



**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas**

**Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica**

**Laboratorio de Polímeros**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE QUÍMICO.

**PAMELA FRANCISCA PACHECO BUSTAMANTE**

“Estudio de la Estabilización de Suspensiones de Óxido de Grafito Reducido Térmicamente en diferentes Surfactantes y su uso como Nanopartículas en Compósitos a base de Caucho Natural”

PROFESOR PATROCINANTE Y DIRECTOR DE MEMORIA  
MEHRDAD YAZDANI-PEDRAM ZOBEIRI  
Doctor en Química  
Magíster en Ciencias Químicas y Filosofía

**2014**

### Dedicatoria.

Por todo mi esfuerzo y dedicación, esta tesis es una recompensa por todos aquellos obstáculos que tuve que superar para llegar a esta gran etapa de mi vida.

## Agradecimientos.

Agradezco infinitamente la oportunidad que me dio la vida por tener una familia tan maravillosa como la que tengo, que me apoyo incondicionalmente en todo este proceso.

A mi mamá, Verónica Bustamante Jaque, que la amo por sobre todas las cosas. Es lo mejor que me ha pasado, sin todo su amor y preocupación en mi vida, nada de esto sería posible, gracias por enseñarme a ser quien soy y a enseñarme que soy capaz de todo.

A mi papá, Alejandro Pacheco Martínez, que siempre presento la mejor voluntad para ayudarme en todo lo que necesite, gastando parte de su tiempo. Además que gracias a él educación y mi carrera el día de hoy.

A mi hermano, Alejandro Pacheco Bustamante. Por me aguantar todas mis mañas y enojos. Además de ayudarme a configurar esta tesis.

A mi abueli, Rosa Jaque González, que siempre se ha preocupado por mí. Que no me fuera a quedar dormida, que no me pasara algo de regreso a casa y por regalome siempre.

Pero todo esto no sería posible, sin mis grandes amigas de la universidad mis antiquímicas. Carla Sáez Viveros, Javiera Valdés Fuentealba, Catalina Cano Díaz, Paulina Poblete Grez. Sin ellas mis primeros años de carrera, no hubieran sido tan entretenidos, llenos de risas, alegrías, juntas haciendo

asados con lluvia, más un sinfín de locuras, y aunque me dejaron sola en este camino, las quiero mucho a todas ustedes por montones y me alegra saber que hasta el día de hoy puedo contar con ustedes para lo que necesite. Como les dije alguna vez, yo seré la representante de la carrera por ustedes.

Como olvidar a mis amigos de carrera, Leonardo Martorana y David Muñoz. Con los que compartí el mayor tiempo de estudio, tonteras, almuerzos e historias. Les agradezco por incorporarme a su grupo y quererme tal cual soy.

Agradecer a Dr. Mehrdad Yazdani–Pedram Zobeiri por incentivar me y ponerme como meta la realización de esta tesis.

No puedo dejar de mencionar a Héctor Aguilar Bolados, por toda su buena onda, comprensión, disposición para enseñarme y ayudarme en todo lo que necesite, cuando realice la unidad investigación electiva y más ahora cuando realice la tesis.

## EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO

Esta memoria ha sido financiada por CONICYT, a través de proyecto FONDECYT 1131139-2011.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de ésta tesis han sido presentados en:

ICNFA 2014. Praga. República Checa. 11-13 Agosto.

Título: “Study of Influence of Surfactant Nature and Concentration on the Electrical Properties of Natural Rubber/Expanded Graphite Nanocomposites”

Autores: Mehrdad Yazdani-Pedram, Héctor Aguilar-Bolados, Pamela Pacheco-Bustamante, Miguel Angel Lopez-Manchado. (Poster) No 253

## Tabla de contenido

INDICE DE FIGURAS.....	x
INDICE DE TABLAS.....	xii
ABREVIATURAS.....	xiii
1.- INTRODUCCIÓN.....	1
2.- MARCO TEÓRICO.....	3
2.1.- Nanocompósitos.....	3
2.2.- Nanorefuerzos.....	4
2.2.1.- Grafito.....	4
2.2.2.-Oxido de grafito (GO).....	5
2.2.3.- Grafeno.....	9
2.3.- Nanocompósitos de caucho natural.....	12
2.4.- Elastómeros.....	12
2.5.- Caucho natural.....	13
2.6.- Látex de caucho natural.....	14
2.6.1.- Estabilización coloidal del látex.....	15
2.7.- Surfactantes.....	16
2.8.- Nanocompósitos de compuestos grafiticos.....	20
2.8.1.- Preparación de nanocompósitos de polímero/derivados grafiticos.....	20
2.8.2.- Propiedades de los nanocompósitos poliméricos a base de óxido de grafito reducido térmicamente.....	22
2.9.- Técnicas de caracterización.....	22
2.9.1.- Espectroscopia Raman.....	22
2.9.2.- Espectros de emisión de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	23
2.9.3.- Microscopía electrónica de barrido de baja temperatura (LTSEM).....	23
2.9.4.- Microscopia de transmisión electrónica (TEM).....	24
2.9.5.- Dispersión de luz dinámica (DLS).....	24
2.9.6.- Potencial zeta.....	24
2.9.7.- Conductividad eléctrica.....	24

2.9.8.- Espectroscopia dieléctrica .....	24
2.9.9.- Ensayo de esfuerzo – deformación.....	25
3.- OBJETIVOS. ....	26
3.1.- Objetivos generales .....	26
3.2.- Objetivos específicos .....	26
4.-MATERIALES Y EQUIPOS .....	27
4.1.- Reactivos .....	27
4.2.- Equipos.....	27
5.- PARTE EXPERIMENTAL .....	28
5.1.- Preparación de las soluciones de surfactantes .....	28
5.2.- Preparación de las dispersiones grafito/surfactante .....	29
5.3.- Preparación de los nanocompósitos de caucho natural y grafito .....	30
5.4.- Síntesis de Oxido de grafito reducido térmicamente .....	31
5.5.- Preparación de los nanocompósitos de caucho natural y óxido de grafito reducido térmicamente.....	31
5.6.- Métodos de caracterización de las nanopartículas .....	32
5.6.1.- Espectroscopia Raman.....	32
5.6.2.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	32
5.6.3.- Determinación de tamaño de partícula .....	32
5.6.4.- Potencial zeta .....	32
5.7.- Métodos de caracterización de los nanocompósitos de caucho natural y óxido de grafito reducido térmicamente.....	33
5.7.1.- Propiedades eléctricas .....	33
5.7.2.- Propiedades mecánicas .....	34
5.7.3.- Microscopia de transmisión electrónica (TEM).....	34
5.7.4.-Microscopía electrónica de barrido de baja temperatura (LTSEM)..	34
6.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	35
6.1.- Grafito .....	35
6.1.1.- Caracterización coloidal del grafito .....	35
6.1.2.-Propiedades eléctricas de los compósitos de grafito .....	38

6.2.- Caracterización de grafito y óxido de grafito reducido térmicamente....	41
6.2.1.- Espectroscopia Raman.....	41
6.2.2.- Espectros de emisión de fotoelectrones de rayos X (XPS) .....	42
6.3.- Caracterización de látex de caucho natural en presencia de óxido de grafito reducido térmicamente .....	44
6.3.1.- Caracterización coloidal del látex en presencia de surfactante y de óxido de grafito reducido térmicamente .....	44
6.3.2.- Estudio de la morfología de los nanocompuestos de TRGO .....	49
6.3.3.- Estudio de las propiedades de los compósitos de óxido de grafito reducido térmicamente .....	51
7.- CONCLUSIÓN.....	58
8.- REFERENCIAS .....	60



## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de la estructura cristalográfica hexagonal del grafito.....	4
Figura 2: Estructuras propuestas para el óxido de grafito.....	7
Figura 3: Formación de estructuras de carbono a partir de grafeno.....	10
Figura 4: Estructura del caucho natural (NR) (cis-1,4-poliisopreno).....	13
Figura 5: Estructura del látex de NR (A), vista superficial de la partícula de látex de NR (B) y corte transversal de la misma.....	15
Figura 6: Estructura de dodecilsulfato de sodio (SDS).....	18
Figura 7: Estructura de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB).....	18
Figura.8: Estructura del Triton X-100.....	19
Figura.9: Estructura del Pluronic F-127.....	19
Figura 10: Fotografía de las dispersiones de grafito en diferentes surfactantes transcurridos 6 meses a partir de su elaboración. a) 0.5 CMC, b) 1.0 CMC y c) 1.5CMC.....	37
Figura.11: Espectros Raman de a) Grafito y b) oxido de grafito reducido térmicamente.....	41
Figura 12: Espectros de fotoelectrones de rayos X de TRGO: a) C1s y b) O1s.....	43
Figura.13: Distribución de tamaño de las partículas de látex de caucho natural en diferentes medios. a) NR/SDS, b) NR/SDS/TRGO, c) NR/DTAB y d) NR/DTAB/TRGO.....	45
Figura 14: Potencial zeta de las mezclas de NR/SDS y NR/TRGO/SDS.....	48

Figura 15: Potencial zeta de las mezclas de NR/DTAB y NR/TRGO/DTAB.....	48
Figura.16: Imágenes de TEM de los nanocompuestos. a) NR/TRGO/SDS 1.5 CMC y b) NR/TRGO/DTAB 1.5 CMC.....	49
Figura 17: Imágenes de microscopia electrónica de barrido de baja temperatura (LTSEM) de: a) NR, (b) NR/DTAB 1.5CMC, (c) NR/SDS 1.5CMC, (d) NR/TRGO/DTAB 1.5CMC y (e) NR/TRGO/SDS 1.5CMC.....	50
Figura 18: Espectroscopia dieléctrica de nanocompuestos de NR/TRGO dispersado en: a) SDS y b) DTAB.....	54
Figura 19: Propiedades mecánicas de los nanocompuestos de NR/TRGO dispersado en SDS o DTAB a 0.5CMC, 1.0CMC y 1.5CMC.....	56
Figura 20: Resistencia a la Tracción de los nanocompuestos de NR/TRGO dispersado en SDS o DTAB a 0.5CMC, 1.0CMC o 1.5CMC.....	57
Figura 21: Deformación a la Rotura de los nanocompuestos de NR/TRGO dispersado en SDS o DTAB a 0.5CMC, 1.0CMC y 1.5CMC.....	57

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Concentraciones de surfactantes utilizadas .....	29
Tabla 2: Programa utilizado para preparación de las dispersiones de grafito y óxido de grafito reducido térmicamente en soluciones de diferentes surfactantes.....	29
Tabla 3: Composición de nanocompuestos de caucho natural y grafito .....	30
Tabla 4: Parámetros experimentales para la determinación del potencial zeta.....	33
Tabla 5: Descripción de las características físicas que presentan las dispersiones de grafito en soluciones de diferentes surfactantes dos semanas después de su elaboración.....	36
Tabla 6: Conductividad eléctrica de los compósitos grafito/surfactante a su CMC, variando la concentración del grafito de 1 a 4 phr.....	40
Tabla 7: Energía de unión (BE), asignación de picos y porcentaje de átomos de la muestra de TRGO.....	44
Tabla 8: Conductividad eléctrica de mezclas de NR con diferentes surfactantes .....	52
Tabla 9: Conductividad eléctrica de los compósitos de NR/TRGO dispersado en diferentes surfactantes .....	53

## ABREVIATURAS

<b>Abreviatura.</b>	<b>Significado.</b>
NR	Caucho natural.
Tg	Temperatura de transición vítrea.
NBR	Caucho de nitrilo
phr	Partes por cien de refuerzo.
SDS	Dodecilsulfato de Sodio.
DTAB	Dodeciltrimetilamonio.
TX-100	Triton X-100.
LTSEM	Microscopia electrónica de barrido de baja temperatura.
TEM	Microscopia de transmisión electrónica.
DLS	Dispersión de luz dinámica.
TRGO	Oxido de grafito reducido térmicamente.
GO	Oxido de grafito.
G	Grafito.
CMC	Concentración micelar crítica.
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

## RESUMEN

El grafito es el alótropo más estable del carbono. Su estructura está constituida por una gran cantidad de láminas de grafeno apiladas una sobre la otra a una determinada distancia a raíz de las fuerzas de Van der Waals. Sus propiedades varían según la dirección en que se midan. El grafito es susceptible a la oxidación obteniéndose un material que presenta diferentes grupos funcionales en su estructura. El óxido de grafito (GO) puede ser reducido mediante métodos químicos o tratamientos térmicos. El óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) se obtiene al someter al GO a una elevada temperatura para eliminar los grupos funcionales. La presión que se origina en este proceso hace que las láminas de grafeno se separen a una distancia mayor la que se encontraban en el grafito. En esta tesis se prepararon nanocompuestos de caucho natural reforzados con diferentes concentraciones de grafito y óxido de grafito reducido térmicamente. Los nanocompuestos se prepararon mezclando el látex de caucho natural con dispersiones de grafito u óxido de grafito en soluciones acuosas de diferentes surfactantes. Los surfactantes que se utilizaron fueron de tipo iónicos como el dodecilsulfato de sodio (SDS) y el bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) y no iónicos tales como Triton X100 y Pluronic F-127. Se estudió el efecto de la naturaleza del surfactante sobre estabilidad coloidal del grafito y/o óxido de grafito reducido térmicamente usando tanto surfactantes iónicos como no-iónicos. Se dispuso de la utilización de ultrasonido para dispersar de manera eficaz el G o TRGO en las soluciones

de los surfactantes. Los nanocompósitos reforzados con grafito no presentaron mejoras en las propiedades eléctricas comparados con la matriz de caucho natural sin reforzar. Sin embargo, los compósitos reforzados con TRGO presentaron mejores propiedades eléctricas, dieléctricas y mecánicas con respecto al caucho natural, debido a la buena dispersión lograda de los TRGO en la matriz de caucho natural. Los nanocompósitos de NR/TRGO estabilizado en DTAB resultaron ser eléctricamente conductores y mostraron mejores propiedades mecánicas en comparación con aquellos nanocompósitos preparados a partir de TRGO dispersado en SDS.

**Study Stabilization Graphite Oxide Suspensions Thermally Reduced  
different surfactants and their use as Nanoparticle Composites based on  
Natural Rubber**

**ABSTRACT**

Graphite is the most stable allotrope of carbon. Its structure consists of a large number of graphene sheets stacked one above the other at a given distance due to the van der Waals force. Their properties vary according to the direction in which they are measured. Graphite is susceptible to oxidation to obtain a material having different functional groups in their structure. The graphite oxide (GO) can be reduced by heat treatments or chemical methods. The thermally reduced graphite oxide (TRGO) is obtained by subjecting the GO at an elevated temperature to remove functional groups. The pressure that builds up in this process makes graphene sheets are separated at a greater distance which were in the graphite. In this thesis reinforced natural rubber nanocomposites with various concentrations of graphite and thermally reduced graphite oxide were prepared. Nanocomposites were prepared by mixing the natural rubber latex with dispersion of graphite or graphite oxide in aqueous solutions of different surfactants. The surfactants used were of ionic type as sodium dodecyl sulfate (SDS) and dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and nonionic surfactants such as Triton X100, and Pluronic F-127. Se studied the effect of the nature of the surfactant on colloidal stability graphite and / or graphite oxide

using both thermally reduced ionic surfactants and non-ionic. Were available from the use of ultrasound to disperse effectively in the G or TRGO surfactant solutions. Graphite reinforced nanocomposites did not show improved electrical properties compared to natural rubber matrix unreinforced. However, TRGO reinforced composites showed better electrical, dielectric and mechanical properties compared to natural rubber, due to the good dispersion of the TRGO achieved in the natural rubber matrix. Nanocomposites of NR / DTAB TRGO proved stabilized electrically conductive and showed better mechanical properties compared to those prepared from nanocomposites dispersed in SDS TRGO.



## 1.- INTRODUCCIÓN

El grafeno, una forma alótropa del carbono, es considerado un material bidimensional. Su estructura es plana, donde los átomos de carbono que lo conforman presentan hibridación  $sp^2$ . Este material posee excelentes propiedades intrínsecas, tales como, elevada conductividad eléctrica y térmica, excelentes propiedades mecánicas y una alta área superficial<sup>1</sup>. Estas propiedades han motivado un enorme interés en la preparación de compósitos poliméricos en base a grafeno<sup>1</sup>. Sin embargo, la naturaleza de este material impide su dispersión homogénea en matrices poliméricas.

Entre los métodos reportados para la obtención de grafeno se encuentran los métodos “top-down”. Estos métodos contemplan la obtención de grafeno a partir de grafito mediante exfoliación micro-mecánica con la aplicación de ultrasonido<sup>2</sup>, reducción química o térmica<sup>3</sup>. Para llevar a cabo la reducción química o térmica del grafito es necesario que este sea sometido a una reacción de oxidación. El método de Brodie<sup>4</sup> es uno de los métodos más utilizados para la oxidación de grafito. Este método contempla el uso de ácido nítrico fumante y clorato de potasio.

El grafeno tiene naturaleza apolar debido al enlace conjugado  $\pi$  que presentan los átomos de carbono  $sp^2$  que lo conforman y que abarcan toda la extensión de este material, por lo que las láminas de grafeno tienden a formar aglomerados en matrices poliméricas. Una alternativa para prevenir la

formación de aglomerados de grafeno es mediante el uso de surfactantes, no obstante, las propiedades finales de los compósitos poliméricos en base a grafeno dependen del tipo de surfactante utilizado y su concentración <sup>5</sup>.

El uso de la tecnología látex es una alternativa atractiva para la dispersión de grafeno en matrices poliméricas para la obtención de nanocompósitos. El látex corresponde a una suspensión coloidal en donde las partículas de polímero se encuentran en suspensión estabilizadas por presencia de un surfactante. El látex de caucho natural es una suspensión coloidal acuosa, donde el cis-1,4-poliisopreno es el principal componente de las partículas que se encuentran en suspensión. Las partículas de caucho poseen una pequeña cantidad (3-4%) de fosfolípidos y proteínas en su superficie que actúan como tensoactivos naturales, proveyendo estabilidad de la suspensión de las partículas de caucho <sup>6</sup>.

En este trabajo se estudió la obtención y estabilización de suspensiones acuosas y estables de grafito u óxido de grafito reducido térmicamente, los cuales están constituidos por láminas de grafeno, mediante el uso de diferentes surfactantes y su utilización en la obtención de nanocompósitos de caucho natural.

## **2.- MARCO TEÓRICO**

### **2.1.- Nanocompósitos**

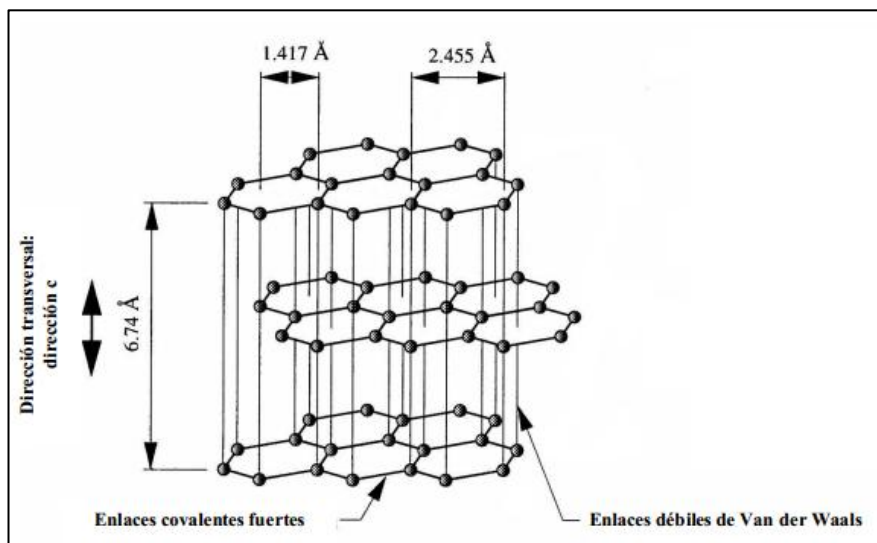
Los nanocompósitos son una clase de material que contienen uno o más materiales de refuerzo con dimensiones a escala manométrica. El material que contiene el refuerzo constituye la matriz o la fase continua. La idea de adicionar un segundo refuerzo a nanoescala es crear la sinergia entre los distintos componentes del nanocompósito, de manera de generar nuevas propiedades. Además existe una tercera componente denominada interfase. Esta fase que se genera a partir de la interacción entre la matriz y el refuerzo, proporciona características que dependen del origen y la compatibilidad de cada uno de los componentes. La interfase es la encargada de la transferencia de carga mecánica desde la matriz al refuerzo. Las propiedades de los nanocompósitos son muy variadas, ya que dependen de lo que se desee mejorar.

Entre los diversos tipos de nanocompósitos aquellos de matriz polimérica son los que más se han estudiado. La matriz es de tipo polimérica, mientras que la segunda fase, que normalmente es un pequeño porcentaje en peso, se encuentra dispersa dentro de la matriz y tiene dimensiones a nanoescala. Este nano tamaño de la fase conduce a propiedades únicas. Cabe mencionar que como la fase de refuerzo tiene una dimensión a nanoescala, la fracción de volumen de la segunda fase se reduce, sin minimizar las propiedades deseadas<sup>7</sup>.

## 2.2.- Nanorefuerzos

### 2.2.1.- Grafito

El grafito es el alótropo más estable del carbón en condiciones estándares de presión y temperatura. Su estructura está formada por una gran cantidad de láminas de grafeno superpuestas, una sobre otra, dentro de las cuales los átomos de carbono forman una celda hexagonal mediante enlaces covalentes de 1.417 Å de distancia, mientras que las fuerzas de Van der Waals mantienen las láminas a una distancia de 3.35 Å (Figura 1). La lámina de grafeno tiene un espesor de alrededor de 1nm.



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

Por su estructura laminar y por las interacciones débiles que se producen entre los planos de grafeno, el grafito posee un alto grado de anisotropía, por lo que sus propiedades varían de acuerdo si estas son medidas a lo largo del eje

basal o en la dirección perpendicular a este (Figura 1) <sup>8</sup>. Por su estructura electrónica, el grafito es considerado un semimetal. Es un buen conductor eléctrico gracias a los electrones deslocalizados (electrones  $\pi$ ) que existen entre las láminas. Estos electrones son libres para moverse a lo largo del plano basal, pero no en la dirección perpendicular, debido a la separación que existe entre las láminas. Es por esto que el grafito puede considerarse como un conductor a lo largo del plano basal con una resistividad de  $2.5 - 5.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$  <sup>9</sup>, mientras que en la dirección perpendicular al plano basal la resistividad que presenta es típica de un material aislante ( $3000 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ ) <sup>9</sup>.

Con lo que respecta a la conductividad térmica, en el plano basal el grafito es un buen conductor térmico con  $\sim 390 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  a  $300 \text{ }^{\circ}\text{K}$ , mientras que en la dirección c es considerado un buen aislante térmico  $\sim 2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  a  $300 \text{ }^{\circ}\text{K}$  <sup>9</sup>.

Las aplicaciones de un material como el grafito son muy amplias, ya sea como lubricante o como conductor eléctrico y térmico. Además, recientes investigaciones le sitúan como un material precursor para la fabricación de otros, como el grafeno.

### **2.2.2.-Oxido de grafito (GO)**

Este material es un derivado fuertemente oxigenado del grafito. Tras la oxidación del grafito, se obtiene un material que mantiene su estructura laminar. Las láminas de grafeno, en este caso, presentan una gran cantidad de grupos funcionales con varios grupos oxigenados en su plano basal y en la

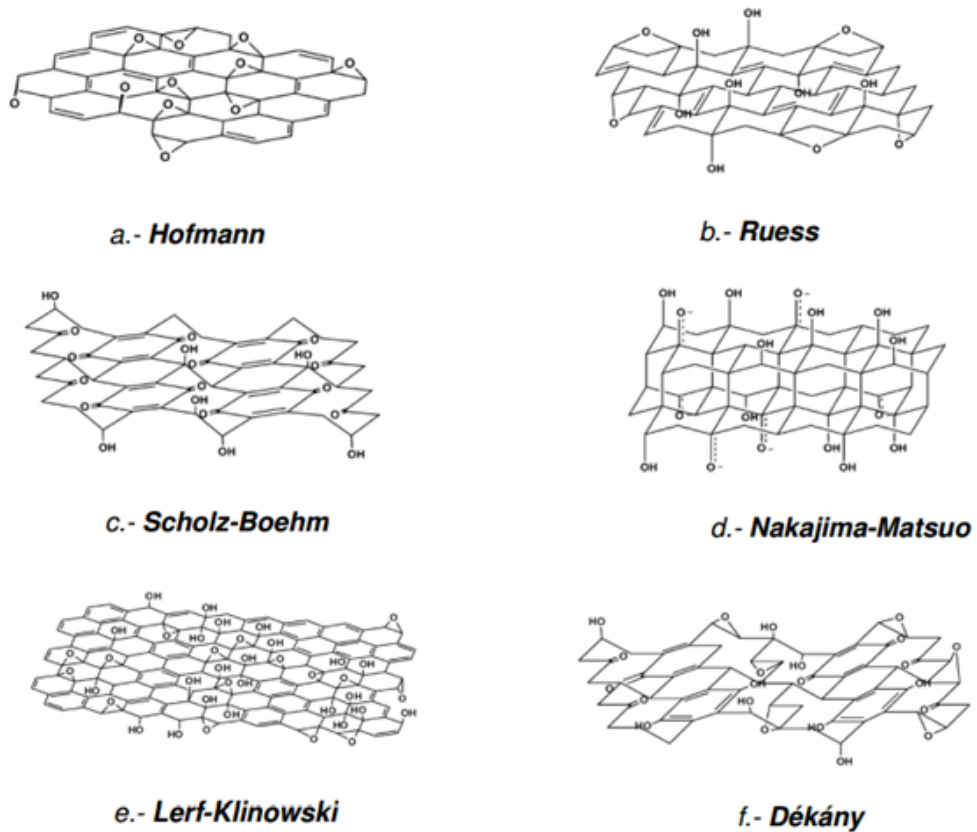
periferia. Más de la mitad de los átomos de carbono se encuentran funcionalizados con grupos hidroxilos, epoxi, mientras que los bordes de la lámina se encuentran parcialmente funcionalizados por grupos hidroxilos, carbonilo y cetona.

Existen varios métodos para obtener GO. El primer método fue desarrollado por el químico británico B.C Brodie en el año 1859, cuando agregó clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante ( $\text{HNO}_3$ ). Esto dio como resultado un compuesto de fórmula molecular  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5$ . Con el tiempo el método de Brodie fue modificado por Staudenmaier quien utilizó ácido sulfúrico concentrado en la reacción. Además el  $\text{KClO}_3$  fue adicionando en alícuotas durante el transcurso de la reacción. Con estas modificaciones se obtuvo un compuesto con distinta estequiometría a la obtenida por Brodie<sup>10</sup>.

En 1985 Hummers y Offeman<sup>11</sup>, desarrollaron un método de oxidación en donde se hace reaccionar grafito con una mezcla de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) y ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Las características estructurales del óxido de grafito están fuertemente influenciadas por el método de oxidación y el tipo de grafito empleado. Debido a esto, se han propuesto varias estructuras a lo largo de los años para el óxido de grafito (Figura 2). Actualmente la estructura más aceptada incluye diferentes grupos oxigenados distribuidos al azar sobre la lámina de GO, donde existen grupos epoxi o hidroxilo sobre éste como también en sus bordes. A pesar de

esto, no se puede proponer una estructura única para el óxido de grafito, ya que el tipo de grupos funcionales y su distribución vienen determinados por el método de oxidación y por el material de partida. Esto además condiciona sus propiedades.



**Figura 2. Estructuras propuestas para el óxido de grafito.**

Un aumento en la conductividad eléctrica de varios órdenes de magnitud se observa en el GO al ser sometido a procesos de reducción. Los óxidos de grafito reducido (RGO) han mostrados varias aplicaciones prometedoras en el almacenamiento de energía, purificación de agua, electrónica, por mencionar algunos<sup>10</sup>.

- Reducción del óxido de grafito

El proceso de reducción del GO, consiste en la eliminación de grupos funcionales, generando un aumento en la hidrofobicidad del RGO.

Existen dos tipos de métodos de reducción, los métodos químicos y los métodos térmicos. La reducción química, contempla la utilización de agentes reductores como el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ). La reducción térmica se puede realizar a distintas temperaturas, en diversas atmosferas y empleando diferentes fuentes de calor. Una de las principales ventajas de este método es que permite reducir el GO en un solo paso y no es necesario emplear reactivos químicos. Se produce una expansión de la estructura del óxido de grafito durante la reducción térmica. Esto ocurre por la descomposición de los grupos funcionales oxigenados presente en su estructura, los que generan una elevada presión entre las láminas de grafeno que provocan su separación. Los principales inconvenientes de esta técnica es que se originan defectos topológicos y espacios vacíos producidos durante la eliminación de los grupos funcionales<sup>10</sup>. Sin embargo a temperaturas superiores a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  se favorece la restauración de la estructura  $\text{sp}^2$ , lo que permite la obtención de RGOs con conductividades del orden de  $2300\text{ Sm}^{-1}$ .

Para la realización de este trabajo se utilizó el método de Brodie<sup>4</sup> para obtener GO y luego este fue sometido a una reducción térmica, donde el TRGO



obtenido fue incorporado al látex de caucho natural con el fin de mejorar las propiedades eléctricas de éste.

### **2.2.3.- Grafeno**

El grafeno es un material cristalino de dos dimensiones <sup>12</sup>. Está constituido por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  dispuestos en una red cristalina plana en forma de panal de abeja. El grafeno es un material de un solo átomo de espesor y se puede considerar como la unidad básica de distintas estructuras de carbono, como grafito, fulerenos o nanotubos de carbono (Figura 3)<sup>10</sup>.

El grafeno presenta propiedades extraordinarias, entre las que se encuentran:

- Es más duro que el diamante y 200 veces más resistente que el acero.
- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Es capaz de soportar la radiación ionizante.
- Puede reaccionar con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.
- Alta resistencia mecánica <sup>13,14</sup>.
- Alta conductividad térmica <sup>15,16</sup>.

Debido a las propiedades mencionadas anteriormente es que el grafeno está siendo utilizado para la obtención de nanocompuestos poliméricos para aplicaciones tecnológicas <sup>13-17</sup>.

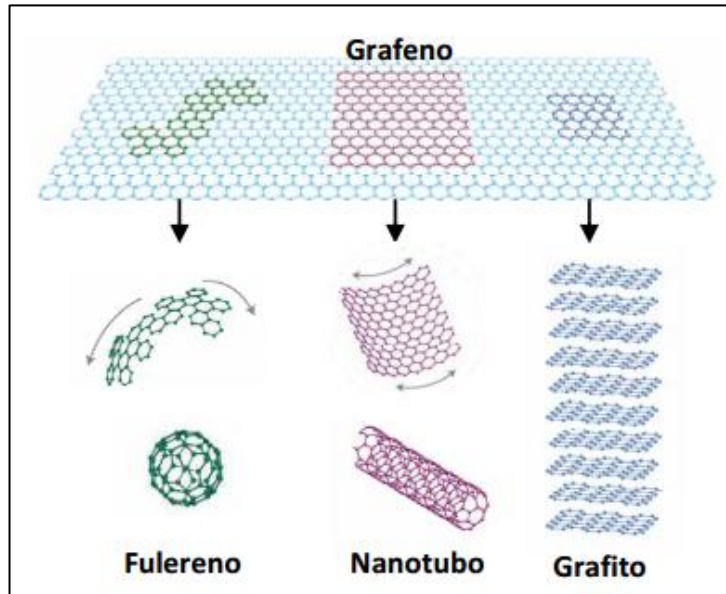


Figura 3. Formación de estructuras de carbono a partir de grafeno.

- **Métodos de obtención de grafeno**

- a) Métodos bottom-up: mediante estos métodos se obtiene grafeno a partir de átomos de carbono generados por medio de la descomposición de precursores moleculares u orgánicos, generalmente a altas temperaturas, como por ejemplo en un horno CVD o a través de la descomposición de un sólido<sup>18</sup>.
- b) Métodos top-down: Permiten obtener grafeno a partir de materiales grafiticos que contienen el grafeno como su unidad estructural básica. El grafeno se obtiene fundamentalmente del procesado de grafito, aunque también en menor medida de otros materiales grafiticos como nanofibras y nanotubos de carbono<sup>19</sup>. Entre los métodos top-down se encuentra el

procesado mecánico de materiales grafiticos. Este método fue utilizado en esta tesis.

- Procesado mecánico de materiales grafiticos

Este método consiste en la exfoliación y dispersión por medio de ultrasonido de grafito en polvo u otros materiales grafiticos en un medio líquido.

El estudio de esta técnica comprende el estudio de diferentes disolventes orgánicos con el fin de identificar aquellos que permitan una dispersión coloidal de materiales grafiticos estable <sup>20</sup>. Los resultados permiten optimizar los costos energéticos, selección de disolventes más adecuados que permiten minimizar el costo energético de exfoliar y dispersar el grafito. Se ha reportado que los disolventes más efectivos son aquellos que poseen una energía superficial similar a la del material de partida. En el caso del grafito serán los disolventes con energía superficial en torno a 70-80 mJ m<sup>-2</sup> (tensión superficial entre 40-50 mJ m<sup>-2</sup>)<sup>20</sup>.

El agua no es un disolvente adecuado para la obtención de grafeno por esta vía ya que su energía superficial es muy diferente a la del grafeno. Sin embargo, es posible preparar dispersiones estables de GO y TRGO en medio acuoso en presencia de estabilizadores adecuados, como surfactantes <sup>21</sup>, polímeros <sup>22</sup> o determinadas biomoléculas<sup>23</sup>.

Las láminas de grafeno tienen una relación de superficie volumen superior a los nanotubos de carbono, lo que hace al grafeno potencialmente más favorable

para formar nanocompósitos para aplicaciones industriales. Ejemplos típicos son para su uso en los componentes estructurales de placas bipolares de pilas de combustible, implantes ortopédicos, material de blindaje electromagnético de interferencia, sensores químicos y los transductores.

### **2.3.- Nanocompósitos de caucho natural**

Los nanocompósitos de caucho exhiben buenas propiedades mecánicas, térmicas y menor permeabilidad a los gases. Las ventajas que presentan los nanocompósitos de caucho en comparación con los compósitos convencionales (microcompósitos) del mismo son <sup>24</sup>:

- Los nanocompósitos de caucho son más eficientes debido a que una pequeña fracción de nanomaterial provoca una significativa mejora en las propiedades de la matriz, que dan origen a compósitos más ligeros, con menor costo y fáciles de procesar.
- La transferencia de carga de la matriz a los refuerzos es más eficiente, debido a que el refuerzo posee mucho mayor área superficial.
- Se obtienen mejores propiedades de resistencia y tenacidad.

### **2.4.- Elastómeros**

Los elastómeros son polímeros que poseen un comportamiento elástico y pueden alargarse más de 700% dependiendo del material sin que la tensión aplicada pueda provocar una deformación permanente. Son polímeros amorfos que se encuentran por sobre su temperatura de transición vítrea, por lo que

tienen una considerable capacidad para deformarse. Se utilizan principalmente para cierres herméticos, adhesivos y partes flexibles.

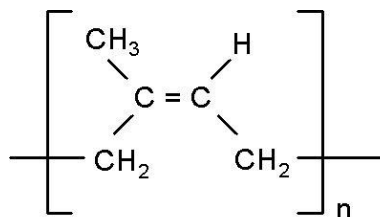
Los elastómeros presentan las siguientes propiedades <sup>25</sup>:

- Poseen la habilidad de estirarse y contraerse rápidamente.
- Tienen un alto módulo cuando son estirados.
- Tienen un contenido cristalino bajo o insignificante.
- La masa molar es lo suficientemente alta para formar redes y son fácilmente entrecruzables.
- Su temperatura de transición vítrea (Tg) es mucho más inferior que la temperatura del ambiente.

Dentro de los elastómeros más utilizados se encuentra el SBR, seguido del caucho natural.

## 2.5.- Caucho natural

El caucho natural (NR) se obtiene a partir del árbol *Hevea brasiliensis*. El NR es un cis-1,4-poliisopreno <sup>25</sup> (Figura 4). El caucho posee un alto peso molecular, entre 100.000 y un millón.



**Figura 4. Estructura del caucho natural (NR) (cis-1,4-poliisopreno).**

Es un material importante en la industria del caucho, en especial para la fabricación de neumáticos, ya que posee una gran elasticidad, alta resistencia a la tracción de alrededor de 20 MPa, alta resistencia a la rotura, baja histéresis, alta resistencia a la abrasión y excelentes propiedades térmicas y mecánicas. El caucho posee una temperatura de transición vítrea muy baja, alrededor de los  $-72^{\circ}\text{C}$  <sup>26</sup>.

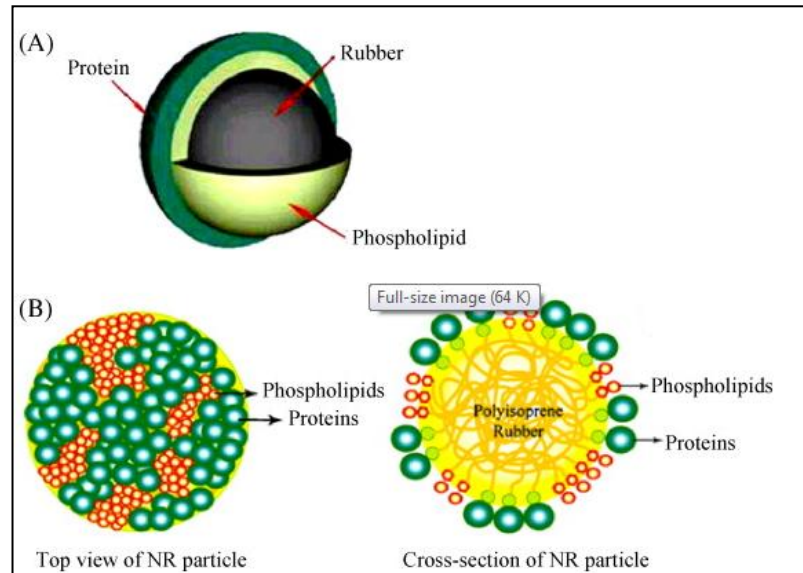
El caucho natural se considera un recurso renovable y un material respetuoso con el medio ambiente. Por lo que la modificación química se ha convertido en un ámbito importante para mejorar las propiedades del NR y con ello poder ampliar sus usos.

## **2.6.- Látex de caucho natural**

El látex de caucho natural es una dispersión coloidal acuosa <sup>27</sup>. La fuente natural de este tipo de caucho es el árbol *Hevea brasiliensis*. El látex proveniente de esta especie de árbol, se compone aproximadamente de un 59% de agua, 36 % de caucho y un 5% de componentes que no son caucho, como lo son proteínas, lípidos y azúcar. Las partículas de látex son generalmente de forma esférica <sup>28</sup> (Figura 5).

La superficie que rodea la partícula de caucho contiene cargas positivas como negativas que han sido estudiadas por movilidad electroforética. Las cargas negativas se atribuyen a la ionización del grupo carboxílico absorbido en las

moléculas de fosfolípidos y las cargas positivas, se generan por los grupos amino de las proteínas adsorbidas.



**Figura 5. Estructura del látex de NR (A), vista superficial de la partícula de látex de NR (B) y corte transversal de la misma.**

### 2.6.1.- Estabilización coloidal del látex

Las partículas de látex están rodeadas de una nube iónica organizada en una estructura con dos capas, con cargas negativas en la superficie de la partícula y contraiones positivos, formando una doble capa eléctrica. Cuando dos partículas de látex se acercan, están sujetas a dos tipos de fuerzas opuestas: las atractivas de Van der Waals y las de repulsión electrostática que se origina por el desplazamiento de los contraiones cuando las dos dobles capas se solapan. La energía potencial total es la suma de ambas fuerzas y muestra un máximo que corresponde a la barrera energética que impide la coagulación de

las partículas. Si esta energía es mayor que la energía cinética del medio (movimiento browniano), el látex es estable. El máximo de la barrera energética aumenta con la densidad de carga superficial y con la constante dieléctrica del medio y disminuye con la fuerza iónica. La adición de surfactantes iónicos y no iónicos, polímeros solubles en agua, tanto sintéticos como naturales, aumenta la estabilidad de las partículas del látex. La introducción de grupos químicos ionizables o altamente polares en la superficie del látex aumenta su estabilidad y facilita la unión covalente de proteínas<sup>29</sup>.

## **2.7.- Surfactantes**

Los surfactantes son compuestos orgánicos que poseen al menos un grupo hidrofílico y un grupo hidrofóbico <sup>30</sup>.

La parte hidrófila hace al surfactante soluble en disolventes polares como el agua, mientras que el grupo hidrófobo facilita su solubilidad en disolventes no polares y aceites. El tamaño y las formas de las partes hidrófilas e hidrófobas de la molécula de surfactante son las que determinan muchas de sus propiedades<sup>30</sup>.

Para que un compuesto sea clasificado como un surfactante debe presentar actividad superficial. Esto quiere decir que cuando el compuesto se añade en un líquido en baja concentración, este debe ser capaz de adsorber en la superficie o en la interfaz del sistema y reducir la superficie o exceso de



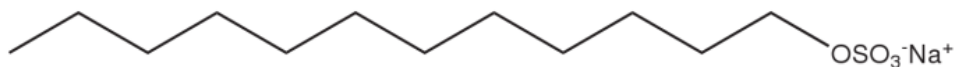
energía libre interfacial. La superficie es el límite entre el aire y el líquido, mientras que la interfaz es el límite entre dos fases inmiscibles <sup>30</sup>.

Las propiedades de los surfactantes a baja concentración en agua son similares a los de los electrolitos simples, excepto que la tensión superficial disminuye bruscamente con el aumento de la concentración. A una determinada concentración, las moléculas de surfactante se reúnen para formar un agregado cerrado llamado micela, donde las colas hidrofóbicas están protegidas del agua mientras que las cabezas hidrófilas se encuentran en contacto con el agua. La concentración de agregación crítica se llama la concentración micelar crítica (CMC) que es cuando se forman micelas en un medio acuoso. La CMC es una propiedad característica de los surfactantes. Por encima de la CMC, las concentraciones de moléculas de surfactante es casi constante. Por lo tanto, no existen cambios significativos en las propiedades tensioactivas de la solución<sup>30</sup>.

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a la carga que poseen como aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros<sup>31</sup>.

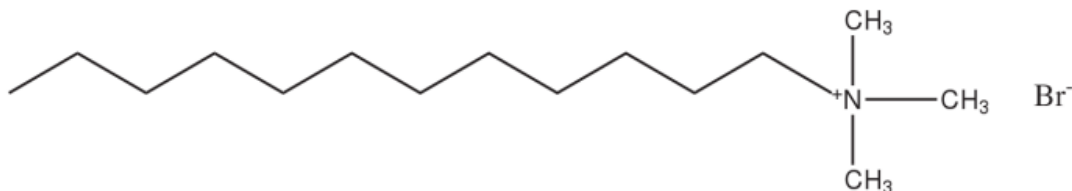
a) Surfactantes aniónicos: estos son aquellos con un grupo cargado negativamente en la cabeza polar de la estructura. Son principalmente utilizados en aplicaciones industriales <sup>31</sup>. Dentro de este grupo podemos encontrar al dodecilsulfato de sodio (SDS). Este es un tensioactivo que a temperatura ambiente tiene una concentración micelar crítica de 8.0 mM. Su

masa molecular es de 288.38 g/mol. Su estructura molecular se presenta en la Figura 7 <sup>32</sup>.



**Figura 6. Estructura de dodecilsulfato de sodio (SDS).**

b) Surfactantes catiónicos: son aquellos en donde el grupo presente en la cabeza está cargado positivamente. Estos se adsorben fuertemente en superficies cargadas negativamente. En esta categoría se encuentran principalmente las moléculas con un grupo amino y se utilizan como agentes bactericidas <sup>31</sup>. Un ejemplo de este tipo de surfactante es el bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB). DTAB es un tensioactivo catiónico cuya estructura se observa en la Figura 7. A temperatura ambiente tiene una concentración micelar crítica de 15.30 mM. Su masa molecular es de 308.35 g/mol <sup>32</sup>.

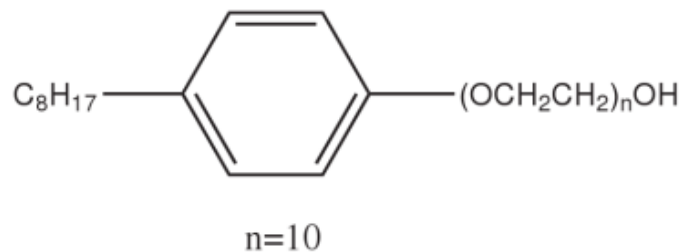


**Figura 7. Estructura de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB).**

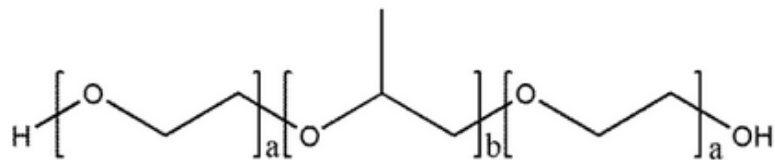
c) Surfactantes no iónicos: no se disocian en agua y la cabeza hidrófila tiene una carga neutra. Se usan comúnmente en la formación de emulsiones, como dispersantes y detergentes<sup>31</sup>.

Dentro de los surfactantes no iónicos se encuentra el triton X-100 (TX-100). Es una mezcla comercial de p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxipolietilenglicoles que contiene un promedio de 10 unidades de óxido de etileno (Figura 8). Su masa molecular es de 646.85 g/mol <sup>32</sup>.

Otro ejemplo de surfactante no iónico es el Pluronic F-127. Este es un tensoactivo polimérico. Su estructura se presenta en la Figura 9 (a=100 polioxietilenos y b=65 polioxietilenos)<sup>33</sup>.



**Figura 8. Estructura del Triton X-100.**



**Figura 9. Estructura del Pluronic F-127.**

- d) Surfactantes anfóteros: estos son aquellos donde los grupos de la cabeza del tensoactivo están cargados tanto positivamente como negativamente. Son menos comunes y su carga depende del pH del medio. Se utilizan como productos dermatológicos por su bajo potencial de irritación<sup>31</sup>.

Soluciones acuosas de todos los surfactantes ya mencionados han sido utilizadas para estudiar la estabilidad de las dispersiones de grafito (G) y óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) en este medio y su posterior incorporación al látex de caucho natural.

## **2.8.- Nanocompósitos de compuestos grafíticos**

Los nanocompósitos poliméricos de grafito y sus derivados han sido estudiados en esta tesis, específicamente grafito y óxido de grafito reducido térmicamente, debido a su potencial uso en tecnologías avanzadas, como para su utilización como recubrimientos antiestáticos, dispositivos electroquímicos, sensores, catalizadores, condensadores redox, entre otros<sup>34</sup>.

### **2.8.1.- Preparación de nanocompósitos de polímero/derivados grafíticos**

Existen diferentes métodos para preparar nanocompósitos poliméricos. A continuación se presenta una descripción para cada método.

- a) **Polimerización *in-situ* por intercalación o exfoliación:** en este procedimiento el monómero se intercala entre las nanoláminas grafíticas una vez que se ha producido la exfoliación de estas. La polimerización se puede iniciar mediante calor, radiación o un iniciador adecuado.

- b) **Intercalado en fundido:** el material gráfitico se mezcla con el polímero fundido. El polímero debe difundirse entre los espacios interlaminares del grafito o del TRGO, lo que genera un nanocompósito de intercalación. La ventaja de esta técnica es que no utiliza disolventes, por lo tanto no es de gran costo y amigable con el medio ambiente. Para la preparación de los nanocompósitos en fundido, el proceso se realiza en un mezclador discontinuo o por extrusión. La desventaja de este método es el bajo grado de dispersión de compuesto gráfitico en la matriz polimérica.
- c) **Adsorción- exfoliación:** en esta técnica el compuesto gráfitico se exfolia dando lugar a nanoláminas de grafeno mediante la utilización de un disolvente donde el polímero es soluble. El polímero que se encuentra disuelto se fija por adsorción en las láminas de grafeno. Al evaporar el solvente las capas de grafeno se vuelven a autoasociarse, lo que produce que las cadenas de polímero queden intercaladas formando una nanoestructura de multicapa. Se necesita una agitación intensa como la producida por el ultrasonido para conseguir que las cadenas del polímero se intercalen entre las distintas láminas del grafeno<sup>34</sup>.

En esta tesis se utilizó la tecnología látex para la preparación de nanocompósitos de caucho natural con compuestos gráfiticos, debido a las limitaciones que presentan los métodos descritos anteriormente..

En este método la primera etapa consiste en generar una dispersión estable de los derivados gráfiticos en una solución acuosa de un surfactante, seguido por

la incorporación de la dispersión estable del compuesto grafitico, sea este el grafito u óxido de grafito reducido al látex de caucho natural. El compuesto se obtiene por evaporación del solvente y posterior secado a 70 °C por 24 horas.

La ventaja de este método se debe a que es un proceso simple que permite una buena dispersión de los derivados grafiticos en la matriz polimérica. El solvente usado para la dispersión es agua, por lo tanto el proceso es un método seguro y de bajo costo<sup>35</sup>.

### **2.8.2.- Propiedades de los nanocompósitos poliméricos a base de óxido de grafito reducido térmicamente**

Los materiales poliméricos están limitados en sus aplicaciones por su baja conductividad térmica, baja estabilidad térmica, alta resistividad eléctrica y deformación plástica. Los nanocompósitos poliméricos a base de TRGO exhiben mejoras en sus propiedades mecánicas, conductividad eléctrica, estabilidad térmica y retardo al fuego<sup>36</sup>.

## **2.9.- Técnicas de caracterización**

### **2.9.1.- Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman es una técnica fundamental para el análisis de sistemas orgánicos e inorgánicos. Es una técnica no destructiva y muy utilizada en la identificación y caracterización estructural de los compuestos grafiticos.

La espectroscopia Raman permite sin ambigüedad identificar la presencia de grafito, grafeno monocapa, grafeno bicapa u multicapa en una muestra<sup>37</sup>.

### **2.9.2.- Espectros de emisión de fotoelectrones de rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica cuantitativa de análisis superficial capaz de determinar la estequiometría, estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Mediante XPS se obtiene información de los elementos presentes en el material.

En el caso de materiales carbonosos, se analiza fundamentalmente la energía de ligadura de los electrones que ocupan el orbital 1s del carbono (banda C<sub>1s</sub>) y que tiene un valor de 284.6 eV para átomos de carbono en estructuras gráficas perfectas. Del estudio de las componentes que conforman esta banda se deduce información sobre el estado de oxidación del material carbonoso, complementada con la información que proporciona la banda O<sub>1s</sub>, correspondiente a energías del orbital 1s del oxígeno. La relación del área entre diferentes bandas indica la proporción relativa de los distintos elementos.

### **2.9.3.- Microscopía electrónica de barrido de baja temperatura (LTSEM)**

Basado en el principio de microscopia electrónica de barrido, este método permite obtener imágenes de muestras sin necesidad de ser fijadas. Se puede aplicar en aquellas situaciones en las que la muestra presente un elevado grado de fragilidad, o en los casos en los que la fijación resulta demasiado agresiva para su estructura.

#### **2.9.4.- Microscopia de transmisión electrónica (TEM)**

Este análisis se realiza en un microscopio que utiliza un haz de electrones. La imagen es producto de la interacción de los electrones termo-ionizados de bajas longitudes de onda con la muestra. La pantalla que conforma este equipo está recubierta con pintura de fluoruros que se ilumina al ser bombardeada por los electrones, creando así la imagen en el rango de longitudes de onda del espectro visible.

#### **2.9.5.- Dispersión de luz dinámica (DLS)**

Es una técnica óptica utilizada para medir el diámetro de las partículas en sistemas coloidales de partículas de tamaño nanométrico.

#### **2.9.6.- Potencial zeta**

Es una medida de la estabilidad de las suspensiones y entrega el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante alrededor de las partículas y desestabilizarla. El potencial zeta es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula.

#### **2.9.7.- Conductividad eléctrica**

La conductividad eléctrica,  $\sigma$ , indica la facilidad con que un material es capaz de conducir una corriente eléctrica. Sus unidades son de  $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ .

#### **2.9.8.- Espectroscopia dieléctrica**

La espectroscopia dieléctrica es una técnica que se basa en la respuesta dieléctrica o relajación dieléctrica de un material a la variación de la frecuencia



de un campo eléctrico aplicado. La espectroscopia dieléctrica se utilizó para medir la conductividad eléctrica de los nanocompuestos. Este método se basa en la interacción de un campo eléctrico externo con un momento dipolar eléctrico de la muestra expresada como permitividad.

### **2.9.9.- Ensayo de esfuerzo – deformación**

Para caracterizar el comportamiento mecánico de los polímeros se realizan ensayos de tracción, compresión y/o flexión, donde se evalúa la resistencia del polímero a ser deformado y la magnitud de esa deformación en el punto donde se rompe o cambia su régimen, pasando de un comportamiento elástico a plástico<sup>38</sup>. La caracterización mecánica de los nanocompuestos se hace indispensable a fin de identificar si la incorporación de nanopartículas a la matriz polimérica sirve como refuerzo de la matriz, o si por el contrario deteriora sus propiedades mecánicas. Para la caracterización de los nanocompuestos desarrollados se realizaron ensayos de esfuerzo-deformación. A partir de los ensayos de esfuerzo-deformación se obtienen los siguientes parámetros:

- **Módulo elástico** correspondiente al 100%, 300% o 500 % de elongación.
- **Resistencia a la tracción:** Corresponde a la tensión máxima de tracción que soporta el material durante el ensayo.
- **Elongación a la ruptura:** Corresponde a la máxima elongación que soporta el material antes de romperse.

### **3.- OBJETIVOS.**

#### **3.1.- Objetivos generales**

Preparar nanocompósitos eléctricamente conductores en base de caucho natural y grafito (G) u oxido de grafito reducido térmicamente (TRGO).

#### **3.2.- Objetivos específicos**

- Preparar óxido de grafito y oxido de grafito reducido térmicamente.
- Preparar suspensiones acuosas estables de grafito y grafito reducido térmicamente mediante el uso de ultrasonido y surfactantes de distinta naturaleza.
- Preparar nanocompósitos de grafito y caucho natural usando látex de caucho natural, grafito u óxido de grafito reducido térmicamente.
- Estudiar el grado de dispersión de las partículas de grafito y óxido de grafito reducido térmicamente en la matriz polimérica.
- Caracterizar propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompósitos.

## **4.-MATERIALES Y EQUIPOS**

### **4.1.- Reactivos**

- Grafito, polvo < 0.1mm, Fluka.
- Agua desionizada.
- Pluronic F 127, Sigma-Aldrich.
- Dodecil sulfato de sódio, >99.0%, Fluka.
- Bromuro de dodeciltrimetilamonio, >97%, Merck.
- TritonX-100, para análisis, Merck.
- Látex de caucho natural prevulcanizado (49.5% de contenido de caucho seco), Química Miralles S.A.
- Ácido Nítrico Fumante, ( $\text{HNO}_3$ ) > 99.5%, Sigma- Aldrich.
- Clorato de potasio, ( $\text{KClO}_3$ ), >99.0%, Sigma- Aldrich.

### **4.2.- Equipos**

- Sonicator Qsonica, modelo Q700.
- Baño ultrasonido Transsonic digital, modelo 700/H, ELMA.
- Balanza analítica precisa modelo 125 A.
- Electrometer/High resistance meter, modelo 6517B, Keithley.
- Test fixture resistivity 8009.
- Zetasizer Nano Series marca Malvern.
- Mastersizer X, Marca Malvern GmbH.
- Renishaw Invia Raman Microscope.
- X ray difractometer, Bruker, modelo D8 con una fuente de  $\text{CuK}\alpha$ .
- Dinamómetro Instron modelo 3366.
- Horno tubular Carbolite, modelo TZF 12/65/550.

## **5.- PARTE EXPERIMENTAL**

Para el desarrollo de este trabajo primero se estudió la estabilidad de las suspensiones de grafito en soluciones acuosas de diferentes surfactantes. Este procedimiento permitió establecer el surfactante que estabilizaba mejor la suspensión del grafito. Una vez realizado esta determinación, se procedió a preparar los nanocompuestos, incorporando al látex de NR cada uno de las suspensiones de grafito utilizando agitación mecánica. La cantidad de grafito incorporado al látex de caucho natural fue variada con el fin de evaluar la cantidad óptima del refuerzo para obtener nanocompuestos que sean eléctricamente conductores.

A partir del estudio realizado sobre la estabilización de las suspensiones de grafito en diferentes surfactantes permitió seleccionar los surfactantes que resultaron ser los más adecuados para la estabilización de las nanopartículas gráficas. Por lo tanto, se prepararon nanocompuestos de caucho natural y óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) mediante la incorporación de suspensiones de TRGO en SDS o DTAB al látex de caucho natural.

### **5.1.- Preparación de las soluciones de surfactantes**

Se prepararon soluciones acuosas de los distintos surfactantes en base a su CMC. Las soluciones preparadas corresponden a concentraciones de 0.5 CMC, 1.0 CMC y 1.5 CMC. Las concentraciones correspondientes a 0.5 CMC, 1.0 CMC y 1.5 CMC para los surfactantes usados se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1. Concentraciones de surfactantes utilizadas.**

<b>Surfactante</b>	<b>0.5CMC</b>	<b>1.0 CMC</b>	<b>1.5CMC</b>
<b>SDS</b>	4.25 mM	8.5 mM	12.7 mM
<b>Pluronic F - 127</b>	3.75 mM	7.5 mM	11.25 mM
<b>TritonX-100</b>	0.275 mM	0.55 mM	0.825 mM
<b>DTAB</b>	5.0 mM	10.0 mM	15.0 mM

## **5.2.- Preparación de las dispersiones grafito/surfactante**

Para lograr las dispersiones de grafito y TRGO en soluciones de diferentes surfactantes, se utilizó un equipo de ultrasonido que posee un sistema de programación. Se realizaron pruebas previas usando programas de diferentes tiempos de sonicación, amplitud y pulsación a modo de establecer el programa más adecuado para obtener una buena dispersión de partículas de grafito y TRGO. Detalles de los programas utilizados se presenta en la Tabla 2.

**Tabla 2. Programa utilizado para preparación de las dispersiones de grafito y óxido de grafito reducido térmicamente en soluciones de diferentes surfactantes.**

Programa 0/ Amplitud 40	Process time: 00:15:00
	Pulse-on time: 00:00:15
	Pulse-off time: 00:00:10
Programa 1/ Amplitud 30	Process time: 01:00:00
	Pulse-on time: 00:00:10
	Pulse-off time: 00:00:05

### 5.3.- Preparación de los nanocompuestos de caucho natural y grafito

Previo a la obtención de los nanocompuestos, se prepararon dispersiones de grafito en diferentes surfactantes mediante el uso de ultrasonido. El contenido de grafito en estas soluciones fue de 0.3 %p/v. Los nanocompuestos a base de grafito se prepararon adicionando las dispersiones de grafito a látex de caucho natural usando agitación mecánica. Las composiciones de los nanocompuestos preparados se presentan en la Tabla 3. Los films de los nanocompuestos se obtuvieron mediante un proceso de secado de mezcla de látex y grafito en placas Petri a 70 °C por 24 horas.

**Tabla 3. Composición de nanocompuestos de caucho natural y grafito.**

<b>Dispersión</b>	<b>1phr</b>	<b>2phr</b>	<b>3phr</b>	<b>4phr</b>
<b>Grafito/SDS</b>	12,2 ml de dispersión /7.44 g de látex	25 ml de dispersión /7.44 g de látex	37ml de dispersión /7.44 g de látex	50ml de dispersión /7.44 g de látex
<b>Grafito/Pluronic</b>	12,2 ml de dispersión /7.44g de látex	25 ml de dispersión /7.44 g de látex	37ml de dispersión /7.44 g de látex	50ml de dispersión /7.44 g de látex
<b>Grafito/Triton X-100</b>	12,2 ml de dispersión /7.44g de látex	25 ml de dispersión /7.44 g de látex	37ml de dispersión /7.44 g de látex	50ml de dispersión /7.44 g de látex
<b>Grafito/DTAB</b>	12,2 ml de dispersión /7.44g de látex	25 ml de dispersión /7.44 g de látex	37ml de dispersión /7.44 g de látex	50ml de dispersión /7.44 g de látex

#### **5.4.- Síntesis de Oxido de grafito reducido térmicamente**

Se obtuvo el TRGO en dos etapas. La primera etapa consiste en obtener grafito oxidado (GO) y la segunda etapa comprende la reducción térmica del GO. El GO se obtuvo mediante el método de Brodie <sup>4</sup>, para lo cual se adicionó 5g de grafito a 100ml de HNO<sub>3</sub> fumante (99.5%) en un reactor refrigerado con etanol a 0 °C. En seguida, se adicionó lentamente 40g de KClO<sub>3</sub> y se mantuvo bajo agitación durante 21 horas. La suspensión resultante se filtró con membranas millipore de 0,22µm. El GO se sometió a una reducción térmica usando un horno tubular. El proceso de reducción térmica se llevó a cabo en 4 etapas manteniéndose un flujo continuo de helio de 200-500ml/min. La primera etapa fue una rampa de calentamiento rápida de 20 °C/min hasta alcanzar los 200 °C, luego una rampa más lenta de 10 °C/min hasta alcanzar los 1000 °C. Posteriormente, se mantuvo a esta temperatura 2 minutos y finalmente se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

#### **5.5.- Preparación de los nanocompuestos de caucho natural y óxido de grafito reducido térmicamente**

Para la elaboración de nanocompuestos de caucho natural y TRGO se utilizó el mismo procedimiento empleado para la preparación de los nanocompuestos de grafito descrito en sección 5.3.

## **5.6.- Métodos de caracterización de las nanopartículas**

### **5.6.1.- Espectroscopia Raman**

Los TRGOs se caracterizaron por espectroscopia Raman en un equipo Renishaw Invia Raman Microscope con una longitud de onda del láser de 514.5 nm y resolución de  $0.02\text{cm}^{-1}$ .

### **5.6.2.- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La composición química del TRGO fue evaluada mediante el uso de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la cual se realizó en un espectrómetro VG Escalab equipado con un analizador hemisférico de electrones y una fuente no-monocromática de rayos X, Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV). Las señales O<sub>1s</sub> y C<sub>1s</sub> fueron estudiadas usando como referencia la energía de enlace (BE) de la señal del estado basal del C1 284,9 eV.

### **5.6.3.- Determinación de tamaño de partícula**

Las medidas de tamaño de partículas se realizaron, mediante dispersión de luz dinámica (DLS) en un equipo Mastersizer X, Marca Malvern GmbH.

### **5.6.4.- Potencial zeta**

Las mezclas de NR/ DTAB, NR/SDS, NR/TRGO/SDS y NR/TRGO/DTAB, variando la concentración del surfactante, se midieron en una celda capilar para potencial zeta. La medida fue tomada en un equipo Zetasizer Nano Series marca Marvern, bajo las condiciones de la Tabla 4.



**Tabla 4. Parámetros experimentales para la determinación del potencial zeta.**

<b>Temperatura</b>	25 °C
<b>Dispersante</b>	Agua
<b>Índice refracción Dispersante</b>	1.363

## **5.7.- Métodos de caracterización de los nanocompuestos de caucho natural y óxido de grafito reducido térmicamente**

### **5.7.1.- Propiedades eléctricas**

#### **5.7.1.1- Resistividad**

La resistividad eléctrica de los compósitos se midió en un equipo High/resistivity meter 6517B, empleando una caja de Test fixture Resistivity 8009, usando un flujo de tensión eléctrica entre 0 y 100 V.

#### **5.7.1.2.- Propiedades dieléctricas**

La conductividad eléctrica AC de los nanocompuestos de TRGO/NR se estudió en un equipo de espectroscopia dieléctrica de banda ancha, un analizador dieléctrico de alta resolución (Novocontrol Technology, GmbH), donde las películas de los nanocompuestos se ponen entre dos electrodos paralelos de oro. El rango de frecuencia empleado fue entre  $10^1$  y  $10^7$ , la amplitud de la corriente eléctrica alternante fue de 1 V, todos los análisis se realizaron a temperatura ambiente.

### **5.7.2.- Propiedades mecánicas**

Las muestras fueron medidas de acuerdo a la norma ASTM D 412 en un dinamómetro Instron modelo 3366 a una velocidad de estiramiento de 500  $\text{mmmin}^{-1}$ . La elongación del material fue registrada mediante la detección óptica de dos marcas en las probetas de separación de 2 cm empleando un extensómetro de video. Los análisis fueron realizados bajo temperatura ambiente, todas las muestras se analizaron por quintuplicado.

### **5.7.3.- Microscopia de transmisión electrónica (TEM)**

La morfología de los nanocompuestos de TRGO/NR dispersados en DTAB y en SDS se analizó mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM).

### **5.7.4.-Microscopía electrónica de barrido de baja temperatura (LTSEM)**

La preparación de las muestras de NR y de los nanocompuestos TRGO/NR se montaron en un porta muestra de oro, usando un compuesto OCT (Tissue, Tek, Sakura, USA), la cual fue enfriada a unos aproximadamente  $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$  en una bomba rotatoria de vacío, inmediatamente, fue transferida a una unidad de preparación Oxford CTF1500, en la cual se fractura la muestra y se sublimo el agua congelada en la superficie de la muestra a  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente se recubrió la superficie fracturada con oro, mediante sputtering durante 2 minutos a 2mA a 200V, y se analizó en un microscopio electrónico de barrido DSM 960 Zeiss a  $-150^{\circ}\text{C}$  y 15 Kev.

## **6.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **6.1.- Grafito**

#### **6.1.1.- Caracterización coloidal del grafito**

- Estabilidad de las dispersiones de grafito en el tiempo.

Para estudiar la estabilidad del grafito en suspensiones acuosas con diferentes surfactantes y a distintas concentraciones estos, se realizó una evaluación visual del estado de las suspensiones en el tiempo. Las suspensiones se prepararon de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 5.2. Dichas suspensiones se mantuvieron inmóviles por un tiempo promedio de dos semanas a partir de su elaboración, presentando las características descritas en la Tabla 5. Las suspensiones más estables corresponden a aquellas donde la concentración del surfactante se encontraba en su CMC. A esta concentración la mayor parte de las partículas de grafito se encuentran suspendidas, hecho que es evidenciado por el color negro de estas dispersiones y la ausencia de precipitado en el fondo del frasco.

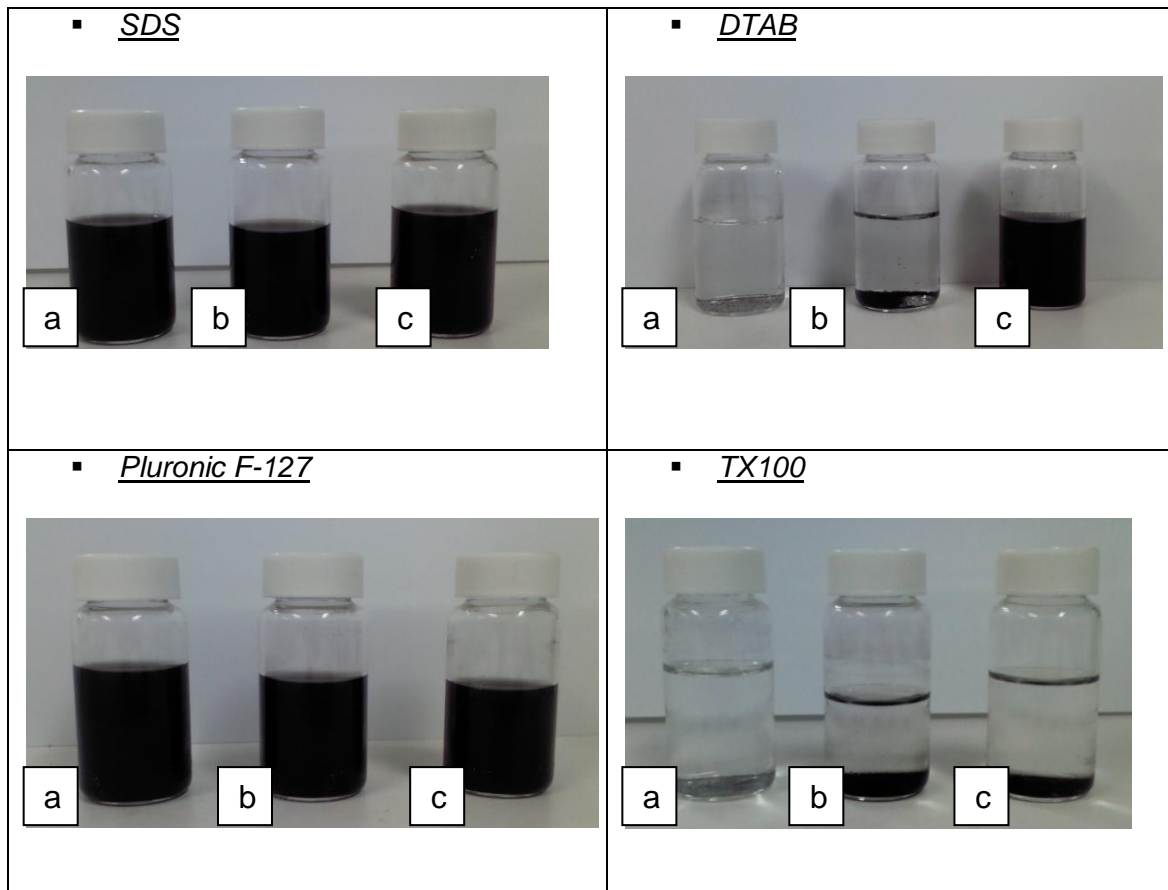
La estabilización coloidal de estas dispersiones a largo plazo fue evaluada en un tiempo de 6 meses después de su elaboración, presentándose los resultados fotográficos en la Figura 10.

**Tabla 5. Descripción de las características físicas que presentan las dispersiones de grafito en soluciones de diferentes surfactantes dos semanas después de su elaboración.**

<b>Surfactante/características.</b>	<b>Color</b>	<b>Presencia de precipitado</b>
SDS 1.5CMC 19/03/14	Negro	Si
SDS CMC 20/03/14	Negro	No
SDS 0.5 CMC 24/03/14	Negro	Si
Pluronic 1.5CMC 26/03/14	Negro	Si
Pluronic CMC 28/03/14	Negro	No
Pluronic 0.5CMC 28/03/14	Negro	Si
Triton X-100 1.5CMC 31/03/14	Gris traslucido	Si
Triton X-100 CMC 01/04/14	Negro traslucido	Si
Triton X-100 0.5CMC 01/04/14	Incoloro	Si
DTAB 1.5CMC 03/04/14	Negro	No
DTAB CMC 03/04/14	Negro	No
DTAB 0.5CMC 03/04/14	Incoloro	No

Se aprecia que aquellos surfactantes que mejor estabilizan al grafito son el SDS y el Pluronic F-127, dentro de un plazo de evaluación de 6 meses aproximadamente. Esto se explica porque el SDS es un surfactante aniónico, el cuál estabiliza el grafito, al igual que al TRGO, porque su segmento hidrófobo se adsorbe sobre los segmentos hidrófobos del grafito, mientras que su cabeza polar se extiende hacia el agua proporcionando carga negativa a las láminas de grafito, las cuales se estabilizan por repulsión electrostática impidiendo que el grafito se aglomere. A mayor concentración de este

surfactante, mayor es la estabilidad, debido a que comienza la formación de micelas y de este modo el grafito queda encapsulado dentro de ellas.



**Figura 10. Fotografía de las dispersiones de grafito en diferentes surfactantes transcurridos 6 meses a partir de su elaboración. a) 0.5 CMC, b) 1.0 CMC y c) 1.5CMC.**

La capacidad de los surfactantes no iónicos, como es el caso del Pluronic F-127, para estabilizar el grafito en medio acuoso se debe principalmente a la presencia de largas cadenas polares, constituidas por óxidos de etileno. El Pluronic F-127, en su estructura química, posee alrededor de 70% de óxido de etileno<sup>39</sup>. Se espera que la parte hidrófoba de este surfactante interaccione con

el grafito, mientras que los átomos de oxígeno de su sección polar forma puentes de hidrogeno con las moléculas de agua del entorno, estabilizando de esta forma la dispersión. Además el Pluronic F-127 es un polímero de alto peso molecular, por lo que también estabiliza a la suspensión por repulsión estérica.

Para el caso del TX-100 que también es un surfactante no iónico, su diferencia con la capacidad de estabilizar que tiene el Pluronic F-127 es que este último es de tipo polimérico, por lo cual tiene mayor número de repeticiones de óxido de etileno en su estructura, por lo que estabiliza la suspensión del grafito por formación de puentes de hidrogeno y por repulsión estérica. La cantidad de óxidos de etileno en el TX-100 es menor, por lo cual no se forman los suficientes puentes de hidrogeno que estabilicen bien la dispersión.

### **6.1.2.-Propiedades eléctricas de los compósitos de grafito**

- Conductividad eléctrica

Los metales son buenos conductores, presentando conductividades del orden de  $10^7 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ . Aquellos materiales con conductividades intermedias, se denominan semiconductores y sus órdenes de conductividad eléctrica se encuentran entre  $10^{-6} - 10^4 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ , mientras que los materiales con bajas conductividades se les conoce como aislantes eléctricos con conductividades que van de  $10^{-10}$  a  $10^{-20} \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ .

- Conductividad eléctrica de los nanocompósitos de grafito

A raíz del estudio de la estabilidad de las dispersiones de grafito en soluciones acuosas con distintas concentraciones de surfactante se llegó a la conclusión que el grafito era más estable en aquellas surfactantes su concentración se encontraba en su CMC. En esas suspensiones se pudo apreciar visualmente mayor estabilidad de la suspensión de grafito. Debido a estos resultados se procedió a preparar compósitos usando suspensiones de grafito en SDS, DTAB, TX-100 o Pluronic F-127 en sus correspondientes CMC, variando sólo la cantidad de grafito presente entre 1 a 4 phr. Los resultados de la conductividad eléctrica de estos nanocompósitos se presentan en la Tabla 6.

Se observa de la Tabla 6 que el caucho natural posee una conductividad eléctrica de  $5.88E-12 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ , lo que lo cataloga como un aislante eléctrico. Con el fin de establecer si la adición de los surfactante al caucho influye sobre la conductividad eléctrica se procedió a determinar la conductividad del caucho natural en presencia de diferentes surfactantes. Los resultados mostraron que la presencia de los surfactante no afecta su conductividad eléctrica.

Los compósitos de NR con distintos surfactantes no exhibieron mejoras en la conductividad eléctrica al agregar grafito a 1 o 2 phr, pero a 3 phr y a 4 phr, existe un leve aumento en su conductividad. En todos los casos existe un aumento en la conductividad eléctrica cuando la concentración de grafito es de 3 phr.

**Tabla 6. Conductividad eléctrica de los compósitos grafito/surfactante a su CMC, variando la concentración del grafito de 1 a 4 phr.**

Compósito	Conductividad eléctrica ( $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )	Compósito	Conductividad eléctrica ( $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )
NR	5.88E-12	NR	5.88E-12
NR/SDS CMC	2.77E-12	NR/TX-100 CMC	2.63E-12
NR/1 phr/SDS	1.23E-09	NR/1 phr/TX-100	9.00E-10
NR/2 phr/SDS	1.16E-09	NR/2 phr/TX-100	6.09E-10
NR/3 phr/SDS	2.30E-08	NR/3 phr/TX-100	1.01E-09
NR/4 phr/SDS	1.07E-09	NR/4 phr/TX-100	1.05E-09
NR/Pluronic CMC	2.38E-10	NR/DTAB CMC	3.84E-11
NR/1 phr/Pluronic	2.02E-10	NR/1 phr/DTAB	9.80E-10
NR/2 phr/Pluronic	4.06E-10	NR/2 phr/DTAB	9.80E-10
NR/3 phr/Pluronic	4.48E-09	NR/3 phr/DTAB	3.62E-08
NR/4 phr/Pluronic	4.36E-09	NR/4 phr/DTAB	1.48E-10

Se suponía que con el hecho de aplicar ultrasonido a las dispersiones de grafito/surfactante, se generaría la ruptura de las interacciones de Van der Waals entre las láminas de grafeno que lo constituyen, con el fin de obtener láminas de grafeno donde los electrones circulan libremente por el plano. Los resultados indicaron que los nanocompósitos de NR/grafito preparados mediante la aplicación de ultrasonido, carecen de conductividad eléctrica. Esto se debe probablemente a que no se forma una red de percolación eléctrica por falta de una dispersión adecuada del grafito en la matriz de caucho.



Como el grafito al ser incorporado en la matriz polimérica, no presento mejoras en las propiedades eléctricas del nanocompuesto, se optó por reemplazar este material de refuerzo por uno de sus derivados, como el óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO).

## 6.2.- Caracterización de grafito y óxido de grafito reducido térmicamente

### 6.2.1.- Espectroscopia Raman

La caracterización de grafito y óxido de grafito reducido térmicamente se estudió mediante espectroscopia Raman. Esto para comprobar si la síntesis de óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) había sido efectiva. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 11.

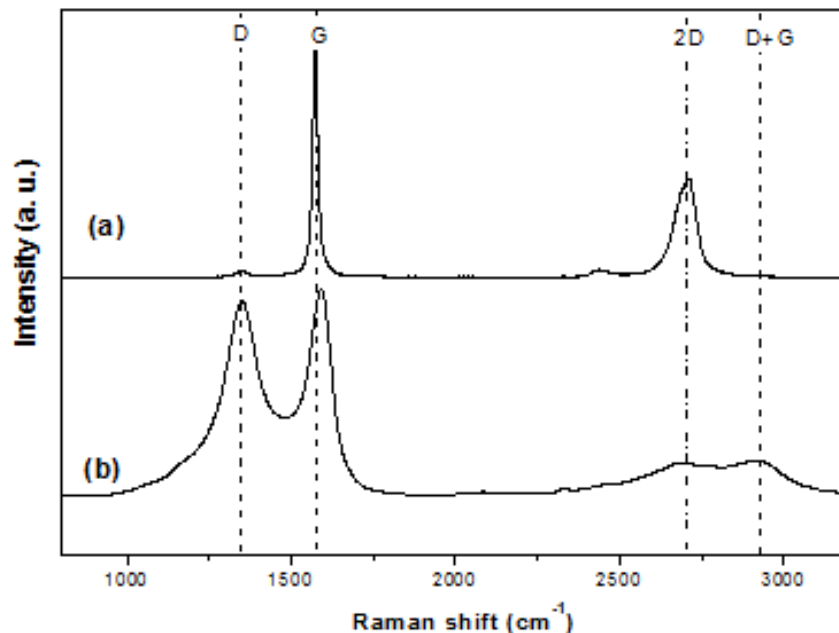


Figura 11. Espectros Raman de a) Grafito y b) oxido de grafito reducido térmicamente.

Se observa la banda gráfica (G) en  $1572\text{ cm}^{-1}$  y  $1592\text{ cm}^{-1}$  para grafito y TRGO, respectivamente. Para grafito existe una banda muy débil en  $1348\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la banda D, mientras que para TRGO esta banda es intensa y se ubica en  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Esta diferencia en la intensidad de las señales se atribuye a que existe una disminución de la cristalinidad del grafito que se debe a la incorporación progresiva de moléculas de oxígeno entre las capas de grafeno que conforman la estructura cristalina del grafito.

En  $2702\text{cm}^{-1}$  el grafito presenta una banda de mediana intensidad correspondiente a la banda 2D <sup>37</sup>. Mientras que para TRGO, esta banda es de baja intensidad y se encuentra en  $2680\text{ cm}^{-1}$ . Como las bandas se encuentran en el intervalo de  $2650\text{ cm}^{-1}$  y  $2690\text{ cm}^{-1}$ , esto indica que la estructura de TRGO está constituida de aproximadamente entre 5 a 10 láminas de grafeno <sup>37</sup>. La banda en  $2916\text{cm}^{-1}$  para el TRGO se asocia a la combinación D+G, que corresponde a láminas de grafeno dañadas <sup>40</sup>.

### **6.2.2.- Espectros de emisión de fotoelectrones de rayos X (XPS)**

En las Figuras 12a y 12b, se observan los espectros de emisión de fotoelectrones de rayos X (XPS) de  $C_{1s}$  y de  $O_{1s}$  de las láminas de grafeno que conforman el TRGO, mientras que la Tabla 7 muestra la asignación de la energía de unión (BE) correspondiente a cada pico.

La configuración dominante para los átomos de carbono es C-C sp<sup>2</sup>, C-C sp<sup>3</sup> (284.6-285.8eV), lo cual indicaría que la reducción térmica a la cual fue sometido el óxido de grafito fue efectiva. Sin embargo, la presencia de las señales observadas en 286.3-286.5eV indicaría la presencia de oxígeno. Lo que indica que la reducción térmica no es capaz de eliminar todos los grupos funcionales oxigenados presentes en el óxido grafito.

Al relacionar la áreas de las señales tanto de C<sub>1s</sub> y O<sub>1s</sub> es posible estimar la cantidad de átomos de oxígenos presentes en las láminas de grafeno que conforman al TRGO, la cual sería de un 9.2%.

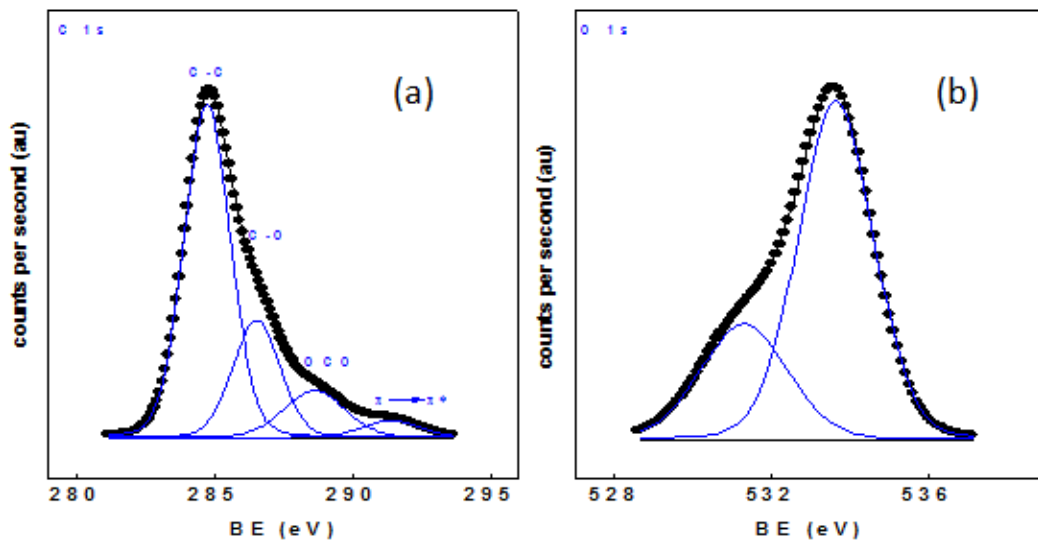


Figura 12. Espectros de fotoelectrones de rayos X de TRGO: a) C1s y b) O1s.

**Tabla 7. Energía de unión (BE), asignación de picos y porcentaje de átomos de la muestra de TRGO.**

Pico	BE (eV)	Asignación	Atom-%
<b>C<sub>1s</sub></b>	284.6-285.8	C-C sp <sup>2</sup> C-C sp <sup>3</sup>	65
	286.3-286.5	C-O-C	17
	288.0-289.0	-O-C=O	16
	291.0-291.5	$\pi - \pi^*$	3
<b>O<sub>1s</sub></b>	531.5	-C-C=O	26
	533.5-533.9	C-O-C	74

### **6.3.- Caracterización de látex de caucho natural en presencia de óxido de grafito reducido térmicamente**

#### **6.3.1.- Caracterización coloidal del látex en presencia de surfactante y de óxido de grafito reducido térmicamente**

##### **6.3.1.1.- Análisis del tamaño de partícula y potencial zeta del látex**

Se estudió la distribución del tamaño de partículas de látex de caucho natural (NR). Se evaluó primero como influían los surfactantes SDS o DTAB a sus distintas concentraciones en la distribución de tamaño de partículas de NR. Luego se midió el tamaño de partículas de NR al agregar TRGO a la mezcla de NR/surfactante. Los resultados se presentan en la Figura 13.

Se realizó el estudio con los surfactantes SDS y DTAB, ya que el Pluronic F-127 al ser un compuesto de alto peso molecular, era difícil obtener las soluciones de este compuesto, mientras que para TX-100, este no estabilizaba

de manera eficiente a corto como a largo plazo las suspensiones de derivados grafíticos.

La Figura 13a presenta resultados de estudio de tamaño de partículas de la mezcla de NR/SDS. Se observa que el diámetro de las partículas se mantiene constante, comparado con el NR. Por lo tanto, la adición de SDS al látex no influye en el tamaño de partículas de este.

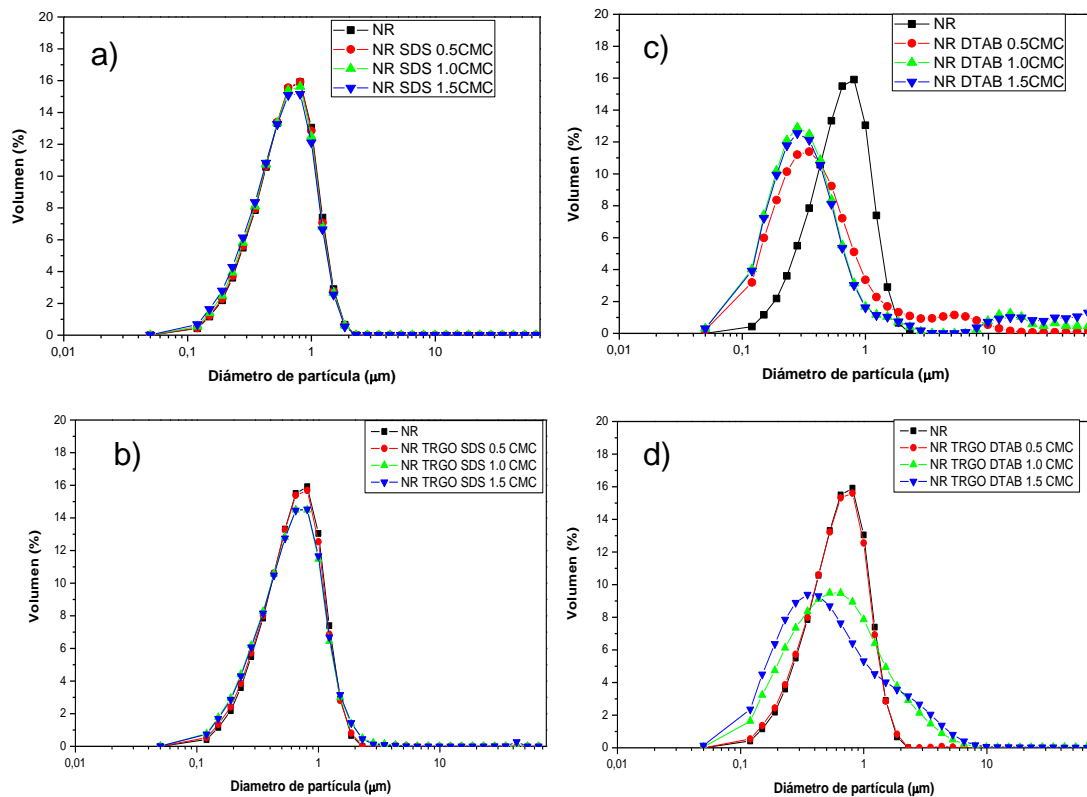


Figura 13. Distribución de tamaño de las partículas de látex de caucho natural en diferentes medios. a) NR/SDS, b) NR/SDS/TRGO, c) NR/DTAB y d) NR/DTAB/TRGO.

Al comparar los resultados presentados en las Figuras 13 a y 13b, donde el surfactante en estudio es SDS, se aprecia que el tamaño de partícula no varía, tanto para las mezclas de NR/SDS como NR/SDS/TRGO. Por lo tanto, el SDS no altera la distribución de tamaño de las partículas del látex.

En la Figura 13c se observa que el DTAB provoca un cambio en el tamaño de las partículas de NR. Disminuye la población de partículas de látex que se encontraban con diámetro de  $1\mu\text{m}$ , además de un aumento de la población de las partículas de mayor diámetro. Por lo tanto, el DTAB favorece la floculación de las partículas de látex.

Para las mezclas de NR/TRGO/DTAB donde el surfactante se encontraba a 1.0 CMC y 1.5 CMC, existen cambios en la distribución de tamaño con respecto al NR, mientras que para una concentración de DTAB de 0.5CMC este presenta la misma distribución de tamaño que las partículas de látex. Esto se explica porque a concentraciones menores a la CMC, las moléculas de DTAB se encuentran libres, mientras que a concentraciones superiores a la CMC, las moléculas comienzan a auto-ensamblarse alrededor de las láminas de TRGO encapsulándolo dentro de la micela. Es por esto que el DTAB sobre su CMC, no contribuye a la estabilización electrostática del látex, y éste tiende a aglomerarse.

La magnitud del potencial zeta se relaciona con la estabilidad coloidal. Valores mayores de 30 mV indican micelas catiónicas y estables, mientras que valores

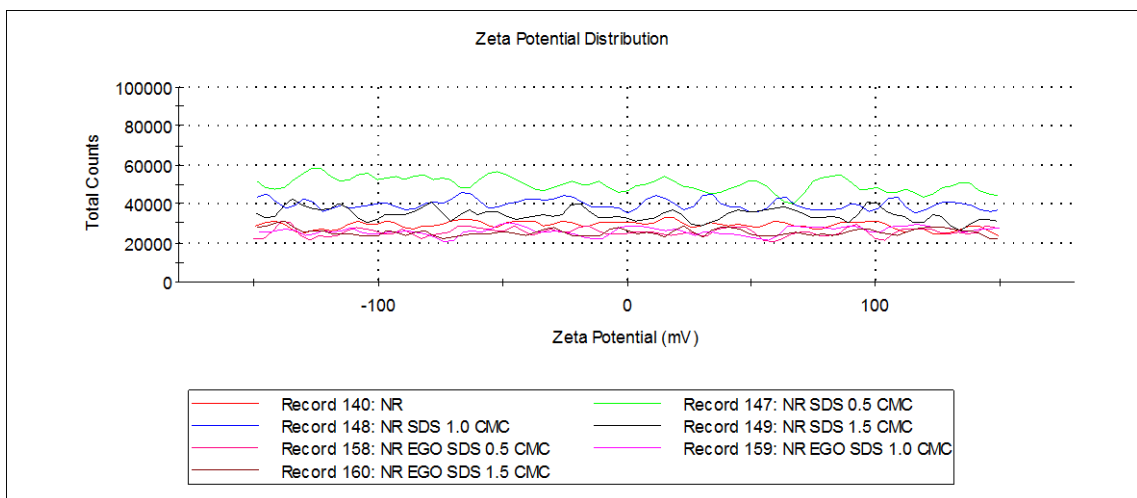
menores a -30 mV corresponden a micelas aniónicas y estables. Las mediciones de potencial zeta de las mezclas de NR/TRGO dispersado en DTAB o SDS se presentan en la Figura 14 y Figura 15.

La Figura 14, muestra el potencial zeta de las mezclas de NR/SDS y NR/TRGO/SDS. Se observa que en ambos casos no existe una variación en el potencial zeta que pose el NR. Por lo tanto, la adición de SDS o de TRGO/SDS no afecta la estabilidad coloidal del látex. Además, no existe un potencial zeta claramente definido, lo que se puede atribuir a la presencia de proteínas, fosfolípidos y otros compuestos en el látex. Estos compuestos actúan como tensoactivos naturales para mantener la estabilidad del látex<sup>41</sup>.

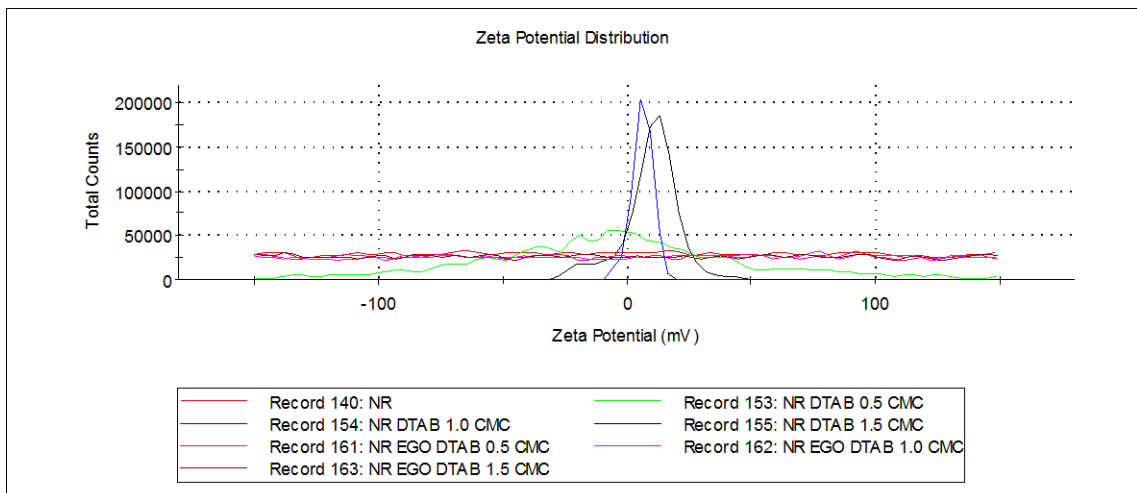
En la Figura 15 se observa que el potencial zeta de la mezcla NR/DTAB, a sus distintas concentraciones, varía con el aumento de la concentración del surfactante, presentándose dos picos bien definidos que se encuentran en un valor menor a 30 mV. Esto indicaría que no existe estabilización coloidal. La estabilización coloidal se debe a la suma de las fuerzas atractivas y repulsivas de una suspensión. Cuando el DTAB se encuentra a 0.5 CMC o 1.0 CMC, el potencial zeta tiende a cero. Esto indica que las fuerzas de repulsión electrostática son mínimas. Debido a esto, las partículas de látex en presencia de DTAB comienzan a aglomerarse.

Cuando el DTAB está presente en las mezclas de NR/TRGO, genera un efecto aglomerante en el látex debido a que el surfactante estaría adsorbido

principalmente sobre las láminas de TRGO. Mientras que para el caso del SDS, este se encuentra adsorbido por el látex, lo cual le confiere estabilidad coloidal al látex por medio de la repulsión electrostática permitiendo que las partículas de NR no se aglomeren. La afinidad del SDS por las proteínas presentes en la superficie de las partículas de NR ha sido reportada <sup>41</sup>.



**Figura 14. Potencial zeta de las mezclas de NR/SDS y NR/TRGO/SDS.**



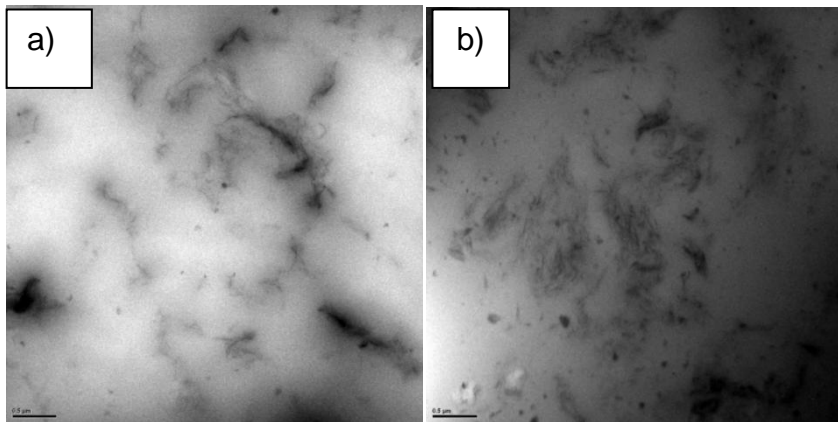
**Figura 15. Potencial zeta de las mezclas de NR/DTAB y NR/TRGO/DTAB.**



### **6.3.2.- Estudio de la morfología de los nanocompuestos de TRGO**

#### **6.3.2.1.- TEM**

Se realizaron estudios de TEM para los nanocompuestos de NR/TRGO/SDS 1.5 CMC y de NR/TRGO/DTAB 1.5 CMC los cuales se muestran en la Figura 16. Existen zonas de baja densidad electrónica que corresponderían a las partículas de caucho natural, mientras que aquellas zonas de mayor densidad electrónica corresponden a las láminas de TRGO. Se puede apreciar que las láminas de óxido de grafito reducido térmicamente, quedan atrapadas en torno a las partículas de látex de caucho natural.

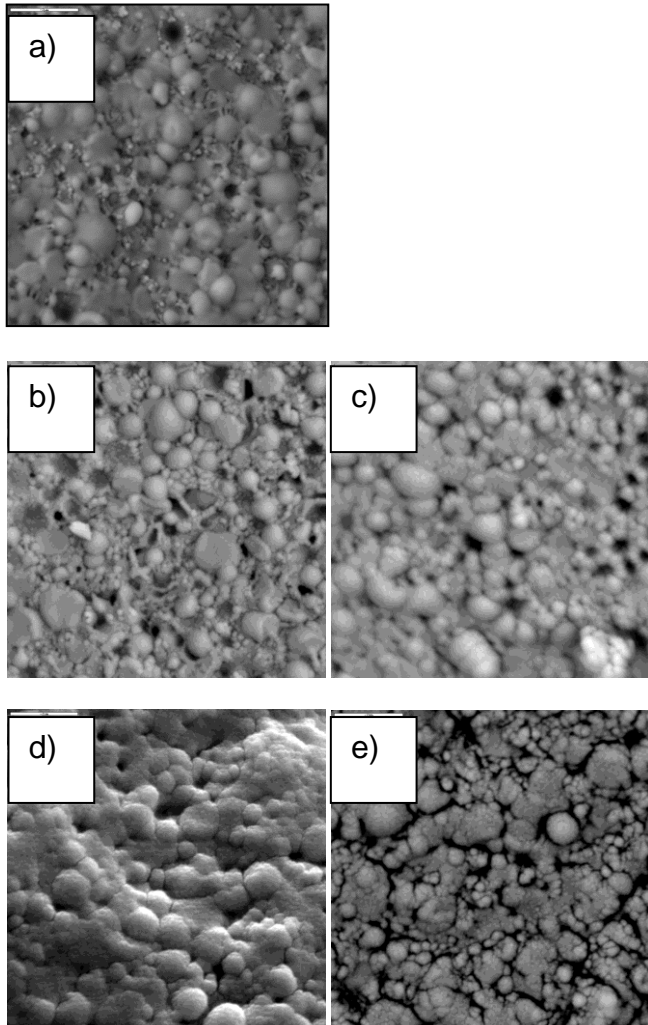


**Figura 16. Imágenes de TEM de los nanocompuestos. a) NR/TRGO/SDS 1.5 CMC y b) NR/TRGO/DTAB 1.5 CMC.**

#### **6.3.2.2.- Microscopía electrónica de barrido de baja temperatura (LTSEM)**

Se estudió la morfología de los compósitos mediante LTSEM. Los compósitos analizados mediante esta técnica fueron NR/SDS, NR/DTAB, NR/TRGO/SDS y NR/TRGO/DTAB. La concentración de los surfactantes utilizada fue de 1.5

CMC debido a que a esta concentración se obtuvieron cambios en la distribución de tamaño y en el potencial zeta de las mezclas. Los resultados se presentan en la Figura 17.



**Figura 17. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de baja temperatura (LTSEM) de: a) NR, (b) NR/DTAB 1.5CMC, (c) NR/SDS 1.5CMC, (d) NR/TRGO/DTAB 1.5CMC y (e) NR/TRGO/SDS 1.5CMC.**

Al examinar las imágenes, se observa que no existe un cambio significativo entre el film de látex comparado con el NR dispersado en SDS o en DTAB. Para las imágenes LTSEM de los compósitos con óxido de grafito reducido térmicamente existen diferencias entre los dos surfactantes utilizados, ya que se observa que al utilizar DTAB las partículas de látex se encuentran mayormente aglomeradas. Esto reafirma la teoría de que el DTAB se adsorbe sobre las láminas de TRGO y no contribuye a la estabilización electrostática de las partículas de látex, por lo que éste tiende a formar agregados.

### **6.3.3.- Estudio de las propiedades de los compósitos de óxido de grafito reducido térmicamente**

#### **6.3.3.1.- Propiedades eléctricas**

- Conductividad eléctrica de los nanocompósitos de caucho natural y óxido de grafito reducido térmicamente

En el estudio de conductividad eléctrica de los nanocompósitos de caucho natural con grafito se observó que los nanocompósitos a 3 phr de grafito experimentaban un aumento en la conductividad, mientras que los nanocompósitos con contenidos menores a 3 phr de grafito se comportaron como aislante. Debido a lo anterior, se decidió preparar muestras de nanocompósitos de NR y óxido de grafito reducido térmicamente que contuvieran 3 phr de TRGO dispersado en diferentes soluciones de surfactantes a diferentes concentraciones.

Primero se evaluó si la adición de los distintos surfactantes al látex, influían en la conductividad eléctrica de este, obteniendo los resultados presentes en la Tabla 8.

**Tabla 8. Conductividad eléctrica de mezclas de NR con diferentes surfactantes.**

Muestra	Conductividad eléctrica ( $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ )	Muestra	Conductividad eléctrica ( $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ )
NR/0.5CMC SDS	4.34E-12	NR/0.5CMC TX-100	5.55E-12
NR/1.0CMC SDS	2.77E-12	NR/1.0CMC TX-100	2.63E-12
NR/1.5CMC SDS	2.38E-12	NR/1.5CMC TX-100	5.31E-12
NR/0.5CMC DTAB	5.26E-12	NR/0.5CMC Pluronic F-127	5.26E-12
NR/1.0CMC DTAB	3.84E-11	NR/1.0CMC Pluronic F-127	2.38E-10
NR/1.5CMCDTAB	6.66E-11	NR/1.5CMC Pluronic F-127	2.32E-10

Posteriormente, se estudió la conductividad eléctrica de los nanocompósitos de NR y TRGO dispersados en los distintos surfactantes en estudio (Tabla 9).

Según los resultados de la tabla 8, los surfactantes en sus distintas concentraciones no influyen en las propiedades eléctricas de NR, ya que las conductividades mantienen el mismo orden de magnitud ( $10^{-12} \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ).

A partir de los valores presentados en la Tabla 9, la presencia de TRGO dispersado en diferentes surfactantes en la matriz de NR, influye en la conductividad eléctrica, ya que existen cambios significativos en la magnitud de

la conductividad. El aumento más significativo corresponde a los compósitos de NR/ TRGO dispersados en DTAB y TX-100, donde se aprecia un cambio de 6 órdenes de magnitud. El compósito pasa de material considerado como aislante con conductividad del orden de  $10^{-12} \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$  a un material semiconductor con conductividad del orden de  $10^{-6} \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ .

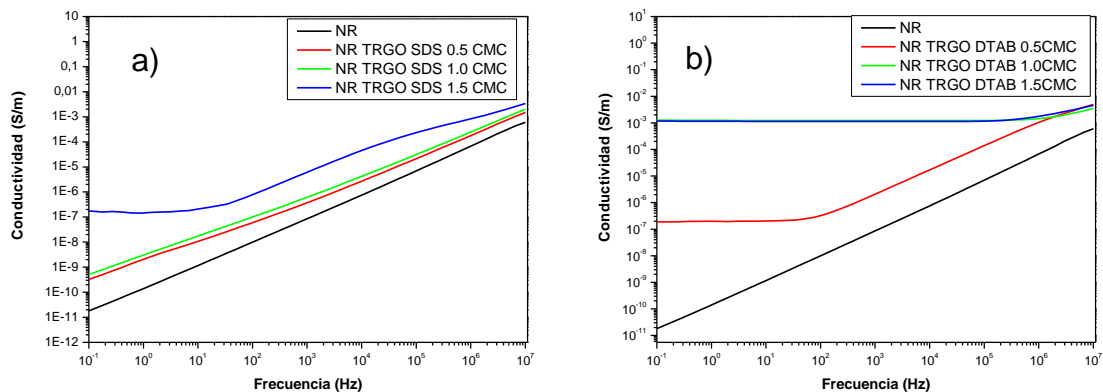
Al reemplazar el grafito por uno de sus derivados como el TRGO, para ser incorporado al NR, este le confiere buenas propiedades eléctricas al material.

**Tabla 9. Conductividad eléctrica de los compósitos de NR/TRGO dispersado en diferentes surfactantes.**

Nanocompósito	Resistividad ( $\Omega\cdot\text{m}$ )	Conductividad Eléctrica ( $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ )
NR	1.70E+11	5.88E-12
NR/TRGO 3phr/0.5CMC SDS	1.60E+09	6.25E-10
NR/TRGO 3phr/1.0CMC SDS	3.90E+08	2.56E-09
NR/TRGO 3phr/1.5CMC SDS	4.80E+04	2.08E-05
NR/TRGO 3phr/0.5CMC DTAB	3.70E+05	2.70E-06
NR/TRGO 3phr/1.0CMC DTAB	8.05E+03	1.24E-04
NR/TRGO 3phr/1.5CMC DTAB	3.66E+03	2.73E-04
NR/TRGO 3phr/0.5CMC TX-100	6.40E+05	1.56E-06
NR/TRGO 3phr/1.0CMC TX-100	8.90E+06	1.12E-07
NR/TRGO 3phr/1.5CMC TX-100	3.17E+05	3.15E-06
NR/TRGO 3phr/0.5CMC Pluronic F-127	1.96E+06	5.10E-07
NR/TRGO 3phr/1.0CMC Pluronic F-127	8.20E+08	1.21E-09
NR/TRGO 3phr/1.5CMC Pluronic F-127	1.75E+05	5.71E-06

### 6.3.3.2.- Propiedades dieléctricas

A través de espectroscopia dieléctrica, se obtiene la conductividad eléctrica en función de la frecuencia. Esta propiedad fue medida para los nanocompuestos de NR/TRGO/SDS 1.5 CMC y NR/TRGO/DTAB 1.5 CMC, obteniendo los resultados que se aprecian en la Figura 18. Se observa de esta figura que la conductividad de los compósitos de NR/TRGO dispersados en SDS depende de la frecuencia. Además, existe un aumento de la conductividad con respecto al NR. La conductividad eléctrica aumenta con el aumento de la concentración del surfactante.



**Figura 18. Espectroscopia dieléctrica de nanocompuestos de NR/TRGO dispersado en: a) SDS y b) DTAB.**

Al observar la Figura 19, se puede apreciar que la conductividad de los compósitos de NR/TRGO dispersados en DTAB aumenta significativamente en comparación con los compósitos donde el TRGO había sido dispersado en SDS. La conductividad de los compósitos a 1.0 CMC y a 1.5 CMC de

surfactante son independientes de la frecuencia. El comportamiento exhibido por los compósitos de NR/TRGO/DTAB 1.0 CMC y 1.5 CMC sugieren que se alcanza una red de percolación de mejor calidad que la obtenida con SDS.

Estos resultados concuerdan con obtenidos de propiedades eléctricas, a través de la resistividad.

### **6.3.3.3.- Propiedades mecánicas**

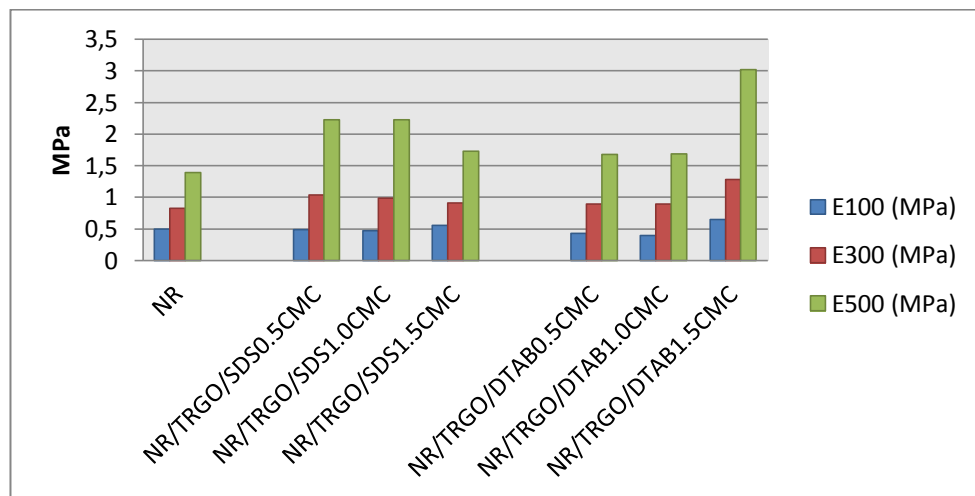
Se realizaron estudios de las propiedades mecánicas de los nanocompósitos NR/TRGO dispersado en DTAB y SDS a distintas concentraciones, obteniendo el módulo de elongación (Figura 19), resistencia a la tracción (Figura 20) y deformación a la rotura (Figura 21).

Según los resultados obtenidos para los compósitos de NR/TRGO/SDS, existe un aumento en el módulo elástico de los nanocompósitos comparados con el NR. Los compósitos de NR/TRGO/DTAB a 0.5 CMC y 1.0CMC presentaron valores menores para el módulo E100 comparado con el módulo E100 de NR. Esto puede atribuirse a que a estas concentraciones de surfactante hubo una mala dispersión del TRGO en la matriz. Sin embargo, se obtuvieron mejoras tanto para E300 como para E500 a 1.5 CMC de DTAB.

Los aumentos alcanzados en los módulos de elongación, no fueron los esperados, ya que tanto la resistencia a la tracción como el módulo de elongación, mejoran cuando se preparan nanocompósitos poliméricos a partir

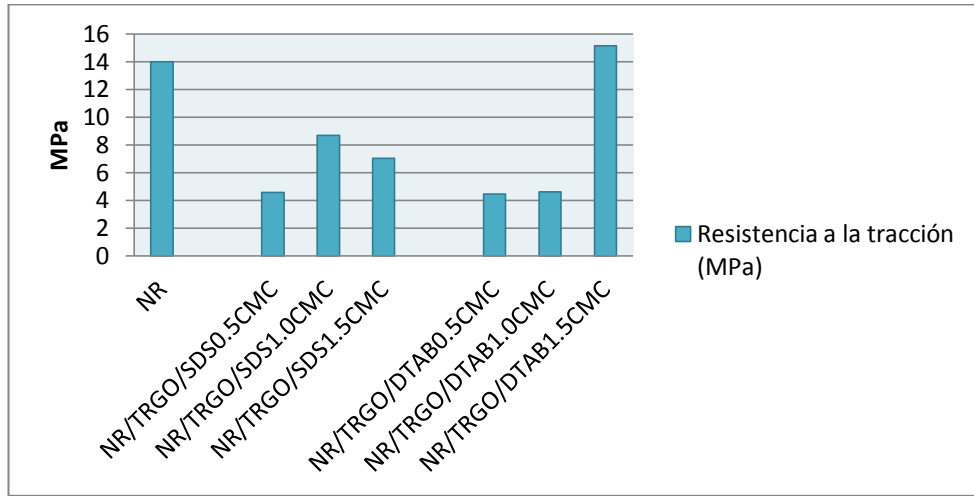
de derivados de grafito <sup>42</sup>. Deberían obtenerse mejores resultados para estos parámetros, si se logran mejores dispersiones del TRGO en la matriz polimérica, ya que los surfactantes tienden a generar fallas en la continuidad del film <sup>33</sup>. De todas formas, el TRGO se encuentra mejor dispersado en SDS que DTAB.

La deformación a la rotura tiende generalmente a disminuir con la incorporación de derivados grafiticos, tendencia que se ve en los resultados presentados en la Figura 21.

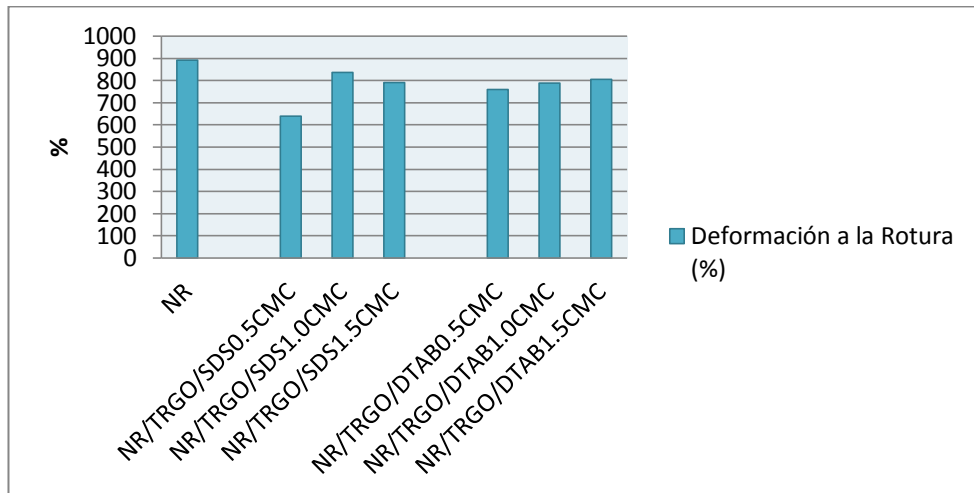


**Figura 19. Propiedades mecánicas de los nanocompuestos de NR/TRGO dispersado en SDS o DTAB a 0.5CMC, 1.0CMC y 1.5CMC.**





**Figura 20. Resistencia a la Tracción de los nanocompuestos de NR/TRGO dispersado en SDS o DTAB a 0.5CMC, 1.0CMC o 1.5CMC.**



**Figura 21. Deformación a la Rotura de los nanocompuestos de NR/TRGO dispersado en SDS o DTAB a 0.5CMC, 1.0CMC y 1.5CMC.**

## 7.- CONCLUSIÓN

- Se lograron preparar suspensiones estables de grafito mediante el uso de distintos surfactantes y aplicación de ultrasonido.
- Se obtuvieron nanocompósitos a base de caucho natural reforzados con grafito a través del mezclado de las suspensiones de grafito estabilizado en diferentes soluciones de surfactantes con ayuda de ultrasonido y su posterior adición al látex de caucho natural.
- Los nanocompósitos de NR/grafito no presentaron mejoras en las propiedades eléctricas comparado con NR.
- A través de espectroscopia Raman, se determinó si la síntesis del TRGO realizada en este trabajo fue efectiva. Lo que confirmo la obtención de TRGO a partir de grafito mediante su oxidación y posterior reducción térmica.
- El estudio realizado sobre la estabilidad de suspensiones de TRGO en soluciones de diferentes surfactantes y su posterior incorporación al látex de caucho natural reveló que DTAB y SDS son los surfactantes que mejor estabilizan las dispersiones.
- El estudio de la estabilidad coloidal del látex determino que el uso de SDS, estabiliza las partículas de látex mediante repulsión electrostática en mezcla de NR y TRGO, mientras que en las mezclas de NR y TRGO

dispersados en DTAB, este surfactante se adsorbe sobre la superficie del TRGO y no contribuye a la estabilización coloidal del látex.

- Los nanocompósitos de NR/TRGO dispersados en surfactantes iónicos como el SDS y el DTAB exhibieron mejoras en las propiedades eléctricas.
- A partir de las mediciones de propiedades dieléctricas, se observó que los nanocompósitos de TRGO dispersados en DTAB son los que tienen mejores propiedades eléctricas debido a la formación de una red de percolación.
- Las propiedades mecánicas de los nanocompósitos de NR/TRGO dispersados en SDS presentaron mejoras en las propiedades de elongación para módulos E100, E300 y E500 comparados con NR, pero existe una disminución significativa en la resistencia a la tracción, debido a fallas en la continuidad del film inducido por SDS.

## 8.- REFERENCIAS

1. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Graphene-based composite materials. *Nature* 2006, 442, 282-286.
2. Puangbuppha, B.; Limsuwan, P.; Asanithi, P., Non-Chemically Functionalized Graphene Exfoliated from Graphite in Water using Ultrasonic Treatment. *Procedia Engineering* 2012, 32, 1094-1099.
3. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* 2010, 22, 3906-3924.
4. Brodie, B. C., On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1859, 249-259.
5. Tkalya, E. E.; Ghislandi, M.; de With, G.; Koning, C. E., The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2012, 17, 225-232.
6. Nawamawat, K.; Sakdapipanich, J. T.; Ho, C. C.; Ma, Y.; Song, J.; Vancso, J. G., Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2011, 390, 157-166.
7. Ashby, M. F.; Ferreira, P. J.; Schodek, D. L., Chapter 7 - Nanomaterials: Properties. In *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*, Schodek, M. F. A. J. F. L., Ed. Butterworth-Heinemann: Boston, 2009; pp 199-255.
8. Chung, D. D. L., Review Graphite. *Journal of Materials Science* 2002, 37, 1475-1489.
9. Pierson, H. O., 3 - Graphite Structure and Properties. In *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*, Pierson, H. O., Ed. William Andrew Publishing: Oxford, 1993; pp 43-69.
10. Gao, W., Graphite Oxide. In *Springer Handbook of Nanomaterials*, Vajtai, R., Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2013; pp 571-604.
11. Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* 1958, 80, 1339-1339.
12. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nat Mater* 2007, 6, 183-191.
13. Dragoman, D., Evidence against Klein paradox in graphene. *Physica Scripta* 2009, 79, 015003.
14. Liao, L.; Bai, J.; Qu, Y.; Lin, Y.-c.; Li, Y.; Huang, Y.; Duan, X., High-κ oxide nanoribbons as gate dielectrics for high mobility top-gated graphene transistors. *Proceedings of the national academy of sciences* 2010, 107, 6711-6715.

15. Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L., Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications* 2008, 146, 351-355.
16. Mayorov, A. S.; Gorbachev, R. V.; Morozov, S. V.; Britnell, L.; Jalil, R.; Ponomarenko, L. A.; Blake, P.; Novoselov, K. S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Geim, A. K., Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature. *Nano Letters* 2011, 11, 2396-2399.
17. Dragoman, D.; Dragoman, M., Giant thermoelectric effect in graphene. *Applied Physics Letters* 2007, 91, 203116.
18. Cao, G.; Wang, Y., *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*. World Scientific: 2011.
19. Kelsall, R. W.; Hamley, I. W.; Geoghegan, M., *Nanoscale science and technology*. Wiley Online Library: 2005.
20. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature nanotechnology* 2008, 3, 563-568.
21. Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z.; McGovern, I. T.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N., Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, 3611-3620.
22. Bourlinos, A. B.; Georgakilas, V.; Zboril, R.; Steriotis, T. A.; Stubos, A. K.; Trapalis, C., Aqueous-phase exfoliation of graphite in the presence of polyvinylpyrrolidone for the production of water-soluble graphenes. *Solid State Communications* 2009, 149, 2172-2176.
23. Laaksonen, P.; Kainlahti, M.; Laaksonen, T.; Shchepetov, A.; Jiang, H.; Ahopelto, J.; Linder, M. B., Interfacial engineering by proteins: exfoliation and functionalization of graphene by hydrophobins. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49, 4946-4949.
24. Ashby, M. F.; Shercliff, H.; Cebon, D., *Materials: engineering, science, processing and design*. Butterworth-Heinemann: 2013.
25. Rodgers, B.; Waddell, W. H.; Klingensmith, W., Rubber Compounding. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc.: 2002.
26. Phinyocheep, P., 3 - Chemical modification of natural rubber (NR) for improved performance. In *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*, Kohjiya, S.; Ikeda, Y., Eds. Woodhead Publishing: 2014; pp 68-118.
27. Sethuraj, M. R.; Mathew, N. T., *Natural rubber: biology, cultivation and technology*. Elsevier: 1992; Vol. 23.
28. Marcelino, C., Introduction to the study of Biological Membranes. 0 ed.; Routledge (January 1, 1970). 1970; p 262.
29. Arderiu, X. F., *Bioquímica clínica y patología molecular*. Reverte: 1998; Vol. 2.

30. Farn, R. J., *Chemistry and technology of surfactants*. John Wiley & Sons: 2008.
31. Misra, A.; Florence, K.; Lalan, M.; Shah, T., 1 Surfactants and Block. *Colloids in Drug Delivery* 2010, 148, 1.
32. Reija Otero, B., *Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas fluorescentes*. Univ Santiago de Compostela: 2007.
33. Aguilar-Bolados, H.; Brasero, J.; Lopez-Manchado, M. A.; Yazdani-Pedram, M., High performance natural rubber/thermally reduced graphite oxide nanocomposites by latex technology. *Composites Part B: Engineering* 2014, 67, 449-454.
34. Martínez, G.; Salavagione, H., Nanocompuestos poliméricos a partir de grafeno. *Revista de Plásticos Modernos* 2010, 99, 336-345.
35. Cai, D.; Song, M., Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite. *Carbon* 2008, 46, 2107-2112.
36. Debelak, B.; Lafdi, K., Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. *Carbon* 2007, 45, 1727-1734.
37. Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S., Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters* 2006, 97, 187401.
38. Callister, W. D.; Rethwisch, D. G., *Materials science and engineering: an introduction*. Wiley New York: 2007; Vol. 7.
39. Escobar-Chávez, J. J.; López-Cervantes, M.; Naik, A.; Kalia, Y.; Quintanar-Guerrero, D.; Ganem-Quintanar, A., Applications of thermo-reversible pluronic F-127 gels in pharmaceutical formulations. *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences* 2006, 9, 339-58.
40. Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Saito, R., Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2010, 1, 89-108.
41. Chandrasekaran, C., *Essential Rubber Formulary: Formulas for Practitioners: Formulas for Practitioners*. William Andrew: 2007.
42. Steurer, P.; Wissert, R.; Thomann, R.; Mülhaupt, R., Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide. *Macromolecular rapid communications* 2009, 30, 316-327.