

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA  
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

*Preparación de nanocompuestos a base de resina epóxica y óxido de grafeno modificado, y estudio de sus propiedades mecánicas y de memoria de forma*

TESIS DE MAESTRÍA

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**MAESTRA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

PRESENTA:  
**I.Q. GABRIELA YOLOTZÍN ROMERO ZÚÑIGA**

ASESOR:  
**DR. DÁMASO NAVARRO RODRÍGUEZ**

CO-ASESOR:  
**DRA. MARÍA ESTHER TREVIÑO MARTÍNEZ**



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Saltillo, Coahuila a 3 de septiembre de 2019

**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

**Coordinación de Posgrado  
Presente**

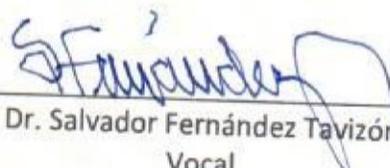
Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **GABRIELA YOLOTZIN ROMERO ZÚÑIGA** titulado Preparación de nanocompuestos a base de resina epóxica y óxido de grafeno modificado, y estudio de sus propiedades mecánicas y de memoria de forma el cual fue presentado el día de hoy 20 de agosto de 2019, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

**SINODALES**

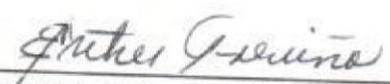
  
M.C. Gladys de los Santos Villarreal  
Presidente

  
M.C. Hortensia Maldonado Textle  
Secretario

  
Dr. Salvador Fernández Tavizón  
Vocal

**Vo. Bo. de los asesores**

  
Dr. Dámaso Navarro Rodríguez

  
Dra. María Esther Treviño Martínez

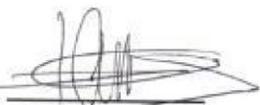
## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

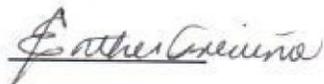
AUTOR: GABRIELA YOLOTZIN ROMERO ZÚÑIGA FIRMA 

TITULO: Preparación de nanocompuestos a base de resina epóxica y óxido de grafeno modificado, y estudio de sus propiedades mecánicas y de memoria de forma.

ASESORES: Dr. Dámaso Navarro Rodríguez

FIRMA 

Dra. María Esther Treviño Martínez

FIRMA 

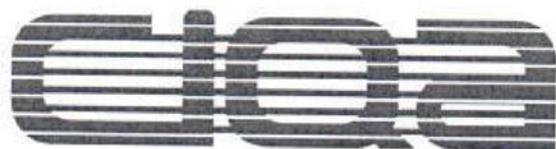
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 20 de Agosto de 2019

Sello de la Institución 

  
Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Preparación de nanocompuestos a base de resina epóxica y óxido  
de grafeno modificado, y estudio de sus propiedades  
mecánicas y de memoria de forma**

**Presentada por:**

**GABRIELA YOLOTZIN ROMERO ZÚÑIGA**

**Para obtener el grado de:**

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

**Asesorada por:**

**Dr. Dámaso Navarro Rodríguez**  
**Dra. María Esther Treviño Martínez**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

**TESIS**

**Preparación de nanocompuestos a base de resina epóxica y óxido de grafeno modificado, y estudio de sus propiedades mecánicas y de memoria de forma**

*Presentada por:*

**GABRIELA YOLOTZIN ROMERO ZÚÑIGA**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

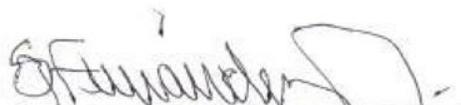
*Asesorada por:*

**Dr. Dámaso Navarro Rodríguez**  
**Dra. María Esther Treviño Martínez**

**SINODALES**

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Gladys de los Santos Villarreal**  
**Presidente**

  
\_\_\_\_\_  
**M.C. Hortensia Maldonado Textle**  
**Secretario**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Salvador Fernández Tavizón**  
**Vocal**

**Saltillo, Coahuila**

**Agosto, 2019**

## DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 20 de agosto de 2019



GABRIELA YOLOTZIN ROMERO ZÚÑIGA

Nombre y Firma

## DEDICATORIA

A Enrique Romero y Gabina Zúñiga, mis padres.

A Mario, Iván y Enrique, mis hermanos.

A Ricardo Zúñiga Escamilla (Q.E.P.D.), mi abuelo.

## AGRADECIMIENTOS

- Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), al Departamento de Síntesis de Polímeros, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo a través del proyecto 662222 y la beca otorgada para poder realizar mis estudios de maestría.
- Al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (proyecto 299124) por permitirme el uso de equipo y material del laboratorio.
- Quiero agradecer infinitamente a mis asesores, el Dr. Dámaso Navarro Rodríguez y a la Dra. María Esther Treviño Martínez, por la dirección, guía, disposición y entrega ofrecida en el desarrollo y culminación del presente trabajo. Por transmitirme parte de sus conocimientos, por sus ideas e información académica y por resolver las dudas que con el paso del tiempo se me presentaron.
- Agradezco al Dr. Salvador Fernández Tavizón, a la M.C Hortensia Maldonado Textle y a la M. C. Gladys de los Santos Villareal, por aceptar ser sinodales de este trabajo de investigación y por su aporte de ideas y sugerencias.
- Agradezco al personal del Laboratorio Central por su apoyo en la caracterización de muestras. Especialmente a: Dr. Carlos Alberto Gallardo por la caracterización e interpretación de datos mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X, a la L.C.Q. María Guadalupe Méndez y a la Lic. Blanca Huerta en la obtención de diagramas de DMA, al Dr. Enrique Díaz Barriga por las Microscopias Electrónicas de Transmisión y a la Lic. Julieta Sánchez Salazar por la facilidad del equipo de Espectroscopia de Infrarrojo.
- Agradezco al personal del Laboratorio de Caracterización Química por su apoyo, en especial a: Lic. José Luis Saucedo Morales por su disposición en la evaluación de pruebas de tensión y por su ayuda en la interpretación de resultados y a M. C. María del Rosario Rangel Ramírez por la obtención de espectros Raman de varias muestras.
- A la Lic. Beatriz Elvia Reyes por su valioso aporte en la evaluación de propiedades de Impacto y por facilitar el uso de equipos.
- Al Dr. Alberto Aristeo Domínguez por el apoyo en la caracterización de Resonancia Magnética Nuclear.
- Al Dr. Joelis Rodríguez Hernández por su facilitarme el uso de equipo de Rayos X.

- Agradezco a los catedráticos: Dr. José de Jesús Ku y Dr. Gustavo Soria Arguello por el aporte de ideas que dieron mayor soporte a este trabajo.
- A la Lic. Maricela García Zamora por las facilidades de material de laboratorio.

## RESUMEN

*En el presente trabajo se estudió el efecto de la modificación de óxido de grafeno (GO) con grupos isocianatos y acrílicos terminales, en concentraciones del 0, 0.1, 0.3 y 0.5 wt%, sobre las propiedades de memoria de forma y físico-mecánicas (tensión, resistencia a la tracción, módulo de Young y resistencia al impacto) de polímeros con memoria de forma (SMPs), utilizando como matriz polimérica la resina epóxica diglicidil éter de bisfenol A (BADGE), el tiol trimetil propano tris (3-mercaptano propionato) (TMP) como parte flexible mediante la formación de politioéteres, y un nuevo agente de curado (Bis-Ala4) sintetizado en este trabajo, que en conjunto con el fotoiniciador 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) promovieron el proceso de foto-polimerización. El agente D-Ala4 contiene en su estructura cuatro enlaces vinílicos con los cuales se incrementó el grado de entrecruzamiento de los SMPs. El compuesto modificador (IPI-MA), con el cual se funcionalizó el GO, se sintetizó utilizando 2-hidroxietil metacrilato y diisocianato de isoforona. Para corroborar la modificación química del GOM, se realizaron estudios químicos y morfológicos en comparación al GO, utilizando las técnicas de FT-IR, Raman, DRX, XPS, análisis elemental y TEM.*

*La evaluación de propiedades se realizó en comparación con SMPs reforzados con GO sin modificar. Los SMPs reforzados con óxido de grafeno modificado (GOM) mostraron mejores propiedades físico-mecánicas respecto a los SMPs con GO, por ejemplo, se registró un incremento máximo en el módulo de Young del 135% y un aumento de 24 MPa en el esfuerzo a la cedencia. Las evaluaciones de memoria de forma indicaron que la adición de GOM y GO no demerita la propiedad, sin embargo, para los SMPs con GO y GOM el proceso de recuperación de forma es poco más lento; este fenómeno se debe al efecto restrictivo del GO y GOM sobre el movimiento de las cadenas poliméricas.*

*La mejora de las propiedades físico-mecánicas se atribuyó a un mayor grado de reticulación por la reacción radicalica efectuada entre el radical generado tiol del compuesto TMP y los enlaces vinílicos y acrílicos presentes en el agente de curado Bis-Ala4 y GOM, respectivamente, además de una buena dispersión y adhesión interfacial entre el GOM y la resina BADGE.*

# CONTENIDO

Índice de Figuras.....	v
Índice de Tablas .....	vii
Abreviaturas y Simbología.....	viii
I.- INTRODUCCIÓN.....	1
II.- ANTECEDENTES.....	2
2.1 Materiales inteligentes.....	2
2.2 Materiales con memoria de forma.....	3
2.2.1 Polímeros con memoria de forma (SMPs). .....	5
2.2.2 Efecto de memoria de forma (SME). .....	6
2.2.3 Polímeros termoplásticos con memoria de forma.....	8
2.2.4 Polímeros termofijos con memoria de forma. ....	8
2.3 Resinas epóxicas.....	11
2.3.1 Propiedades, aplicaciones y limitaciones.....	12
2.3.2 Tipos de resinas epóxicas.....	13
2.3.3 Agentes de curado: tipos y clasificación. ....	15
2.3.4 Sistemas de curado: Fotopolimerización.....	17
2.3.4.1 Fotopolimerización tiol-ene. ....	19
2.3.5 Mecanismo de polimerización de las resinas epóxicas. ....	20
2.4 Óxido de grafeno en SMPs.....	22
2.4.1 Grafito.....	23
2.4.2 Lámina de óxido de grafeno (GO).....	24
2.4.3 Aplicaciones y limitaciones. ....	25
2.4.4 Modificación química de óxido de grafeno.....	26
2.5 SMPs de diglicidil éter de bisfenol A (BADGE) y óxido de grafeno modificado (GOM) con isocianato. ....	27
III.- JUSTIFICACIÓN .....	29
IV.- HIPÓTESIS.....	30
V.- OBJETIVOS.....	31
5.1 Objetivo general.....	31

5.2 Objetivos específicos .....	31
VI.- METODOLOGÍA.....	32
6.1 Materiales.....	32
6.2 Metodología experimental. ....	32
6.2.1 Síntesis. ....	32
6.2.1.1 Preparación del agente de curado tipo diamina alílica D-Ala4. ....	32
6.2.1.2 Síntesis del agente modificador isoforona isocianato metacrilato de etilo (IPI-MA). .....	33
6.2.1.3 Modificación del óxido de grafeno con IPI-MA. ....	34
6.2.2 Preparación de SMPs con GO y GOM. ....	35
6.2.2.1 Homogeneización de GO y GOM con la resina BADGE. ....	35
6.2.2.2 Elaboración de formulaciones con sistema tiol-ene, agente de curado, resina y GOM. ....	36
6.2.3 Caracterización y evaluación de las propiedades físico-mecánicas y de memoria de forma de los SMPs obtenidos. ....	37
6.2.3.1 Resistencia al impacto Izod. ....	37
6.2.3.2 Resistencia a la Tensión. ....	37
6.2.3.3 Análisis mecánico dinámico (DMA).....	38
6.2.3.4 Memoria de forma: Flexión y torsión. ....	38
6.3 Técnicas de caracterización. ....	40
6.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	40
6.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( <sup>1</sup> H-RMN). ....	40
6.3.3 Espectroscopía Raman.....	40
6.3.4 Difracción de rayos X (DRX).....	41
6.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	41
6.3.6 Espectroscopía foto-electrónica por rayos X (XPS). ....	41
VII.- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	43
7.1 Síntesis y caracterización química del agente de curado D-Ala4.....	43
7.1.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	43
7.1.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( <sup>1</sup> H-RMN). ....	45
7.2 Síntesis y caracterización química del agente modificante isoforona isocianato metacrilato de etilo (IPI-MA).....	46
7.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	46

7.2.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN).	48
7.3 Caracterización química y morfológica del GO y del GOM.	49
7.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).	50
7.3.2 Espectroscopía Raman.	51
7.3.3 Difracción de rayos X (DRX).	52
7.3.4 Microscopía de transmisión de electrones (TEM).	53
7.3.5 Microanálisis por espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (EDAX).	54
7.3.6 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).	55
7.4 Mecanismo de reacción de los SMPs.	58
7.5 Evaluación de propiedades físico-mecánicas de los SMPs.	63
7.5.1 Análisis mecánico dinámico (DMA).	63
7.5.2 Tensión.	67
7.5.3 Impacto Izod.	74
7.6 Evaluación de propiedades de memoria de forma de los SMPs.	77
7.6.1 Flexión.	77
7.6.2 Torsión.	80
VIII. CONCLUSIÓN	82
Referencias	83

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Mapa conceptual de los tipos de SMMs.....	4
<b>Figura 2.</b> Representación gráfica del mecanismo molecular del efecto de memoria de forma. .....	7
<b>Figura 3.</b> Esquema de la clasificación de los SMPs por tipo de entrecruzamiento. ....	11
<b>Figura 4.</b> Grupo funcional epóxido.....	11
<b>Figura 5.</b> Estructuras químicas de diferentes tipos de resinas epóxicas.....	14
<b>Figura 6.</b> Reacción de resinas epóxicas con diaminas primarias.....	15
<b>Figura 7.</b> Mecanismo de reacción de curado del grupo amina con el anillo epoxi. ....	17
<b>Figura 8.</b> Mecanismo de fotopolimerización tiol-ene. ....	20
<b>Figura 9.</b> Mecanismo de reacción para la fotopolimerización entre los sistemas epoxi-amina y tiol-ene-amina. ....	21
<b>Figura 10.</b> Obtención de una lámina de grafeno a partir de grafito.....	25
<b>Figura 11.</b> Síntesis de agente de curado D-Ala4. ....	33
<b>Figura 12.</b> Reacción entre el IPDI y el HEMA para sintetizar el agente IPI-MA. ....	34
<b>Figura 13.</b> Esquema representativo de la funcionalización química del óxido de grafeno. 35	
<b>Figura 14.</b> Componentes utilizados para la elaboración de SMPs RE/GOM.....	36
<b>Figura 15.</b> A) Equipo para medir la resistencia al impacto de viga voladiza (tipo Izod) y B) Equipo United para medir la resistencia a la tensión. ....	38
<b>Figura 16.</b> Equipo adaptado para evaluar memoria de forma: torsión.....	39
<b>Figura 17.</b> Mecanismo de reacción para la obtención del agente de curado D-Ala4. ....	44
<b>Figura 18.</b> Espectro de FT-IR del agente de curado D-Ala4.....	44
<b>Figura 19.</b> Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del agente de curado D-Ala4. ....	45
<b>Figura 20.</b> Mecanismo de reacción de la síntesis del IPI-MA.....	47
<b>Figura 21.</b> Espectro de FT-IR del IPI-MA. ....	47
<b>Figura 22.</b> Espectro <sup>1</sup> H-RMN del agente IPI-MA. ....	49
<b>Figura 23.</b> Espectros de FT-IR de A) GO y B) GOM.....	50
<b>Figura 24.</b> Espectro Raman de A) GOM y B) GO. ....	52
<b>Figura 25.</b> Difractogramas de rayos X del GO y el GOM. ....	53
<b>Figura 26.</b> Micrografías TEM de A) GO y B) GOM.....	54

<b>Figura 27.</b> Espectros XPS de las muestras de GO y GOM. ....	57
<b>Figura 28.</b> Descripción grafica de la reacción de los componentes de los SMPs. ....	60
<b>Figura 29.</b> Espectro FTIR-ATR de los SMPs con GO y GOM.....	62
<b>Figura 30.</b> DMA de SMPs con GO. A) Módulo de almacenamiento y B) Tan $\theta$ ( $T_g$ ). ....	64
<b>Figura 31.</b> DMA de SMPs con GOM. A) Módulo de almacenamiento y B) Tan $\theta$ ( $T_g$ ). ...	66
<b>Figura 32.</b> A) Curva esfuerzo-deformación SMPs reforzados con GO y B) GOM. ....	69
<b>Figura 33.</b> A) Esfuerzo a la cedencia de SMPs reforzados con GO y B) GOM. ....	71
<b>Figura 34.</b> A) Módulo de Young de SMPs reforzados con GO y B) GOM. ....	73
<b>Figura 35.</b> A) Resistencia al impacto Izod de SMPs reforzados con GO y B) GOM.....	76
<b>Figura 36.</b> Tiempos de recuperación de los SMPs GO y SMPs GOM. ....	78
<b>Figura 37.</b> Proceso de recuperación de forma de SMPs con 0.5 wt% de GOM.....	80
<b>Figura 38.</b> Evaluación del par de torsión de los SMPs con GO y GOM. ....	82

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Comparación de porcentaje de elementos químicos presentes en el GO y GOM. 55	
<b>Tabla 2.</b> Comparación de las composiciones atómicas de GO y GOM determinadas por deconvolución de C1s y O1s XPS. .... 58	58
<b>Tabla 3.</b> Porcentaje recuperado de SMPs GO y SMPs GOM. .... 78	78
<b>Tabla 4.</b> Evaluación de memoria de forma (Par de torsión) activada a una determinada temperatura (T) por encima de la $T_g$ . .... 81	81

## Abreviaturas y Simbología

SMPs: Shape memory polymers

SMMs: Shape memory materials

SMA: Shape memory alloys

GO: Óxido de grafeno

GOM: Óxido de grafeno modificado

BADGE: Diglicidil éter de bisfenol A

HEMA: 2-Hidroxietil metacrilato

IPDI: Isoforona de diisocianato

TMP: Trimetilolpropano tris-3-mercaptopropionato

DMPA: 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona

NC: Nanocompuesto

NCP: Nanocompuestos poliméricos

FT-IR: Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier

TEM: Microscopia electrónica de transmisión

XRD: Difracción de rayos-X

DMA: Análisis mecánico dinámico

XPS: Espectroscopia de emisión de rayos-X

$T_g$ : Temperatura de transición vítrea

$T_f$ : Temperatura de fusión



## I.- INTRODUCCIÓN

Las resinas epóxicas pertenecen a una clase de polímeros termo-curables de bajo costo con propiedades altamente atractivas para la industria. Por ejemplo, tienen buena estabilidad química, excelentes propiedades adhesivas, buena resistencia a la corrosión y baja contracción en el proceso de curado.[1]

A pesar de ser materiales ampliamente utilizados, existe la necesidad de incrementar su resistencia y tenacidad. Como una opción para mejorar sus propiedades mecánicas se ha considerado la incorporación de diferentes tipos de cargas o rellenos[2], por ejemplo, se ha reportado que con el uso de silicio, fibra de vidrio, alúmina y silanos, se logra un incremento en la rigidez de una resina epóxica. Sin embargo, un inconveniente de la adición de este tipo de partículas es que se reduce la ductilidad de la resina; haciéndola más quebradiza.[3][4]

Actualmente, el grafeno es un material que ha despertado el interés debido a que ha demostrado ser un material que posee características físicas y propiedades mecánicas únicas. Además, su resistencia y alta relación área superficial/volumen lo hacen un buen candidato para su uso como refuerzo o relleno en la obtención de nanocompuestos poliméricos.[5]

Por lo anteriormente expuesto, en el presente proyecto de tesis se plantea el desarrollo de formulaciones de nanocompuestos fotocurables utilizando un sistema tiol-ene que les proporcione capacidad de memoria de forma. Estas formulaciones serán utilizadas para fabricar nanocompuestos epóxicos con óxido de grafeno (GO) para mejorar sus propiedades físico-mecánicas. El GO será previamente modificado con grupos acrílicos para mejorar su dispersión en la resina epóxica y asegurar su integración a la matriz polimérica por medio de reacciones que involucren sus grupos funcionales.



## II.- ANTECEDENTES

### 2.1 Materiales inteligentes.

El siglo XXI puede visualizarse como la era de los materiales multifuncionales, dentro de esta categoría se encuentran los materiales inteligentes. Aunque ha sido ampliamente discutido, no existe una definición universal de materiales inteligentes. Generalmente se argumenta que son materiales que poseen una o más propiedades que pueden responder de forma reversible y controlada ante la acción de estímulos externos, ya sea físicos o químicos, tales como temperatura, radiación, pH, ultrasonido, carga mecánica, campo eléctrico o magnético, etc.[6][7]

El propósito de estos materiales no sólo es presentar una respuesta eficiente a un estímulo externo, también deben permitir minimizar costos, incrementar tiempos de vida útil, generar bajo consumo de energía y ser amigables con el medio ambiente. La clasificación de los materiales inteligentes se puede hacer de acuerdo al comportamiento que presentan ante el estímulo aplicado. En 1998, Fairweather[8] los clasificó en activos y pasivos. Los materiales inteligentes activos poseen la capacidad de modificar sus propiedades o estructura geométrica mediante la aplicación de campos eléctricos, térmicos o magnéticos, adquiriendo una capacidad inherente para transducir energía, como los materiales piezoeléctricos, magnetoactivos y con memoria de forma. Por su parte, los materiales inteligentes pasivos o no activos, carecen de la capacidad de transducir energía, como la fibra óptica. Entre los materiales inteligentes se destacan los siguientes:

**Electroactivos y magnetoactivos:** Son materiales que convierten la energía eléctrica o magnética en energía mecánica, evitando el uso de pistones u otros mecanismos. Estos materiales son aprovechados en áreas como la aeronáutica y la aeroespacial, en donde el principal objetivo es la reducción de peso y dimensiones de dispositivos.[9]

**Fotoactivos, cromogénicos, cromoactivos y fotoluminiscentes:** Presentan diferentes cambios como consecuencia de la exposición de la luz, son utilizados en espejos inteligentes y señalamientos en carreteras. Estos materiales cambian de color en respuesta a cambios eléctricos, ópticos y térmicos.[10]



**Termosensibles, aleaciones y materiales con memoria de forma:** Son materiales que pueden presentar 2 o más formas a diferente temperatura. Además, pueden recuperar su forma original aplicando calor. Pueden estar compuestos por copolímeros o materiales nanoestructurados.[11]

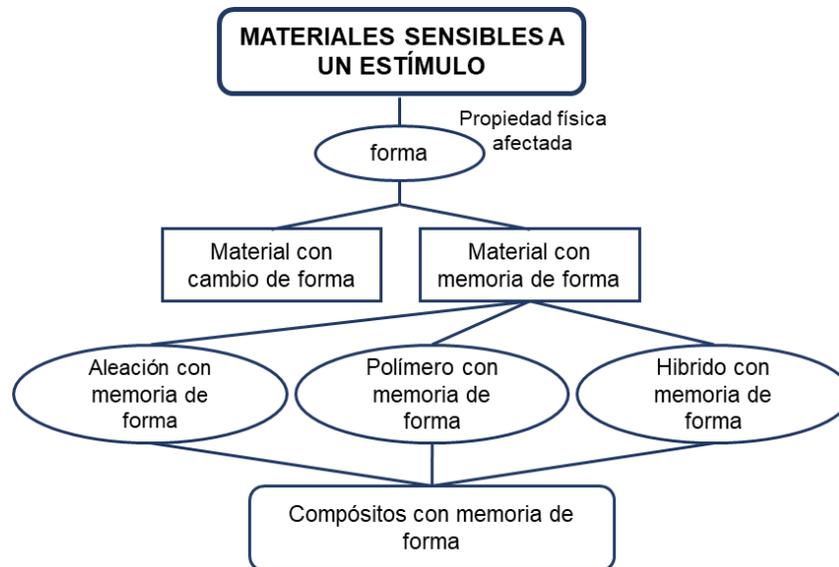
Entre los materiales inteligentes, los materiales con memoria de forma han despertado el interés científico y tecnológico debido a su capacidad para “recordar” dos formas diferentes y reversibles, bajo distintas condiciones.

### **2.2 Materiales con memoria de forma.**

Los materiales con memoria de forma (*shape memory materials*, SMMs) se caracterizan por la capacidad de recuperar su forma original después de haber sufrido una deformación significativa, controlada y aparentemente plástica, bajo la aplicación de un estímulo adecuado, este fenómeno es conocido como efecto de memoria de forma (*shape memory effect*, SME).[12]

Gracias a su propiedad de recuperación de forma, los SMMs son utilizados en sensores, actuadores y en diversas áreas, por ejemplo, en ingeniería aeroespacial (estructuras despegables y alas de aviones) y en el campo de la medicina (dispositivos médicos, suturas quirúrgicas y ‘stents’), por citar unos ejemplos.

En la Figura 1 se observa la clasificación de los materiales sensibles a un estímulo: aleaciones con memoria de forma (*shape memory alloys*, SMAs), polímeros con memoria de forma (*shape memory polymers*, SMPs) e híbridos con memoria de forma (*shape memory hybrids*, SMHs).[13]



*Figura 1. Mapa conceptual de los tipos de SMMs.*

Los SMH son materiales relativamente nuevos, están compuestos por al menos dos materiales convencionales que no cuentan con el SME y que comparten un mecanismo de recuperación parecido al de los SMPs. Se componen de dos fases, una elástica y otra rígida, la cual ayuda a la transición y recuperación de la forma original, siempre y cuando reciban el estímulo adecuado.[6][12]

Para lograr el efecto de memoria de forma, las SMAs utilizan una transformación martensítica reversible, en cambio, los SMPs tienen diferentes tipos de mecanismos, las características de las cadenas del polímero y de las diferentes fases dispersas en el material son responsables de este efecto. Una SMA obtiene su forma permanente mediante un tratamiento térmico mientras que un SMP, generalmente obtiene su forma permanente durante su fabricación.[7] De todos los SMMs, las aleaciones con memoria de forma presentan mejores propiedades mecánicas, la más conocida es la aleación de Níquel con Titanio. Sin embargo, una sobrecarga mecánica o muchas recuperaciones de forma pueden resultar en la pérdida de la forma permanente o en una recuperación de forma incompleta.[13] Es por esta razón que, desde el punto de vista ingenieril, la adaptación de las propiedades de los polímeros es mucho más fácil que la de los SMAs, además, los SMPs presentan un mayor porcentaje de recuperación de forma respecto a los SMAs, su costo y proceso de fabricación son más económicos, son más ligeros y pueden ser deformados y recuperar su forma original



al someterse a diferentes estímulos o fuentes de energía, como luz UV, radiación infrarroja temperatura, humedad, disolventes y cambio de pH. Por otra parte, muchos SMPs son naturalmente biocompatibles e incluso biodegradables.[14][15] Gracias a estas ventajas, es altamente conveniente sintetizar y fabricar SMPs a la medida de las necesidades.

### 2.2.1 Polímeros con memoria de forma (SMPs).

En 1960 Rainer y col.[16] reportaron el primer polímero con memoria de forma, el cual estaba conformado por una matriz de polietileno que, al ser irradiada con radiación gamma, memorizaba su forma inicial. A partir de entonces se han diseñado y fabricado una gran cantidad de SMPs, entre los que destacan los SMPs para aplicaciones biomédicas. Por ejemplo, Lendlein y Langer [17] utilizaron por primera vez las suturas biodegradables sensibles a la temperatura, las cuales aprietan y sellan heridas a 41 ° C. Desde entonces los SMPs han sido objeto de investigación científica y tecnológica por sus aplicaciones potenciales.

Los SMPs son polímeros que, bajo un estímulo adecuado, son capaces de retener una forma metaestable temporal. Pueden ser manipulados de manera que mantienen cierta forma temporal bajo condiciones apropiadas, mientras que tienen la habilidad de ‘memorizar’ su forma original, de modo que bajo condiciones idóneas puedan regresar a ella[18]. En general, los SMPs están compuestos por una parte suave, que ayuda a mantener la forma temporal, y una dura que ayuda a retener la forma original del material. Esta fase dura (*netpoints*) puede ser de naturaleza química, lograda a través de enlaces covalentes, o de naturaleza física (interacciones intermoleculares), o bien empleando dominios rígidos (cristales, cargas o rellenos, etc.).[16]

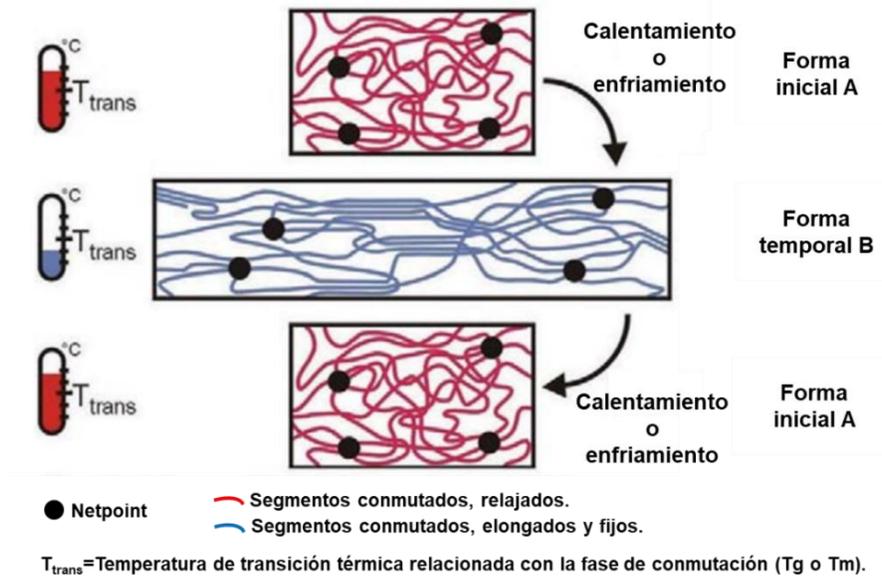
Los SMPs también pueden ser copolímeros, los cuales se conforman de un segmento duro que actúa como fase fija y uno suave que actúa como fase reversible La fase fija actúa previniendo el flujo de las cadenas poliméricas cuando se está aplicando un esfuerzo externo, mientras que la fase reversible es responsable de la elasticidad, actuando como interruptor molecular; esta propiedad es mejor conocida como efecto de memoria de forma (*shape memory effect*, SME).



### 2.2.2 Efecto de memoria de forma (SME).

La capacidad del material de recuperar su forma original a partir de una forma fija temporal se denomina efecto de memoria de forma (SME). El descubrimiento del SME se adjudica a Chang y Read quienes en 1932 trabajaron con aleaciones de AgCd y de CuZn.[19] En los polímeros, este fenómeno se presenta gracias al sistema dual de segmentos: los rígidos (*netpoints*) que son redes entrecruzadas que ayudan a determinar la forma permanente y los flexibles (o interruptores) que poseen una temperatura de transición que ayuda a fijar la forma temporal.

El SME no es una propiedad intrínseca del polímero, lo que significa que los polímeros no muestran este efecto por si solos. La memoria de forma resulta de una combinación morfológica de polímeros y un proceso de transformación específico (moldeo por extrusión, inyección, etc.). Cuando se restaura la forma original de un SMP que fue deformado plásticamente con temperatura, es considerado como un fenómeno que resulta del cambio de fase cristalino conocido como ‘transformación martensítica termoestable’.[20] Es decir, el efecto de memoria de forma es térmicamente inducido por la temperatura de transición ( $T_{trans}$ ) o de activación, la cual puede ser una temperatura de fusión ( $T_m$ ) o una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Si la activación del SME se hace en función de la  $T_g$ , el movimiento Browniano de las cadenas se establece, por lo tanto, el SME puede ser activado por encima de esta temperatura. Por el contrario, cuando la temperatura de transición es  $T_m$ , los segmentos se encuentran en estado cristalino y estos pueden recuperar su forma por encima de esta temperatura. Si la temperatura de trabajo del SMP es más alta que la  $T_g$ , entonces los segmentos son flexibles, lo que resulta en un comportamiento elástico de la red del SMP. El entrecruzamiento del polímero con memoria de forma, consiste en ‘*netpoints*’ o ‘puntos de entrecruzamiento’ unidos covalentemente y de segmentos que interactúan a través interacciones físicas.[21] Estos ‘puntos de entrecruzamiento’ son formados por interacciones físicas o por enlaces covalentes, el entrecruzamiento físico se obtiene mediante vitrificación o cristalización de dominios relacionados con la temperatura de transición.[22] El mecanismo molecular del efecto de memoria de forma inducido térmicamente se ilustra en la Figura 2.[21]



*Figura 2. Representación gráfica del mecanismo molecular del efecto de memoria de forma.*

Las características de los SMPs están directamente relacionadas con la  $T_{trans}$ . Cuando la temperatura del sistema es mayor que la  $T_{trans}$ , el polímero se encuentra en un estado viscoelástico y se considera un material viscoso, sin embargo, cuando la temperatura se encuentra por debajo de la  $T_{trans}$ , el polímero se encuentra en estado cristalino y se considera un material elástico; cerca de  $T_{trans}$ , los SMPs presentan un comportamiento viscoelástico, por lo tanto, las propiedades del polímero cambian rápidamente y el módulo elástico disminuye aproximadamente dos órdenes de magnitud.[23]

El SME ha sido reportado en diferentes tipos de polímeros, tales como: termofijos, termoplásticos, elastómeros, hidrogeles y cristales líquidos. En los SMPs el entrecruzamiento químico se refiere principalmente a los termofijos, mientras que los termoplásticos se conforman de un entrecruzamiento físico que requiere de una morfología específica, la cual es formada por al menos dos dominios segregados.[24]



### 2.2.3 Polímeros termoplásticos con memoria de forma.

Los polímeros reticulados físicamente, que exhiben una naturaleza reversible son mejor conocidos como termoplásticos, por lo tanto, pueden fundirse o diluirse en ciertas disolventes. La interconexión de las cadenas poliméricas individuales en una red físicamente reticulada se logra mediante la formación de fases cristalinas o vítreas. Una característica importante de los polímeros termoplásticos con memoria de forma es su morfología de segregación de fases, ya que esta es la responsable del mecanismo del efecto de memoria de forma inducido térmicamente. Una de estas fases provee el entrecruzamiento físico constituyendo la parte rígida, mientras que la otra fase es suave y actúa como un interruptor molecular. Pueden ser clasificados en polímeros lineales, ramificados o polímeros complejos.[24] Los SMPs lineales consisten en copolímeros de bloque y polímeros de alto peso molecular, su efecto de memoria de forma se debe a la separación de fases y orientación de los dominios.

Entre los polímeros termoplásticos con memoria de forma, los más reportados son los copolímeros lineales, como los poliuretanos, ya que ofrecen múltiples ventajas respecto a otros SMPs, por ejemplo, exhiben una elevada recuperación de forma y una máxima deformación recuperable del 400%, además de un amplio rango de  $T_{trans}$  (de -30 a 70 °C), módulo de elasticidad 0.5 a 2.5 GPa a temperatura ambiente, buena biocompatibilidad y buena capacidad de procesamiento.[25] Otro ejemplo es el poliéster-uretano, en el cual las cadenas de oligoureanos actúan como segmentos altamente elásticos y el poliéster sirve como segmento rígido de conmutación.[26]

### 2.2.4 Polímeros termofijos con memoria de forma.

Los polímeros termofijos con memoria de forma se caracterizan principalmente por presentar entrecruzamientos químicos mediante enlaces covalentes. Existen dos métodos para la formación de este tipo de enlaces.[24] El primer método consiste en la adición de entrecruzantes multifuncionales durante la polimerización, así mismo, las propiedades químicas, físicas y térmicas pueden ser diseñadas mediante la elección tanto de los monómeros adecuados, como de la funcionalidad, la cantidad y contenido del entrecruzante



utilizado para obtener el grado de reticulación requerido. El segundo método se enfoca en la reticulación o entrecruzamiento de un polímero lineal o ramificado, como el poliestireno, los poliuretanos y las poliolefinas. Los entrecruzamientos covalentes forman estructuras químicas interconectadas que determinan la forma macroscópica de los SMPs. Los segmentos de los SMPs químicamente reticulados, generalmente son cadenas entre los puntos de entrecruzamiento y la  $T_{\text{trans}}$  de estos segmentos es utilizada como activador o interruptor del SME. Las propiedades químicas, térmicas, mecánicas y de memoria de forma están determinadas por las condiciones de reacción, los tiempos de curado, el tipo y la longitud de las cadenas entrecruzadas, y el grado de entrecruzamiento.

Además, según la  $T_{\text{trans}}$ , los SMPs termofijos pueden ser clasificados en dos categorías: Por su  $T_g$  y  $T_m$ . [27] Si la  $T_{\text{trans}}$  es igual a la  $T_g$ , el movimiento Browniano de las cadenas entrecruzadas se congela y la forma temporal se fija a bajas temperaturas, correlativamente, los segmentos entrecruzados se encuentran en estado vítreo. Los SMPs pueden recordar varias formas temporales y almacenar la energía de deformación. En el caso de la  $T_g$  el rango de temperatura de transición es amplio y cuando la temperatura es llevada por encima de la  $T_g$  el movimiento Browniano es activado. Por el contrario, cuando la  $T_{\text{trans}}$  es un punto de fusión ( $T_m$ ), los segmentos cristalizan a bajas temperaturas comportándose como segmentos fijos que almacenan la energía de deformación y recuperan la forma original a una temperatura superior a la  $T_m$ . [24]

En comparación con los SMPs termoplásticos, los SMPs termofijos presentan menos deformación por fluencia, por lo tanto, la deformación irreversible durante la recuperación de forma es menor. Generalmente exhiben mejores propiedades químicas, térmicas, mecánicas y de memoria de forma en relación de los SMPs con entrecruzamiento físico (termoplásticos). Además, estas propiedades pueden ajustarse mediante el control de la densidad de entrecruzamiento, tiempo y condiciones de curado. Una desventaja de los SMPs reticulados físicamente (ej. poliuretano) es su sensibilidad a la humedad y por lo tanto sus propiedades mecánicas son inestables, a diferencia de los SMPs basados en resinas epóxicas, los cuales contienen en su estructura entrecruzamientos químicos, exhiben mayor estabilidad a la humedad y radiación, cuentan con un porcentaje de recuperación del 98 al 100%, su

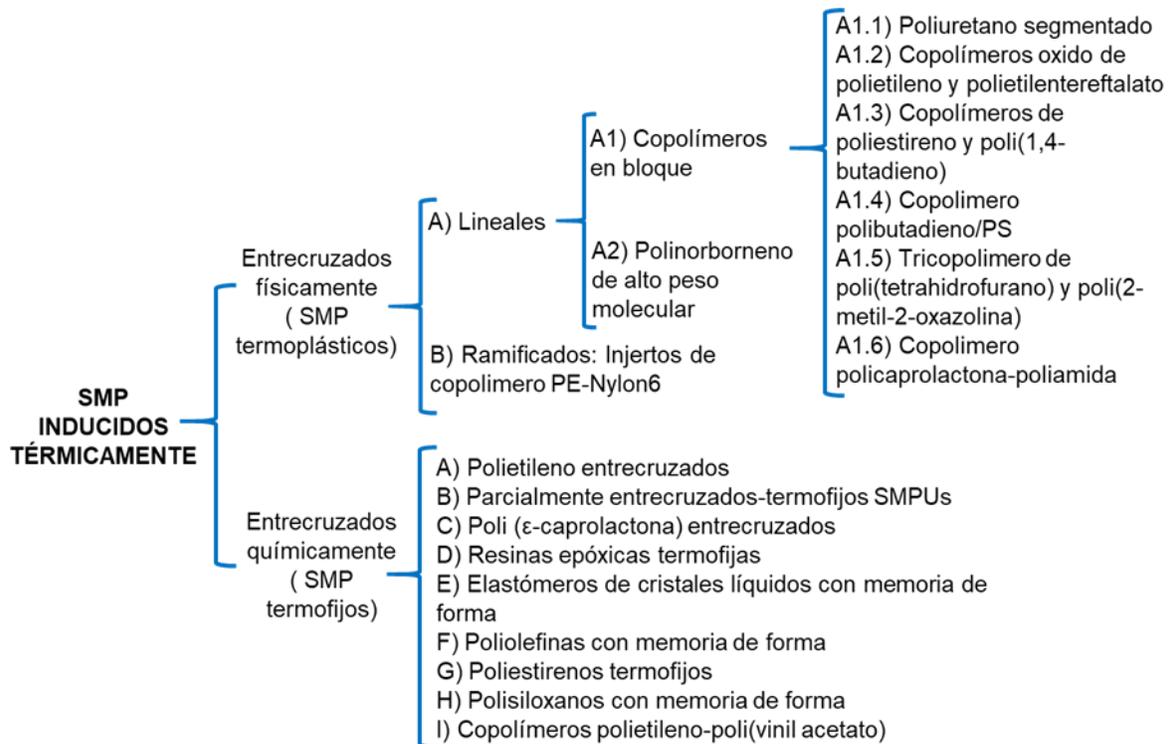


módulo elástico va de 2 a 4.5 GPa y por lo tanto presentan un mejor rendimiento mecánico en general.[28]

Debido a las bajas propiedades mecánicas y térmicas, los SMPs termoplásticos son utilizados como materiales funcionales a pequeña escala, como biomateriales y en la fabricación de textiles con memoria de forma. Por el contrario, los SMPs termofijos (SMPs a base de resina epóxica), generalmente son utilizados para fabricar materiales estructurales, actuadores, etc. En el esquema de la Figura 3 se clasifican los SMPs existentes, los cuales siguen siendo estudiados para explotar sus diferentes propiedades. [29]

En particular, los SMPs basados en resinas epóxicas son constituidos por una resina termoestable de alto rendimiento y poseen buenas propiedades mecánicas y de memoria de forma. Por ejemplo, Leng y col.[24] reportaron la síntesis de SMPs a partir de una resina epóxica, un agente de curado y un segundo monómero epóxico lineal. La resina epóxica y el catalizador fueron mezclados con una relación en peso de 1:1, obteniendo SMPs con una  $T_g$  que oscilaba de 37 a 98 °C. Además, los SMPs epóxicos pueden someterse a estudios posteriores, ya que pueden ser modificados químicamente para mejorar sus propiedades físico mecánicas.[30]

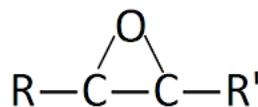
En general, se ha encontrado un amplio interés científico y tecnológico en el estudio de los SMPs derivados específicamente de resinas epóxicas, debido a que son económicas, presentan excelentes propiedades físicas y mecánicas, y además, es fácil modular sus propiedades de recuperación de forma al aplicar un estímulo adecuado.[31]



*Figura 3. Esquema de la clasificación de los SMPs por tipo de entrecruzamiento.*

### 2.3 Resinas epóxicas.

Las resinas epóxicas fueron descubiertas en 1909 por Prileschajew y se definen como prepolímeros de bajo peso molecular que contienen más de un grupo funcional epóxido u oxirano (Figura 4). Son materiales termofraguables que se endurecen bajo la acción de agentes de curado por lo que no funden. Pueden reaccionar con especies nucleófilas y electrófilas, como compuestos que contienen grupos amino, hidroxilo, carboxilo y ácidos inorgánicos, para obtener polímeros termoestables con un alto grado de resistencia química.[32]



*Figura 4. Grupo funcional epóxido.*



### 2.3.1 Propiedades, aplicaciones y limitaciones.

Se ha encontrado una amplia gama de aplicaciones para las resinas epóxicas, debido principalmente a la correcta selección de resina, modificadores, agente de reticulación y condiciones de reacción de curado. Estos componentes permiten obtener resinas epóxicas curadas con propiedades especiales para lograr un rendimiento específico. Además de su versatilidad, las resinas curadas cuentan con otras propiedades que las convierten en objeto de estudio, como las siguientes:[33]

- Excelente resistencia química, principalmente a ambientes alcalinos.
- Buena adherencia a una variedad de sustratos.
- Alta resistencias a la tracción, compresión y flexión.
- Baja contracción en el proceso de curado.
- Excelentes propiedades de aislamiento eléctrico y retención de las mismas en el envejecimiento o exposición a ambientes difíciles.
- Resistencia a la corrosión.
- Alto grado de resistencia al desgaste físico
- Capacidad para ser curadas en un amplio rango de temperaturas.
- Tenacidad

Son usadas en una amplia variedad de recubrimientos protectores y decorativos, principalmente en revestimientos de latas, pinturas de automóviles, adhesivos de uso general, encapsulado de materiales, recubrimiento de cables. En la industria eléctrica son utilizadas para aislar altos voltajes y en el encapsulado de transistores porque son capaces de conservar sus propiedades en sitios mojados o con alta humedad, además, son de bajo costo y elevada reactividad.[34].

A pesar de ser materiales ampliamente utilizados, existe la necesidad de incrementar su resistencia y tenacidad. Como una opción para mejorar sus propiedades mecánicas se ha considerado la incorporación de diferentes tipos de cargas o rellenos[2] por ejemplo, se ha reportado que con el uso de silicio, fibra de vidrio, alúmina y silanos, se logra un incremento



en la rigidez de la resina epóxica. Sin embargo, un inconveniente de la adición de este tipo de partículas es la reducción la ductilidad de la resina epóxica, haciéndola quebradiza.[35]

Existen varios tipos de resinas epóxicas, sin embargo, aún no se ha hecho una estricta clasificación de ellas. Pueden clasificarse de acuerdo a su estructura alifática o aromática, al grado de resistencia, al proceso de curado etc. No obstante, después del proceso de curado poseen cualidades diferentes que las hacen aptas para diferentes aplicaciones.

### 2.3.2 Tipos de resinas epóxicas.

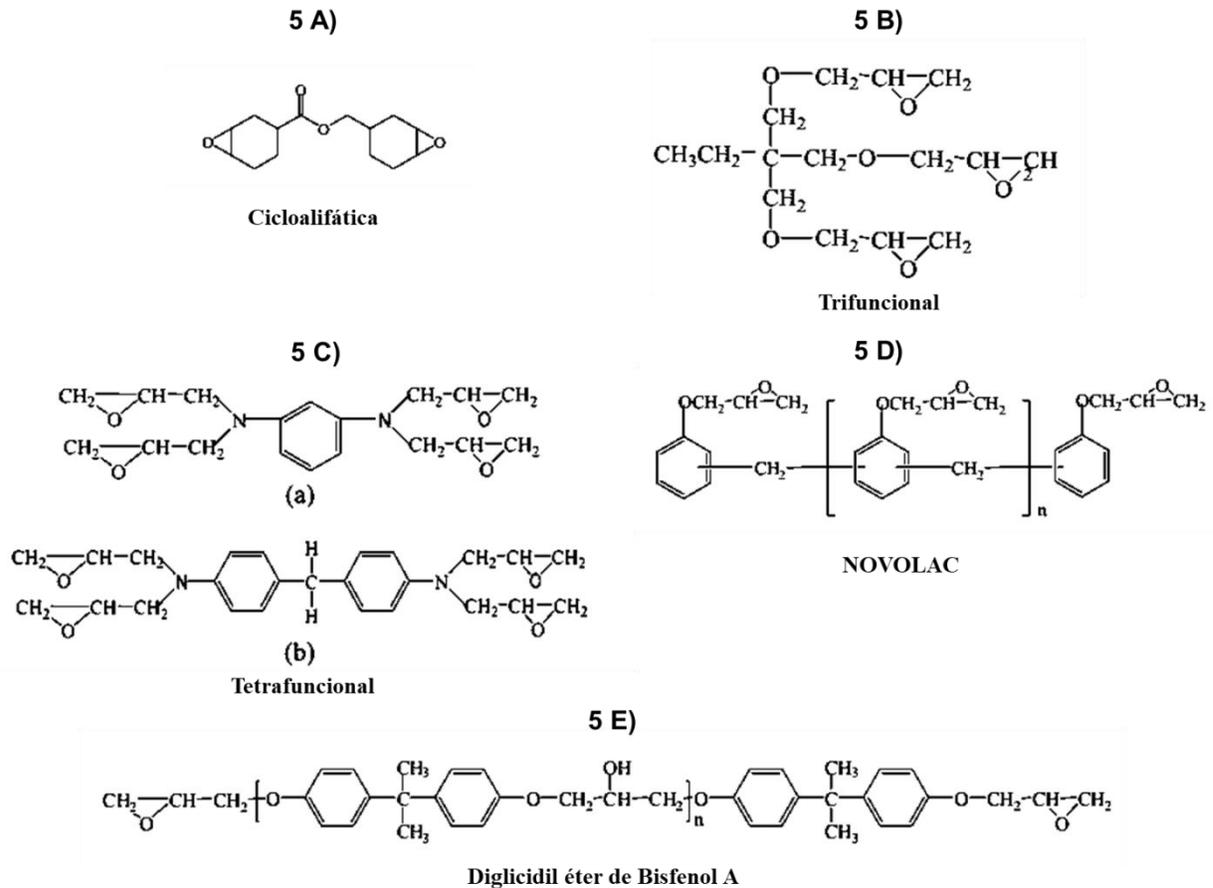
Las *resinas epóxicas cicloalifáticas* cuentan con una estructura molecular alifática y completamente saturada (Figura 5 A). Gracias a esta estructura se obtienen materiales con buena estabilidad térmica, excelentes propiedades eléctricas y buena resistencia a la radiación UV y a los factores del medio ambiente. Suelen utilizarse en la fabricación de componentes estructurales que son expuestos a altas temperaturas. Un ejemplo de este tipo de resinas es la 3,4-epoxicicloexil metil, 3,4-epoxiciclohexano carboxilato.[32]

Las *resinas epóxicas trifuncionales*, como el trimetilol propano-N-triglicidil éter (Figura 5 B), pueden ser sintetizadas con trimetilolpropano y epiclorhidrina. Este tipo de resinas son de baja viscosidad, no son cristalinas y son curadas a bajas temperaturas. Por el contrario, las *resinas epóxicas tetrafuncionales* se obtienen haciendo reaccionar 1,3-diaminobenceno o 4,4-aminodifenil metano con epiclorhidrina (Figura 5 C), se caracterizan por tener alta funcionalidad de grupos epoxi, alta densidad de entrecruzamiento, y por lo tanto son utilizadas en aplicaciones en donde se requiere resistencia a altas temperaturas, muestran alta resistencia química, un alto módulo de Young, resistencia a la radiación UV y buena estabilidad térmica.[36]

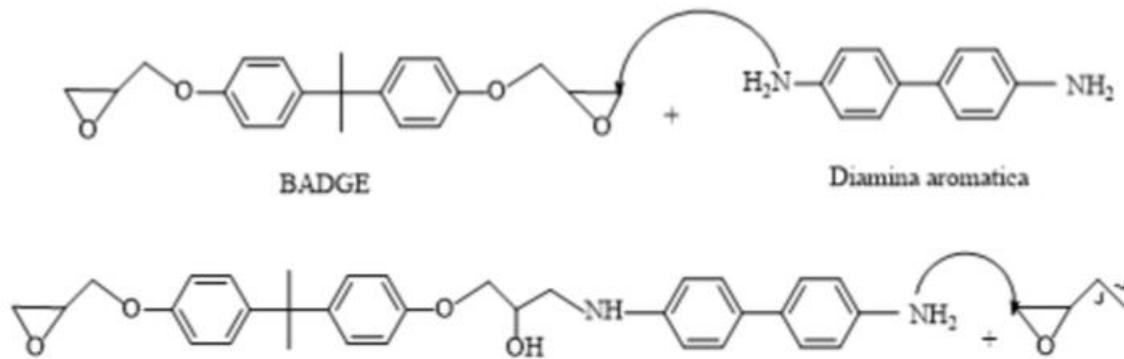
Otro tipo de resinas epóxicas curadas son las *resinas NOVOLAC*, las cuales se obtienen haciendo reaccionar diglicidil éter fenólico con epiclorhidrina, los múltiples grupos epoxi que contiene en su estructura contribuyen a un alto grado de entrecruzamiento, obteniendo materiales con alta resistencia química, térmica y buena resistencia a disolventes. La estructura química de la resina NOVOLAC se observa en la Figura 5 D. Las *resinas epóxicas*



*biobasadas* se obtienen de recursos naturales renovables, como los carbohidratos, almidón, proteínas, grasas y aceites. El interés por estudiarlos radica en su bajo costo y biodegradabilidad.[37] Existen otros sistemas epóxicos que están basados en flúor, fósforo o silicio.



*Figura 5. Estructuras químicas de diferentes tipos de resinas epóxicas.*



**Figura 6.** Reacción de resinas epóxicas con diaminas primarias.

Una de las resinas epóxicas más usadas en la industria es el *diglicidil-éter de bisfenol A* (por sus siglas en inglés, BADGE), cuya estructura se observa en la Figura 5 E. Se produce haciendo reaccionar epiclorohidrina con 4,4-(propano-2,2-diil) difenol (bisfenol-A) en presencia de un catalizador básico y sus propiedades dependen del número de unidades que se repiten.[38] En la actualidad, casi el 90% de las resinas epóxicas son a base de BADGE. Las moléculas de bajo peso molecular son líquidas y las de alto peso molecular pueden ser líquidos viscosos o sólidas. El BADGE puede reaccionar con diversos monómeros, especialmente que contengan diaminas primarias, como se observa en el mecanismo de reacción de la Figura 6.[39]

Las resinas epóxicas se entrecruzan con una gran variedad de agentes de curado o catalizadores. Sus propiedades finales dependen de la combinación específica del tipo de resina epóxica y el agente de curado utilizado. La determinación del peso molecular es importante para establecer la cantidad correcta del catalizador o agente de curado, para obtener materiales con buenas propiedades físicas y mecánicas.

### 2.3.3 Agentes de curado: tipos y clasificación.

Los agentes de curado promueven y controlan las reacciones de entrecruzamiento de la resina epóxica, los cambios físicos y químicos que ocurren en el proceso de curado son



irreversibles. Tanto la cinética de curado y la  $T_g$  de las resinas epóxicas dependen del agente de curado. Los agentes de curado se clasificaban en: catalizadores y endurecedores.[40] Generalmente, los catalizadores son aminas terciarias o ácidos de Lewis y reaccionan con la resina epóxica a través de un mecanismo de polimerización iónico que produce estructuras de poliéter y son utilizados en bajas concentraciones (<1% del peso del resina). En ocasiones, son usados en formulaciones junto con un endurecedor y resina epoxi para obtener propiedades específicas. Los endurecedores más comunes son aminas aromáticas, alifáticas y anhídridos carboxílicos. Este tipo de compuestos reaccionan directamente con los grupos epoxi de la resina, influyendo en la estructura final de la resina curada. Las relaciones de resina:endurecedor recomendadas son generalmente de 3:1 a 10:1 en peso.

Actualmente los agentes de curado son clasificados por su composición química en: aminas, alcalinos, anhídridos y catalíticos.[32]

Los **agentes de curado tipo amina** son los más comunes y se clasifican en tres categorías principales: alifáticas, aromáticas y cicloalifáticas. Las aminas reaccionan con los anillos epoxi de la resina mediante adición nucleofílica. En la Figura 7 se observa el mecanismo de curado.

Los **agentes de curado alcalinos** pueden dividirse en: imidazoles y aminas terciarias. Los imidazoles se utilizan principalmente como catalizadores en las reacciones de resinas epóxicas con otros agentes de curado. Las aminas terciarias son utilizadas como catalizadores para otros agentes de curado. Normalmente, se utilizan junto con aminas, poliamidas, amidoaminas, mercaptanos, polisulfuros y anhídridos. Una ventaja de utilizar este tipo de agentes de curado, es la obtención de materiales con larga vida útil a temperatura ambiente.[41]





exotérmica, puede inducirse a temperatura ambiente, media y elevada o puede iniciarse en presencia de catalizadores apropiados mediante luz UV.[42]

El *curado a temperatura ambiente* generalmente se lleva a cabo utilizando agentes de curado del tipo poliaminas alifáticas, poliaminas alicíclicas, poliaminas de bajo peso molecular y aminas aromáticas modificadas. El curado a temperatura ambiente proporciona baja  $T_g$ , mayor flexibilidad, mejor resistencia al impacto, buena resistencia eléctrica y al choque térmico.

En el *curado a temperaturas elevadas* se utilizan como agentes de curado las poliaminas aromáticas, anhídridos de ácido, dicindiamina e hidrazidas. Este procedimiento se divide en dos etapas: pre-curado a baja temperatura y el post-curado a alta temperatura. Las resinas epóxicas curadas a temperaturas elevadas adquieren mayor  $T_g$ , mejor resistencia química, térmica y a la tracción.

Las resinas epóxicas pueden someterse a un proceso de *fotopolimerización o fotocuración*, utilizando rayos infrarrojos, irradiación de haz de electrones o con luz UV, en presencia de un fotoiniciador.[32] Este proceso reduce el tiempo de curado de horas a minutos, y en comparación con otros procesos de curado, no se generan subproductos volátiles. Además, el proceso de curado es homogéneo, controlado y económico, ya que sólo se utiliza una fracción de energía requerida para polimerizar todo el sistema epóxico.

Las fotopolimerizaciones son reacciones químicas de polimerización en las cuales los centros activos (radicales o iones) son producidos por una reacción fotoquímica. Se utilizan sistemas que consisten de un prepolímero, monómero o diluyente reactivo y un fotoiniciador. Se usan fotoiniciadores que generen especies cargadas iónicamente como vinil éteres o compuestos heterocíclicos. Los fotoiniciadores que generan radicales libres se utilizan para polimerizar monómeros epóxicos, vinílicos o acrílicos. Un ejemplo de fotopolimerización radicalica es la reacción tiol-ene, que se produce con irradiación UV.[43] Una vez que se generan los radicales iniciales, la fotopolimerización se da de la misma forma que una polimerización clásica, con los pasos de propagación y terminación.



En base a lo anterior, se puede decir que las resinas epóxicas curadas se caracterizan por ser materiales rígidos y frágiles debido al alto grado de entrecruzamiento. No obstante, estas propiedades mecánicas pueden ser modificadas introduciendo segmentos flexibles (ej. politioéteres) a través de la fotopolimerización tiol-ene.[44][45]

### 2.3.4.1 Fotopolimerización tiol-ene.

Las fotopolimerización tiol-ene consiste en la reacción estequiométrica de olefinas multifuncionales (alquenos) y tioles multifuncionales (mercaptanos), En 1905, Posner[44] fue el primero en describir esta reacción, también reportó trabajos de acoplamiento de tioles con diferentes tipos de compuestos mono y bi-insaturados, alifáticos, aromáticos, terpenos e hidroaromáticos.

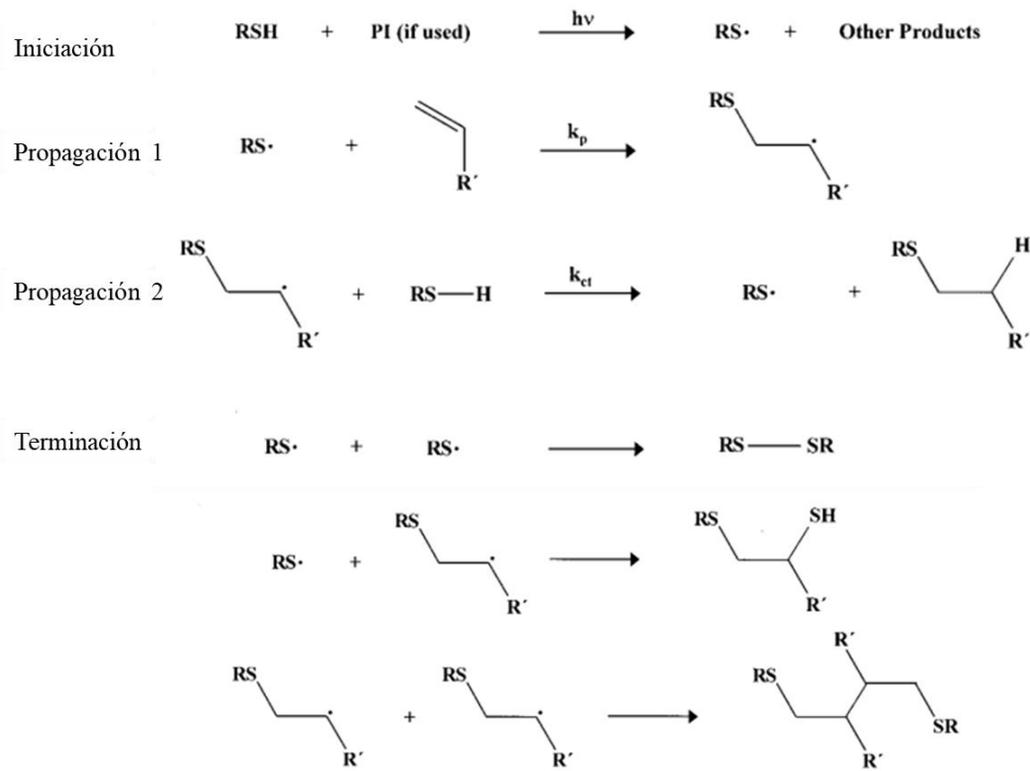
Una característica de este tipo de reacción, es que el enlace S-H es relativamente débil y da lugar a reacciones casi cuantitativas, extremadamente rápidas y consideradas como reacciones químicas tipo 'click'. Se obtiene un grado de reticulación único con el cual las propiedades mecánicas mejoran. Las reacciones tiol-ene se llevan a cabo en condiciones suaves, a temperatura ambiente, no requiere disolvente, son ópticamente transparentes, proporcionan un alto rendimiento y generan subproductos inofensivos.[46]

Con este tipo de polimerización se pueden obtener polímeros protectores, vidrios altamente uniformes, elastómeros, adhesivos e incluso resinas dentales restauradoras. También permite obtener materiales para aplicaciones biomédicas, preparar dendrímeros, sintetizar copolímeros en bloque con funcionalidades específicas, curar adhesivos para aplicación en metales, preparar hidrogeles con morfología controlada, funcionalizar superficies celulares, así como preparar inhibidores enzimáticos *in-situ* .[47]

La polimerización tiol-ene transcurre al igual que lo hace una polimerización por radicales libres: iniciación, propagación y terminación, más un paso de transferencia de cadena; casi siempre fotoquímicamente inducidas. En la primera etapa (iniciación), bajo irradiación y en presencia de un fotoiniciador, un grupo tiol es descompuesto en radicales tiil ( $R-S^*$ ), posteriormente (propagación 1) ocurre una adición directa del radical tiil en el doble enlace



para crear un radical secundario centrado en el carbono que genera un nuevo radical tiol, generando una reacción de crecimiento en cadena (propagación 2). Finalmente la terminación se da con la unión entre radicales. Este mecanismo se observa en la Figura 8.[43]



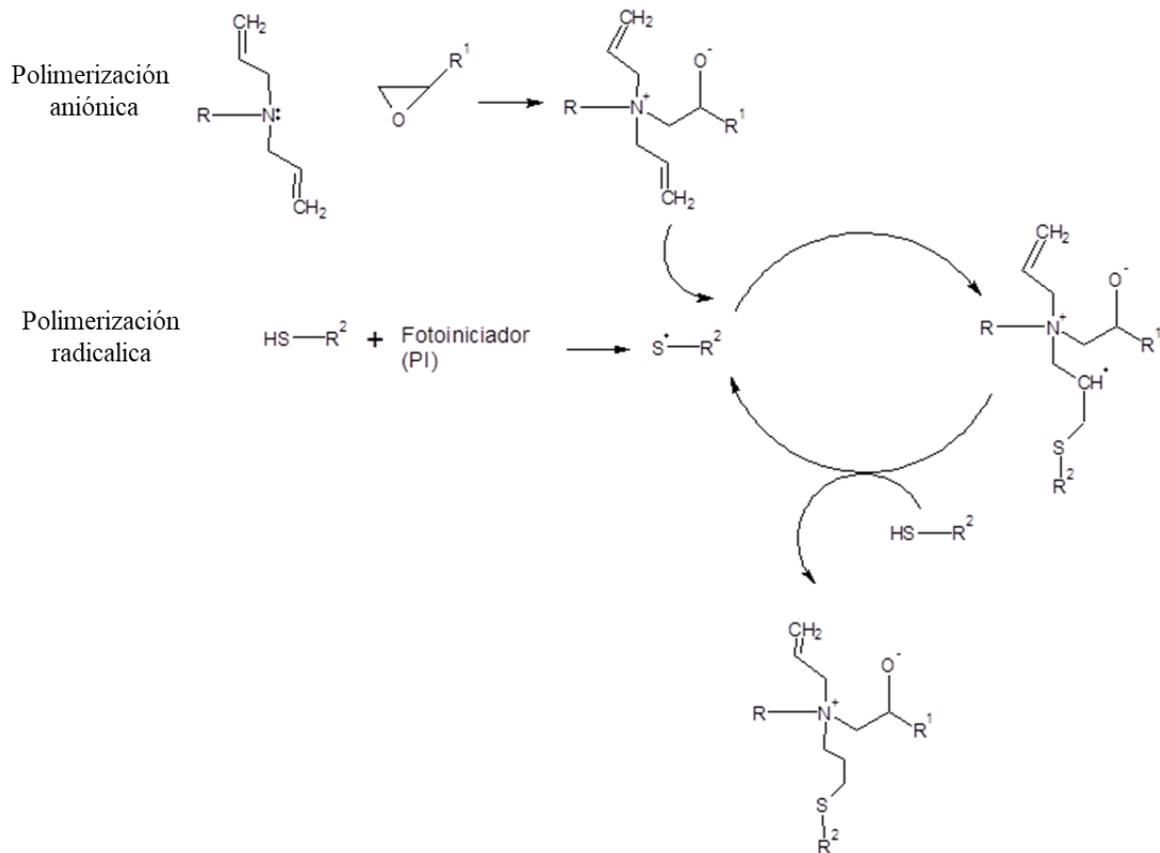
*Figura 8. Mecanismo de fotopolimerización tiol-ene.*

### 2.3.5 Mecanismo de polimerización de las resinas epóxicas.

El proceso de fotocurado de las resinas epóxicas en conjunto con la fotopolimerización tiol-ene procede a través de dos mecanismos de polimerización: aniónica y radicalica.[45] Se produce una estructura altamente entrecruzada, la cual comienza a formarse por la reacción aniónica entre el grupo oxirano y amina alílica. Una vez que se han consumido los grupos epóxidos, comienza la polimerización radicalica entre el grupo tiol y los dobles enlaces terminales de la amina, por tal motivo se debe asegurar una alta



concentración de la amina en la formulación para garantizar la aparición de los politioéteres. La Figura 9 muestra el mecanismo de reacción antes descrito.



**Figura 9.** Mecanismo de reacción para la fotopolimerización entre los sistemas epoxi-amina y tiol-ene-amina.

Durante la fotopolimerización de sistemas tiol-ene en las resinas epóxicas (fase rígida) son introducidos los segmentos flexibles (politioéteres) que son la parte suave o flexible de los SMPs. Al respecto Berlanga y colaboradores[45] reportaron el desarrollo de nuevos materiales con memoria de forma en un estudio del efecto de la concentración de diferentes agentes de curado para evaluar la capacidad de los polímeros epóxicos para regresar a su forma original después de ser deformados. Lo anterior se llevó a cabo con un nuevo agente de curado del tipo amina alílica.[48]



A pesar de sus múltiples características y la gran variedad de formas posibles que adoptan los SMPs basados en resinas epóxicas, una desventaja importante de estos materiales es su poca rigidez y su baja resistencia a la tracción. Otras limitaciones de los SMPs son su baja conductividad térmica, inercia a la electricidad y a estímulos electromagnéticos, lo que propician una capacidad de respuesta lenta y un tiempo de recuperación de forma bajo. Por lo tanto, sus aplicaciones potenciales se encuentran limitadas cuando se requiere un alto rendimiento o buenas propiedades mecánicas. Para superar estas dificultades, se ha diseñado una nueva generación de nanocompuestos con memoria de forma (SMC, por sus siglas en inglés). En general, se producen mediante la incorporación de uno o más cargas o rellenos nanométricos (nanofillers) que pueden ser orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, nanotubos, nanoesferas, nanorodillos, nanosílice, grafeno, óxido de grafeno (GO), etc. Las ventajas de los nanorefuerzos son su alta superficie específica, alta rigidez y buenas propiedades inherentes (conductividad eléctrica, hidrofiliidad, etc.); por lo tanto, los SMC se pueden caracterizar por mejoras en sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Los SMC son aplicados en dispositivos médicos inteligentes, textiles, prendas de vestir inteligentes, dispositivos electrónicos flexibles, estructuras autodespegables y autoplegables, en naves espaciales, aplicaciones aeroespaciales, etc.[49]

Entre las nanorefuerzos podemos destacar especialmente al óxido de grafeno (GO), que ha despertado gran interés entre los investigadores por las buenas propiedades mecánicas que presenta cuando es funcionalizado. Hay trabajos en los cuales se funcionalizó químicamente GO con hexametildiamina que aumento 33% la dureza de los nanocompuestos epóxicos[31]. También se reportó la modificación de GO con isocianato alifático favoreciendo las propiedades mecánicas de los SMPs.[50]

### **2.4 Óxido de grafeno en SMPs.**

Para obtener SMPs con alto rendimiento en propiedades, como el SME, propiedades mecánicas (contracción térmica, estrés y modulo), tensión superficial y sensibilidad a múltiples estímulos; los sistemas compuestos generalmente son considerados la mejor alternativa en el desarrollo de SMPs.[51] Las propiedades finales de los SMPs dependen en gran medida de las características de las nanopartículas, la relación de porcentaje y la buena



dispersión en la matriz polimérica. Diversos trabajos han reportado excelentes resultados en las propiedades mecánicas y de memoria de forma finales al utilizar GO como refuerzo en SMPs. Tan y col.[52] fabricaron SMPs de poliuretano reforzados con GO, estos materiales mostraron buenas propiedades mecánicas y mayor humectabilidad. Haibao et al.[53] mejoraron la propiedad de recuperación de memoria de forma en SMPs de poliamida reforzado con GO. El grupo de investigación de Magdalena Urban[54] reforzó SMPs de poliuretano con GO modificado y óxidos de hierro ferromagnéticos, obteniendo SMPs con un incremento del 58% en el módulo, con propiedades magnéticas y mejores propiedades físico-mecánicas.

En comparación con los nanotubos de carbono y el grafeno prístino, el GO contiene abundantes grupos que contienen oxígeno que debilitan las fuerzas de Van der Waals entre las hojas de GO y facilitan la dispersión de GO en matrices poliméricas y disolventes, además, el GO es fácil de obtener a gran escala mediante la previa oxidación y exfoliación química del grafito natural.[52]

### 2.4.1 Grafito.

El grafito es una de las formas alotrópicas en las que se puede presentar el carbono, además del diamante y los fulerenos. La principal diferencia entre el diamante y el grafito es el enlace de carbono con hibridación  $sp^3$  (tetraédrica) para el diamante y  $sp^2$  (trigonal) para el grafito.[55] Como resultado de esta hibridación, el diamante tiene una estructura cristalina tridimensional con una red de enlaces covalentes, mientras que el grafito consiste en capas apiladas de carbón, con enlaces covalentes y están unidas mediante orbitales deslocalizados  $\pi$ . El grafito es anisotrópico, cuenta con buenas propiedades térmicas y eléctricas dentro de sus capas (debido a la unión en el plano metálico), por lo tanto, es utilizado en la fabricación de electrodos electroquímicos. Como resultado de la anisotropía, las capas de carbono pueden deslizarse fácilmente, lo que hace que el grafito sea buen lubricante y un material adecuado para la fabricación de lápices.

Cuando el grafito es oxidado mediante soluciones de permanganato de potasio y ácido sulfúrico, mejor conocido como método de Hummers, se obtiene GO y óxido de grafito. El



GO es químicamente similar al óxido de grafito, pero estructuralmente se diferencia por el arreglo de sus capas, el GO comprende monocapas completamente exfoliadas o pilas de pocas capas.[56] El proceso de síntesis es similar, sin embargo, para obtener GO el material se somete a un proceso de ultrasonido, cuando se adiciona esta última etapa se obtienen láminas de GO 2D con espesores extremadamente bajos ( $<1$  nm). Debido a la relación de área superficial, pequeñas cantidades de GO son suficientes para mejorar propiedades mecánicas de los SMPs.

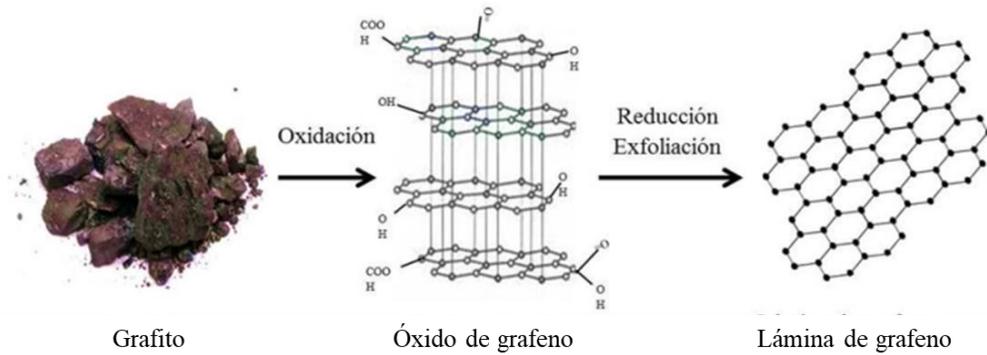
### **2.4.2 Lámina de óxido de grafeno (GO).**

La lámina de GO es un material único que puede definirse como una sola capa monomolecular de grafito con diversos grupos funcionales que contienen oxígeno, como grupos epóxidos, carbonilos, carboxilos e hidroxilos.[57] Generalmente se prepara utilizando rutas de exfoliación química, sin embargo, un inconveniente de estas rutas es el uso de agentes de oxidación fuertes.

El interés científico y tecnológico de las láminas de GO aumentó drásticamente después de que Geim y Novoselov[58] descubrieran al grafeno, una sola capa de grafito fue aislada y estudiada por primera vez. Inicialmente se esperaba que el GO pudiera ser precursor sintético del grafeno, sin embargo, el GO reducido es semejante al grafeno, pero contiene oxígeno residual y heteroátomos, así como defectos estructurales.[59]

El método más utilizado para obtener láminas GO y grafeno es mediante el proceso de exfoliación del grafito, el cual fue preparado por primera vez en el siglo XIX. Se ha producido principalmente por los métodos Brodie, taudenmaier y Hummers, desarrollados en este siglo. Estos tres métodos implican la oxidación del grafito en presencia de ácidos fuertes y oxidantes. El nivel o grado de oxidación puede variar dependiendo el método, las condiciones de reacción y del grafito. Sin embargo, el método más utilizado es el método Hummers.[58]

En la Figura 10 se observan los procesos de oxidación, reducción y exfoliación del grafito hasta convertirse en una capa de grafeno libre de oxígeno.



**Figura 10.** Obtención de una lámina de grafeno a partir de grafito.

Las láminas de GO cuentan con propiedades que las hacen aptas para diversos usos y aplicaciones, por ejemplo, como contiene grupos funcionales con oxígeno es fácil dispersarlo en agua, disolventes orgánicos y matrices.[57] Es una propiedad muy importante, ya que al mezclarlo con cerámicos o polímeros se facilita la dispersión incrementando las propiedades mecánicas y eléctricas de estos materiales. Actúa como aislante eléctrico debido a la hibridación  $sp^3$  presente en sus enlaces, las propiedades electrónicas dependen principalmente del nivel de oxidación y la composición química, se puede modificar mediante la eliminación o adición de ciertos grupos de oxígeno para ajustar la proporción de carbono  $sp^2$  y  $sp^3$ . Los grupos funcionales polares le aportan polaridad, por lo tanto, se considera un material hidrofílico. Los campos de aplicación del GO se centran principalmente en sensores y fármacos. Gracias a los grupos funcionales presentes en su estructura, el GO puede reaccionar con muchos grupos químicos y puede modificarse fácilmente para crear nuevas funcionalidades.[60]

### 2.4.3 Aplicaciones y limitaciones.

Debido a las propiedades específicas del GO, se ha utilizado en materiales nanocompuestos, como refuerzo de polímeros y SMPs, en almacenamiento de energía, aplicaciones biomédicas, en catálisis y como surfactante.[57] Se han fabricado dispositivos electrónicos y transistores utilizando GO para al menos uno de sus componentes, biosensores que identifican moléculas específicas. Liu et al.[61] estudiaron el sensor electroquímico de



la glucosa utilizando GO modificado. También se ha reportado la fabricación de ultra capacitores utilizando metales y GO.[61]

Los nanocompuestos a base de GO son candidatos viables para una variedad de aplicaciones industriales, especialmente para componentes de aeronaves, electrónicos, supercondensadores, transistores, etc. Sin embargo, aunque los compuestos poliméricos con GO tienen aplicaciones prometedoras, la aglomeración de las láminas debido a las fuerzas de Van der Waals y a la baja compatibilidad con la mayoría de las matrices poliméricas, han sido obstáculos fundamentales que restringen su potencial como agente reforzante. La modificación de la superficie del grafeno mediante la adición de grupos funcionales es una forma efectiva de reducir la tendencia a aglomerarse. Además, la funcionalización aumenta la compatibilidad del GO con polímeros específicos mejorando su efecto como refuerzo.[31]

#### **2.4.4 Modificación química de óxido de grafeno.**

Los grupos polares presentes en la estructura del GO sirven como sitios para su modificación química y funcionalización, a su vez pueden emplearse para inmovilizar algunas especies electroactivas a través de enlaces covalentes y no covalentes para el diseño de sistemas electroquímicos sensibles.[62] Por lo tanto, la modificación química del GO, que puede ser química, térmica o electroquímica, permite ajustar sus propiedades fisicoquímicas.[63] Por ejemplo, al ajustar adecuadamente los parámetros de oxidación y reducción se controla el orden/desorden estructural, así el GO puede convertirse en un material conductor, semiconductor o semimetálico.

En la literatura se reporta la modificación de GO y de materiales de carbono específicamente para incrementar las propiedades mecánicas de resinas epóxicas y de SMPs. Por ejemplo, Chatterjee y colaboradores,[64] observaron que la resistencia a la fractura de la resina epóxica aumentaba hasta un 66% después de la adición de 0.1% en peso de nanoplaquetas de grafeno cuando fue modificado con dodecilamina. Otros investigadores observaron un aumento del 72% en el módulo de Young y del 143% en dureza, cuando se utilizó con 0.5% en peso de GO modificado con grupos amino mediante tetraetilenpentamina. Wan y col.[51] prepararon compuestos epóxicos utilizando como relleno GO funcionalizando con bisfenol-



A y observaron que la modificación de la superficie de GO con BADGE mejoraba la compatibilidad y la dispersión de las láminas de GO en la matriz epoxi, lo que resultaba en propiedades mecánicas mejoradas de los materiales compuestos.

En un estudio reciente[31] se reportó el uso de rellenos a base de GO funcionalizado con hexametildiamina aplicándolo en una resina epóxica, mejorando con ello las propiedades mecánicas de estos nanocompuestos debido a los grupos amino introducidos en las láminas de grafeno. Se determinó que cuando los grupos amino se unen a las láminas de grafeno pueden incrementar el proceso de reticulación entre el grafeno y la matriz polimérica. Además, el grupo amino puede disminuir la aglomeración de grafeno, lo que resulta en una mejor dispersión y distribución de las hojas de GO.

En la presente investigación se modificará el óxido de grafeno con grupos isocianato para reforzar SMPs sintetizados a base de la resina epóxica diglicidil éter de bisfenol A (BADGE), los cuales se espera tengan mejores propiedades mecánicas respecto a los SMPs no reforzados, sin afectar la propiedad de memoria de forma.

### **2.5 SMPs de diglicidil éter de bisfenol A (BADGE) y óxido de grafeno modificado (GOM) con isocianato.**

Los SMPs reforzados con GO presentan buena interacción entre la resina epóxica y la nanopartícula, como son las fuerzas de Van der Waals, interacciones electrostáticas y puentes de hidrogeno. Sin embargo, los SMPs reforzados con óxido de grafeno modificado (GOM) presentan una interacción más fuerte entre ambas fases, como es la unión química o covalente entre GOM y las moléculas de la resina epóxica.[31][65]

Por lo tanto, los SMPs reforzados con GOM presentan mejores propiedades en comparación de los SMPs reforzados con GO sin modificar, ya que la unión química mejora la dispersión de la nanopartícula y favorece su adhesión interfacial con las moléculas de la resina y aumenta su compatibilidad química, todo esto mejora las propiedades del polímero y maximiza la transferencia de propiedades del GO a la resina.[66][67]



El uso de la resina BADGE para fabricar SMPs es de gran interés debido a las buenas propiedades físico-mecánicas que se obtienen, estas propiedades se asocian a la resistencia química y mecánicas de la resina, al grado de reticulación en el proceso de curado y a la relación resina y agente de curado. La razón principal para utilizar GOM como refuerzo es la dificultad para generar buena compatibilidad o interacción química entre los elementos que componen a los SMPs y así obtener mayor dispersión de GOM en la resina epóxica.[68][53][69]

En lo que respecta a la modificación de GO con grupos isocianato, ya se han reportado varios trabajos de distintos grupos de investigación donde se destaca la modificación química y superficial del GO. Ramezanzadeh y col.[50] sintetizaron GO funcionalizado con poliisocianato en diversos tiempos de reacción y demostraron que el polímero se injertó en la superficie de GO a través de enlaces covalentes entre los grupos hidroxilo y carboxilo del GO y los grupos isocianato del polímero. Wang y col.[70] investigaron los efectos de la funcionalización covalente del grafeno con organosilano y demostraron que el injerto de silano podría prevenir la agregación de las nanolaminillas de grafeno. Además, se modificaron de manera eficiente las propiedades mecánicas del recubrimiento epóxico. Por otra parte, el grupo de investigación de Luoqui Lei[66] obtuvieron SMPs con excelente resistencia a la tracción, a la flexión y al impacto, así como conductividad térmica, cuando contenían 0.8% en peso de GO. Se encontró una relación directa entre las propiedades y la buena dispersión de nanomateriales de carbono en la matriz epóxica de bisfenol A, Para lograr lo anterior, introdujeron imidazol en GO mediante enlaces covalentes de diisocianato de isoforona *in-situ*.

Tomando en cuenta estos antecedentes y la reciente aportación del grupo de investigación de Berlanga y col.[45][47], se propone la preparación de nanocompuestos epóxicos con memoria de forma, reforzados con GO funcionalizado. Estos nuevos SMPs tendrán mejores propiedades mecánicas que los preparados sin la adición del GO.



### **III.- JUSTIFICACIÓN**

La alta densidad de entrecruzamiento de las resinas epóxicas ocasiona que sean frágiles y poco resistentes a la propagación de fracturas; esto puede llevar a fallas catastróficas en dispositivos o actuadores con memoria de forma. La adición de grupos flexibles y el reforzamiento con GO permitirá obtener materiales con propiedades mecánicas mejoradas y con buena respuesta de memoria de forma. Así, nanocompuestos a base de GO son candidatos viables para una gran variedad de aplicaciones industriales, como ya se ha demostrado en otros trabajos donde se ha usado el GO.[71]

En el presente proyecto de tesis se pretende modificar el GO con grupos funcionales acrílicos que aumenten su compatibilidad con las resinas epóxicas y eviten su aglomeración. Con lo anterior, se espera incrementar el grado de dispersión y mejorar las propiedades mecánicas y de memoria de forma de los nanocompuestos.



#### **IV.- HIPÓTESIS**

La modificación del GO con grupos acrílicos permitirá una mejor dispersión con la matriz epóxica mejorando sus propiedades mecánicas sin demeritar su capacidad de memoria de forma.



## **V.- OBJETIVOS**

### **5.1 Objetivo general**

Estudiar el efecto del GO modificado con grupos acrílicos sobre las propiedades físico-mecánicas y de memoria de forma de nanocompuestos obtenidos a base de la resina epóxica diglicidil éter de bisfenol A (BADGE).

### **5.2 Objetivos específicos**

- 1.- Sintetizar y caracterizar un agente modificador a base de un compuesto isocianato monoacrilado de la isoforona y metacrilato de metilo.
- 2.- Modificar el GO con el agente modificador IPI-MA.
- 3.- Preparar un agente de curado tipo diamina alílica (D-Ala4) que contenga en su estructura cuatro dobles enlaces para reacciones tiol-ene.
- 4.- Preparar los compuestos epóxicos con memoria de forma: con GO (SMPs GO) y con GOM (SMPs GOM), utilizando concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5 wt%.
- 5.- Evaluar las propiedades físico-mecánicas y de memoria de forma de los nuevos compuestos epóxicos formulados y reforzados con GO y con GO modificado.



## VI.- METODOLOGÍA

### 6.1 Materiales.

Se utilizó óxido de grafeno (GO) en polvo, sintetizado en el laboratorio 3 del edificio de Síntesis de Polímeros del CIQA.[72] Los reactivos que se utilizaron fueron los siguientes: 4,4-metilen-bis-(ciclohexilamina), bromuro de alilo, bromuro de tetrabutilamonio ( $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ), diisocianato de isoforona (IPDI), metacrilato de 2-hidroxiethyl (HEMA) y dilaurato de dibutil estaño, todos de la marca Sigma Aldrich con pureza 99%. Los solventes que se emplearon fueron dimetilformamida (DMF) anhidra, acetona, cloruro de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), hexano y éter etílico. También se utilizaron yoduro de potasio (KI), cloruro de sodio (NaCl), hidróxido de potasio (KOH), sulfato de sodio anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), trimetilolpropano tris-3-mercaptopropionato (TMP), 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA), hidróxido de sodio (NaOH), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), argón y la resina epóxica diglicidil éter de bisfenol A (BADGE) de la marca Sigma Aldrich.

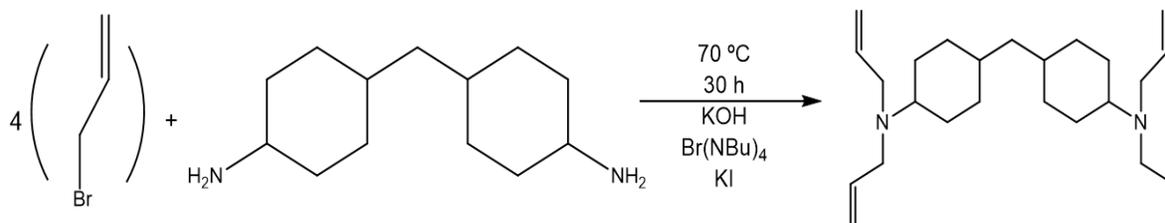
### 6.2 Metodología experimental.

#### 6.2.1 Síntesis.

##### 6.2.1.1 Preparación del agente de curado tipo diamina alílica D-Ala4.

El agente de curado tipo diamina alílica (D-Ala4) actuó como promovedor de curado para la resina epóxica, se obtuvo a partir de la reacción química entre el bromuro de alilo y la 4,4-metilen-bis-(ciclohexilamina), utilizando una relación 4:1 mol/mol, tal como se muestra en el esquema de la Figura 11.

Para sintetizar el agente de curado D-Ala4 se preparó una solución saturada de KOH, para después colocar 84 ml de esta solución en un matraz de tres bocas de 250 ml con sistema de reflujo de agua. Posteriormente, se adicionaron 15 g (0.0713 mol) de 4,4-metilen-bis-(ciclohexilamina) y, con ayuda de una barra magnética, se agitó el sistema. Después, la reacción se enfrió con un baño de hielo y se agregaron 39 g (0.2852 mol) de bromuro de alilo, gota a gota, durante aproximadamente 4 h.

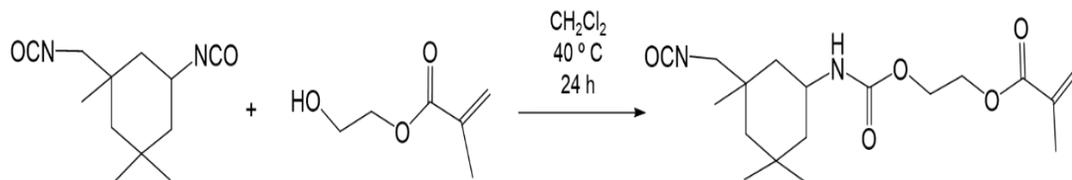


**Figura 11.** Síntesis de agente de curado *D-Ala4*.

Una vez que finalizó la adición del bromuro de alilo, el baño de hielo se retiró y la reacción se mantuvo a temperatura ambiente para poder adicionar 0.24 g de  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  y 0.24 g de  $\text{KI}$ . Una vez adicionados ambos reactivos, el sistema de reacción se calentó a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantuvo con agitación constante a esta temperatura durante 30 h. Al finalizar el tiempo de reacción, el agente de curado se caracterizó mediante FT-IR y cromatografía en capa delgada (CCD) para comprobar la generación del compuesto orgánico deseado. Posteriormente, el producto de reacción se extrajo con éter etílico en un embudo de separación y se lavó con una solución saturada  $\text{NaCl}$ , recuperando la fase orgánica (producto) y desechando la fase acuosa residual. Después, la fase orgánica se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtró para separar el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se eliminaron los restos del solvente utilizando un rotavapor. Finalmente, el agente de curado se purificó mediante una columna de vidrio empacada con sílica-gel ( $\text{SiO}_2$ ). A las fracciones recuperadas se les evaporó el disolvente residual y el producto final se caracterizó por FT-IR y  $^1\text{H-RMN}$ .

#### 6.2.1.2 Síntesis del agente modificador isoforona isocianato metacrilato de etilo (IPI-MA).

El agente modificador IPI-MA corresponde a la reacción entre el IPDI y HEMA, para obtener grupos isocianato (NCO) y metacrilato de etilo, en los extremos de la estructura del agente, que también contiene un grupo uretano, tal como se muestra en el esquema de reacción de la Figura 12. La reacción se lleva a cabo bajo las condiciones utilizadas por Gedalias y col.[73]



**Figura 12.** Reacción entre el IPDI y el HEMA para sintetizar el agente IPI-MA.

Para sintetizar el agente modificador IPI-MA se usó un matraz de tres bocas de 100 ml conectado a un sistema de atmósfera de Argón, en el cual se colocaron 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , previamente seco, posteriormente se agregaron 5.3 g (0.0238 mol) de IPDI, 2.14 g (0.0164 mol) de HEMA y 0.2 g de hidroquinona. Con ayuda de una barra magnética la reacción se mantuvo en agitación durante 24 h, a una temperatura constante de 40 °C. Al finalizar el tiempo de reacción, el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se evaporó a temperatura ambiente, obteniéndose como producto un líquido transparente, incoloro y con apariencia viscosa, el cual fue caracterizado mediante FT-IR y  $^1\text{H}$ -RMN.

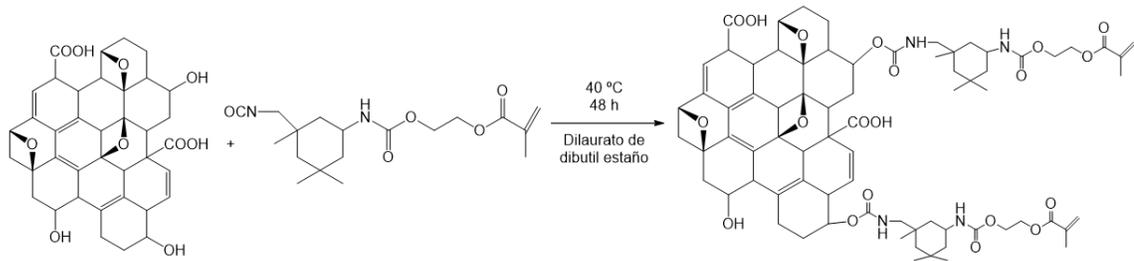
Este agente modificador fue utilizado para modificar la estructura química superficial del GO como se muestra a continuación.

### 6.2.1.3 Modificación del óxido de grafeno con IPI-MA.

La modificación de GO con el agente modificador IPI-MA se llevó a cabo en un matraz de tres bocas de 250 ml, conectado a un sistema con atmosfera de argón y circulación de agua. Se colocaron 4 g de GO previamente sonicado en 100 ml de DMF, 6.6 g del agente modificador IPI-MA (disuelto en 10 ml de DMF) y 5 gotas de catalizador dilaurato de dibutil estaño.[74] La mezcla de reacción se agitó con la ayuda de una barra magnética a temperatura constante de 40 °C durante 48 h. Durante este tiempo, en la reacción se monitoreó el consumo de los grupos NCO mediante el método de prueba D2572-70, ASTM 1976, parte no. 28. Al finalizar la reacción, el GOM fue lavado y centrifugado con tolueno anhidro 3 veces y con metanol anhidro una vez. Al GOM obtenido se le agregaron 5 ml de agua destilada y se sonicó en un baño de ultrasonido durante 15 min.[64][75] La dispersión acuosa de GOM se congeló y se llevó a un liofilizador para eliminar el agua. El GOM fue caracterizado por



espectroscopia de FT-IR y Raman, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). El GO precursor también fue analizado por estas técnicas de caracterización. La Figura 13 muestra una representación de la modificación superficial del GO.



**Figura 13.** Esquema representativo de la funcionalización química del óxido de grafeno.

## 6.2.2 Preparación de SMPs con GO y GOM.

La preparación de los SMPs con GO y con GOM se llevó a cabo en dos etapas: 1) homogenización de la resina BADGE con la carga y 2) elaboración de las formulaciones para preparar los SMPs con sistema tiol-ene para obtener la propiedad de memoria de forma.

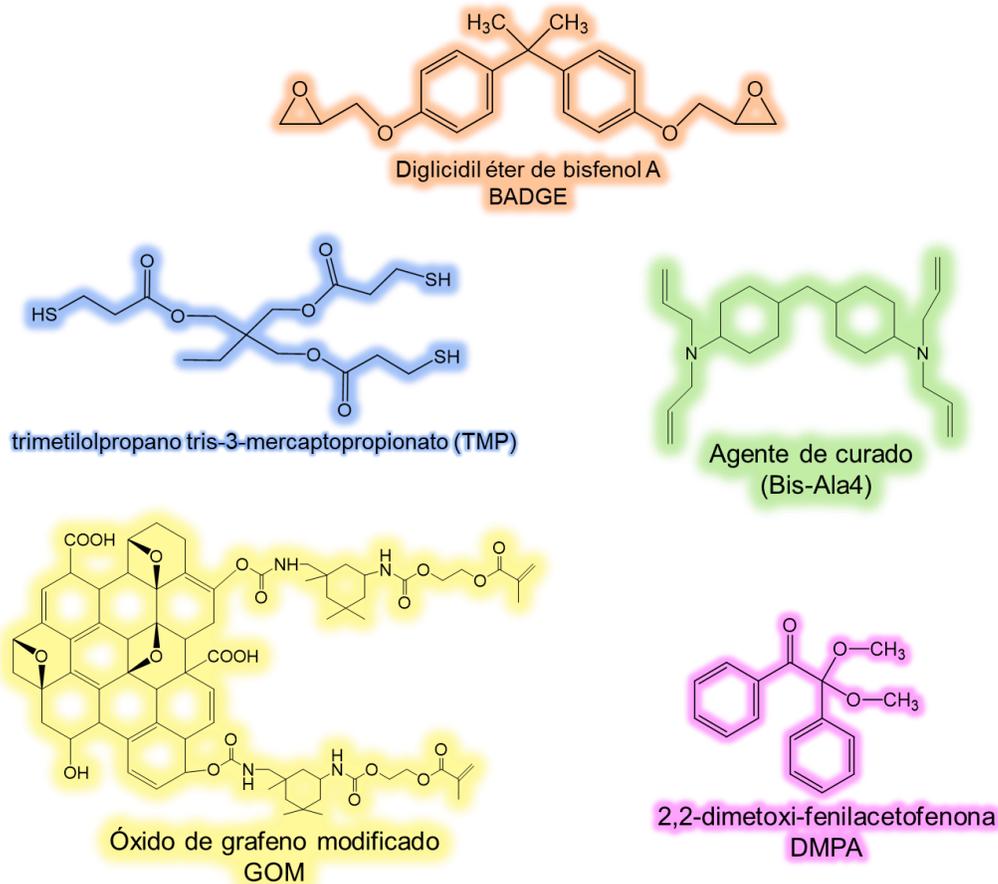
### 6.2.2.1 Homogeneización de GO y GOM con la resina BADGE.

La homogeneización se realizó mediante un proceso *in-situ*. Para los SMPs con 0.1 wt% de GOM se realizó lo siguiente: En un vaso de precipitado se agregaron 30 ml de acetona previamente seca y 0.008 g de GOM, los cuales se dispersaron durante 15 min con una punta de sonicación de la marca QSonica Sonicators. Después, el GOM se agregó a un vaso de precipitado de 50 ml que contenía 8 g de resina BADGE, ambos materiales fueron sonicados durante 1 h. Posteriormente la acetona se evaporó a vacío a 50 ° C. Una vez retirado el solvente, la mezcla se vertió en una placa de teflón y se colocó en un desecador conectado a una bomba de vacío durante 2 horas para desgasificar la resina y así eliminar los volátiles contenidos en la mezcla.



### 6.2.2.2 Elaboración de formulaciones con sistema tiol-ene, agente de curado, resina y GOM.

La elaboración de formulaciones se llevó a cabo utilizando 0.648 g de D-Ala4 como agente de curado, 0.714 de TMP, el cual le aportó a los SMPs los segmentos flexibles, 0.0064 g de fotoiniciador DMPA y 6.4808 g de la resina BADGE homogenizada con GOM con enlaces acrílicos terminales, los componentes se ilustran en la Figura 14. Todos los compuestos se agregaron en base a un estudio realizado en el grupo de trabajo[48]. Tanto el GO y GOM se agregaron a los SMPs en concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5 wt%.



**Figura 14.** Componentes utilizados para la elaboración de SMPs RE/GOM.



Los componentes se mezclaron y se vaciaron en moldes de silicón, con las medidas requeridas para cada una de las propiedades a evaluar: memoria de forma, resistencia a la tensión, resistencia al impacto y análisis dinámico-mecánico. Las mezclas fueron irradiadas con luz UV por 2 h en una cámara de fotocurado de la marca Diniex Selec XT546 UV-Chamber de 230 V y 50 Hz. Posteriormente, se secaron por 4 h en una estufa a 80 °C, después de este tiempo los SMPs se desmoldaron y se evaluaron sus propiedades.

### **6.2.3 Caracterización y evaluación de las propiedades físico-mecánicas y de memoria de forma de los SMPs obtenidos.**

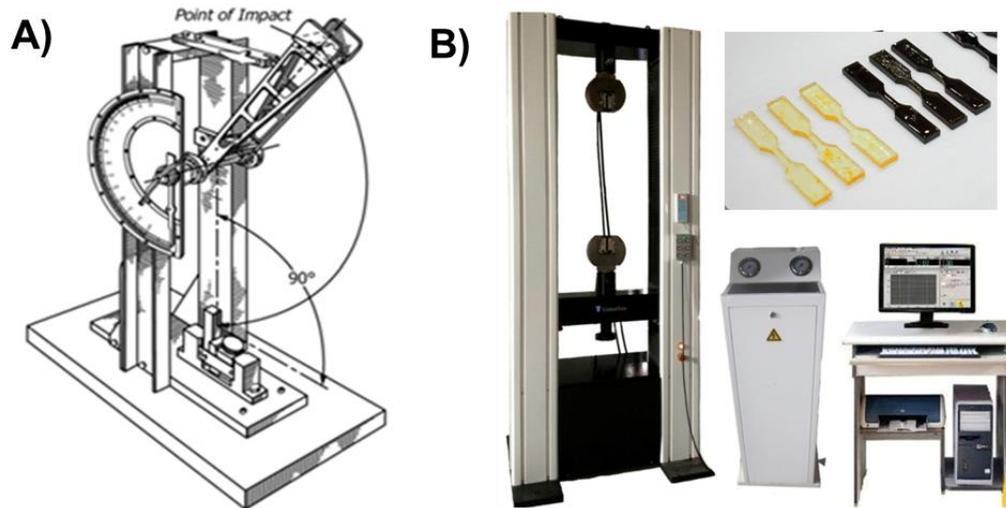
Para evaluar el módulo de almacenamiento ( $E'$ ), de pérdida ( $E''$ ), tan delta ( $Tan \delta$ ) y temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los NCPs, las probetas fueron sometidas a pruebas de análisis mecánico dinámico (DMA); las pruebas realizadas para la medición de las propiedades físico mecánicas se realizaron con base en normas de la Asociación Americana de Ensayo de Materiales (ASTM), las cuales se enuncian a continuación.

#### **6.2.3.1 Resistencia al impacto Izod.**

Esta prueba se realizó en un probador de impacto CEF-01 con base en la norma ASTM D256-10: Métodos de prueba estándar para determinar la resistencia al impacto del péndulo Izod de plásticos. Bajo las condiciones de la norma, las probetas previamente acondicionadas tenían las siguientes medidas:  $6.2 \times 1.3 \times 3.0$  mm. El equipo utilizado se ilustra en la Figura 15 A.

#### **6.2.3.2 Resistencia a la Tensión.**

Esta prueba consistió en evaluar probetas previamente acondicionadas en forma de corbata con base en la norma D-638, las probetas se evaluaron en una máquina universal de ensayo de la marca United. En la Figura 15 B, se observa el equipo United y las probetas en forma de corbata.



**Figura 15.** A) Equipo para medir la resistencia al impacto de viga voladiza (tipo Izod) y B) Equipo United para medir la resistencia a la tensión.

### 6.2.3.3 Análisis mecánico dinámico (DMA).

Para determinar la  $T_g$  de los SMPs y el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) se utilizaron probetas de  $3.5 \times 1.2 \times 0.3$  mm, en modo cantiliver sencillo con una rampa de temperatura de  $5$  °C/min, utilizando un equipo TA Instruments Q800 y frecuencia de 1 Hz. Se evaluaron los SMPs reforzados con GO y GOM, así como SMPs sin refuerzo.

### 6.2.3.4 Memoria de forma: Flexión y torsión.

Para evaluar las propiedades de memoria de forma de los SMPs se realizaron dos pruebas: Flexión y Torsión, a continuación, se explica el procedimiento llevado a cabo en cada una de ellas.

La prueba de flexión se basa en el ángulo de deformación de los SMPs, el parámetro utilizado evalúa la capacidad del material para recuperar su forma original. Las pruebas de flexión consistieron en doblar la probeta en forma de 'U', alrededor de un cilindro de diámetro conocido (2.5 cm). Cuando la probeta se encuentra  $10$  °C por encima de su  $T_g$  se fija una forma conocida para posteriormente regresarla a su forma original, evaluando el porcentaje



de recuperación de forma ( $R_f$ ). Este parámetro indica la capacidad del material para recuperar su forma original y se determina por la siguiente ecuación:

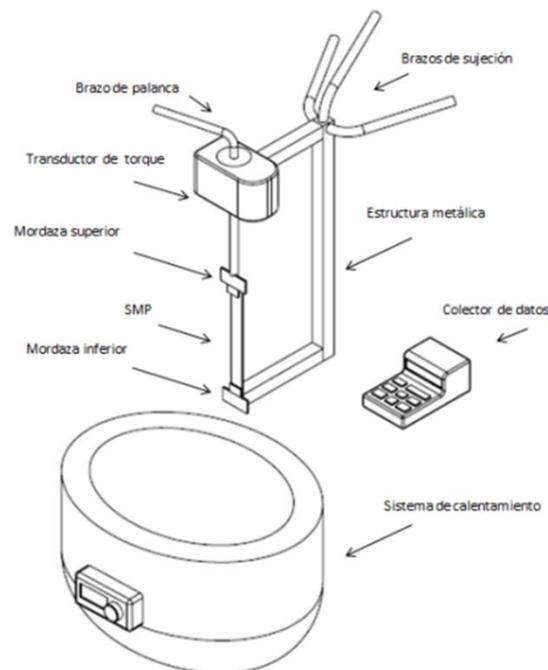
$$R_f = \frac{\theta_i - \theta_N}{\theta_i} \times 100$$

Donde:

$\theta_i$  = ángulo inicial registrado

$\theta_N$  = ángulo no recuperado

La prueba de torsión fue llevada a cabo en un equipo (Figura 16) desarrollado en el CIQA, el cual consta de un transductor de torque con capacidad para registrar hasta 50 lb/in de torque, un colector y medidor de datos y una estructura de acero inoxidable para sostener el transductor, además de un par de mordazas para sujetar firmemente la probeta. Esa prueba se realiza para SMPs sometidos a grandes deformaciones usando esfuerzos moderados, el parámetro que evalúa esta prueba se determina mediante el registro del torque.



**Figura 16.** Equipo adaptado para evaluar memoria de forma: torsión.



### **6.3 Técnicas de caracterización.**

Para caracterizar el agente de curado Bis-Ala4, el agente modificante IPI-MA, el GO y el GOM, se utilizaron varias técnicas de análisis, como se muestra a continuación. En cada una de ellas se especifica su principal funcionamiento y para los materiales que fueron utilizadas. El GO y el GOM fueron analizados usando las mismas técnicas para poder elucidar las diferencias entre ellos y contribuir al estudio del efecto del agente modificante IPI-MA sobre la superficie química del GO.

#### **6.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).**

Esta técnica se basa en la absorción de radiación IR a través de vibraciones moleculares entre los enlaces de los átomos de grupos funcionales que componen al material y que ocurren a diferente frecuencia. Esta caracterización se realizó con un espectrómetro de infrarrojo marca Thermo Nicolet Magna IR bajo las siguientes condiciones: 100 escaneos por minuto y resolución de  $32\text{ cm}^{-1}$ , estas condiciones se utilizaron para analizar el agente de curado Bis-Ala4 y el agente modificante IPI-MA. Para analizar la funcionalización de la superficie del GO y GOM se fabricaron pastillas con bromuro de potasio (KBr) seco.

#### **6.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN).**

Es una técnica basada en el estudio del comportamiento de núcleos atómicos que poseen spin nuclear distinto a cero en presencia de un campo magnético externo, el campo magnético produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía del spin nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos como consecuencia de la absorción de una radiación electromagnética adecuada. Se utilizó un espectrómetro de resonancia de la marca Bruker de 400 MHz. El agente modificador (IPI-MA) y el agente de curado (Bis-Ala4) se disolvieron en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) y fueron evaluados a  $24\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **6.3.3 Espectroscopía Raman.**

Esta técnica se basa en el análisis de la luz dispersada inelástica por un material al incidir sobre el un haz de luz monocromático. La dispersión de la luz permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares, a cada uno de estos movimientos corresponde un valor



determinado de la energía molecular. Por medio de esta técnica se analizaron el GO y el GOM, se utilizó un equipo Micro-Raman de la marca Horiba XplRA, acoplado a un microscopio óptico que permite enfocar el área de análisis, en un intervalo de frecuencias 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con un láser de 532 nm.

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

Esta técnica permite la identificación de estructuras cristalinas, con lo que se obtiene información sobre distancias y ángulos de enlace, la forma y simetría en la que se empaquetan las celas unitarias para formar cristales. Con esta técnica se estudiaron el GO y el GOM previamente secos. Las condiciones fueron: Rango de análisis en  $2\theta$  de 3 a 30 °, radiación de cobre de 1.541 Å y velocidad de barrido de 0.03 °/min.

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

Esta técnica consiste en atravesar una muestra delgada con un haz de electrones, cuando estos colisionan con la muestra son dispersados, conducidos y modulados por lentes para formar una imagen final. Las muestras de GO y GOM fueron previamente sonicadas y colocadas en rejillas de carbón, se analizaron a 500, 2000 y 10000 X, se evaluaron en un equipo de la marca TITAN con 800-300 KV. Así mismo, se realizó un análisis elemental EDAX® para complementar la caracterización química y determinar el porcentaje de elementos químicos presentes antes y después de la funcionalización.

### **6.3.6 Espectroscopía foto-electrónica por rayos X (XPS).**

Esta técnica de caracterización implica la medición de los espectros de los fotoelectrones inducidos por fotones de rayos X, permitiendo el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno. Las muestras de GO y GOM se analizaron en polvo previamente secas, en un espectrómetro de PHI Versa Probe II, utilizando radiación monocromática de  $\text{Al}_{K\alpha}$  con energía de 1486.6 eV.



## VII.- PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 7.1 Síntesis y caracterización química del agente de curado D-Ala4.

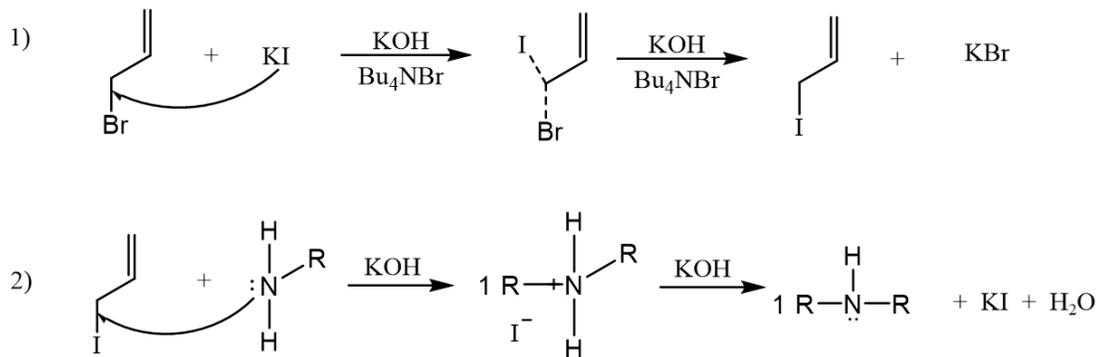
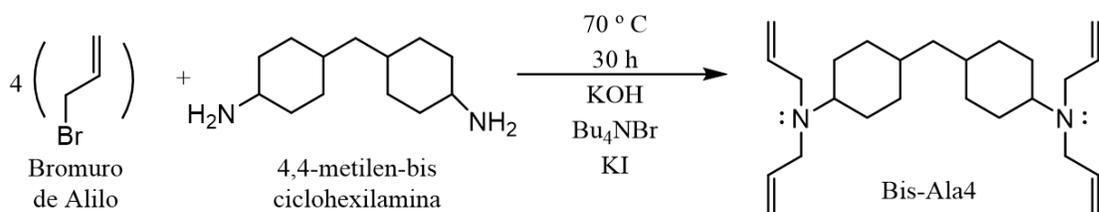
El compuesto D-Ala4 se sintetizó para utilizarse como agente de curado de los SMPs, la metodología fue descrita en la sección 6.2.1.1. La reacción se lleva a cabo mediante desplazamiento nucleofílico del tipo SN2. La primera etapa consiste en una reacción de intercambio de halógenos[76] entre el KI y el bromuro de alilo, obteniéndose como subproducto KBr, el cual es soluble en agua. Este intercambio favorece el mecanismo de reacción con el par de electrones de la amina del 4,4-metilen-bis-ciclohexilamina. El intercambio de halógenos está determinado por la solubilidad y el carácter nucleofílico del anión (Yodo), que por ser menos electronegativo y más grande tiende a ser mejor grupo saliente. La reacción se favorece al llevarse a cabo en un medio básico de KOH, evitándose la formación de aminas cuaternarias. Una vez que el par de electrones de la amina reacciona con el haluro de alquilo, se vuelve a repetir el intercambio de halógenos hasta formar la amina terciaria deseada; formándose como subproductos agua y KBr (Figura 17) Se obtuvo un rendimiento del 94 % calculado a partir del compuesto final y de los componentes de la reacción.

#### 7.1.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

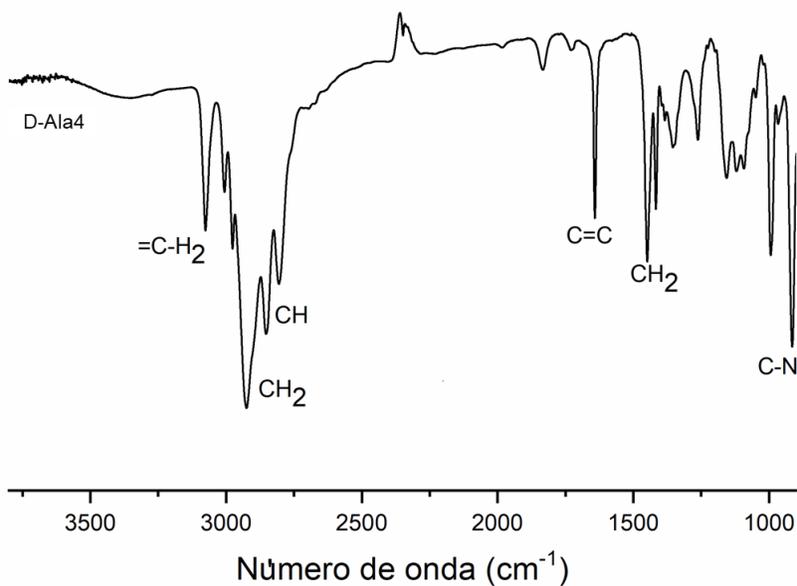
En el espectro FT-IR de la Figura 18 se observan las siguientes bandas: Estiramiento en  $3074\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de los hidrógenos unidos al doble enlace C=C ( $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ ), tres bandas de estiramiento en  $1448$ ,  $2700$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$  para los enlaces CH y  $\text{CH}_2$ , otra señal que confirma el doble enlace C=C está en  $1637\text{ cm}^{-1}$  y, para finalizar, la banda en  $915\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia del enlace C-N.



## VII. Presentación y discusión de resultados



**Figura 17.** Mecanismo de reacción para la obtención del agente de curado D-Ala4.

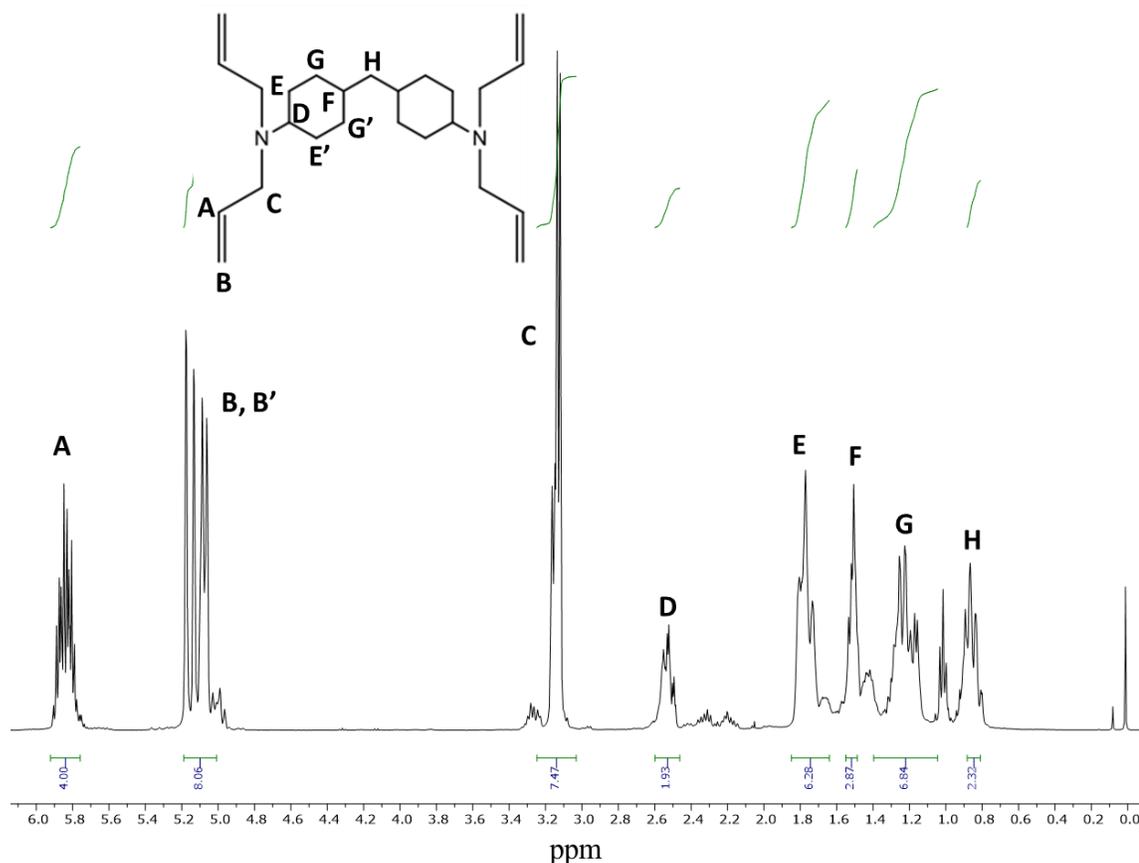


**Figura 18.** Espectro de FT-IR del agente de curado D-Ala4.



### 7.1.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN).

Para corroborar la estructura del agente de curado D-Ala4, en la Figura 19 se presenta el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN donde se observan las siguientes señales: en 5.85 ppm una señal múltiple que corresponde a 4 protones vinílicos (A), dos señales dobles de dobles centradas en 5.12 ppm que integran para 8 protones vinílicos (B). y Un doblete centrado en 3.14 ppm que corresponde a 8 protones (C) de los grupos metilenos, que corroboran la estructura del compuesto deseado. A campos altos se observa en 2.53 ppm y en 1.51 ppm dos multipletes correspondientes a los grupos metino (D y F), en 1.78 y en 1.23 ppm un triplete y un multiplete correspondientes a los 16 hidrógenos de los grupos metileno (E y G) que constituyen los ciclohexanos y, finalmente, en 0.87 ppm se observa un triplete correspondiente a los protones del grupo metileno (H).



*Figura 19. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del agente de curado D-Ala4.*



## VII. Presentación y discusión de resultados

Con ambos espectros se corrobora la formación del compuesto Bis-Ala4 que actuará como agente de curado en la fotopolimerización de los nanocompuestos. Debido a que cuenta con cuatro enlaces alílicos en su estructura, se asume un alto grado de reticulación e interacción con los componentes presentes en la formulación de los SMPs.

### 7.2 Síntesis y caracterización química del agente modificante isoforona isocianato metacrilato de etilo (IPI-MA).

La metodología para sintetizar el agente IPI-MA se describe en la sección 6.2.1.2. La reacción se basa en una adición nucleófila donde el oxígeno del grupo hidroxilo, presente al extremo de la estructura del HEMA, reacciona con el enlace N=C del isocianato secundario que se encuentra en el compuesto IPDI, dando como producto un grupo uretano.[77] La reacción es posible dado al carácter electrófilo del grupo NCO y a la nucleofílicidad del OH. La reacción ocurre con el NCO<sub>sec</sub> unido al ciclohexano, ya que el efecto inductivo del carbono secundario es menor, es decir, está deficiente de electrones. Por lo tanto, la reacción se ve favorecida con el grupo OH del HEMA. Por otro lado, la reactividad del NCO<sub>prim</sub> se ve afectada, ya que se encuentra unido a un grupo metilo cuaternario β, el cual actúa como impedimento estérico reduciendo su reactividad.[78][79] El mecanismo se presenta en la Figura 20. Hatada y col. [80] encontraron mediante un estudio de RMN que en la reacción con n-butanol el NCO<sub>sec</sub> era 1.3 veces más reactivo que el NCO<sub>prim</sub>. Sin embargo, esta reacción también es afectada por diversos factores como: la presencia de catalizadores, temperatura o el uso de ácidos y bases de Lewis.[81]

El rendimiento de la reacción fue de 99% calculado a partir del compuesto final y de los componentes de la reacción.

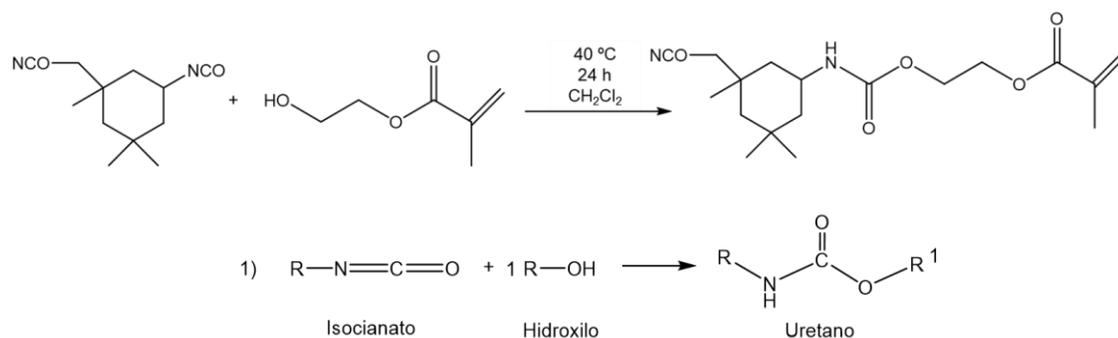
#### 7.2.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

En la Figura 21 se muestra el espectro FT-IR del compuesto IPI-MA con las siguientes señales: en 3346 y 1530 cm<sup>-1</sup> se observan las bandas correspondientes a una amina secundaria (NH-R<sub>2</sub>), en 1189 y 1192 cm<sup>-1</sup> las bandas que pertenecen al grupo éter (-O-), en 2260 cm<sup>-1</sup> se encuentra una banda muy pronunciada característica del grupo isocianato (-

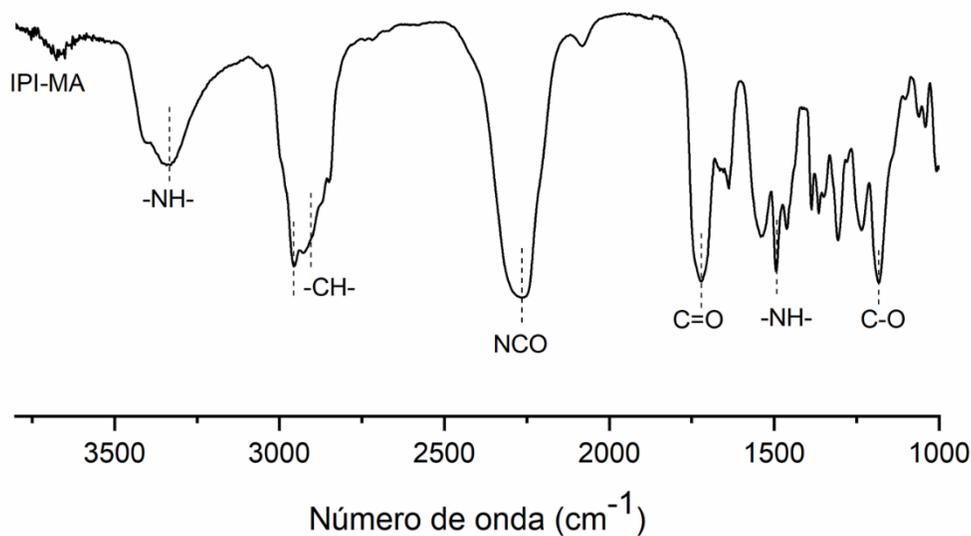


## VII. Presentación y discusión de resultados

NCO) y en  $1721\text{ cm}^{-1}$  se observa la señal del grupo carbonilo (C=O); con lo cual se confirma la formación del agente IPI-MA.[82][83]



**Figura 20.** Mecanismo de reacción de la síntesis del IPI-MA.



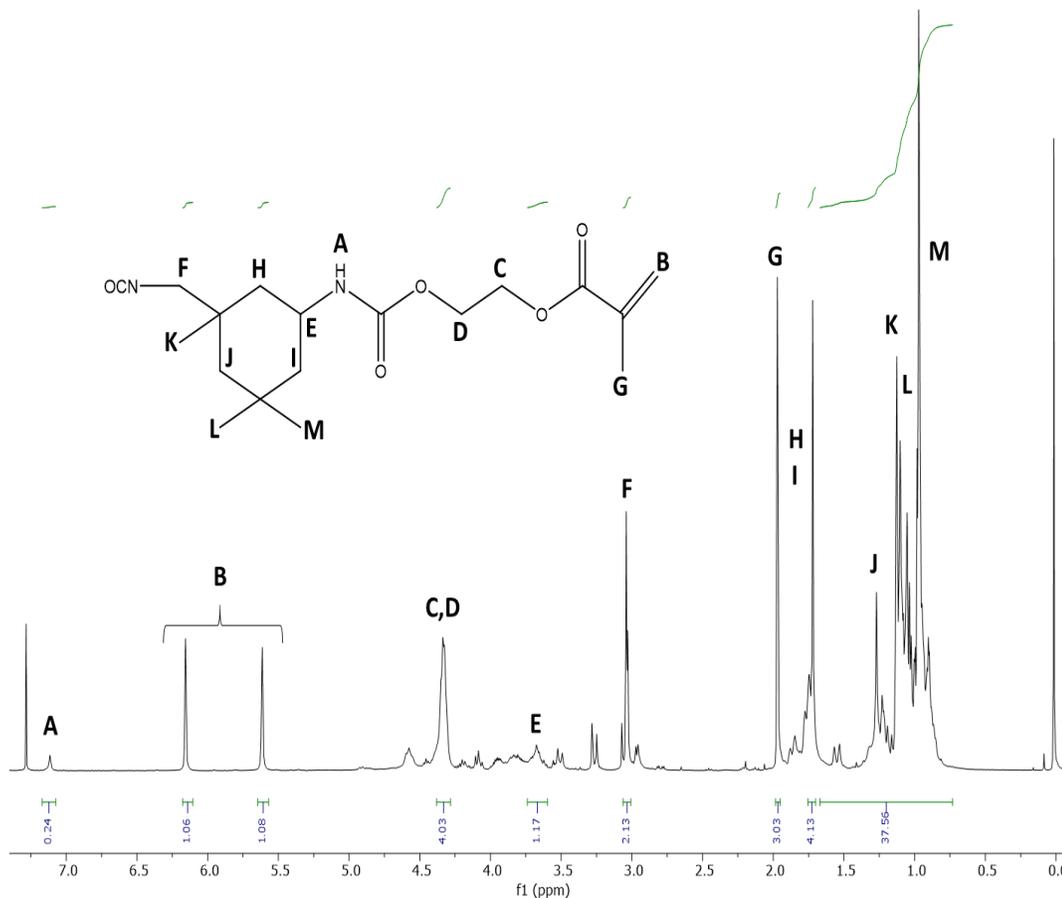
**Figura 21.** Espectro de FT-IR del IPI-MA.



### 7.2.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN).

En el espectro  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 22) se observan las señales que confirman la estructura del agente modificador IPI-MA, dentro de esas señales se encuentra un singulete en 7.12 ppm asignado al protón (A) enlazado directamente al nitrógeno y una señal simple en 3.02 ppm que corresponde a los protones (F) del metileno unido al grupo NCO, ambas señales indican la formación del compuesto deseado. Por otro lado, los singuletes en 6.2 y 5.6 ppm se atribuyen a los protones del grupo vinilo (B); la señal múltiple en 4.33 ppm a los protones de los grupos metileno (C y D) unidos al oxígeno (C-O-C) en la estructura del grupo uretano y del metacrilato de etilo. Los multipletes que aparecen de 4.0 a 3.5 ppm se atribuyen al protón (E) unido al ciclohexano. El singulete en 1.99 ppm corresponde a los protones del metacrilato de etilo (G), la señal en 1.72 integra para 4 protones (H e I) y la señal en 1.27 ppm integra para 2 protones (J) de los grupos metilenos del ciclohexano. Finalmente, de 1.15 a 0.95 ppm se observan las señales correspondientes de los protones (K, L y M) de los metilos unidos al ciclohexano, en esta región se puede observar una serie de señales, correspondientes a isómeros (Z) y (E) del IPDI, en el cual se consideran cuatro conformaciones de silla diastereoméricas y enantioméricas.[81]

Con ambos espectros se corrobora la estructura del agente IPI-MA, el cual cuenta en su estructura con un grupo uretano y a los extremos un grupo metacrilato de etilo y un grupo isocianato, el cual fue precursor para la reacción de modificación del GO.



**Figura 22.** Espectro <sup>1</sup>H-RMN del agente IPI-MA.

### 7.3 Caracterización química y morfológica del GO y del GOM.

La modificación del GO con el agente IPI-MA se llevó a cabo mediante una reacción de adición nucleófila, entre el oxígeno de los grupos hidroxilos presentes en la estructura del GO y el grupo isocianato ubicado en uno de los extremos del agente modificador IPI-MA, dando como resultado un grupo uretano.[77] La metodología se describe en la sección 6.2.1.3. El mecanismo de reacción es similar al 1) de la síntesis del agente IPI-MA (Figura 20).

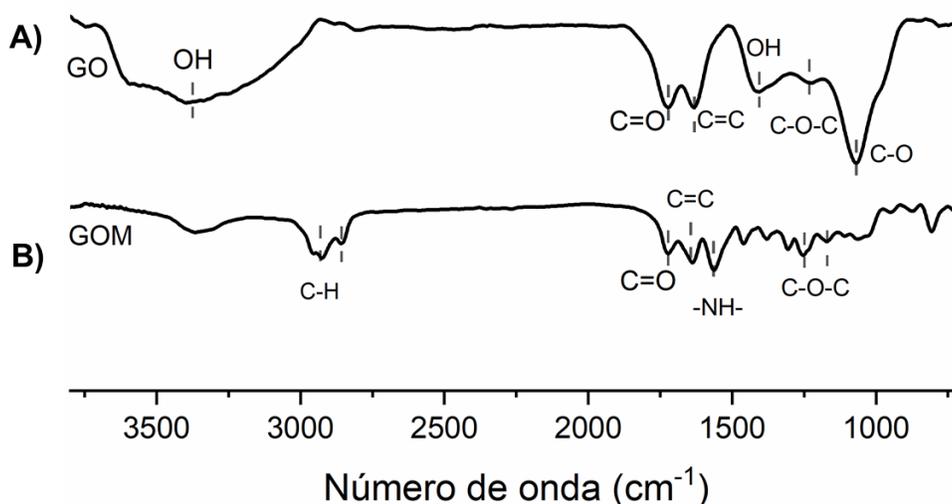
La caracterización del GO precursor y del GOM se hizo por FT-IR, Raman, XPS y análisis elemental EDAX. Para analizar la morfolología, los materiales se estudiaron por DRX y TEM. A continuación, se presentan los resultados de las caracterizaciones.



### 7.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

La técnica de FT-IR se utilizó para analizar la funcionalización de la superficie de las muestras de GO y GOM. En el espectro de GO (Figura 23 A) se observan: una banda estrecha y de alta intensidad en  $3349\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de estiramiento del grupo funcional hidroxilo (OH), una banda en  $1721\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al grupo carbonilo (C=O) y una banda en  $1631\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace químico C=C. Finalmente, se observa el pico generado por el estiramiento del grupo epoxi (C-O-C) en  $1222\text{ cm}^{-1}$  y otro para el grupo alcoxi (C-O) en  $1069\text{ cm}^{-1}$ . Para el caso del GOM (Figura 23 B), puede observarse el cambio de varias señales, por ejemplo: la pérdida de grupos OH, la disminución del enlace C-O y aumento del C=C. Además, aparecen tres nuevas señales: en  $2920$  y  $2856\text{ cm}^{-1}$  que pertenecen al metilo del compuesto metacrilato de etilo y en  $1563\text{ cm}^{-1}$  que puede estar relacionado con el estiramiento del enlace -NH- correspondiente al grupo uretano.[70][31]

La disminución de la banda OH se atribuye a la disminución de grupos hidroxilo, ya que éstos reaccionan con los NCO del IP-DI. Asimismo, la disminución del enlace C-O se puede adjudicar a una regeneración de la estructura grafénica del material. Por otro lado, al desaparecer la banda del grupo NCO en  $2260\text{ cm}^{-1}$  se puede suponer que la mayoría de los grupos isocianato reaccionaron con los grupos hidroxilo.[84]

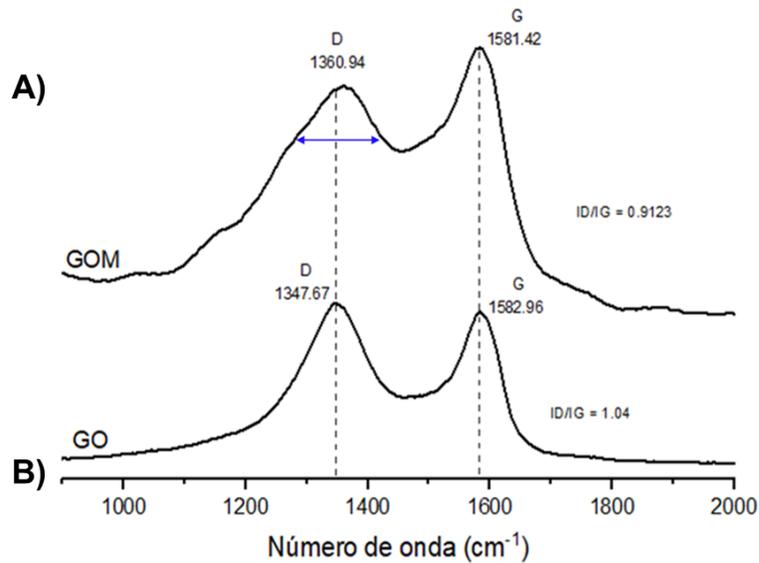


**Figura 23.** Espectros de FT-IR de A) GO y B) GOM.



### 7.3.2 Espectroscopía Raman.

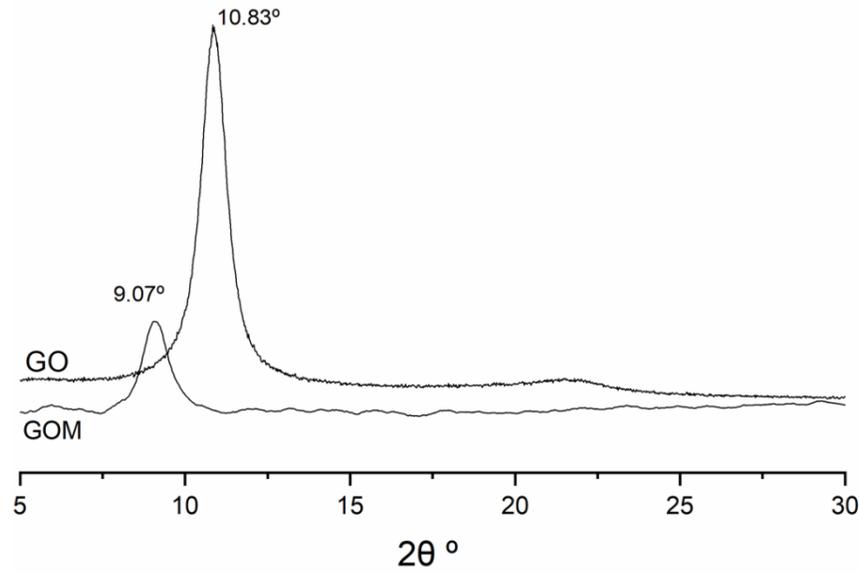
La espectroscopia Raman se utilizó para caracterizar los cambios estructurales que sufrió el GO al reaccionar con el agente IPI-MA. En la Figura 24 B, se observa el espectro de GO, el cual exhibe las bandas D ( $1347.67\text{ cm}^{-1}$ ) y G ( $1582.96\text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas están relacionadas con la hibridación  $sp^3$  asociada a los defectos presentes en la red hexagonal (banda D) y a la vibración tangencial de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  (banda G). Un aspecto importante en el análisis Raman es la relación de intensidad relativa  $ID/IG$ , que permite cuantificar la cantidad de defectos o hibridación  $sp^3$  sobre el perfeccionamiento de la hibridación  $sp^2$ . Generalmente el aumento de la relación de intensidad de las bandas ( $ID/IG$ ) indica una disminución en el promedio de enlaces C-C  $sp^2$ . [31] En la Figura 24 A se observa el espectro del GOM, los resultados mostraron que el valor de  $ID/IG$  disminuyó de 1.04 a 0.9123, lo que indica un aumento en el promedio de los dominios de carbono  $sp^2$  (ganancia de aromaticidad), otros autores también han reportado la ganancia y pérdida de aromaticidad al modificar químicamente GO. [85] Sin embargo, también se aprecia la disminución y ligero ensanchamiento de la banda D, lo que pareciera indicar que la superficie estructural del GO se está restableciendo, el ensanchamiento de la banda también está relacionado con la disminución del dominios  $sp^2$  inducido por la creación de defectos, vacancias y distorsiones creadas después de la modificación. [86][75] Estos resultados indican que el GOM sufrió una modificación química superficial provocando más vacancias y nuevos dominios en su estructura por la presencia de grupos uretano y metacrilatos de etilo en el compuesto IPI-MA.



*Figura 24. Espectro Raman de A) GOM y B) GO.*

### 7.3.3 Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada para evaluar el orden estructural y la morfología de los SMPs. En la Figura 25 se presentan los difractogramas de rayos X para el GO y GOM; el patrón del GO presenta un pico de difracción entre 9 a 12.5 ° en  $2\theta$  con un máximo en 10.83 °, que se atribuye al espacio interlaminar de aproximadamente 0.83 nm existente en el GO y que es debido a la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno. De igual manera, en el espectro del GOM se observa que después de la modificación del GO con el IPI-MA, ocurrió una disminución en el ángulo de difracción y en la intensidad del pico de difracción. De esta manera, el pico de difracción aparece entre 7.9 a 10 ° en  $2\theta$  con un máximo de 9.07 °. Estos resultados sugieren una expansión de la distancia interlaminar en el GOM, de aproximadamente 1.05 nm, debido a la presencia de los grupos del IP-MA.[31] Estos resultados corroboran la intercalación del agente modificante con el material gráfenico y que la estructura apilada del GO se ve modificada por la reacción con el agente IPI-MA.[66]

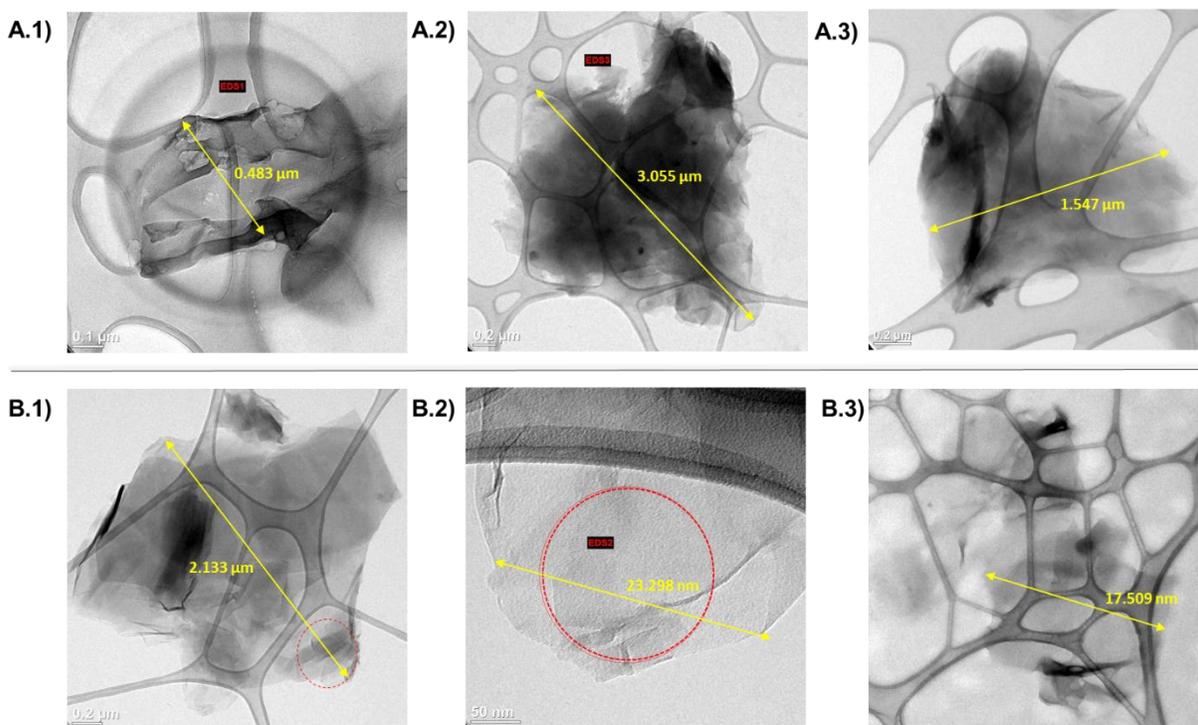


*Figura 25. Difractogramas de rayos X del GO y el GOM.*

#### 7.3.4 Microscopía de transmisión de electrones (TEM).

El estudio TEM complementó la caracterización morfológica del GO y GOM. En la Figura 26 A se muestran tres micrografías del GO sin modificar, en ellas se observa que el GO está compuesto por láminas y hojuelas aglomeradas de aspecto rugoso y espesores delgados, las láminas se encuentran desordenadas y envueltas, inclusive se aprecia un mayor grado de interacción laminar, lo cual ocasiona una apariencia aglomerada.[75] También se observa las medidas aproximadas del material, las cuales oscilan entre 0.400 a 3.10  $\mu\text{m}$ , estas medidas fueron tomadas con el software de procesamiento de imágenes digitales ImageJ.

Por otra parte, en la Figura 26 B también se aprecian las micrografías del GOM, se observan láminas de GO con menor grado de aglomeración, inclusive poco diáfnas en comparación con las de GO, estos resultados podrían ser comparables con los resultados de XRD, los cuales indican un mayor grado de separación entre las láminas de óxido de grafeno. Las muestras evaluadas contaban con medidas de 0.23 y 17.50 nm hasta 2.133  $\mu\text{m}$ .



**Figura 26.** Micrografías TEM de A) GO y B) GOM.

### 7.3.5 Microanálisis por espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (EDAX).

Este análisis se realizó para corroborar la presencia de los grupos químicos que conforman la estructura del GO y GOM. La Tabla 1 muestra los resultados del análisis, en este se pueden observar los elementos químicos presentes en cada muestra. El GO está conformado en su totalidad por carbono y oxígeno, con 93.09 y 6.58 wt %, respectivamente, también se indica la presencia de azufre (0.26 w %) y cloro (0.05 w %), sin embargo, estos dos últimos son trazas de reactivos utilizados en la síntesis de GO. Estos resultados sugieren que la mayoría del carbono proviene de la red hexagonal conformada por átomos con hibridación  $sp^2$ , mientras que el oxígeno proviene de los grupos funcionales injertados en la superficie del GO, tales como C=O, C-OH y C-O-C. Considerando este análisis se estima que el GO tiene un porcentaje de oxidación aceptable para la reacción con los grupos NCO.

Para el caso del GOM, los porcentajes en peso de los elementos mayoritarios que conforman el GO (C y O), disminuyen a 89.66 % y 5.98 %, respectivamente; la disminución



## VII. Presentación y discusión de resultados

de oxígeno es indicio de la modificación de la superficie del GO, pero podría ser comparativa con el C y O que contiene el agente IPI-MA, sin embargo, se presenta nitrógeno con un 4.34 w %, el cual también se adjudica al grupo uretano del agente IPI-MA y confirma la funcionalización de la superficie del GO.

**Tabla 1.** Comparación de porcentaje de elementos químicos presentes en el GO y GOM.

<b>GO</b>			<b>GOM</b>		
<b>Elemento</b>	<b>W %</b>	<b>A %</b>	<b>Elemento</b>	<b>W %</b>	<b>A %</b>
Carbono	93.09	94.84	Carbono	89.66	91.59
Oxígeno	6.58	5.03	Oxígeno	5.98	4.59
Azufre	0.26	0.10	Nitrógeno	4.34	3.81
Cloro	0.05	0.01			

### 7.3.6 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

Para culminar la caracterización, se realizaron estudios XPS para identificar cuantitativamente la química superficial del GO y GOM, así como las energías de enlace. En la Figura 27 se muestran los resultados del estudio, las Figuras 27 A.1, A.2 y A.3 pertenecen al análisis del GO, en ellas podemos observar los resultados de la deconvolución O1s (Fig. 27 A.2), los enlaces detectados fueron los siguiente: El enlace C=O perteneciente a los grupos carbonilo y carboxilo que oscila con máximos en 529.6 y 531 eV, un máximo en 532.3 y 533.5 eV, que pertenecen al enlace C-O del grupo epoxi (C-O) y carboxilo (C-O), respectivamente. De igual manera se presentan los resultados del pico C1s (Figura 27 A.2): Enlace C=C (284.4 eV), C-C (285.03 eV), el enlace del grupo epoxi C-O-C (285.7 eV), el enlace C-O del grupo hidroxilo (286.5 eV) y por último el enlace O-C=O (288.7 eV). La intensidad relativa de los picos CC/CO explica el grado de oxidación de las hojas de óxido de grafeno.[70]

En la misma figura se aprecian los espectros de la modificación del óxido de grafeno, los enlaces del pico O1s (Figura 27 B.2), son los siguientes: enlace C=O perteneciente al



## VII. Presentación y discusión de resultados

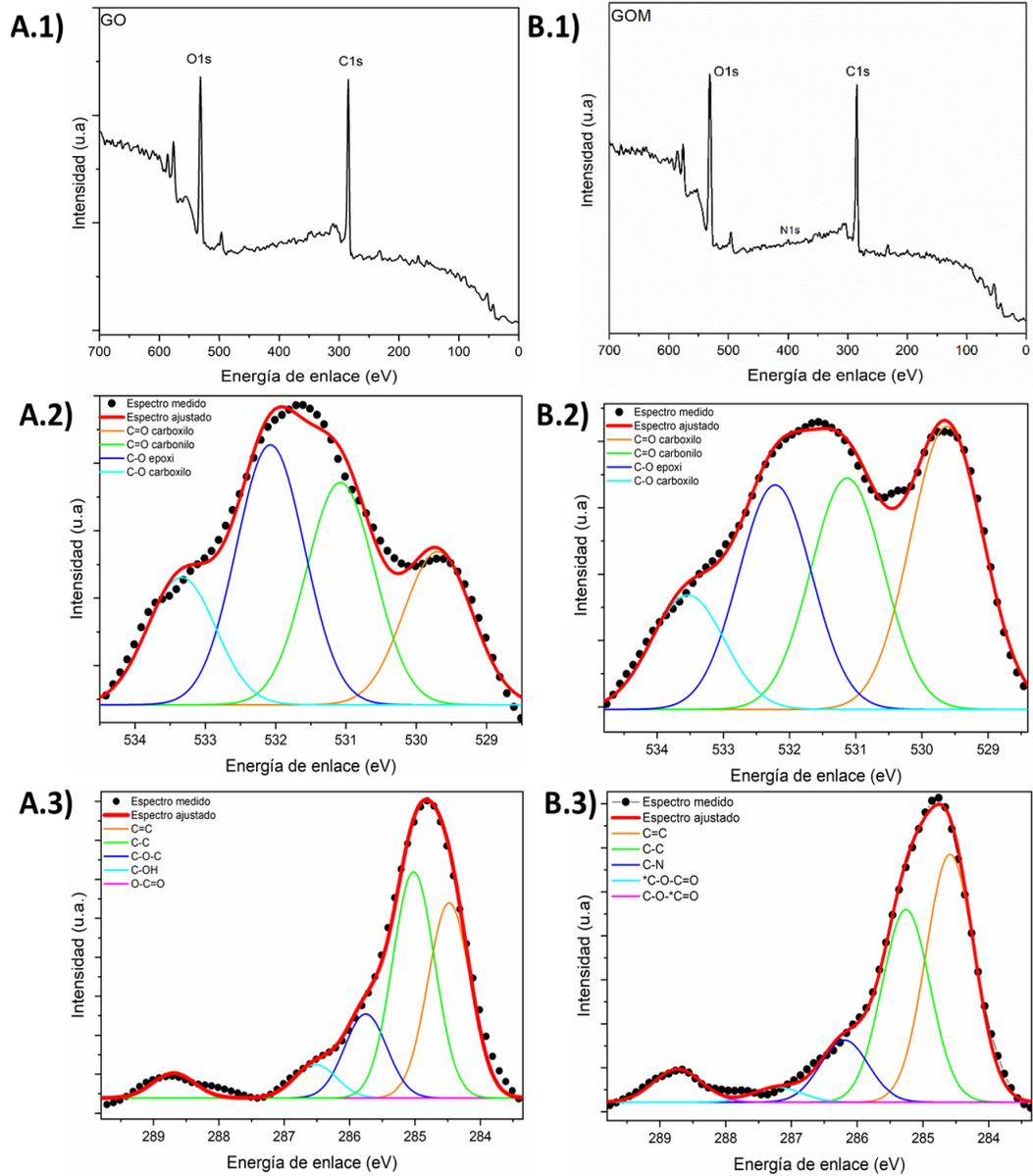
carboxilo y carbonilo (529.6 y 531.1 eV, respectivamente) y enlace C-O que se adjudica al grupo epoxi y carboxilo en 532.2 y 533.53 eV, respectivamente. Así mismo los resultados de la deconvolución del pico C1s (Figura 27 B.2): enlace C=C (284.5 eV), C-C (285.26 eV), C-N (286.18 eV), \*C-O-C=O (287.16 eV) y C-O-\*C=O (288.7 eV), los enlaces presentes corresponden a los resultados obtenidos en FT-IR (Sección 4.3.1). Sin embargo, se mencionan cuatro aspectos principales entre el espectro de GO y GOM: el primero es la aparición de un 11.31 % del enlace C-N, el cual pertenece al éster de carbamato o uretano de la estructura del agente IPI-MA, el segundo es el aumento de % de enlaces C=O y C=C, la disminución de enlaces \*C-O-C=O y C-O (epoxi) y por último la usencia del enlace C-OH en el espectro de GOM. Estos resultados indican que es probable que todos los grupos hidroxilos hayan reaccionado con los isocianatos del agente IPI-MA, no obstante, las diferencias de disminución y aumento de % de enlaces C=O, C=C y C-O, son indicio de la modificación química del GO y de los grupos uretanos y metacrilato de metilo presentes en la estructura superficial del GOM.[87][31]

Además, en la Tabla 2 se puede observar resumidamente las diferencias del análisis cuantitativo elemental de las composiciones de las muestras de GO y GOM, como la disminución del enlace epoxi (C-O-C), el aumento del grupo carboxilo (C=O) y la creación del enlace N-H.

Como se esperaba la tendencia de variación de los elementos principales (C, O y N) del análisis XPS fue consistente con los resultados de la caracterización XPS, FT-IR y análisis elemental EDAX. Con estos resultados se confirma la exitosa funcionalización de GO con grupos isocianatos, en beneficio con los grupos funcionales presentes en la estructura de GOM fue posible obtener SMPs con mayor grado de entrecruzamiento y mejores propiedades mecánicas. A continuación, se muestran el mecanismo de reacción de todos los componentes que forman parte de las síntesis de los SMPs.



## VII. Presentación y discusión de resultados



*Figura 27. Espectros XPS de las muestras de GO y GOM.*

**Tabla 2.** Comparación de las composiciones atómicas de GO y GOM determinadas por deconvolución de C1s y O1s XPS.

<b>GO</b>				<b>GOM</b>			
<b>C1s</b>	<b>%</b>	<b>O1s</b>	<b>%</b>	<b>C1s</b>	<b>%</b>	<b>O1s</b>	<b>%</b>
C=C	34.56	C=O carboxilo	17.96	C=C	44.88	C=O carboxilo	31.02
C-C	40.14	C=O carbonilo	30.23	C-C	35.07	C=O carbonilo	28.77
C-O-C	14.92	C-O epoxi	35.34	*C-O- C=O	2.70	C-O epoxi	27.92
C-OH	5.95	C-O carboxilo	16.47	C-O- *C=O	6.01	C-O carboxilo	12.27
C-O- *C=O	4.40	-	-	C-N	11.31	-	-

#### 7.4 Mecanismo de reacción de los SMPs.

La síntesis de SMPs fue exitosa gracias a la composición química de los reactivos o compuestos utilizados, cada uno de ellos cumplió una actividad específica y aportó una característica especial al material, por ejemplo: el fotoiniciador DMA generó radicales para dar inicio la fotopolimerización de los SMPs, el DMA generalmente se utiliza en la polimerización de acrilatos.[88] El mercaptano TMP aportó la parte flexible o suave, para que los SMPs pudieran mantener su forma temporal. El polímero BADGE formó la parte rígida de los SMPs para que tuvieran la capacidad de recobrar su forma original. La amina Bis-Ala4 actuó como agente de curado obteniendo mayor grado de reticulación ya que en su estructura cuenta con cuatro enlaces alílicos y por último el GOM ejerció como nanorelleno para reforzar y aumentar el grado de reticulación de los SMPs por el metacrilato de etilo situado en su estructura.

El mecanismo de reacción de los SMPs (Figura 28) se efectúa en dos polimerizaciones: Aniónica y Radicálica. La primera se da lugar entre la amina terciaria (N-R3) del agente de curado y el grupo oxirano de la resina BADGE, los electrones desapareados presentes en el



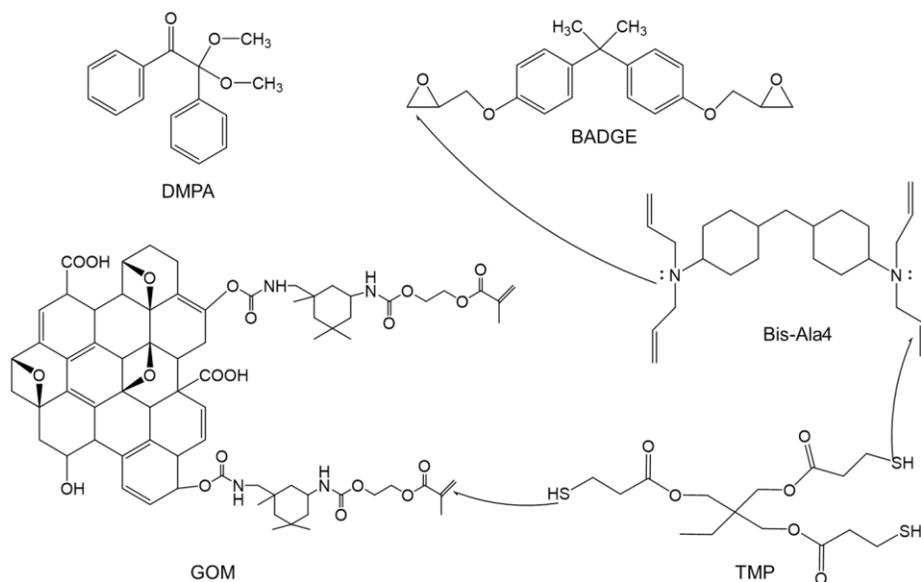
## VII. Presentación y discusión de resultados

agente de curado atacan al carbono terminal del anillo epóxico provocando una apertura de anillo, en esta reacción el agente de curado D-Ala4 puede ser considerado como una base de Lewis que actúa curando a la resina BADGE, esta reacción de homopolimerización entre moléculas epoxi da lugar a enlaces éter (C-O-C), los cuales son bastante estables con la mayoría de álcalis y ácidos (orgánicos e inorgánicos).[89] Además, al igual que los enlaces éster son más estables que los enlaces C-N que también se forman en la fotocuración.[90] Al consumirse todos los grupos oxiranos, comienza la polimerización radicalica. Aunque, ambas reacciones pueden llevarse a cabo al mismo tiempo, ya que los componentes fueron colocados conjuntamente en la formulación para fabricar los SMPs, sin embargo, el curso y velocidad depende de la cinética de reacción de cada una de ellas. La polimerización radicalica ocurre en presencia del fotoiniciador, entre el grupo tiol y los dobles enlaces del agente de curado, así como en los enlaces vinílicos del metacrilato de etilo del GOM, esta reacción da como resultado la síntesis de tioéteres, los cuales son los responsables de los segmentos flexibles de los SMPs. Cuando se utilizan monómeros multifuncionales con una funcionalidad promedio mayor a dos se forma una red de polímero altamente reticulada a través de un mecanismo de crecimiento escalonado. La polimerización radicalica tiol-ene se llevó a cabo en dos etapas, la primera implicó la propagación del radical tiil sobre el enlace vinilo, seguido de una transferencia de cadena del radical de carbono resultante a un grupo funcional tiol que regenera al radical tiil (etapa 2). La iniciación de los centros radicales se logra típicamente a través de fotoiniciadores radicales estándar, como es el caso del DMPA.[91] El mecanismo de reacción sin GOM puede observarse más detalladamente en la Figura 9 del apartado 2.3.5.

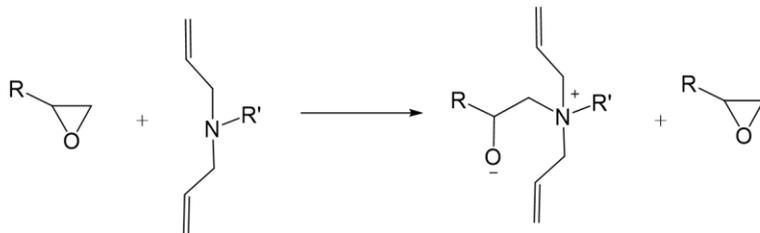
Otro mecanismo de reacción que puede estar implicado en el proceso de fotopolimerización es la reacción entre el grupo -SH y el anillo epóxido, esto en presencia del agente de curado que actúa como base, desprotonando al grupo tiol, formando un nucleófilo tiolato que puede atacar al sitio menos obstaculizado del epóxido, el producto final de esta reacción son enlaces tioéteres y grupos hidroxilos secundarios, también conocidos como  $\beta$ -hidroxitioéteres.[92]



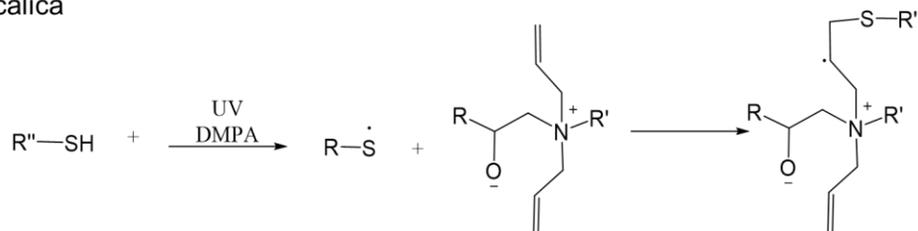
## VII. Presentación y discusión de resultados



### 1) P. Aniónica



### 2) P. Radicálica



**Figura 28.** Descripción gráfica de la reacción de los componentes de los SMPs.

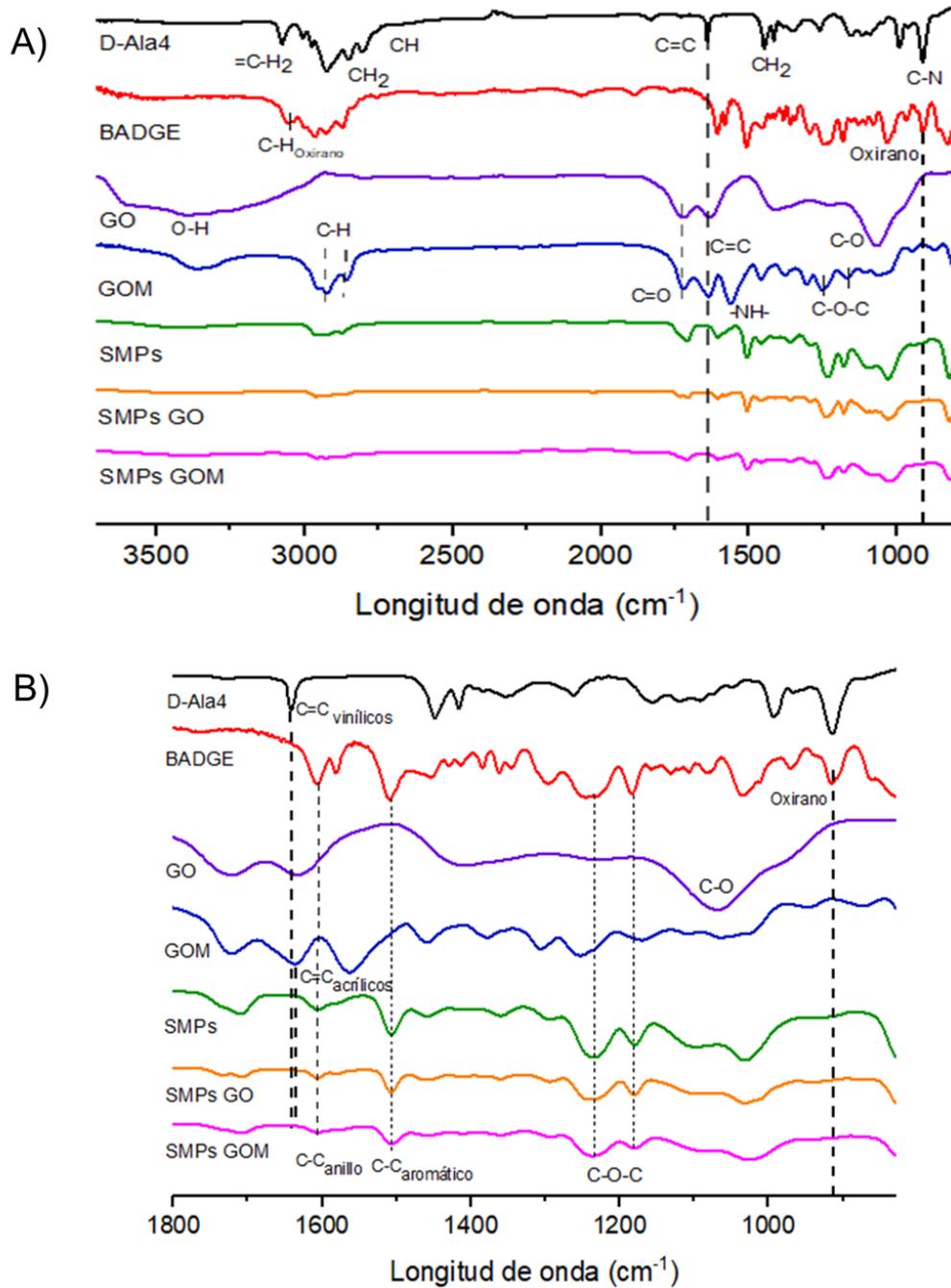
Para corroborar la reacción química entre los componentes de los SMPs se realizó un análisis mediante FTI-IR utilizando el método ATR (Reflectancia Total Atenuada). En la Figura 29 A se muestran las principales bandas del agente de curado Bis-Ala4, de la resina BADGE, del GOM, de los SMPs sin GO y de los SMPs con GO y GOM. Para detallar la disminución de las bandas de los principales grupos involucrados se realizó un acercamiento en la longitud de onda de 1800 a 800  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 29 B), se observó lo siguiente: la notoria disminución en



## VII. Presentación y discusión de resultados

los SMPs sin GO, con GO y GOM en la banda de  $1638\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al enlace vinílico del agente de curado Bis-Ala4 [70], así como la desaparición de la banda del grupo oxirano de la resina BADGE en  $3050$  y  $915\text{ cm}^{-1}$ , [93][94] y finalmente, en  $1635\text{ cm}^{-1}$  la disminución del enlace C=C acrílico que pertenece al GOM.[95] Con la desaparición de estas señales se comprueba la reacción química entre los compuestos de los SMPs.

En los espectros de los SMPs sin reforzar y con refuerzo, también se observan señales en  $1608$  y  $1510\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al enlace C=C y C-C del anillo aromático, respectivamente, y dos bandas en  $1238$  y  $1182\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al enlace C-O-C del grupo éster, estas señales son características de la resina BADGE, la cual estuvo presente en mayor composición de los SMPs.



**Figura 29.** Espectro FTIR-ATR de los SMPs con GO y GOM.



### 7.5 Evaluación de propiedades físico-mecánicas de los SMPs.

La presencia de GO y GOM en los SMPs puede llevar a un refuerzo altamente significativo y la evaluación comúnmente se realiza mediante estudios DMA, curvas de tensión-deformación y por pruebas de impacto. Sin embargo, existen varios parámetros que pueden afectar los resultados de las propiedades mecánicas, como el método de preparación, la modificación y estructura del GO, la dispersión en los SMPs, interacción con el resto de los componentes y la orientación de las láminas de GO y/o GOM.[96]

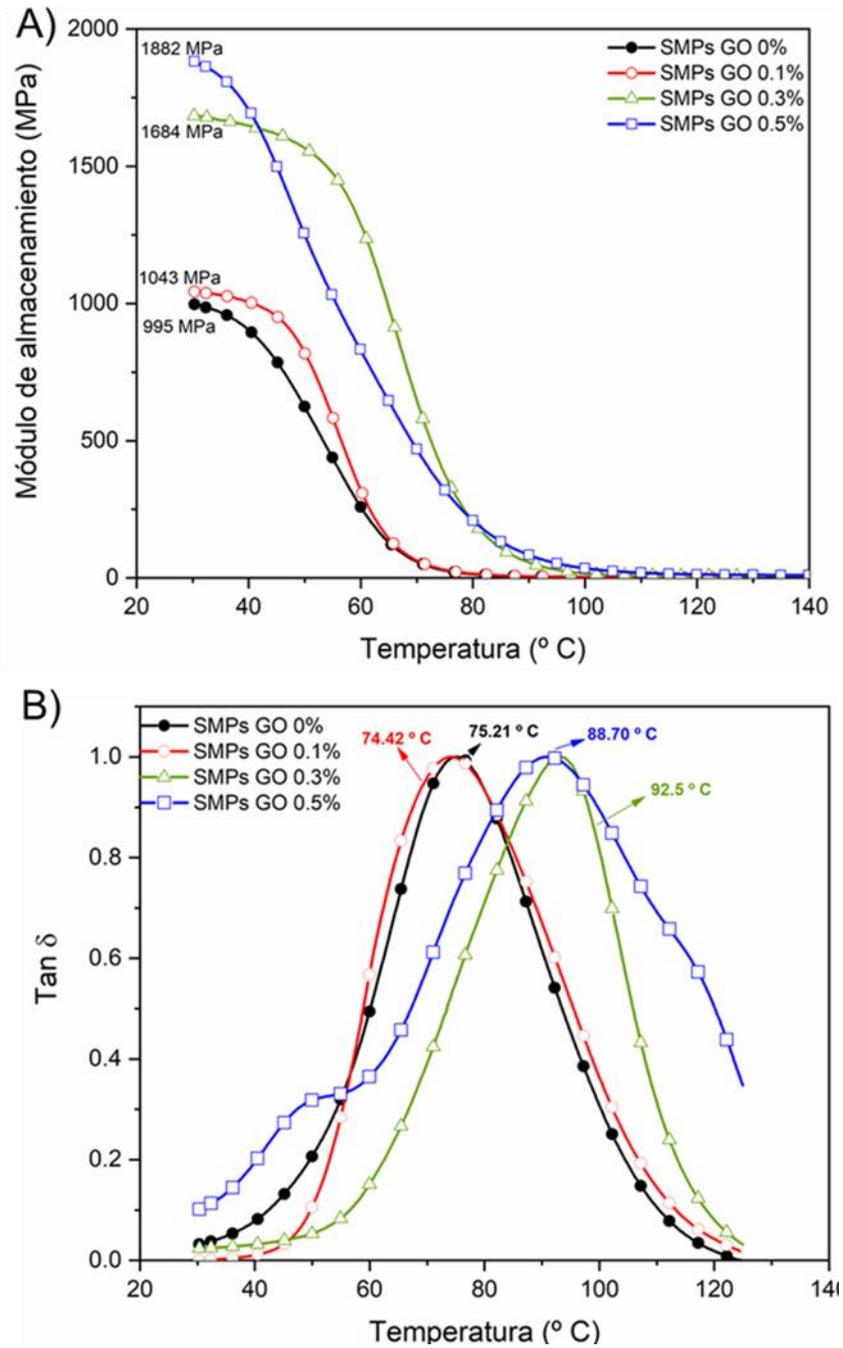
#### 7.5.1 Análisis mecánico dinámico (DMA).

El DMA fue utilizado para evaluar las propiedades viscoelásticas de los SMPs, el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y la  $\tan \theta$  de los SMPs. La Figura 30 muestra los resultados de las curvas del  $E'$  (Figura 30 A) y  $\tan \theta$  (Figura 30 B) en función de la temperatura para los SMPs sin GO y con GO. Los SMPs sin GO presentan un módulo de almacenamiento de 995 MPa, cuando el contenido de GO es de 0.3 y 0.5 wt %, el  $E'$  aumenta a 1684 y 1882 MPa, respectivamente. Evidentemente, el módulo de almacenamiento de los SMPs se ve favorecido conforme aumenta la concentración de GO. Este efecto es indicativo del refuerzo del GO y del incremento en la transferencia de tensión interfacial, por lo tanto, la rigidez de los SMPs se ve afectada favorablemente.[97] Este resultado también está relacionado con la baja concentración de GO, ya que se ha reportado el uso de GO a altas concentraciones (por ejemplo  $>1.5$  %) obteniendo módulos bajos. En estos casos la dispersión del material se ve afectada por la aglomeración y agregados de GO, dando como resultado una débil transferencia de tensión.[98]

Por otro lado, también se observan las temperaturas máximas (Figura 30 B), las cuales corresponden a las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los SMPs.[99] Los SMPs sin GO presentan una  $T_g$  de 75.2 °C, en cambio para los SMPs con 0.3 y 0.5 wt % la temperatura aumenta a 88.7 y 92.5 °C, respectivamente. El aumento en la  $T_g$  indica que existe una interacción entre el GO y los componentes de los SMPs, la cual es suficiente para impedir el movimiento segmental de las cadenas de la resina BADGE.[100] Cuando aumenta el contenido de GO existe un refuerzo en los SMPs, el cual restringe el movimiento de las cadenas poliméricas.[97]



## VII. Presentación y discusión de resultados



**Figura 30.** DMA de SMPs con GO. A) Módulo de almacenamiento y B) Tan  $\theta$  ( $T_g$ ).



## VII. Presentación y discusión de resultados

Para la concentración de 0.1 wt % de GO, el aumento no es significativo, ya que el módulo únicamente aumenta a 1043 MPa y la  $T_g$  se mantiene prácticamente igual (74.4 °C). Estos resultados pueden estar relacionados con la débil fuerza de atracción entre el GO y la matriz polimérica, y con la poca cantidad de GO adicionado, la cual no es suficiente para producir un cambio en la  $T_g$ .

Los SMPs reforzados con GOM fueron evaluados bajo las mismas condiciones que los reforzados con GO. En la Figura 31 se muestran los valores de  $E'$  (Figura 31 A) y  $\tan \theta$  (Figura 31 B). Se observa que los resultados del módulo de almacenamiento son significativamente superiores al módulo de los SMPs sin GO. Los SMPs con 0.1 wt% de GOM presentan un módulo de almacenamiento de 2071 MPa y los SMPs con 0.3 y 0.5 wt% de GOM, de 2107 y 2365 MPa, respectivamente. Estos resultados indican un aumento hasta del 137 % respecto de los SMPs sin GO. La razón de este incremento se adjudica a una mejor dispersión del GOM en la resina BADGE, así como a una mayor interacción interfacial. Algunos autores denominan este fenómeno como un 'aumento de fricción', dando como resultado mayor rigidez y propiedades mecánicas mejoradas.[101] El aumento de  $E'$  está directamente relacionado con la modificación superficial que sufrió el GO, ya que el GOM aporta mayor densidad de reticulación a los SMPs.[5] En base al mecanismo de fotopolimerización, los grupos metacrilatos presentes en la superficie del GOM reaccionan químicamente con los radicales tiil del reactivo TMP aumentando el grado de reticulación.

Este resultado concuerda con el aumento de  $T_g$ , ya que se observa una ganancia de temperatura, hasta de 28 ° C, respecto a los SMPs sin GOM. Los SMPs con GOM a concentraciones del 0.1, 0.3 y 0.5 wt% presentaron una  $T_g$  de 96.6, 98.7 y 103.2 °C, respectivamente. El aumento en la  $T_g$  sugiere que el grado de reticulación aumentó con la adición de GOM (y GO, en cierta medida); ya que es probable que los grupos uretanos y metacrilato de metilo introducidos en la superficie del GOM hayan servido como puntos de anclaje para las cadenas poliméricas de BADGE y para el resto de los componentes, reduciendo la movilidad de los SMPs y aumentando la  $T_g$  y  $E'$ .[64]

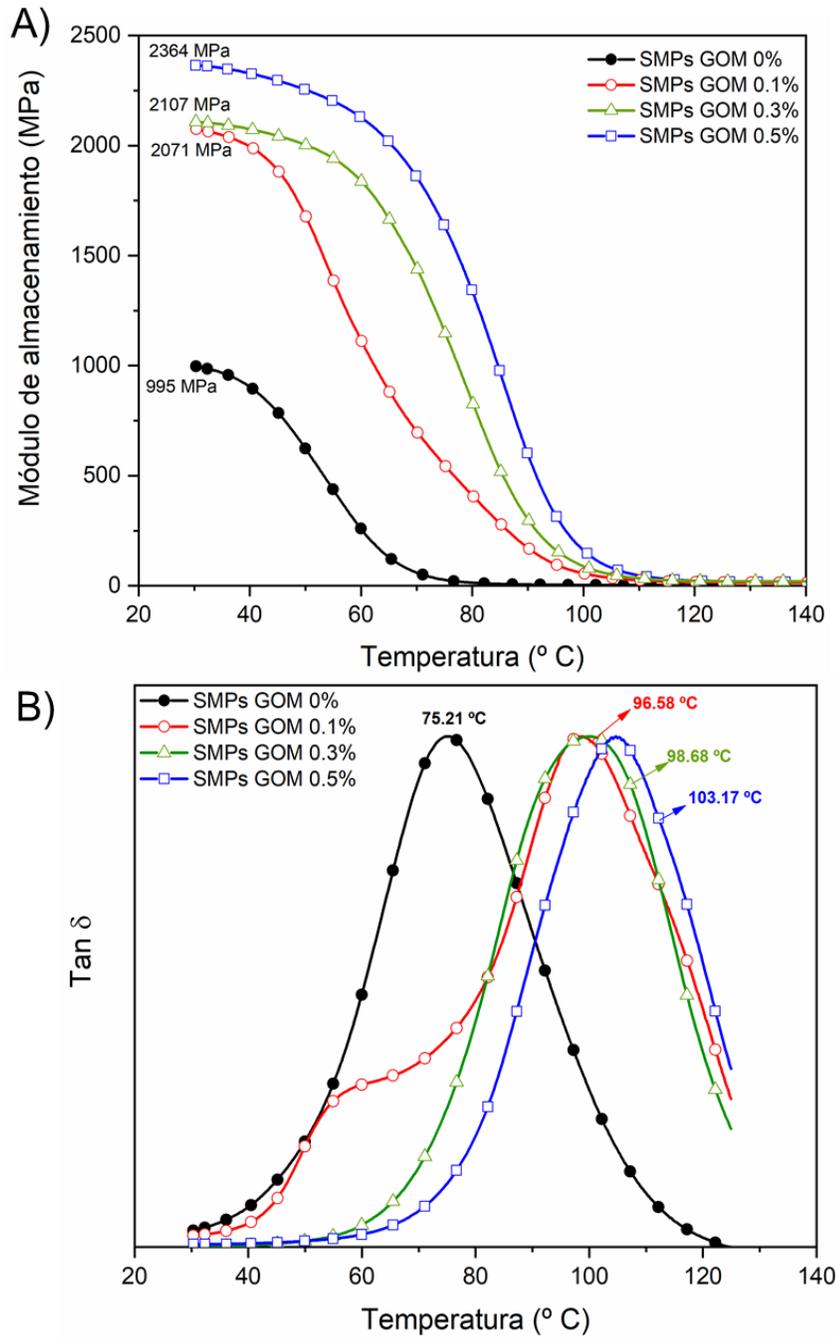


Figura 31. DMA de SMPs con GOM. A) Módulo de almacenamiento y B)  $\text{Tan } \theta$  ( $T_g$ ).



## VII. Presentación y discusión de resultados

El aumento de  $T_g$  también puede atribuirse a la disminución de volumen libre entre las cadenas poliméricas de BADGE debido a la introducción de GO y GOM en los SMPs.[31] La importancia de los grupos amino y uretano en el GO también fue estudiada por Kuila[102], quien observó un aumento en el módulo de almacenamiento y un incremento de 22 °C en la  $T_g$  para compuestos que contenían 0.8 wt% de GO-ODA en copolímeros de etileno acetato de vinilo.

Con estos resultados se especula que la adición de GO y GOM a la resina BADGE conduce a la formación de una interfase GOM-BADGE que contribuye a disipar y disminuir la energía de las tensiones externas mediante fricciones entre partícula y partícula de los SMPs.[31][50]

También, se estima que existe una buena adherencia superficial entre el GO (modificado o no) y todos los componentes de los SMPs, haciendo más estables térmicamente a los SMPs.

### 7.5.2 Tensión

Las pruebas de tensión fueron realizadas para determinar la respuesta de los SMPs a influencias mecánicas externas, por ejemplo, cuando es aplicado un esfuerzo, en este caso se realizó la prueba esfuerzo-deformación a temperatura ambiente. Para corroborar la reproducibilidad de los resultados, se fabricaron y probaron cuatro probetas por cada concentración de GO y GOM previamente acondicionadas. En la Figura 32 A se observan los resultados de las curvas de esfuerzo-deformación de los SMPs sin GO y con GO. Los SMPs sin GO presentan un máximo esfuerzo a la tracción ( $\sigma$ ) de 46.3 MPa y una elongación a la ruptura ( $\epsilon$ ) de 20 %, mientras que los SMPs reforzados con 0.1 0.3 y 0.5 wt%, registran un  $\sigma$  de 42.3, 53.3 y 36.5 MPa, respectivamente; así como un  $\epsilon$  menor respecto a los SMPs sin GO. Este resultado está relacionado con la incorporación de GO, puesto que una mala dispersión de carga puede transformar a los SMPs en materiales rígidos y frágiles.[98] Este fenómeno se ve reflejado especialmente en la disminución del  $\sigma$  de los SMPs con concentración de 0.1 y 0.5 wt%, y podría estar relacionado con una débil interacción interfacial entre el GO y el BADGE y a una mala dispersión de la nanopartícula en los SMPs,[103] que en lugar de reforzar actúa como vacancia volviendo frágiles a los



## VII. Presentación y discusión de resultados

SMPs.[103] Otro aspecto a considerar es el contenido en wt% de GO adicionado, ya que como se vio en los resultados de DMA, una baja concentración de GO no es suficiente para lograr cambios significativos en los SMPs, y, por lo contrario, un alto contenido de GO puede resultar en aglomerados y propiedades mecánicas deficientes. Zhang y col.[104] relacionan este fenómeno con las fuerzas de Van der Waals presentes en el GO, las cuales son capaces de apilar fácilmente las láminas favoreciendo la creación de aglomerados, además, el porcentaje de grupos OH es mayor, lo que vuelve al GO hidrófilo y complica su dispersión en la resina BADGE.[103]

Para los SMPs con concentración de 0.3 wt% de GO, el comportamiento es diferente, el  $\sigma$  incrementa 7 MPa en comparación al SMP sin GO. Esto podría estar relacionado con una moderada incorporación de GO, además de una buena dispersión en la matriz epóxica, lo que ocasiona un aprovechamiento de las propiedades inherentes del GO.

En la Figura 32 B, se presentan los resultados de las pruebas esfuerzo-deformación aplicadas a los SMPs reforzados con GOM, para la concentración de 0.1,0.3 y 0.5 wt% el  $\sigma$  fue de 43.9, 60.2 y 69.2 MPa, respectivamente. Para el SMP con 0.1 wt% la diferencia es de 3 MPa por debajo de los SMPs sin reforzar, sin embargo, se considera que no hubo incremento debido a la baja cantidad de GOM. Para los SMPs con 0.3 y 0.5 wt% de 13.9 y 22.9 MPa, respectivamente. El aumento de  $\sigma$  fue casi lineal con la  $\epsilon$ , lo que se considera un incremento significativo en relación a los SMP reforzados con GO. Estos resultados, indican una fuerte interacción entre el GOM y el segmento rígido (resina BADGE) de los SMPs[105], probablemente debido a dos aspectos: a una dispersión íntima y homogénea de las láminas de GOM dentro de los SMPs y a una interacción química interfacial entre el GOM y el BADGE,[104] esto último asociado a la reacción de los enlaces acrílicos presentes en el GOM con el compuesto Tiol y el agente de curado Bis-Ala4. A pesar de que el tiol se agregó en bajas concentraciones (sección 7.4. Figura 29), se demostró el éxito de la reacción química entre los componentes presentes en la síntesis de los SMPs.

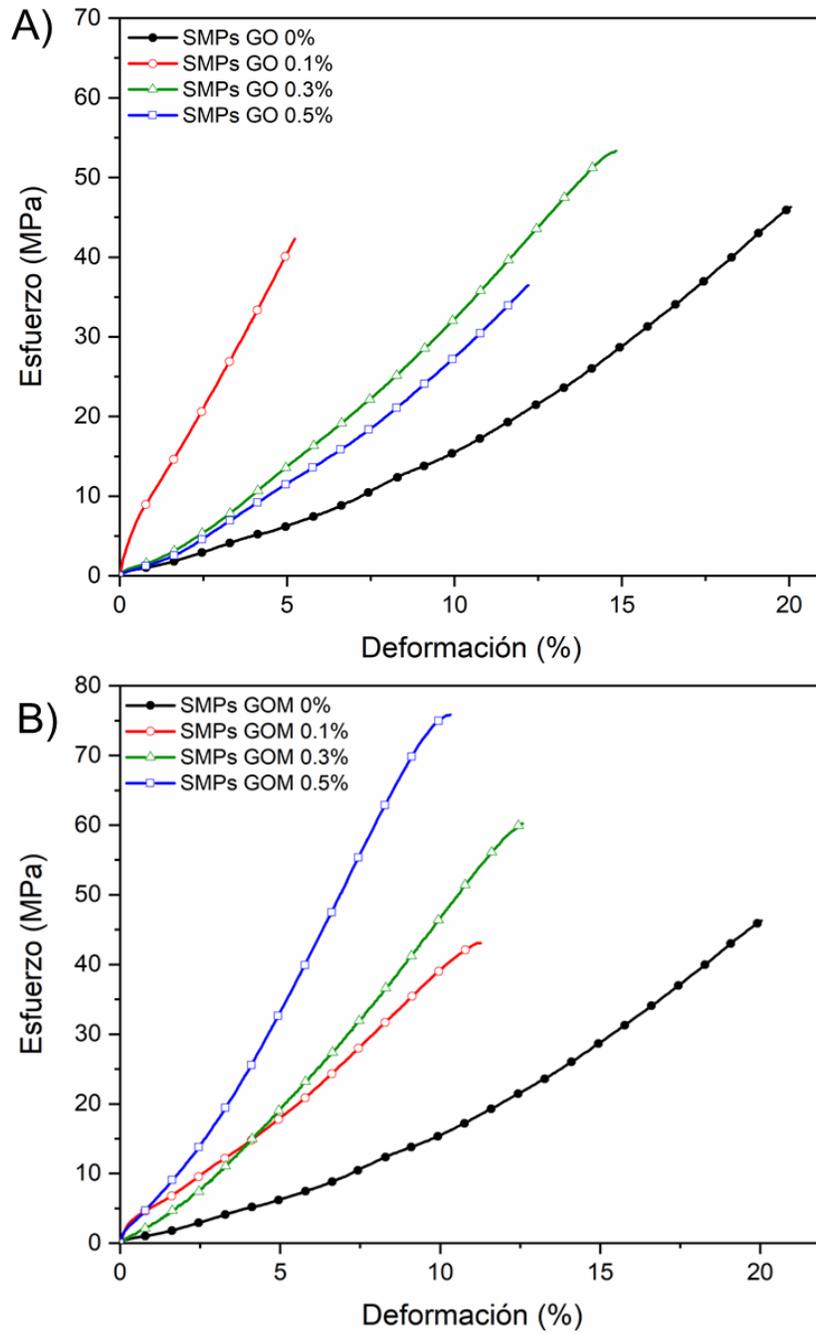


Figura 32. A) Curva esfuerzo-deformación SMPs reforzados con GO y B) GOM.

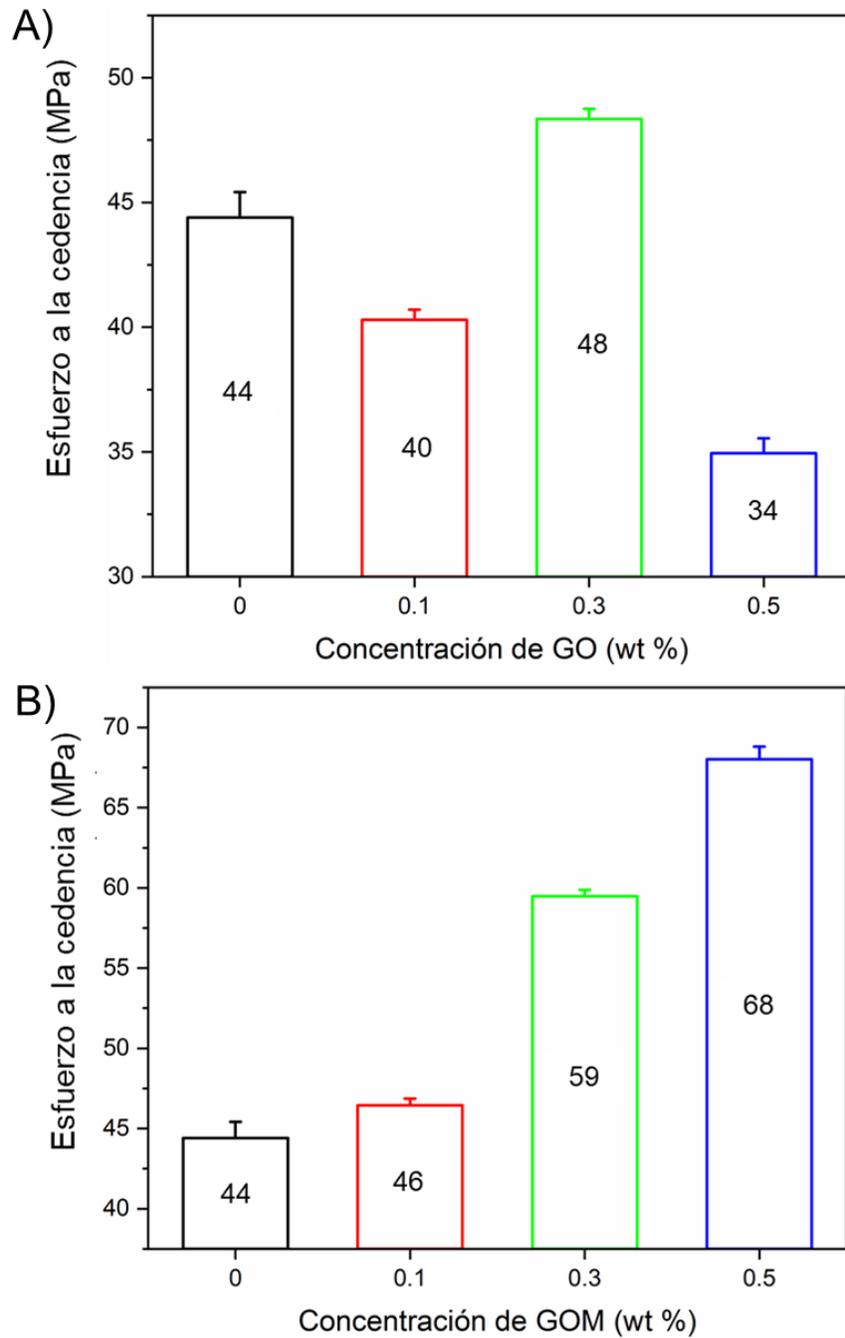


## VII. Presentación y discusión de resultados

Otros trabajos de investigación han reportado el aumento de propiedades mecánicas en SMPs, con la incorporación de grupos uretano y carboxilos en la estructura de GO, como es el caso de este trabajo, ya que ambos grupos forman enlaces de hidrógeno y esto mejora su dispersión en la resina BADGE. Además, está reportado que la mejora en la resistencia a la tracción amplía el área bajo la curva lo que es crucial para la propiedad de memoria de forma, ya que esta área es equivalente a la energía de tensión que se almacena al estirar y estimular la recuperación de la forma original.[106]

El comportamiento del esfuerzo a la cedencia (Figura 33 A y B) es parecido a los resultados de  $\sigma$  de los SMPs reforzados con GO y GOM, ya que en un diagrama esfuerzo-deformación el esfuerzo a la cedencia se encuentra por debajo de la elongación máxima ( $\epsilon$ ). Ambos fenómenos se repiten, ya que los SMPs con 0.1 y 0.5 wt% de GO muestran un esfuerzo a la cedencia menor que los SMPs sin GO. En cambio, los SMPs con 0.3 wt% presentan el mismo comportamiento.

Para finalizar la evaluación de las curvas de esfuerzo-deformación, se determinó el módulo de elasticidad longitudinal o mejor conocido como módulo de Young (E). En la Figura 34 A y B se observan las gráficas de barras para los SMPs sin GO y los SMPs reforzados con GO y GOM. Los SMPs sin GO (Figura 34 A) presentaron un E de 220 MPa, mientras que los SMPs con 0.1, 0.3 y 0.5 wt% exhibieron un E de 243, 340 y 256 MPa, respectivamente. El aumento significativo del E con las concentraciones de 0.1 y 0.3 wt%, está directamente relacionado con la pendiente exhibida en el diagrama esfuerzo-deformación (Fig. 32 A). Para el caso de los SMPs reforzados con GOM, se obtuvo mayor aumento, en un 69, 100 y 135 %, para las concentraciones de 0.1, 0.3 y 0.5 wt%, respectivamente.



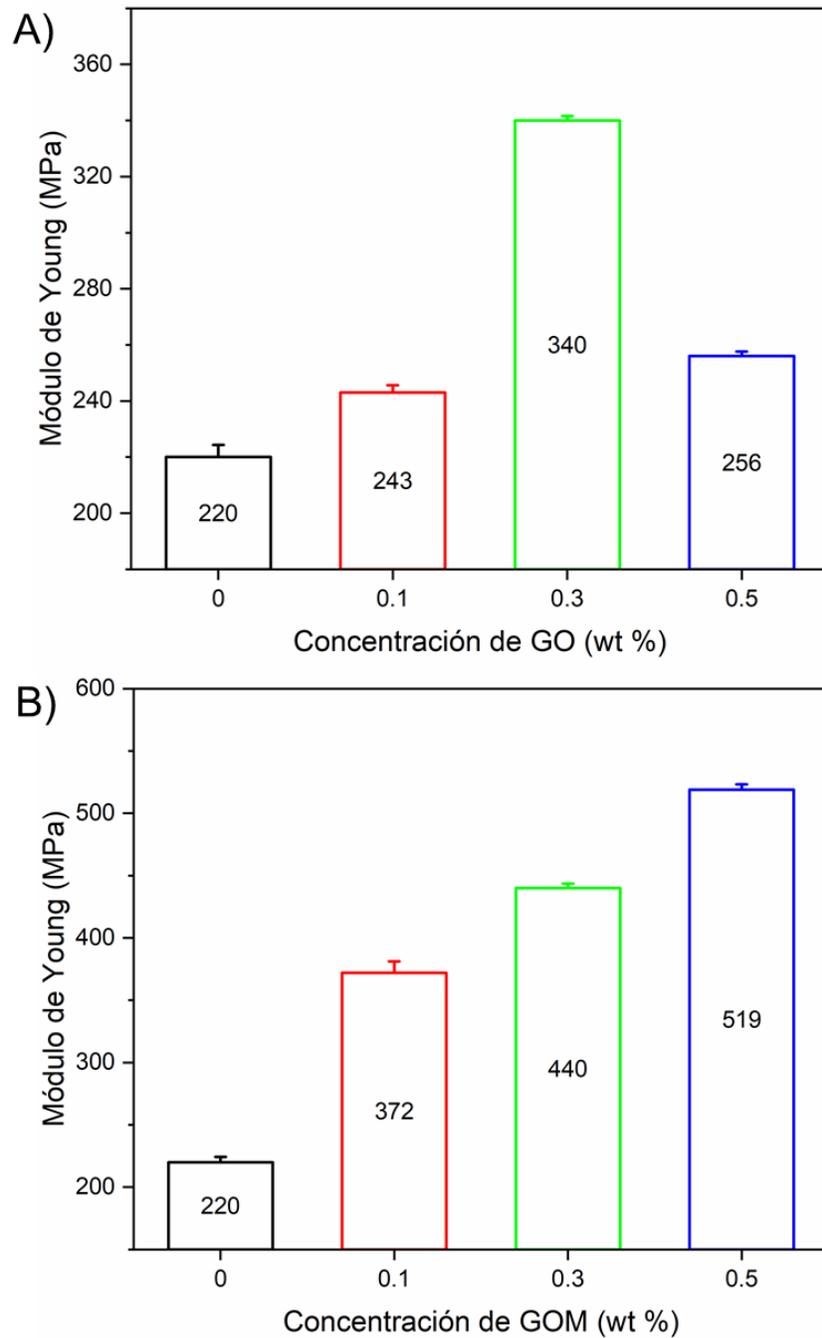
*Figura 33. A) Esfuerzo a la cedencia de SMPs reforzados con GO y B) GOM.*



## VII. Presentación y discusión de resultados

Para ambos SMPs con GO y GOM, el E aumenta, no obstante, este fenómeno se debe principalmente a las fuertes interacciones moleculares entre los componentes de los SMPs y las partículas de GO y GOM que reducen la ductilidad de los compuestos. Además, estos resultados están relacionados con lo observado por DRX del GOM, es decir, las partículas de GOM introducidas a los SMPs presentan mayor distancia interlaminar y mayor grado de exfoliación, ya que adquieren una morfología de tipo monocapa. Por tanto las propiedades del GOM son más parecidas a las del grafeno, el cual presenta mayor rigidez mecánica, un módulo de Young de 1.1 TPa[107] y mayor área superficial para tener más contacto con un mayor número de moléculas de resina BADGE. Esto inmoviliza a las cadenas poliméricas, por lo tanto presentan mayor grado de rigidez y una mayor  $T_g$ , como se vio anteriormente.[108]

Ambos SMPs reforzados con GO y GOM presentaron un módulo de Young más alto respecto a los SMPs sin refuerzo, no obstante, los valores de tensión de los SMPs reforzados con GOM resultaron más significativos, inclusive a baja y alta concentración de GOM (0. y 0.5 wt%). En general, se mejora notoriamente el módulo de Young, la resistencia a la tracción, y el esfuerzo a la cedencia. Estos resultados van de acuerdo con lo observado por Chen y col.[99] quienes modificaron el GO con grupos amino y obtuvieron un incremento del 177% en el módulo de Young y un 90% más en el esfuerzo a la cedencia en relación a los SMPs sin refuerzo.



**Figura 34.** A) Módulo de Young de SMPs reforzados con GO y B) GOM.



## VII. Presentación y discusión de resultados

Está reportado que las propiedades mecánicas, en especial la dureza, fuerza y módulo dependen en gran medida de la dispersión de la carga, en este caso del GO y GOM, y de la interacción interfacial entre la carga y la matriz polimérica.[109]

A pesar de que la incorporación de materiales grafénicos funcionalizados indican un aumento en las propiedades mecánicas, Shivan y Ansari[98] recomiendan realizar un análisis profundo y detallado de otras variables, como la estructura, dispersión, acomodo y tamaño de partículas modificadas, tratamiento de funcionalización y el porcentaje de concentración sobre los SMPs.

### 7.5.3 Impacto Izod.

Esta prueba se realizó para evaluar la energía requerida para generar una fractura en los SMPs y poder estimar la tenacidad de los materiales. Para corroborar la reproducibilidad de los resultados, se fabricaron y probaron cuatro especímenes para cada concentración de GO y de GOM previamente acondicionadas. En la Figura 35 A se muestra en una gráfica de barras los resultados de los SMPs reforzados con 0, 0.1, 0.3 y 0.5 wt % de GO, los cuales mostraron una resistencia al impacto de 0.0535, 0.075, 0.09767 y 0.117 J/mm, respectivamente. Conforme se aumentó la concentración de GO, la resistencia al impacto también aumentó; este comportamiento se relaciona principalmente con la adhesión interfacial entre el GO y la resina BADGE. Estos resultados se pueden correlacionar con el aumento del módulo de Young, el cual indicó que se vuelven más resistentes conforme se aumentó el contenido de GO, además en este tipo de materiales compuestos es importante considerar el agente de curado, el cual promueve la polimerización de la resina BADGE aportando segmentos rígidos a los SMPs;[110] resultados similares fueron reportados por Lim y col.[111].

Para el caso de los SMPs reforzados con GOM (Figura 35 B), la resistencia al impacto evaluada fue significativamente mayor, los SMPs con 0.1, 0.3 y 0.5 wt% de GOM, presentaron una resistencia al impacto de 0.169, 0.229 y 0.392 J/mm, respectivamente. Este aumento significativo se debe principalmente a la funcionalidad de la superficie y a la mejor dispersión del GOM, así como al aumento en la adhesión interfacial y al incremento de sitios de reticulación (mayor densidad de reticulación). Al respecto Kyeong y Byung[84]

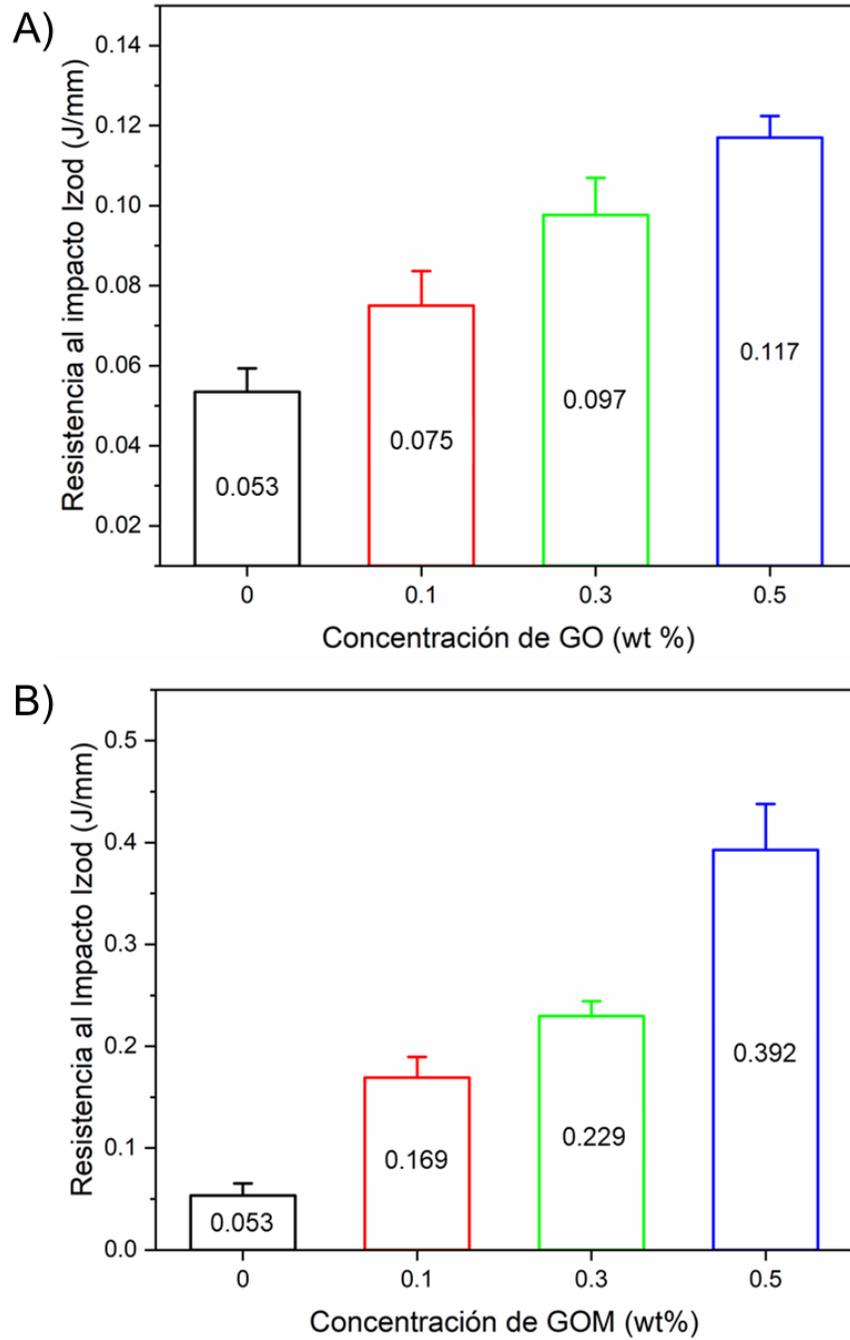


## VII. Presentación y discusión de resultados

modificaron GO con grupos isocianatos alílicos con el cual reforzaron SMPs, que al ser evaluados mostraron un aumento de 110 MPa en el módulo y 40% más de resistencia al impacto, estos resultados los relacionaron con un mayor grado de reticulación, el cual fue evaluado mediante mediciones de fracciones de gel y su relación de hinchamiento. En este caso puede sugerirse una alta densidad de entrecruzamiento y grado de reticulación por las elevadas  $T_g$ 's obtenidas.[50]

Kim y col.[112] reportaron la modificación de GO con isocianatos alílicos como refuerzo de SMPs, obteniendo mayor resistencia a la fractura y al impacto.

El TMP también está implicado en la mejora de las propiedades mecánicas de los SMPs, por su estructura química (cadenas homogéneas flexibles y lineales) la cual imparte una mayor tenacidad. [113]



*Figura 35. A) Resistencia al impacto Izod de SMPs reforzados con GO y B) GOM.*



### 7.6 Evaluación de propiedades de memoria de forma de los SMPs.

#### 7.6.1 Flexión.

La propiedad más importante de los SMPs es el comportamiento de memoria de forma bajo estímulos externos; que para los nanocompuestos estudiados es la temperatura. Con la prueba de flexión se determinaron el tiempo y % de recuperación ( $R_f$ ) de los SMPs. Para corroborar la reproducibilidad de los resultados, se fabricaron y evaluaron ( $10^\circ\text{C}$  por encima de su  $T_g$ ) tres especímenes por cada concentración de GO y de GOM. En la Figura 36 se observa el registro de la relación entre el tiempo de recuperación de la forma 'U' y la concentración de GO y GOM. Este tiempo está relacionado con el  $R_f$ . En la Tabla 3 se enlistan los valores de  $R_f$  obtenidos mediante la ecuación de la sección 6.2.3.4.

Los SMPs sin refuerzo tardaron en promedio 21.5 s para recuperar el 99.69 % de su forma original ( $180^\circ$ ), mientras que los SMPs reforzados con 0.1, 0.3 y 0.5 wt% de GO, tardaron 26, 26.5 y 26.5 s, respectivamente, todos ellos recuperando aproximadamente 98 % de su forma original. Por otro lado, los SMPs reforzados con 0.1, 0.3 y 0.5 wt% de GOM, tardaron 30, 31.5 y 30 s, con un  $R_f$  de 99.69, 98.61 % y 96.85 %, respectivamente.

Tanto en los SMPs con GO como con GOM se observa que hay una recuperación total cercana al 100% cuando se calientan por encima de su  $T_g$ . En cuanto al tiempo de recuperación de forma, fue de 26.3 y 30.4 s, en promedio, respectivamente; es decir tardaron más en recuperar su forma los nanocompuestos con GOM. Ambos resultados ( $R_f$  y tiempo) se ven afectados, principalmente, por el alto grado de entrecruzamiento; aunque también dependen del efecto restrictivo del GO y GOM sobre el movimiento de las cadenas poliméricas. Los tiempos de recuperación indican que las nanopartículas de GOM dispersadas uniformemente ejercen mayor restricción al movimiento de las cadenas poliméricas que las nanopartículas de GO sin funcionalizar [99]. Además, se observó que la energía de recuperación de forma fue mayor que la requerida por los SMPs sin refuerzo, lo que resulta en la necesidad de una temperatura más alta para lograr la recuperación de forma de los SMPs reforzados, especialmente con GOM, ya que tienen mayor número de estructuras reticuladas.[97]

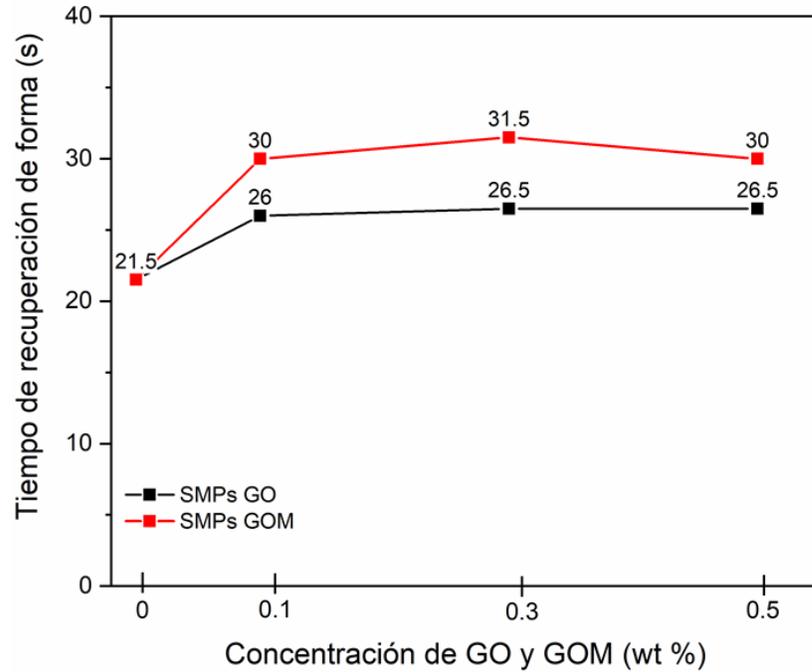


Figura 36. Tiempos de recuperación de los SMPs GO y SMPs GOM.

Tabla 3. Porcentaje recuperado de SMPs GO y SMPs GOM.

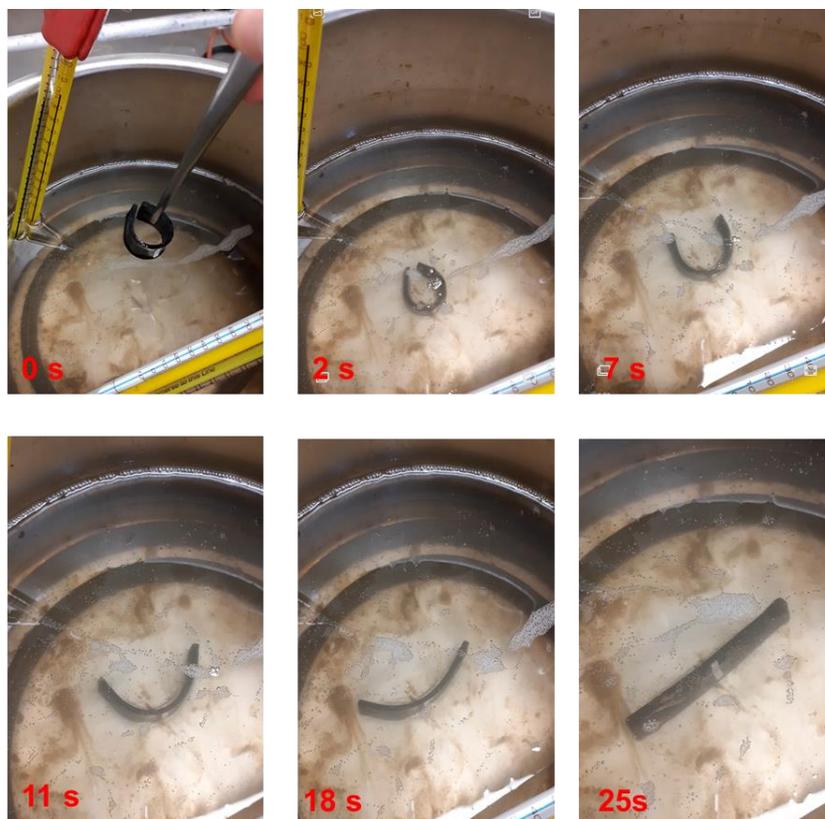
<b>SMPs GO</b>				
<b>GO (wt %)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Ángulo inicial (°)</b>	<b>Ángulo no recuperado (°)</b>	<b>Rf (%)</b>
0	85	180	0.5	99.69
0.1	85	180	3	98.33
0.3	102	180	2.5	98.61
0.5	99	180	3.5	98.05
<b>SMPs GOM</b>				
<b>GOM (wt%)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Ángulo inicial (°)</b>	<b>Ángulo no recuperado (°)</b>	<b>Rf (%)</b>
0	85	180	1	99.69
0.1	106	180	2.5	98.61
0.3	108	180	3.5	98.05
0.5	113	180	5.66	96.85



## VII. Presentación y discusión de resultados

En general, el tiempo de recuperación de forma aumentó, y el  $R_f$  disminuyó a medida que se incrementaba el GO y GOM. A pesar de que se reportó una baja dispersión de GO en los SMPs, Shanmugharaj y col.[106] reportaron un comportamiento similar en SMPs basados en uretanos reforzados con nanotubos; adjudican este fenómeno a la formación de ‘cristales congelados’, debido a un aumento en la orientación de los segmentos moleculares en la dirección de la fuerza externa.

Además, algunos trabajos han reportado que la adición de GO y GOM puede provocar una pérdida de energía elástica interna almacenada durante la recuperación de la forma, lo que lleva a una recuperación de tensión más lenta y un tiempo de recuperación de forma más prologado en comparación con los SMPs sin refuerzo.[99] En la Figura 37 se observa el proceso de recuperación de forma del SMP reforzado con 0.5 wt% de GOM, mediante la evaluación de flexión en ‘U’.



*Figura 37. Proceso de recuperación de forma de SMPs con 0.5 wt% de GOM.*

### 7.6.2 Torsión.

Los SMPs fueron evaluados a una temperatura 10 °C por encima de su  $T_g$  mediante la adaptación de un equipo fabricado en el CIQA (Sección 6.2.3.4). Para corroborar la reproducibilidad de los resultados se fabricaron y probaron tres especímenes por cada concentración de GO y de GOM. En la Tabla 4 se resumen los resultados promediados de torque para cada SMP. Los resultados indican que a medida que se incrementó la cantidad de GO y GOM, la resistencia de los SMPs fue mayor. Estos resultados son concordantes con los del módulo de Young y el esfuerzo a la cedencia. Sin embargo, los SMPs reforzados con GOM exhibieron mayor torque, es decir, mayor resistencia a la torsión. Este fenómeno se relaciona con la adición de grupos uretanos y acrilatos sobre la superficie del GOM lo que mejora su dispersión en la resina BADGE, por lo tanto, actúa eficazmente como sitio de reticulación y como relleno tipo refuerzo



## VII. Presentación y discusión de resultados

En la Figura 38 se muestran los especímenes de SMPs con diferente ángulo de torsión. A simple vista, los SMPs reforzados con GO presentan mayor ángulo de torsión conforme se aumenta la cantidad de GO. Pasa lo mismo con los SMPs reforzados con GOM, sin embargo, en la figura puede observarse que el grado de torsión de los SMPs con GOM es mayor que los SMPs con GO.

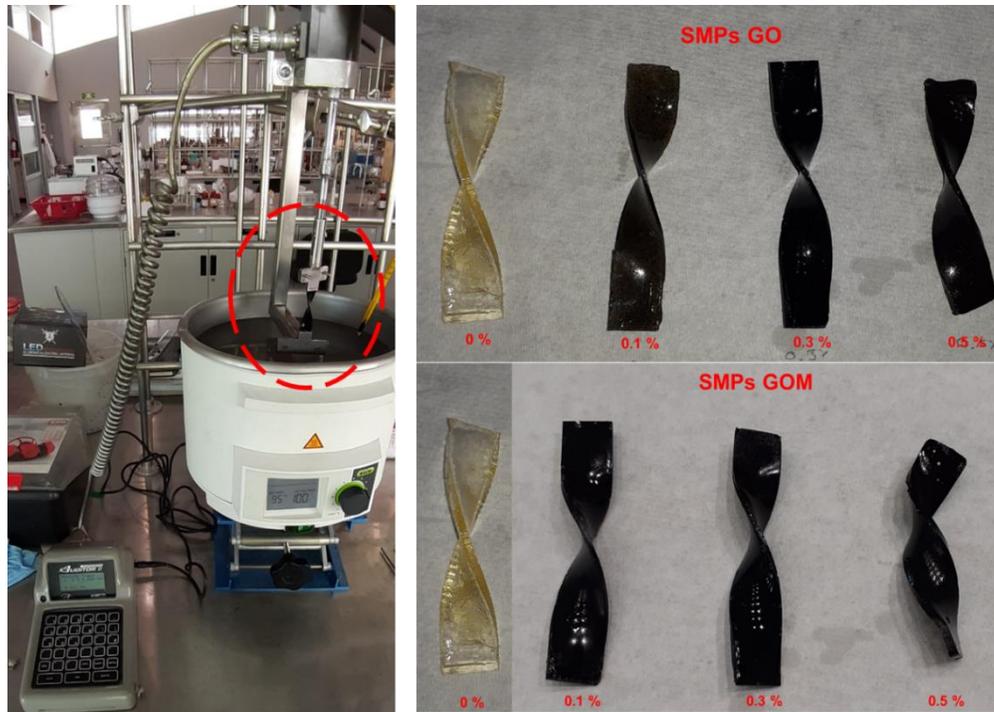
Los resultados reportados en el presente trabajo apoyan firmemente la idea de que la presencia del GOM, que actúa como refuerzo, efectivamente mejora el rendimiento físico-mecánico de los SMPs, sin afectar su propiedad de memoria de forma. Estas propiedades mejoradas pueden conducir a diferentes aplicaciones multifuncionales.

**Tabla 4.** Evaluación de memoria de forma (Par de torsión) activada a una determinada temperatura ( $T$ ) por encima de la  $T_g$ .

<b>SMPs GO</b>		
<b>Concentración (wt%)</b>	<b><math>T</math> (°C)</b>	<b>Par de torsión (Nm)</b>
0	85	0.008
0.1	85	0.015
0.3	102	0.0165
0.5	99	0.0135
<b>SMPs GOM</b>		
<b>Concentración (wt%)</b>	<b><math>T</math> (°C)</b>	<b>Par de torsión (Nm)</b>
0	85	0.008
0.1	106	0.023
0.3	108	0.029
0.5	113	0.031



## VII. Presentación y discusión de resultados



*Figura 38. Evaluación del par de torsión de los SMPs con GO y GOM.*



## VIII. CONCLUSIÓN

En este trabajo se sintetizaron materiales compuestos (SMPs) a base de una resina epóxica y óxido de grafeno sin modificar (GO) o modificado (GOM), así como un agente de curado tetrafuncional, los cuales presentaron propiedades de memoria de forma. De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, se determinó que con la adición del 0.3 wt% de GO en los SMPs se obtiene un aumento del 54 % del módulo de Young y un incremento de 4 MPa en tenacidad. Sin embargo, la adición del 0.1 y 0.5 wt% de GO, afecta estas propiedades debido a la formación de aglomerados que actúan como vacancias y dislocaciones volviendo frágil y quebradizo al SMP.

Las propiedades mejoran significativamente con la incorporación del 0.1, 0.3 y 0.5 wt% de GOM, ya que se obtuvo un 69, 100 y 135 % de aumento en el módulo de Young, respectivamente. También aumentó la resistencia a la tracción hasta 24 MPa. La  $T_g$  de los SMPs con GO aumenta 17 °C, mientras que los SMPs con GOM presentan valores de  $T_g$  a mayor temperatura a medida que se agrega mayor cantidad de GOM, registrando un aumento de hasta 28 °C por encima de la  $T_g$  de los SMPs sin GOM. Con la adición de GO y GOM también se obtuvo mayor resistencia al impacto y mayor tenacidad con respecto al SPM sin refuerzo.

La mejora de las propiedades se atribuye a una mayor compatibilidad y buena dispersión entre el GOM y la resina epóxica (BADGE). La recuperación de forma de los SMPs reforzados con GOM demora 9 s más, sin embargo, puede recuperarse el 96 % de su forma original. Este retardo se relaciona con la presencia del GOM, ya que puede estar restringiendo el movimiento de las moléculas poliméricas.

Los materiales aquí estudiados son candidatos potenciales para aplicaciones donde se requiere de la termo-actuación como por ejemplo en la fabricación de sensores térmicos.



## Referencias

- [1] J. S. J. Ding, Y. Zhu, "Preparation and properties of silanized vapor-grown carbon nanofibers/epoxy shape memory nanocomposites," *Polym. Compos.*, vol. 35, no. 2, pp. 412–417, 2014.
- [2] A. S. David Foix, Xavier Ramis, Francesc Ferrando, "Improvement of epoxy thermosets using a thiol-ene based polyester hyperbranched polymer as modifier," *Polym. Int.*, vol. 61, no. 5, pp. 727–734, 2012.
- [3] M. A. A. Meghed, A. A., "Improvement of hardness and wear resistance of glass fiber-reinforced epoxy composites by the incorporation of silica/carbon hybrid nanofillers.," *Polym. Technol. Eng.*, vol. 57, no. 4, pp. 251–254, 2018.
- [4] E. Jerzy J. Chruściela, "Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 41, pp. 65–121, 2015.
- [5] T. Williams, M. Meador, S. Miller, and D. Scheiman, "Effect of graphene addition on shape memory B<sub>1</sub> behavior of epoxy resins," *Soc. Adv. Mater. Process. Eng.*, pp. 1–9, 2011.
- [6] Z. G. Wei, R. Sandström, and S. Miyazaki, "Shape-memory materials and hybrid composites for smart materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 15, pp. 3743–3762, 1998.
- [7] T. Tech, "Shape memory materials and their applications," *Mater. Sci. Forum*, vol. 395, no. December, pp. 177–184, 2002.
- [8] S. Kamila, "Introduction, classification and applications of smart materials: An overview," *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 10, no. 8, pp. 876–880, 2013.
- [9] E. S. Federico Carpi, *Biomedical applications of electroactive polymer actuators*, 2nd. Italy: Wiley, 2019.
- [10] N. S. Bedeloglu, Ayse Demir, Ali Bozkurt, Yalcin Sariciftci, "A photovoltaic fiber design for smart textiles," *Text. Res. J.*, vol. 80, no. 11, pp. 1065–1074, Oct. 2009.



- [11] C. M. W. K. Otsuka, *Shape Memory Materials*, 1st ed. Cambridge University Press, 1998.
- [12] W. M. Huang, Z. Ding, C. C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, and H. Purnawali, “Shape memory materials,” *Mater. Today*, vol. 13, no. 7–8, pp. 54–61, 2010.
- [13] M. Bashir, C. F. Lee, and P. Rajendran, “Shape memory materials and their applications in aircraft morphing: An introspective study,” *ARPJ. Eng. Appl. Sci.*, vol. 12, no. 19, pp. 5434–5446, 2017.
- [14] J. Leng, H. Lu, Y. Liu, W. M. Huang, and S. Du, “Shape-memory polymers - A class of novel smart materials,” *MRS Bull.*, vol. 34, no. 11, pp. 848–855, 2009.
- [15] M. D. Hager, S. Bode, C. Weber, and U. S. Schubert, “Shape memory polymers: Past, present and future developments,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 49–50, pp. 3–33, 2015.
- [16] M. K. L. Peponi, Navarro-Baena J., “Shape memory polymers: properties, synthesis and applications,” *Smart Polym. their Appl.*, pp. 204–236, 2014.
- [17] R. L. Andreas Lendlein, “Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications,” *Science (80-. )*, vol. 296, no. 5573, pp. 1673–1676, 2012.
- [18] J. G. Hardy, M. Palma, S. J. Wind, and M. J. Biggs, “Responsive biomaterials: advances in materials based on shape-memory polymers,” *Adv. Mater.*, pp. 5717–5724, 2016.
- [19] D. Ratna and J. Karger-Kocsis, “Recent advances in shape memory polymers and composites: A review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 254–269, 2008.
- [20] D. Stoeckel, “The shape memory effect - Phenomenon, alloys and applications,” *Proc. Shape Mem. Alloy. Power Syst. EPRI*, pp. 1–13, 1995.
- [21] M. Behl and A. Lendlein, “Shape-memory polymers,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 4, pp. 20–28, 2007.
- [22] A. Lendlein and S. Kelch, “Shape-memory effect from permanent shape,” *Angew.*



- Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 41, no. 12, pp. 2034–2057, 2002.
- [23] Y. Liu, H. Du, L. Liu, and J. Leng, “Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: A review,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, no. 2, 2014.
- [24] J. Leng, X. Lan, Y. Liu, and S. Du, “Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 7, pp. 1077–1135, 2011.
- [25] B. Yang, W. M. Huang, C. Li, C. M. Lee, and L. Li, “On the effects of moisture in a polyurethane shape memory polymer,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 13, no. 1, pp. 191–195, 2003.
- [26] H. Bakhshi, H. Yeganeh, S. Mehdipour-Ataei, A. Solouk, and S. Irani, “Polyurethane coatings derived from 1,2,3-triazole-functionalized soybean oil-based polyols: Studying their physical, mechanical, thermal, and biological properties,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 19, pp. 7777–7788, Oct. 2013.
- [27] J. Hu, *Shape memory polymers and textiles*, 1st ed. 2007.
- [28] C. Liu, H. Qin, and P. T. Mather, “Review of progress in shape-memory polymers,” *J. Mater. Chem.*, vol. 17, no. 16, pp. 1543–1558, 2007.
- [29] A. K. R. Arun DI, Chakravarthy P, *Shape memory materials*, 1 st. 2018.
- [30] Ji. Wu, Xuelian, Zheng, Hui, Liu, Yanju Leng, “Thermomechanical property of epoxy shape memory polymers,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 24, no. 15n16, pp. 2386–2391, 2010.
- [31] F. V. Ferreira *et al.*, “Functionalized graphene oxide as reinforcement in epoxy based nanocomposites,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 10, no. December 2017, pp. 100–109, 2018.
- [32] F. L. Jin, X. Li, and S. J. Park, “Synthesis and application of epoxy resins: A review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 1–11, 2015.



- [33] J. L. B. Massingil, *Epoxy Resins*, 2 nd. Oxford: Pergamon, 2000.
- [34] F.-L. Jin, X. Li, and S.-J. Park, “Synthesis and application of epoxy resins: A review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 1–11, 2015.
- [35] A. A. Megahed, M. A. Agwa, and M. Megahed, “Improvement of hardness and wear resistance of glass fiber-reinforced epoxy composites by the incorporation of silica/carbon hybrid nanofillers,” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 57, no. 4, pp. 251–259, Mar. 2018.
- [36] F. L. Jin and S. J. Park, “Thermal stability of trifunctional epoxy resins modified with nanosized calcium carbonate,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 30, no. 2, pp. 334–338, 2009.
- [37] C. L. G. H len Nouailhas, Chahinez Aouf, “Synthesis and properties of biobased epoxy resins. Part 1. Glycidylation of flavonoids by epichlorohydrin,” *Polym. Chem.*, vol. 49, no. 11, pp. 2261–2270, 2011.
- [38] F. Gonzalez Garcia and B. Guenther Soares, “Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A ( DGEBA ) by proton nuclear magnetic resonance,” *Polym. Test.*, vol. 22, pp. 51–56, 2003.
- [39] P. G. Babayevsky and J. K. Gillham, “Epoxy thermosetting systems: Dynamic mechanical analysis of the reactions of aromatic diamines with the diglycidyl ether of bisphenol A,” *Appl. Polym.*, vol. 17, no. 7, pp. 2067–2088, 1973.
- [40] K. Hodd, “37 Epoxy Resins,” in *Polymers*, 2nd ed., G. Allen and J. C. B. T.-C. P. S. and S. Bevington, Eds. Amsterdam: Pergamon, 1989, pp. 667–699.
- [41] G. Carotenuto and L. Nicolais, “Kinetic study of phenolic resin cure by IR spectroscopy,” *Appl. Polym.*, vol. 74, no. 11, pp. 2703–2715, 1999.
- [42] J. A. Brydson, “26 - Epoxide Resins,” in *Polymers*, J. A. B. T.-P. M. (Seventh E. Brydson, Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999, pp. 744–777.



- [43] C. E. Hoyle, T. Y. Lee, and T. Roper, "Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, no. 21, pp. 5301–5338, 2004.
- [44] T. O. Machado, C. Sayer, and P. H. H. Araujo, "Thiol-ene polymerization: A promising technique to obtain novel biomaterials," *Eur. Polym. J.*, vol. 86, pp. 200–215, 2017.
- [45] M. L. B. and L. Reyna, "Preparation and study of shape memory in epoxy resins.," *Macromol. Symp.*, vol. 374, p. 160, 2017.
- [46] N. B. Cramer, S. K. Reddy, A. K. O'Brien, and C. N. Bowman, "Thiol-ene photopolymerization mechanism and rate limiting step changes for various vinyl functional group chemistries," *Macromolecules*, vol. 36, no. 21, pp. 7964–7969, 2003.
- [47] A. A. Acosta Ortiz and G. Sánchez, "The development of an Epoxy-amine/Thiol-ene photocurable system," *J. Polym. Res.*, vol. 21, no. 7, 2014.
- [48] A. V. Hernandez, "Preparación de un nuevo agente de curado aplicado a un prepolimero epóxico biobasado y su evaluación de propiedad de memoria de forma.," Universidad Veracruzana (Tesis), 2017.
- [49] F. Pilate, A. Toncheva, P. Dubois, and J. M. Raquez, "Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world," *Eur. Polym. J.*, vol. 80, pp. 268–294, 2016.
- [50] B. Ramezanzadeh, E. Ghasemi, M. Mahdavian, E. Changizi, and M. H. Mohamadzadeh Moghadam, "Characterization of covalently-grafted polyisocyanate chains onto graphene oxide for polyurethane composites with improved mechanical properties," *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 869–883, 2015.
- [51] M. Yoonessi *et al.*, "Graphene polyimide nanocomposites; Thermal, mechanical, and high-temperature shape memory effects," *ACS Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 7644–7655, 2012.



- [52] L. Tan, L. Gan, J. Hu, Y. Zhu, and J. Han, “Functional shape memory composite nanofibers with graphene oxide filler,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 76, pp. 115–123, 2015.
- [53] H. Lu, Y. Yao, W. M. Huang, and D. Hui, “Noncovalently functionalized carbon fiber by grafted self-assembled graphene oxide and the synergistic effect on polymeric shape memory nanocomposites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 67, pp. 290–295, 2014.
- [54] M. Urban and M. Strankowski, “Shape memory polyurethane materials containing ferromagnetic iron oxide and graphene nanoplatelets,” *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 9, 2017.
- [55] D. L. Chung, “Review Graphite,” *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 8, pp. 1475 – 1489, 2002.
- [56] S. Rao, J. Upadhyay, and R. Das, “8 - Manufacturing and characterization of multifunctional polymer-reduced graphene oxide nanocomposites,” in *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, Y. Dong, R. Umer, and A. K.-T. B. T.-F. and R. for A. N. Lau, Eds. Woodhead Publishing, 2015, pp. 157–232.
- [57] S. C. Ray, “Chapter 2 - Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide,” in *Micro and Nano Technologies*, S. C. B. T.-A. of G. and G.-O. B. N. Ray, Ed. Oxford: William Andrew Publishing, 2015, pp. 39–55.
- [58] G. Y. Xubing Fu, Chenguang Yao, “Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: a review,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 76, pp. 61688–61702, 2012.
- [59] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010.
- [60] M. Inagaki and F. Kang, “Chapter 3 - Engineering and applications of carbon materials,” in *Carbon materials*, M. Inagaki and F. B. T.-M. S. and E. of C. F. (Second E. Kang, Eds. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014, pp. 219–525.
- [61] S. Liu, J. Tian, L. Wang, Y. Luo, W. Lu, and X. Sun, “Self-assembled graphene platelet–glucose oxidase nanostructures for glucose biosensing,” *Biosens.*



- Bioelectron.*, vol. 26, no. 11, pp. 4491–4496, 2011.
- [62] D. Chen, H. Feng, and J. Li, “Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 6027–6053, 2012.
- [63] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, “New insights into the structure and reduction of graphite oxide,” *Nat. Chem.*, vol. 1, p. 403, Jul. 2009.
- [64] J. C. N. Helio Ribeiro, Wellington Marcos da Silva, “Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy,” *Polym. Test.*, vol. 43, pp. 182–192, 2015.
- [65] D. Eder, “Carbon nanotube–inorganic hybrid,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 3, pp. 1348–1385, Mar. 2010.
- [66] L. Lei, J. Shan, J. Hu, X. Liu, J. Zhao, and Z. Tong, “Co-curing effect of imidazole grafting graphene oxide synthesized by one-pot method to reinforce epoxy nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 128, no. C, pp. 161–168, 2016.
- [67] K. Saeed, S.-Y. Park, S. Haider, and J.-B. Baek, “In-situ polymerization of multi-walled carbon nanotube/nylon-6 nanocomposites and their electrospun nanofibers,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 39–46, Nov. 2008.
- [68] M. Puig, J., Hoppe, C. E., Bañobre-López, “Superparamagnetic nanocomposites based on the dispersion of oleic acid-stabilized magnetite nanoparticles in a diglycidylether of bisphenol A-based epoxy matrix: Magnetic hyperthermia and shape memory,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 24, pp. 13421–13428, 2012.
- [69] L. C. O. Silva, G. G. Silva, P. M. Ajayan, and B. G. Soares, “Long-term behavior of epoxy/graphene-based composites determined by dynamic mechanical analysis,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 19, pp. 6407–6419, 2015.
- [70] S. F. T. Dámaso Navarro R., Odilia Pérez Camacho, “High-density polyethylene/graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization: Morphology, thermal, and electrical properties,” *Mater. Today Commun.*, vol. 16, no.



June, pp. 232–241, 2018.

- [71] D. Marcano *et al.*, *Improved synthesis of graphene oxide. ACS Nano* 4:4806-4814, vol. 4. 2010.
- [72] I.Q. Victoria Maria Padilla Gainza, “Síntesis de látex acrílicos mediante polimerización en emulsión en presencia de óxido de grafeno para el desarrollo de adhesivos sensibles a la presión,” Centro de Investigación en Química Aplicada (Tesis), 2015.
- [73] G. C. Martim, C. S. Pfeifer, and E. M. Giroto, “Novel urethane-based polymer for dental applications with decreased monomer leaching,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 72, pp. 192–201, 2017.
- [74] M. Huskić *et al.*, “One-step surface modification of graphene oxide and influence of its particle size on the properties of graphene oxide/epoxy resin nanocomposites,” *Eur. Polym. J.*, vol. 101, no. December 2017, pp. 211–217, 2018.
- [75] I. Roppolo *et al.*, “A powerful tool for graphene functionalization: Benzophenone mediated UV-grafting,” *Carbon N. Y.*, vol. 77, pp. 226–235, 2014.
- [76] “Finkelstein Reaction,” *Comprehensive organic name reactions and reagents*. 15-Sep-2010.
- [77] G. Raspoet, N. M. Tho, and H. A. F. Mc Garraghy, M., “ChemInform Abstract: The alcoholysis reaction of isocyanates giving urethanes: Evidence for a multimolecular mechanism,” *ChemInform*, vol. 30, no. 8, p. no-no, 2010.
- [78] A. Prabhakar, D. K. Chattopadhyay, B. Jagadeesh, and K. V. S. N. Raju, “Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 43, no. 6, pp. 1196–1209, 2005.
- [79] M. Rochery, I. Vroman, and T. M. Lam, “Kinetic model for the reaction of IPDA and macrodiols: Study on the relative reactivity of isocyanate groups,” *J. Macromol. Sci.*



- *Pure Appl. Chem.*, vol. 37 A, no. 3, pp. 259–275, 2000.

- [80] K. Hatada, K. Ute, K. -I Oka, and S. P. Pappas, “Unambiguous  $^{13}\text{C}$ -NMR assignments for isocyanate carbons of isophorone diisocyanate and reactivity of isocyanate groups in Z - and E-stereoisomers,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 28, no. 11, pp. 3019–3027, 1990.
- [81] N. Bialas, H. Höcker, M. Marschner, and W. Ritter, “ $^{13}\text{C}$  NMR studies on the relative reactivity of isocyanate groups of isophorone diisocyanate isomers,” *Makromol. Chemie*, vol. 191, pp. 1843–1852, 1990.
- [82] R. A. Nyquist, S. Fiedler, and R. Streck, “Infrared study of vinyl acetate, methyl acrylate and methyl methacrylate in various solvents,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 6, no. 3, pp. 285–291, 1994.
- [83] J. C. C. and J. B. María González González, “Applications of FT-IR on epoxy resins—identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake,” *INTECH*. pp. 261–284, 2012.
- [84] S. K. Lee and B. K. Kim, “Synthesis and properties of shape memory graphene oxide/polyurethane chemical hybrids,” *Polym. Int.*, vol. 63, no. 7, pp. 1197–1202, 2014.
- [85] B. Xue, J. Zhu, N. Liu, and Y. Li, “Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction,” *Catal. Commun.*, vol. 64, no. C, pp. 105–109, 2015.
- [86] U. Saha, R. Jaiswal, J. P. Singh, and T. H. Goswami, “Diisocyanate modified graphene oxide network structure: Steric effect of diisocyanates on bimolecular cross-linking degree,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 5, 2014.
- [87] W. Du, Z. Zhang, H. Su, H. Lin, and Z. Li, “Urethane-functionalized graphene oxide for improving compatibility and thermal conductivity of waterborne polyurethane composites,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 21, pp. 7146–7155, 2018.



- [88] Jean Perrie Fouassier and Andre Merlin, “Laser investigation of norrish type photoscission in the photoinitiator irgacure (2,2-dimethoxy 2-phenylacetophenone),” vol. 12, pp. 17–23, 1980.
- [89] I. T. Smith, “The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines,” *Chem. Rev.*, vol. 1, no. 3, pp. 150–165, 2006.
- [90] B. L. Burton, “Amine curing of epoxy resins: options and key formulation considerations,” *Paint Coat. Ind.*, vol. 1, no. 3, p. 8, 2006.
- [91] N. B. Cramer, S. K. Reddy, A. K. O. Brien, and C. N. Bowman, “Thiol-ene photopolymerization mechanism and rate limiting step changes for various vinyl functional group chemistries,” pp. 7964–7969, 2003.
- [92] M. C. Stuparu and A. Khan, “Thiol-Epoxy ‘Click’ Chemistry: Application in preparation and postpolymerization modification of polymers,” no. 1, pp. 3057–3070, 2016.
- [93] M. G. González, J. C. Cabanelas, and J. Baselga, “Applications of FTIR on epoxy resins - identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake,” *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, no. May 2014, 2012.
- [94] G. Tripathi and D. Srivastava, “Effect of carboxyl-terminated poly(butadiene-co-acrylonitrile) (CTBN) concentration on thermal and mechanical properties of binary blends of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 443, no. 1–2, pp. 262–269, 2007.
- [95] S. C. Boyatzis, D. Charalambous, and E. Kotoula, “FTIR monitoring of artificial ageing of commercial acrylic and vinyl adhesives/consolidants,” 2003.
- [96] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 75–127, 2017.
- [97] Z. Yu, Z. Wang, H. Li, J. Teng, and L. Xu, “Shape memory epoxy polymer (SMEP)



- composite mechanical properties enhanced by introducing graphene oxide (GO) into the matrix,” *Materials (Basel)*., vol. 12, no. 7, pp. 7–18, 2019.
- [98] S. I. Abdullah and M. N. M. Ansari, “Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites,” *HBRC J.*, vol. 11, no. 2, pp. 151–156, 2015.
- [99] L. Chen, W. Li, Y. Liu, and J. Leng, “Nanocomposites of epoxy-based shape memory polymer and thermally reduced graphite oxide: Mechanical, thermal and shape memory characterizations,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 91, pp. 75–82, 2016.
- [100] D. A. Yoonessi, Mitra Shi, Ying Scheiman, “Graphene polyimide nanocomposite ; high-temperature shape memory effects.,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 9, pp. 7644–7655, 2012.
- [101] S. Lashgari, M. Karrabi, I. Ghasemi, H. Azizi, M. Messori, and K. Paderni, “Shape memory nanocomposite of poly(L-lactic acid)/graphene nanoplatelets triggered by infrared light and thermal heating,” *Express Polym. Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 349–359, 2016.
- [102] T. Kuila, P. Khanra, A. K. Mishra, N. H. Kim, and J. H. Lee, “Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties,” *Polym. Test.*, vol. 31, no. 2, pp. 282–289, 2012.
- [103] S. M. Oh, K. M. Oh, T. D. Dao, H. Il Lee, H. M. Jeong, and B. K. Kim, “The modification of graphene with alcohols and its use in shape memory polyurethane composites,” *Polym. Int.*, vol. 62, no. 1, pp. 54–63, 2013.
- [104] J. Wang, X. Wang, C. Xu, M. Zhang, and X. Shang, “Preparation of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance,” *Polym. Int.*, vol. 60, no. 5, pp. 816–822, 2011.
- [105] J. H. Park, T. D. Dao, H. Il Lee, H. M. Jeong, and B. K. Kim, “Properties of graphene/shape memory thermoplastic polyurethane composites actuating by various methods,” *Materials (Basel)*., vol. 7, no. 3, pp. 1520–1538, 2014.



- [106] Y. Li, H. Lian, Y. Hu, W. Chang, X. Cui, and Y. Liu, “Enhancement in mechanical and shape memory properties for liquid crystalline polyurethane strengthened by graphene oxide,” *Polymers (Basel)*, vol. 8, no. 7, 2016.
- [107] J. R. Gong, *Graphene: Synthesis, characterization, properties and applications*, 1 st. Croatia: InTech, 2011.
- [108] J. Dong, J. Ding, J. Weng, and L. Dai, “Graphene enhances the shape memory of poly (acrylamide-co-acrylic acid) grafted on graphene,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 34, no. 8, pp. 659–664, 2013.
- [109] S. Singh, V. K. Srivastava, and R. Prakash, “Influences of carbon nanofillers on mechanical performance of epoxy resin polymer,” *Appl. Nanosci.*, vol. 5, no. 3, pp. 305–313, 2015.
- [110] J. Lin *et al.*, “Reduced silanized graphene oxide/epoxy-polyurethane composites with enhanced thermal and mechanical properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 316, no. 1, pp. 114–123, 2014.
- [111] K. Y. K. S.-S. L. J.-C. L. Min-Young Lima Hee, Joong Kima Seung, Jo Baekb, “Improved strength and toughness of polyketone composites using extremely small amount of polyamide 6 grafted graphene oxides,” *Carbon N. Y.*, vol. 77, pp. 366–378, 2014.
- [112] J. T. Kim, B. K. Kim, E. Y. Kim, H. C. Park, and H. M. Jeong, “Synthesis and shape memory performance of polyurethane/graphene nanocomposites,” *React. Funct. Polym.*, vol. 74, no. 1, pp. 16–21, 2014.
- [113] D. P. Nair, N. B. Cramer, T. F. Scott, C. N. Bowman, and R. Shandas, “Photopolymerized thiol-ene systems as shape memory polymers,” *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 19, pp. 4383–4389, 2010.



## Referencias