometida a un esfuerzo. Por el contrario, los nanocomposites que han sido modificados con cadenas de PSU sí presentan una curva de tracción completa y pueden determinarse los dos parámetros. La resistencia a la tracción presenta muy poca variación con la adición de rGO, aunque generalmente al incorporar grafeno es algo inferior al valor de la PSU. La disminución no es en ningún caso superior al 10 %.

Por el contrario, la elongación a rotura sí es bastante diferente. Si se comparan los nanocomposites con rGO modificado con los nanocomposites con rGO sin modificar, se puede observar cómo la modificación ayuda claramente a recuperar la elongación de la muestra, restableciendo parte de la ductilidad de la PSU. Este hecho, muestra otra evidencia de la fuerte interacción que se establece entre las cadenas de polímero ancladas a la superficie del rGO con las cadenas de la matriz de polisulfona, de forma que, cuando se somete al nanocomposite a ensayo de tracción, el deslizamiento entre las cadenas ancladas y las de la matriz consigue que el material mantenga cierta ductilidad. La mejora en la ductilidad sugiere una mejora interfacial, con una transferencia de tensiones más eficaz.

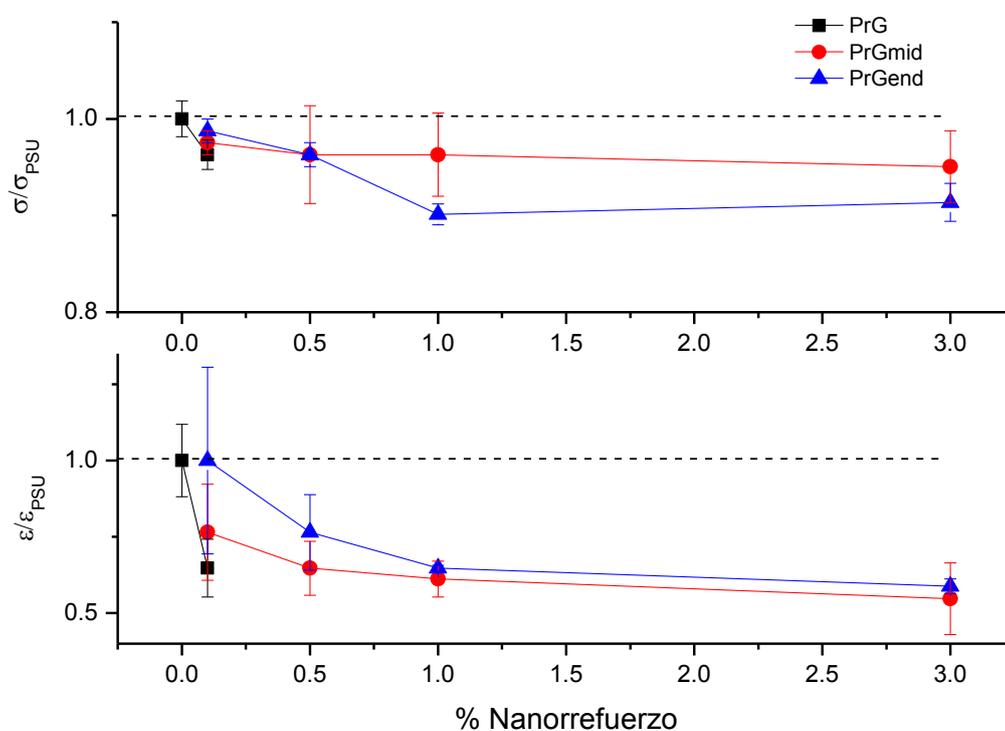


Figura 4.15. Variación de la elongación a rotura ($\sigma/\sigma_{\text{PSU}}$) y la resistencia a la tracción ($\epsilon/\epsilon_{\text{PSU}}$) para los nanocomposites estudiados.

Es posible obtener más información acerca del comportamiento de la interfase en el material, aplicando modelos teóricos que permiten predecir el módulo de elasticidad que debería alcanzarse en condiciones ideales. Existen diferentes modelos teóricos para predecir el módulo de elasticidad de nanocomposites, pero para grafeno el modelo de Halpin-Tsai es el más empleado.⁶¹ El módulo de elasticidad de matriz y refuerzo, y la

fracción en volumen, orientación y relación de aspecto del nanorrefuerzo son los parámetros principales que se emplean en los diferentes modelos matemáticos para predecir las propiedades mecánicas de los materiales compuestos y de los nanocomposites. Estos modelos asumen elasticidad lineal y una buena transferencia de tensión a lo largo de la interfase matriz/refuerzo, es decir, una buena cohesión. Para láminas, los modelos asumen que las láminas de nanorrefuerzo son sólidos rectangulares regulares caracterizados por una anchura, longitud y espesor, y que se encuentran distribuidas homogéneamente, así como totalmente exfoliadas.

El modelo teórico de Halpin-Tsai es ampliamente empleado para predecir el módulo de elasticidad para nanocomposites, cuando el nanorrefuerzo se encuentra distribuido de forma unidireccional o distribuido al azar en el seno de la matriz.^{35,62} Con las limitaciones que exhibe para representar la realidad, este modelo ha sido empleado en este estudio para comparar la predicción teórica con el comportamiento en el módulo experimental de los nanocomposites preparados, porque puede dar una idea de la cohesión interfacial y del estado de dispersión efectivo del nanorrefuerzo. Las ecuaciones para aplicar el modelo cuando el refuerzo es una lámina se muestran a continuación:

$$E_c = E_m \left[\frac{3}{8} \frac{1+\eta_L \xi V_g}{1-\eta_L V_g} + \frac{5}{8} \frac{1+2\eta_T V_g}{1-\eta_T V_g} \right] \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$E_c^{\parallel} = E_m \left[\frac{1+\eta_L \xi V_g}{1-\eta_L V_g} \right] \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$\eta_L = \frac{\left(\frac{E_g}{E_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{E_g}{E_m}\right)^{-1} + \xi} \quad \text{Ecuación (3)}$$

$$\eta_T = \frac{\left(\frac{E_g}{E_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{E_g}{E_m}\right)^{-1} + 2} \quad \text{Ecuación (4)}$$

$$\xi = \frac{2l_g}{3t_g} \quad \text{Ecuación (5)}$$

$$V_g = \frac{W_g \rho_m}{W_m \rho_g + W_g \rho_m} \quad \text{Ecuación (6)}$$

donde, E_c es el módulo de Young para los nanocomposites con una orientación al azar del nanorrefuerzo y E_c^{\parallel} es el valor del módulo cuando el nanorrefuerzo está alineado paralelamente en la dirección del esfuerzo. E_g y E_m representan el módulo de Young del

rGO y de la matriz de polímero, respectivamente, ξ es la relación de aspecto del grafeno (l_g y t_g indican la longitud y el espesor de la lámina, respectivamente), y V_g representa la fracción en volumen del nanorrefuerzo en el composite. La relación de aspecto se ha calculado a partir de la determinación de las dimensiones aproximadas de las láminas de grafeno partiendo de las imágenes de TEM y AFM. Con esos datos se ha estimado un valor aproximado de $\xi = 22$. Para calcular la fracción en volumen de las láminas intercaladas se ha empleado la ecuación 6, donde w_m y w_g es la fracción en peso para la matriz y el nanorrefuerzo y ρ_m y ρ_g es la densidad tanto de la matriz como del nanorrefuerzo (estimada como la del grafito, 2.2 g/cm^3), respectivamente.

La Figura 4.16. muestra la comparación entre los valores de módulo obtenidos experimentalmente para los nanocomposites mediante el ensayo de tracción y los valores de módulo obtenidos de forma teórica al aplicar el modelo de Halpin-Tsai. Se ha representado el valor calculado del módulo para el caso de láminas que se encuentran sin alinear, y cuando se encuentran orientadas paralelamente a la dirección de tracción en función del porcentaje de rGO, (sin tener en cuenta la contribución de las cadenas de PSU ancladas a la superficie del grafeno). El modelo en el que las láminas se encuentran distribuidas paralelamente se considera el más adecuado porque, de acuerdo a la bibliografía y tal como se observó mediante microscopía electrónica de transmisión (Figura 4.3.), las láminas tienden a orientarse en la dirección del flujo durante la inyección. En todo caso los valores predichos del módulo están más próximos a los experimentales que si se supone orientación al azar de las láminas, que daría módulos teóricos menores y más alejados de los experimentales. El hecho de que los datos experimentales y la estimación teórica sean relativamente concordantes muestra la buena interacción interfacial entre el rGO y la matriz de PSU, permitiendo la transferencia de carga entre sus componentes. Otros autores, han observado el mismo efecto para nanocomposites basados en rGO.^{31,32,47,63}

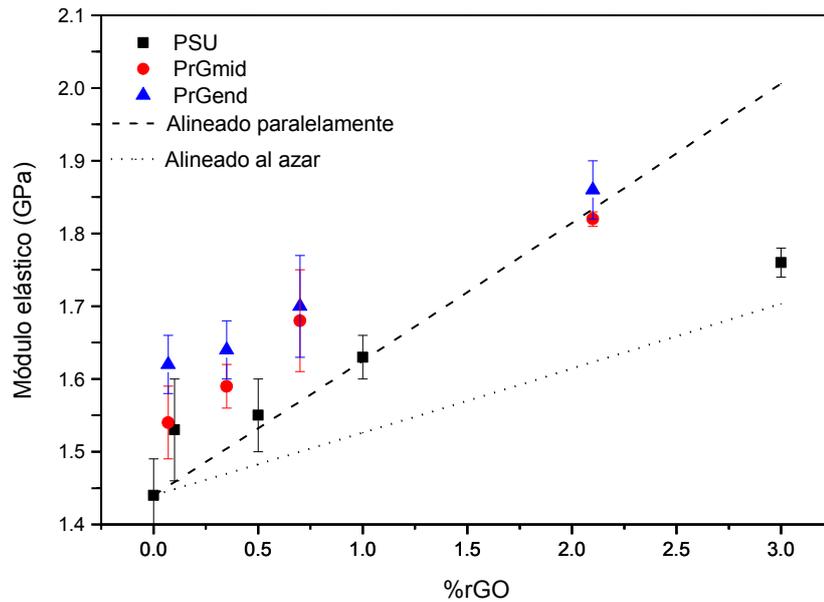


Figura 4.16. Representación Teórica vs. Experimental del módulo.

El análisis de las propiedades mecánicas mediante nanoindentación se realizó únicamente en los nanocomposites PrG y PrGend, ya que la modificación en el extremo de la cadena fue la que mejores propiedades había mostrado previamente. La nanoindentación es un ensayo de penetración superficial que permite evaluar no sólo el módulo de elasticidad del material, sino también su dureza superficial. La Figura 4.17. muestra curvas típicas de carga-descarga para los nanocomposites a diferentes contenidos de rGO. En las curvas de carga y descarga se observa cómo la fuerza que debe aplicarse se incrementa con la profundidad de penetración. También se detecta que al aumentar el contenido de rGO, las curvas se desplazan, indicando mayor resistencia a la indentación. Este aumento es ligeramente mayor para los nanocomposites PrGend, mostrando nuevamente cómo el efecto de la modificación superficial del rGO con cadenas de PSU es eficaz, aumentando tanto las propiedades mecánicas como la adhesión con la matriz polimérica. Estas mejoras en el comportamiento mecánico pueden ser atribuidas a la transferencia de carga que proporciona el rGO a la matriz de polisulfona.^{44,64,65}

Las curvas de carga-descarga proporcionan información acerca del comportamiento viscoelástico, elástico y plástico de los nanocomposites, y permiten determinar el valor del módulo y la dureza (H), cuyos valores se encuentran recogidos en la Tabla 4.4. En la Figura 4.18., se representa gráficamente la variación del módulo reducido y de la dureza

en función del porcentaje de rGO. Se observa que al aumentar el porcentaje de rGO en el nanocomposite, el módulo reducido aumenta considerablemente, detectándose un aumento paulatino que alcanza el 69% para el nanocomposite PrGend(3). En todo caso, basta con un 0.1% de rGO para observar el efecto, y los incrementos son siempre más altos para los nanocomposites preparados con grafeno modificado con PSU. Este aumento indica de nuevo lo favorable que es el proceso de modificación superficial en las propiedades del material. En la gráfica, también puede verse cómo la dureza aumenta al aumentar el contenido de rGO en la muestra, hasta llegar a un *plateau*.

En dureza se alcanzan también incrementos significativos, pero el aumento no es tan proporcional como en el módulo. Se observa un considerable aumento en la dureza a partir de 0.5% en los nanocomposites con rGO modificado, mientras que es necesario alcanzar un 1 % o más de grafeno para observar el mismo efecto en nanocomposites con rGO sin modificar. Esto refleja de nuevo que la interfase es más eficiente al modificar el grafeno con cadenas de PSU, estando esta observación en concordancia con los valores obtenidos mediante tracción y DMTA.

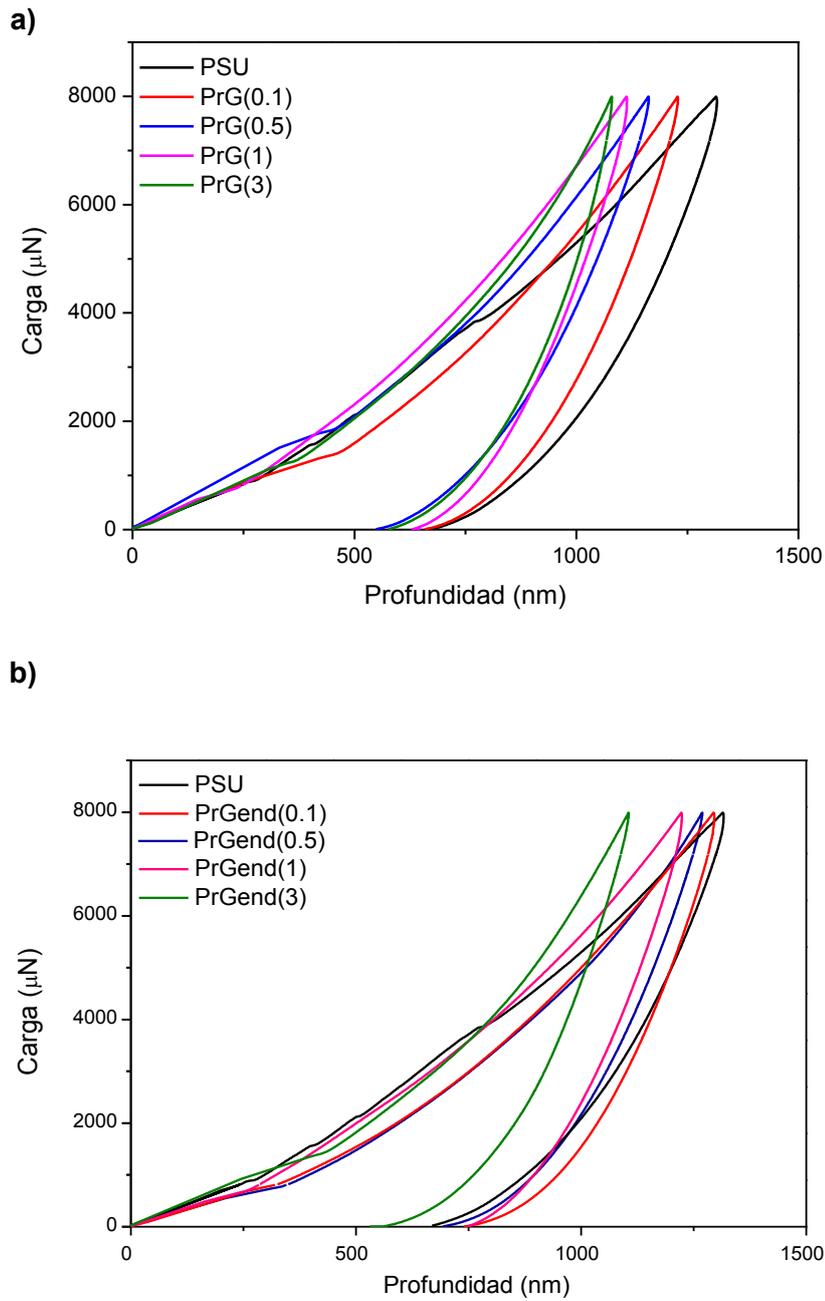


Figura 4.17. Curvas de nanoindentación de carga y descarga de los nanocomposites a) PrG y b) PrGend.

Tabla 4.4. Resumen de las propiedades determinadas por nanoindentación.

Muestra	Er (GPa)	H (GPa)	E(GPa) ^a
PSU	3.81±0.03	0.19±0.004	3.39
PrG(0.1)	3.91±0.07	0.20±0.01	3.48
PrG(0.5)	4.11±0.05	0.21±0.005	3.66
PrG(1)	4.41±0.17	0.26±0.02	3.93
PrG(3)	5.03±0.19	0.26±0.01	4.48
PrGend(0.1)	4.08±0.09	0.19±0.01	3.63
PrGend(0.5)	4.61±0.09	0.28±0.01	4.11
PrGend(1)	4.95±0.18	0.28±0.02	4.41
PrGend(3)	5.22±0.13	0.27±0.01	4.65

^a: módulo de Young calculado a partir de la ecuación de Oliver Parr

A partir del módulo reducido, es posible determinar el módulo de elasticidad a través de la ecuación de Oliver Parr.⁶⁶

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad \text{Ecuación (7)}$$

donde, E_r es el módulo de elasticidad del nanocomposite, ν el coeficiente de Poisson de la PSU, que en este caso es de 0.34, y E_i y ν_i es el módulo y el coeficiente de la punta del indentador, respectivamente.

En la Tabla 4.4. se muestran también los valores obtenidos para los nanocomposites a través de la ecuación de Oliver Parr. Estos valores del módulo son superiores a los obtenidos para el módulo de elasticidad mediante ensayo de tracción. Este hecho es debido a que los ensayos son totalmente diferentes. Mediante nanoindentación se

obtienen valores mayores de las propiedades mecánicas a nivel local en zonas superficiales puntuales de la muestra sometida a compresión, mientras que en los ensayos de tracción, los resultados obtenidos corresponden a toda la pieza sometida a tracción, teniendo en cuenta que pueden existir imperfecciones dentro de ésta que afecten al valor del módulo.

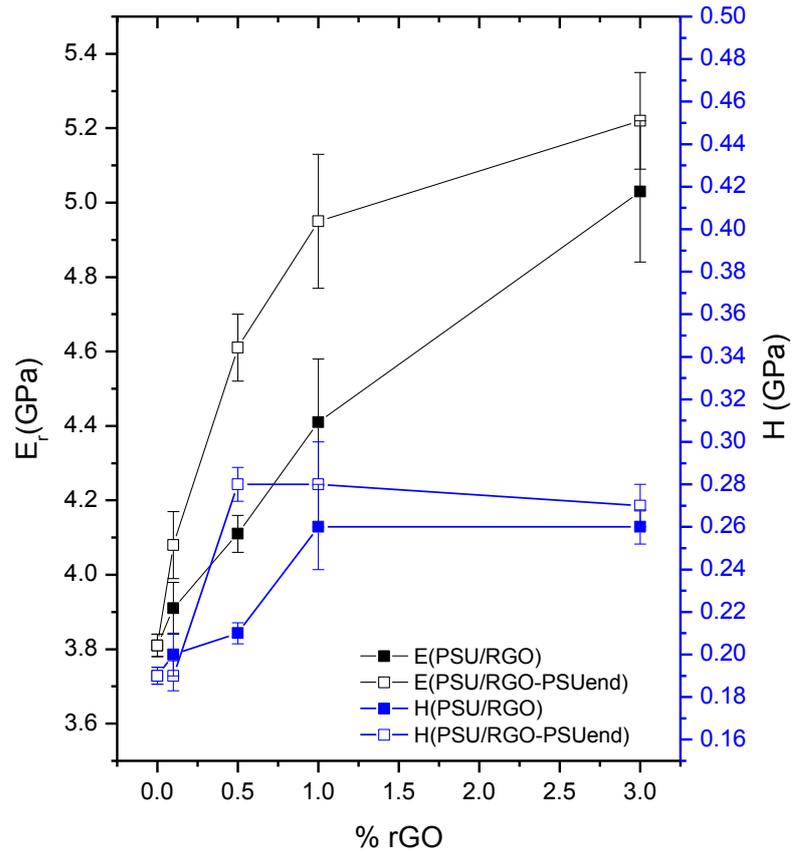


Figura 4.18. Representación de la dureza y el módulo reducido para los nanocomposites, con grafeno modificado (PrGend) y sin modificar (PrG), medidos por nanoindentación.

4.5. Análisis de la conformación de las cadenas injertadas

Numerosos autores han estudiado el comportamiento de cadenas de polímero anclado a diferentes superficies. Según la conformación que adquieran estas cadenas, conferirán diferentes propiedades a la superficie tratada. La arquitectura molecular de los polímeros anclados afectará a su comportamiento en una posible aplicación: adhesión, estabilización coloidal, cromatografía, biocompatibilidad, etc.⁶⁷⁻⁷⁰

Existen modelos que permiten predecir la conformación de las cadenas de polímero ancladas a una superficie.^{71,72} La mayoría de la bibliografía donde se estudia la influencia de un nanorrefuerzo embebido en una matriz se refiere a sistemas con nanopartículas esféricas.^{20,73,74} Hasta el momento hay pocos estudios teóricos en los que se investigue la conformación de cadenas ancladas a superficies de rGO y su influencia en la matriz polimérica.

En este trabajo se ha realizado un breve estudio teórico para predecir cómo se dispondrán las cadenas de PSU ancladas, asimilando el óxido de grafeno a una superficie plana, y teniendo en cuenta los pesos moleculares y densidades de injerto obtenidos en las superficies de rGO modificadas.

En el caso de superficies planas, el problema en concreto puede simplificarse mediante el uso de tres parámetros: N y P , que son el peso molecular del polímero anclado y de las cadenas de la matriz polimérica, respectivamente, y la densidad de injerto en la superficie (σ). La densidad de injerto fue evaluada en el capítulo 3 de esta tesis doctoral.

Los polímeros anclados a superficies planas presentan una dinámica bastante diferente de la de un polímero libre y pueden encontrarse en varias conformaciones diferentes, como ya se indicó en la introducción de este trabajo (véase la Figura 1.6.). Las cadenas de polímero ancladas pueden encontrarse en un régimen de cepillo o configuración estirada (*brush*), champiñón u ovrillo (*mushroom*), o en un régimen semidiluido, intermedio entre ambos. En adelante se utilizará el término en inglés para designar a esas configuraciones.

Para predecir cuál es la conformación en la que se encuentran las cadenas de polímero, es necesario conocer varios parámetros; a) radio de giro cuadrático medio, que es el promedio de las distancias de los átomos de la cadena respecto del centro de masas de la misma; y b) la distancia media entre cadenas, es decir, la distancia a la cual se encuentran en promedio dos cadenas de polímero anclado a una determinada superficie.

Cuando las láminas de rGO han sido modificadas con polisulfona funcionalizada por el extremo de cadena (rGO-PSU end), el peso molecular de las cadenas injertadas será el del polímero de partida, $M_n=16000$ g/mol. Según la bibliografía para este peso molecular, esto supone 36 unidades monoméricas por cadena, con una longitud entre unidades de $L=2.51$ nm. No obstante, el monómero de PSU tiene varios enlaces rotables,

los enlaces C-O-C de los puentes éter y el enlace C-S-C del grupo sulfona de la cadena, e incluso el grupo $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ del bisfenol, con una distancia típica $L = 5.77 \text{ \AA}$ entre unidades, correspondiente al grupo fenilo.⁷⁵ El valor reconocido en bibliografía para la razón característica de la polisulfona, $C_\infty \approx 2$, implica que el monómero de PSU tiene capacidad de rotación libre. Esto implica un peso molecular por segmento de 111 g/mol y por tanto, el radio de giro cuadrático medio y la distancia extremo a extremo vendrán dados por las siguientes ecuaciones, que arrojan los siguientes valores: $\langle r^2 \rangle^{1/2} = C_\infty n l^2 = 9.8 \text{ nm}$ y $\langle s^2 \rangle^{1/2} = \langle r^2 \rangle / 6 = 4.0 \text{ nm}$.

La distancia media entre cadenas para superficies planas se ha calculado mediante la ecuación $d=1/\sqrt{\sigma}$,⁷⁶ donde σ es la densidad de injerto. En el caso de las nanopartículas rGO-PSU end, la densidad de injerto es de 0.067 cadenas/nm² por lo tanto la distancia media entre cadenas es de 3.86 nm. Se considera que el régimen es totalmente *mushroom* cuando la distancia entre cadenas es superior al doble del radio de giro. En este caso, ambos valores son muy similares, por lo que la configuración de las cadenas podría considerarse en un estado semidiluido, relativamente próximo al *brush*; y además es muy probable que el radio de giro sea mayor que el calculado, pues la dinámica de una cadena unida a un sustrato por un extremo es muy diferente a la de una cadena con sus extremos libres, debido a las evidentes restricciones topológicas.

Para las nanopartículas en las que el rGO fue modificado con PSU funcionalizada al azar en una posición intermedia de la cadena (rGO-PSU mid), la densidad de injerto aparente es mayor, ya que se ha supuesto que se han anclado dos cadenas por molécula de PSU injertada, con un peso molecular que será en promedio la mitad del de la cadena inicial. Esto es evidentemente una simplificación, teniendo en cuenta que las dos cadenas deben partir de la misma posición de la superficie del rGO. No obstante, puede ayudar a calcular la densidad superficial y el estado conformacional de las cadenas. Según lo indicado, se ha supuesto para la simulación que las cadenas ancladas en este caso presentarán un peso molecular de $M_n=8000 \text{ g/mol}$. Teniendo en cuenta la densidad de injerto de 0.118 cadenas/nm² obtenida para este caso, la distancia media entre cadenas será de 2.91nm. De acuerdo a este resultado, las cadenas se encontrarán en una configuración más próxima todavía al régimen *brush* que en los nanocomposites PrGend.

Además de conocer la conformación superficial de las cadenas injertadas, resulta de gran importancia predecir qué tipo de interacción se establece entre las cadenas de polímero ancladas y las de la matriz polimérica. Esta interacción depende fuertemente de

la relación entre el peso molecular o grado de polimerización del polímero anclado (N) y de la matriz (P), y de la densidad de injerto superficial (en definitiva de la conformación superficial, *brush* o *mushroom*). De estos factores depende que exista buena mojabilidad e interpenetración de cadenas en la interfase.^{77,22} Normalmente, las configuraciones tipo *brush* semidiluido tienen mayor posibilidad de establecer interacciones con la matriz polimérica, pero dentro de un intervalo de densidades de injerto; pues si la densidad de injerto es muy elevada las cadenas ancladas apenas interactuarán con las cadenas de la matriz polimérica, viéndose expulsadas fuera de la interfase (*autophobic dewetting*).⁷⁴

Se ha estimado, con los cálculos anteriores, que las nanopartículas modificadas deben tener las cadenas de PSU injertadas probablemente en un régimen semiextendido, por lo que falta por definir si estas cadenas tienen una buena interpenetración con las cadenas de la matriz polimérica, estableciendo una buena adhesión interfacial. Para analizar el sistema, se ha utilizado el criterio de escala publicado por Ferreira y colaboradores.²² En régimen de mojabilidad, las cadenas injertadas penetran en la matriz polimérica de tal forma que se incrementa la entropía del sistema, favoreciendo la adhesión interfacial.

Para bajas densidades de injerto, las cadenas injertadas están libres y permanecerán como ovillos aislados (*mushroom*). La interpenetración con las cadenas de la matriz empezará a ser favorable en el límite del régimen *mushroom*, cuando $\sigma\sqrt{N}$ sea mayor que $1/\sqrt{N}$. Para valores de $\sigma\sqrt{N} > 1/\sqrt{N}$ se entra en el régimen *brush* de mojabilidad (*Wetting*). Las cadenas injertadas que interactúan se extienden lejos de la superficie. La deformación de las cadenas injertadas tiene una penalización de energía libre ya que las cadenas estiradas presentan menor entropía. En este régimen, está favorecido el hinchamiento del injerto debido a la interpenetración de cadenas con las de la matriz para aumentar la entropía, pero este hinchamiento se traduce en una mayor deformación de las cadenas injertadas, y la altura del injerto y de la interfase resultante deriva de un equilibrio entre estos dos factores. Si la densidad de injerto es mayor se llega a un valor de *brush* “seco” o de *autophobic dewetting*, en el que las cadenas injertadas no se entremezclan con las de la matriz, ya que la ganancia entrópica ganada por la difusión de algunas cadenas de la matriz en el injerto no compensa la gran deformación elástica que deben sufrir las cadenas ancladas, dando lugar a interfases débiles. La transición del régimen de mojabilidad al *dewetting* se produce cuando $\sigma\sqrt{N} = (P/N)^{-1/2}$ si $P/N < 1$ y cuando $\sigma\sqrt{N} = 1$ si $P/N > 1$.

En los dos métodos de injerto utilizados en este trabajo, se han alcanzado unas densidades de injerto tales que el valor de $\sigma\sqrt{N}$ es claramente superior a $1/\sqrt{N}$ en ambos casos, pero también inferior a la unidad. Teniendo en cuenta el peso molecular de la PSU injertada ($M_n=16000$ g/mol) y de la PSU de la matriz ($M_n=13600$ g/mol), el valor de P/N es 0.85 para las nanopartículas rGO-PSU end (y por tanto $(P/N)^{-1/2} = 1.09$). Para las nanopartículas rGO-PSU mid, concediendo la posible creación de dos cadenas por injerto, podría alcanzar como máximo el valor $P/N = 1.70$, con lo cual no se ha alcanzado el umbral de densidad de injerto que provocaría el no mojado interfacial y el sistema se encuentra en la zona favorable de *wetting*. Por lo tanto las cadenas de polímero anclado se pueden considerar que están interactuando con las cadenas de polímero de la matriz, produciendo una buena adhesión interfacial.

El resultado es el esperado, las cadenas ancladas a la superficie del grafeno ayudan a mejorar la adhesión y fortalecer la interfase, según se ha podido comprobar en las propiedades estudiadas para los nanocomposites. Cuando la modificación se realiza al azar a lo largo de la cadena, el peso molecular estadístico del polímero injertado es inferior al peso molecular de la matriz empleada, por lo que las interacciones producidas no son tan favorables como en el caso de realizar la modificación en el extremo de la cadena, ya que en ese caso el peso molecular del polímero es similar e incluso algo superior al de la matriz. Gracias a las densidades de injerto obtenidas, tanto para las muestras rGO-PSU mid como para las muestras rGO-PSU end nos encontramos en regímenes de conformación semidiluido intermedio entre el régimen *mushroom* y el *brush*. El valor de la densidad de injerto no resulta tan relevante en este caso como el peso molecular del polímero anclado. La densidad de injerto sí tendría un papel fundamental si fuese más elevada.

4.6. Propiedades antibacterianas de los nanocomposites de polisulfona

Las propiedades antibacterianas de los nanocomposites se evaluaron después de 48 horas de incubación en presencia de bacterias. El estudio se realizó en *E. coli* K12, como se indica en el capítulo 2 de este trabajo. La formación del biofilm que tiene lugar en la superficie del nanocomposite se analizó mediante microscopía confocal y los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.5. Cuando la cantidad de rGO presente en el nanocomposite se incrementa, la inactivación es más elevada, es decir, la toxicidad que exhibe frente a los microorganismos es mayor. Se detecta una inactivación próxima al

100% para nanocomposites con un 3% de rGO en peso después de 48 horas de incubación. Además, el espesor del biofilm que se forma es menor.

Varios estudios han indicado que el mecanismo de inactivación antibacteriana del rGO es debido al contacto directo del nanomaterial con el microorganismo, ya que puede inactivar la célula produciendo ruptura y posteriormente su lisis.^{78,79} Los resultados obtenidos en este trabajo muestran un efecto similar. Se comprueba que la adición de rGO mejora considerablemente las propiedades antibacterianas sobre la superficie de la polisulfona.

Tabla 4.5. Propiedades antibacterianas de los nanocomposites de polisulfona reforzados con rGO.

Muestra	Biomasa total ($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)	Biomasa muerta ($\mu\text{m}^3/\mu\text{m}^2$)	Espesor (μm)	Inactivación (%)
PSU	60±1	22±1	45±3	37
PrG(0.1)	55±4	32±5	35±5	58
PrG(0.5)	39±4	26±4	31±9	66
PrG(1)	39±1	27±1	32±5	69
PrG(3)	23±2	23±4	32±4	99

4.7. Biodegradabilidad de los nanocomposites de polisulfona

Los procesos de degradabilidad química y biológica en polímeros dependen de varios factores, como puede ser el grado de polimerización, la estructura química o la cristalinidad.⁸⁰ Durante la biodegradación microbiana, los microorganismos producen enzimas que cambian las propiedades estructurales y químicas de los materiales. La biodegradación de los materiales requiere que los microorganismos previamente se adhieran a su superficie y formen biofilms.⁸¹ Por lo tanto, la evaluación de la relación entre la formación del biofilm, la biodegradabilidad y la estructura del polímero es de elevada importancia para determinar la bioestabilidad del nanocomposite.^{80,82}

Los cambios de la estabilidad química y mecánica de los nanocomposites sometidos a una comunidad microbiana presente en las aguas residuales industriales se analizaron mediante ATR-IR, ensayo de tracción, ángulo de contacto y microscopía confocal. Los ensayos, como se indica en la parte experimental, consistieron en sumergir los materiales

en fangos de aguas residuales industriales durante 9 días. Transcurrido ese tiempo se observó que diferencias se habían generado en los materiales.

Los valores de ángulo de contacto antes y después del tratamiento con agua residual se recogen en la Tabla 4.6. y en la Figura 4.19. Los resultados indican que al aumentar el contenido de rGO en el nanocomposite, se incrementa la hidrofobicidad de la muestra (aumento del ángulo de contacto) debido a la presencia del grafeno, ya que éste exhibe un gran carácter hidrófobo. Asimismo, después de estar en contacto con las aguas residuales industriales durante 9 días, a mayor porcentaje de rGO se aumenta la estabilidad de los nanocomposites; siendo el nanocomposite al 3% de rGO el que presenta menores cambios del ángulo de contacto. Sin embargo, los nanocomposites con concentraciones entre 0.1-1% muestran cambios de hidrofobicidad más significativos después del tratamiento debido a la biodegradación del polímero, lo que provoca una mayor exposición del rGO en la superficie del nanomaterial. A medida que el polímero se biodegrada, la hidrofobicidad de estos nanocomposites se incrementa y el valor del ángulo de contacto se aproxima a la del nanocomposite con un 3% de rGO. Esto resultados se confirmaron posteriormente mediante el análisis de los espectros de ATR-IR.

La Figura 4.19. también muestra la biomasa total depositada en la superficie del material determinada mediante microscopía confocal. Cuando la concentración de las nanopartículas aumenta, se produce una mayor inactivación bacteriana en la superficie del polímero debido a las propiedades antimicrobianas del rGO, y como consecuencia de ello el espesor del biofilm y la biomasa total en la superficie disminuyen significativamente. Sin embargo, en los nanocomposites con concentraciones de rGO iguales o inferiores al 1%, los valores de biomasa total en la superficie son bastante próximos al nanocomposite sin grafeno (Tabla 4.7.).

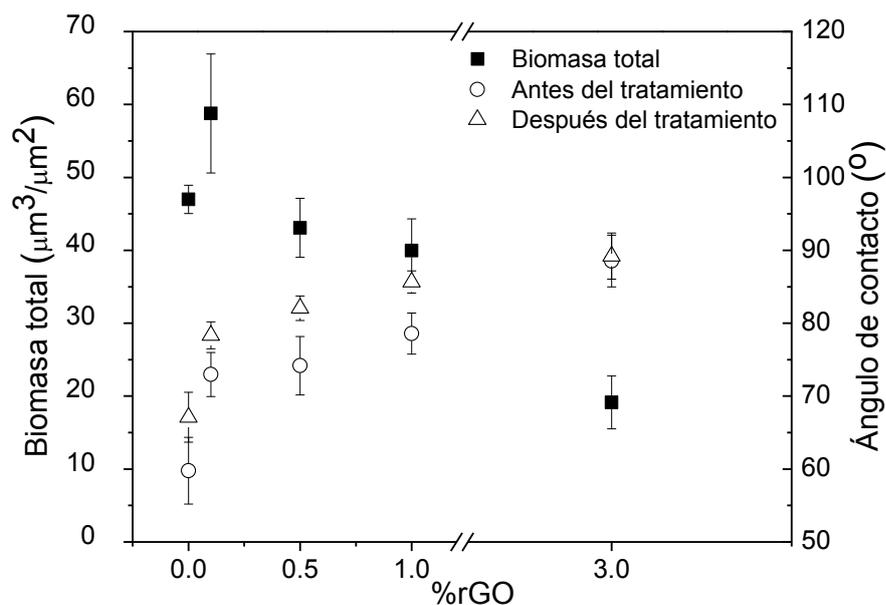


Figura 4.19. Resultados de las medidas de ángulo de contacto (símbolos abiertos) y de la formación del biofilm (símbolos cerrados) en función del % de rGO en el nanocomposite. Los ángulos de contacto se muestran antes y después de la exposición al agua residual.

Tabla 4.6. Medidas de ángulo de contacto antes y después de exposición a aguas residuales.

Muestra	Antes del tratamiento	Tratadas durante 9 días
	(°)	(°)
PSU	58±5	67±3
PrG(0.1)	73±3	78±2
PrG(0.5)	74±4	82±2
PrG(1)	79±3	86±1
PrG(3)	88±3	89±3

En estudios previos con nanomateriales carbonosos, los autores observaron que los microorganismos murieron en contacto con el nanomaterial y formaron una capa de células muertas que podría servir como barrera.⁸³ Esa capa permitiría el crecimiento de otra capa de microbios en la parte superior del biofilm. En el estudio llevado a cabo en esta tesis doctoral, los microorganismos fueron capaces de crecer en la superficie del nanocomposite a bajas concentraciones de rGO, pero a medida que el polímero empezaba a biodegradarse, la superficie del nanocomposite intensificaba su toxicidad. Esto condujo

al desprendimiento del biofilm y a la posterior inhibición de su formación. En la Figura 4.20. se muestran las imágenes obtenidas por microscopía confocal de la formación del biofilm sobre la superficie de los nanocomposites después del tratamiento. En el nanocomposite con un 3% de rGO el crecimiento del biofilm en la superficie de la muestra se inhibía casi por completo durante el experimento.

La inhibición de la formación de biofilm sugiere que la concentración del 3% de rGO es lo suficientemente alta como para producir una superficie antimicrobiana en el nanocomposite. A esa concentración, el rGO se encuentra más expuesto en la superficie del nanocomposite, como muestran los altos valores del ángulo de contacto (Tabla 4.6.). Por lo tanto, a mayor concentración de rGO en la matriz de PSU, menor será la formación del biofilm y la biodegradabilidad del nanocomposite. La propia biodegradación del nanocomposite expone más grafeno a la superficie, incrementando las propiedades antibacterianas.

Tabla 4.7. Propiedades antibacterianas de los nanocomposites de polisulfona después de 9 días de tratamiento con aguas residuales.

Muestra	Biomasa total ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$)	Biomasa muestra ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$)	Espesor promedio (μm)
PSU	47 \pm 2	--	73.5 \pm 0.6
PrG(0.1)	59 \pm 8	--	79.0 \pm 0.1
PrG(0.5)	43 \pm 4	0.007 \pm 0.001	78 \pm 1
PrG(1)	40 \pm 4	0.05 \pm 0.09	75.4 \pm 0.4
PrG(3)	19 \pm 4	0.02 \pm 0.03	43 \pm 2

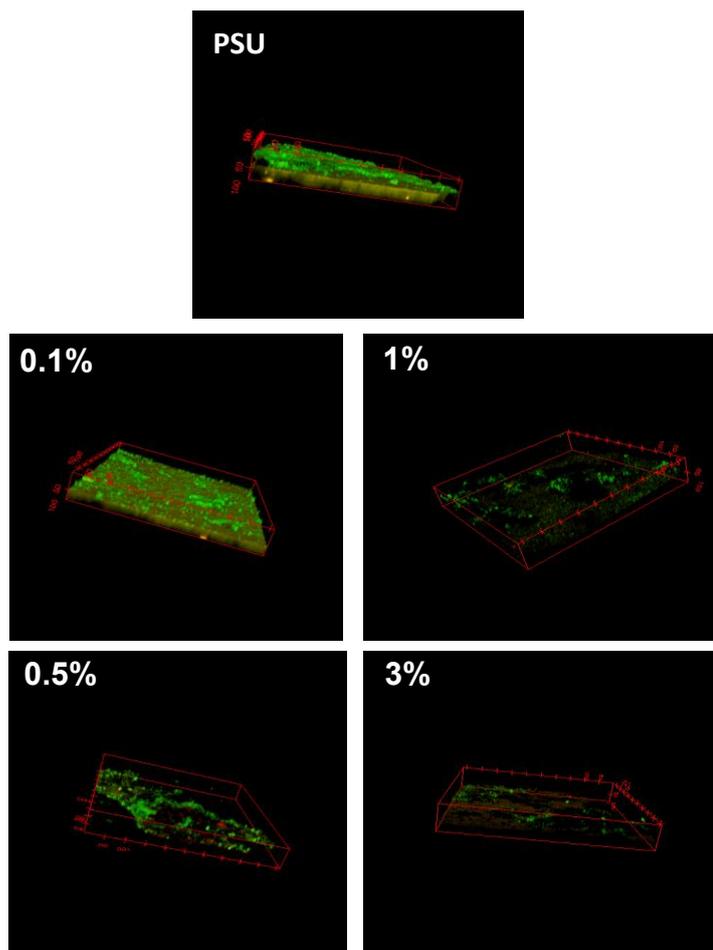


Figura 4.20. Imágenes de microscopía confocal de los nanocomposites PrG después de 9 días de tratamiento con aguas residuales.

La degradación del polímero en el nanocomposite, que conduce a una mayor concentración de rGO en la superficie, se confirmó también mediante análisis de los espectros de ATR-IR. En la Figura 4.21 se observan cambios apreciables en los espectros antes y después de la exposición de los nanocomposites a los microorganismos de las aguas residuales. Después del tratamiento, las bandas correspondientes a los C-H aromáticos y alifáticos en la región $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ exhiben mayor intensidad, especialmente para el polímero puro. De forma similar, la banda de absorción del grupo carbonilo a 1730 cm^{-1} se hace más visible en la polisulfona. Sin embargo, en presencia de rGO se reduce la intensidad de estas bandas. Estas variaciones en los espectros después del tratamiento muestran la degradación del polímero y la influencia que ejerce el rGO sobre el nanocomposite. La Figura 4.21b también muestra la aparición de bandas anchas en los nanocomposites a aproximadamente $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ y 1644 cm^{-1} que corresponden a los grupos hidroxilo y carbonilo de la amida, respectivamente, debido a

fuertes interacciones entre grupos oxigenados del rGO y grupos funcionales del biofilm.⁸⁴ Los resultados sugieren que el proceso de degradación del polímero comienza antes de nueve días y que la inclusión de rGO ayuda a preservar la estructura del nanocomposite durante un período más prolongado.^{85,86}

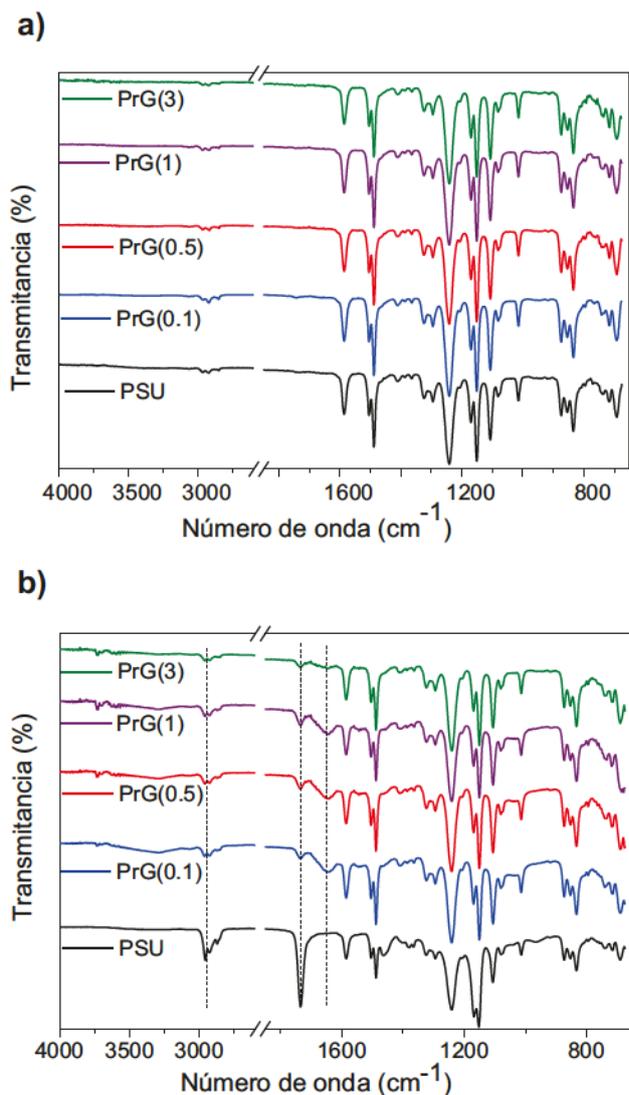


Figura 4.21. ATR-IR de los nanocomposites a) antes del tratamiento y b) después de 9 días en contacto con aguas residuales.

También se confirmó la estabilidad estructural del nanocomposite analizando su comportamiento mecánico después de 9 días en contacto directo con aguas residuales (Figura 4.22.). En todas las muestras se detecta un descenso en el módulo de Young con respecto a la muestra control (mismo nanocomposite no expuesto a tratamiento), siendo

fuertes interacciones entre grupos oxigenados del rGO y grupos funcionales del biofilm.⁸⁴ Los resultados sugieren que el proceso de degradación del polímero comienza antes de nueve días y que la inclusión de rGO ayuda a preservar la estructura del nanocomposite durante un período más prolongado.^{85,86}

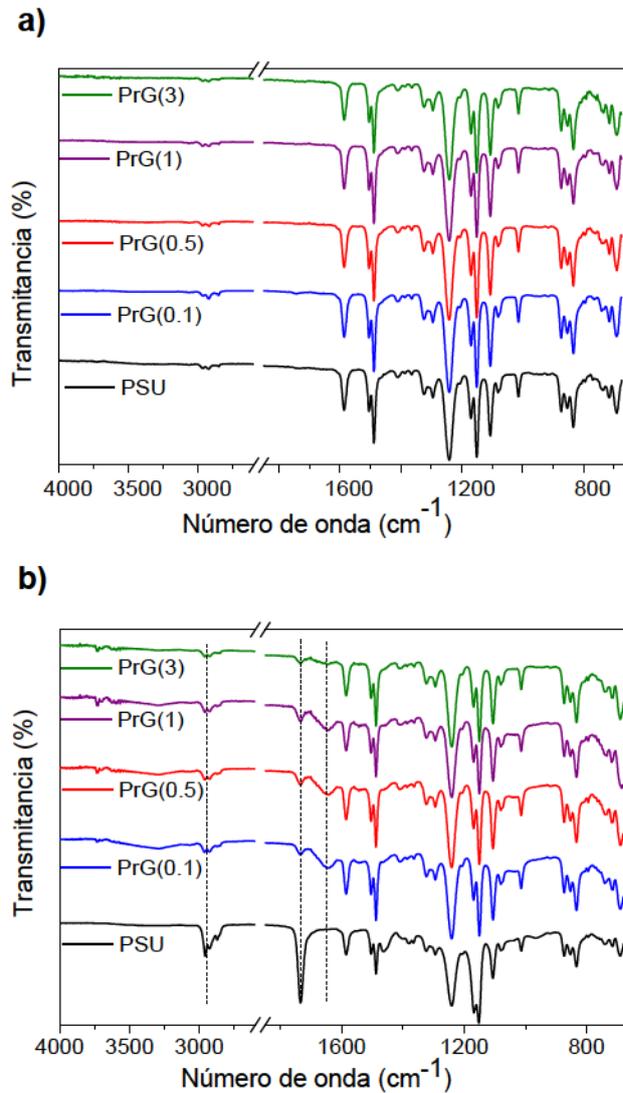


Figura 4.21. ATR-IR de los nanocomposites a) antes del tratamiento y b) después de 9 días en contacto con aguas residuales.

También se confirmó la estabilidad estructural del nanocomposite analizando su comportamiento mecánico después de 9 días en contacto directo con aguas residuales (Figura 4.22.). En todas las muestras se detecta un descenso en el módulo de Young con respecto a la muestra control (mismo nanocomposite no expuesto a tratamiento), siendo

esa disminución más acusada para la polisulfona y los nanocomposites con bajo contenido en rGO. En el caso de la PSU se observa un descenso del 20% en el módulo de Young. La degradación parcial del polímero a bajos porcentajes de rGO da lugar a un decaimiento en las propiedades mecánicas del material, sin embargo, al 1% de rGO y superior, el descenso en el módulo de Young es solamente de un 5%. Estos resultados confirman que los microorganismos presentes en las aguas residuales son capaces de biodegradar el polímero, y que la presencia de rGO genera un efecto protector frente a la biodegradación del nanocomposite.

El incremento del porcentaje de rGO en los nanocomposites disminuye la formación de biofilm y la biodegradabilidad en el nanocomposite, manteniendo su integridad química y estructural. Estos resultados sugieren que el nanomaterial preparado es resistente a ciertas condiciones medioambientales, haciéndolo robusto ante aplicaciones que requieran contacto directo con aguas residuales.

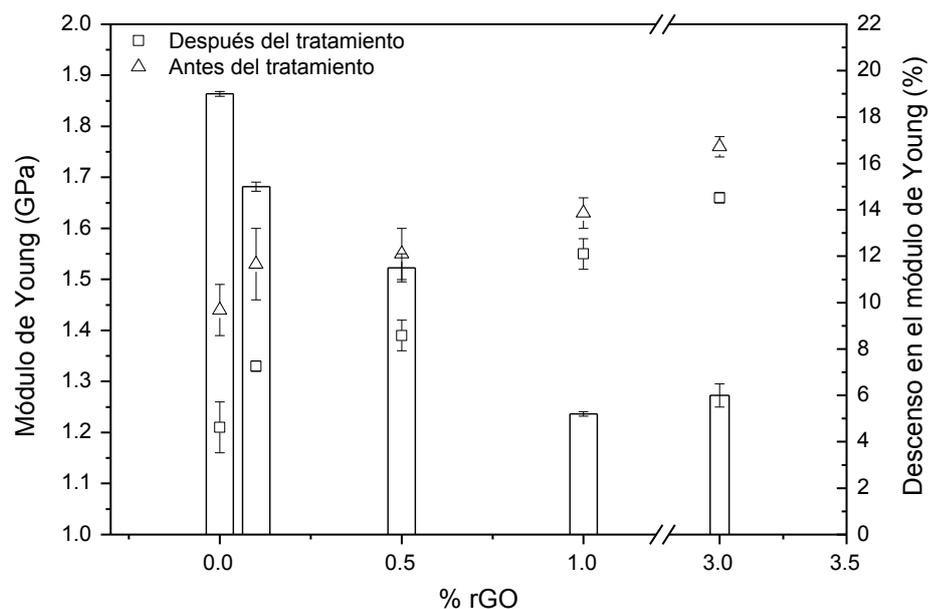


Figura 4.22. Variación del módulo de Young para los nanocomposites antes y después de su exposición con aguas residuales.

Bibliografia

1. Anaya, S., y col. Γ -Alumina Modification With Long Chain Carboxylic Acid Surface Nanocrystals for Biocompatible Polysulfone Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 14460–14468 (2014).
2. Du, F. y col. Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity. *Macromolecules* **37**, 9048–9055 (2004).
3. Han, I.-S., y col. Effects of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) dispersion and compatibilizer on the electrical and rheological properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile–butadiene–styrene)/MWCNT composites. *Journal of Materials Science* **49**, 4522–4529 (2014).
4. Lee, S. H., y col. Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers. *Carbon* **45**, 2810–2822 (2007).
5. Mun, S. C. y col. A new approach to determine rheological percolation of carbon nanotubes in microstructured polymer matrices. *Carbon* **67**, 64–71 (2014).
6. Sadasivuni, K. K. y col. Dielectric properties of modified graphene oxide filled polyurethane nanocomposites and its correlation with rheology. *Composites Science and Technology* **104**, 18–25 (2014).
7. Huang, G., y col. J. A novel intumescent flame retardant-functionalized graphene: Nanocomposite synthesis, characterization, and flammability properties. *Materials Chemistry and Physics* **135**, 938–947 (2012).
8. Chatterjee, S., y col. Comparing carbon nanotubes and graphene nanoplatelets as reinforcements in polyamide 12 composites. *Nanotechnology* **22**, 275714 (2011).
9. Mortazavi, B. y col. Experimental and multiscale modeling of thermal conductivity and elastic properties of PLA/expanded graphite polymer nanocomposites. *Thermochimica Acta* **552**, 106–113 (2013).
10. Zhao, J. y col. Graphene-reinforced biodegradable poly(ethylene succinate) nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **130**, 3212–3220 (2013).
11. Sridhar, V. Graphene reinforced biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) nano-composites. *Express Polymer Letters* **7**, 320–328 (2013).
12. Yuan, D., y col. Unusual toughening effect of graphene oxide on the graphene oxide/nylon 11 composites prepared by in situ melt polycondensation. *Composites Part B: Engineering* **55**, 215–220 (2013).
13. Teng, C.-C. y col. Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites. *Carbon* **49**, 5107–5116 (2011).

14. Potts, R. *y col.*. Processing – Morphology – Property Relationships and Composite Theory Analysis of Reduced Graphene Oxide / Natural Rubber Nanocomposites. *Macromolecules* **45**, (2012).
15. Appel, A.-K., *y col.* Polyurethane nanocomposites prepared from solvent-free stable dispersions of functionalized graphene nanosheets in polyols. *Polymer* **53**, 4931–4939 (2012).
16. Wegrzyn, M., Juan, *y col.* The influence of injection molding parameters on electrical properties of PC/ABS-MWCNT nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **130**, 2152–2158 (2013).
17. Kim, H. *y col.*. Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. *Polymer* **50**, 3797–3809 (2009).
18. Potts, J. R., *y col.* Microwave-exfoliated graphite oxide/polycarbonate composites. *Macromolecules* **44**, 6488–6495 (2011).
19. Mittal, V., *y col.*. Polyethylene / graphene nanocomposites : effect of molecular weight on mechanical , thermal , rheological and morphological properties. *Colloid and Polymer Science* **294**, 691–704 (2016).
20. Akcora, P. *y col.*. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles. *Nature materials* **8**, 354–9 (2009).
21. Sunday, D., *y col.* A phase diagram for polymer-grafted nanoparticles in homopolymer matrices. *Macromolecules* **45**, 4007–4011 (2012).
22. Ferreira, P. G., *y col.* Scaling law for entropic effects at interfaces between grafted layers and polymer melts. *Macromolecules* **31**, 3994–4003 (1998).
23. Zhang, H. Bin, *y col.* The effect of surface chemistry of graphene on rheological and electrical properties of polymethylmethacrylate composites. *Carbon* **50**, 5117–5125 (2012).
24. Park, D. H., *y col.* Effect of multi-walled carbon nanotube dispersion on the electrical and rheological properties of poly(propylene carbonate)/poly(lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composites. *Journal of Materials Science* **48**, 481–488 (2013).
25. Yang, C., *y col.* Modified carbon nanotube composites with high dielectric constant, low dielectric loss and large energy density. *Carbon* **47**, 1096–1101 (2009).
26. Sihvola, A. H. *y col.* Studies Of Mixing Formulae In The Complex Plane. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* **29**, 679–687 (1991).
27. Yuan, J. *y col.*. Giant Dielectric Permittivity Nanocomposites : Realizing True Potential of Pristine Carbon Nanotubes in Polyvinylidene Fluoride Matrix through an Enhanced Interfacial Interaction. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 5515–5521 (2011).
28. Wang, Z., *y col.* Graphene oxide filled nanocomposite with novel electrical and dielectric properties. *Advanced materials*. **24**, 3134–7 (2012).

29. Xu, J. y col. Low-loss percolative dielectric composite. *Applied Physics Letters* **87**, 1–4 (2005).
30. Wang, Z., y col. Graphene oxide filled nanocomposite with novel electrical and dielectric properties. *Advanced Materials* **24**, 3134–3137 (2012).
31. Vallés, C., y col. Graphene oxide and base-washed graphene oxide as reinforcements in PMMA nanocomposites. *Composites Science and Technology* **88**, 158–164 (2013).
32. Shen, B., y col. Chemical functionalization of graphene oxide toward the tailoring of the interface in polymer composites. *Composites Science and Technology* **77**, 87–94 (2013).
33. Milani, M. a. y col.. Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties. *Composites Science and Technology* **84**, 1–7 (2013).
34. Tong, X. Z. y col. Fabrication of graphene/polylactide nanocomposites with improved properties. *Composites Science and Technology* **88**, 33–38 (2013).
35. Terrones, M. y col. Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges. *Advanced Materials* **23**, 5302–5310 (2011).
36. Cao, Y., y col. Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites. *Carbon* **48**, 3834–3839 (2010).
37. Liang, J. y col. Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. *Advanced Functional Materials* **19**, 2297–2302 (2009).
38. Kim, I. H. y col. Poly(lactide)/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **48**, 850–858 (2010).
39. Wang, X. y col. Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites. *Composites Science and Technology* **72**, 1–6 (2011).
40. Wan, Y.-J. y col. Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. *Carbon* **69**, 467–480 (2014).
41. Liao, K., y col. Does Graphene Change T_g of Nanocomposites? *Macromolecules* **47**, 8311–8319 (2014).
42. Tang, L. C. y col. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon* **60**, 16–27 (2013).
43. Chandrasekaran, S., y col. Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties. *European Polymer Journal* **49**, 3878–3888 (2013).
44. Carvalho Lopes, M. y col. Thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube

- composites: Thermomechanical properties and nanoindentation. *Journal of Applied Polymer Science* 41207 (2014).
45. Zhang, X., *y col.* Facile preparation route for graphene oxide reinforced polyamide 6 composites via in situ anionic ring-opening polymerization. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 24081 (2012).
 46. Wang, Y., *y col.* Effect of non-covalent functionalisation on thermal and mechanical properties of graphene-polymer nanocomposites. *Carbon* **102**, 311–318 (2016).
 47. Wang, J.-Y. *y col.* Preparation and properties of graphene oxide/polyimide composite films with low dielectric constant and ultrahigh strength via in situ polymerization. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 13569 (2011).
 48. Miller, M. T., *y col.* Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties. *Composites Science and Technology* **71**, 1535–1542 (2011).
 49. Cano, M. *y col.* Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains. *Carbon* **52**, 363–371 (2013).
 50. Martínez-Camacho, A. P. *y col.* Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. *Carbohydrate Polymers* **82**, 305–315 (2010).
 51. Bayrak, O., *y col.* Effect of morphological state of graphene on mechanical properties of nanocomposites. *Journal of Materials Science* **51**, 4037–4046 (2016).
 52. Saleem, H. *y col.* Mechanical and Thermal Properties of Thermoset – Graphene Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **301**, 231–259 (2016).
 53. Díez-Pascual, A. M. *y col.* Influence of carbon nanotubes on the thermal, electrical and mechanical properties of poly(ether ether ketone)/glass fiber laminates. *Carbon* **49**, 2817–2833 (2011).
 54. Wang, J., *y col.* Preparation of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance. *Polymer International* **60**, 816–822 (2011).
 55. Ward, I. *y col.* *J. mechanical properties of solid polymers.* (2012).
 56. Shao, L. *y col.* PVA/polyethyleneimine-functionalized graphene composites with optimized properties. *Materials & Design* **99**, 235–242 (2016).
 57. Layek, R. K., *y col.* Graphene sulphonic acid/chitosan nano biocomposites with tunable mechanical and conductivity properties. *Polymer* **53**, 2265–2273 (2012).
 58. Wan, C. *y col.* Poly(ϵ -caprolactone)/graphene oxide biocomposites: mechanical properties and bioactivity. *Biomedical materials.* **6**, 55010 (2011).
 59. Ionita, M. *y col.* Composites : Part B Synthesis , characterization and in vitro studies of polysulfone / graphene oxide composite membranes. *Composites Part B* **72**, 108–115 (2015).

60. Ganesh, B. M., *y col.* Enhanced hydrophilicity and salt rejection study of graphene oxide-polysulfone mixed matrix membrane. *Desalination* **313**, 199–207 (2013).
61. Hu, K., *y col.* Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science* **39**, 1934–1972 (2014).
62. Schaefer, D. W. *y col.* How Nano Are Nanocomposites? *Macromolecules* **40**, 8501–8517 (2007).
63. Wan, C. *y col.* Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 3637 (2012).
64. King, J. *y col.* Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science* **1295**, 4217–4223 (2012).
65. Qi, W., *y col.* Layer-by-layer assembled graphene oxide composite films for enhanced mechanical properties and fibroblast cell affinity. *Journal of Materials Chemistry B* **2**, 325 (2014).
66. Oliver, C. *y col.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* **7**, 1564–1583 (1992).
67. Azzaroni, O. Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **50**, 3225–3258 (2012).
68. Egorov, S. *y col.* Semiflexible polymer brushes and the brush-mushroom crossover. *Soft matter* 1–13 (2015).
69. Wang, S., *y col.* Molecule motion at polymer brush interfaces from single-molecule experimental perspectives. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **52**, 85–103 (2014).
70. Milner, S., *y col.* Theory of the grafted polymer brush. *Macromolecules* **21**, 2610–2619 (1988).
71. Ishida, N. *y col.* Effect of grafting density on phase transition behavior for poly(N-isopropylacryamide) brushes in aqueous solutions studied by AFM and QCM-D. *Macromolecules* **43**, 7269–7276 (2010).
72. Li, F. *y col.* Confinement free energy of surfaces bearing end-grafted polymers in the mushroom regime and local measurement of the polymer density. *Langmuir* **23**, 12541–12548 (2007).
73. Rungta, A. *y col.* Grafting Bimodal Polymer Brushes on Nanoparticles Using Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **45**, 9303–9311 (2012).
74. Akcora, P. *y col.* ‘Gel-like’ Mechanical Reinforcement in Polymer Nanocomposite Melts. *Macromolecules* **43**, 1003–1010 (2010).
75. Loan, S. Functionalized Polysulfones. (2015).

76. Henn, G., *y col.* Chain end effects and dewetting in thin polymer films. *Macromolecules* **29**, 4305–4313 (1996).
77. Gennes, P. G. de. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules* 1069–1075 (1980).
78. Liu, S. *y col.* Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. *ACS Nano* **5**, 6971–6980 (2011).
79. Mangadlao, J. D. *y col.* On the antibacterial mechanism of graphene oxide (GO) Langmuir–Blodgett films. *Chem. Commun.* **51**, 2886–2889 (2015).
80. Pandey, J. K., *y col.* An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* **88**, 234–250 (2005).
81. Leja, K. *y col.* Polymer biodegradation and biodegradable polymers - A review. *Polish Journal of Environmental Studies* **19**, 255–266 (2010).
82. W. Laściciel. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers. A Review. *Polish J. of Environ. Stud.* 1–12 (2010).
83. Rodrigues, D. F. *y col.* Toxic effects of single-walled carbon nanotubes in the development of E. Coli biofilm. *Environmental Science and Technology* **44**, 4583–4589 (2010).
84. Feng, Y., Zhang, *y col.* A mechanically strong, flexible and conductive film based on bacterial cellulose/graphene nanocomposite. *Carbohydrate Polymers* **87**, 644–649 (2012).
85. Rabiller-Baudry, M., *y col.* Evidencing the chemical degradation of a hydrophilised PES ultrafiltration membrane despite protein fouling. *Separation and Purification Technology* **147**, 62–81 (2015).
86. Chiellini, E., *y col.* Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions. *Polymer Degradation and Stability* **64**, 305–312 (1999).

Capítulo 5

-Nanocomposites de
matriz epoxi/PSU-

En este capítulo se pretende estudiar el comportamiento de un complejo sistema multicomponente epoxi/PSU/rGO con el fin de analizar la morfología y las propiedades finales del material.

La separación de fases en sistemas epoxi/PSU ha sido ampliamente estudiada con anterioridad, encontrándose variadas morfologías.¹⁻⁹ Por ello, en este trabajo se planteó la posibilidad de desarrollar sistemas basados en una mezcla epoxi/PSU a la que se añadió óxido de grafeno reducido, con el fin de observar cómo afecta al proceso de curado, a la separación de fases y a las propiedades del material, prestando especial atención a cómo se dispone el nanorefuerzo en el material final.

5.1. Preparación de las mezclas epoxi/PSU/rGO

Como se ha mencionado en el capítulo 2 de esta tesis doctoral, los materiales empleados para la preparación de los nanocomposites de resina epoxi fueron DGEBA, de peso molecular 377 g/mol y una amina difuncional, DDS (4-aminodifenilsulfona), de peso molecular 248 g/mol, como precursores de la matriz termoestable; y como polímero modificador, polisulfona de Sigma Aldrich de peso molecular $M_n=16000$ g/mol. La estequiometría epoxi:amina en todos los casos se fijó 1:1, y la de PSU se fijó a un 20% en peso.

El protocolo de trabajo para la preparación de los nanocomposites se ha basado en la experiencia previa en la preparación de materiales basados en mezclas epoxi/PSU,^{1,3,6,10-15} añadiendo una etapa adicional para la introducción del grafeno. La preparación de las muestras se llevó a cabo disolviendo previamente la PSU en cloroformo. A continuación, se añadió el óxido de grafeno reducido manteniendo el sistema con agitación hasta obtener una suspensión uniforme. Posteriormente, se incorporó el monómero DGEBA en la cantidad adecuada y el sistema se mantuvo con agitación durante al menos 2 horas. Transcurrido ese tiempo, se evaporó el disolvente y la mezcla se precalentó hasta alcanzar 180°C. A esa temperatura se añadió la amina, agitando la mezcla durante 2 min a esa temperatura. Este protocolo es necesario porque la amina empleada es sólida, requiere de cierto tiempo para su solubilización, y además a alta temperatura se garantiza que no se produzca una segregación temprana de la PSU. A continuación, la mezcla se desgasificó durante 20 minutos y se realizó el curado.

Para observar el efecto de la adición de rGO a las mezclas, se prepararon materiales con y sin grafeno manteniendo el resto de la composición muy similar. Además, el rGO

se añadió sin modificar o modificado con cadenas de PSU por el extremo (rGO-PSU end). La Tabla 5.1 muestra el código y la composición porcentual de cada componente en los materiales epoxi/PSU/rGO preparados.

Tabla 5.1. Resumen del código y composición de las muestras epoxi/PSU/rGO preparadas.

Código de muestra	Epoxi	PSU	RGO	rGO-PSU end
Epoxi	100	--	--	--
E/PSU	80	20	--	--
E/rGO	99	--	1	--
E/PSU/rGO	79	20	1	--
E/rGOMod	99	--	--	1
E/PSU/rGOMod	79	20	--	1

5.2. Estudio de las condiciones de curado

Para evaluar los materiales es necesario establecer previamente un protocolo de curado adecuado. Para ello, se estudió el proceso de curado de la resina sola, de la resina con PSU, de la resina con un 1% de rGO, y finalmente del sistema epoxi/PSU/rGO. Todas las muestras se curaron y chequearon a las 3 y 5 horas tras permanecer a una temperatura de 130 °C. No es posible utilizar temperaturas de curado más bajas porque las aminas aromáticas tienen baja reactividad. Tampoco es aconsejable realizar el curado a muy altas temperaturas, porque al ser el sistema epoxi/PSU de tipo LCST (temperatura crítica inferior de disolución), podría producirse una segregación temprana del polímero termoplástico.

La conversión se evaluó mediante la integración de la banda del anillo oxirano presente en el infrarrojo cercano a 4530 cm^{-1} . Esta banda se encuentra relativamente aislada y es fácil de integrar y analizando su extinción puede determinarse la extensión de la reacción. La conversión se determinó a partir del área normalizada de la banda epoxi, según la Ecuación 1. Para calcular la conversión epoxi, se extrapolaron el perfil de concentraciones al instante inicial de la reacción ($t=0$). La normalización indicada consiste en dividir el área de la banda por el área de una banda invariante que se toma como referencia (en este caso 4622 cm^{-1} , correspondiente a enlaces C-C aromáticos de la epoxi y/o de la PSU).

$$\alpha(t) = 1 - \frac{A_{4530,t} - A_{4622,t}}{A_{4530,t=0} - A_{4622,t=0}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

En la Tabla 5.2 se muestran las conversiones alcanzadas para los diferentes sistemas. Con los datos obtenidos, se deduce que no es suficiente con 3 horas para alcanzar la conversión límite a la temperatura de curado seleccionada, y en todo caso tampoco se alcanza la conversión de gelificación, por lo que se optó por analizar el postcurado sobre muestras curadas 5 horas a 130 °C. Una vez alcanzada la gelificación del sistema, la morfología ya estará fijada y podrá calentarse a mayor temperatura para realizar el postcurado. El postcurado se ensayó a dos temperaturas diferentes, 170 y 190 °C. La Tabla 5.2 muestra claramente que el postcurado a 170 °C no es suficiente para garantizar una conversión completa.

De todas las muestras, la muestra basada en epoxi con PSU presentó un comportamiento anómalo, que puede ser consecuencia de un error en la preparación.

Tabla 5.2. Conversiones alcanzadas según el tiempo de curado a 130 °C para los diferentes sistemas.

Código de muestra	Curado a 130 °C		Postcurado a 170 °C		Postcurado a 190 °C	
	3h	5h	3h	5h	1h	3h
Epoxi	0.57	0.65	0.89	0.92	0.91	0.96
E/PSU	0.45	0.51	0.76	-	0.71	(1)
E/rGO	0.52	0.72	0.87	0.90	0.93	(1)
E/PSU/rGOMod	0.74	0.78	0.94	0.96	0.97	(1)

A partir de estos resultados, y de forma similar a como habían observado otros autores para sistemas epoxi con PSU de similares pesos moleculares,^{6,7} se decidió realizar el curado a 130 °C durante 5 horas seguido de postcurado a 190 °C durante 3 horas.

Las muestras fueron curadas y postcuradas en viales, y posteriormente las piezas fueron extraídas del molde y mecanizadas para obtener probetas de dimensiones (16 x 3 x 1 mm).

5.3. Estudio morfológico

La caracterización morfológica de los nanocomposites preparados se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y se analizó la superficie de fractura de probetas

fracturadas criogénicamente. Las imágenes de SEM de los nanocomposites se muestran en la Figura 5.1. La imagen 5.1a muestra la superficie de fractura para la resina epoxi, presentando un corte suave y uniforme, debido a la fragilidad inherente del material. La adición de rGO al nanocomposite para formar el sistema E/rGO (Figura 5.1b) muestra una fractura más rugosa, que recuerda en parte a la obtenida para los nanocomposites de PSU con rGO (Figura 4.2.). Como en aquella ocasión, se observan surcos, huecos e irregularidades como consecuencia de una relativamente mala adhesión del rGO a la matriz epoxi. Parecen detectarse también agregados de varias micras. La Figura 5.1d presenta la fractura del material E/rGOMod, que contiene rGO modificado con cadenas de PSU. Se observa al igual que en la muestra E/rGO cierto grado de agregación, por lo tanto no hay indicios claros de haber mejorado la dispersión de las láminas de grafeno (rGO-PSU end) en la matriz epoxi respecto a la muestra E/rGO, aunque la superficie de fractura es más rugosa. Este hecho se puede atribuir a la mala miscibilidad entre la resina epoxi curada y la PSU de las cadenas ancladas, produciendo la separación en fases del polímero anclado en la superficie del rGO y tal vez incluso favoreciendo la formación de agregados. La Figura 5.1c muestra la morfología de la muestra E/PSU sin grafeno, y presenta la morfología esperada para mezclas de epoxi y polisulfona. La microestructura final exhibe una clara inversión de fases con la PSU formando la fase continua que rodea amplios dominios de resina de entre 1 y 5 micras de diámetro, lo que indica que la mezcla se encuentra ya por encima de la composición crítica. Finalmente, en las Figuras 5.1e y f se muestran las mezclas ternarias de epoxi, grafeno y PSU, empleando rGO sin modificar y rGO modificado con PSU, respectivamente. Ambos sistemas indican de nuevo inversión de fases, pero sensiblemente diferentes a la muestra E/PSU. La adición de un 1% de rGO sin modificar (muestra E/PSU/rGO) provoca que la estructura sea más confusa y heterogénea. El grafeno parece agruparse en agregados al igual que en la muestra E/rGOMod, y los nódulos de resina embebidos en la matriz continua de PSU muestran aparentemente una mayor variedad de tamaños. La imagen causa la sensación de que la estructura de fases invertida se encuentra deformada debido a la mala dispersión y aglomeración de las láminas de rGO. Por el contrario, la muestra E/PSU/rGOMod revela una estructura mucho más limpia y parecida a la de la muestra E/PSU. Se puede observar que los dominios de matriz epoxi aparecen limpios, al contrario que los de PSU, debido a que probablemente las láminas de rGO se encuentran preferentemente en los canales de PSU formados durante la separación de fases. Comparando la morfología con la mezcla E/PSU, se advierte cómo los dominios se encuentran distorsionados y han

aumentado su tamaño. Este hecho se puede atribuir a la inclusión del grafeno en la fase PSU, con el consiguiente efecto sobre la viscosidad de la fase o la cinética de separación de fases. También puede observarse cómo las láminas de rGO se encuentran perfectamente embebidas y dispersas en los canales de PSU, sin detectarse grandes agregaciones aparentes en el nanocompuesto, implicando una fuerte adhesión interfacial.

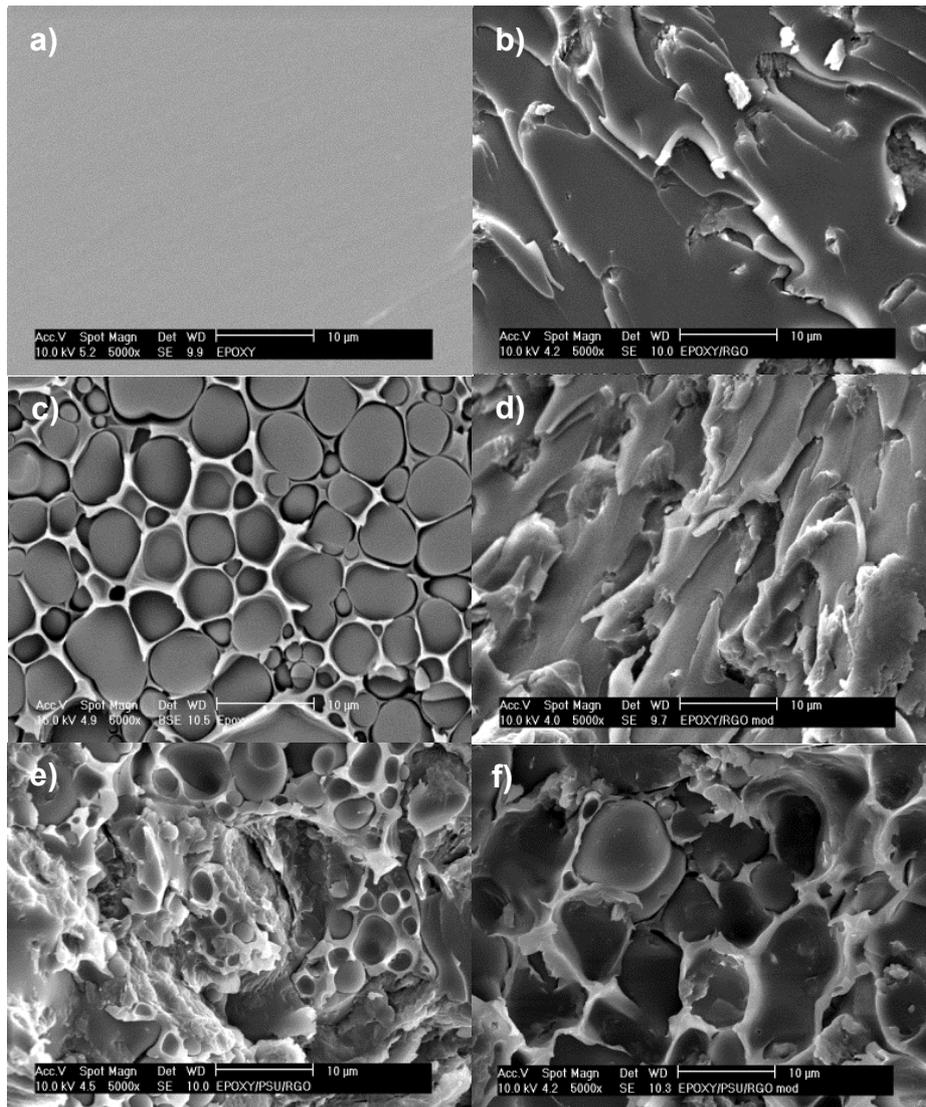


Figura 5.1. Imágenes de superficies de fractura de: a) Epoxi, b) E/rGO, c) E/PSU, d) E/rGOmod, e) E/PSU/rGO y f) E/PSU/rGOmod.

De estas observaciones se deduce que la funcionalización del rGO con cadenas de PSU resulta muy efectiva para localizar el nanorefuerzo en la fase de PSU una vez alcanzada la separación de fases, pero que no favorece especialmente la dispersión del rGO en los precursores de la resina. Además, se ha conseguido que la morfología final del sistema E/PSU no se vea excesivamente alterada al introducir grafeno, siempre que haya sido modificado previamente con cadenas del polímero.

5.4. Estudio del punto de gel

Se puede evaluar la formación de una red en un nanocomposite analizando la respuesta reológica del sistema en estado fundido. Obviamente, para un termoestable como las resinas epoxi, las medidas reológicas tienen que realizarse antes de que la reacción de curado tenga lugar, y en todo caso antes de alcanzar la gelificación. Por lo tanto, se analizó el comportamiento reológico durante el curado para determinar cómo afecta la adición de rGO a la viscosidad y observar el punto de gel del sistema. Las medidas se realizaron a una temperatura constante de 130 °C durante 5 horas en un ensayo multifrecuencia, a 1, 5.5 y 10 Hz.

La Figura 5.2 muestra las curvas de la viscosidad compleja frente al tiempo, determinadas a la frecuencia de 1 Hz, para todos los nanocomposites preparados. Se observa claramente que la viscosidad inicial de las muestras que no tienen termoplástico es claramente inferior, incluso con presencia de grafeno. La adición de rGO (muestra E/rGO) produce un aumento apreciable en el valor de la viscosidad compleja sólo a medida que progresa el curado, y por tanto se va incrementando el peso molecular y las ramificaciones de las cadenas epoxi-amina. Por lo tanto, la presencia de las láminas de rGO en los precursores del termoestable afecta al proceso de formación de la red. Este aumento es ligeramente superior en el nanocomposite E/rGOmod, pese a que el contenido total de nanorrefuerzo es el mismo, lo que manifiesta que las cadenas de PSU injertadas favorecen la dispersabilidad y por tanto incrementan la interacción interfacial. Otros autores han comprobado este mismo efecto adicionando compatibilizadores o modificando la hidrofobicidad superficial del óxido de grafeno anclando moléculas pequeñas.¹⁶⁻¹⁸ Por el contrario, la simple adición de PSU a la resina epoxi en algunas de las muestras produce un aumento importante en la viscosidad compleja desde el instante inicial, debido a la presencia desde un primer momento de cadenas largas de polímero, que son miscibles con los precursores de la resina a esa temperatura.

La adición de PSU produce además un salto muy evidente en la curva de viscosidad, el cual corresponde al proceso de separación de fases de la PSU y del sistema epoxi/amina antes de que el sistema alcance la gelificación. Este comportamiento es típico de mezclas de termoplásticos con termoestables que alcanzan estructuras bicontinuas o con inversión de fases¹⁹ y se caracteriza por un incremento repentino en la viscosidad cuando se produce la separación de fases debido a la formación de una estructura bicontinua, en este caso debida a la segregación de una fase continua rica en PSU. Tras cierto tiempo, la viscosidad alcanza un máximo y después de un determinado periodo disminuye debido a la coalescencia de algunos de los dominios de la fase rica en epoxi y a la interconexión parcial que se genera en los dominios epoxi. El punto al que se considera que empieza la separación de fases es en el *onset* de la subida de viscosidad. Este tiempo es de 4960 segundos aproximadamente para el sistema E/PSU y se retrasa ligeramente hasta los 5100 segundos para el sistema E/PSU/rGOmod. En el sistema E/PSU/rGO el cambio es más gradual y no puede determinarse el *onset*, pero si se analiza el tiempo del pico, es bastante coincidente con el de la otra muestra que tiene grafeno (el pico de viscosidad aparece a ≈ 5200 s para el sistema E/PSU, pero a 5310 y 5330 s para los sistemas E/PSU/rGO y E/PSU/rGOmod, respectivamente).

Mediante reología se puede determinar también el punto de gel del sistema mediante el método de corte entre las curvas de $\tan \delta$ a diferentes frecuencias,²⁰ tal como se muestra en la Figura 5.3. Durante el curado a una temperatura suficientemente alta para que no aparezca vitrificación, tanto el módulo de almacenamiento G' como el módulo de pérdida G'' aumentan gradualmente a medida que se va formando la red del termoestable, al ir pasando de un estado líquido a otro elastomérico. La $\tan \delta$ disminuye bruscamente en las proximidades del punto gel, donde se produce incremento mayor en G' , porque se incrementa rápidamente el comportamiento elástico del sistema en detrimento del viscoso. Los valores de G' , G'' y $\tan \delta$ dependen de la frecuencia del ensayo pero, como ya se ha comentado, existe un punto a lo largo de la reacción en el que el valor de $\tan \delta$ es independiente de la frecuencia del ensayo, correspondiente al punto gel. En la Figura 5.3 se muestran esos tiempos de corte para las tres frecuencias. En la Tabla 5.3. se recogen los tiempos de gelificación obtenidos, aunque en las muestras preparadas con rGO modificado con PSU no pueden determinarse con mucha precisión. Los datos muestran cómo la simple adición de rGO al sistema epoxi disminuye el tiempo al cual tiene lugar la gelificación del sistema. Como en principio la presencia de grafeno

no debería afectar a la conversión a la que el sistema gelifica, la reducción del tiempo de gelificación puede deberse a algún tipo de efecto catalítico durante el proceso de curado de la reacción, probablemente por las funciones oxigenadas de la superficie del grafeno. Si se comparan las muestras con rGO sin modificar y rGO modificado, la incorporación de cadenas de PSU parece acelerar más la reacción debido a que favorece la dispersión del rGO e incrementa su efecto. No obstante, la presencia de láminas de rGO sin modificar o modificadas con PSU puede provocar también una gelificación física que afecte a la determinación. Por el contrario, la adición de PSU al sistema retrasa el proceso de reticulación de red. Este efecto es el esperado dada la mayor viscosidad que la PSU proporciona a la mezcla y al efecto diluyente sobre la concentración de especies reactivas antes del proceso de separación de fases.

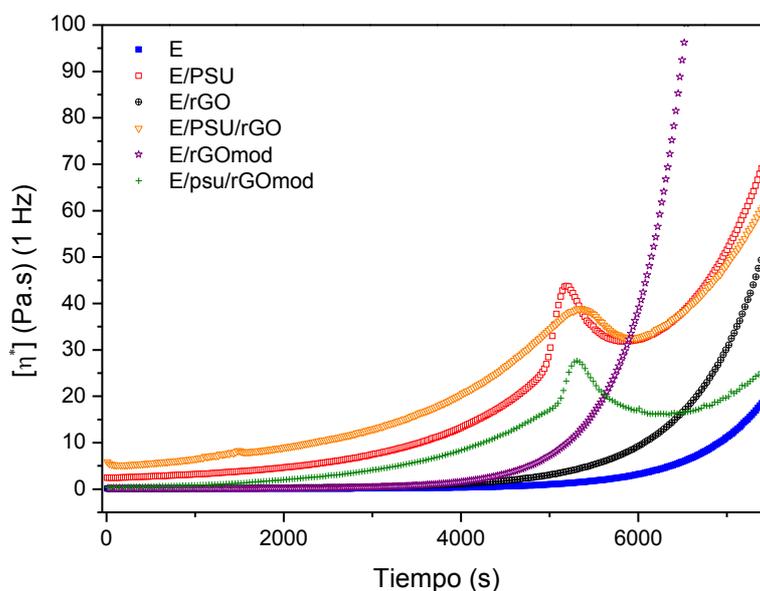


Figura 5.2. Representación de la viscosidad compleja a 1 Hz, en función del tiempo durante el curado.

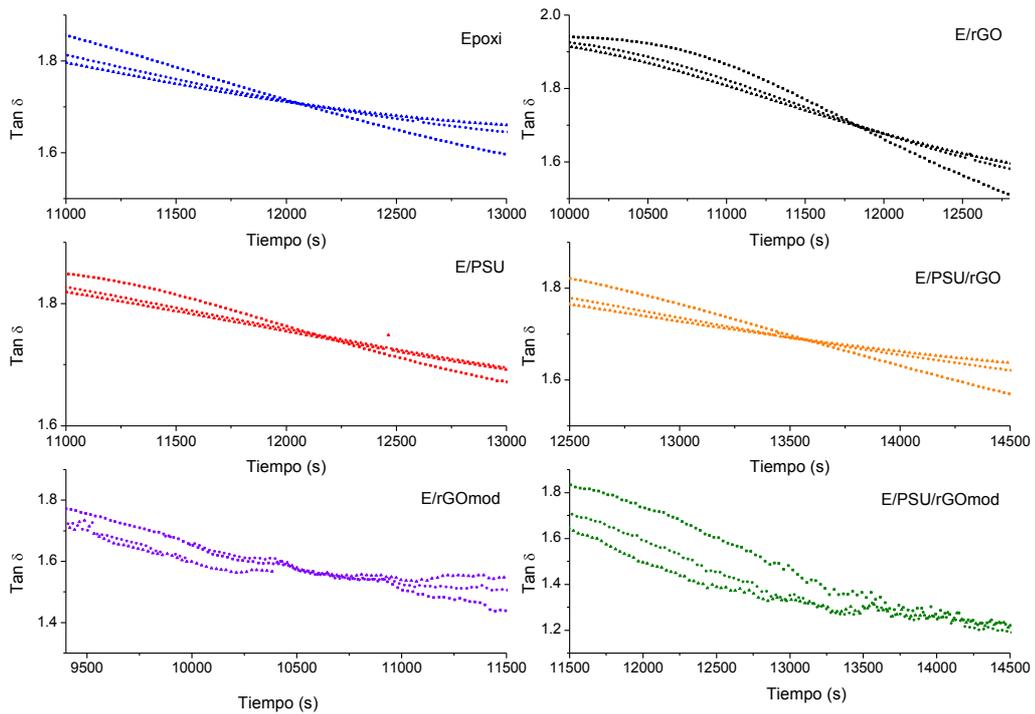


Figura 5.3. Representación de la determinación del punto de gel mediante reología a tres frecuencias.

Tabla 5.3. Resumen de las propiedades de los sistemas epoxi/PSU/rGO.

Muestra	Punto de gel (s)	Módulo elástico ^a (GPa)	tan δ (°C)	T _g (°C) (DSC)
Epoxy	12040	2.58	212.7	195.4
E/PSU	12150	2.40	183.6, 211.7	169, 196.5
E /rGO	11820	2.68	214.8	200.2
E/PSU/rGO	13550	2.58	175.8, 203.6	172.2
E/rGOmod	10480-10580	2.44	215.2	197.4
E/PSU/rGOmod	14200-14600	2.69	176.2, 207.4	189.0

^a Determinado a 50°C.

5.5. Estudio de las propiedades térmicas y mecánicas

Se ha realizado una evaluación de las propiedades de los materiales completamente curados (curado y postcurado completos) mediante DMTA. Los valores del módulo y de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) utilizando una frecuencia de ensayo de 1 Hz se encuentran recogidos en la Tabla 5.3. Se ha incluido también el valor de la T_g de los materiales obtenido por calorimetría durante un calentamiento a 10 °C/min, aunque las transiciones térmicas se comentarán más adelante. En las Figuras 5.4 y 5.5 se representa la variación del módulo elástico y de la $\tan \delta$ en función de la temperatura, respectivamente, para todos los nanocomposites. Se observan dos comportamientos claramente diferentes en función de que se haya incorporado PSU o no. Las matrices epoxi, con o sin grafeno, muestran una sola caída del módulo y una única transición. Si el material tiene un 20% de PSU, debido a la separación de fases, se observan dos caídas, ya que también se detecta la relajación de la fase rica en PSU. El módulo elástico de la resina epoxi es mayor que el de la mezcla epoxi/PSU. La adición de polímeros termoplásticos suele suponer una disminución de las propiedades mecánicas del material, pero presenta el añadido de mejorar su ductilidad. Por el contrario, el sistema E/rGO presenta un módulo elástico más alto que el de la matriz epoxi; siendo el incremento del 4%. La inclusión de cadenas de PSU en el grafeno (E/rGOMod) produce sin embargo un empeoramiento del módulo. Este efecto es consecuencia de que en el nanorrefuerzo la interfase epoxi-rGO se convierte en una interfase epoxi-PSU con menor adhesión interfacial, ya que el polímero injertado se hace inmisible con la red epoxi en formación en algún momento del curado. Si se comparan las mezclas epoxi/PSU, es interesante observar que para los sistemas ternarios, E/PSU/rGO y E/PSU/rGOMod, se consigue una importante mejora con respecto al sistema E/PSU (incrementos del módulo del 7% y del 12%, respectivamente). Incluso al emplear rGO modificado con cadenas de PSU el módulo es prácticamente igual al del nanocomposite formado por epoxi y rGO. Por lo tanto, se recuperan las propiedades mecánicas de la resina reforzada con grafeno pero con el añadido supuesto de mayor tenacidad que proporciona la PSU. Estos resultados indican la buena compatibilidad entre las cadenas de PSU ancladas a la superficie del rGO y las cadenas de PSU de la propia matriz. El refuerzo del rGO a la fase PSU mejora su comportamiento mecánico y el del nanocomposite. Los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos se correlacionan con las imágenes de microscopía, asociando la menor dispersabilidad con el decaimiento en el módulo elástico para la muestra E/rGOMod. En el caso de las muestras tricomponentes, la

mejora en las propiedades mecánicas está relacionada con la localización de las láminas de rGO en los canales de PSU producidos en la separación de fases.

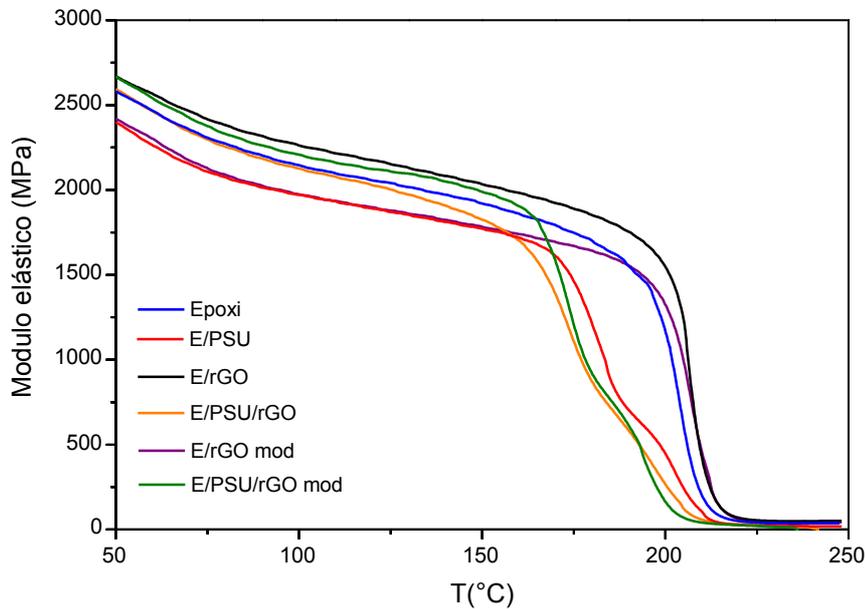


Figura 5.4. Variación del módulo elástico obtenido por DMTA para cada una de las muestras.

Las temperaturas de transición vítrea de los nanocomposites se analizaron además de mediante calorimetría diferencial de barrido, y a partir de los ensayos de DMTA.

Generalmente, las variaciones en la T_g de un nanocomposite se ven afectadas por la interacción entre la nanopartícula y la matriz. Como la T_g es una propiedad de la matriz polimérica, su variación debe estar relacionada con la intensidad de los efectos interfaciales. La presencia del nanorrefuerzo puede producir un efecto positivo o negativo sobre la temperatura de transición vítrea, en función de que las interacciones en la interfase sean fuertes, dificultando la relajación del polímero, o débiles, facilitándola. En termoestables hay además un efecto importante relacionado con la interrupción de la red que provoca el refuerzo. Si las interacciones no son favorables, casi con toda seguridad la presencia de la nanopartícula provocará un descenso de la T_g , ya que actuará como un generador de superficie libre y disruptor de la red termoestable, favoreciendo la relajación segmental.

La interpretación estructural en el desplazamiento de la T_g de un nanocomposite depende por tanto de las características fisicoquímicas de la nanopartícula, su volumen, curvatura y forma, su estado de dispersión y agregación, y fundamentalmente de las

interacciones interfaciales con la matriz.²¹ Respecto a la forma de la partícula, elevadas relaciones de aspecto o la elevada asimetría de las nanopartículas hace más intenso su efecto en las propiedades de la matriz polimérica, ya que permite formar mejores enmarañamientos con la red estructural, alcanzando un estado de percolación físico. Este efecto se ha observado especialmente con CNTs.

La Tabla 5.3 muestra los valores de la T_g determinados por DSC y por DMTA para todos los nanocomposites estudiados. La resina epoxi tiene una T_g de 195.4 °C determinada por DSC (10 °C/min) y de 212.7 °C determinada por DMTA (1 Hz). La adición de rGO o rGOmod a la resina provoca un importante incremento en la T_g de entre 3 y 5 °C según la técnica empleada. Estos resultados indican la formación de una interfase con interacciones fuertes que dificultan la relajación de la matriz termoestable. El efecto de reducción en las propiedades mecánicas causado por la modificación con PSU del grafeno apenas se refleja en este caso en la T_g . Por su parte, la mezcla de polímeros E/PSU presenta dos transiciones a 183.6 y 211.7 °C (DMTA), correspondientes a cada una de las fases del nanocomposite. Estas dos transiciones también se observaron por calorimetría. La primera transición corresponde a la T_g de la PSU y la segunda a la T_g de la epoxi curada. Los valores obtenidos reflejan en el material curado una segregación de PSU de la fase rica en epoxi prácticamente completa, puesto que la T_g es muy similar a la de la matriz epoxi pura. Sin embargo, la T_g de la fase rica en PSU es 4 °C menor que la de la PSU, lo que indica que en la separación de fases ha debido arrastrar monómeros de los precursores del termoestable que han quedado atrapados en la fase rica en PSU vitrificada, produciendo un efecto de plastificación. Para los sistemas tricomponentes, E/PSU/rGO y E/PSU/rGOmod, se observa por DSC una única transición más ancha, y cuya temperatura está comprendida entre las T_g de la PSU y de la epoxi curada. Sin embargo, cuando se analizan las transiciones térmicas de los nanocomposites mediante DMTA, es posible determinar dos transiciones, de nuevo por la mayor sensibilidad de la técnica. Estas dos transiciones están ahora más solapadas, puesto que se observa que el valor de la $\tan \delta$ no baja tanto entre las dos transiciones. Las transiciones de estos nanocomposites deben compararse con las del sistema E/PSU. La adición de nanopartículas de rGO y rGO-PSU en este caso provoca una disminución de la T_g . La transición de baja temperatura, correspondiente a la fase rica en PSU, presenta además la mayor parte del rGO que se segrega con el termoplástico durante la separación de fases. Su T_g es en torno a 7-8 °C menor que la del sistema E/PSU. La

explicación a este efecto no está clara, pero descartando que el rGO provoque un descenso de la T_g (ya se vio en el capítulo anterior que el grafeno no disminuye la T_g de la PSU) sólo cabe suponer que una mayor cantidad de especies de la resina han migrado a esta fase y no han podido abandonarla, probablemente debido a la mayor viscosidad del sistema o a un efecto barrera a la difusión creado por el grafeno, puesto que su concentración en la fase PSU es relativamente elevada (hasta un 5% si todo el grafeno migra a esta fase). La segunda relajación, correspondiente a la fase termoestable, también presenta un descenso de 3-10 °C respecto a la temperatura de la transición en el sistema E/PSU. Este descenso puede explicarse porque las especies epoxi o amina que se han quedado atrapadas en la fase rica en PSU han podido alterar la estequiometría epoxi/amina e impedido la formación de una red completa. Cabe destacar que los descensos de T_g son menores cuando el rGO ha sido modificado con PSU. Un mejor estado de dispersión del nanorrefuerzo parece haber favorecido una mejor separación de fases.

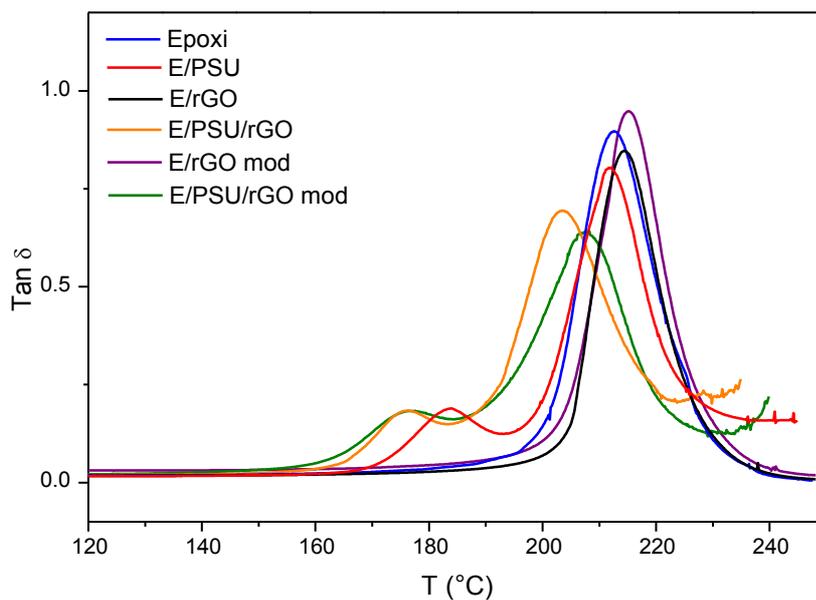


Figura 5.5. Representación de la $\tan \delta$ en función de la temperatura para cada uno de los sistemas.

Bibliografía

1. Li, G. *y col.* Morphology evolution of polysulfone nanofibrous membranes toughened epoxy resin during reaction-induced phase separation. *Mater. Chem. Phys.* **118**, 398–404 (2009).
2. Heitzmann, M., *y col.* Morphology of an Interface between Polyetherimide and Epoxy Prepreg. *Adv. Mater. Res.* **393**, 184–188 (2011).
3. Meng, F., *y col.* Formation of Ordered Nanostructures in Epoxy Thermosets: A Mechanism of Reaction-Induced Microphase Separation. *Macromolecules* **39**, 5072–5080 (2006).
4. Zhan, G., *y col.* The Study on Poly (ether sulfone) Modified Cyanate Ester Resin and Epoxy Resin Cocuring Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **113**, 60–70 (2009).
5. Francis, B. *y col.* Poly (ether ether ketone) with pendent methyl groups as a toughening agent for amine cured DGEBA epoxy resin. *J. Mater. Sci.* **41**, 5467–5479 (2006).
6. Zhang, Y., *y col.* Dynamically Asymmetric Phase Separation and Morphological Structure Formation in the Epoxy/Polysulfone Blends. *Macromolecules* **44**, 7465–7472 (2011).
7. Zhang, Y., *y col.* Layered structure formation in the reaction-induced phase separation of epoxy/polysulfone blends. *Polymer.* **51**, 6030–6036 (2010).
8. Li, G. *y col.* Curing kinetics and mechanisms of polysulfone nanofibrous membranes toughened epoxy/amine systems using isothermal DSC and NIR. *Thermochim. Acta* **497**, 27–34 (2010).
9. Rajagopalan, G., *y col.* Diffusion of reacting epoxy and amine monomers in polysulfone : a diffusivity model. *Polymer.* **41**, 7723–7733 (2000).
10. Li, G., *y col.* Prescribed morphology and interface correlation of MWNTs-EP/PSF hybrid nanofibers reinforced and toughened epoxy matrix. *Mater. Chem. Phys.* **134**, 958–965 (2012).
11. Louis, C., *y col.* Morphological, thermal and mechanical properties of rubber and polysulfone blends. *Polymer.* **42**, 7107–7115 (2001).
12. Chandrasekaran, S., *y col.* Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties. *Eur. Polym. J.* **49**, 3878–3888 (2013).
13. Liu, Z., *y col.* Morphology and Properties of Bisphenol-A Novolac Epoxy Resin with Polysulfone Blends. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **16**, 329–336 (2011).
14. Immordino, K. M. In-Situ Evaluation of the Diffusion of Epoxy and Amine in Thermoplastic Polymers. *J. Adhes.* **65**, 115–129 (1998).
15. Liu, Z. Morphology and Properties of Bisphenol-A Novolac Epoxy Resin with Polysulfone Blends. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **16**, 329 (2011).

16. Han, I.-S., *y col.* Effects of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) dispersion and compatibilizer on the electrical and rheological properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile–butadiene–styrene)/MWCNT composites. *J. Mater. Sci.* **49**, 4522–4529 (2014).
17. Du, F. *y col.* Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity. *Macromolecules* **37**, 9048–9055 (2004).
18. Sadasivuni, K., *y col.* Dielectric properties of modified graphene oxide filled polyurethane nanocomposites and its correlation with rheology. *Compos. Sci. Technol.* **104**, 18–25 (2014).
19. Bonnet, A., *y col.* Epoxy - Diamine Thermoset / Thermoplastic Blends . 2 . Rheological Behavior before and after Phase Separation. *Macromolecules* **32**, 8524–8530 (1999).
20. Winter, H. H., *y col.* Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **30**, 367 (1986).
21. Terrones, M., *y col.* Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges. *Adv. Mater.* **23**, 5302–5310 (2011).

Capítulo 6

-Conclusiones-

En este trabajo de investigación se han sintetizado y caracterizado diferentes tipos de nanopartículas de óxido de grafeno reducido con cadenas de polisulfona ancladas. Se han analizado sus propiedades antimicrobianas y su citotoxicidad, y se han evaluado como nanorrefuerzos en nanocomposites de matriz polimérica. Se han empleado dos matrices poliméricas diferentes, un polímero termoestable, y otro termoplástico, y se han determinado las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y de biocompatibilidad de los nanocomposites preparados.

A partir del trabajo realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1- Síntesis y caracterización de los nanorrefuerzos

- El método sintético elegido (*nitrene chemistry*) ha permitido injertar cadenas de PSU, bien por un extremo o bien al azar a lo largo de la cadena, mediante dos procedimientos diferentes, obteniéndose láminas de rGO modificado superficialmente con un alto rendimiento.

- La modificación superficial de GO con grupos isocianato, para su posterior reacción con cadenas de PSU, además de implicar una mayor complejidad experimental, condujo a bajos grados de recubrimiento superficial.

2- Evaluación de las propiedades biológicas del nanorrefuerzo

- Los ensayos antimicrobianos mostraron que los nanomateriales preparados presentaban buena respuesta antibiótica. El injerto de cadenas cortas de PSU mejoraba la respuesta antibacteriana, debido a que las cadenas de polímero podrían ser capaces de atrapar las bacterias situándolas más próximas a la superficie del rGO.

- La producción de especies reactivas de oxígeno se identificó como uno de los mecanismos de inactivación microbiana para las nanopartículas preparadas.

- Los nanorrefuerzos sintetizados no presentaron efectos tóxicos frente a células humanas incluso a la máxima concentración estudiada, haciendo viable el empleo de estos nanomateriales en aplicaciones que requieran el contacto directo con tejidos humanos.

3- Preparación de los nanocomposites de matriz polimérica

- Mediante extrusión-inyección se han preparado nanocomposites de matriz polisulfona con una buena dispersión del nanorrefuerzo en la matriz. El grado de dispersión ha mejorado al modificar el rGO con cadenas de polisulfona.

- Los nanocomposites de matriz epoxi/PSU se prepararon mediante disolución en los precursores de la resina, mostrando separación de fases inducida por reacción, con una estructura final de inversión de fases (fase continua PSU y fase dispersa epoxi). La presencia de rGO alteraba el proceso de curado y la morfología final del material. La modificación del rGO con cadenas de PSU indujo su localización preferente en los canales de la fase continua de PSU.

4- Evaluación de las propiedades de los nanocomposites

Nanocomposites de Polisulfona

- La presencia de rGO ha mejorado la degradabilidad térmica en atmósfera de nitrógeno, aumentando la estabilidad al incrementar el contenido y el grado de dispersión del grafeno. La temperatura de transición vítrea presentó un ligero incremento al incorporar grafeno modificado con cadenas de PSU.

- Las propiedades mecánicas de los nanocomposites de PSU mostraron una mejora gradual, al aumentar el contenido de rGO. Los nanocomposites preparados con nanorrefuerzos modificados con cadenas largas de polisulfona presentaron los mayores incrementos del módulo de elasticidad. Además, en las curvas de los ensayos de tracción, se observaba una recuperación importante de la ductilidad del material con respecto a nanocomposites preparados con rGO sin modificar, como consecuencia de la interacción entre las cadenas de PSU ancladas y las cadenas de la propia matriz.

- Los nanocomposites presentaron una baja conductividad eléctrica. Esta baja conductividad se observaba debido a que no se ha alcanzado el límite de percolación eléctrico del material.

- Se ha estimado que las cadenas de PSU ancladas sobre la superficie del rGO se encontraban en conformaciones de régimen semidiluido, debido a la longitud y distancia media entre cadenas obtenida para el grado de injerto alcanzado. Esta configuración

puede favorecer la interpenetración de las cadenas de polímero con las de la matriz, fortaleciendo la interfase, mejorando la adhesión interfacial y la dispersión en la matriz.

- El estudio de la formación de biofilm en la superficie de los nanocomposites mostró que el rGO embebido en la matriz conservaba sus propiedades antimicrobianas.

- El estudio de biodegradabilidad de los nanocomposites expuestos a agua residual reveló que la adición del 3% de rGO a la matriz polimérica evitaba la degradación y el material conservaba sus propiedades mecánicas. La formación de biofilm además se inhibía debido a la presencia de rGO. Estos resultados muestran que estos materiales podrían ser potencialmente empleados en actividades que requieran largos periodos de exposición en aguas residuales.

Nanocomposites de matriz epoxi/PSU

- El estudio de la morfología de los nanocomposites mostró que las láminas de rGO modificado con PSU se encontraban preferentemente en los canales que forma la PSU en la fase continua.

- Mediante reología se analizó cuándo se alcanzaba el punto de gel del sistema, obteniéndose que para los sistemas con rGO, modificado y sin modificar, el tiempo de gelificación se reducía debido a algún efecto catalítico durante el proceso de curado. Asimismo, en el caso de la muestra que contiene rGO con cadenas de PSU el proceso se aceleraba aún más, debido a la mejor dispersabilidad de la nanopartícula en la matriz de PSU.

- Las propiedades mecánicas estudiadas mediante DMTA mostraron cómo la adición de rGO y rGO modificado daba lugar a una mejora en el módulo de elasticidad. Cuando se añadía PSU para formar un sistema tricomponente además proporcionaba una mayor tenacidad al nanocomposite. Las propiedades térmicas mostraban cómo la adición de las nanopartículas afectan de forma significativa a la T_g del polímero, produciendo descensos en el sistema tricomponente asociados al proceso de separación de fases del sistema.

CONCLUSIONS

In this work, different types of reduced graphene oxide nanoparticles with anchored polysulfone chains have been synthesized and characterized. Their antimicrobial properties and cytotoxicity have been analyzed and evaluated as nanoreinforcement in polymer matrix. Two different polymer matrices, a thermostable polymer, and another thermoplastic, have been employed, and mechanical, thermal, electrical, and biocompatibility properties of the prepared nanocomposites have been determined.

The general conclusions of this study can be summarized:

1- Synthesis and characterization of the nanoparticles

- The selected synthetic method (*nitrene chemistry*) allowed to graft PSU chains onto rGO surface, either at the end of the chain or randomly along the chain, by two different processes, obtaining polymer-modified rGO nanosheets in a high yield.

- The surface modification of GO with isocyanate groups, for its subsequent reaction with PSU chains, involved great experimental complexity and produced low grafting densities.

2- Evaluation of the biological properties of the nanoparticles

- The antimicrobial assays showed that nanomaterials exhibited antimicrobial properties. Modified rGO with short PSU brushes presented better antimicrobial properties because the polymer chains may be wrapping around the bacteria and placing them closer to the rGO surface.

- One of the mechanisms of microbial inactivation identified for the nanoparticles was the production of reactive oxygen species.

- The synthesized nanomaterials did not present toxic effects against human cells even at the maximum concentration studied, which suggests that they can be safely used in applications involving human exposure.

3- Preparation of nanocomposites

- Polysulfone nanocomposites were prepared by extrusion and injection molding with good dispersion of the nanoparticles in the polymer matrix. Modified rGO with polymer brushes exhibited better dispersion.

- Epoxy/PSU nanocomposites were prepared by dissolution in the resin precursors, showing reaction-induced phase separation with a phase inversion structure (PSU continuous phase and epoxy dispersed phase). The presence of rGO altered the curing process and the final morphology of the material. Modification of rGO with PSU brushes induced its preferential localization in PSU channels.

4- Evaluation of the nanocomposites properties

Polysulfone nanocomposites

- The presence of rGO improved the thermal degradability under nitrogen atmosphere, increasing with rGO content. The glass transition temperature showed a slight increase when modified graphene with PSU chains was incorporated.

- The mechanical properties of the PSU nanocomposites showed a gradual improvement when the rGO content was increased in the nanocomposite. Nanocomposites prepared from rGO modified with long PSU chains showed the highest increment in the Young modulus. A significant recovery of the material ductility was observed in the tensile test curves for polymer-modified nanocomposites compared to nanocomposites prepared with unmodified rGO. This is a consequence of the interaction between the anchored PSU chains onto the rGO surface and the chains of the PSU matrix.

- The nanocomposites exhibited low electrical conductivity. This low conductivity was observed due to the limit of electrical percolation of the material has not been reached yet.

- A semi-dilute regime was estimated for the PSU chains anchored onto rGO surface from the grafting density degree. This configuration allows the interpenetration of the PSU chains within the chains of the PSU matrix, improving the interfacial adhesion and the dispersion of the nanoparticle in the matrix.

-The study of the biofilm formation in the nanocomposite surface showed that the rGO maintained its antimicrobial properties.

- Biodegradability assay of nanocomposites exposed to wastewater showed that the addition of 3 wt% rGO to the polymer matrix prevented biodegradation and the material maintained its mechanical properties. The presence of rGO also inhibited the biofilm formation. These results show that synthesized nanomaterials could potentially be used in applications that require long periods of exposure in wastewater.

Epoxi/PSU nanocomposites

- The study of the morphology of the nanocomposites showed that modified rGO nanosheets were preferentially found in the channels formed by the PSU in the continuous phase.

- By rheology, we analyzed the gel point of the system, obtaining for the system with rGO and modified rGO a reduced gelation time due to the catalytic effect of the nanoparticles during the curing process. Furthermore, process was accelerated for polymer-modified rGO sample to the better dispersability of the nanoparticle.

- The mechanical properties studied by DMTA showed how the addition of rGO, modified and non-modified, led to an improvement in the Young modulus. The addition of PSU to form the polymer blend provided a greater tenacity in the nanocomposite. The thermal properties indicated how the addition of the nanoparticles significantly affects the T_g of the polymer, associated with the phase separation of the three-component system.

