

**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**PROGRAMA DOCTORADO EN QUÍMICA**



**“DESARROLLO DE NANOCOMPOSITOS AVANZADOS DE  
CAUCHO NATURAL MEDIANTE APLICACIÓN DE  
MÉTODO LÁTEX”**

**Tesis presentada a la Universidad de Chile  
para optar al Grado de Doctor en Química**

**Por:**

**HÉCTOR ESTEBAN AGUILAR BOLADOS**

**Directores de Tesis**

**DR. MEHRDAD YAZDANI-PEDRAM ZOBEIRI**

**DR. MIGUEL ÁNGEL LÓPEZ MANCHADO**

**SANTIAGO- CHILE**

**2015**

**UNIVERSIDAD DE CHILE  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA**

**INFORME DE APROBACIÓN  
TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis presentada por el candidato:

**Héctor Esteban Aguilar Bolados**

Ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al Grado de Doctor en Química, en el examen de defensa de Tesis rendida el día ..... de ..... de 2015.

**Directores de Tesis:**

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

Dr. Miguel Ángel López M. \_\_\_\_\_

**Comisión Informante:**

Dr. Nicolás Yutronic S. (Presidente) \_\_\_\_\_

Dr. Hernán Ríos P. \_\_\_\_\_

Dr. Paul Jara V. \_\_\_\_\_

Dr. Guillermo Díaz F. \_\_\_\_\_

## **Financiamiento**

- Beca para Estudios de Doctorado en Chile año académico 2011, Número de Postulación: N° 21110402, CONICYT.
- Becas Chile N° 3331/2012.
- Proyecto FONDECYT N° 1131139.
- Proyecto MAT 2010-1874, MICINN (España).

*“A ti, Dios mío, debemos alabarte en Sión;  
a ti debemos cumplir nuestros votos,  
pues tú escuchas nuestras oraciones.  
A ti acude todo el género humano.”*

*(Salmos 65: 1-2)*

## Agradecimientos

En este fragmento quiero expresar mi gratitud y aprecio, que a pesar de ser un breve pasaje, es un reflejo de la huella que todas estas personas han dejado en mí. Ellos se han presentado como seres nobles y bondadosos. Sus cualidades humanas priman por sobre cualquier otra característica.

El primer y mayor reconocimiento es al Todopoderoso, que me ha favorecido en todo aspecto, llenando mi vida con sus cariños y cuidados. Asimismo, quiero agradecer a mi familia, que me han apoyado en todo. Mi madre y mi padre siempre me dieron lo mejor. Sin embargo, el mayor tesoro entregado por ellos fue los valores que me inculcaron. Mis hermanos me enseñaron que pueden existir visiones diversas y que el saber no ocupa espacio. También, quiero reconocer el amor de mi novia Patricia, y agradecer todo lo que me ha dado desinteresadamente. Me ha acompañado buena parte del camino y ha hecho de mis días más felices –*Patricia, iluminas mis días con tu amor-*.

El agradecimiento al Profesor Mehrdad es enorme. Él destinó mucho de su valioso tiempo en para la realización de esta tesis, siempre me demostró su aprecio y buena voluntad. Así también, quiero reconocer y agradecer la nobleza y generosidad de Miguel, su apoyo siempre fue oportuno y desinteresado.

Además, quiero agradecer a muchos, amigos, compañeros y profesores, a los cuales menciono a continuación: Michael Petisme, Iván Navarro, Mario Madrid, Nicoletta Rescignano, José María Vázquez, Justo Brasero, Vanesa Zamora, Belén Navas, Myriam Criado, Rebeca Hernández, Marianela Hernández, Anushka Najar, Paulina Quevedo, Isabel Muñoz, Raquel Verdejo, Pablo Fuentealba, Marcela Valenzuela, Profesor Patricio Toro, Profesora Marcela Urzúa, Profesor Hernán Ríos, Profesor Ernesto Clavijo y Profesor Raúl Quijada.

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	2
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	4
<b>2. ESTADO DEL ARTE</b>	6
<b>2.1. Síntesis de TRGO</b>	12
<b>2.2. Dispersión de TRGO en matrices poliméricas</b>	15
<b>2.3. Preparación de suspensiones estables de TRGO mediante el uso de surfactantes</b>	18
<b>2.4. Preparación de nanocompositos empleando látex de caucho natural</b>	21
<b>2.5. Propiedades de nanocompositos de caucho natural y TRGO</b>	25
<b>2.6. Hipótesis</b>	28
<b>2.7. Objetivo general</b>	28
<b>2.8. Objetivos específicos</b>	28
<b>3 METODOLOGIA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	31
<b>3.1 Materiales y reactivos</b>	31
<b>3.2 Síntesis y caracterización del grafito reducido térmicamente</b>	32
<b>3.2.1 Método de Brodie</b>	33
<b>3.2.2 Método de Hummers</b>	33
<b>3.3 Reducción térmica de óxidos de grafito</b>	34
<b>3.4 Preparación de nanocompositos: Efecto de la morfología de óxido de grafito reducido térmicamente en las propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompositos de TRGO/NR</b>	34

<b>3.5</b>	<b>Preparación de nanocompositos: Efecto de la naturaleza del surfactante en la preparación de nanocompositos de TRGO/NR</b>	<b>35</b>
<b>3.6</b>	<b>Preparación de nanocompositos: Influencia de la naturaleza del surfactante en la ocurrencia de auto-ensamble entre partículas de caucho y TRGO durante la preparación de nanocompositos de caucho</b>	<b>36</b>
<b>3.7</b>	<b>Preparación de nanocompositos Piezorresistividad de nanocompositos de caucho natural y TRGO</b>	<b>36</b>
<b>3.8</b>	<b>Técnicas de caracterización</b>	<b>37</b>
<b>3.8.1</b>	Difracción de rayos X	37
<b>3.8.2</b>	Espectroscopía Raman	38
<b>3.8.3</b>	Tamaño de partícula y potencial Zeta	38
<b>3.8.4</b>	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
<b>3.8.5</b>	Microscopía electrónica de barrido a baja temperatura (LTSEM)	39
<b>3.8.6</b>	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	39
<b>3.8.7</b>	Propiedades mecánicas	40
<b>3.8.8</b>	Espectroscopía dieléctrica de banda ancha	40
<b>3.8.9</b>	Piezorresistividad	41
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>42</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntesis y Caracterización de TRGO</b>	<b>42</b>
<b>4.2</b>	<b>Efecto de la morfología de óxido de grafito reducido térmicamente en las propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompositos de TRGO/NR51</b>	
<b>4.2.1</b>	<b>Morfología de nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR</b>	<b>51</b>

<b>4.2.2</b>	Propiedades mecánicas de nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR	52
<b>4.2.3</b>	Propiedades eléctricas de nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR	56
<b>4.3</b>	<b>Efecto de la naturaleza del surfactante en la preparación y propiedades de nanocompositos de TRGO/NR</b>	59
<b>4.3.1</b>	Morfología de nanocompositos de TRGO-B/NR preparados empleando SDS o Pluronic F127	60
<b>4.3.3</b>	Propiedades mecanodinámicas de nanocompositos en base de TRGO-B/NR preparados empleando SDS o Pluronic F127	63
<b>4.3.4</b>	Propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR y PF127/TRGO-B/NR	65
<b>4.4</b>	<b>Influencia de la naturaleza del surfactante en la ocurrencia de auto-ensamble entre partículas de caucho y TRGO durante la preparación de nanocompositos de caucho natural</b>	70
<b>4.4.1</b>	Efecto de la adición de surfactante y TRGO sobre el tamaño de partículas y potencial Zeta de látex de NR	71
<b>4.4.2</b>	Morfología de los nanocompositos de DTAB/TRGO-B/NR y SDS/TRGO-B/NR	75
<b>4.4.3</b>	Propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR y DTAB/TRGO-B/NR	78
<b>4.5</b>	<b>Piezorresistividad de nanocompositos de caucho natural y TRGO</b>	85
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	91
<b>5.1</b>	<b>Síntesis y Caracterización de TRGO</b>	91



<b>5.2</b>	<b>Efecto de la morfología de óxido de grafito reducido térmicamente en las propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompositos de TRGO/NR</b>	<b>92</b>
<b>5.3</b>	<b>Efecto de la naturaleza del surfactante en la preparación de nanocompositos de TRGO/NR</b>	<b>93</b>
<b>5.4</b>	<b>Influencia de la naturaleza del surfactante en la ocurrencia de auto-ensamble entre partículas de caucho y TRGO durante la preparación de nanocompositos de caucho natural</b>	<b>93</b>
<b>5.5</b>	<b>Piezorresistividad de nanocompositos de caucho natural y TRGO</b>	<b>94</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Red tipo panal de abeja de grafeno y su zona de Brillouin. En la izquierda $a_1$ y $a_2$ son vectores unitarios de la red y $\delta_1$ y $\delta_2$ , $i = 1, 2, 3$ son vectores vecinos cercanos. En la derecha, los conos de Dirac, localizados en los puntos K y K'. ...8	8
<b>Figura 2.</b> Relación de la dispersión de fonones calculada de los fonones de grafeno LO, iTO, oTO, LA, iTA y oTA. ....9	9
<b>Figura 3.</b> Desplazamiento de los átomos (flechas rojas) para el modo $A_{1g}$ en K.10	10
<b>Figura 4.</b> Reacciones de oxidación de una lámina de grafito de los métodos de Brodie (a), Staudenmaier (b) y Hummers (c). ....13	13
<b>Figura 5.</b> Lámina de rGO, se muestran los grupos funcionales presentes en la estructura.....14	14
<b>Figura 6.</b> Posible interacción de las moléculas del surfactante con la lámina de grafeno [32].....21	21
<b>Figura 7.</b> Esquema de preparación de un nanocomposito mediante mezclado en suspensión.....23	23
<b>Figura 8.</b> Patrones de difracción de rayos X de grafito natural (NG), GO-B, GO-H, TRGO-B y TRGO-H. ....44	44
<b>Figura 9.</b> Espectros Raman de grafito natural, GO-B, GO-H, TRGO-B y TRGO-H. En el recuadro se muestran los análisis de ajuste lorentziano de la banda G para GO-B, GO-H, TRGO-B y TRGO-H.....47	47
<b>Figura 10.</b> Imágenes SEM de TRGO-B (a y b) y TRGO-H (c y d). ....49	49
<b>Figura 11.</b> Análisis de energía dispersada (EDS) de TRGO-B (a) y TRGO-H (b)50	50
<b>Figura 12.</b> Imágenes TEM de nanocompositos de TRGO-B/NR (a y b) y TRGO-H/NR (c y d). ....52	52
<b>Figura 13.</b> Espectroscopía dieléctrica de NR y nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR.....59	59

<b>Figura 14.</b> Imágenes TEM de nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR (a y b) y PF127/TRGO-B/NR (c y d).....	61
<b>Figura 15.</b> Análisis termogravimétrico de NR y nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR y PF127/TRGO-B/NR.....	62
<b>Figura 16.</b> Módulo de almacenamiento, $E'$ y módulo de pérdida $E''$ de NR y nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR y PF127/TRGO-B/NR. ....	64
<b>Figura 17.</b> Conductividad eléctrica de nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR (a) y PF127/TRGO-B/NR (b).....	69
<b>Figura 18.</b> Conductividad eléctrica de muestras de control de SDS/NR.....	70
<b>Figura 19.</b> Distribución de tamaño de partículas de látex de NR, mezclas de SDS/látex de NR y mezclas de SDS/TRGO-B/látex de NR (a); látex de NR, mezclas de DTAB/ látex de NR y mezclas de DTAB/TRGO-B/ látex de NR, donde la concentración de surfactante fue de $0.5*CMC$ , $1.0*CMC$ y $1.5*CMC$ .....	73
<b>Figura 20.</b> Imágenes de microscopía electrónica de barrido a baja temperatura de NR (a), SDS $1.5*CMC$ /NR (b), DTAB $1.5*CMC$ /NR (c), SDS $1.5*CMC$ /TRGO-B/NR (d) y DTAB $1.5*CMC$ /TRGO-B/NR (e).....	76
<b>Figura 21.</b> Imágenes de microscopía de transmisión electrónica de nanocompositos de SDS $1.5*CMC$ /TRGO-B/NR (a) .....	77
<b>Figura 22.</b> Conductividad eléctrica y permitividad dieléctrica de nanocompositos de SDS/TRGO-B (3% en peso)/NR y DTAB/TRGO-B (3% en peso)/NR. ....	82
<b>Figura 23.</b> Esquema propuesto para el auto-ensamble entre partículas.....	84
<b>Figura 24.</b> Ensayo de tracción de nanocompositos de.....	87
<b>Figura 25.</b> Ensayo de piezorresistividad de nanocompositos de DTAB/TRGO-B/NR y CTAB/TRGO-B/NR. ....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Desplazamiento Raman, FWHM y valores de $I_D/I_G$ para NG, TRGO-B y TRGO-H. ....	47
<b>Tabla 2.</b> Composición atómica de TRGO-B y TRGO-H obtenida por SEM-EDS.	50
<b>Tabla 3.</b> Propiedades mecánicas de NR y nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR. ....	55
<b>Tabla 4.</b> Propiedades mecánicas de nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR y PF127/TRGO-B/NR. ....	67
<b>Tabla 5.</b> Potencial Zeta de látex de NR y mezclas de SDS/ látex de NR, DTAB/ látex de NR, SDS/TRGO/ látex de NR y DTAB/TRGO/ látex de NR a diferentes concentraciones de surfactantes. ....	74
<b>Tabla 6.</b> Propiedades mecánicas de nanocompositos de SDS/TRGO-B (3% en peso)/NR y DTAB/TRGO-B (3% en peso)/NR. Las concentraciones de surfactante en la suspensión fueron de $0.5*CMC$ , $1.0*CMC$ y $1.5*CMC$ . ....	80
<b>Tabla 7.</b> Resistividad eléctrica DC de nanocompositos de DTAB/TRGO-B/NR y CTAB/TRGO-B/NR determinado por método de dos puntas. ....	86
<b>Tabla 8.</b> Orden de ecuación y coeficiente de determinación de curvas obtenidas del ajuste mediante polinomios de la piezorresistividad .....	90

## ABREVIATURAS

<b>CMC</b>	Concentración micelar crítica.
<b>CTAB</b>	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio.
<b>DTAB</b>	Bromuro de dodeciltrimetilamonio.
<b>E100</b>	Módulo de tracción a 100 % de elongación.
<b>E300</b>	Módulo de tracción a 300 % de elongación.
<b>E500</b>	Módulo de tracción a 500 % de elongación.
<b>GO</b>	Óxido de grafito.
<b>GO-B</b>	Óxido de grafito preparado mediante el método de oxidación de Brodie.
<b>GO-H</b>	Óxido de grafito preparado mediante el método de oxidación de Hummers.
<b>GOs</b>	Plural de óxido de grafito.
<b>NG</b>	Grafito natural.
<b>NR</b>	Caucho natural.
<b>PF 127</b>	Pluronic F 127.
<b>rGO</b>	Óxido de grafeno reducido.
<b>TRGO</b>	Óxido de grafito reducido térmicamente.
<b>TRGO-B</b>	Óxido de grafito preparado mediante el método de oxidación de Brodie reducido térmicamente.
<b>TRGO-H</b>	Óxido de grafito preparado mediante el método de oxidación de Hummers reducido térmicamente.
<b>TRGOs</b>	Plural de óxido de grafito reducido térmicamente.
<b>SDS</b>	Dodecilsulfato de Sodio.

## **RESUMEN**

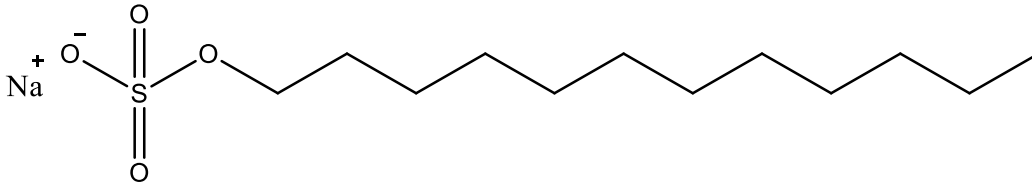
Los materiales compuestos o composites consisten en la mezcla de dos o más materiales. Se designa matriz al material que se encuentra en mayor proporción y relleno al material que se encuentra en menor proporción y disperso en la matriz. Estos materiales se denominan nanocompositos si el relleno corresponde a partículas nanométricas. Los nanocompositos son de gran interés científico y tecnológico debido a las propiedades que estos pueden presentar. Es sabido que el uso de materiales grafíticos como relleno, tales como los nanotubos de carbono o el óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) mejoran las propiedades eléctricas y mecánicas del nanocomposito respecto de la matriz de polímero. Esta tesis propone una investigación sobre el efecto que tiene el TRGO sobre las propiedades eléctricas y mecánicas del caucho natural (NR). La preparación de estos nanocompositos contempló la adición de TRGO en suspensión a látex de NR. Los resultados indican que los nanocompositos de TRGO/NR obtenidos presentan conductividad eléctrica de hasta  $10^{-4}$  S/cm, muy superior al NR ( $10^{-13}$  S/cm). Asimismo, los nanocompositos de TRGO/NR presentan mejoras en sus propiedades mecánicas que se reflejan en un aumento de la rigidez y de la resistencia a la tracción, con pérdidas muy leves en la elongación a la rotura. Además, se evaluaron diferentes aspectos que podrían influir en las propiedades de estos nanocompositos, tales como la naturaleza del surfactante y la morfología de TRGO. Finalmente, se informa las aplicaciones potenciales que los nanocompositos de TRGO/NR presentarían en el campo de sensores extensométricos.

## **ABSTRACT**

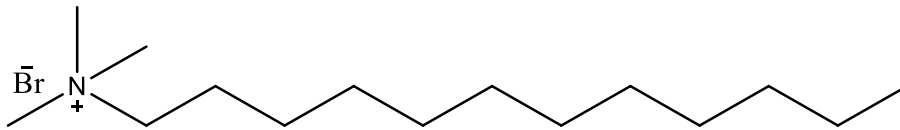
Composites are the mixture of two materials or more, where it is known as matrix the material that is found in higher amount and it is known as filler the material with lower content that is dispersed in matrix. If the filler has nanometric dimension, the composite is designated as nanocomposite. The nanocomposites have woken much scientific and technological interest, due to the properties that they present. It is known that the using of graphitic materials, such as multi walled carbon nanotubes or thermally reduced graphite oxide (TRGO) improve the electrical and mechanical properties of nanocomposites respect to the polymer matrix. This thesis proposes a research about the effect of TRGO on the mechanical and electrical properties of natural rubber (NR). The preparation of these nanocomposites considered the addition of a suspension of filler to NR latex. The outcomes indicate that the nanocomposites of TRGO/NR present an electrical conductivity up to  $10^{-4}$  S/cm, much higher than the conductivity of net NR ( $10^{-13}$  S/cm). Besides, the nanocomposites of TRGO/NR present better mechanical properties than net NR, this is reflected in the increases of the stiffness and the tensile strength, with light decreases of the elongation at break. In addition, it was studied different aspect that could affect in the properties of nanocomposites, such as the nature of surfactant and the morphology of TRGO. Finally, it is informed the potential application that could present in the field of extensometric sensor these nanocomposites of TRGO/NR.

## Estructura de surfactantes empleados

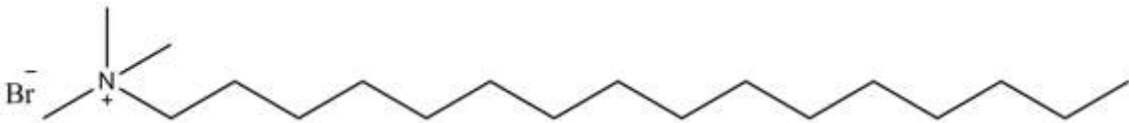
**Dodecilsulfato de Sodio (SDS)**, fórmula:  $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ,  
Peso Molecular: 288.38 g/mol; CMC (25°C) = 8.2 mM.



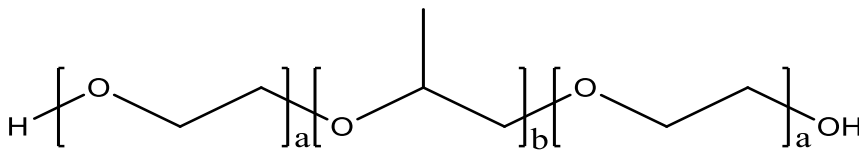
**Bromuro de dodeciltrimetilamonio**, fórmula:  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ,  
Peso Molecular: 308.34 g/mol; CMC (25°C) = 15.0 mM.



**Bromuro de hexadeciltrimetilamonio**, fórmula:  $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ,  
Peso Molecular: 364.45 g/mol; CMC = 1.0 mM.



**Pluronic F 127**, fórmula:  $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_b(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a\text{OH}$ ,  
Peso Molecular: 12600 g/mol; CMC =  $8.0 \cdot 10^{-5}$  mM.





## 1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día el desarrollo de materiales que presenten respuesta a estímulos eléctricos, térmicos, mecánicos y ópticos ha centrado el interés de la comunidad científica y el esfuerzo de muchos grupos de investigación alrededor del mundo. No obstante, este interés no es nuevo, pues el hombre ha ido innovando en los materiales que emplea, tanto así, que se han catalogado periodos de la historia con nombres de materiales, tales como, edad de piedra, bronce y hierro.

Esta tesis tiene como objetivo desarrollar un material elastómero que presente propiedades eléctricas y mecánicas superiores al caucho natural. Además, se busca desarrollar un material que presente cambios en su resistividad eléctrica al ser sometido a una deformación mecánica. Este tipo de materiales podrían tener aplicaciones potenciales en el campo de sensores extensométricos.

Para lograr este objetivo se propone la preparación de compositos a base de caucho natural y óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO). Mientras que el caucho natural es un material polimérico que puede ser

estirado y al cesar el esfuerzo que lo deformaba vuelve a su forma original, el TRGO tiene proximidad con el grafeno, un material que presenta elevada conductividad eléctrica y alta resistencia mecánica.

A continuación se propone un estudio acabado de síntesis de TRGO, y el desarrollo de una metodología novedosa para la obtención de nanocompositos en base de caucho natural y TRGO. Esta consiste en la adición de partículas de TRGO estabilizadas a látex de caucho natural, considerando el control exhaustivo de las condiciones de preparación. La estabilización de las partículas de TRGO se realiza mediante el uso de surfactantes. Además, Se evalúan aspectos que pueden afectar las propiedades de los nanocompositos obtenidos, tales como la morfología del TRGO, la naturaleza y concentración del surfactante, entre otros aspectos.

## 2. ESTADO DEL ARTE

Los últimos treinta años la investigación científica se ha visto marcada por el advenimiento de la nanotecnología y muchos de los descubrimientos alcanzados están relacionados con alótropos de carbono, tales como, fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno, lo que ha abierto una amplia gama de aplicaciones de estos materiales en diversos campos tecnológicos. La teoría de bandas del grafito fue descrita en 1949 por P. R. Wallace [1]. En este estudio se concibe el concepto de cristales monoatómicos constituida por átomos de carbono, unidos por geometría hexagonal. Esta corresponde a la primera aproximación al grafeno de la cual se tiene registro. El grafeno [2] es una lámina de espesor monoatómico compuesta por átomos de carbono unidos exclusivamente por enlaces  $sp^2$ . Estas láminas presentan entre sí interacciones de Van der Waals, por lo que tienden a formar galerías. A esta conformación se le conoce como grafito y es posible encontrarlo en la naturaleza [3]. Sin embargo, la existencia de grafeno se sustentaba solo teóricamente hasta 2004, año en que pudo ser aislado y caracterizado por A. Geim y K. Novoselov [2], lo que les valió el

Premio Nobel de Física el año 2010. El grafeno presenta excelentes propiedades intrínsecas tales como una alta conductividad térmica y eléctrica, excelentes propiedades mecánicas y una elevada área superficial. La conductividad eléctrica que presenta el grafeno es de  $0.96 \cdot 10^6$  S/cm, muy superior al grafito que presenta una conductividad de  $1.3 \cdot 10^3$  S/cm [2]. Esto ha despertado un enorme interés de la comunidad científica de emplear este material en diversas aplicaciones. Una de estas es el uso de grafeno en la preparación de nanocompositos poliméricos [4-8].

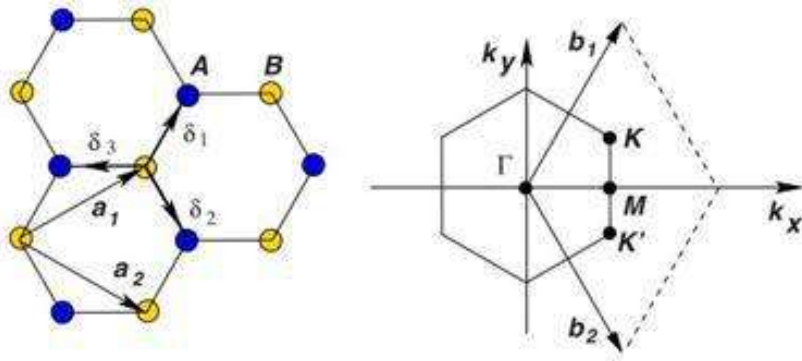
Desde un punto de vista teórico, el grafeno es una estructura planar de dos dimensiones (2D) basada en una celda unitaria que contiene dos átomos de carbono A y B (Figura 1) [3]. La estructura puede ser concebida como una red triangular compuesta por dos vectores  $a_1$  y  $a_2$  con una base de dos átomos por celda unitaria (ecuación 1).

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1)$$

Donde  $a$  es la constante de red de la lámina de grafeno. Además, en la figura 1 se muestra la celda unitaria en el espacio recíproco que se describe por el vector unitario  $b_1$  y  $b_2$  de la red recíproca dada por ecuación 2.

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2)$$

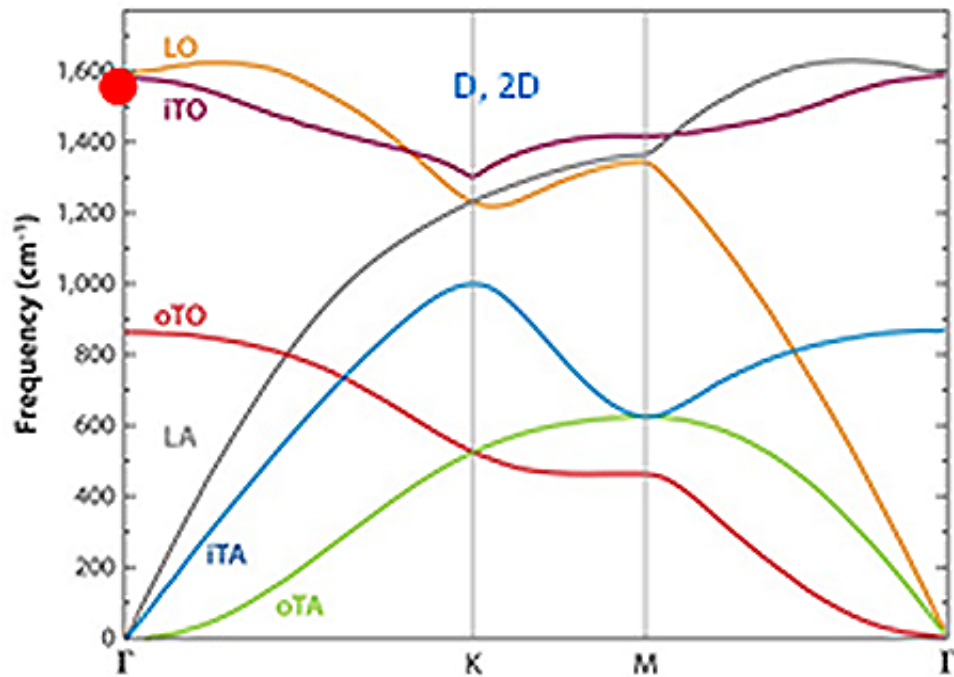
La ecuación 2 corresponde a una extensión de la red en el espacio recíproco. Los vectores unitarios  $b_1$  y  $b_2$  de la red hexagonal recíproca están con una rotación de  $30^\circ$  desde los vectores unitarios  $a_1$  y  $a_2$ , respectivamente.  $\Gamma$ , K y M son tres puntos de alta simetría de la zona Brillouin y corresponden a centro, esquina y centro del borde del hexágono, respectivamente. Otros puntos o líneas de alta simetría están a lo largo de  $\Gamma K$  (denominado T),  $KM$  (denominado T'),  $\Gamma M$  (denominado  $\Sigma$ ).



**Figura 1.** Red tipo panal de abeja de grafeno y su zona de Brillouin. En la izquierda  $a_1$  y  $a_2$  son vectores unitarios de la red y  $\delta_1$  y  $\delta_2$ ,  $i=1,2,3$  son vectores vecinos cercanos. En la derecha, los conos de Dirac, localizados en los puntos K y K'.

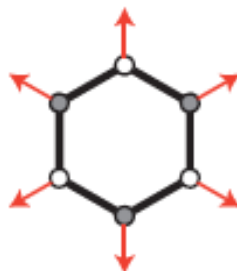
En el grafeno hay dos átomos por unidad de celda unitaria, por lo tanto, seis dispersiones de fonón (phonon dispersions por su sigla en inglés)

(Figura 2). Tres de estas dispersiones de fonón son modos de fonón acústico (A) y otros tres son modos de fonón óptico (O). Tanto los tres modos de fonón A, como los tres modos de fonón O poseen un modo fuera del plano (oT), otro longitudinal al plano (L) y otro transversal al plano (iT). La figura 2 muestra la energía de los distintos modos de fonón (A, O) en el punto  $\Gamma$  de la zona Brillouin.



**Figura 2.** Relación de la dispersión de fonones calculada de los fonones de grafeno LO, iTO, oTO, LA, iTA y oTA.

El grafeno se ha caracterizado mediante la espectroscopía Raman. Esto ha permitido obtener un sin número de nuevos datos relativos a propiedades del grafeno, tales como defectos, oxidación, hidrogenación, funcionalización química, movilidad eléctrica, conductividad térmica, interacciones electrón-fonón y electrón-electrón, entre otras. Los modos de fonón óptico en la zona central ( $\Gamma$ ) y en las zonas de borde (K y K') son visibles en espectroscopía Raman. El punto  $\Gamma$  de los modos fonón ópticos son doblemente degenerados con simetría  $E_{2g}$ . La vibración corresponde al desplazamiento relativo de sub-red de A y B (Figura 1). Este modo de fonón es activo en Raman y responsable de la banda G. Además, modos de desplazamiento o de respiración de los seis átomos del anillo son responsables de la banda D (Figura 3), la cual requiere defectos de activación.



**Figura 3.** Desplazamiento de los átomos (flechas rojas) para el modo  $A_{1g}$  en K.

Las bandas D y G en Raman aparecen en 1350 y 1570  $\text{cm}^{-1}$ , empleando un láser de 2.41 KeV. La banda G es de primer orden del espectro de Raman y corresponde al modo de vibración óptico de dos átomos de carbono vecinos de hibridación  $\text{sp}^2$  en una lámina de grafeno. El desplazamiento de los átomos del anillo para el modo  $A_{1g}$  en K puede dar origen a la banda D (Figura 3).

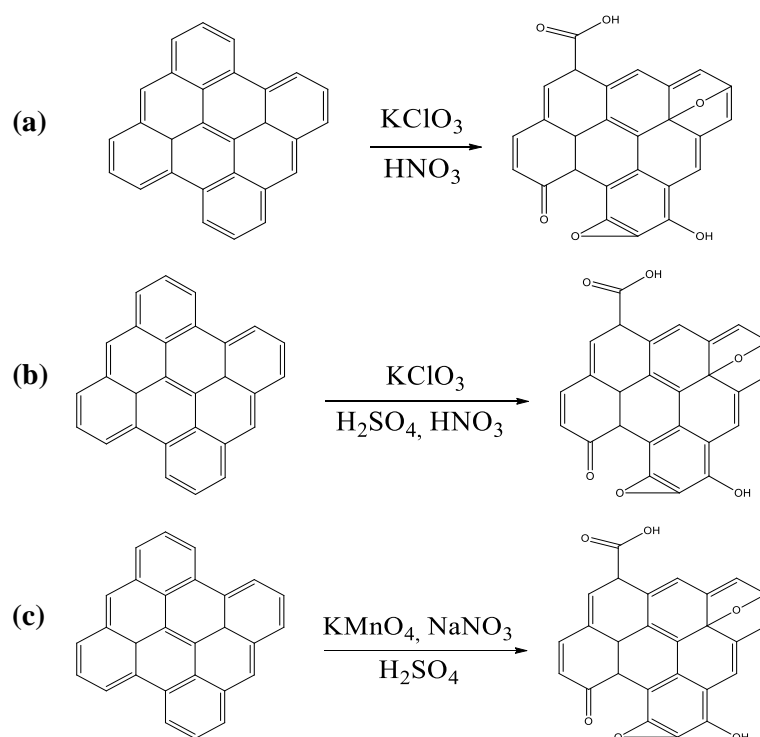
En la literatura se han reportado diversas rutas de síntesis de grafeno denominados “*Graphene materials*” (GM) los cuales tienen proximidad morfológica y estructural al grafeno, pero distan de ser una lámina aislada y sin defectos. Los métodos propuestos para la obtención de grafeno se pueden dividir en dos: i. A partir de grafito y ii. Mediante la deposición química en fase vapor [9]. Los métodos de obtención de grafeno a partir de grafito consisten en la exfoliación micromecánica [2], aplicación de ultrasonidos [10] y la exfoliación mediante reducción química o térmica de óxido de grafito (GO) [11]. Entre estos métodos, el proceso de oxidación del grafito y su posterior exfoliación mediante reducción térmica es el método más empleado debido a su simplicidad y viabilidad [12]. Mediante esta vía se obtiene óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) que algunas veces es denominado óxido de grafeno reducido (rGO) [13].



## Síntesis de TRGO

Los métodos más reconocidos en la oxidación de grafito son: el método de Brodie [14], el método de Staudenmaier [15] y el método de Hummers [16] (Figura 4). El método de B. C. Brodie fue reportado en 1859 y corresponde al primer método de oxidación de grafito del cual se tenga registro. En este método la oxidación de grafito se realiza mediante el uso de una mezcla de clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) y ácido nítrico fumante. Treinta años después, L. Staudenmaier propuso un método de oxidación de grafito que se basaba en el uso de una mezcla de  $\text{KClO}_3$ , ácido nítrico fumante y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Tanto los métodos de Brodie como de Staudenmaier tienen similitud en los reactivos empleados. No obstante, en el sistema ácido nítrico fumante /  $\text{KClO}_3$  que se emplea en el método de Brodie no se registra la presencia de percloratos como en el sistema de ácido nítrico fumante /  $\text{KClO}_3$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  empleado por Staudenmaier [17]. En 1958, W.S. Hummers *et al.* reportaron un método de oxidación de grafito, consistente en el uso de una mezcla de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para llevar a cabo la reacción de oxidación [16]. Esta reacción es de menor riesgo y se emplean tiempos más cortos en la obtención de óxido de grafito y la

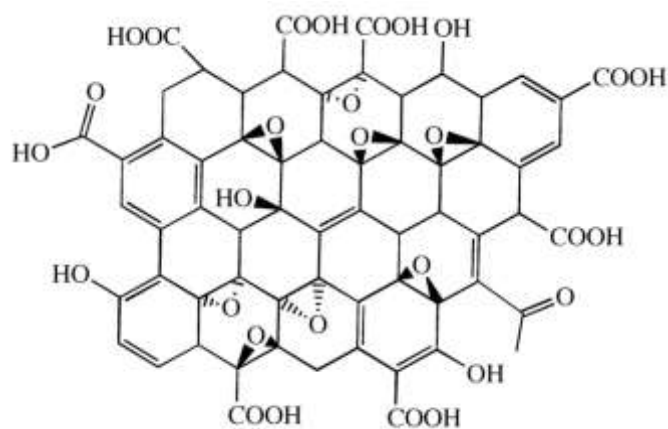
especie oxidante que se forma es heptóxido de manganeso ( $Mn_2O_7$ ) [18]. Estudios actuales han mostrado que los óxidos de grafito obtenidos por estos tres métodos poseen una composición elemental similar [16].



**Figura 4.** Reacciones de oxidación de una lámina de grafito por los métodos de Brodie (a), Staudenmaier (b) y Hummers (c).

Una vez obtenido el óxido de grafito es necesario llevar a cabo su reducción para obtener el grafeno. Esta reducción se puede llevar a cabo mediante un tratamiento químico con por ejemplo hidrazina o por un tratamiento térmico. El tratamiento térmico facilita la eliminación de

grupos funcionales oxigenados. No obstante, la eliminación de estos grupos funcionales oxigenados es parcial, permaneciendo algunos de estos grupos presentes en la estructura del óxido de grafeno reducido (Figura 5). El primer estudio de reducción de óxido de grafito mediante el uso de hidrazina fue reportado por Ruoff *et al.* [19]. La reducción térmica de óxidos de grafito preparados por los métodos de Brodie y de Hummers fue estudiada en profundidad por Botas *et al.* [20]. Esta investigación demostró que ambos GOs poseen estructura y contenido de oxígeno similar. Sin embargo, se determinó que existen diferencias morfológicas entre los óxidos de grafito reducido térmicamente (TRGOs).



**Figura 5.** Grupos funcionales presentes en la estructura de óxido de grafito reducido.

## **2.1. Dispersión de TRGO en matrices poliméricas**

Las dificultades para obtener láminas aisladas de grafeno sin defectos obtenidas mediante la deposición en fase vapor [21] ha limitado el uso de grafeno como relleno en materiales compuestos. Además, esto ha condicionado que los materiales de refuerzo empleado son materiales con características similares, obtenidos a partir del grafito tales como el óxido de grafito reducido térmicamente, que debido al rendimiento y viabilidad de los métodos para obtener óxido de grafito reducido [12]. Los materiales compuestos o compositos consisten en la mezcla de dos o más materiales. Se denomina matriz al material que se encuentra en mayor proporción y relleno al material que se encuentra en menor proporción y disperso en la matriz. Estos materiales compuestos se denominan nanocompositos si el relleno corresponde a partículas nanométricas. Los nanocompositos son desarrollados para obtener materiales con propiedades mejoradas. Diferentes polímeros se han empleado para preparar nanocompositos. Estos nanocompositos poliméricos pueden presentar mejores propiedades mecánicas y eléctricas que el polímero empleado como matriz. Esto solo es posible, si el material de relleno presenta, i) afinidad con el polímero que lo contiene, ii) alcanza una dispersión homogénea en la matriz y iii) forma

una red de contacto entre las partículas de relleno en el nanocomposito. Esta red se conoce como red de percolación y se alcanza a una concentración específica del relleno. En el caso del grafeno y materiales con proximidad a éste, la formación de una red de percolación del relleno en el nanocomposito depende de la naturaleza de la matriz empleada, el método de dispersión del relleno en la matriz, los aditivos empleados durante la preparación y las características morfológicas y estructurales del relleno empleado. Esta concentración específica se conoce como umbral de percolación, el cual se puede identificar por los cambios drásticos en las propiedades eléctricas y mecánicas del nanocomposito. El cambio significativo de conductividad eléctrica es el más claro ejemplo de la formación de una red de percolación y puede significar que un nanocomposito de matriz eléctricamente aislante (conductividad eléctrica  $\approx 10^{-13}$  S/cm) se vuelva eléctricamente conductor (conductividad eléctrica  $> 10^{-7}$  S/cm). El primer nanocomposito preparado en base de poliestireno y grafeno del cual se tiene registro fue reportado por S. Stankovich *et al.* [4]. Este nanocomposito alcanzó una conductividad eléctrica de 0.1 S/cm con un contenido de grafeno de 1 % en volumen. No obstante, en la literatura se ha reportado el uso de diversas matrices poliméricas tales como,

poliolefinas, poliésteres, resinas epóxicas y elastómeros para la preparación de nanocompositos con derivados de grafeno, [8], siendo particularmente interesante los trabajos que estudian como matriz el caucho natural.

En la literatura se ha reportado diversos trabajos sobre la preparación y caracterización de nanocompositos de caucho natural (NR) reforzado con óxido de grafito reducido [22-27]. Prud'homme *et al.* [22] fueron los primeros en reportar, a través de una patente, la obtención de un nanocomposito en base de grafeno y caucho natural. Este nanocomposito poseía excelentes propiedades mecánicas, estabilidad térmica y conductividad eléctrica. Zhan *et al.* [23, 24] prepararon compuestos de NR y óxido de grafito reducido químicamente (CRGO). Este trabajo consistió en la dispersión de óxido de grafito (GO) en látex de caucho natural usando ultrasonido, seguido por la reducción *in situ* de GO con hidrazina hidratada y posterior coagulación del látex de NR para obtener un masterbatch. Posteriormente, se prepararon los nanocompositos en un mezclador de dos rodillos a temperatura ambiente, en el cual se le añadieron los agentes de vulcanización. Los autores observaron una dispersión homogénea del CRGO en la matriz de caucho, lo que contribuyó a una mejora de las propiedades mecánicas en comparación al método convencional de

mezclado directo. J. Potts *et al.* [26, 27] compararon las propiedades de nanocompositos preparados por dos procedimientos. Ellos observaron que los materiales preparados directamente en un mezclador de dos rodillos apenas variaban las propiedades del NR. Sin embargo, la pre-mezcla del TRGO con el látex de NR mediante un procedimiento de co-coagulación del látex asistida por ultrasonido y seguido por mezclado en un mezclador de dos rodillos mejoraba la dispersión del TRGO en la matriz de NR y con ello las propiedades del nanocomposito. M. López-Manchado *et al.* [25] mediante la vulcanización de una mezcla de óxido de grafeno reducido y caucho natural mezclada en un molino de dos rodillos obtuvieron un material de alta resistencia mecánica y elevada conductividad eléctrica. En la gran mayoría de estos trabajos se empleó látex de caucho para dispersar el material de relleno en suspensión en alguna de las etapas de preparación.

## **2.2. Preparación de suspensiones estables de TRGO mediante el uso de surfactantes**

Debido a la naturaleza hidrófoba del TRGO, su estabilidad en suspensión acuosa es baja, por lo que las láminas de TRGO tienden a agregarse. Una revisión bibliográfica revela que se ha recurrido

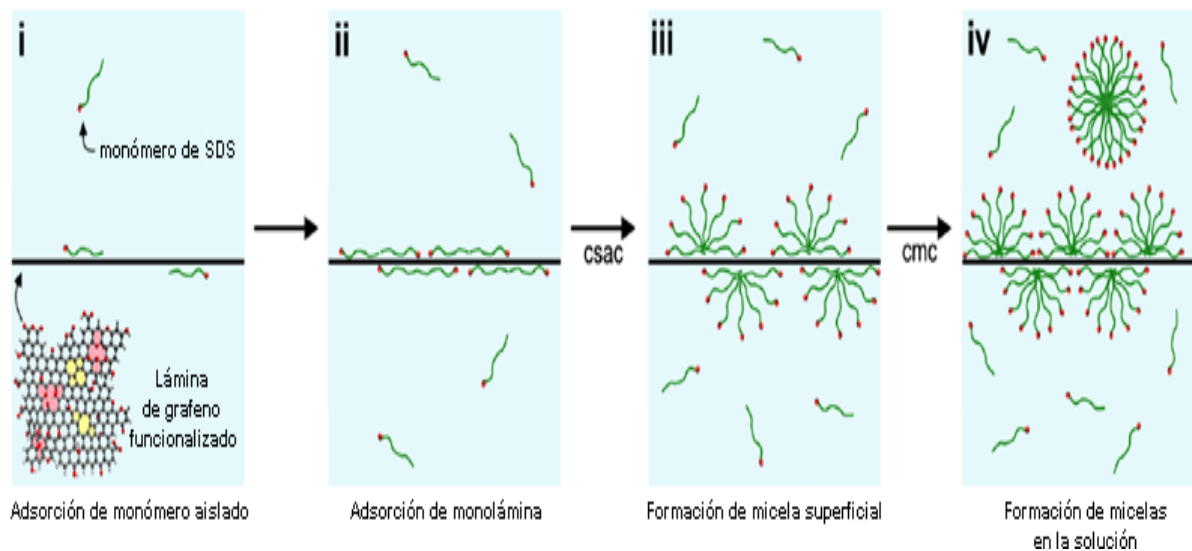
frecuentemente al uso de surfactantes iónicos y no-iónicos para facilitar la estabilidad de las suspensiones de TRGO [28].

La palabra surfactante tiene una raíz inglesa, “Surface Active Agent”, y generalmente se define como un compuesto que reduce la tensión superficial [29]. Los surfactantes son moléculas que tienen al menos un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo [30]. La presencia de estos dos grupos opuestos en la misma molécula origina que estos compuestos presenten tanto el fenómeno de agregación, como el de adsorción. La presencia de un surfactante en un sistema agua / sólido las moléculas del sólido migrarían a la interface y se orientarían de manera de disminuir, tanto como les sea posible, el contacto de los grupos lipófilos con el agua. Asimismo, los grupos hidrófobos de moléculas de surfactante en agua se agregan y los grupos hidrófilos se orientan hacia la fase acuosa. Esto depende de la concentración del surfactante y del tipo y la forma de la agregación, que pueden ser esféricas, cilíndricas o lamelares. Este proceso de agregación se conoce como micelización y a los agregados formados como micelas. Los surfactantes pueden comenzar a formar micelas a una



determinada concentración. La concentración mínima para la formación de micelas se conoce como “concentración micelar crítica” [30].

Se ha reportado que los surfactantes iónicos logran una mejor estabilización de TRGO cuando la concentración del surfactante es mayor que la concentración micelar crítica [31]. A. Hsieh *et al.* estudiaron profundamente la estabilización de óxido de grafeno reducido con dodecilsulfato de sodio (SDS). Observaron que la conductividad eléctrica de la suspensión de óxido de grafeno reducido (TRGO) depende de la concentración de SDS debido a la adsorción de moléculas de SDS en las láminas de TRGO (Figura 6) [32]. Además, encontraron que concentraciones mayores a 40  $\mu\text{m}$  de SDS produce suspensiones estables de óxido de grafeno reducido [33]. En cuanto a los surfactantes no iónicos, R.J. Smith *et al.* [34] reportaron que mediante la obtención de grafeno por sonicación de grafeno la concentración de láminas de grafeno estabilizadas por surfactantes no iónicos se relaciona con el impedimento estérico que produce el surfactante no iónico. Mientras mayor sea el impedimento estérico producido por el surfactante adsorbido, mayor será la estabilización en suspensión acuosa del grafeno.



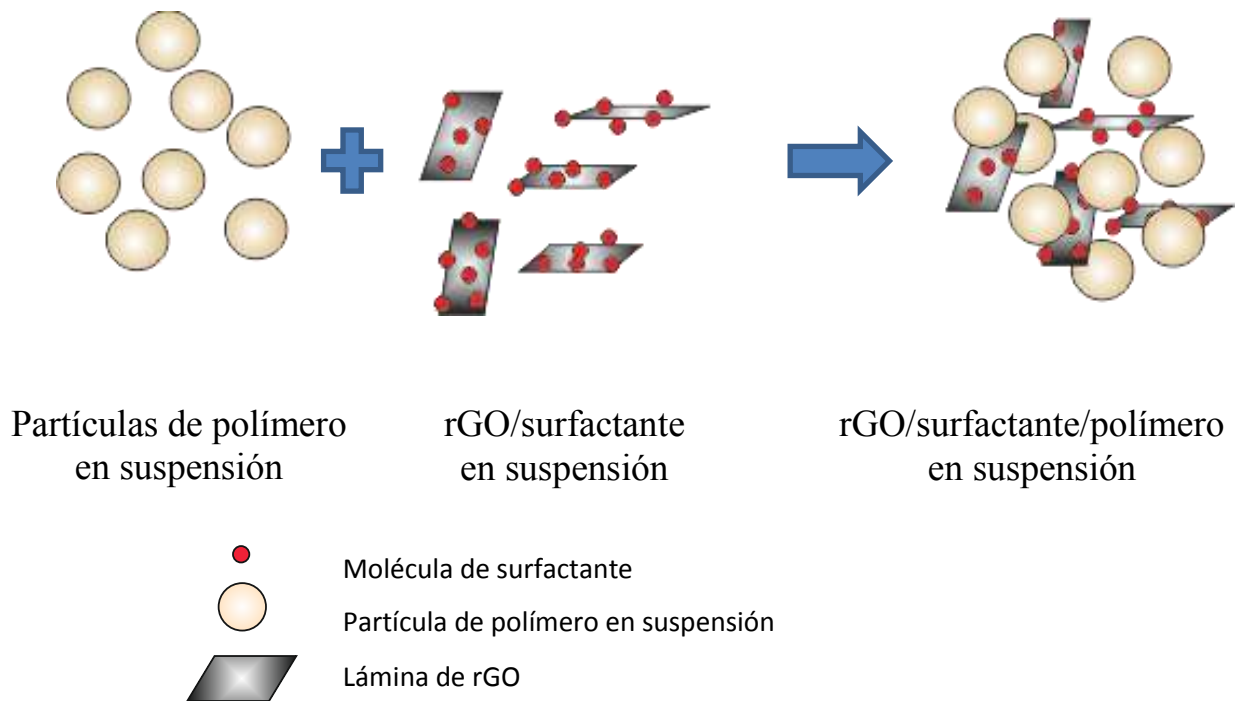
**Figura 6.** Posible interacción de las moléculas del surfactante con la lámina de grafeno [32].

### 2.3. Preparación de nanocompositos empleando látex de caucho natural

La figura 7 muestra el método de preparación de nanocompositos mediante la adición de suspensiones estables de óxido de grafito reducido a una suspensión de un polímero. En la naturaleza se encuentran polímeros en suspensión como es el caso del látex de caucho natural (NR) extraído del árbol *Hevea Brasiliensis*. El látex de NR es una suspensión coloidal acuosa de partículas de cis-1,4-poliisopreno. En la superficie de estas partículas se encuentran adsorbidos proteínas y fosfolípidos que proveen

estabilidad coloidal al látex de NR. El comportamiento coloidal del látex puede ser explicado por la teoría de DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek), que considera las interacciones de Van der Waals y las interacciones de doble capa. Las fuerzas de London-Van der Waals actúan sobre todos los átomos y moléculas. Estas fuerzas intermoleculares son atractivas y se originan de la oscilación cooperativa de las nubes electrónicas cuando las moléculas se encuentran próximas. Cada partícula coloidal está conformada por átomos. Cuando dos partículas se encuentran próximas, las interacciones de Van der Waals de todos los átomos contribuyen a la ocurrencia de un fenómeno de atracción denominada interacción coloidal de Van der Waals. Esta atracción es el resultado de todas las interacciones atómicas de Van der Waals. Las interacciones de doble capa consideran que un coloide cargado es rodeado por una solución con una distribución heterogénea de carga. Los co-iones, aquellos que tienen la misma carga de la superficie del coloide, tienen una presencia reducida en la cercanía de la superficie del coloide, mientras que los contra-iones, aquellos iones con carga opuesta a la superficie del coloide, son adsorbidos en la superficie. La concentración de los iones alcanza un valor constante lejos de la superficie del coloide. Esta capa heterogénea se

denomina doble capa y su ancho depende de la concentración de iones en la solución. Cuando dos doble capas se solapan un potencial repulsivo induce una presión de repulsión. Esto produce que las partículas en una suspensión coloidal se repelan y tiendan a dispersarse [35].



**Figura 7.** Esquema de preparación de un nanocomposito mediante la adición de suspensiones estables de óxido de grafito reducido a una suspensión de un polímero.

Usualmente se adicionan amoniaco y otros aditivos secundarios al látex de NR para preservar su estabilidad coloidal. Además, estos aditivos pueden hidrolizar las proteínas adsorbidas en la superficie de partículas de

látex, aumentando así la carga neta de su superficie, lo que genera una mayor estabilidad coloidal del látex de NR [36]. Los aditivos del látex de NR pueden proveer estabilidad coloidal o favorecer la coalescencia de las partículas de NR. Aditivos que favorecen la estabilidad del látex de NR en general son surfactantes iónicos y no iónicos de cadenas de 12 átomos de carbono tales como el dodecilsulfato de sodio (SDS), bromuro de dodeciltrimetilamonio y mono-éter de dodeciltetraoxoetilenglicol [37]. No obstante, el uso excesivo de surfactantes puede influir en el proceso de vulcanización y formación de película, aumentando la repulsión entre partículas de NR, empeorando las propiedades mecánicas y de permeabilidad de las películas de NR [37, 38]. Como un ejemplo de esto, se ha reportado que la adición de SDS en bajas concentraciones no afecta la estabilidad coloidal del látex de NR. El SDS actúa orientando su cabeza hidrofílica hacia el medio acuoso en el sistema látex, lo que aumenta la carga neta de la superficie de las partículas de NR, proveyendo mayor estabilidad al sistema látex [39]. Lo anterior sugiere que el uso de surfactantes debe ser controlada cuidadosamente en la preparación de nanocompositos en base de NR y TRGO para que el nanocomposito alcance propiedades óptimas.

La elección de un surfactante adecuado y el balance entre la concentración de surfactante y TRGO puede significar que se alcance una dispersión homogénea del relleno en la matriz polimérica. Esto puede permitir la conformación de una red de percolación del TRGO. Además, el uso de surfactante puede promover una mayor afinidad entre matriz y relleno. Por lo tanto, es importante considerar la carga neta de la superficie de las partículas de caucho natural y la carga que posee el surfactante que se emplee. Si la carga de la cabeza polar del surfactante es negativa, el surfactante podría promover que las partículas de caucho y TRGO tiendan a repelerse [38]. Esto podría afectar negativamente a la dispersión del TRGO, impidiendo su distribución homogénea en la matriz polimérica.

#### **2.4. Propiedades de nanocompositos de caucho natural y TRGO**

La elasticidad es la capacidad que tiene un material para ser deformado y recuperar su forma inicial. La mayoría de los materiales presentan un determinado grado de elasticidad. Los materiales cerámicos y metálicos presentan una deformación elástica que raramente supera el 1%. Esto se atribuye a la restricción de movimiento de sus átomos. No obstante esta situación cambia para materiales poliméricos, ya que estos materiales

están formados por extensas cadenas de átomos enlazados covalentemente, que permiten una reorganización debido a un movimiento molecular cooperativo, permitiendo una amplia deformación. Entre los distintos clases de polímeros uno de particular interés es los elastómeros [40]. Las características más relevantes de los elastómeros son:

- i. Forman redes entrecruzadas cuando se vulcanizan.
- ii. Sufren altas deformaciones y recuperan su estado inicial una vez que cesa la fuerza aplicada.
- iii. Algunos cauchos como el caucho natural tienen la capacidad de cristalizar bajo deformación, lo que mejora significativamente sus propiedades mecánicas.
- iv. El polímero tiene una baja o despreciable grado de cristalinidad.

La reacción de vulcanización o entrecruzamiento de las cadenas macromoleculares del caucho se efectúa en presencia de azufre, peróxidos o radiación con la finalidad de proporcionarle el carácter elastomérico [40].

La adición de TRGO a caucho natural puede favorecer la obtención de un nanocomposito con elevada conductividad eléctrica y mayor resistencia mecánica. Estas propiedades eléctricas y mecánicas se alcanzan

por la formación de una red de percolación entre las partículas de refuerzo en el nanocomposito. El nanocomposito elastomérico puede sufrir una gran deformación. Esta deformación podría afectar la red de refuerzo, ocasionando la pérdida de contacto entre las partículas de relleno. Esta pérdida de contactos de la red de refuerzo podría significar un ostensible cambio de las propiedades intrínsecas del material, tales como conductividad eléctrica, o su inverso, resistividad eléctrica y propiedades extrínsecas, como la resistencia eléctrica. La piezorresistividad se define como el cambio de resistencia eléctrica de un semiconductor como resultado de una tensión mecánica aplicada [41]. Existen diversos estudios de piezorresistividad de nanocompositos en base de caucho natural y refuerzos de carbono. Por ejemplo, L Bokobza [42] estudió la respuesta piezorresistiva de nanocompositos en base de caucho natural y nanotubos de carbono y demostró que la tensión aplicada sobre estos nanocompositos afecta la red de percolación, lo que se evidenció por el aumento de la resistividad eléctrica. Q. He *et al.* [43] reportaron el comportamiento piezorresistivo de nanocompositos de caucho natural, negro de carbón, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono. En este estudio se demostró que se puede alcanzar un efecto sinérgico entre los nanotubos de carbono y



la nanofibras de carbono que induciría un balance dinámico entre las roturas de la red de percolación y el paso de electricidad a través de esta.

En base a los descritos, a continuación se propone la siguiente hipótesis.

## **2.5. Hipótesis**

*“El uso de óxido de grafito reducido térmicamente como relleno permitirá obtener nanocompositos vulcanizados eléctricamente conductores y/o con mejores propiedades mecánicas”*

## **2.6. Objetivo general**

Preparar y caracterizar nanocompositos eléctricamente conductores en base de caucho natural y óxido de grafito reducido térmicamente

## **2.7. Objetivos específicos**

- Preparar óxidos de grafito mediante los métodos de Brodie y Hummers.
- Reducir térmicamente los óxidos de grafito obtenidos por los métodos de Brodie y Hummers.
- Caracterizar los óxidos de grafito reducidos térmicamente (TRGO).

- Preparar nanocompositos de NR y los TRGO obtenidos por diferentes métodos de oxidación.
- Preparar nanocompositos de TRGO empleando dodecilsulfato de sodio (SDS) y Pluronic F 127 como surfactantes.
- Evaluar las propiedades eléctricas y mecánicas de los compositos preparados con SDS o Pluronic F 127.
- Preparar suspensiones de TRGO en soluciones de dodecilsulfato de sodio (SDS) o bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB).
- Evaluar el efecto de las suspensiones de TRGO en SDS y TRGO en DTAB sobre la estabilidad coloidal del látex de caucho natural.
- Preparar nanocompositos de caucho natural y TRGO empleando SDS o DTAB.
- Comparar las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompositos de caucho natural y TRGO preparados con SDS o DTAB.
- Evaluar el efecto del largo de cadena del surfactante en las propiedades eléctricas y de piezorresistividad, comparando un surfactante catiónico de 12 carbonos del largo de cadena (DTAB) con uno de 16 carbonos (CTAB).

- Estudiar el efecto de la concentración del surfactante en la respuesta piezorresistiva.
- Estudiar la respuesta piezorresistiva de los nanocompositos de caucho natural y TRGO.
- Analizar mediante ajuste de polinomios la respuesta piezorresistiva de los nanocompositos.

### **3 METODOLOGIA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Materiales y reactivos**

- Grafito, polvo < 0.1mm, Fluka
- Ácido Nítrico Fumante, > 99,5%, Sigma- Aldrich
- Ácido Sulfúrico, >98%, Merck
- Solución de amoniaco, 25%, Merck
- Clorato de potasio, (KClO<sub>3</sub>), >99,0%, Sigma- Aldrich
- Permanganato de Potasio, p.a., Fluka
- Nitrato de Sodio, p.a., Merck
- Agua desionizada
- Horno tubular Carbolite®, modelo TZF 12/65/550
- Pluronic F 127, Sigma-Aldrich
- Dodecilsulfato de sódio, >99,0%, Fluka
- Bromuro de dodeciltrimetilamonio, >97%, Merck
- Látex de caucho natural prevulcanizado (49,49% de contenido de caucho seco), Química Miralles S.A.\*

- Látex de caucho natural prevulcanizado (49,08% de contenido de caucho seco), TECNILATEX S.A.\*\*
- Baño de ultrasonido, Elma, modelo D78224
- Sonicador Qsonica, modelo Q700

\* En las secciones “Estudio de síntesis y caracterización de óxido de grafito reducido térmicamente” y “Estudio de efecto autoensamble en la elaboración de nanocompositos” y “Piezorresistividad de nanocompositos de caucho natural y TRGO” se empleó Látex de caucho natural prevulcanizado (49.49% de contenido de caucho seco), Química Miralles S.A.

\*\* En la sección de “Estudio de efecto de naturaleza de surfactante en la elaboración de nanocompositos” se empleó látex de caucho natural prevulcanizado (49.08% de contenido de caucho seco), TECNILATEX S.A.

### **3.2 Síntesis y caracterización del grafito reducido térmicamente**

Se prepararon óxidos de grafito por diferentes métodos: método de Brodie (GO-B), y método de Hummers (GO-H). Las cantidades de

reactivos utilizados se modificaron respecto de las cantidades usadas en los reportes originales.

### **3.2.1 Método de Brodie**

Se adicionaron 5 g de grafito a 100 ml de  $\text{HNO}_3$  fumante en un reactor refrigerado a 0 °C. Enseguida, se adicionó lentamente 40 g de clorato de potasio y se mantuvo bajo agitación durante 21 horas. La suspensión fue centrifugada y lavada con agua destilada hasta que el sobrenadante presentó pH 7.

### **3.2.2 Método de Hummers**

A un reactor refrigerado a 0 °C se adicionaron bajo agitación 50 ml de ácido sulfúrico concentrado, 1.04 g de grafito y 1.04 g de nitrato de sodio. A continuación se adicionó lentamente 6.25 g de permanganato de potasio. Una vez adicionado la totalidad de permanganato de potasio, se llevó la reacción a 37 °C y se mantuvo con agitación durante 3 horas. Por último, se adicionó peróxido de hidrogeno de 30 volúmenes en exceso y la mezcla fue diluida en agua destilada, centrifugada y lavada hasta que el sobrenadante presentó pH 7.

### **3.3 Reducción térmica de óxidos de grafito**

Los GO preparados por diferentes métodos se sometieron a una reducción térmica usando un horno tubular Carbolite® modelo TZF 12/65/550. Los TRGOs obtenidos se denominaron TRGO-B y TRGO-H, donde la última letra indica el método de oxidación empleado para obtener cada GO (métodos de Brodie y Hummers, respectivamente). La reducción térmica se llevó a cabo bajo flujo continuo de Argón (200-500 ml/min). El proceso de reducción térmica consideró una rampa de calentamiento inicial de 20 °C/min hasta alcanzar los 200 °C. Entre 200°C y 1000°C se empleó una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Posteriormente, se mantuvo a esta temperatura 2 minutos y finalmente se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

### **3.4 Preparación de nanocompositos: Efecto de la morfología de óxido de grafito reducido térmicamente en las propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompositos de TRGO/NR**

Se dispersó TRGO-B o TRGO-H en la solución al 15 mM de surfactante bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) para lograr una concentración de 0.3% en peso de TRGO-B o TRGO-H en la suspensión. La suspensión de TRGO fue sometida a ultrasonido durante 30 minutos.

Posteriormente, se adicionaron volúmenes de esta mezcla al látex de caucho natural, hasta lograr un contenido de 2%, 3% o 4% en peso de TRGO-B y TRGO-H respecto del contenido de caucho. Finalmente, la mezcla de látex y suspensión de TRGO se dejó secar a 70 °C durante 12 horas.

### **3.5 Preparación de nanocompositos: Efecto de la naturaleza del surfactante en la preparación de nanocompositos de TRGO/NR**

Se dispersó TRGO-B en soluciones de surfactante Pluronic F 127 al 1% en peso o SDS al 1% en peso para lograr una concentración de 0.3% en peso de TRGO-B en la suspensión. La suspensión de TRGO-B fue sometida a ultrasonidos durante 30 minutos. Posteriormente, se adicionaron volúmenes de esta mezcla al látex de caucho natural, hasta lograr un contenido de 2%, 3% y 4% en peso de TRGO-B respecto del contenido de caucho. Finalmente, la mezcla de látex y suspensión de TRGO se dejó secar a 70 °C durante 12 horas.



### **3.6 Preparación de nanocompositos: Influencia de la naturaleza del surfactante en la ocurrencia de auto-ensamble entre partículas de caucho y TRGO durante la preparación de nanocompositos de caucho**

Se prepararon suspensiones de TRGO de 0.3% en peso en presencia de dodecilsulfato de sodio (SDS) o bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), considerando como criterio de preparación de soluciones la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante siendo el CMC de SDS de 8.20 mM y el del DTAB de 15.0 mM [44]. Las concentraciones de dichas soluciones de surfactantes fueron 0.5, 1.0 y 1.5 veces la CMC de SDS o DTAB. Estas suspensiones se añadieron al látex de caucho natural prevulcanizado para obtener compositos de NR con un contenido de 3.0% en peso de TRGO. Además, se prepararon muestras NR y los surfactantes libres de TRGO. Finalmente, la mezcla de látex y suspensión de TRGO se dejó secar a 70 °C durante 12 horas.

### **3.7 Preparación de nanocompositos Piezorresistividad de nanocompositos de caucho natural y TRGO**

Se prepararon suspensiones de TRGO-B de 0.3% en peso en presencia de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) y bromuro de

cetiltrimetilamonio (CTAB), considerando como criterio de preparación de soluciones la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante, siendo el CMC de DTAB de 15.0 mM y el de CTAB de 1.0 mM. Las concentraciones de dichas soluciones de surfactantes fueron 1.5 y 3.0 veces la CMC de CTAB y DTAB. Estas suspensiones se añadieron al látex de caucho natural prevulcanizado para obtener compositos de NR con un contenido de 4.0% en peso de TRGO. Además, se prepararon muestras NR y los surfactantes libres de TRGO. Finalmente, la mezcla de látex y suspensión de TRGO se dejó secar a 70 °C durante 12 horas.

### **3.8 Técnicas de caracterización**

#### **3.8.1 Difracción de rayos X**

Los patrones de difracción de las muestras analizadas se obtuvieron en un difractómetro de rayos X de polvo con una fuente de  $\text{CuK}\alpha$  (1.54 Å). Para determinar el espacio interlaminar de los óxidos de grafito se utilizó la ley de Bragg ( $\lambda = 2d\sin\theta$ ).

### **3.8.2 Espectroscopía Raman**

Los TRGOs y los nanocompositos preparados fueron caracterizadas por espectroscopía Raman en un equipo Renishaw Invia Raman Microscope con una longitud de onda del láser de 514.5 nm.

### **3.8.3 Tamaño de partícula y potencial Zeta**

El tamaño de partícula y el potencial Zeta de látex de NR conteniendo surfactantes y TRGO fueron medidos a temperatura ambiente en un equipo Zetasizer nano series, Malvern Instruments Ltd. La medición fue realizada por la adición de 1 gota de las muestras de látex de caucho natural a 20 ml de solución tampón glicina-NaOH. La solución tampón consistió de una mezcla de 40 ml de hidróxido de sodio 0.2 M, 25 ml de solución de glicina 0.2M y 35 ml de agua destilada.

### **3.8.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El estudio morfológico de los TRGOs y su composición elemental se realizó mediante el uso de SEM-EDS en un microscopio de barrido electrónico Philips XL30 ESEM a 25 kV.

### **3.8.5 Microscopía electrónica de barrido a baja temperatura**

#### **(LTSEM)**

Las muestras de NR y compositos de TRGO y NR se montaron en una porta-muestra de oro usando un compuesto OCT (Tissue, Tek, Sakura, USA) como adhesivo. El porta muestra fue enfriado a -210 °C usando una bomba de vacío rotatoria. Las muestras se fracturaron inmediatamente y se sometieron a liofilización a -90 °C para eliminar el agua absorbida. Posteriormente, se recubrió la superficie fracturada con oro mediante pulverización catódica (o por su designación en inglés: sputtering) durante 2 minutos a 2mA y 200V, y se analizó en un microscopio electrónico de barrido DSM 960 Zeiss a -150 °C y 15 Kev.

### **3.8.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El grado de dispersión de las nanopartículas y la morfología del nanocomposito fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), empleando un microscopio electrónico de transmisión Philips Tecnai 20 con una aceleración de voltaje de 200 kV. Las muestras de sección ultra-fina fueron preparadas mediante crioultramicrotomía a -140 °C empleando un crioultramicrotomo Leica EM UC6.

### 3.8.7 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de tensión de las muestras fueron medidas de acuerdo a la norma ASTM D 412 en un dinamómetro Instron modelo 3366 a una velocidad de elongación de  $500 \text{ mmmin}^{-1}$ . Los resultados obtenidos son la media de cinco medidas para cada muestra.

### 3.8.8 Espectroscopía dieléctrica de banda ancha

La conductividad eléctrica de los nanocompositos fue medida en un espectroscopio dieléctrico Alpha-Novocontrol de alta resolución. Los films fueron dispuestos en una celda dieléctrica entre dos electrodos paralelos de oro. La conductividad se obtiene directamente. En un material compuesto la conductividad eléctrica es dada por dos términos según ecuación 3.

$$\sigma(F) = \sigma_{dc} + AF^x \quad (3)$$

Donde,  $\sigma_{dc}$  es la medida directa de la conductividad,  $A$  es una constante y  $x$  describe la dependencia de  $\sigma(F)$  con la frecuencia.

### **3.8.9 Piezorresistividad**

La piezorresistividad fue obtenida mediante la medición simultánea de la resistividad eléctrica de la muestra en función de la elongación, la que fue medida mediante ensayos de tracción. Los ensayos de tracción se realizaron empleando un dinamómetro Shimadzu modelo AG 1-100 con una celda de carga de 100 N y la resistividad eléctrica fue medida durante la elongación empleando un analizador de alta resistividad Keithley modelo 16517-B.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

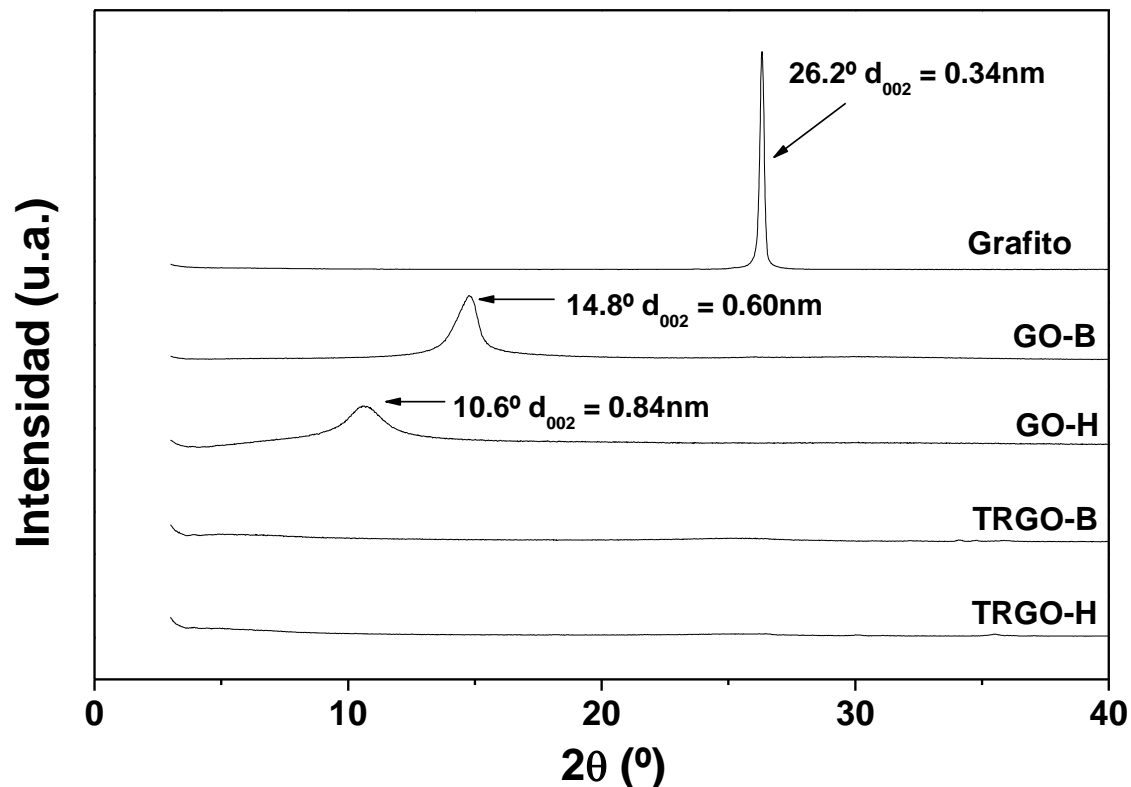
### 4.1 Síntesis y Caracterización de TRGO

“Esta sección tiene como objeto demostrar la obtención de óxido de grafito reducido térmicamente. Además, se busca determinar las particularidades morfológicas y estructurales de óxidos de grafitos reducidos térmicamente preparados por la expansión térmica de óxidos de grafitos provenientes de métodos de oxidación de Brodie y de Hummers”.

La figura 8 muestra el patrón de difracción del grafito natural (NG) y óxidos de grafito preparados por los métodos de oxidación de Brodie (GO-B) y Hummers (GO-H). NG exhibe un peak intenso a  $26.2^\circ$ , el cual corresponde al plano de difracción  $d_{002}$ . Este peak se desplaza a ángulos menores cuando NG es oxidado, lo que se atribuye a un aumento en el espacio entre láminas de grafeno en NG de 0.34 nm, 0.60nm en GO-B y 0.84 nm en GO-H. Este aumento en el espacio interlaminar es el resultado de la presencia de grupos funcionales oxigenados. En la literatura se ha reportado que el aumento de la distancia interlaminar del grafito durante el proceso de oxidación es proporcional al grado de oxidación alcanzado [45].

Po lo tanto, el mayor aumento en distancia interlaminar de GO-H evidencia una oxidación más completa. Cuando los GOs son térmicamente reducidos, el peak de difracción relacionado al plano  $d_{002}$  desaparece, tanto en TRGO-B como en TRGO-H. Esto sugiere que el tratamiento térmico promueve la exfoliación de las láminas de óxido de grafito. Se ha reportado que debido al tratamiento térmico ocurre una eliminación parcial de grupos funcionales oxigenados desde el GO. Esta eliminación sería la responsable de la posible exfoliación de las láminas de TRGO [46]. Los valores de composición elemental (Tabla 2), indican que los residuos de oxidación en TRGO de otros elementos son bajos, por tanto se descarta la presencia de otros compuestos intercalados entre las láminas de TRGO-B o TRGO-H.



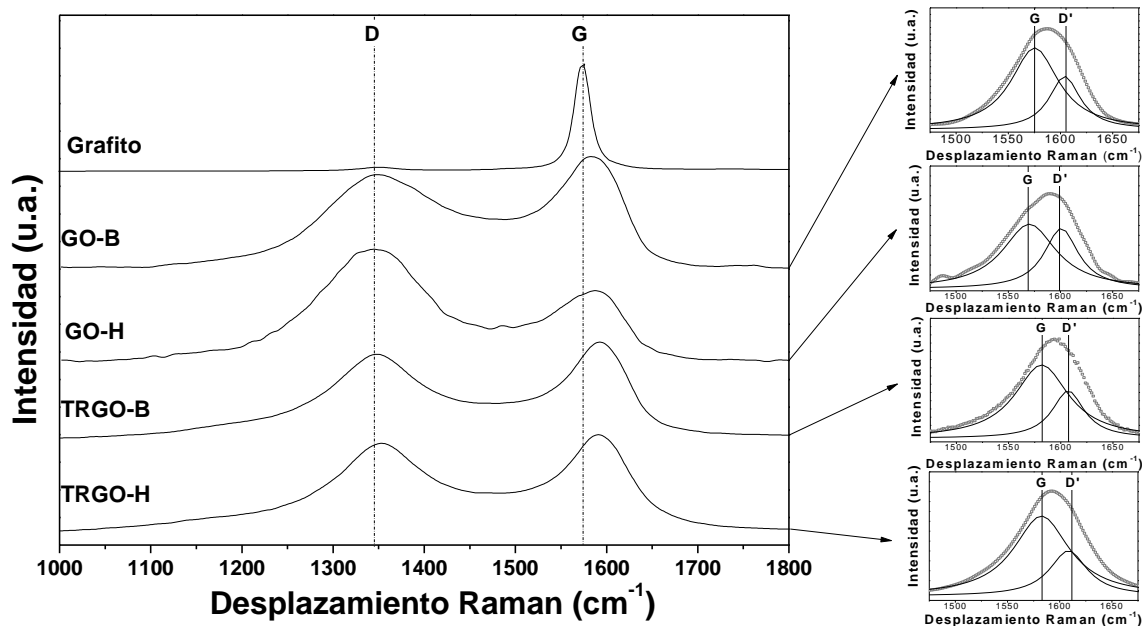


**Figura 8.** Patrones de difracción de rayos X de grafito natural (NG), GO-B, GO-H, TRGO-B y TRGO-H.

La figura 9 muestra los espectros Raman de grafito natural, GO-B, GO-H, TRGO-B y TRGO-H. NG exhibe una banda débil a  $1348\text{ cm}^{-1}$  atribuido a la denominada banda *D*, que corresponde a la presencia de los defectos o grupos funcionales, y una intensa banda *G* a  $1573\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo de vibración de primer orden del fonón  $E_{2g}$  de los átomos de carbono  $sp^2$ . La banda *D* de ambos TRGO es más intensa y la

banda *D* y *G* de TRGO-B y TRGO-H son significativamente más anchas que las bandas del grafito. El aumento de la intensidad de la banda *D* sugiere un aumento de los grupos funcionales y/o defectos en las láminas de GO y TRGO como resultado de los proceso de oxidación y reducción térmica [47]. No obstante, la reducción térmica puede favorecer una recuperación de hibridación  $sp^2$ , lo que se traduciría en una disminución de la banda *D* [48]. Adicionalmente, el análisis de ajuste lorentziano de las bandas *G* de los GOs yTRGOs indican la presencia de una banda en torno a  $1610\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede ser atribuida a la banda *D'* (Figura 9). La banda *D'* ha sido asociada a la presencia de defectos en el plano grafítico [47-49]. La tabla 1 resume las características presentadas por las bandas, incluyendo la posición, el ancho de altura media (FWHM) y la razón de intensidades de las bandas *D* y *G* ( $I_D/I_G$ ). Las diferencias entre la localización de las bandas *D*, *G* y *D'* para GO-B y GO-H podría ser atribuida a la distinta morfología y distancia interlamina obtenida por el uso de dos diferentes métodos de oxidación [47]. La razón de intensidades de banda *D* y *G* ( $I_D/I_G$ ) ha sido empleada para describir la densidad de defectos en el grafeno y otras nanoestructuras de carbono [48]. GO-H exhibe  $I_D/I_G$  de 1.61 cuyo valor disminuye a 0.92 al someter el GO-H a un tratamiento térmico

para obtener TRGO-H. Esto indicaría la eliminación parcial de los grupos funcionales oxigenados y posible recuperación del dominio  $sp^2$  [47]. En cambio, GO-B posee  $I_D/I_G$  de 0.83 cuyo valor aumenta a 0.89 al someter el GO-B al tratamiento térmico para obtener TRGO-B. Esto se podría atribuir a que durante la eliminación de grupos funcionales oxigenados la estructura gráfica puede sufrir un aumento de los daños o defectos de borde [50]. El aumento o disminución de  $I_D/I_G$  puede depender de la cinética de eliminación de grupos funcionales oxigenados. Esto es consistente con lo reportado por Botas *et al.* [46]. Estos autores reportaron diferencias significativas en la estabilidad térmica de GO-H y GO-B.

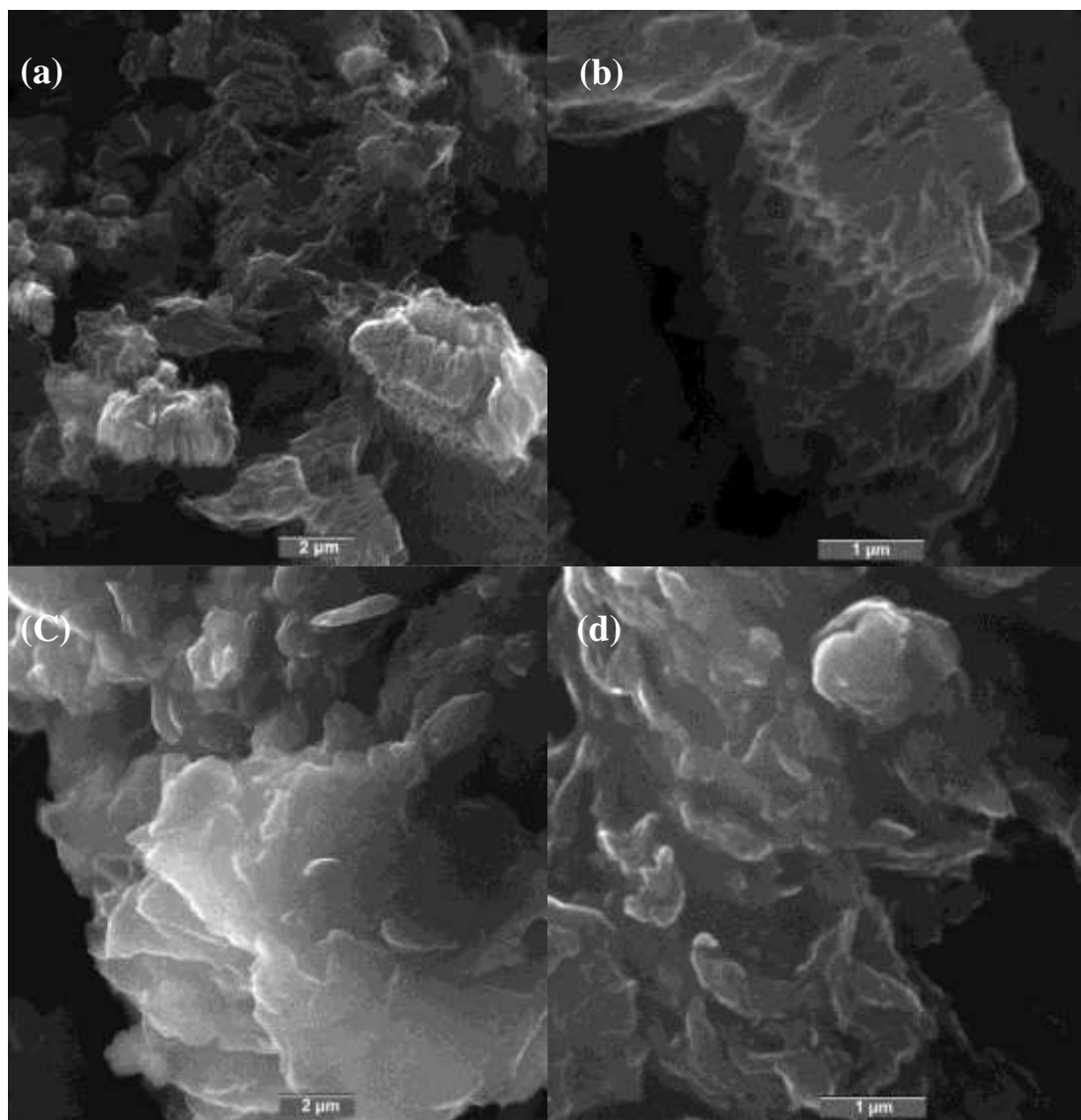


**Figura 9.** Espectros Raman de grafito natural, GO-B, GO-H, TRGO-B y TRGO-H. En el recuadro se muestran los análisis de ajuste lorentziano de la banda G para GO-B, GO-H, TRGO-B y TRGO-H.

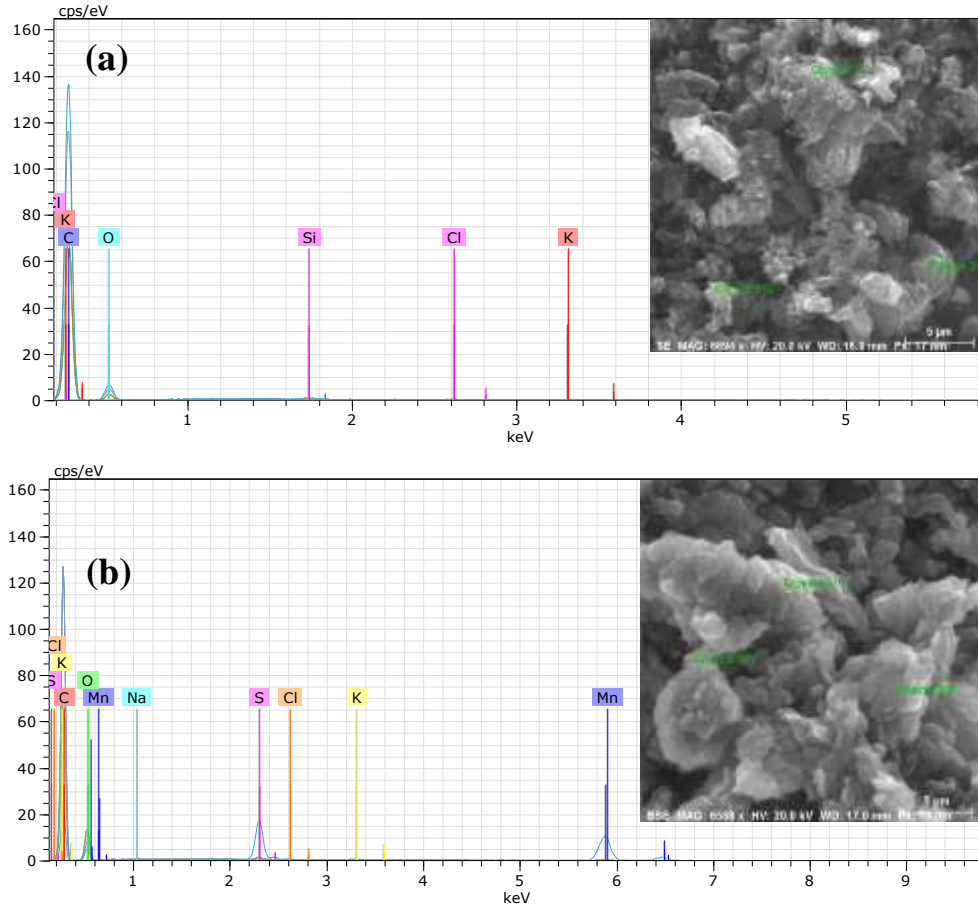
**Tabla 1.** Desplazamiento Raman, FWHM y valores de  $I_D/I_G$  para NG, TRGO-B y TRGO-H.

	Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )			FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )			$I_D / I_G$
	<i>D</i>	<i>G</i>	<i>D'</i>	<i>D</i>	<i>G</i>	<i>D'</i>	
<b>NG</b>	1349	1573	-	44.0	19.9	-	0.06
<b>GO-B</b>	1361	1575	1604	73.4	55.4	36.8	0.83
<b>GO-H</b>	1344	1570	1601	63.0	62.7	39.6	1.61
<b>TRGO-B</b>	1345	1582	1607	91.9	62.7	37.1	0.89
<b>TRGO-H</b>	1350	1583	1608	87.7	64.9	43.8	0.92

Las imágenes de SEM (Figura 10) muestran importantes diferencias entre las muestras de GO preparadas empleando diferentes métodos de oxidación. TRGO-B (Figura 10a y 10b) exhibe zonas donde aparecen las galerías típicas de grafito expandido, indicando una exfoliación parcial del GO. Por otro lado, TRGO-H (Figura 10c y 10d) muestra láminas aleatoriamente orientadas. Botas *et al.* [20] han reportado que TRGO-B tiene una morfología de láminas parcialmente exfoliada, apiladas en galería y presenta una mayor área superficial que TRGO-H. Esto podría facilitar la adsorción de surfactantes en las láminas de TRGO-B. El surfactante es usado en la preparación de nanocompositos. Como resultado, se esperaría una mayor dispersión de TRGO-B en la matriz polimérica, favoreciendo una mayor interacción entre las partículas de TRGO-B y NR. La figura 11 y la tabla 2 muestran la composición atómica de TRGO-B y TRGO-H obtenido por el análisis SEM-EDS. Se observa que ambos TRGOs poseen oxígeno en su estructura. La presencia de bajas trazas de átomos distintos a carbono u oxígeno indica que ambos métodos permiten obtener TRGO con una baja presencia de impurezas.



**Figura 10.** Imágenes SEM de TRGO-B (a y b) y TRGO-H (c y d).



**Figura 11.** Análisis de energía dispersada (EDS) de TRGO-B (a) y TRGO-H (b)

**Tabla 2.** Composición atómica de TRGO-B y TRGO-H obtenida por SEM-EDS.

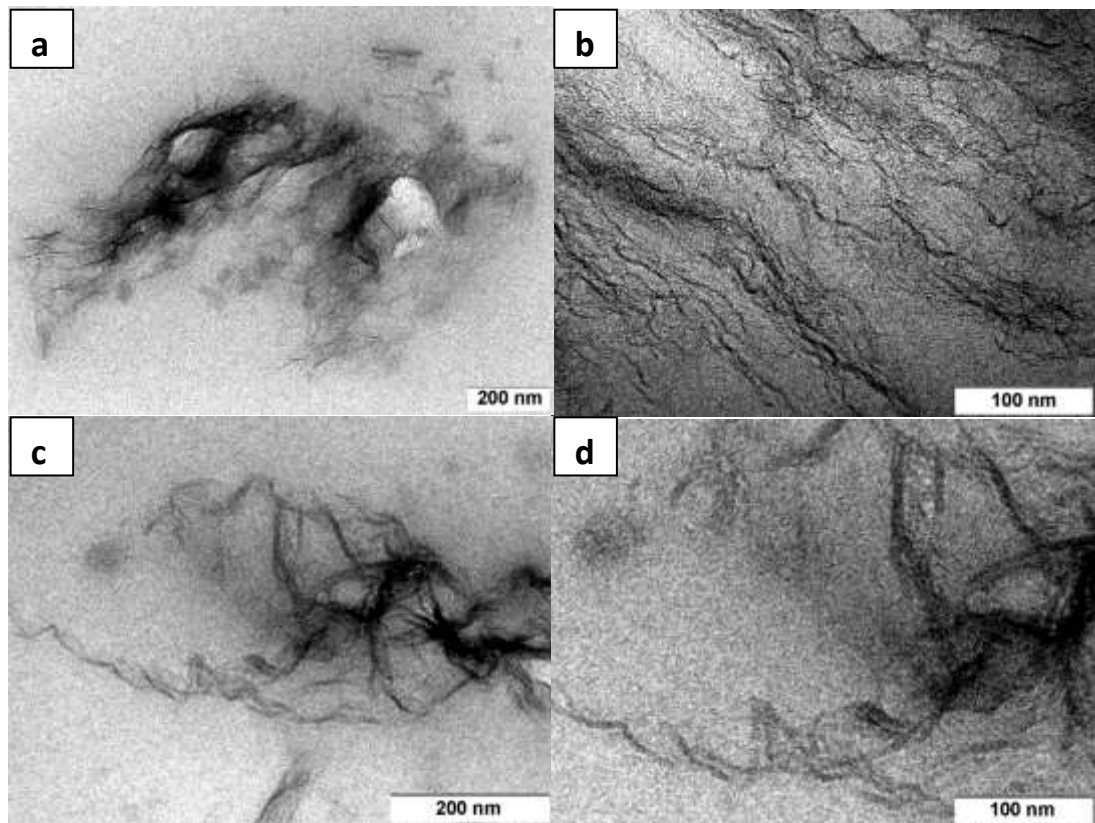
Elemento	Composición Atómica TRGO-B (% en peso)	Composición Atómica EGO-H (% en peso)
Carbono	83.94±1.90	65.12±7.40
Nitrógeno	-	-
Oxígeno	15.96±1.06	26.54±4.07
Sodio		0.10±0.04
Silicio	0.05±0.03	-
Azufre	-	0.86±0.06
Cloro	0.03±0.00	0.05±0.02
Potasio	0.04±0.00	0.14±0.03
Manganeso	-	1.97±0.09

## **4.2 Efecto de la morfología de óxido de grafito reducido térmicamente en las propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompositos de TRGO/NR**

### **4.2.1 Morfología de nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR**

La figura 12 muestra las imágenes TEM de diferentes nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR. A escala nanométrica, el TRGO-B (Figura 12a y 12b) muestra una separación entre láminas de TRGO considerablemente mayor que la separación observada para TRGO-H (Figura 12c y 12d), a pesar que TRGO-B y TRGO-H tienden a formar pequeños aglomerados a escala micrométrica. Además, las láminas de TRGO-B forman una red interconectada en la matriz del polímero, la cual podría ser promovida por la exfoliación de sus galerías y una posible adsorción de surfactante sobre las láminas de grafeno. La formación de una red entre las láminas de TRGO podría favorecer la transferencia de electrones  $\pi$ . En cambio, las láminas de TRGO-H aparecen distribuidas aleatoriamente y presumiblemente con una menor cantidad de interconexiones entre las láminas.





**Figura 12.** Imágenes TEM de nanocompositos de TRGO-B/NR (a y b) y TRGO-H/NR (c y d).

#### **4.2.2 Propiedades mecánicas de nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR**

La tabla 3 muestra las propiedades mecánicas de los nanocompositos de TRGO/NR. Además, se presentan las propiedades mecánicas de muestras de control de caucho natural con contenidos diferentes del surfactante DTAB, que se empleó para dispersar TRGO en agua. Los surfactantes pueden actuar como plastificante, favoreciendo la coalescencia

de las partículas de NR en el látex [37], lo cual es reflejado por la disminución de la resistencia a la tracción y de la rigidez, expresada como tensión a diferentes deformaciones. La adición de TRGO mejora las propiedades mecánicas de NR, especialmente la rigidez cuando se adiciona TRGO-B como nano-refuerzo. Esto se evidencia en que la adición de 2% en peso de TRGO a la matriz de caucho natural permite alcanzar un aumento de 200 % del módulo correspondiente a 500 % de elongación. El aumento de la rigidez del nanocomposito es similar a lo observado para NR cuando se emplean otros métodos de preparación de nanocompositos, tales como mezclado de TRGO y caucho coagulado usando un mezclador de dos rodillos [27]. Sin embargo, cuando se emplea molino de dos rodillos, la elongación máxima disminuye significativamente, mientras que en los nanocompositos preparados por la dispersión de TRGO en látex de NR experimentan una menor disminución de la elongación máxima. El aumento observado de las propiedades mecánicas de los compositos preparados mediante el uso de TRGO-B respecto de los compositos preparados empleando TRGO-H podría ser atribuido a la morfología de galerías apiladas y a la presencia de láminas de TRGO altamente interconectadas que presenta TRGO-B, lo cual promovería las

interacciones caucho-TRGO. En el caso de TRGO-H, la orientación de las láminas de grafeno con menor interconexión entre ellas podría dificultar la dispersión homogénea de TRGO en la matriz de NR, favoreciendo la formación de centros de defectos.

**Tabla 3.** Propiedades mecánicas de NR y nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR.

<b>Muestra</b>	<b>Módulo 100% (MPa)</b>	<b>Módulo 200% (MPa)</b>	<b>Módulo 500% (MPa)</b>	<b>Tensión máxima (MPa)</b>	<b>Elongación a la rotura (%)</b>
NR	0.49 ± 0.01	0.83 ± 0.02	1.39 ± 0.10	14.0 ± 1.01	892 ± 61
DTAB (4.6 % en peso) / NR	0.39 ± 0.01	0.62 ± 0.01	0.94 ± 0.01	10.9 ± 0.58	1044 ± 74
DTAB (6.9 % en peso) / NR	0.38 ± 0.01	0.58 ± 0.02	0.97 ± 0.02	9.69 ± 0.37	958 ± 72
DTAB (9.3 % en peso) / NR	0.36 ± 0.01	0.57 ± 0.01	0.90 ± 0.04	9.16 ± 0.38	962 ± 53
DTAB (4.6 % en peso) / TRGO-B (2 % en peso) / NR	0.57 ± 0.02	1.20 ± 0.06	3.12 ± 0.48	13.1 ± 0.64	778 ± 31
DTAB (6.9 % en peso) / TRGO-B (3 % en peso) / NR	0.65 ± 0.01	1.28 ± 0.02	3.02 ± 0.07	15.1 ± 1.04	806 ± 23
DTAB (9.3 % en peso) / TRGO-B (4 % en peso) / NR	0.65 ± 0.03	1.32 ± 0.03	3.22 ± 0.06	12.0 ± 0.87	751 ± 41
DTAB (4.6 % en peso) / TRGO-H (2 % en peso) / NR	0.44 ± 0.01	0.72 ± 0.01	1.31 ± 0.04	12.0 ± 0.01	877 ± 39
DTAB (6.9 % en peso) / TRGO-H (3 % en peso) / NR	0.42 ± 0.02	0.72 ± 0.03	1.48 ± 0.02	10.3 ± 0.04	867 ± 14
DTAB (9.3 % en peso) / TRGO-H (4 % en peso) / NR	0.43 ± 0.02	0.75 ± 0.02	1.64 ± 0.06	9.63 ± 0.34	853 ± 14

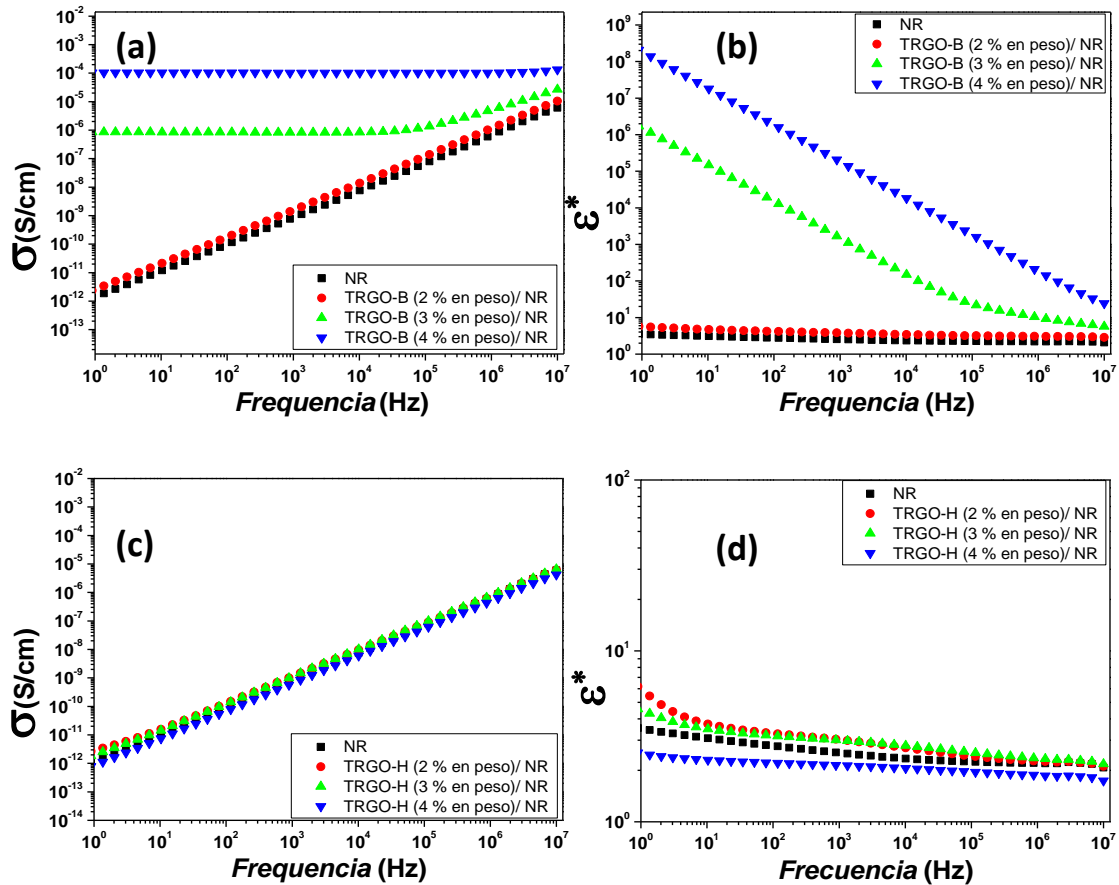
### **4.2.3 Propiedades eléctricas de nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR**

La figura 13 muestra la variación de la conductividad eléctrica y la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia de nanocompositos de NR con diferentes contenidos de TRGO a 25 °C. En la literatura se acepta que las propiedades eléctricas de los nanocompositos dependen primeramente de la manera que los partículas de relleno están distribuidas a través de la matriz polimérica [51]. La conductividad eléctrica de los nanocompositos de TRGO-B (Figura 13a) aumenta gradualmente con el aumento del contenido del relleno, alcanzando valores de  $10^{-4}$  S/cm con un contenido de 4 % en peso de TRGO-B. Cuando el contenido de TRGO-B es de 2 % en peso, la conductividad del nanocomposito es solo ligeramente superior a la del NR, lo que se atribuiría a que las partículas de relleno están aisladas entre sí en la matriz de NR. Debido a que el relleno es conductor y la matriz aislante, NR y nanocomposito de TRGO-B/NR con contenido de 2% en peso de TRGO presenta un efecto capacitivo, el cual queda evidenciado por la dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia. Sin embargo, a bajas frecuencias, se observa un aumento en la conductividad eléctrica de 6 órdenes de magnitud en el nanocomposito con

contenido de 3% en peso de TRGO-B, indicando que a esa concentración se ha alcanzado la formación de una red de percolación. La curva correspondiente al composito TRGO-B/NR con contenido de 3% en peso de TRGO-B también se caracteriza por presentar dos zonas, una óhmica o de zona independiente de la frecuencia y una segunda zona, a mayores frecuencias, donde el efecto de capacitancia juega un rol importante. Para una carga mayor de TRGO-B (4 % en peso) se observa una conductividad constante independiente de la frecuencia, indicando un comportamiento óhmico. Esto evidencia que el contenido de TRGO en el nanocomposito está por sobre el contenido necesario para alcanzar el umbral de percolación. Esta información es complementada por permitividad dieléctrica (Figura 13b), la cual presenta curvas con una pendiente negativa para los nanocompositos con contenido de 3 % y 4 % en peso de TRGO. Este resultado sugiere un comportamiento asociado al efecto Maxwell-Wagner-Sillars para sistemas heterofásicos, el cual consiste en la polarización de la interfase formada entre el sistema polímero / relleno conductor [52-54].

En cuanto a los nanocompositos en base de NR y TRGO-H (Figura 13c y 13d), no se observan cambios en la conductividad eléctrica o la

permitividad dieléctrica, lo cual indicaría que a las concentración de TRGO-H estudiadas no se alcanza el umbral de percolación. Esto puede correlacionarse con la morfología presentada por TRGO-H (Figura 12), la cual presenta pequeños agregados con baja interconexión entre las láminas de TRGO-H. Por el contrario, las galerías apiladas de TRGO provistas por el método de Brodie parece proveer la posibilidad a los electrones de ser transferidos por enlaces  $\pi$  superpuestos en el TRGO. Por lo tanto, la morfología de TRGO juega un papel importante en la formación de la red de percolación y consecuentemente en las propiedades eléctricas resultantes de los nanocompositos en base de NR.



**Figura 13.** Espectroscopía dieléctrica de NR y nanocompositos de TRGO-B/NR y TRGO-H/NR.

### 4.3 Efecto de la naturaleza del surfactante en la preparación y propiedades de nanocompositos de TRGO/NR

En esta sección se exhiben la caracterización de nanocompositos de TRGO/NR. La preparación de los nanocompositos consideró la adición de suspensiones estables de TRGO-B a látex de NR. Estas suspensiones

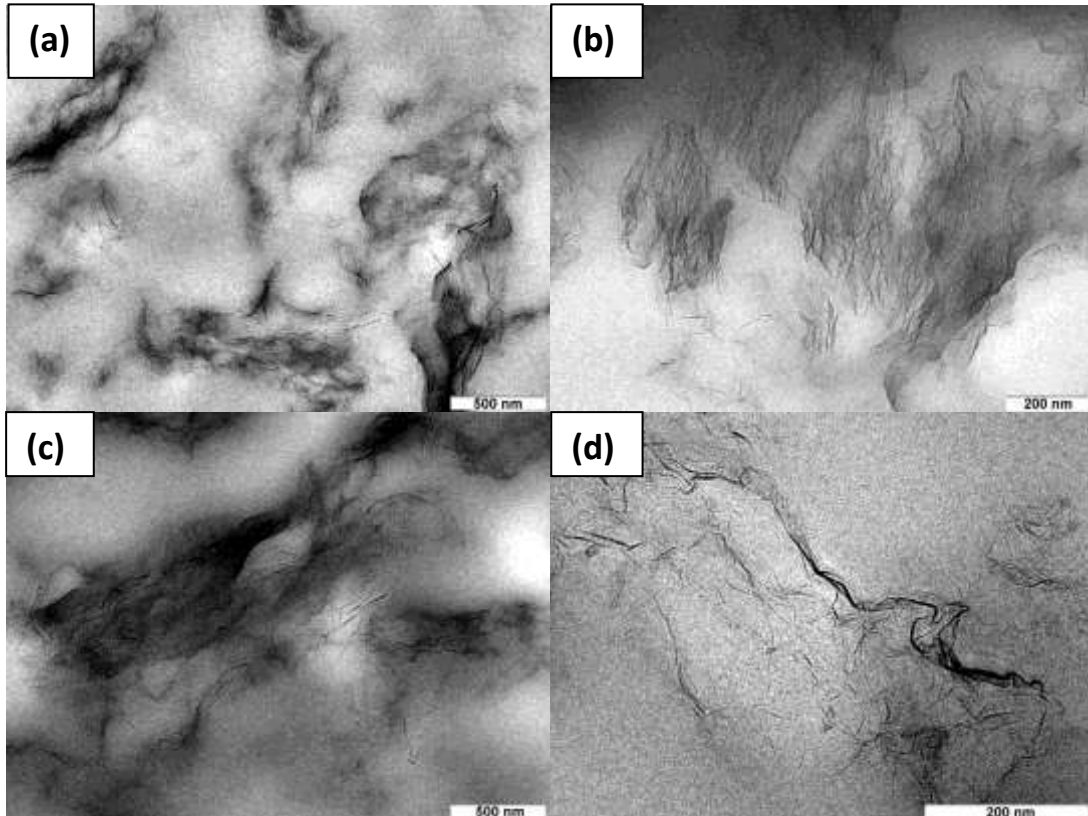


estables se prepararon mediante la adición de TRGO-B a soluciones de dodecilsulfato de sodio (SDS), un surfactante aniónico y de peso molecular relativamente bajo, y Pluronic F 127 (PF127), un surfactante no-iónico y de peso molecular elevado.

#### **4.3.1 Morfología de nanocompositos de TRGO-B/NR preparados empleando SDS o Pluronic F127**

Las imágenes de TEM (Figura 14) muestran que las partículas de TRGO están homogéneamente dispersas y embebidas en la matriz de caucho natural, siendo este efecto más evidente cuando se usa SDS como surfactante. Esto indicaría un cierto grado de intercalación o exfoliación del TRGO-B, lo cual es típico para nanocompositos que contienen rellenos laminares [23]. Para los nanocompositos con TRGO dispersado en SDS (Figura 14a y 14b), se observa que las láminas son distribuidas a través del nanocomposito, además se observan zonas con baja densidad electrónica. Esas zonas corresponderían a partículas de caucho natural, de esta manera, las láminas de TRGO tienden a ubicarse entre las partículas de caucho natural. Mientras, los nanocompositos con contenido de TRGO dispersado en Pluronic F 127 (Figura 14c y 14d), presentan zonas regulares con baja

densidad electrónica, sin embargo, en ese caso la distribución de las láminas de TRGO es menor.

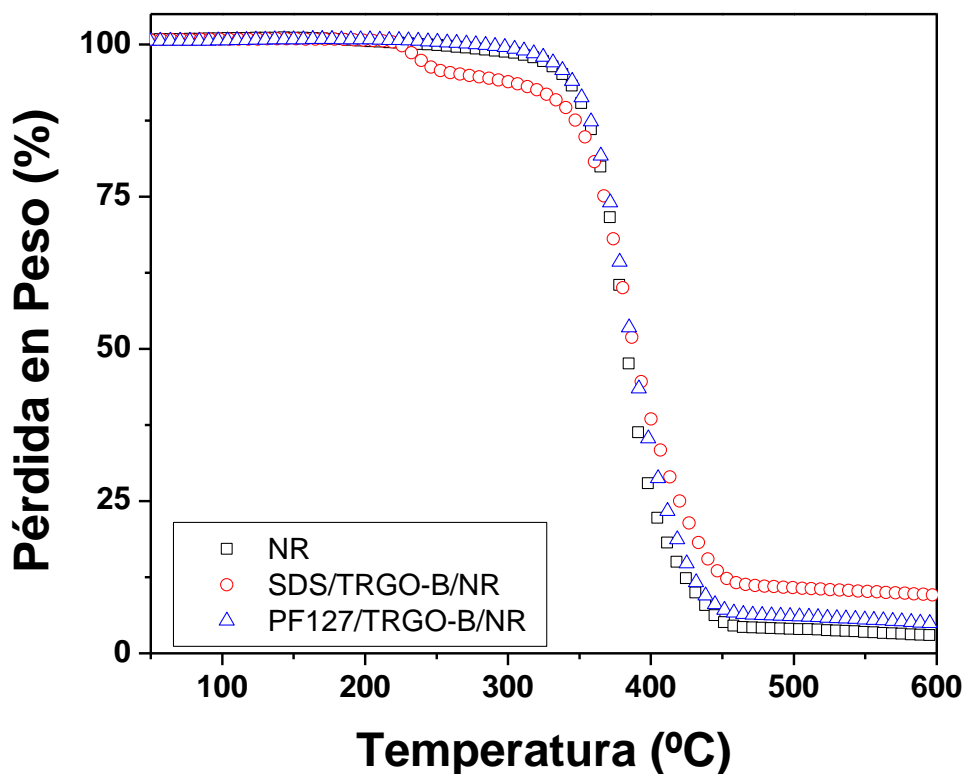


**Figura 14.** Imágenes TEM de nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR (a y b) y PF127/TRGO-B/NR (c y d).

#### **4.3.2 Propiedades térmicas de nanocompositos en base de TRGO-B/NR preparados empleando SDS o Pluronic F127**

La figura 15 muestra el análisis termogravimétrico de los nanocompositos bajo atmosfera de nitrógeno. La muestra control de NR se degrada en una sola etapa que presenta una fuerte pérdida centrada a 387 °C. La adición de 3 % en peso de TRGO aumenta ligeramente la estabilidad

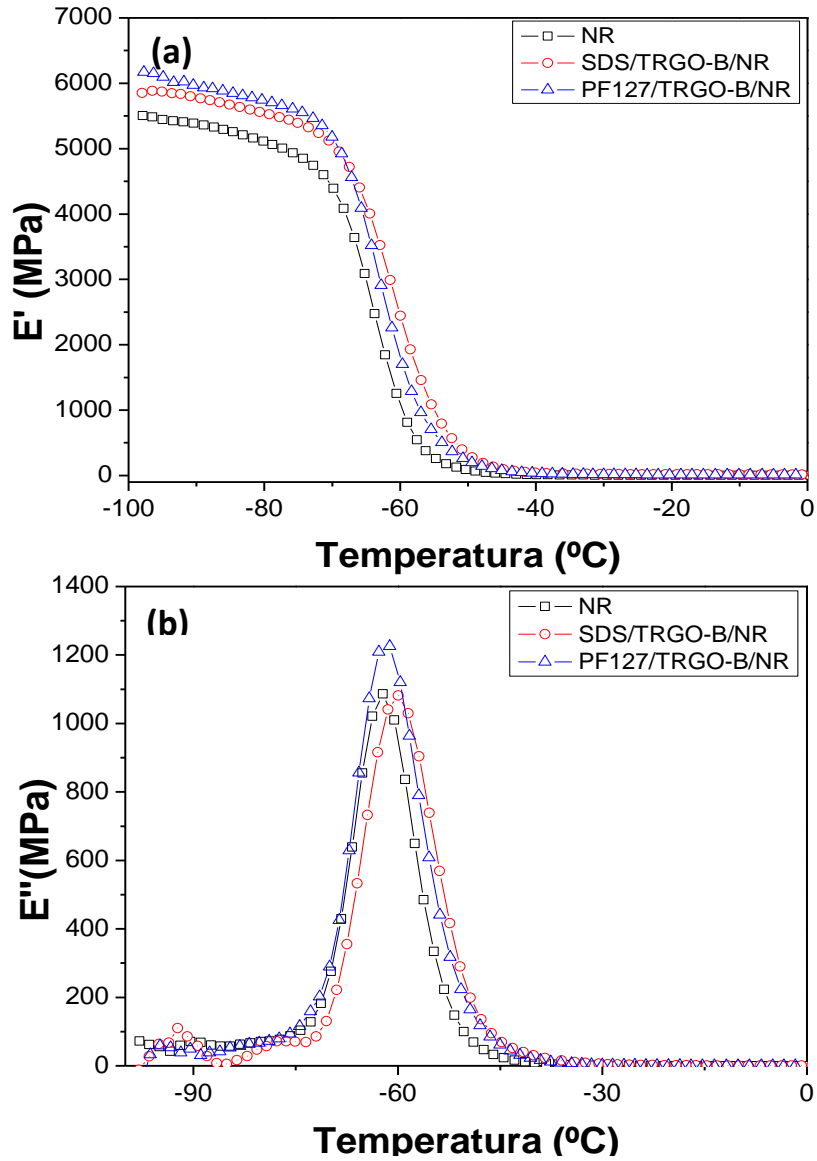
térmica de caucho natural, mostrando un desplazamiento de la curva a mayores temperaturas, alrededor de 6 °C, particularmente para las muestras donde el TRGO-B fue dispersado en SDS. Se observa dos etapas de descomposición, la primera a 230 °C con una pérdida en peso de alrededor de 6% relacionada con la degradación del surfactante y una segunda etapa de pérdida en peso a 387 °C asociada a la degradación del caucho natural. Después, de la degradación del caucho natural se observa la presencia de un remanente que corresponde a residuos de SDS.



**Figura 15.** Análisis termogravimétrico de NR y nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR y PF127/TRGO-B/NR.

### **4.3.3 Propiedades mecanodinámicas de nanocompositos en base de TRGO-B/NR preparados empleando SDS o Pluronic F127**

La figura 16 muestra el módulo de almacenamiento  $E'$  y el módulo de pérdida  $E''$  del caucho natural y de los nanocompositos de TRGO/NR con contenido de 3% en peso de TRGO en un rango de temperatura desde -100 °C a 0° C. Todas las muestras presentan una caída única de la curva de  $E'$ , la cual correspondería a la temperatura de transición vítrea de NR. La incorporación de TRGO ocasiona un aumento del valor del módulo de NR, siendo ligeramente mayor en las muestras donde el TRGO se dispersó en Pluronic F 127. Se observa un desplazamiento de las curvas a temperaturas mayores, indicando el aumento de la temperatura de transición vítrea de NR desde -62.2 °C a -59.9 °C y -61.2 °C para SDS y Pluronic F 127, respectivamente. Estos desplazamientos indicarían una buena afinidad del TRGO con el caucho natural, lo que reduciría la movilidad de las cadenas de caucho debido a la fuerte interacción entre el polímero (la matriz polimérica) y el TRGO. Este efecto es más evidente en el caso de TRGO dispersado en SDS.



**Figura 16.** Módulo de almacenamiento,  $E'$  y módulo de pérdida  $E''$  de NR y nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR y PF127/TRGO-B/NR.

#### **4.3.4 Propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR y PF127/TRGO-B/NR**

En la tabla 4 se presentan las propiedades mecánicas de los nanocompositos de NR y TRGO dispersado en SDS o Pluronic F 127 con contenido entre 1% y 4% en peso de TRGO. Se observa que independiente del surfactante empleado para la dispersión de TRGO, el TRGO produce un aumento substancial de módulo elástico expresado como tensión a diferentes deformaciones. Esto indica que el TRGO actúa como un efectivo agente reforzante de NR. Este comportamiento se ve gradualmente incrementado con el aumento de la concentración de TRGO en el nanocomposito. Es importante destacar que los aumentos de la resistencia mecánica de los nanocompositos no afectan drásticamente sus propiedades elásticas.

Con los resultados obtenidos se deduce que la elección del surfactante es crítica para la obtención de nanocompositos de TRGOs/NR con buenas propiedades mecánicas. Esto es, nanocompositos de TRGOs/NR preparados usando una dispersión de TRGO en SDS muestra mejores valores de propiedades mecánicas que los preparados empleando Pluronic F 127. La adición de 1 % en peso de TRGO dispersado en SDS

aumenta en dos veces el valor del módulo a 500 % de deformación (E500), mientras que la adición de 3 % en peso de TRGO aumenta prácticamente en 4 veces este valor respecto de NR. Estas mejoras considerables de las propiedades mecánicas del material pueden ser atribuidas a una dispersión homogénea del TRGO en la matriz de NR en presencia de SDS, lo que favorece la interacción polímero-relleno.

**Tabla 4.** Propiedades mecánicas de nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR y PF127/TRGO-B/NR.

<b>Muestra</b>	<b>Módulo 100% (MPa)</b>	<b>Módulo 300% (MPa)</b>	<b>Módulo 500% (MPa)</b>	<b>Tensión máxima (MPa)</b>	<b>Elongación a la rotura (%)</b>
<b>NR</b>	0.80 ± 0.04	1.53 ± 0.09	3.33 ± 0.21	19.50 ± 1.37	754 ± 21
<b>SDS / TRGO-B (1 % en peso) / NR</b>	1.07 ± 0.04	2.74 ± 0.06	9.09 ± 0.25	25.19 ± 0.51	674 ± 8
<b>SDS / TRGO-B (2 % en peso) / NR</b>	1.52 ± 0.04	4.37 ± 0.16	13.40 ± 0.71	22.12 ± 0.17	596 ± 17
<b>SDS / TRGO-B (3 % en peso) / NR</b>	2.15 ± 0.11	6.07 ± 0.10	16.24 ± 0.30	24.06 ± 0.50	602 ± 28
<b>SDS / TRGO-B (4 % en peso) / NR</b>	1.93 ± 0.09	5.49 ± 0.13	-	15.90 ± 1.10	495 ± 15
<b>PF127 / TRGO-B (1 % en peso) / NR</b>	0.80 ± 0.02	1.58 ± 0.04	3.79 ± 0.20	18.63 ± 1.40	724 ± 13
<b>PF127 / TRGO-B (2 % en peso) / NR</b>	0.96 ± 0.03	2.04 ± 0.08	5.84 ± 0.12	20.70 ± 1.20	714 ± 8
<b>PF127 / TRGO-B (3 % en peso) / NR</b>	1.07 ± 0.03	2.36 ± 0.05	6.91 ± 0.02	17.57 ± 0.19	659 ± 1
<b>PF127 / TRGO-B (4 % en peso) / NR</b>	1.16 ± 0.02	2.61 ± 0.07	7.65 ± 0.55	17.45 ± 1.59	655 ± 6



La figura 17 presenta la conductividad eléctrica de los nanocompositos de NR/TRGO con diferentes contenidos de TRGO medida a temperatura ambiente. Se observa que la conductividad eléctrica aumenta en presencia de TRGO y que la naturaleza del surfactante juega un rol determinante en la formación de un nanocomposito eléctricamente conductor. Independiente del surfactante empleado, la conductividad eléctrica presenta un comportamiento óhmico (independiente de la frecuencia) cuando la concentración de TRGO es de 3 % en peso. Sin embargo, en el caso de TRGO dispersado en SDS se alcanzan mayores valores de conductividad eléctrica, cercanos a  $10^{-6}$  S/cm, en comparación a los valores obtenidos con Pluronic F 127, cercanos a  $10^{-9}$  S/cm. Este aumento evidencia la formación de una red de percolación eléctrica del refuerzo en la matriz de NR. Los resultados son consistentes con la morfología y propiedades mecánicas previamente discutidas, donde se puede concluir que el TRGO estabilizado en SDS es distribuido más homogéneamente dentro de los intersticios de las partículas de caucho, facilitando la desaglomeración de las partículas de TRGO. Para asegurar que el efecto de la conductividad eléctrica se debió exclusivamente a la presencia de TRGO, se midió la conductividad eléctrica de NR en

presencia de surfactante SDS (Figura 18). Como se observa en esta figura, el surfactante iónico (SDS) no tiene influencia en la conductividad eléctrica de NR.

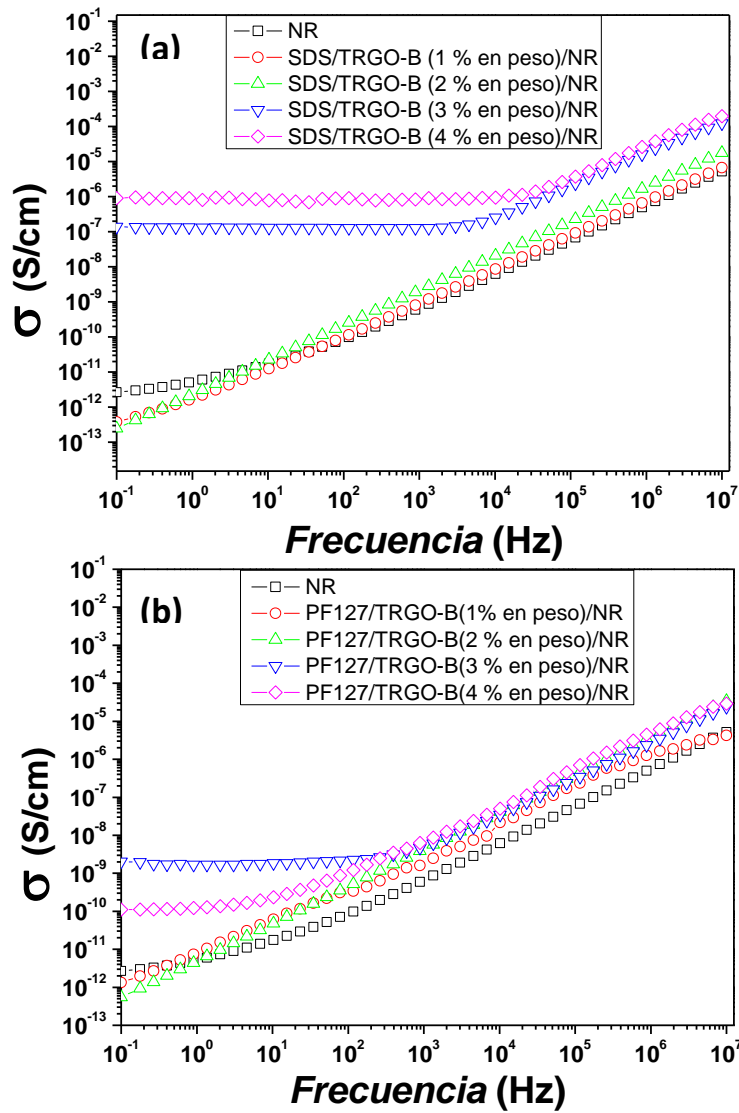
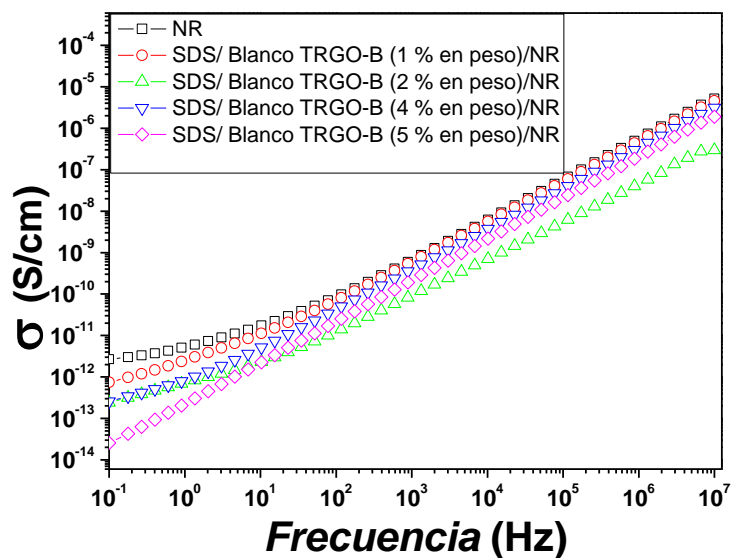


Figura 17. Conductividad eléctrica de nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR (a) y PF127/TRGO-B/NR (b).



**Figura 18.** Conductividad eléctrica de muestras de control de SDS/NR.

#### **4.4 Influencia de la naturaleza del surfactante en la ocurrencia de auto-ensamble entre partículas de caucho y TRGO durante la preparación de nanocompositos de caucho natural**

A continuación, se exponen los resultados del uso de un surfactante catiónico como el bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) en la preparación de nanocompositos de TRGO/NR. Los resultados han sido comparados con los de nanocompositos de TRGO/NR preparados con un surfactante aniónico como dodecilsulfato de sodio (SDS). Esta

comparación se realizó con el fin de evaluar la influencia de surfactantes con estructuras similares, pero diferentes cargas, considerando que la carga neta que presenta la superficie de las partículas de caucho natural es negativa.

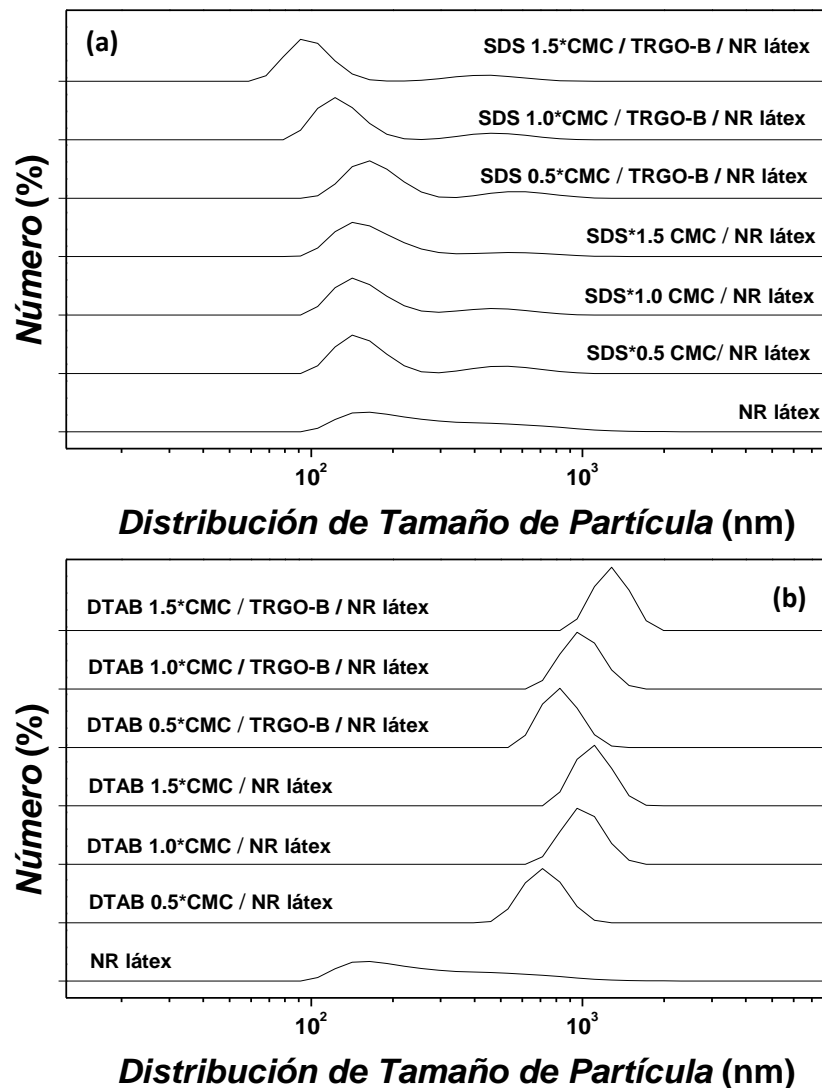
#### **4.4.1 Efecto de la adición de surfactante y TRGO sobre el tamaño de partículas y potencial Zeta de látex de NR**

La figura 19 muestra los resultados del análisis de tamaño de partículas realizado mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) de muestras de látex, mezclas de NR látex con surfactantes y mezclas de NR látex con TRGO y surfactantes. La figura 19a muestra los resultados obtenidos cuando se emplea SDS, mientras la figura 19b muestra los resultados cuando se emplea DTAB como surfactante. La tabla 5 presenta los valores de potencial Zeta de todas las muestras. Se utiliza este valor para predecir la estabilidad de coloides tales como el látex de caucho natural en presencia de electrolitos.

Los resultados revelan que la presencia de SDS y SDS/TRGO afecta la distribución de tamaño de las partículas de NR. Se observa un aumento en la población de partículas de NR con menor diámetro como

consecuencia de su desagregación. Esto se podría atribuir a un aumento en la repulsión entre las partículas de NR que conforman pequeños agregados en ausencia de SDS. Esto se sustenta por los valores de potencial Zeta, los cuales decrecen con el aumento de la concentración de SDS. La disminución del potencial Zeta indica el aumento de la repulsión entre las partículas de NR cargadas negativamente, produciendo un aumento de la estabilidad coloidal del látex de NR. Cuando la suspensión de TRGO estabilizada por SDS es añadida al látex de NR, la presencia de SDS podría disminuir las interacciones entre el TRGO decorado con SDS y las partículas de NR. Por otra parte, las muestras de látex de NR que contienen DTAB exhiben solo un peak. Estos peaks representan partículas de NR con diámetros mayores comparado con las partículas de NR en látex de NR en ausencia del DATB. Esto sugiere que la presencia de DTAB favorece la floculación de las partículas de NR. Esto se confirma por los resultados de potencial Zeta (tabla 5). A medida que aumenta el contenido de DTAB, el potencial Zeta alcanza valores más cercanos a 0 mV. Esto podría indicar que las moléculas de DTAB interaccionan con los fosfolípidos o proteínas presentes en la superficie de las partículas de NR. La interacción es probablemente de tipo par iónico entre el DTAB y la superficie de las

partículas de NR. Por consiguiente, aumenta la interacción entre las partículas de TRGO decoradas con moléculas de DTAB y la superficie de las partículas de NR, favoreciendo un auto-ensamble entre las partículas de NR y el DTAB/TRGO.



**Figura 19.** Distribución de tamaño de partículas de látex de NR, mezclas de SDS/ látex de NR y mezclas de SDS/TRGO-B/látex de NR (a); látex de NR, mezclas de DTAB/ látex de NR y mezclas de DTAB/TRGO-B/ látex de NR, donde la concentración de surfactante fue de 0.5\*CMC, 1.0\*CMC y 1.5\*CMC.

**Tabla 5.** Potencial Zeta de látex de NR y mezclas de SDS/ látex de NR, DTAB/ látex de NR, SDS/TRGO/ látex de NR y DTAB/TRGO/ látex de NR a diferentes concentraciones de surfactantes.

Muestra	Potencial Zeta (mV)	Promedio-Z (nm)	Pico 1 (nm)	Altura de pico (%)	Ancho de pico (%)	Área de pico (%)	Pico 2 (nm)	Altura de pico (%)	Ancho de Pico (%)	Área de pico (%)
NR	-50.3	551,0	327.6	11.6	247.4	100	-	-	-	-
SDS (0.5*CMC) / NR	-56.7	593,9	540.1	4.3	143.9	79.4	154.8	22.8	32.4	79.4
SDS (1.0*CMC) / NR	-56.9	531,8	493.2	3.9	139.7	19.6	158.8	21.9	39.2	80.4
SDS (1.5*CMC) / NR	-60.5	526,6	574.9	2.3	188.4	13.7	168.9	20.2	49.4	86.3
DTAB (0.5*CMC) / NR	-45.3	929,3	729.5	32.2	127.2	100	-	-	-	-
DTAB (1.0*CMC) / NR	-40.0	2736	1005	35.9	170.5	100	-	-	-	-
DTAB (1.5*CMC) / NR	-37.0	3136	1015	33.2	168.8	100	-	-	-	-
SDS (0.5*CMC) / TRGO-B / NR	-60.2	589	606.6	3.8	157.0	18.1	171.7	22.1	38.1	81.9
SDS (1.0*CMC) / TRGO-B / NR	-63.7	595,3	502.3	3.9	132	18.2	129.5	25.0	25.4	81.8
SDS (1.5*CMC) / TRGO-B / NR	-64.1	647	460.1	3.5	129.6	17.6	100.3	24.9	19.5	88.4
DTAB (0.5*CMC) / TRGO-B / NR	-42.9	2768	836.5	35.1	135.0	100	-	-	-	-
DTAB (1.0*CMC) / TRGO-B / NR	-40.6	2909	1005	33.6	167.3	100	-	-	-	-
DTAB (1.5*CMC) / TRGO-B / NR	-34.6	3468	1288	37.5	189.7	100	-	-	-	-

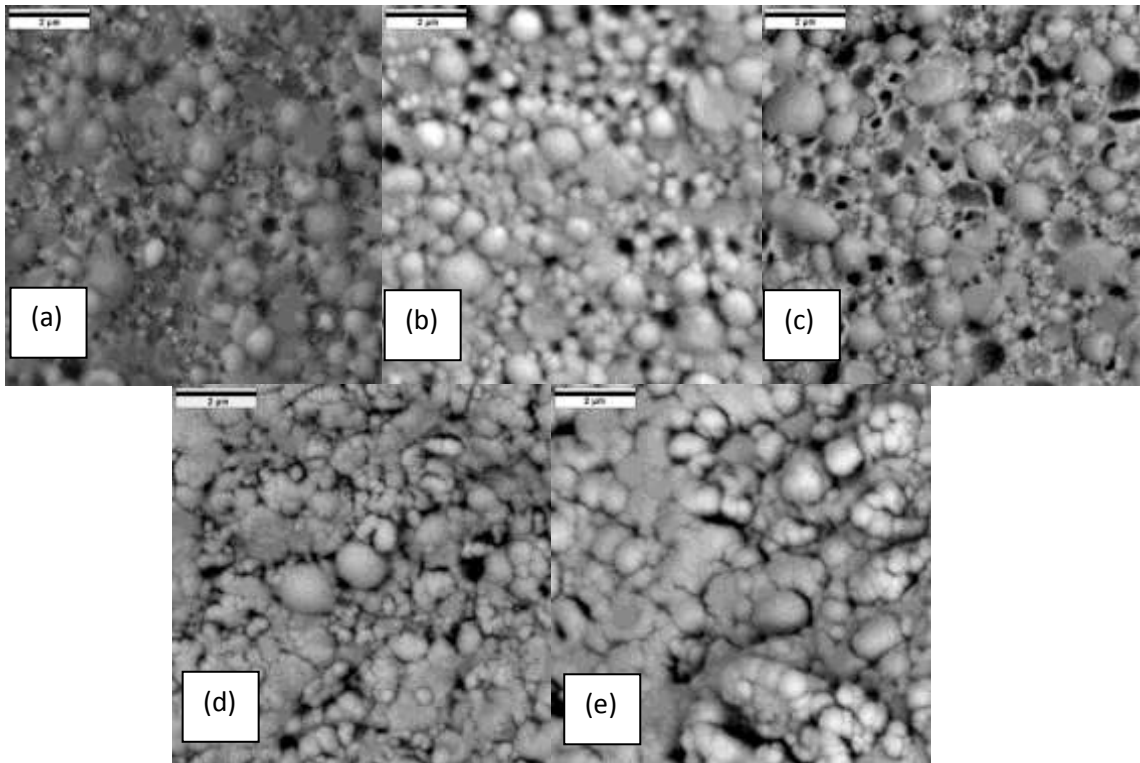
#### **4.4.2 Morfología de los nanocompositos de DTAB/TRGO-B/NR y SDS/TRGO-B/NR**

La figura 20 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido a baja temperatura (LTSEM) de caucho natural, mezclas de NR y SDS o NR y DTAB y nanocompositos de NR con TRGO-B estabilizado con SDS o DTAB. La morfología exhibida por las muestras es similar, indicando que la presencia de surfactante no afecta el proceso de formación de la película [38]. El nanocomposito de DTAB/TRGO-B/NR muestra aparentemente mayor agregación de las partículas de NR, presentando una distribución de tamaño de las partículas más homogéneo que en los nanocomposito de SDS/TRGO/NR. Esto indicaría que el uso de DTAB en la preparación de nanocompositos podría inducir el auto-ensamble entre TRGO y las partículas de NR.

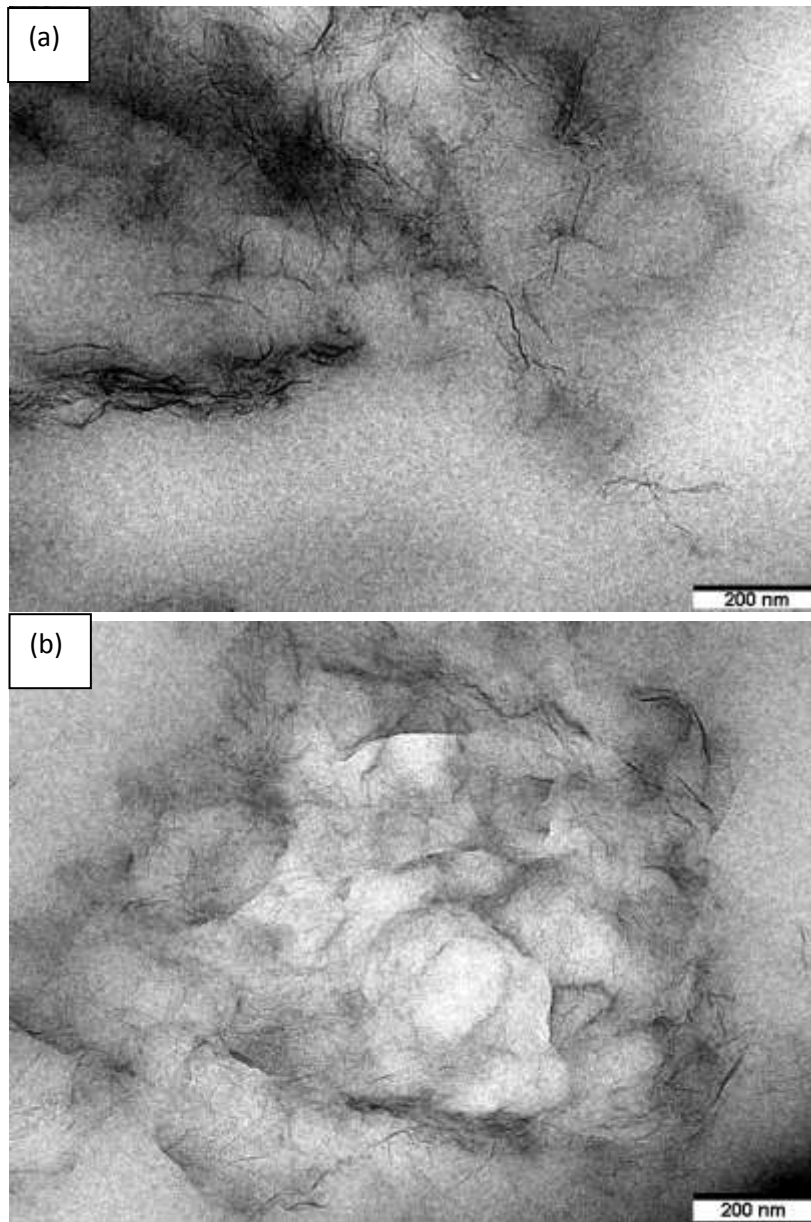
La figura 21 muestra los análisis TEM de los nanocompositos. Se observan las áreas de baja densidad electrónica correspondiente a partículas de NR, mientras que las áreas con mayor densidad electrónica corresponderían a TRGO. Esto indica que las láminas de TRGO son ocluidas por las partículas de caucho natural. Las láminas de TRGO



muestran una distribución homogénea en la matriz de NR, indicando mejor interacción con las partículas de caucho.



**Figura 20.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido a baja temperatura de NR (a), SDS 1.5\*CMC/NR (b), DTAB 1.5\*CMC/NR (c), SDS 1.5\*CMC/TRGO-B/NR (d) y DTAB 1.5\*CMC/TRGO-B/NR (e).



**Figura 21.** Imágenes de microscopía de transmisión electrónica de nanocompositos de SDS 1.5\*CMC/TRGO-B/NR (a) y DTAB 1.5\*CMC/TRGO-B/NR (b).

#### **4.4.3 Propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR y DTAB/TRGO-B/NR**

Las propiedades mecánicas de los nanocompositos de NR y TRGO-B dispersado en SDS o DTAB se presentan en la tabla 6. Se observa que los nanocompositos de NR/TRGO-B preparados mediante la dispersión de TRGO en DTAB a concentraciones de  $0.5*CMC$  y  $1.0*CMC$  presentan menores valores de propiedades mecánicas comparadas con el NR. La disminución del módulo a 100% de elongación de el nanocomposito podría ser atribuido a un efecto plastificante del DTAB, debido a las posibles interacciones del DTAB con las partículas de NR [37, 51]. La disminución marginal de la resistencia a la tracción de los nanocompositos de TRGO-B/DTAB/NR con contenido de DTAB de  $0.5*CMC$  y  $1.0*CMC$  podría ser atribuido a la pobre dispersión alcanzada al usar estas relaciones de TRGO/surfactante. Sin embargo, el aumento de la concentración de DTAB a  $1.5*CMC$  permite alcanzar valores mayores de módulo a 100% de elongación comparado con el del NR. Esto sugiere que TRGO-B alcanza una dispersión homogénea en la matriz polimérica cuando el TRGO-B es dispersado en la solución de surfactante con una concentración mayor al CMC. Un efecto similar se observa para el nanocomposito de

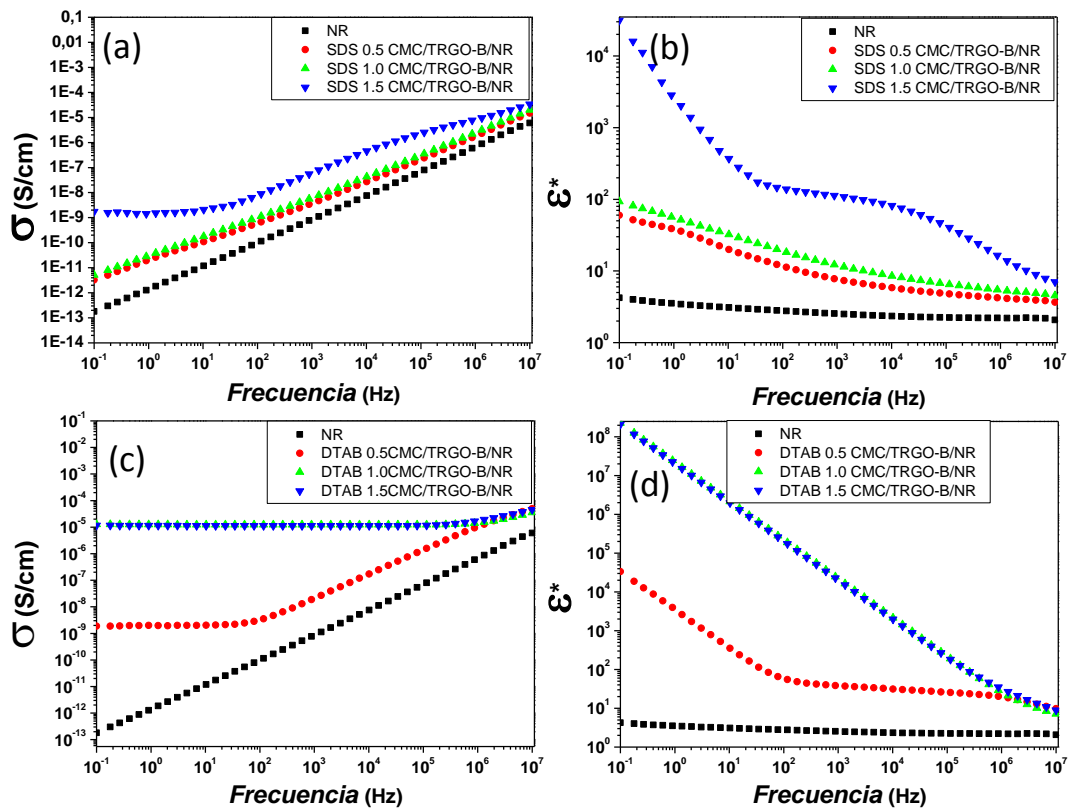
SDS/TRGO/NR con contenido de SDS de  $1.5*CMC$ . Estos nanocompositos presentan mayores valores de módulo a 100%, 300% y 500% de elongación, lo que podría estar relacionado con una dispersión más homogénea del TRGO-B en la matriz de NR. Sin embargo, la resistencia máxima a la tracción disminuye, lo que puede ser relacionado con defectos producidos en zonas de mayor contenido de SDS [51].

**Tabla 6.** Propiedades mecánicas de nanocompositos de SDS/TRGO-B (3% en peso)/NR y DTAB/TRGO-B (3% en peso)/NR. Las concentraciones de surfactante en la suspensión fueron de 0.5\*CMC, 1.0\*CMC y 1.5\*CMC.

<b>Muestra</b>	<b>Módulo 100% (MPa)</b>	<b>Módulo 300% (MPa)</b>	<b>Módulo 500% (MPa)</b>	<b>Tensión máxima (MPa)</b>	<b>Elongación a la rotura (%)</b>
<b>NR</b>	0.49 ± 0.01	0.83 ± 0.02	1.39 ± 0.10	13.99 ± 1.01	892 ± 6
<b>SDS (0.5*CMC) / TRGO-B (3 % en peso) / NR</b>	0.49 ± 0.02	1.04 ± 0.03	2.22 ± 0.17	4.55 ± 0.20	640 ± 26
<b>SDS (1.0*CMC) / TRGO-B (3 % en peso) / NR</b>	0.47 ± 0.1	0.98 ± 0.06	2.23 ± 0.13	8.67 ± 0.68	837 ± 48
<b>SDS (1.5*CMC) / TRGO-B (3 % en peso) / NR</b>	0.56 ± 0.02	0.91 ± 0.02	1.73 ± 0.06	7.04 ± 0.69	792 ± 78
<b>DTAB (0.5*CMC) / TRGO-B (3 % en peso) / NR</b>	0.43 ± 0.02	0.89 ± 0.01	1.68 ± 0.04	4.45 ± 0.36	759 ± 50
<b>DTAB (1.0*CMC) / TRGO-B (3 % en peso) / NR</b>	0.40 ± 0.02	0.89 ± 0.01	1.69 ± 0.03	4.61 ± 0.13	788 ± 40
<b>DTAB (1.5*CMC) / TRGO-B (3 % en peso) / NR</b>	0.65 ± 0.01	1.28 ± 0.02	3.02 ± 0.07	15.14 ± 1.04	806 ± 23

La figura 22 muestra la espectroscopía dieléctrica de los nanocompositos de NR y TRGO dispersado en SDS (Figura 22a y 22b) o DTAB (Figura 22c y 22d), donde se muestran la conductividad eléctrica y la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia. Los nanocompositos de DTAB/TRGO-B/NR exhiben un aumento considerable en la conductividad eléctrica y la permitividad dieléctrica con el aumento del contenido de surfactante. Los nanocompositos de SDS/TRGO-B/NR no muestran un marcado aumento en las propiedades eléctricas, pero mantienen la tendencia de aumentar la conductividad eléctrica y la permitividad dieléctrica del material con el aumento del contenido de surfactante. Esto indicaría que la dispersión de TRGO en la matriz polimérica se favorece con el aumento del contenido de surfactante. Esto se debe al aumento de las interacciones entre TRGO-B y las colas hidrófobas de las moléculas de los surfactantes en el medio acuoso. Los nanocompositos con alta conductividad eléctrica muestran dos zonas, un área óhmica independiente de la frecuencia a bajas frecuencias y una segunda zona a mayores frecuencias, donde predomina un comportamiento capacitivo o dependiente de la frecuencia. La diferencia de conductividad entre los nanocompositos SDS (1.5\*CMC)/TRGO-B/NR y DTAB

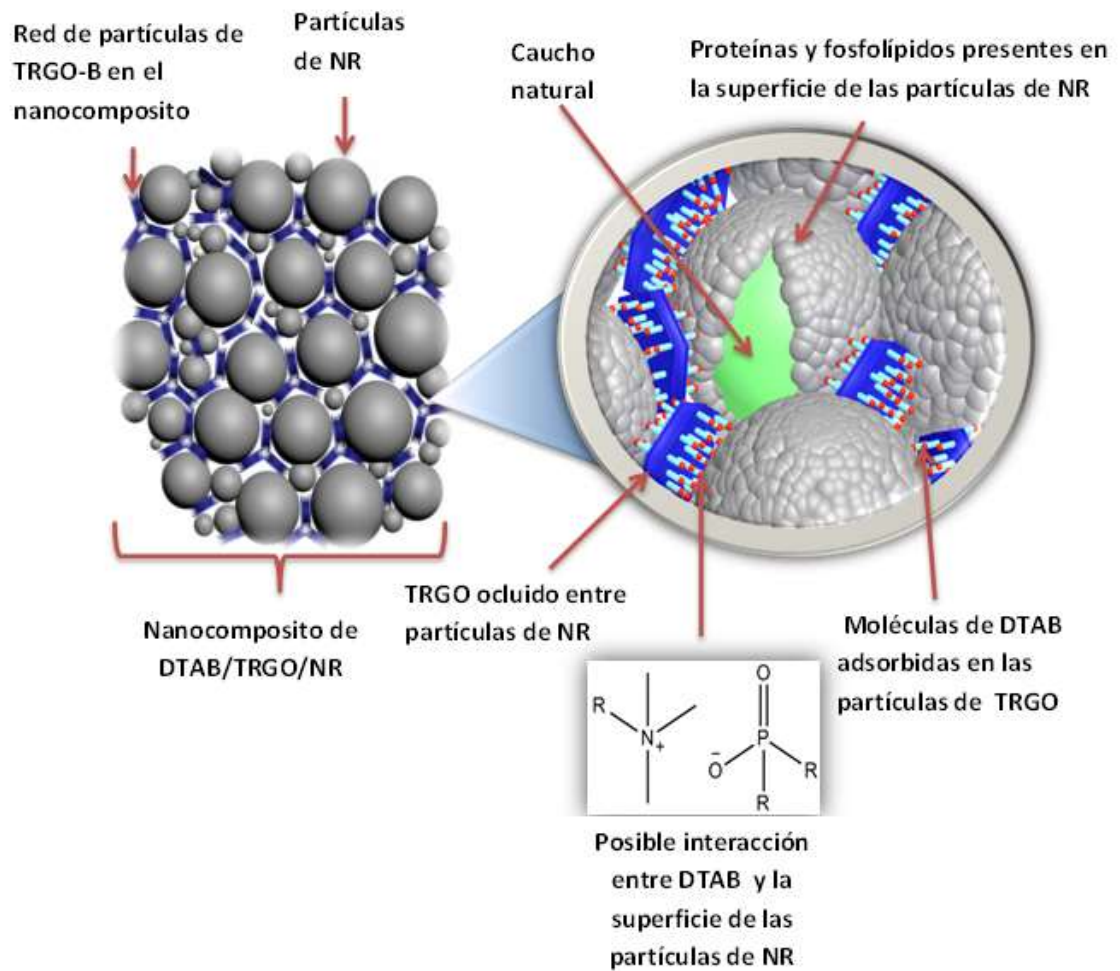
(0.5\*CMC)/TRGO-B/NR es pequeño comparado con los nanocompositos de DTAB (1.0\*CMC)/TRGO-B/NR y DTAB (1.5\*CMC)/TRGO-B/NR, donde la zona óhmica abarca casi toda el rango de frecuencia analizada. Este comportamiento se complementa con los resultados de permitividad dieléctrica que presenta una pendiente negativa pronunciada. Este fenómeno se relaciona con el efecto de Maxwell-Wagner-Sillars para sistemas heterofásicos, el cual consiste en la polarización de la interface polímero / relleno conductor [52, 54].



**Figura 22.** Conductividad eléctrica y permitividad dieléctrica de nanocompositos de SDS/TRGO-B (3% en peso)/NR y DTAB/TRGO-B (3% en peso)/NR.

La capacidad del TRGO para promover la formación de una red de percolación, cuando se emplea DTAB, se evidencia por la comparación de las propiedades eléctricas de los nanocompositos preparados con DTAB respecto de los preparados con SDS. Esto indicaría que el DTAB promueve el autoensamble entre las nanopartículas de NR y TRGO, y consecuentemente favorece una dispersión más homogénea del TRGO en la matriz polimérica (Figura 23). Esto indica que la naturaleza del surfactante juega un papel fundamental para obtener conductividades eléctricas mayores. Es importante destacar que el esquema propuesto en la figura 23 muestra el arreglo de las láminas de TRGO en los intersticios de las partículas de NR, evidenciando las posibles interacciones entre la cabeza polar de las moléculas de DTAB con los fosfolípidos y proteínas presentes en la superficie de las partículas de NR.





**Figura 23.** Esquema propuesto para el auto-ensamble entre partículas de NR y TRGO-B.

## **4.5 Piezorresistividad de nanocompositos de caucho natural y TRGO**

La piezorresistividad se define como el cambio de resistencia eléctrica de un semiconductor como resultado de la aplicación de una tensión mecánica. A continuación, se presenta la respuesta piezorresistiva de los nanocompositos de TRGO-B/NR preparados con dos diferentes surfactantes catiónicos, DTAB y CTAB. La determinación de la piezorresistividad de los nanocompositos busca evaluar las aplicaciones potenciales que presentaría este tipo de nanocompositos.

La tabla 7 muestra la resistividad eléctrica de corriente directa (DC) de nanocompositos de NR y TRGO-B dispersado en DTAB o en CTAB a concentraciones de  $1.5 \cdot \text{CMC}$  o  $3.0 \cdot \text{CMC}$  determinada mediante el método de dos puntas.

La resistividad eléctrica DC de los nanocompositos experimenta un cambio considerable, esto se atribuye a la formación de una red de refuerzo a través de la matriz de polímero, fenómeno que se ha descrito en los capítulos previos. La medición de la resistividad mediante el método de dos puntas ofrece una idea del orden de magnitud de resistividad, pero la

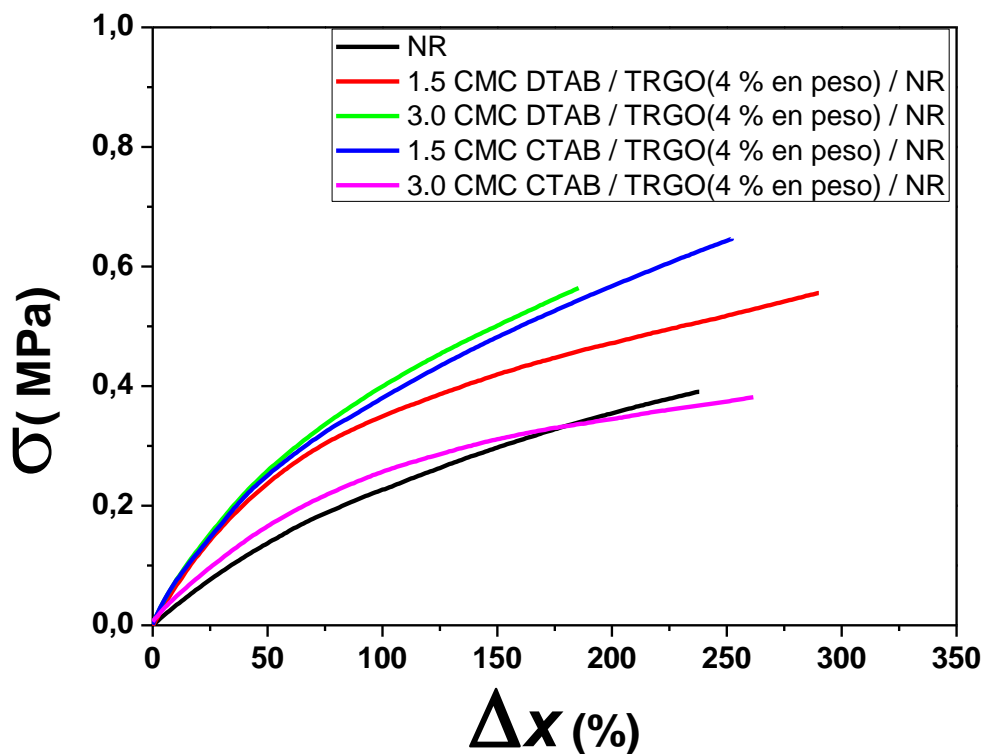
precisión de esta técnica es baja. Se observa que el uso de CTAB, un surfactante con una cola alifática de 16 átomos de carbono, no presenta grandes diferencias en los valores de resistividad eléctrica obtenidos para los nanocompositos preparados con DTAB que posee 12 carbonos en su cola alifática. Sin embargo, CTAB posee una CMC de 1.0 mM, significativamente menor a la de DTAB que posee una CMC de 15.0 mM.

**Tabla 7.** Resistividad eléctrica DC de nanocompositos de DTAB/TRGO-B/NR y CTAB/TRGO-B/NR determinado por método de dos puntas.

Muestra	Resistividad Eléctrica D.C. ( $\Omega/m$ )
NR	$2 \cdot 10^{13}$
DTAB (1.5*CMC) / TRGO-B (4% en peso) / NR	$4 \cdot 10^3$
DTAB (3.0*CMC) / TRGO-B (4% en peso) / NR	$8 \cdot 10^1$
CTAB (1.5*CMC) / TRGO-B (4% en peso) / NR	$2 \cdot 10^1$
CTAB (3.0*CMC) / TRGO-B (4% en peso) / NR	$4 \cdot 10^3$

La figura 24 muestra los ensayos de tracción de los nanocompositos NR y TRGO dispersado en DTAB o en CTAB a concentraciones de 1.5\*CMC o 3.0\*CMC. Estos ensayos se realizaron simultáneamente a la medición de la piezorresistividad de los nanocompositos en el rango de elongación entre 0 y 300%. Se observa que la adición de TRGO tiende a aumentar la rigidez del material. En especial cuando se emplea DTAB a

1.5\*CMC o 3.0\*CMC o CTAB a 1.5\*CMC. La mayor rigidez presentada por estos nanocompositos se atribuye a la formación de una red de refuerzo en la matriz polimérico y a las interacciones entre las partículas de caucho natural y el TRGO favorecidas por la presencia de los surfactantes catiónicos.

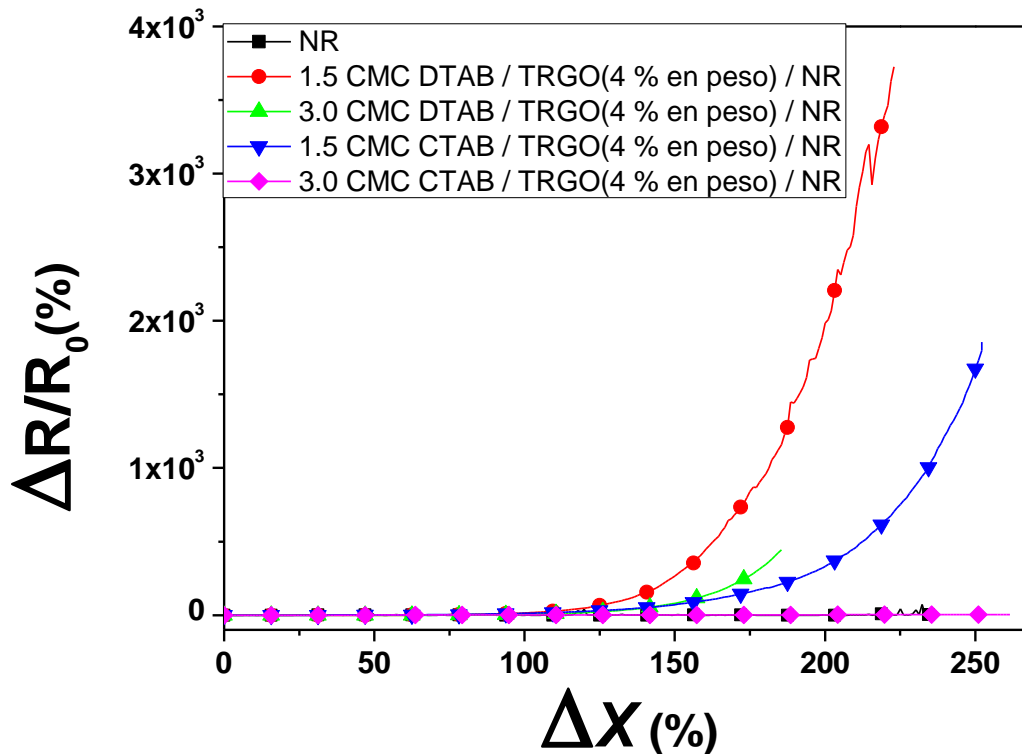


**Figura 24.** Ensayo de tracción de nanocompositos de DTAB/TRGO-B/NR y CTAB/TRGO-B/NR.

La figura 25 muestra el ensayo de piezorresistividad de los nanocompositos de NR y TRGO-B dispersado en DTAB o en CTAB a

concentraciones de  $1.5 \cdot \text{CMC}$  o  $3.0 \cdot \text{CMC}$ . Se observa que los composites de NR/TRGO-B al ser deformados presentan cambios significativos de la resistencia eléctrica, alcanzando incrementos alrededor del 1000%. Además, se observa que los cambios de resistencia ocurren sobre elongaciones de 150%. El cambio de la resistencia eléctrica de los nanocompositos con la elongación se debe probablemente a la separación de las partículas de TRGO en contacto, destruyendo así la red de percolación eléctrica formada a través de la matriz de NR. El nanocomposito DTAB ( $1.5 \cdot \text{CMC}$ ) /TRGO (4% en peso) /NR presentó un cambio más prominente de la resistencia eléctrica.

Previamente, se definió la piezorresistividad como el cambio de resistencia eléctrica de un semiconductor como resultado de una tensión mecánica aplicada [41]. Los resultados expuestos en este capítulo indican que el material desarrollado en esta tesis puede ser empleado como sensor extensométrico debido a su respuesta piezorresistiva.



**Figura 25.** Ensayo de piezorresistividad de nanocompositos de DTAB/TRGO-B/NR y CTAB/TRGO-B/NR.

La respuesta piezorresistiva que presentan los nanocompositos de NR/TRGO no es lineal, por tanto no se ajustaría al comportamiento de un sensor extensométrico tradicional. A través del ajuste de polinomios de las curvas de piezorresistividad se determinó el orden del polinomio y el coeficiente de determinación que se presentan en la tabla 8.  $R^2$  es una medida descriptiva de la capacidad predictiva del modelo ajustado, cuando el valor de  $R^2$  tiende a 1 la variabilidad total se explica por el modelo

ajustado. El valor del orden del polinomio indica que el cambio de la resistencia eléctrica se relaciona con una ecuación de un polinomio de orden 4 de la elongación del nanocomposito. La determinación de modelos empíricos de la respuesta piezorresistiva de los nanocompositos es útil en el desarrollo de aplicaciones específicas de los nanocompositos en el campo de los sensores extensométricos.

**Tabla 8.** Orden de ecuación y coeficiente de determinación de curvas obtenidas del ajuste mediante polinomios de la piezorresistividad

Muestra	Orden del polinomio	R <sup>2</sup>
DTAB (1.5*CMC) / TRGO-B (4 % en peso) / NR	4	0,9984
DTAB (3.0*CMC) / TRGO-B (4 % en peso) / NR	4	0,9953
CTAB (1.5*CMC) / TRGO-B (4 % en peso) / NR	4	0,9963
CTAB (3.0*CMC) / TRGO-B (4 % en peso) / NR	4	0,9982

## **5 CONCLUSIONES**

### **5.1 Síntesis y Caracterización de TRGO**

Se prepararon diferentes óxidos de grafito mediante los métodos de oxidación reportados por Brodie y Hummers. Estos óxidos de grafito fueron sometidos a un tratamiento térmico, que permitió obtener óxidos de grafito reducidos térmicamente (TRGO). Se observaron importantes diferencias estructurales entre los TRGOs sintetizados por los métodos de Brodie y Hummers. El análisis de difracción de rayos X y la espectroscopía Raman mostraron que ambos TRGOs tienen patrones de difracciones similares y una estructura comparable. Sin embargo, las imágenes de SEM revelaron que la morfología del TRGO sintetizado por el método de Brodie (TRGO-B) muestra galerías apiladas de láminas de grafeno parcialmente exfoliadas, mientras que el TRGO producido por el método de Hummers (TRGO-H) muestra láminas de grafeno orientadas aleatoriamente.



## **5.2 Efecto de la morfología de óxido de grafito reducido térmicamente en las propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompositos de TRGO/NR**

Las imágenes obtenidas por TEM mostraron que TRGO-B presentó una dispersión homogénea en la matriz de caucho natural, lo cual contribuyó a aumentar la rigidez y particularmente las propiedades eléctricas de esos nanocompositos, alcanzando el umbral de la percolación eléctrica del TRGO-B a concentraciones entre 2 a 3% en peso. La conductividad máxima alcanzada fue del orden de  $10^{-4}$  S/cm para un contenido de TRGO-B en el nanocomposito de 4% en peso. Este hecho sugiere que la morfología de galerías apiladas parcialmente exfoliadas de TRGO-B puede promover la transferencia de electrones a través del sistema deslocalizado de electrones  $\pi$ . Por otro lado, el uso de TRGO-H presentó solo un aumento moderado de la rigidez y la conductividad eléctrica en nanocompositos con un contenido de 4 % en peso de relleno. Los resultados de esta investigación indican que la morfología del óxido de grafito reducido térmicamente juega un rol clave en la formación de una red de percolación eléctrica en los compositos de caucho natural, afectando sus propiedades eléctricas y mecánicas.

### **5.3 Efecto de la naturaleza del surfactante en la preparación de nanocompositos de TRGO/NR**

Se determinó que el SDS es un surfactante adecuado para la preparación de nanocompositos en base de TRGO-B y NR. Las suspensiones de TRGO-B/SDS permitieron obtener una dispersión homogénea de el TRGO-B en la matriz de NR. Esto provee un aumento significativo en las propiedades finales del material. El nanocomposito con un contenido de 3% en peso de TRGO muestra un aumento de aproximadamente 400% de la rigidez del polímero. Además, permitió obtener una percolación eléctrica, alcanzando una conductividad de  $10^{-6}$  S/cm. Estos resultados indican que la tecnología látex es una técnica apropiada para la preparación de nanocompositos de caucho natural.

### **5.4 Influencia de la naturaleza del surfactante en la ocurrencia de auto-ensamble entre partículas de caucho y TRGO durante la preparación de nanocompositos de caucho natural**

Se demostró a través del análisis de tamaño de partícula y potencial Zeta que la naturaleza del surfactante iónico afecta a la estabilidad coloidal del látex de NR. Mientras el SDS aumenta la estabilidad coloidal por

disminución de potencial, DTAB actúa promoviendo una leve floculación de las partículas de NR, acercando el potencial Zeta a 0mV y aumentando el número de partículas con un diámetro mayor. El cambio inducido por DTAB en la superficie de las partículas de NR favorecería la ocurrencia de un fenómeno de auto-ensamble entre las partículas de TRGO estabilizadas por DTAB y las partículas de NR. Los resultados de las propiedades eléctricas y mecánicas indican que el posible fenómeno de auto-ensamble contribuye significativamente al aumento de la conductividad eléctrica y resistencia mecánica de los nanocompositos. Aumentos en tales propiedades se deben al hecho de que el sistema de auto-ensamble promueve la formación de una red de percolación eléctrica.

## **5.5 Piezorresistividad de nanocompositos de caucho natural y TRGO**

Los nanocompositos de NR/TRGO-B presentan piezorresistividad, es decir, cambian su resistividad eléctrica cuando son deformados. La respuesta piezorresistiva que presentan estos nanocompositos se ajusta a un polinomio de orden 4, es decir, que el cambio de la resistencia eléctrica se puede modelar con un polinomio de orden 4 de la elongación del

nanocomposito. Por lo tanto, los nanocompositos de NR/TRGO-B pueden presentar aplicaciones potenciales en el campo de los sensores extensométricos.

## REFERENCIAS

- [1] Wallace PR. 1947. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*. 71(9):622-34.
- [2] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 306(5696):666-9.
- [3] Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. 2010. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*. 110(1):132-45.
- [4] Stankovich S, Dikin DA, Dommett GHB, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen ST, Rouff RS. 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*. 442(7100):282-6.
- [5] Kim H, Abdala AA, MacOsco CW. 2010. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*. 43(16):6515-30.
- [6] Du J, Cheng HM. 2012. The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 213(10-11):1060-77.
- [7] Young RJ, Kinloch IA, Gong L, Novoselov KS. 2012. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*. 72(12):1459-76.
- [8] Verdejo R, Bernal MM, Romasanta LJ, Lopez-Manchado MA. 2011. Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*. 21(10):3301-10.
- [9] Bo Z, Yang Y, Chen J, Yu K, Yan J, Cen K. 2013. Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets. *Nanoscale*. 5(12):5180-204.

- [10] Puangbuppha B, Limsuwan P, Asanithi P. 2012. Non-Chemically Functionalized Graphene Exfoliated from Graphite in Water using Ultrasonic Treatment. *Procedia Engineering*. 32:1094-9.
- [11] Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff RS. 2010. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*. 22(35):3906-24.
- [12] Sadasivuni KK, Ponnamma D, Thomas S, Grohens Y. 2014. Evolution from graphite to graphene elastomer composites. *Progress in Polymer Science*. 39(4):749-780.
- [13] Bianco A, Cheng H-M, Enoki T, Gogotsi Y, Hurt RH, Koratkar N, Kyotani T, Monthieux M, Park CR, Tascon JM, Zhang J. 2013. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*. 65:1-6.
- [14] Brodie BC. 1859. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 149:249-59.
- [15] Staudenmaier L. 1898. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 31(2):1481-7.
- [16] Hummers WS, Offeman RE. 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80(6):1339-.
- [17] Lenher V, Stone HW, Skinner HH. 1922. The Formation of Potassium Perchlorate From Pottassium Chlorate. *Journal of the American Chemical Society*. 44(1):143-4.
- [18] Koch KR. 1982. Oxidation by Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide. *Journal of Chemical Education*. 59(11):973.

- [19] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen ST, Ruoff RS. 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. 45(7):1558-65.
- [20] Botas C, Álvarez P, Blanco P, Granda M, Blanco C, Santamaría R, Romasanta LJ, Verdejo R, Lopez-Manchado MA, Menendez R. 2013. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon*. 65(0):156-64.
- [21] Avouris P, Dimitrakopoulos C. 2012. Graphene: synthesis and applications. *Materials Today*. 15(3):86-97.
- [22] Prud'homme R, Ozbas B, Aksay I, Register R, Adamson D, 2010. Functional graphene rubber nanocomposites. United States patent US 7 745 528 B2.
- [23] Zhan Y, Wu J, Xia H, Yan N, Fei G, Yuan G. 2011. Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In situ Reduction Process. *Macromolecular Materials and Engineering*. 296(7):590-602.
- [24] Zhan Y, Lavoragna M, Buonocore G, Xia H. 2012. Enhancing electrical conductivity of rubber composites by constructing interconnected network of self-assembled graphene with latex mixing. *Journal of Materials Chemistry*. 22(21):10464-8.
- [25] Hernández M, Bernal MM, Verdejo R, Ezquerro TA, López-Manchado MA. 2012. Overall performance of natural rubber/graphene nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 73(0):40-6.

- [26] Potts JR, Shankar O, Du L, Ruoff RS. 2012. Processing–Morphology–Property Relationships and Composite Theory Analysis of Reduced Graphene Oxide/Natural Rubber Nanocomposites. *Macromolecules*. 45(15):6045-55.
- [27] Potts JR, Shankar O, Murali S, Du L, Ruoff RS. 2013. Latex and two-roll mill processing of thermally-exfoliated graphite oxide/natural rubber nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 74(0):166-72.
- [28] Tkalya EE, Ghislandi M, With G, Koning CE. 2012. The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 17(4):225-232.
- [29] Gooch J. 2011. Surfactant. In: Gooch J, ed. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. New York, Springer. p. 926.
- [30] Farn RJ. 2008. *Chemistry and technology of surfactants*. Oxford, John Wiley & Sons.
- [31] Bystrzejewski M, Huczko A, Lange H, Gemming T, Büchner B, Rummeli MH. 2010. Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 345(2):138-42.
- [32] Hsieh AG, Punckt C, Korkut S, Aksay IA. 2013. Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate on Functionalized Graphene Measured by Conductometric Titration. *The Journal of Physical Chemistry B*. 117(26):7950-8.



- [33] Hsieh AG, Korkut S, Punckt C, Aksay IA. 2013. Dispersion Stability of Functionalized Graphene in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate Solutions. *Langmuir*. 29(48):14831-8.
- [34] Smith R, Lotya M, Coleman JN. 2010. The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants. *New Journal of Physics*. 12(12):125008.
- [35] Lekkerkerker HW, Tuinier R. 2011. Stability of Colloid–Polymer Mixtures. *Colloids and the Depletion Interaction: Springer, Netherlands*. p. 131-75.
- [36] Alenius H, Palosuo T. 2005. allergenic Proteins. In: Chowdhury M, Howard I. Maibach, M.D., ed. *Latex intolerance Basic Science, Epidemiology, and Clinical Management*. CRC Press, Boca Raton.
- [37] Steward PA, Hearn J, Wilkinson MC. 2000. An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*. 86(3):195-267.
- [38] Keddie JL, Routh AF. 2010. *Fundamentals of Latex Film Formation Processes and Properties*. Springer, Dordrecht.
- [39] Nawamawat K, Sakdapipanich JT, Ho CC. 2010. Effect of Deproteinized Methods on the Proteins and Properties of Natural Rubber Latex during Storage. *Macromolecular Symposia*. 288(1):95-103.
- [40] Odian G. 1986. Introduction to Synthesis of Elastomers. In: Lal J, Mark J, eds. *Advances in Elastomers and Rubber Elasticity: Springer, New York*, p. 1-16.
- [41] Park W-T. 2012. Piezoresistivity. In: Bhushan B, ed. *Encyclopedia of Nanotechnology, Springer, Dordrecht 2012*, p. 2111-7.

- [42] Bokobza L. 2012. Multiwall carbon nanotube-filled natural rubber: Electrical and mechanical properties. *Express Polymer Letters*. 6(3):213-23.
- [43] He Q, Yuan T, Zhang X, Guo S, Liu J, Liu J, Liu X, Sun L, Suying Wei S, Z Guo. 2014. Heavy duty piezoresistivity induced strain sensing natural rubber/carbon black nanocomposites reinforced with different carbon nanofillers. *Materials Research Express*. 1(3):035029.
- [44] Aguiar J, Carpena P, Molina-Bolívar JA, Carnero Ruiz C. 2003. On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1:3 ratio method. *Journal of Colloid and Interface Science*. 258(1):116-22.
- [45] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LV, Lu W, Tour JM. 2010. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 2010;4(8):4806-14.
- [46] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Gutiérrez MD, Rodríguez-Reinoso F, Menendez R. 2013. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. *Carbon*. 52:476-85.
- [47] Saito R, Hofmann M, Dresselhaus G, Jorio A, Dresselhaus MS. 2011. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Advances in Physics*. 60(3):413-550.
- [48] Lucchese MM, Stavale F, Ferreira EHM, Vilani C, Moutinho MVO, Capaz RB, Achete CA, Jorio A. 2010. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*. 48(5):1592-7.
- [49] Cançado LG, Jorio A, Ferreira EHM, Stavale F, Achete CA, Capaz RB, Moutinho MVO, Lombardo A, Kulmala TS, Ferrari AC. 2011.

Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Letters*. 11(8):3190-6.

[50] Chabot V, Kim B, Sloper B, Tzoganakis C, Yu A. 2013. High yield production and purification of few layer graphene by Gum Arabic assisted physical sonication. *Scientific Reports*. 3:1-7.

[51] Aguilar-Bolados H, Brasero J, Lopez-Manchado MA, Yazdani-Pedram M. 2014. High performance natural rubber/thermally reduced graphite oxide nanocomposites by latex technology. *Composites Part B: Engineering*. 67:449-54.

[52] Hayward D, Pethrick RA, Siri Wittayakorn T. 1992. Dielectric studies of heterogeneous phase polymer systems: poly(ethylene oxide) inclusions in polycarbonate - a model system. *Macromolecules*. 25(5):1480-6.

[53] Pelster R, Simon U. 1999. Nanodispersions of conducting particles: preparation, microstructure and dielectric properties. *Colloid and Polymer Science*. 277(1):2-14.

[54] Martin-Gallego M, Hernández M, Lorenzo V, Verdejo R, Lopez-Manchado MA, Sangermano M. 2012. Cationic photocured epoxy nanocomposites filled with different carbon fillers. *Polymer*. 53(9):1831-8.