



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica

Laboratorio de Polímeros

“Obtención de Nanocompósitos en Base de Caucho Natural y Nanorefuerzos de Grafito Sometido a Procesos de Oxidación, Óxidos de Grafito Funcionalizados con Ácido Itacónico o Grafito Reducido Térmicamente”

Memoria para optar al Título Profesional de Químico.

PABLO IGNACIO SOTO MÁRQUEZ.

Profesor Patrocinante y Director de Memoria.

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri

Santiago, Chile

Abril 2015

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a las personas que han estado conmigo tanto en los momentos de satisfacción y éxito como en los momentos más complejos y difíciles de superar. El camino ha sido largo pero siempre he viajado de la mano de mucha gente y en especial de mi familia. Gracias a mis viejos, Pablo Arturo Soto Quintanilla y Erika Eliana Márquez Cerna y a Javiera Catalina Soto Márquez, Martín Ignacio Soto Márquez y Luciano Alonso Márquez Soto, por creer en mí sin cuestionamientos, por apoyarme, entenderme y ser verdaderos amigos en las situaciones más complejas; no sería la persona que soy ahora sin ustedes. Gracias de corazón. Los amo.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer principalmente al profesor Mehrdad Yazdani-Pedram, no solo por su rol de profesor patrocinante en este trabajo, sino también por todo su apoyo, preocupación y paciencia a lo largo de todo este camino que hemos recorrido juntos hace ya algunos años, me siento contento de haber trabajado con una gran persona y un gran amigo.

No puedo olvidar a Héctor Aguilar Bolados, sin él este logro no hubiera sido posible. Gracias por tu eterna disposición en cada momento, tu buena onda y por sobre todo tu amistad, ha sido un agrado conocerte.

Quiero agradecer a Macarena de la Orden, por darme fuerzas a cada instante y confiar en mí siempre, sin ella el camino para alcanzar esta meta habría sido mucho más arduo de lo que ya fue.

Finalmente quiero dedicar este trabajo a Ximena Márquez Cerna, José Leopoldo Márquez Ibarra, Lucrecia del Carmen Cerna Flores y a todos mis amigos, amigos de infancia, amigos de trabajo, colegio y universidad. Quisiera mencionarlos a todos pero sería injusto dejar de nombrar a algunos y la lista es muy larga.

Agradezco en estos años, no solo el orgullo de ser un Químico egresado de la Universidad de Chile, sino también la posibilidad de conocer gente maravillosa, personas realmente valiosas que me seguirán acompañando, espero por siempre. El hecho de crecer y desarrollarme como profesional y persona con todos aquellos que han sido partícipes durante este extenso trayecto, ha sido algo impagable e inolvidable.

EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO

Esta memoria ha sido financiada por CONICYT, a través de proyecto FONDECYT

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

XIV Latin American Symposium on Polymers (XIV SLAP), XII Ibero American Congress on Polymers (XII CIP), October 12th to 16th 2014, Porto de Galinhas, Pernambuco, Brazil.

“Efecto del Método de Oxidación de Grafito sobre las Propiedades Eléctricas de Nanocompósitos de Caucho Natural/Óxido de Grafito Expandido Térmicamente”.

M. Yazdani-Pedram, P. Soto-Márquez, H. Aguilar-Bolados, M. López Manchado, R. Quijada

TABLA DE CONTENIDO

<u>1. INTRODUCCIÓN</u>	1
<u>2. MARCO TEÓRICO</u>	9
<u>2.1. Nanocompósitos</u>	9
<u>2.2. Elastómeros</u>	13
<u>2.2.1. Caucho natural</u>	15
<u>2.2.1.1. Látex de caucho natural</u>	17
<u>2.3. Nanorefuerzos</u>	19
<u>2.3.1. Grafito</u>	21
<u>2.3.2. Óxido de grafito</u>	24
<u>2.3.2.1. Síntesis de GO</u>	25
<u>2.3.2.1.1. Métodos de Brodie y Staudenmaier</u>	25
<u>2.3.2.1.2. Método de Hummers y sus modificaciones</u>	27
<u>2.3.2.2. Propiedades físicas del GO</u>	28
<u>2.3.3. Tipos de Modificación del GO</u>	30
<u>2.3.3.1. Modificación covalente</u>	30
<u>2.3.3.2. Modificación no-covalente</u>	31
<u>2.3.4. Aplicaciones de nanocompósitos en base a polímeros con</u> <u>TRGO o GO-Al</u>	34
<u>3. OBJETIVOS</u>	36
<u>3.1. Objetivo General</u>	36
<u>3.2. Objetivos Específicos</u>	36
<u>4. MATERIALES Y EQUIPOS</u>	37
<u>4.1. Materiales y reactivos</u>	37
<u>4.2. Equipos</u>	39
<u>5. PARTE EXPERIMENTAL</u>	40
<u>5.1. Síntesis de óxido de grafito (GO) y proceso de purificación</u>	40
<u>5.1.1. Método de Hummers</u>	40

5.1.2.	<u>Método de Brodie</u>	41
5.1.3.	<u>Método de Staudenmaier</u>	41
5.1.4.	<u>Purificación de la mezcla</u>	42
5.2.	<u>Síntesis de óxido de grafito modificado por procedimientos covalente y no-covalente</u>	42
5.2.1.	<u>Óxido de grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI)</u>	42
5.2.2.	<u>Óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO)</u>	43
5.3.	<u>Estudio de dispersión y preparación de nanocompuestos en base a refuerzos obtenidos por modificación covalente y no-covalente</u>	43
5.4.	<u>Métodos instrumentales</u>	46
5.4.1.	<u>Espectroscopía FT-IR</u>	46
5.4.2.	<u>Espectroscopía Raman</u>	46
5.4.3.	<u>Difracción de rayos X (DRX)</u>	47
5.4.4.	<u>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</u>	47
5.4.5.	<u>Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersada (EDS)</u>	48
5.4.6.	<u>Ensayo de esfuerzo-deformación</u>	48
5.4.7.	<u>Conductividad eléctrica</u>	49
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
6.1.	<u>Caracterización de GOs, GO-AIs y TRGOs</u>	50
6.1.1.	<u>Espectroscopía infrarroja (FT-IR)</u>	50
6.1.2.	<u>Ensayos de sedimentación</u>	57
6.1.3.	<u>Espectroscopía Raman</u>	60
6.1.4.	<u>Difracción de rayos X (DRX)</u>	63
6.1.5.	<u>Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)</u> ..	65
6.1.6.	<u>Espectroscopía de energía dispersada (SEM / EDS)</u>	67
6.1.7.	<u>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</u>	68
6.2.	<u>Estudio de propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompuestos en base a GO-AIs y TRGOs</u>	70

6.2.1.	<u>Ensayo de esfuerzo – deformación</u>	70
6.2.2.	<u>Conductividad eléctrica</u>	74
7.	<u>CONCLUSIONES</u>	78
8.	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	80

INDICE DE FIGURAS

Figura.	Descripción de la figura.	Página.
1	Estructura de un material compuesto.	10
2	Estructuras de polietilentereftalato (PET) (a), Nylon (b) y caucho estireno-butadieno (SBR) (c). Polímeros sintéticos correspondiente a plástico rígido, fibra sintética y elastómero, respectivamente.	14
3	Reacción de vulcanización o entrecruzamiento de cis-1,4-polisopreno en presencia de azufre.	16
4	Estructura de cis-1,4-poliisopreno.	17
5	Modelo para superficie de una partícula de caucho natural en suspensión acuosa.	18
6	Estructura de diferentes tipos de nanorefuerzos. Fullerenos (a), Nanotubos de carbono (b) y láminas de grafeno (c).	20
7	Tipos de materiales de refuerzo a nanoescala.	21
8	Estructura del grafito.	22
9	Estructuras del grafito en su forma prístina (a) y de óxido de grafito (GO) con presencia de diversos grupos funcionales (b).	25
10	Reacción de formación del agente oxidante heptóxido de dimanganeso a partir de permanganato de potasio y ácido sulfúrico.	27
11	Esquema de reacción de oxidación de grafito por el método de Hummers.	28
12	Estructura del ácido itacónico.	31
13	Morfología de nanocompuestos polímero-grafito para microcompósitos (a); nanocompuestos exfoliados (b) e intercalado (c).	32
14	Microscopía electrónica de barrido (SEM) de TRGO.	33

15	Representación esquemática de la disposición de las moléculas de surfactantes adsorbidas en la superficie de la lámina grafénica: baja concentración de surfactante (a); condición de equilibrio y formación de micelas (b); concentración de surfactante sobresaturado (c).	34
16	Imágenes SEM de grafito prístino a diferentes escalas.	37
17	Dimensiones de la probeta para ensayo de esfuerzo-deformación.	49
18	Espectro FT-IR de grafito.	51
19	Espectros FT-IR de grafito oxidado por el método de Hummers (GO-H) (a), grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI-H) (b) y grafito oxidado y reducido térmicamente (TRGO-H) (c).	53
20	Espectros FT-IR de grafito oxidado por el método de Brodie (GO-B) (a), grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI-B) (b) y grafito oxidado y reducido térmicamente (TRGO-B) (c).	54
21	Espectros FT-IR de grafito oxidado por el método de Staudenmaier (GO-S) (a), grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI-S) (b) y grafito oxidado y reducido térmicamente (TRGO-S) (c).	56
22	Estabilidad de suspensiones de GO-AI en agua desionizada transcurrido de 6 meses desde su preparación. a) GO-AI-H, b) GO-AI-B y c) GO-AI-S.	58
23	Estabilidad de suspensiones de GOs en agua desionizada transcurrido 6 meses desde su preparación. a) GO-H, b) GO-B y c) GO-S.	59
24	Estabilidad de suspensiones de TRGOs en solución acuosa de DTAB transcurrido 6 meses desde su preparación. a) TRGO-H, b) TRGO-B y c) TRGO-S.	60
25	Espectros Raman de (a) grafito, (b) TRGO-B, (c) TRGO-	61

	S y (d) TRGO-H.	
26	Espectros Raman de (a) grafito, (b) GO-AI-B, (c) GO-AI-S y (d) GO-AI-H.	63
27	Difractograma de rayos X de óxidos de grafito reducidos térmicamente, TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S, en intervalo de ángulo 2θ entre 2 y 20° .	64
28	Difractograma de rayos X de óxidos de grafito funcionalizados con ácido itacónico, GO-AI-H, GO-AI-B y GO-AI-S, en intervalo de ángulo 2θ entre 2 y 20° .	65
29	Composición atómica (%p/p) de TRGO-B, TRGO-S y TRGO-H, obtenida por SEM/EDS.	68
30	Imágenes de SEM de TRGO-H (a), TRGO-B (b) y TRGO-S (c).	69

INDICE DE TABLAS

Número.	Descripción de la tabla.	Página.
1	Métodos de dispersión de cargas nanométrica en matrices poliméricas.	12
2	Composición de látex de caucho natural.	18
3	Especificaciones técnicas de látex de caucho natural prevulcanizado.	37
4	Propiedades de grafito 100 mesh, Sigma-Aldrich.	38
5	Composición de los nanocompósitos preparados con látex de NR y GO-AIs a diferentes concentraciones.	45
6	Composición de los nanocompósitos preparados con látex de NR y TRGOs a diferentes concentraciones.	46
7	Asignación de bandas de absorción de grafito en FT-IR.	51
8	Bandas de absorción en FT-IR de grupos funcionales presentes en GO-H, GO-AI-H y TRGO-H.	53
9	Bandas de absorción en FT-IR de grupos funcionales de GO-B, GO-AI-B y TRGO-B.	55
10	Bandas de absorción en FT-IR de grupos funcionales de GO-S, GO-AI-S y TRGO-S.	56
11	Desplazamiento Raman y relación ID /IG de bandas de grafito, TRGO-B, TRGO-S y TRGO-H.	62
12	Desplazamiento Raman y relación ID /IG de bandas de grafito, GO-AI-B, GO-AI-S y GO-AI-H.	62
13	Energía de unión (BE), asignación de picos, porcentaje de átomos y relación atómica de O/C para TRGO-B, TRGO-S y TRGO-H.	66
14	Composición atómica (%p/p) de TRGO-B, TRGO-S y TRGO-H, obtenida por SEM/EDS.	68
15	Propiedades mecánicas de nanocompósitos de NR/GO-AIs y NR/TRGOs conteniendo diferentes	71

	concentraciones de GO-Als o TRGOs como nanorefuerzos.	
16	Resistencia a la tracción de nanocompósitos de NR/GO-Als y NR/TRGOs conteniendo diferentes concentraciones de GO-Als o TRGOs como nanorefuerzos.	72
17	Elongación a la rotura de nanocompósitos de NR/GO-Als y NR/TRGOs conteniendo diferentes concentraciones de GO-Als o TRGOs como nanorefuerzos.	73
18	Conductividad eléctrica de nanocompósitos de NR/GO-Als conteniendo diferentes concentraciones de GO-AI-H, GO-AI-B y GO-AI-S.	75
19	Conductividad eléctrica de nanocompósitos de NR/TRGOs conteniendo diferentes concentraciones de TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S.	77

ABREVIATURAS

Abreviatura.	Significado.
NR	Caucho natural.
G	Grafito.
AI	Ácido itacónico.
GO	Óxido de grafito.
TRGO	Óxido de grafito reducido térmicamente.
GO-AI	Óxido de grafito funcionalizado con ácido itacónico.
DTAB	Bromuro de dodeciltrimetilamonio.
phr	Partes por cien de caucho.
FT-IR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.
SEM	Microscopia electrónica de barrido.
DRX	Difracción de rayos X.
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
EDS	Espectroscopía de energía dispersada.
Tg	Temperatura de transición vítrea.
CMC	Concentración micelar crítica.

RESUMEN

La utilización de nanopartículas a base de grafito como refuerzo de matrices poliméricas permite la obtención de compósitos con propiedades físicas y mecánicas mejoradas en comparación con el material polimérico original. Las cargas nanométricas pueden ser una opción atractiva para la formación de nanocompósitos elastoméricos con propiedades superiores a la matriz, siempre que se logre una dispersión homogénea del nanorefuerzo en la matriz polimérica. Además, la naturaleza, el tipo de refuerzo y el procedimiento utilizado para elaborar el compósito son factores importantes que determinan sus propiedades finales.

En este trabajo se ha estudiado el uso de grafito y sus derivados, óxidos de grafito (GO) y óxidos de grafito funcionalizados con ácido itacónico (GO-AI) como materiales de refuerzo en la preparación de nanocompósitos de caucho natural (NR). Se estudió la influencia de estos refuerzos sobre las propiedades mecánicas y conductividad eléctrica de caucho natural (NR). Se utilizaron tres métodos de oxidación diferentes, reportados por Hummers, Brodie y Staudenmaier, para sintetizar los óxidos de grafitos. Los óxidos de grafitos obtenidos fueron funcionalizados con ácido itacónico para evaluar su comportamiento como nanorefuerzos en caucho natural. Por otra parte, se sometieron a los óxidos de grafito a un proceso de reducción térmica a 1000 °C para obtener nanopartículas denominadas óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO). Estas nanopartículas fueron caracterizadas mediante espectroscopia FT-IR, Raman y difracción de rayos X (DRX). Los resultados indicaron que el óxido de grafito obtenido por el método de Brodie posee características estructurales que permiten elaborar nanocompósitos a base de caucho natural con mejores propiedades mecánicas y conductividad eléctrica, comparado con caucho natural.

Los nanocompósitos de NR se prepararon mediante mezcla de látex de caucho natural y suspensiones acuosas de las nanopartículas. El uso de látex de caucho natural permite una mejor dispersión y distribución del nanorefuerzo en la matriz de NR. Los GO y GO-AIs alcanzaron una

suspensión estable en agua desionizada siendo el TRGO la muestra que alcanzó la mejor estabilidad de su suspensión acuosa en solución de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), un surfactante de carácter catiónico.

Se determinaron las propiedades mecánicas de los nanocompuestos mediante ensayo de esfuerzo-deformación. Los valores de módulo elástico correspondientes al 300% de elongación (E300), resistencia a la tracción y elongación a la rotura obtenidos para nanocompuestos de NR/GO-AIs y NR/TRGOs con contenido de 1, 2, 3 o 4 % p/p de nanorefuerzo indicaron que los nanocompuestos de NR/TRGOs poseen mejores propiedades mecánicas que los nanocompuestos de NR/GO-AIs. Los nanocompuestos que contienen óxido de grafito obtenido por el método de Brodie (GO-B) y GO-B funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI-B) mostraron mejores propiedades mecánicas que los nanocompuestos preparados con óxidos de grafito obtenidos por los métodos de Hummers y Staudenmaier.

Las propiedades eléctricas de los nanocompuestos de NR/TRGO y NR/GO-AI con contenido de 1, 2, 3 o 4 % p/p de nanorefuerzo, otorgan valores de conductividad superiores para TRGOs que para GO-AIs, debido a su mejor grado de dispersión en la matriz polimérica. El nanocompuesto de NR/TRGO-B que contiene 4% p/p de nanopartículas mostró la máxima conductividad eléctrica (10^{-7} S/cm) entre todos los nanocompuestos estudiados y comparado con 10^{-13} S/cm para NR.

**Obtención de Nanocompuestos en Base de Caucho Natural y
Nanorefuerzos de Grafito Sometido a Procesos de Oxidación, Óxidos
de Grafito Funcionalizados con Ácido Itacónico o Grafito Reducido
Térmicamente**

ABSTRACT

The use of carbon nanoparticles for reinforcing polymeric matrices allows to obtain composite materials with improved physical and mechanical properties compared to the original polymer. Nanometric loads can be an attractive option for the formation of elastomeric nanocomposites with superior properties when the nanoreinforcement particles are homogeneously distributed in the polymer matrix. Furthermore, the nature, type of reinforcement and the process used to develop the composite are important factors that determine its final properties.

In this work the use of graphite and its derivatives i. e. graphite oxide (GO) and graphite oxides functionalized with itaconic acid (GO-AI) were used as reinforcing materials in the preparation of nanocomposites based on natural rubber (NR). Three different oxidation methods, reported by Hummers, Brodie and Staudenmaier were used to synthesize the graphite oxides. The influence of these reinforcements on the mechanical properties and electrical conductivity of natural rubber (NR) was studied. Graphite oxides obtained were functionalized with itaconic acid to assess their behavior as nanoreinforcements in natural rubber. Moreover, the graphite oxides were subjected to a thermal reduction process at 1000 ° C to obtain graphite oxide nanoparticles called thermally reduced graphite oxide (TRGO). These nanoparticles were characterized by FT-IR spectroscopy, Raman and X-ray diffraction (XRD). Results showed that the graphite oxide obtained by the method of Brodie has structural features which allows to prepare natural rubber based nanocomposites with better mechanical properties and electrical conductivity compared to natural rubber.

NR nanocomposites were prepared by mixing natural rubber latex and aqueous suspensions of the nanoparticles. The use of natural rubber latex

allows better distribution and dispersion of the nanoparticles in the NR matrix. Stable suspensions of GO and GO-AIs samples were obtained in deionized water, while TRGO showed the best stability of its suspension in aqueous solution of dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), used as a cationic surfactant.

The mechanical properties of the nanocomposites were determined using stress-strain test. Corresponding values of elastic modulus at 300% elongation (E300), tensile strength and elongation at break for NR/GO-AIS and NR/TRGOs nanocomposites containing 1, 2, 3 or 4% w/w of nanoparticles indicated that NR/TRGOs nanocomposites have better mechanical properties NR/GO-AIs nanocomposites. Nanocomposites containing graphite oxide obtained by the method of Brodie (GO-B) and GO-B functionalized with itaconic acid (GO-AI-B) exhibited better mechanical properties than the nanocomposites prepared with graphite oxide obtained by the methods Hummers and Staudenmaier.

The electrical properties of NR/TRGO and NR/GO-AI nanocomposites containing 1, 2, 3 or 4% w/w of nanoparticles showed higher electrical conductivity values for TRGOs than GO-AIs, due to its better degree of dispersion and distribution in the polymer matrix. The nanocomposite prepared from TRGO-B showed the highest electrical conductivity (10^{-7} S/cm) of all nanocomposites studied and is much higher than that of NR (10^{-13} S/cm).

1. INTRODUCCIÓN

El término elasticidad corresponde a la propiedad mecánica que poseen algunos materiales de sufrir deformaciones reversibles cuando se encuentran sometidos a la acción de alguna fuerza exterior y a su vez, la capacidad de recuperar la forma original con la eliminación de dichas fuerzas. Tanto la mecánica de sólidos deformables (MSD) como la teoría de la elasticidad (ETE) se han encargado de describir detalladamente cómo un sólido o un fluido totalmente confinado es capaz de moverse y deformarse en respuesta a una fuerza exterior aplicada [1]. En el momento que actúan fuerzas exteriores sobre el material sólido y este se deforma, inmediatamente se produce un trabajo de estas fuerzas el cual es almacenado como energía potencial elástica lo que por consiguiente conducirá a un aumento de la energía interna. Si el incremento de energía es capaz de llevarse a cabo de forma reversible, el sólido se comportará elásticamente, por lo que puede ser definido en la categoría de sólido elástico [2].

La mayor parte de los materiales existentes poseen un determinado grado de elasticidad. Mientras los materiales metálicos y cerámicos presentan una deformación muy baja que no supera el 1%, debido a la distribución continua de su materia y a la invariabilidad de las distancias relativas entre cualesquiera de los puntos que lo constituyen, la situación es muy diferente para materiales poliméricos, los cuales presentan una amplia deformación al estar constituidos por cadenas extensas de átomos enlazados covalentemente capaces de reorganizarse debido a un movimiento molecular cooperativo.

Los polímeros corresponden a macromoléculas, generalmente orgánicas, formadas por la unión de varias unidades más pequeñas enlazadas covalentemente entre sí, llamadas monómeros. En efecto, algunas clasificaciones de los polímeros están determinadas por la naturaleza de los monómeros, lo que conduce a obtener dos clases de polímeros diferentes

como son los homopolímeros, caracterizados por poseer monómeros estructuralmente idénticos y los copolímeros formados por dos o más monómeros diferentes [3]. Los monómeros son capaces de constituir enormes cadenas poliméricas que dependiendo de su forma de agrupación dan origen a los tres tipos de estructuras poliméricas básicas:

- Estructura lineal, correspondiente a la reiteración en forma constante del mismo tipo de unión monomérica.
- Estructura ramificada, constituida por la presencia de cadenas laterales unidas a la cadena principal.
- Estructura entrecruzada, caracterizada por la formación de enlaces covalentes entre cadenas laterales vecinas.

Los polímeros a su vez pueden ser clasificados como biopolímeros o polímeros sintéticos. Los organismos vivos son capaces de sintetizar sustancias poliméricas a partir de pequeñas moléculas que quedan unidas por la actividad celular originando macromoléculas poliméricas, conocidas también como biopolímeros. Sin embargo, es posible producir materiales poliméricos de forma artificial conocidos como polímeros sintéticos mediante reacciones de polimerización a partir de compuestos químicos que en su mayoría son de origen orgánico. Debido al gran aumento de la producción y aplicaciones de los polímeros sintéticos, estos han sustituido a los polímeros naturales e incluso a otro tipo de materiales como los metales y aleaciones en determinadas circunstancias, en los últimos años [4].

Los materiales poliméricos, debido a sus particulares características como la baja conductividad eléctrica, versatilidad, ligereza y facilidad de procesado, se han convertidos en materiales de vital importancia [5]. Sin embargo, si son comparados con otro tipo de materiales como son los materiales policristalinos por ejemplo, ya sean metales o cerámicas, carecen de ciertas propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas, siendo esto una desventaja ya que son incapaces de satisfacer por completo los requerimientos para

algunas aplicaciones, originando la necesidad de obtener nuevos materiales poliméricos dotados con propiedades que son imposible de reunir en un solo material. De esta forma se han generado los llamados compósitos poliméricos o compuestos que son sistemas formados por la combinación de un polímero con uno o más materiales de refuerzo. Los materiales de refuerzo pueden ser de tamaños micrométricos o macrométricos. El polímero constituye la fase continua y el refuerzo la fase dispersa. Los compósitos son preparados con la finalidad de conseguir las propiedades que no es posible obtener en los materiales originales y satisfacer la actual demanda de nuevos materiales poliméricos con propiedades físicas y mecánicas mejoradas. Estos materiales se caracterizan porque si bien conservan, al menos parcialmente, las propiedades de sus constituyentes, las propiedades que se obtienen de estas combinaciones son superiores a la de los materiales que los forman, lo que hace que su utilización cada vez sea más importante sobre todo en aquellas aplicaciones en las que el polímero por sí solo no puede reunir todas las propiedades físicas y mecánicas requeridas. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad. Un ejemplo claro de esto se da en la industria del transporte, la cual requiere de la utilización de materiales rígidos, ligeros y resistentes al impacto, la corrosión y el desgaste, propiedades que rara vez se encuentran en un solo material, sin embargo, se pueden obtener si se combinan las propiedades de los cerámicos, los polímeros y los metales **[6-8]**.

Los compósitos o compuestos cumplen con algunas características básicas como son:

- Estar formados por dos o más componentes los cuales deben ser distinguibles físicamente y separables mecánicamente.
- Ser completamente insolubles entre sí y estar constituidos de varias fases químicamente distintas separadas por una interfase.

- Poseer propiedades mecánicas superiores a la suma de las propiedades de los componentes que lo constituyen.
- No pertenecen a la categoría de materiales compuestos todos aquellos materiales polifásicos en los cuales se altera la composición de las fases constituyentes mediante tratamientos térmicos. Las aleaciones metálicas son un ejemplo de esto materiales.

Respecto a material de refuerzo, también existen algunos parámetros importantes a considerar en el momento de evaluar cuál es la carga nanométrica que otorgará a la matriz polimérica las propiedades deseadas. Los aspectos a tener en cuenta corresponden a la relación de la concentración entre el refuerzo y el material polimérico, la naturaleza y química de superficie de la carga nanométrica, la distribución del tamaño de partículas, estructura, geometría y tamaño promedio de las partículas y por supuesto, los efectos que ejerzan otro tipo de materiales al compuesto en cuestión.

La matriz encargada de sostener la carga nanométrica puede ser un tipo bien particular de polímero conocido como elastómero. Los elastómeros son una clase de material polimérico amorfo bastante especial, los cuales se encuentran por sobre su temperatura de transición vítrea (T_g) lo que justifica su comportamiento ampliamente elástico. Debido a las propiedades únicas que presentan los elastómeros, especialmente su alta y reversible deformabilidad, son utilizados en campos especializados como la industria automotriz, la medicina y odontología, la electrónica y la tecnología aeroespacial, entre otros. Para poder cumplir con las expectativas que cada campo requiere como son propiedades elevadas de conductividad térmica y eléctrica, alta resistencia e incluso, propiedades tribológicas y de barrera, y a su vez, superar el bajo módulo elástico que estos materiales poliméricos poseen, se han incorporado a las matrices de elastómeros distintos tipos de refuerzos o cargas con el fin de proporcionar nuevas propiedades

funcionales [9], lo que ha otorgado un desafío importante a la industria de los polímeros en lo que a optimización de procesos se refiere.

Es así como los nanocompósitos en base a elastómeros se han convertido en los líderes en la campo de la industria y la tecnología, ya que son altamente considerados debido a su fácil procesamiento, flexibilidad de diseño y baja relación de peso y volumen y por consiguiente, presentan diferencias circunstanciales en lo que respecta a su alta relación de aspecto en cargas nanométricas, posibles efectos de confinamiento o gran área superficial, si lo comparamos con las propiedades obtenidas en base a microcompósitos [10]. Si se realiza una investigación más a fondo de los nanocompósitos de matriz elastomérica, los estudios se han enfocado en cuatro matrices principales correspondientes al caucho natural (NR), terpolímeros de etileno–propileno–diene (EPDM), estireno–butadieno (SBR) y cauchos nitrílicos (NBR).

Con la finalidad de optimizar los procesos involucrados al caucho natural, material caracterizado por poseer excelentes propiedades de elasticidad y resistencia ante los ácidos y las sustancias alcalinas, ser repelente al agua, aislante de la temperatura y de la electricidad, es que se incorporan agentes de refuerzo en forma de partículas de tamaño nanométrico con el objetivo de mejorar su procesabilidad industrial, propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas y abaratar costos en producción y obtención del producto final. Estos refuerzos en nanoescala pueden ser clasificados en tres categorías que dependiendo de sus dimensiones corresponden a nanopartículas, nanotubos o nanoláminas. Los tipos de refuerzo más característicos y que por excelencia son los empleados son el negro de humo, la sílice, los nanotubos de carbono, el grafeno y la arcilla natural, refuerzos que tienen como objetivo la modificación de las propiedades físicas y proporcionar una mejora de las propiedades mecánicas del material compuesto, específicamente en conductividad eléctrica, térmica, barrera a los gases, resistencia a la tracción, resistencia al rasgado, resistencia a la abrasión, resistencia al fuego, entre otras [11]. Todos los materiales anteriormente

mencionados son elaborados por medio de técnicas de abrasión láser, deposición catalítica en fase vapor, mezcladores de cilindro o mezcladores internos, procesos encargados de dispersar y homogenizar las nanopartículas de refuerzo con el objetivo de la obtención de una contribución máxima.

Sin embargo, las mejoras vistas anteriormente pueden traer efectos colaterales en la aplicación de estos materiales compuestos a nivel industrial, debido a que la optimización de procesos es alcanzada trabajando con altas concentraciones de carga nanométrica, utilizando como referencia un mínimo de 20 % hasta un máximo de 40% en peso, lo que conlleva a una homogenización inadecuada del refuerzo en la matriz polimérica, una reducción de la procesabilidad del compuesto y un aumento considerable de su peso final. Es por ello que la demanda constante en la industria encargada de la fabricación de compuestos de base polimérica busca el desarrollo de materiales compuestos novedosos que entreguen propiedades mejoradas, baja utilización de nanocargas y bajos costos de producción.

En la actualidad se contempla la posibilidad de utilizar grafito sometido a diversos tipos de oxidación, reducción y modificación como agente de refuerzo. Numerosos estudios han demostrado que si bien, los nanocompuestos en base a un elastómero como matriz y grafito en su forma prístina como refuerzo no son completamente eficaces en otorgar las propiedades esperadas, esta misma nanocarga sometida a diversos procesos de expansión o exfoliación por medio de reducción térmica, son una alternativa altamente viable en la mejora de las propiedades físicas y mecánicas debido a la obtención de una mejor dispersión del refuerzo en el polímero [12,13]. El grafito debe someterse a numerosos tratamientos químicos para permitir que las cadenas poliméricas ingresen entre las capas del nanorelleno. Las hojas del grafito en su forma natural no son capaces de formar un nanocompuesto polimérico que cumpla con las condiciones necesarias de dispersión ni de interacción de la carga nanométrica con la matriz polimérica, debido a que las capas del grafito no contienen grupos

reactivos que puedan interactuar en el polímero, lo que hace bastante difícil incorporar el polímero en las capas intermedias del refuerzo. Sin embargo, debido a los estudios realizados en nanociencia, estos problemas se han visto ampliamente superados gracias a la modificación de las hojas que componen el grafito, las cuales han sido sometidas a la acción de agentes oxidantes, otorgándoles los grupos reactivos necesarios para una interacción adecuada con la matriz polimérica [14,15]. De esta forma se obtiene el óxido de grafito (GO), nanomaterial bidimensional conformado por hojas planas o ligeramente onduladas de grafeno provistas de grupos funcionales oxigenados, con espesor nanométrico y dimensiones laterales infinitas, como es el caso del grafeno, el nitruro de boro o el disulfuro de molibdeno. La oxidación de las capas gráficas otorga propiedades electrónicas exóticas y efectos de superficie de alto valor que pueden ser útiles en aplicaciones de detección, catálisis, y almacenamiento de energía [16].

A grandes rasgos el GO es un nuevo tipo de macromolécula estequiométrica que es higroscópica en condiciones ambientales y además es químicamente lábil. No obstante, la síntesis de GO ha evolucionado en el transcurso del tiempo y ha sido modificada innumerables veces con diferentes productos químicos tales como permanganato de potasio, ácido sulfúrico concentrado [17], e incluso ácido fosfórico [18]. Sin embargo, uno de los mejores tratamientos para GO, el cual no solo ha optimizado los valores del módulo elástico y esfuerzo a la rotura de los compósitos, sino también ha incrementado las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de estos materiales. Este método corresponde a la reducción térmica del GO generando el óxido de grafito expandido (TRGO). Debido al considerable avance en la obtención de láminas de óxido de grafito exfoliado las cuales generan un gran interés como posible carga que podría sustituir incluso a los nanotubos de carbono en nanocompuestos, se debe a sus excelentes propiedades mecánicas, estructurales, térmicas y eléctricas, además de presentar extraordinarias propiedades de transporte electrónico. La

exfoliación mediante la reducción térmica del GO representa un método atractivo para conseguir TRGO como nanomaterial de carbono bidimensional y para preparar una amplia variedad de nanocompuestos poliméricos.

Los nanocompósitos de polímero/grafito podrían presentar ventajas sobre otros tipos de nanocompósitos debido a las propiedades que este nanorefuerzo posee. La alta fuerza de enlace de sus capas explica sus características anisótropas y la facilidad que tienen los átomos y moléculas de ingresar entre las láminas de grafeno que lo constituye. El grafito oxidado tiene carácter hidrofílico, lo que demuestra una interesante química de intercalación y ofrece una alta gama de posibilidades para obtener diferentes materiales compuestos. La dispersión de láminas de TRGO y GO-AI en los polímeros produce, de forma similar a lo que ocurre con los silicatos, una marcada mejora en sus propiedades. Entre estas propiedades, cabe destacar el considerable aumento de la conductividad eléctrica de los nanocompuestos a partir de grafito. Otras propiedades de estos nanocompuestos son las buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica y retardo al fuego, así como las propiedades de barrera. La conductividad eléctrica es trabajada en base al tratamiento de la concentración de carga ya que si bien, la incorporación de grafito en la matriz polimérica proporciona una mejor conductividad eléctrica al nanocompósito, este efecto conlleva a un aumento considerable de la carga generando un impacto negativo en las propiedades mecánicas del material [19]. Por otro lado, la obtención de nanocompuestos de elevada resistencia y relación de aspecto debido a la apropiada exfoliación e intercalación de las láminas de TRGO proporciona excelentes propiedades mecánicas. En este contexto, la funcionalización del GO mediante el uso de un ácido dicarboxílico, como el ácido itacónico (GO-AI), y posterior reducción térmica podría resultar una excelente alternativa para alcanzar mejoras en las propiedades físicas y mecánicas de los nanocompósitos.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Nanocompósitos

Los avances tanto en nanotecnología como nanociencia han generado la oportunidad de obtener materiales con propiedades muy particulares. En efecto, la nanotecnología ha proporcionado al campo de la ciencia mejoras significativas en las propiedades físicas, químicas y biológicas gracias a la formación, procesado, caracterización y posterior uso de materiales, dispositivos y sistemas de tamaño nanométrico, con dimensiones que varían entre 1 a 100 nanómetros (nm).

Debido a las técnicas de procesamiento que se han desarrollado en los últimos años, los compósitos que antiguamente eran reforzados con aditivos de tamaño micrométrico actualmente son preparados con refuerzos de tamaño nanométrico. Los compósitos preparados con este tipo de refuerzos reciben el nombre de nanocompósitos [6], definidos como materiales compuestos que contienen dos o más componentes con la finalidad de modificar y mejorar las propiedades de material usado como matriz a través de la incorporación de partículas que se encuentran en el rango nanométrico.

Existen ventajas categóricas que poseen los nanocompósitos en base a cargas de tamaño nanométrico si son comparados con los materiales compuestos reforzados con cargas de tamaño micrométricos [20,21]. Dichas ventajas pueden ser clasificadas de la siguiente manera:

- Mejores propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, de barrera y de tensión a la rotura, al usar siempre pequeñas cargas de refuerzo.
- Nanocompósitos de bajo peso debido a la viabilidad de obtener excelentes propiedades con baja cantidad de cargas.

- Disminución de costos debido a la baja cantidad de nanocarga utilizada

Los nanocompuestos se constituyen de 3 materiales básicos, estos son el refuerzo, la matriz y la región interfacial correspondiente a la zona de interacción entre la matriz y el refuerzo [22,23] (Figura 1). El refuerzo corresponde a la fase discontinua del compuesto y su tamaño puede ser en el orden de 1 – 100 nm. Además, puede ser de tipo inorgánico u orgánico de origen sintético o natural. La matriz corresponde a la fase continua del compuesto. Como matrices se pueden utilizar tres materiales de distinta naturaleza como son metales, cerámicas o polímeros. La región interfacial corresponde a la interfase formada entre el refuerzo y la matriz y es responsable de dispersar las fuerzas de tensión o compresión aplicadas al material.

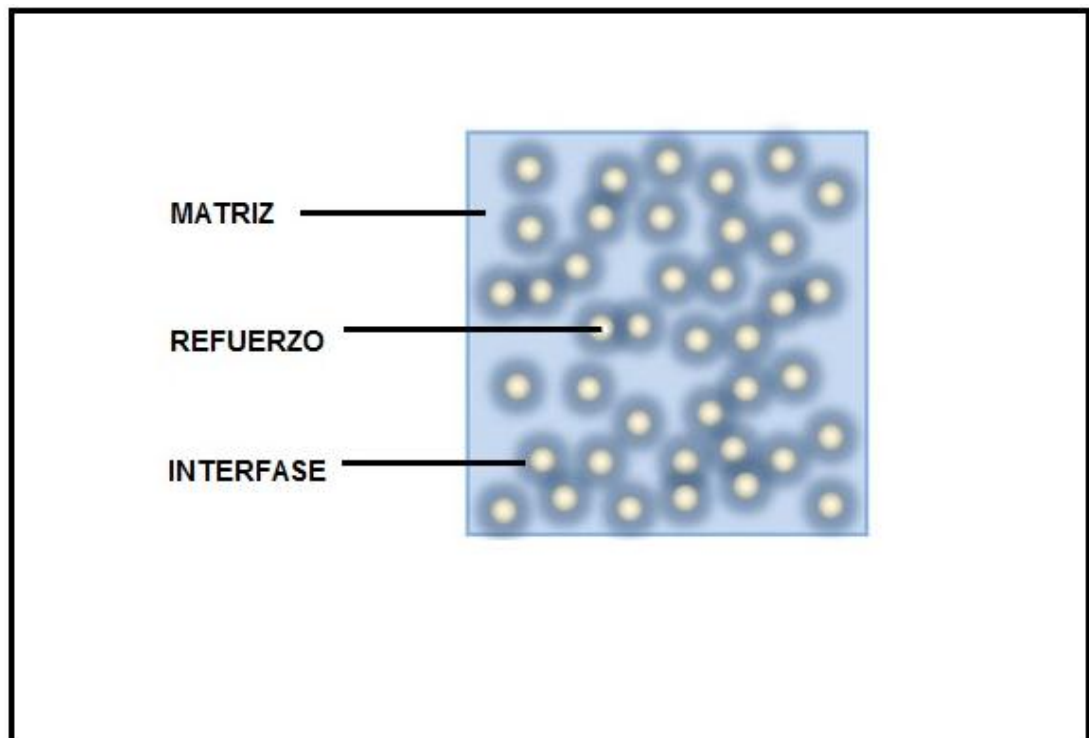


Figura 1. Estructura de un material compuesto.

Los nanocompuestos en base a matriz polimérica han alcanzado una enorme relevancia en numerosas aplicaciones en comparación con los

microcompósitos. La alta concentración de las cargas micrométricas necesarias para alcanzar determinadas propiedades conlleva a un aumento del peso del material entre un 10 y un 40%, deteriorando considerablemente la elasticidad y la tenacidad del material. Es por ello que los investigadores han enfocado sus estudios en la búsqueda de refuerzos de tamaño nanométrico. La incorporación de pequeñas cantidades ($\leq 5\%$ p/p) de cargas de tamaño nanométrico en matrices poliméricas permite modificar sus propiedades tales como el módulo elástico y permeabilidad a los gases [24, 25], resistencia térmica [26], flamabilidad [27] y estabilidad dimensional, gracias a la mayor área superficial de este tipo de refuerzo.

Debido a algunas propiedades que poseen los refuerzos, tales como su tamaño nanométrico, naturaleza, estructura y geometría, estos materiales otorgan a los nanocompósitos características particulares que no se encuentran presentes en compósitos en base a cargas micrométricas, las cuales corresponden a:

- Área interfacial extensa por volumen de partícula ($10^3 - 10^4$ m²/ml).
- Corta distancia entre partículas
- Pequeño umbral de percolación ($\sim 0,1 - 2$ % volumen).
- Correlación partícula-partícula (orientación y posición) que surge a fracciones de bajo volumen.
- Escalas de tamaño comparable entre la inclusión de nanopartículas rígidas, distancia entre partículas y volumen de relajación de las cadenas de polímero.
- Gran número de partículas por volumen de partícula ($10^6 - 10^8$ partículas/ μm^3) [28].

El precursor en producción de nanocompósitos a nivel industrial corresponde a la empresa Toyota quién vio los frutos de su trabajo de investigación a fines de los años ochenta y principio de los noventa [29]. A partir de este tremendo hallazgo, se implantó el interés por la investigación de nanocompósitos basados en materiales nanométricos como refuerzo,

trabajando específicamente con la exfoliación y dispersión de arcillas en una matriz de nylon-6, mostrando una mejora significativa en las propiedades mecánicas [30, 31].

Uno de los inconvenientes más importantes en la producción de nanocompuestos radica en la dispersión adecuada de las cargas nanométricas en la matriz polimérica, las cuales tienden a formar aglomerados debido a las interacciones existentes entre sí y su gran área superficial. Como método de solución para contrarrestar este fenómeno, existen diferentes métodos para dispersar el refuerzo en las matrices poliméricas, tanto de naturaleza termorígida como termoplástica. El grado de dispersión depende de las propiedades de la matriz y la naturaleza de las cargas. Dichos métodos corresponden a mezclado directo, polimerización in-situ, mezclado en solución y mezclado en fundido [32], los que serán detallados en la Tabla 1.

Tabla 1. Métodos de dispersión de cargas nanométricas en matrices poliméricas.

Método de dispersión	Características
Mezcla directa	Dispersión por acción mecánica o técnica de ultrasonido en resinas termoestables con baja viscosidad.
Polimerización in-situ	Dispersión de cargas nanométricas por agitación magnética en suspensión de monómeros.
Mezcla en solución	Dispersión en solución de polímero termoplástico mediante agitación magnética y/o ultrasonido para separación de nanopartículas.
Mezcla en fundido	Dispersión mecánica de polímero previamente fundido con utilización de extrusora o mezcladora discontinua.

El interés en el uso de refuerzos a nanoescala en matrices poliméricas es el potencial de sus propiedades únicas derivadas de las dimensiones

nanoscópicas y la relación de aspecto inherente del nanorefuerzo. Dentro de los nanocompósitos que ofrecen una gran cantidad de aplicaciones se encuentran aquellos en base al grafito y sus derivados. El grafito posee propiedades físicas y químicas muy particulares, lo que conlleva a la fabricación de materiales de alto desempeño mecánico y térmico, polímeros semiconductores y materiales ignífugos, todo esto gracias a la estabilidad térmica, retardo al fuego e incluso propiedades de barrera que adquieren los nanocompósitos preparados en base al grafito como refuerzo.

2.2. Elastómeros

Los polímeros como ya es sabido, se vienen utilizando desde hace bastantes años en el campo de la electrónica como materiales aislantes y como dieléctricos en la fabricación de circuitos integrados y además, debido a su conformación están capacitados para interactuar químicamente con cargas nanométricas las cuales proporcionan al material de propiedades mecánicas y conductividad eléctrica. Profundizando aún más, son preponderantes en propiedades específicas como viscoelasticidad, fractura o umbral de percolación, este último correspondiente al valor crítico en el que se produce una transición brusca en la conductividad con un ligero aumento del contenido de la carga conductora. Este valor adopta mucha importancia debido a que regula la cantidad de carga necesaria para ser adicionada en el polímero, lo que determinara la obtención de propiedades óptimas y mejoradas [33].

Los polímeros pueden ser clasificados como plásticos, fibras y elastómeros. Un ejemplo de cada clase se presenta en la Figura 2. Las propiedades mecánicas de cada polímero sirven como parámetro para su diferenciación.

- Plásticos rígidos y fibras resistentes: Caracterizados por poseer alto módulo, bajo porcentaje de elongación y resistencia a la deformación.
- Elastómeros: Son capaces de sufrir deformaciones y elongaciones reversibles bajo una pequeña fuerza aplicada.

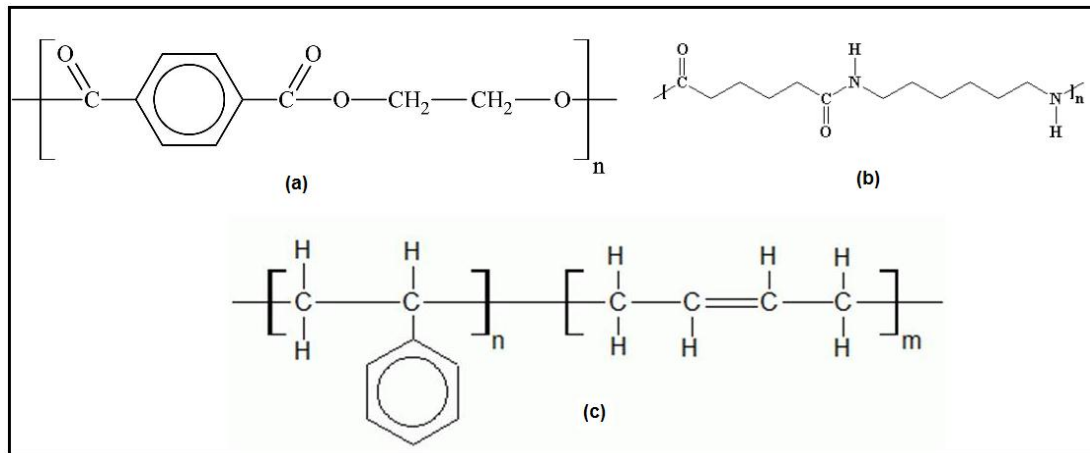


Figura 2. Estructuras de polietilentereftalato (PET) (a), Nylon (b) y caucho estireno-butadieno (SBR) (c). Polímeros sintéticos correspondiente a plástico rígido, fibra sintética y elastómero, respectivamente.

Los elastómeros son polímeros amorfos capaces de recuperar su forma original luego de ser deformados. Las moléculas que constituyen la cadena polimérica se definen como extensas uniones covalentes de átomos de carbono con un cierto grado de entrecruzamiento, lo que permite que exista una deformación considerable del polímero. Son capaces de formar redes altamente entrecruzadas cuando se vulcanizan. Materiales como metales y vidrio tienen un límite elástico rara vez superiores al 1%, lo que hace a los materiales elastoméricos muy particulares, sobre todo si son comparados con otro tipo de polímeros como son los polímeros termoplásticos [34].

Las principales propiedades de los elastómeros son:

- Poseen la habilidad de estirarse y contraerse rápidamente.
- Poseen un alto módulo y fuerza al ser estirados.
- El polímero posee una baja o despreciable cristalinidad.
- Algunos cauchos como el caucho natural tienen la capacidad de cristalizar bajo deformación, lo que mejora significativamente sus propiedades mecánicas.
- Su masa molar es suficientemente alto para la formación de redes y son fácilmente reticulados.

- Su temperatura de transición vítrea (T_g) es inferior a la temperatura ambiente. El valor de transición vítrea (T_g) determina el límite de temperatura inferior de su comportamiento como elastómero [35].

Debido a las propiedades únicas presentes en los materiales elastoméricos, principalmente su deformabilidad reversible, han adquirido una gran importancia en la industria del caucho, en especial en la producción de neumáticos. Sin embargo, algunas propiedades adversas presentes tales como su bajo módulo elástico, requieren la necesidad de complementar las propiedades del elastómero con las propiedades de materiales de refuerzos, con la finalidad de dar origen a compósitos con características mejoradas, capaces de optimizar su módulo, rigidez, resistencia mecánica, resistencia a la abrasión, tracción, fatiga y agrietamiento y ser más útiles a nivel industrial [36]. Dichos refuerzos son de morfologías muy variadas, teniendo nanopartículas esféricas como titanio o sílica, plaquetas como arcillas, fibras o carbono amorfo y grafito.

En esta tesis la matriz elastomérica empleada es caucho natural, por lo cual se describirán a continuación sus propiedades y características.

2.2.1. Caucho natural

Dentro de la gran variedad de materiales existentes, uno de los materiales más utilizados debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas y poseedor de una considerable región elástica corresponde a un biopolímero cuya obtención proviene del árbol *Hevea brasiliensis*, conocido como caucho natural (NR). El caucho natural está constituido principalmente por *cis*-1,4-poliisopreno. Dentro de sus singulares características presenta alta resistencia a la tracción, a la rotura y a la abrasión, buenas propiedades de histéresis, altos módulos y elasticidad. El comportamiento viscoelástico y el extenso rango de elasticidad se consigue mediante la reacción de vulcanización o entrecruzamiento de las cadenas macromoleculares del caucho, efectuada en presencia de azufre o peróxidos con la finalidad de

proporcionarle el carácter elastomérico, reacción que puede ser observada en la Figura 3.

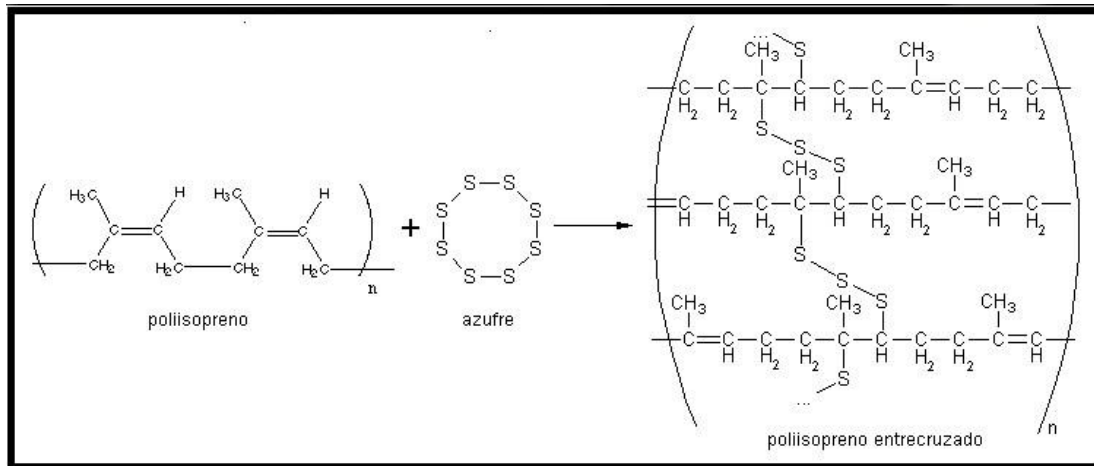


Figura 3. Reacción de vulcanización o entrecruzamiento de cis-1,4-poliisopreno en presencia de azufre.

El caucho natural corresponde a un politerpeno el cual es sintetizado *in vivo* por condensación sistemática del pirofosfato de isopentil. Este proceso de polimerización a través de la enzima transferasa es capaz de producir la molécula de cis-1,4-poliisopreno (Figura 4). El isómero cis del caucho natural posee un mayor grado de rotación y por ende una mayor facilidad de enrollarse en una conformación compacta, si es comparado con su isómero trans, también conocido como gutapercha. El rango de variación de la distribución del peso molecular para el caucho *Hevea brasiliensis* es muy amplio, con una amplitud de 10^5 a 10^7 aproximadamente. La polidispersidad (M_w/M_n), representada por la división del peso molecular promedio en masa con respecto al peso molecular promedio en número, facilitará la generación del producto final cuando su módulo posee un valor bajo, y por el contrario, mejorará la resistencia a la abrasión, desgarró y tracción con valores de fracción mucho más altos [37].

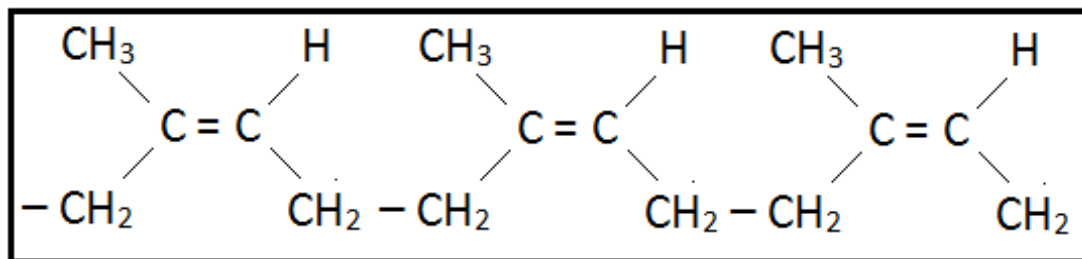


Figura 4. Estructura de cis-1,4-poliisopreno.

Las aplicaciones del caucho natural se extienden a la industria automotriz y de aviación, medicina, adhesivos, guantes quirúrgicos, materiales de sellado y equipamientos deportivos, todo esto gracias a sus amplia gama de propiedades. Sin embargo, para mejorar aún más sus propiedades, este material es reforzado con cargas de tamaño tanto micrométricos como nanométricos. El grafito como refuerzo es un buen candidato debido a sus excepcionales características como gran relación de aspecto, compresibilidad y maleabilidad, resistencia al ataque químico y ser capaz de permitir la fácil inserción de átomos y moléculas entre sus láminas, lo que otorga a los polímeros excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Todas estas modificaciones significativas en las propiedades de caucho han conducido a la formación de materiales multifuncionales [38, 39].

2.2.1.1. Látex de caucho natural

El látex de caucho natural corresponde a una dispersión coloidal conformada por caucho como fase dispersa y agua como medio de dispersión. Aparte de contener cis-1,4-poliisopreno como partícula sólida en una proporción del 94%, también contiene un 6% de proteínas, carbohidratos, ácidos grasos, fosfolípidos, esteroides, partículas minerales nanométricas e iones de calcio cuyas proporciones se resumen en la tabla 2. Ésta compleja composición imparte propiedades únicas al caucho natural, tales como alta elasticidad, flexibilidad a bajas temperaturas, resistencia a la abrasión y al impacto, y además de una fácil adhesión a muchos materiales.

Tabla 2. Composición de látex de caucho natural.

Constituyente	Porcentaje (%)
Caucho	30-40
Proteínas	1,0-1,5
Resinas	1,5-3,0
Minerales	0,7-0,9
Carbohidratos	0,8-1,0
Agua	55-60

El látex fresco se encuentra constituido principalmente por partículas esféricas de poliisopreno dispersos de manera estable en fase acuosa con diámetros que varían de 50 a 200 nm. La estabilidad de la suspensión coloidal viene dada por una capa de proteínas y fosfolípidos adsorbidos en la superficie de las partículas de caucho que se comportan como surfactantes constituidas por cadenas lineales con carácter anfipático, es decir, formadas por una parte hidrofílica capaz de retener las moléculas de agua y una parte hidrofóbica orientada hacia las moléculas de caucho (figura 5).

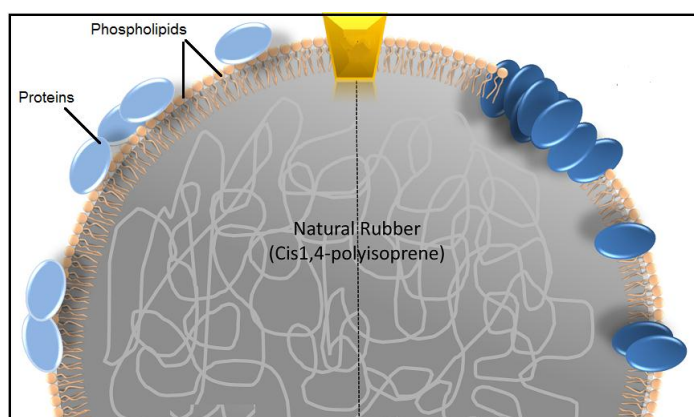


Figura 5. Modelo para superficie de una partícula de caucho natural en suspensión acuosa.

La presencia de las proteínas y fosfolípidos en la superficie de las partículas de caucho estabiliza su suspensión coloidal mediante dos mecanismos complementarios:

- Las proteínas y fosfolípidos adsorbidos en la superficie de partículas de caucho poseen un punto isoeléctrico relativamente bajo (aprox. pH 3,8), lo que les confiere una carga electrostática neta negativa, generando una repulsión entre las partículas manteniéndolas separadas.

- En el caso en que las partículas entren en contacto directo, el agua de solvatación inhibe la coalescencia de las partículas en una sola de mayor tamaño [40].

Existen otro tipo de compuestos que también juegan un papel clave en la estabilidad y el comportamiento coloidal del látex. Los nucleótidos contenidos en el látex son importantes como cofactores y son intermediarios en la biosíntesis de caucho. Tioles de bajo peso molecular tales como el glutatión, la cisteína y el ácido ascórbico determinan el potencial rédox del látex [39, 41].

2.3. Nanorefuerzos

Los nanocompósitos corresponden a materiales compuestos donde al menos una de los componentes posee tamaño nanométrico, es decir, entre 1 – 100 nm en una de sus tres dimensiones. La utilización de partículas de tamaño nanométrico, tales como grafeno, nanotubos de carbono, filosilicatos o negro de humo, dispersadas en una matriz polimérica para la formación de materiales compuestos o compósitos, conlleva múltiples beneficios tales como el fortalecimiento mejora sustancial de las propiedades del polímero, propiedades que se ven muy disminuidas si consideramos estos materiales por separado [42-44] (Figura 6).

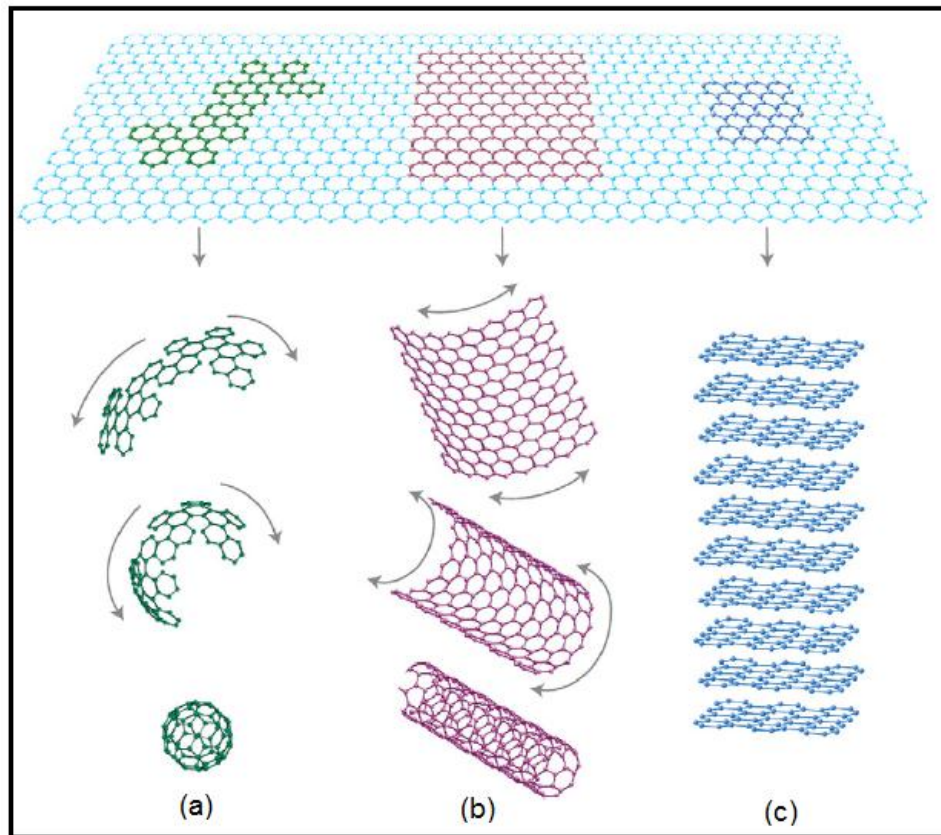


Figura 6. Estructura de diferentes tipos de nanorefuerzos. Fullerenos (a), Nanotubos de carbono (b) y láminas de grafeno (c).

Las partículas de tamaño nanométrico podemos clasificarlas en tres categorías según sus dimensiones: (Figura 7).

- **Nanopartículas:** Las tres dimensiones de las partículas se encuentran en el orden de nanómetros. Se clasifican en nanopartículas equiaxiales, nanogránulos o nanocristales. Los ejemplos más clásicos son nanopartículas de sílice, plata, oro y cobre, entre otros.
- **Nanotubos:** Desde las tres dimensiones están en la escala nanométrica, dando origen a una estructura alargada conocida como nanotubos o nanofibras/filamentos/nanovarillas. Ejemplos, nanotubos de carbono (CNT) y nanofibras de celulosa.

- **Nanoláminas:** Poseen una sola dimensión en escala nanométrica. Estas partículas se presentan en forma de láminas de 1 nanómetro de espesor y de cientos a miles de nanómetros de longitud. Ejemplos de ellos son los silicatos en capas e hidróxidos dobles laminares [28].

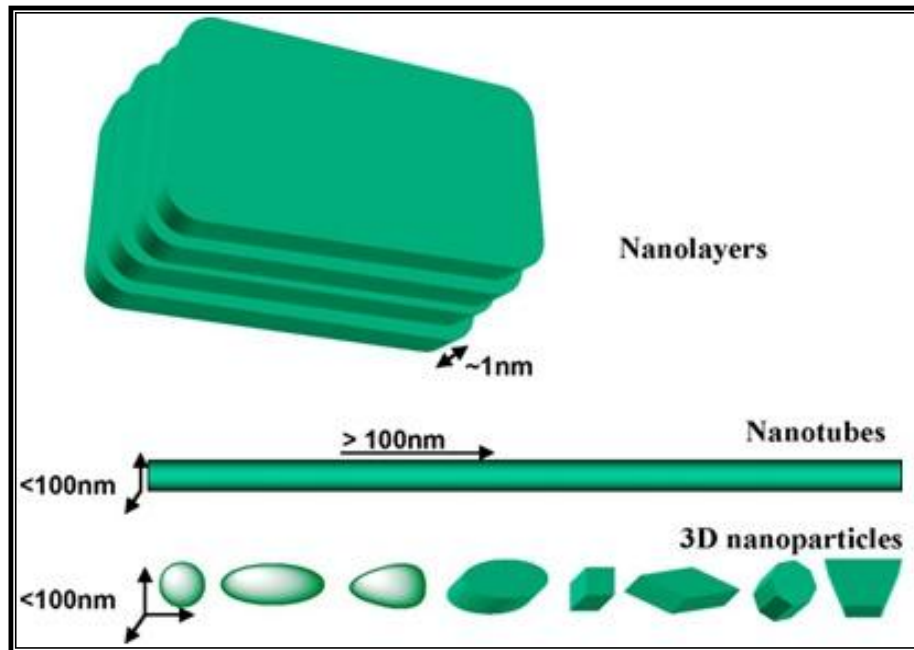


Figura 7. Tipos de materiales de refuerzo a nanoescala.

Para este estudio se ha utilizado el grafito como nanorefuerzo. Esta carga nanométrica ha sido sometida a distintos procesos de oxidación, reducción térmica y funcionalización, con la finalidad de optimizar su interacción con la matriz polimérica.

2.3.1. Grafito

Los avances en nanociencia y nanotecnología han sido motivados por los descubrimientos de una variedad de nanoestructuras del carbono. Dentro de dichas nanoestructuras, los fullerenos, nanotubos de carbono, el grafito y varias otras cargas nanométricas en base al átomo de carbono han otorgado un dinamismo a este campo y mantienen su posición como los más fuertes contendientes en el desarrollo de la tecnología a nanoescala [43].

El grafito corresponde a una forma alotrópica del carbono, el cual a temperatura ambiente es más estable incluso que el diamante. Es de color negro con brillo metálico, refractario y se exfolia con facilidad. En la dirección perpendicular a las láminas de grafeno que lo compone, este presenta una conductividad eléctrica baja y la cual aumenta con la temperatura, comportándose de esta forma como un semiconductor. A lo largo de las láminas, la conductividad es mayor y aumenta proporcionalmente con la temperatura, comportándose como un conductor semi-metálico, alcanzando los 10^4 S/m a temperatura ambiente.

En el grafito los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , esto significa que forma tres enlaces covalentes, enlaces encargados de unir los átomos presentes en una misma capa y los cuales son extremadamente fuertes, sin embargo las uniones entre las diferentes capas grafénicas se realizan por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales π , y son mucho más débiles. Según los estudios de su estructura, el grafito pertenece a la clase bipiramidal dihexagonal y se podría decir que corresponde a varias capas de grafeno montadas como se observa en la Figura 8. Esta estructura laminar hace que el grafito sea un material marcadamente anisótropo.

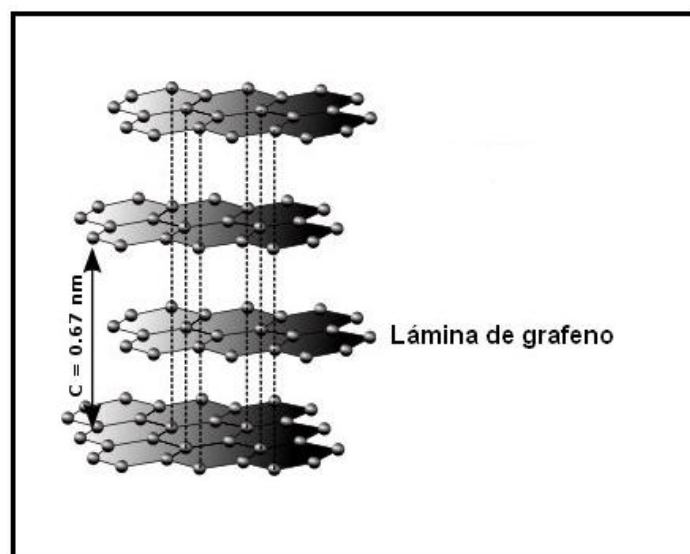


Figura 8. Estructura del grafito.

El grafito sirve como materia prima para la obtención de derivados como óxidos de grafito. La reducción térmica o química del óxido de grafito puede generar grafeno, material que posee alta conductividad eléctrica y térmica, descubierto por André Geim y Konstantine Novoselov en 2004 [45]. El grafeno puede ser sintetizado por deposición en fase vapor (CVD) o la exfoliación del grafito mediante el uso de ultrasonido. El uso de surfactantes permite estabilizar suspensiones acuosas a base de láminas de grafeno. Una correcta estabilización de estas en un solvente polar facilitaría su uso en suspensiones poliméricas, lo cual permitiría la obtención de nanocompuestos eléctricamente conductores y con una mayor resistencia mecánica [46].

El método usado en esta tesis para la preparación de nanocompuestos en base a caucho natural y grafito como nanorefuerzo ha sido mediante el uso de la tecnología látex. Esto con objeto de mejorar las propiedades mecánicas y por consiguiente, proporcionar tanto conductividad eléctrica y térmica a un material inherentemente aislante como es el caucho natural con valores de conductividad eléctrica entre 10^{-12} - 10^{-13} S/m. La dispersión de las nanopartículas se facilita gracias a la baja viscosidad del látex. Gracias a su tamaño nanométrico esta mejora de propiedades se alcanza con la incorporación de pequeñas cantidades (inferior al 3% en peso) a diferencias de las cargas micrométricas convencionales que requieren porcentajes muy superiores.

Para realizar la adición de grafito a la matriz polimérica se necesita proporcionar a la nanopartícula de los grupos funcionales necesarios para que la interacción con el látex de caucho natural sea lo más eficaz posible. Para ello es necesario realizar un proceso de oxidación del grafito, proceso que se lleva a cabo en base de tres métodos oxidativos reportados por Hummers, Brodie y Staudenmaier.

Con la finalidad de lograr la dispersión e interacción esperada del grafito oxidado (GO) con la matriz polimérica, es posible realizar dos tipos de modificación los cuales proporcionarían nuevas cualidades tanto a la carga

nanométrica como al compósito. El primer tratamiento corresponde a una forma de modificación no-covalente caracterizada por la exfoliación del grafito mediante su reducción térmica, proceso que es sin duda un aspecto sumamente importante en el diseño de materiales compuestos debido al aumento del espacio entre las láminas de grafeno, lo que conlleva a una mejora de la dispersión de la nanocarga y de las propiedades del compósito. Para este propósito, también es indispensable la utilización de un surfactante, que puede adsorber sobre la superficie del grafito y evitar el reapilamiento de las capas mediante la generación de cargas repulsivas. El proceso restante corresponde a una forma de modificación covalente consistente en la funcionalización del óxido de grafito mediante la utilización de ácido itacónico como molécula encargada de proveer al óxido de grafito los grupos funcionales del tipo éster y ácido carboxílico. Este método es el encargado de mejorar la interacción de la carga con el matriz polimérica y reducir la tendencia a la aglomeración de la nanocarga [47].

2.3.2. Óxido de grafito

El GO no es un compuesto de origen natural, y la historia sobre su investigación se remonta hace ya más de 150 años. Cuando se hizo el primer tratamiento químico de grafito con clorato de potasio (KClO_3) y ácido nítrico fumante (HNO_3), el químico británico Brodie lo llamó ácido gráfítico u óxido de grafito [48]. En los últimos años, se han realizado extensas investigaciones para dilucidar su composición química [49], lo que ha dado como resultado una hoja de carbono corrugado formado por un gran número de carbonos sp^3 y un pequeño número de carbonos sp^2 . Durante la oxidación la estructura gráfítica se mantiene aunque el carácter aromático se pierde parcialmente. Su estructura está conformada con más de la mitad de los átomos de carbono funcionalizados con grupos hidroxilo y epoxi, y con los bordes parcialmente ocupados por hidroxilos, ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, e incluso estructuras de lactonas, esquema que es posible apreciar en la figura 9.

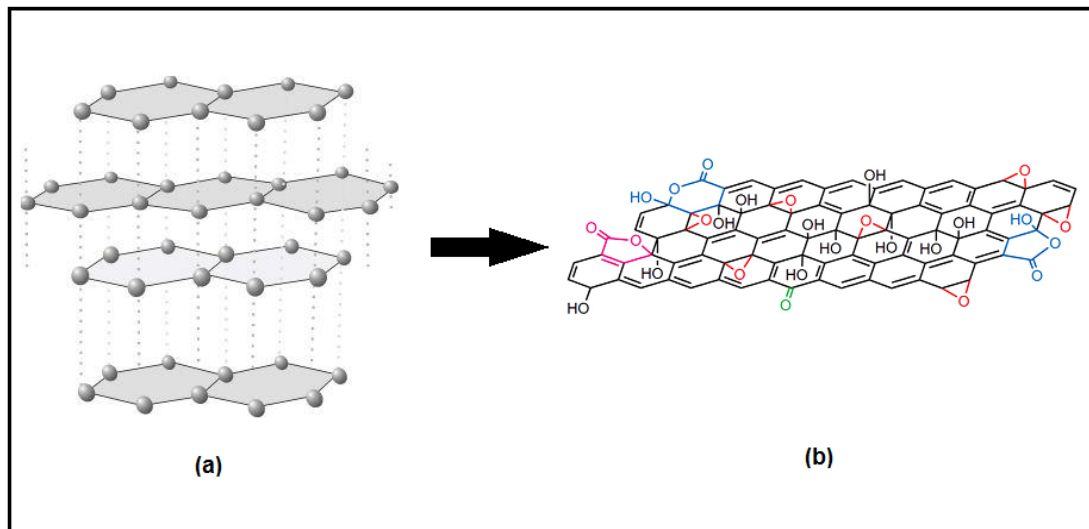


Figura 9. Estructuras del grafito en su forma prístina (a) y de óxido de grafito (GO) con presencia de diversos grupos funcionales (b).

2.3.2.1. Síntesis de GO

La síntesis de GO ha evolucionado y se ha modificado varias veces con diferentes productos químicos tales como permanganato de potasio, ácido sulfúrico concentrado [17], e incluso ácido fosfórico [18], donde los compuestos resultantes difieren ligeramente en su composición química según del protocolo utilizado.

2.3.2.1.1. Métodos de Brodie y Staudenmaier

Con el objetivo de innovar en nuevos materiales, Benjamín C. Brodie centró sus investigaciones en la química del grafito en el año 1859 trabajando con clorato de potasio adicionado a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante, obteniendo una sustancia de color amarillenta rica en carbonos, oxígenos e hidrógenos [48]. De acuerdo a sus análisis, si bien era posible determinar la oxidación de las láminas de grafeno, no se consiguieron todos los resultados deseados debido a la oxidación solo parcial de las capas. Sus observaciones y conclusiones fueron limitadas por las teorías y técnicas de caracterización disponibles en ese momento, dejando un gran espacio para mejorar su método.

Una de las primeras técnicas complementarias a la obra de Brodie fue llevada a cabo en 1898 por L.Staudenmaier [50] quién realizó cambios importantes como por ejemplo:

- La adición de ácido sulfúrico concentrado para mejorar la acidez de la mezcla.

- La adición de múltiples alícuotas de clorato de potasio a la mezcla durante el transcurso de la reacción.

Estos cambios dieron lugar a la producción de grafito altamente oxidado y de la misma composición que el producto final obtenido por Brodie, en un único recipiente de reacción, factor que simplificó enormemente el proceso de síntesis de GO. No obstante, el método de Staudenmaier se prolongaba por demasiado tiempo y era peligroso. La adición de clorato de potasio duraba normalmente más de una semana, y el dióxido de cloro generado necesitaba ser eliminado rápidamente por un gas inerte, mientras la posibilidad de explosión era un peligro constante.

Actualmente, ambos procesos han sido perfeccionados. El ácido nítrico utilizado, reacciona con superficies de compuestos grafiticos tales como grafito, nanotubos de carbono y fulerenos, generando grupos funcionales oxigenados tales como carboxilos, lactonas, y cetonas, así como también, libera gases tóxicos tales como dióxido de nitrógeno y tetróxido de di nitrógeno. Del mismo modo, el clorato de potasio proporciona su capacidad oxidativa mediante la generación in situ de oxígeno gaseoso, que es muy reactivo [51]. De esta forma ambos métodos utilizan reactivos químicos altamente oxidantes. Con el paso de los años estos procedimientos han ido mejorado ampliamente en lo que respecta a las condiciones de trabajo, la cantidad de reactivos utilizados, los tiempos de reacción y las técnicas de caracterización empleadas.

La purificación del óxido de grafito obtenido por los métodos de Brodie, Staudenmaier and Hummers se realiza con la utilización de una solución de hidróxido de sodio y posterior lavado con ácido clorhídrico y finalmente agua [55].

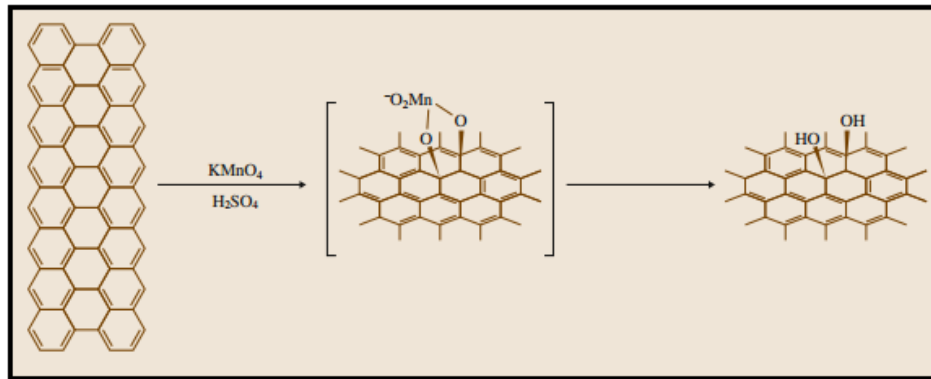


Figura 11. Esquema de reacción de oxidación de grafito por el método de Hummers.

2.3.2.2. Propiedades físicas del GO

Entre las propiedades físicas del óxido de grafito, las más importantes corresponden a la dispersabilidad, toxicidad, higroscopicidad y reactividad.

- Dispersabilidad

El medio de reacción más común para el GO es el agua, medio donde su grado de dispersabilidad es típicamente del orden de 1-4 mg/ml. Existen diferentes maneras de dispersar el GO en agua, incluyendo sonicación y agitación mecánica. La sonicación es utilizada para crear defectos, ampliar las distribuciones de tamaño y disminuir el tamaño de las láminas de GO de varios micrones a 100 nm. Por otra parte, GO también puede dispersarse en disolventes orgánicos tales como dimetilformamida (DMF), N-metilpirrolidona (NMP), tetrahidrofurano (THF), por lo tanto también se cree que es anfifílico con el núcleo más hidrófobo y bordes más hidrófilos actuando como un agente tensioactivo [56].

- **Toxicidad**

Tanto el GO y como el óxido de grafito reducido han sido reportados como agentes tóxicos para cierto tipo de bacterias (*Escherichia* y *Staphylococcus*) debido principalmente al daño que ejercen los bordes afilados del óxido de grafito al entrar en contacto con sus membrana celulares, siendo incluso el GO reducido mediante el uso de hidracina más tóxico que el GO prístino, pero menos tóxico que los nanotubos de carbono a altas concentraciones [57]. Otro de los efectos corresponde a la inhibición del crecimiento bacteriano, con dosis bajas de toxicidad, fenómeno observado en las células epiteliales alveolares en humanos. Se ha demostrado que el GO tiene una toxicidad dosis-dependiente observando efectos negativo en la flora bacteriana por encima de los 50µg / ml [58].

- **Higroscopicidad**

La presencia de grupos hidroxilos, epoxi y carboxilos en el GO le otorgan un carácter hidrofílico, y por ende, las moléculas de agua adsorbidas tienden para almacenarse en los huecos existentes entre las capas, incluso después de realizar procesos extensos de secado. Por lo tanto, el GO corresponde sin duda a una estructura muy higroscópica, con alto contenido de agua, dependiendo en gran medida de la humedad del ambiente [59]. Cuando una gran cantidad de agua interlaminar se encuentra presente en las láminas apiladas del GO, una red de puentes de hidrógeno se forma entre las moléculas de agua y los grupos oxigenados presentes en el GO, lo que por defecto influyen en forma significativa su estructura, propiedades mecánicas y electrónicas [59, 60].

- **Reactividad**

Independiente del medio de dispersión, una dispersión coloidal estable de GO es fácilmente reactiva con una gran variedad de productos químicos, la mayoría de los cuales corresponde a agentes reductores. El primer ejemplo sería la reducción con sulfuro de hidrógeno reportado por Hofmann en 1934

[61]. Existe bibliografía muy reducida respecto a la reducción de GO mediante la acción del hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4), probablemente debido a la fuerte reactividad que presenta este reactivo con el medio de dispersión correspondiente al agua en este caso. Si bien, el borohidruro de sodio (NaBH_4) reacciona muy lentamente con el agua, su cinética de reacción es lo suficientemente lenta como para permitir que el proceso de reducción con el GO ocurra. El reductor más popular hasta el momento corresponde a la hidrazina [62].

2.3.3. Tipos de Modificación de GO

Una vez obtenido el óxido de grafito (GO), con el objetivo de alcanzar una óptima interacción y dispersión del refuerzo sobre la matriz polimérica de látex de caucho natural, es necesario someter a nuestro producto a distintos tipos de modificaciones, las cuales proveerán de diversos grupos a la superficie de la nanopartícula y producirán cambios estructurales significativos en las láminas del refuerzo, generando nanocompuestos dotados de alta homogeneidad de sus cargas y de propiedades físicas y mecánicas mejoradas. Entre los distintos métodos de modificación existentes, tales como son la modificación covalente, funcionalización no covalente, estabilización en medio iónico o funcionalización química proveniente directamente del grafito, hemos seleccionado para nuestro estudio los métodos de modificación covalente y no-covalente.

2.3.3.1. Modificación covalente

Con el objetivo de lograr una adecuada dispersión e interacción del GO en matrices poliméricas tales como el látex de caucho natural, es necesario emplear un proceso de modificación covalente con el fin de generar una adecuada compatibilidad e interacción entre el polímero y la superficie del grafito mediante el aumento de la adhesión interfacial.

El proceso de modificación se realiza en base a la utilización de un ácido dicarboxílico obtenido mediante la fermentación de la melaza, subproducto

de la industria del azúcar, conocido como ácido itacónico (Figura 12). Debido a su doble funcionalidad, el ácido itacónico y sus derivados ofrecen interesantes posibilidades como potenciales agentes para la modificación de nanorefuerzos tales como el grafito, e incluso para la obtención de compatibilizantes [63].

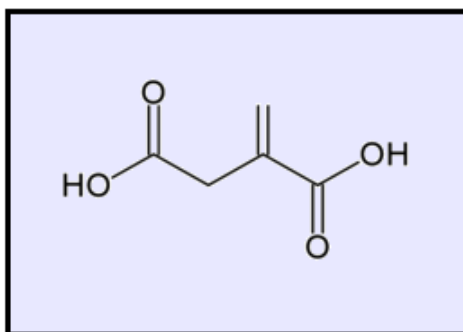


Figura 12. Estructura del ácido itacónico.

El ácido itacónico será utilizado para funcionalizar el GO, generando un óxido de grafito funcionalizado (GO-AI). Se espera que GO-AI exhiba menor tendencia de aglomeración y una mejor interacción con las partículas de caucho, facilitando su dispersión en la matriz polimérica.

2.3.3.2. Modificación no-covalente

El proceso de modificación no covalente corresponde al proceso de exfoliación del grafito mediante su reducción térmica. La exfoliación consiste en la separación de las láminas grafénicas individuales y se consigue mediante un choque térmico a alta temperatura (~1000°C) o con microondas, eliminando por volatilización repentina el intercalado o los componentes oxidados de GO, consiguiéndose una extensión unidireccional de las láminas iniciales. El resultado es el óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO), estructura capaz de dispersarse en la matriz polimérica debido a la separación de sus capas (Figura 13).

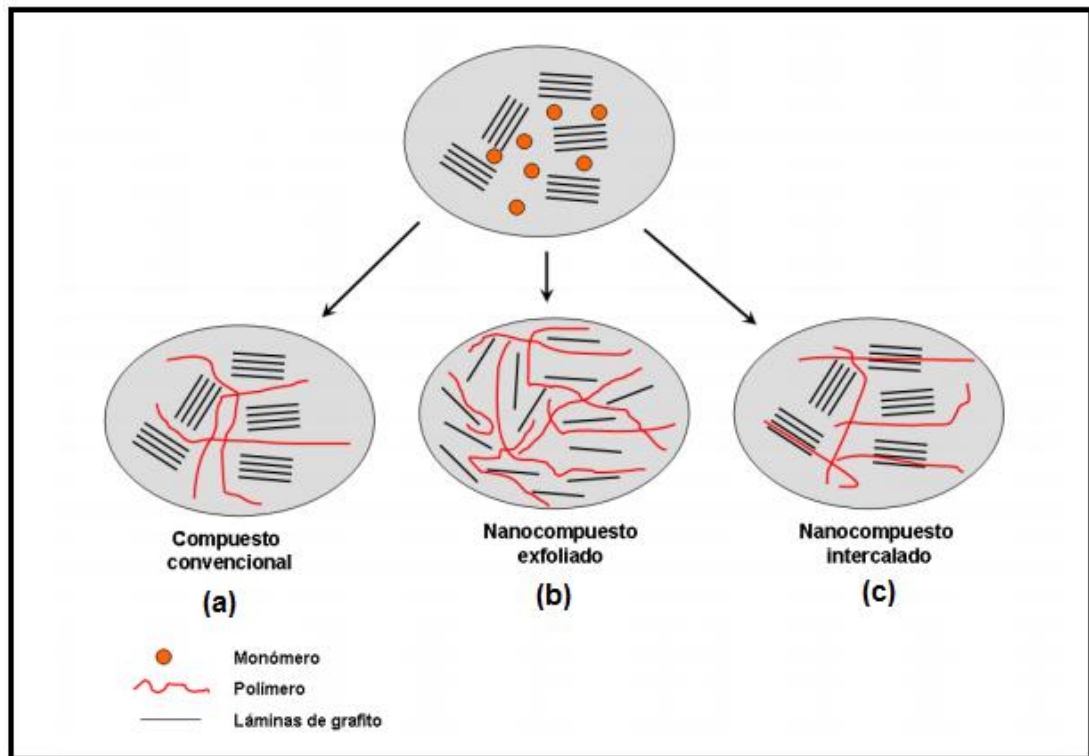


Figura 13. Morfología de nanocompuestos polímero-grafito para microcompósitos (a); nanocompuestos exfoliados (b) e intercalado (c).

El tratamiento térmico produce una extensión unidireccional de las láminas iniciales, en la dirección del eje perpendicular al plano de las hojas dando como resultando un material con una densidad muy baja. Las estructuras de las láminas de grafito inicial se mantienen en el TRGO, mientras que el coeficiente de extensión de volumen resultante suele alcanzar valores tan altos como 200-300. Por lo tanto, los nanocompuestos poliméricos a partir de grafito se pueden sintetizar usando diversos métodos de intercalación, como la polimerización in-situ [64], la intercalación a partir del polímero fundido [65] y la disolución directa o la intercalación adsorción-exfoliación.

Dependiendo del tiempo y de la temperatura máxima alcanzada, la exfoliación puede ser reversible o irreversible [66]. La exfoliación irreversible, conduce a extensiones volumétricas del orden de 300 veces. El resultado es una sustancia de baja densidad, que se denomina TRGO, cuya estructura detallada puede ser contemplada mediante la microscopía electrónica de barrido (Figura 14). La irradiación por microondas es otra forma de conseguir

TRGO, siendo el volumen de exfoliación proporcional al tiempo de tratamiento. Igualmente, se pueden obtener nanoláminas de grafito mediante el tratamiento con ultrasonido de GO.

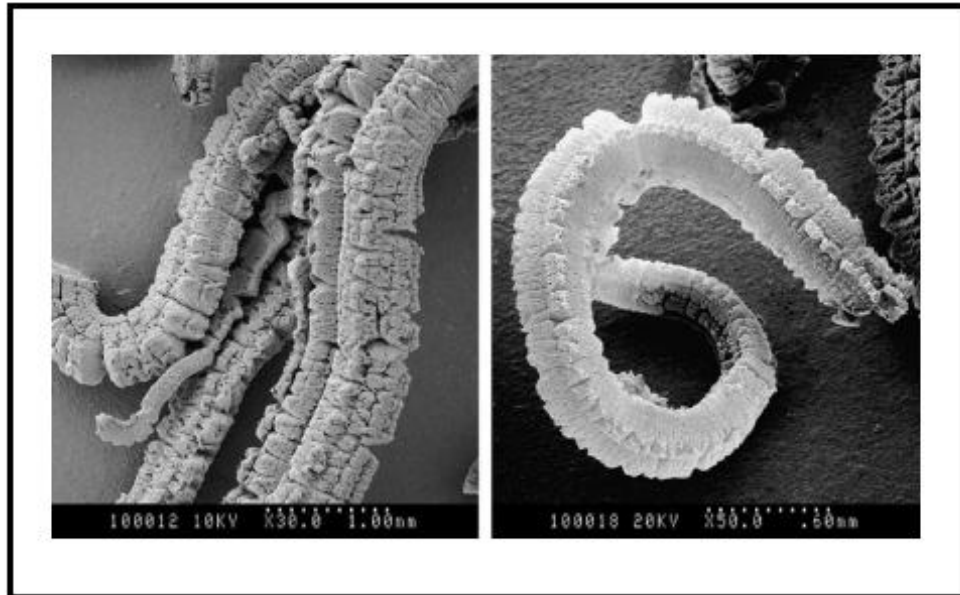


Figura 14. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de TRGO.

Una vez obtenido el TRGO, es necesaria la utilización de un surfactante capaz de fijarse en la superficie de las láminas de óxido de grafito generando una capa repulsiva que impide el reapilamiento de las láminas.

El surfactante escogido en este trabajo es el bromuro de dodecil trimetil amonio (DTAB) que corresponde a un surfactante catiónico. En los últimos años, el tratamiento superficial no-covalente por surfactantes o polímeros ha sido ampliamente usado en la preparación de dispersiones de grafito en soluciones acuosas u orgánicas. Los surfactantes tienen la propiedad de acumularse en la superficie o interface y reducir la tensión superficial. Se define como una molécula anfipática, es decir, que contiene ambos grupos uno polar y otro apolar; en la cual la región hidrófila de la molécula está en la cabeza polar; y la región hidrófoba está en la cola de la molécula.

El comportamiento de adsorción de surfactante puede ser explicado por la teoría de la formación de micelas. La figura 15 muestra la disposición

esquemática de las moléculas adsorbidas de un surfactante sobre la superficie de láminas gráficas, con incrementos en las concentraciones del surfactante. En el caso de una baja concentración de surfactante, la cantidad de surfactante no es suficiente para recubrir la superficie uniformemente. Esto complica la dispersión y permite que las aglomeraciones de las láminas persistan. Después de alcanzar una concentración crítica del surfactante, la superficie de las láminas gráficas es completamente cubierta con moléculas de surfactante, que a su vez impide las interacciones entre el grafito presente.

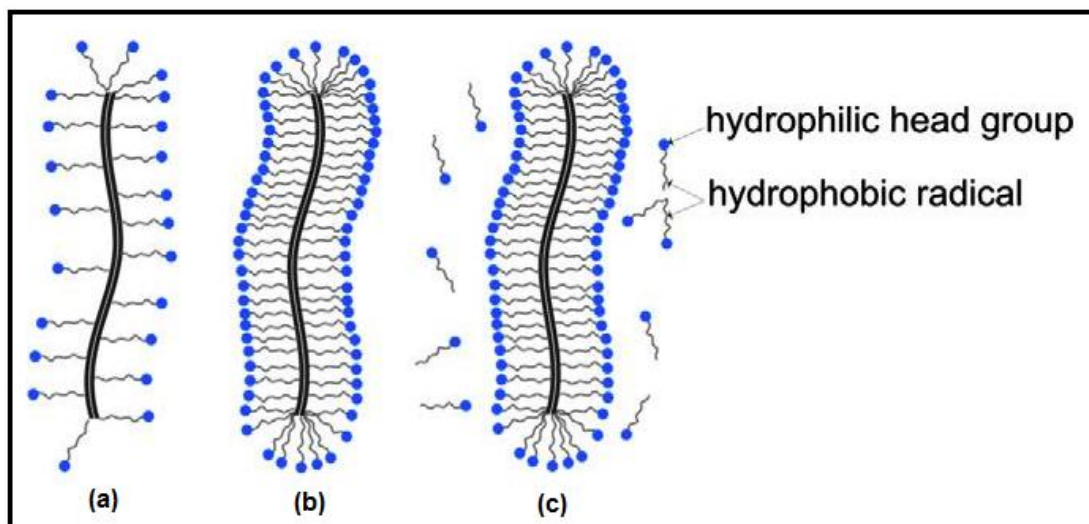


Figura 15. Representación esquemática de la disposición de las moléculas de surfactantes adsorbidas en la superficie de la lámina gráfica: baja concentración de surfactante (a); condición de equilibrio y formación de micelas (b); concentración de surfactante sobresaturado (c).

2.3.4. Aplicaciones de nanocompuestos en base a polímeros con TRGO o GO-AI

Las láminas de grafeno generadas por el proceso de reducción térmica presentan características químicas, electrónicas, ópticas y magnéticas muy interesantes factibles de utilizar en la fabricación de dispositivos en diversas aplicaciones [67].

Además de un costo mucho menor que el de los nanotubos de carbono, otra ventaja importante de los nanocompuestos a partir de TRGO y GO-Al es la capacidad de formar películas finas o recubrimientos, con interés en escudos de interferencia electromagnética y en aplicaciones de disipación de carga electrostática, siempre que la carga del nanocompuesto supere el umbral de percolación, de modo que las laminillas formen una red entrecruzada a las trayectorias de transporte electrónico. Debido a la alta conductividad térmica del grafeno (cuatro veces mayor que el cobre y cuatro veces menor en densidad), se pueden utilizar películas finas de nanocompuesto o recubrimientos como capa térmica en dispositivos microelectrónicos compactos.

Cuando se incorpora un alto porcentaje de TRGO (5-75 % en peso) a una matriz polimérica, el nanocompuesto resultante presenta una conductividad eléctrica excepcionalmente alta, de interés para aplicaciones en células de combustible [68]. Los nanocompuestos de grafeno (en forma de películas conductoras, recubrimientos, adhesivos estructurales, etc.) pueden ser una parte integral de las estrategias de protección anti-relámpago en aviación, torres de telecomunicación y paletas de turbinas eólicas. También pueden ser un componente para electrodos en las baterías de litio. Por ejemplo, el auto-ensamblado de nanoplatelets de GO y polielectrolitos pueden constituir el cátodo con una capacidad específica excepcionalmente alta [69].

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

- Preparar nanocompósitos en base a caucho natural y óxido de grafito, óxido de grafito funcionalizado con ácido itacónico u óxido de grafito reducido térmicamente como nanorefuerzos y caracterizar sus propiedades eléctricas y mecánicas.

3.2. Objetivos específicos

- Oxidar grafito mediante métodos reportados en la literatura por Hummers, Brodie y Staudenmaier.
- Someter al grafito oxidado (GO) a proceso de modificación covalente a través de su funcionalización con ácido itacónico (AI) y modificación no-covalente mediante reducción térmica y uso de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) como surfactante catiónico y evaluar la estabilidad de sus suspensiones acuosas.
- Comprobar la ocurrencia de oxidación mediante caracterización del óxido de grafito (GO) y óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR), espectroscopía RAMAN, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersada (EDS) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).
- Obtener nanocompósitos en base de látex de caucho natural prevulcanizado como matriz y suspensión acuosa de óxido de grafito (GO), óxido de grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI) u óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) como nanorefuerzos.
- Determinar propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompósitos obtenidos por modificación covalente y no-covalente mediante medidas de conductividad eléctrica y ensayos de tensión-deformación.

4. MATERIALES Y EQUIPOS

4.1. Materiales y reactivos

- Látex de caucho natural pre-vulcanizado ML-118, Química Miralles S.A., Chile (tabla 3).

Tabla 3. Especificaciones técnicas de látex de caucho natural prevulcanizado.

Contenido de sólidos (%)	61
NH ₃ (%)	0,3
pH	10

- Grafito en hojas, tamaño de partícula 100 mesh, marca Sigma-Aldrich, USA. (Figura 16 y Tabla 4).

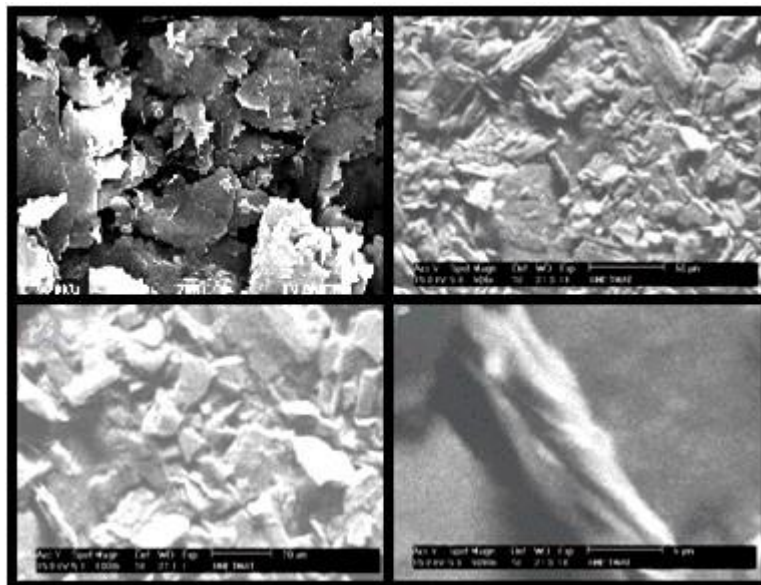


Figura 16. Imágenes SEM de grafito prístino a diferentes escalas.

Tabla 4. Propiedades de grafito 100 mesh, Sigma-Aldrich.

Propiedad	Valor
Pureza	≥99.99%
Tamaño de partícula	+100 mesh (≥75% min)
Forma	Hojas o Gránulos
Apariencia (color)	Gris oscuro
Peso molecular	12.01 g/mol
Punto de fusión	3652-3697 °C (lit.)

- ❖ Bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB), >97%, Merck.
- ❖ Ácido Itacónico (AI) (Ácido 3-carboxy-3-butenoico) p.a. Sigma-Aldrich, USA.
- ❖ Ácido p-toluensulfónico monohidratado (C₇H₈O₃S x H₂O), p.a. Merck.
- ❖ Ácido nítrico fumante (HNO₃), > 99,5%, Sigma- Aldrich, USA.
- ❖ Ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄), > 98 %, Sigma-Aldrich, USA.
- ❖ Ácido clorhídrico (HCl), >32%, Merck.
- ❖ Hidróxido de Sodio (NaOH), >98,4%, Baker Analyzed.
- ❖ Clorato de potasio (KClO₃), >99,0%, Sigma- Aldrich, USA.
- ❖ Nitrato de Sodio (NaNO₃), >99,0%, Merck.
- ❖ Permanganato de potasio (KMnO₄), >99,0 %, Fluka.
- ❖ Acetona p.a. Sigma-Aldrich, USA.
- ❖ Agua oxigenada (H₂O₂) grado técnico 30% v/v.
- ❖ Agua desionizada.

4.2. Equipos

- ❖ Baño ultrasonido marca Qsonica, modelo Q700.
- ❖ Equipos de calefacción y agitador mecánico Heidolph modelo RZR 2050 Electronic.
- ❖ Balanza analítica precisa modelo 125 A, Swiss Quality.
- ❖ Centrifuga de eppendorf modelo Z 206 A, Hermle.
- ❖ Estufa de vacío marca Heraus modelo VTR5036.
- ❖ Prensa hidráulica con platos calefaccionados modelo D50, industria HP, Argentina.
- ❖ Sistema de refrigeración marca Haake Fions, modelo EK 20.
- ❖ Horno tubular marca Carbolite®, TZF 12/65/550.
- ❖ Espectrómetro infrarrojo (FT-IR) marca Brucker modelo Vector 22.
- ❖ Equipo de espectroscopia Raman Renishaw Invia Raman Microscope.
- ❖ Difractómetro de rayos X (DRX) de polvo marca Bruker, modelo D8, con fuente $\text{CuK}\alpha$.
- ❖ Espectrómetro de fotoelectrones (XPS) modelo VG Escalab MkII, con fuente de rayos X $\text{MgK}\alpha$.
- ❖ Microscopio de barrido electrónico (SEM/EDS) marca Tescan modelo Vega 3, equipado con detector marca Bruker.
- ❖ Dinamómetro HP modelo D200/E, Argentina.
- ❖ Electrometer/High resistance meter, modelo 6517B, Keithley.
- ❖ Test fixture resistivity 8009.

5. PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se prepararon nanocompuestos poliméricos mediante la utilización de grafito como material de refuerzo y caucho natural (NR) como matriz. Su desarrollo se realizó en tres etapas. La primera etapa corresponde a la síntesis de óxido de grafito en base a tres métodos de oxidación (Hummers, Brodie y Staudenmaier) y proceso de purificación de los productos obtenidos. La segunda etapa corresponde a la modificación covalente del óxido de grafito mediante la utilización de ácido itacónico y de una modificación no-covalente por medio de una expansión térmica. La última etapa corresponde al estudio de la dispersión de óxido de grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI) en medio acuoso y la dispersión del óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) en solución de surfactante catiónico, ambos productos sometidos a proceso de sonicación para evitar la formación de aglomerados. Finalmente, se realizó la preparación de nanocompuestos empleando el método látex con ambos tipos de refuerzos determinando las concentraciones óptimas necesarias con las que se consiguen obtener nanocompuestos con mejores propiedades físicas y mecánicas.

5.1. Síntesis de óxido de grafito (GO) y proceso de purificación

Se prepararon óxidos de grafito por tres métodos diferentes: el método de Hummers (GO-H), el método de Brodie (GO-B) y método de Staudenmaier (GO-S), los cuales posteriormente fueron sometidos a un proceso de lavado y purificación. Las cantidades de reactivos utilizados fueron modificados proporcionalmente respecto de las cantidades usadas en los reportes originales.

5.1.1. Método de Hummers

Se agregaron 50 mL de ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_4 > 98 \%$, Sigma-Aldrich) a la mezcla de 1,042 g de grafito (graphite flakes, particle size 100 mesh, Aldrich) y 1,042 g de nitrato de sodio ($\text{NaNO}_3 > 99,0\%$, Merck). La mezcla se enfrió en un reactor hasta 0°C en presencia de agitación magnética. Una vez

alcanzada dicha temperatura, se agregaron lentamente 6.252 g de permanganato de potasio (KMnO_4 >99,0 %, Fluka) con el fin de mantener la temperatura de reacción bajo los 20°C. Luego, la solución se llevó a 37°C y se mantuvo con agitación constante por un período de 3 h. Posteriormente, se adicionó lentamente 82 mL de agua oxigenada (H_2O_2 grado técnico, 30% v/v) a la mezcla, observándose una reacción altamente exotérmica y se agitó magnéticamente durante 30 min para luego centrifugar y lavar múltiples veces con agua destilada hasta que el sobrenadante alcanzó pH neutro. Finalmente se secó el producto a 60°C durante 12 horas.

5.1.2. Método de Brodie

Se adicionó 5 g de grafito a 100 mL de ácido nítrico fumante (HNO_3 ≥99,5%, Sigma-Aldrich) en un reactor refrigerado a 0 °C. Enseguida, se adicionó lentamente 40 g de clorato de potasio (KClO_3 ≥99%, Sigma-Aldrich) y se mantuvo bajo agitación durante 21 h. Posteriormente, la suspensión se centrifugó múltiples veces, se lavó con agua destilada hasta que el sobrenadante presentó pH 7 y se secó a 60°C por un período de 12 h.

5.1.3. Método de Staudenmaier

Se mezclaron 16,2 ml de ácido nítrico fumante y 52,5 mL de ácido sulfúrico concentrado en un vaso precipitado con agitación constante. La mezcla se enfrió a 0°C mediante un reactor refrigerado por 30 min. Posteriormente, se agregó 3 g de grafito a la mezcla con agitación intensa con el fin de obtener una dispersión homogénea y evitar aglomeraciones. Luego, se agregó 33 g de clorato de potasio a la mezcla y la reacción se mantuvo con agitación intensa durante un período de 96 h a temperatura ambiente. Posterior a esto, la mezcla fue vertida en 1,8 litros de agua destilada donde luego se centrifugó, lavó con agua destilada hasta alcanzar pH 7 y secó a 60°C durante 12 h.

5.1.4. Purificación de la mezcla

Se pesaron 2 g de hidróxido de sodio (NaOH >98,4%, Baker Analyzed) y 0,25 g de óxido de grafito, previamente triturado en mortero de ágata. Se adicionó 0,5L de agua destilada a la mezcla la cual fue sonicada por 5 min. La suspensión obtenida se calentó a reflujó hasta alcanzar 95°C. Luego, se mantuvo a dicha temperatura por un período de 1 h con agitación magnética. Posteriormente, se centrifugó y lavó múltiples veces con ácido clorhídrico (HCl >32%, Merck) hasta que el sobrenadante alcanzó un pH 3 o 4. Finalmente, se secó en estufa a vacío a 60°C, durante 12 h.

5.2. Síntesis de óxido de grafito modificado por procedimientos covalente y no-covalente

Los óxidos de grafito obtenidos por los distintos métodos de oxidación y purificados mediante tratamientos con HCl y NaOH, fueron tratados bajo dos procesos de modificación, uno covalente y uno no-covalente, con la finalidad de mejorar la dispersión e interacción del refuerzo en la matriz de látex de caucho natural.

5.2.1. Óxido de grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI)

Los GO preparados (GO-H, GO-B y GO-S) se sometieron a un proceso de modificación covalente con el fin de proporcionar grupos funcionales que mejoren la estabilidad de sus suspensiones acuosas y su dispersión en la matriz polimérica, consiguiendo de esta forma tres tipos de GO-AIs denominados GO-AI-H, GO-AI-B y GO-AI-S, donde la última letra indica el método de oxidación empleado para obtener cada GO. Para ello el óxido de grafito se trituró en un mortero de ágata y se pesaron 0,3 g de este. Luego dicha cantidad se adicionó junto con 30ml de acetona p.a. (Sigma-Aldrich) a un balón de vidrio de 500 mL. La mezcla se sonicó usando un equipo de ultrasonido marca Qsonica, modelo Q700, por 15 min con intervalos de 15 s de sonicación y 5 de reposo, a una temperatura de 35°C. Luego se agregó al balón 4,5 g de ácido itacónico y una punta de espátula del catalizador ácido

P- toluensulfónico monohidratado ($C_7H_8O_3S \times H_2O$). Se adicionó 120 mL de acetona a la mezcla y se llevó a reflujo con agitación magnética durante 3 h. Posteriormente, la mezcla obtenida se centrifugó y lavó múltiples veces con acetona, con el fin de eliminar todo el residuo de ácido itacónico no reaccionado. Finalmente, se secó el producto en una estufa a vacío a $60^\circ C$, durante 12 h.

5.2.2. Óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO)

Los GO preparados (GO-H, GO-B y GO-S) se sometieron a un proceso de modificación no-covalente basado en una expansión térmica usando un horno tubular Carbolite® TZF 12/65/550. Los TRGOs obtenidos se denominaron TRGO-H, TRGO-B, TRGO-S. 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 $20^\circ C/min$ hasta alcanzar los $200^\circ C$. Entre $200^\circ C$ y $1000^\circ C$ se empleó una rampa de calentamiento de $10^\circ C/min$. Posteriormente, se mantuvo a esta temperatura 2 min y finalmente se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Finalmente, las muestras de GO-H, GO-B, GO-S, TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S fueron caracterizadas mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR), espectroscopía RAMAN, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersada (EDS) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) con la finalidad de determinar cuál de los tres métodos empleados es el que alcanza una mejor oxidación del grafito prístino.

5.3. Estudio de dispersión y preparación de nanocompósitos en base a refuerzos obtenidos por modificación covalente y no-covalente

Es necesario realizar el estudio del grado de dispersión que tendrán los distintos refuerzos obtenidos, de esta forma se podrá determinar el grado de dispersión que alcanzaran al ser mezclados con la matriz polimérica. Una

vez dispersados en los medios correspondientes, es posible fabricar los nanocompósitos en base a látex de caucho natural.

En primer lugar se realizó un ensayo de sedimentación donde se prepararon tres suspensiones de GOs, de GO-Als y de TRGOs en diferentes medios acuosos, en las que se pretende estudiar la estabilidad que presentan dichas suspensiones. Las suspensiones fueron elaboradas con un contenido de 4% p/p de cada muestra de grafito y fueron sometidas a ultrasonido en un sonicador Qsonica, modelo Q700 por 1 h con intervalos de 15 s de sonicación y 5 s de reposo, con la finalidad de evitar aglomeraciones. Para el caso de las muestras de GO-H, GO-B, GO-S, GO-Al-H, GO-Al-B y GO-Al-S, se utilizó como medio de suspensión agua desionizada y para el caso de TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S, se utilizaron soluciones acuosas de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) como surfactante catiónico a una concentración de 15,0 mM correspondiente a 1,5CMC. Se procedió a fotografiar las muestras 6 meses después de su preparación, manteniendo los viales a temperatura ambiente y en reposo [70].

Para la preparación de nanocompósitos, se dispersó GO-Al-H, GO-Al-B y GO-Al-S en agua desionizada mediante la técnica de ultrasonido por 1 h con intervalos de 15 s de sonicación y 5 de reposo. Una vez sometidas las distintas mezclas a ultrasonido, fueron dispersadas en el látex de NR prevulcanizado (49.26 Wt. % DRC, Química Miralles S.A.) mediante agitación mecánica para luego ser secadas a 70°C por 12h. La composición de los nanocompósitos se presenta en la Tabla 5.

En el caso de la fabricación de los nanocompósitos en base al refuerzo tratado con expansión térmica, se dispersó TRGO-B, TRGO-S o TRGO-H en solución al 15 mM de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) para lograr una concentración de 0.3% p/p de TRGO-B, TRGO-S o TRGO-H. La suspensión de TRGO fue sometida a ultrasonido durante 30 min en un sonicador y adicionadas a látex de NR prevulcanizado (49.26 Wt. % DRC, Química Miralles S.A.). Una vez dispersada las partículas en el látex de

caucho la mezcla se dejó secar a 70°C durante 12 h. La composición de los nanocompuestos se presenta en la Tabla 6.

Tanto para nanocompuestos obtenidos en base a diferentes GO-AI como TRGO se obtuvieron películas de nanocompuestos de 15 cm de diámetro y ~300 µm de espesor. Los compósitos obtenidos de NR, los GO-AIs y los TRGOs fueron formulados con contenidos de 1, 2, 3 y 4 %p/p de GO-AI-H, GO-AI-B o GO-AI-S y TRGO-H, TRGO-B o TRGO-S en relación al contenido seco de NR. Se determinaron la conductividad eléctrica de los nanocompuestos. Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos fueron evaluadas mediante ensayos de esfuerzo-deformación.

Tabla 5. Composición de los nanocompuestos preparados con látex de NR y GO-AIs a diferentes concentraciones.

Nanocompuesto (%p/p)	NR (g)	GO-IA-H (g)	GO-AI-B (g)	GO-AI-S (g)	Agua desionizada (mL)
NR/GO-AI-H 1 %p/p	7,0	0,034	-	-	11,50
NR/GO-AI-H 2 %p/p	7,0	0,069	-	-	22,99
NR/GO-AI-H 3 %p/p	7,0	0,103	-	-	34,48
NR/GO-AI-H 4 %p/p	7,0	0,138	-	-	45,98
NR/GO-AI-B 1 %p/p	7,0	-	0,034	-	11,50
NR/GO-AI-B 2 %p/p	7,0	-	0,069	-	22,99
NR/GO-AI-B 3 %p/p	7,0	-	0,103	-	34,48
NR/GO-AI-B 4 %p/p	7,0	-	0,138	-	45,98
NR/GO-AI-S 1 %p/p	7,0	-	-	0,034	11,50
NR/GO-AI-S 2 %p/p	7,0	-	-	0,069	22,99
NR/GO-AI-S 3 %p/p	7,0	-	-	0,103	34,48
NR/GO-AI-S 4 %p/p	7,0	-	-	0,138	45,98

Tabla 6. Composición de los nanocompuestos preparados con látex de NR y TRGOs a diferentes concentraciones.

Nanocompuesto (%p/p)	NR (g)	TRGO-H (g)	TRGO-B (g)	TRGO-S (g)	Solución DTAB (mL)
NR/TRGO-H 1 %p/p	5,16	0,025	-	-	8,473
NR/TRGO-H 2 %p/p	5,16	0,051	-	-	16,95
NR/TRGO-H 3 %p/p	5,16	0,076	-	-	25,42
NR/TRGO-H 4 %p/p	5,16	0,102	-	-	33,89
NR/TRGO-B 1 %p/p	5,16	-	0,025	-	8,473
NR/TRGO-B 2 %p/p	5,16	-	0,051	-	16,95
NR/TRGO-B 3 %p/p	5,16	-	0,076	-	25,42
NR/TRGO-B 4 %p/p	5,16	-	0,102	-	33,89
NR/TRGO-S 1 %p/p	5,16	-	-	0,025	8,473
NR/TRGO-S 2 %p/p	5,16	-	-	0,051	16,95
NR/TRGO-S 3 %p/p	5,16	-	-	0,076	25,42
NR/TRGO-S 4 %p/p	5,16	-	-	0,102	33,89

5.4. Métodos instrumentales

5.4.1. Espectroscopía FT-IR

Se extrajeron pequeñas cantidades de muestras de GO, GO-Al y TRGO, cantidades no mayores a 0,01 mg, las que fueron homogenizadas en un mortero de ágata junto con ~10 mg de bromuro de potasio (KBr) bajo la acción de una lámpara infrarroja con el fin de evitar la absorción de agua por parte de la muestra. Esta mezcla fue molida hasta la obtención de un polvo impalpable del cual se extrajo la cantidad suficiente para formar una pastilla compacta, la cual se introdujo en un espectrofotómetro infrarrojo marca Brucker modelo Vector 22, para determinar los grupos funcionales presentes después de los procesos de oxidación y modificación.

5.4.2. Espectroscopía Raman

Los GOs y TRGOs se caracterizaron por espectroscopía Raman en un equipo Renishaw Invia Raman Microscope con una longitud de onda del láser de 514.5 nm y una resolución de 0.02cm⁻¹.

5.4.3. Difracción de rayos X (DRX)

Para conocer la distancia interlamina de los GOs, GO-AIs y TRGOs, se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX), análisis que fue realizado a temperatura ambiente en un difractómetro de rayos X, marca Bruker, modelo D8, en modo de reflexión con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ ($1,54\text{\AA}$), un incremento de $0,02^\circ$ y velocidad de barrido de $0,5$ s.

Esta técnica consiste en la incidencia de rayos X de longitud de onda constante sobre una muestra. La onda es difractada por los planos cristalográficos d_{hkl} de la muestra en diversos ángulos cumpliendo la Ley de Bragg que relaciona el fenómeno de difracción de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Donde “ λ ” es la longitud de onda, “ d ” el espaciamiento entre las láminas, y θ el ángulo de difracción.

Para eliminar los efectos de geometría en la intensidad de las bandas de difracción, se utilizó una sección de dimensiones iguales a la placa de los nanocompuestos como cuerpos de pruebas para el análisis.

5.4.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La composición química de los GOs y TRGOs fue evaluada mediante el uso de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), la cual se realizó en un espectrómetro VG Escalab equipado con un analizador hemisférico de electrones y una fuente no-monocromática de rayos X, $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ eV).

Las señales O1s y C1s fueron estudiadas usando como referencia la energía de enlace (BE) de la señal del estado basal del C1 $284,9$ eV.

5.4.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersada (EDS)

El estudio de morfología de los distintos GOs y TRGOs se realizó en un microscopio de barrido electrónico Vega 3 Tescan, equipado con un detector de Bruker para el análisis de la energía dispersada (EDS).

5.4.6. Ensayo de esfuerzo-deformación

Para la determinación de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos preparados en base de NR y los distintos GO-Als y TRGOs, se realizó un ensayo de esfuerzo-deformación en un dinamómetro HP modelo D200/E de acuerdo a la norma ASTM D 412, con una velocidad de estiramiento de 500 mm/min a temperatura ambiente y humedad relativa de 40 % [71].

Para comenzar el ensayo se cortaron cinco probetas (Figura 17), mediante uso de un molde y una prensa hidráulica. De este ensayo se registraron los valores de módulo al 300% de deformación (E300), resistencia a la tracción y elongación a la rotura, para cada uno de los nanocompuestos preparados., parámetros que son descritos a continuación:

- **Resistencia a la tracción:** Corresponde a la tensión máxima de tracción que soporta el material durante el ensayo.
- **Módulo elástico (Módulo de Young):** Es la relación entre la tensión realizada y la deformación adquirida en el tramo lineal del diagrama tensión–deformación.
- **Elongación máxima:** Es el máximo incremento en longitud de un material antes de su ruptura producido por la mayor tensión de tracción aplicada.

Las dimensiones de las probetas analizadas fueron de 0.3 mm de espesor, 3.5 mm de ancho y con una separación entre mordazas de 30 mm. La elongación del material fue registrada mediante la detección óptica de dos

marcas en las probetas de separación de 20 mm empleando un extensómetro.

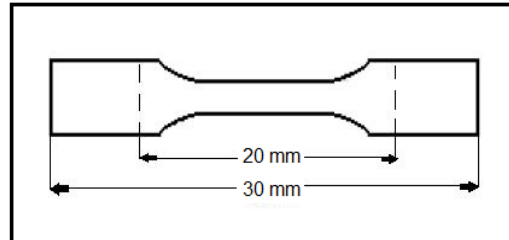


Figura 17. Dimensiones de la probeta para ensayo de esfuerzo-deformación.

5.4.7. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos preparados a partir de GO-AIs y TRGOs se midió a partir de la determinación de la resistividad eléctrica en un equipo High/resistivity meter 6517B, empleando una caja de Test fixture resistivity 8009 y usando un flujo de tensión eléctrica entre 0 y 100V. La unidad suministra una corriente constante y se puede visualizar el voltaje con el cual se desea trabajar y la resistividad de volumen, dependiendo de la función elegida.

En la presente tesis se utilizó la función de resistividad de volumen. Con este valor se puede conocer la resistencia que ofrece el material al paso de una corriente eléctrica y calcular posteriormente la conductividad eléctrica de las películas de nanocompuestos preparados en base a GO-AI-H, GO-AI-B, GO-AI-S, TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S.

La resistividad de volumen (ρ) ($\Omega \cdot \text{cm}$) está relacionada con el espesor del material (δ) (cm) y la resistencia eléctrica (Ω/sq) mediante la ecuación: $\rho = 4,5324 * \delta * R$

La conductividad eléctrica (σ) corresponde a la relación inversa de la resistividad eléctrica, sus unidades son Siemens (S) por metro (m) en el SI.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se prepararon suspensiones de GO-Als dispersadas en agua desionizada y de TRGOs dispersadas en solución de un surfactante de carácter catiónico (DTAB) para efectos de comparación. Posteriormente, se sometieron a ultrasonificación para evitar aglomeraciones del GO modificado, para finalmente dispersarlos en el látex de NR. Las concentraciones del nanorefuerzo en la matriz polimérica fueron al 1, 2, 3 y 4 % p/p.

A continuación, se discutirán las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompuestos preparados, mediante los análisis de ensayo de esfuerzo-deformación y conductividad eléctrica, respectivamente. Además del análisis preliminar de sedimentación y dispersión de las suspensiones de GO y GOs modificados, mediante el uso de agua desionizada para GO-Als y de surfactante catiónico para TRGOs.

Se pretende determinar el método de oxidación más eficiente, el cual sea capaz de otorgar una adecuada dispersión del refuerzo en la matriz polimérica. Para ello se realizaron caracterizaciones en base a espectroscopía infrarroja (FT-IR), espectroscopía Raman, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersada (EDS).

6.1. Caracterización de GOs, GO-Als y TRGOs

6.1.1. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

El análisis del espectro FT-IR para derivados del grafito es una herramienta importante al momento de detectar la presencia de grupos funcionales tales como hidroxilos, carboxilos, carbonilos provenientes de grupos éster o anhídridos, entre otros. La figura 18 muestra el espectro correspondiente al grafito sin modificar. Las asignaciones de las bandas de absorción de grafito se presentan en la Tabla 7.

Las bandas de absorción en 1576 y 1610 cm^{-1} corresponden a vibraciones de enlace C=C de las láminas de grafeno que constituyen el grafito [72]. Además, se observa una banda de absorción de intensidad media, atribuible al estiramiento de enlace C-H a 2390 cm^{-1} que probablemente correspondería a defectos presentes en la superficie de las capas grafénicas. La banda de absorción correspondiente al estiramiento de enlace O-H, presente a 3450 cm^{-1} , se atribuye a moléculas de agua adsorbidas por el grafito o bien a trazas de agua presente en el KBr utilizado para la preparación de las muestras.

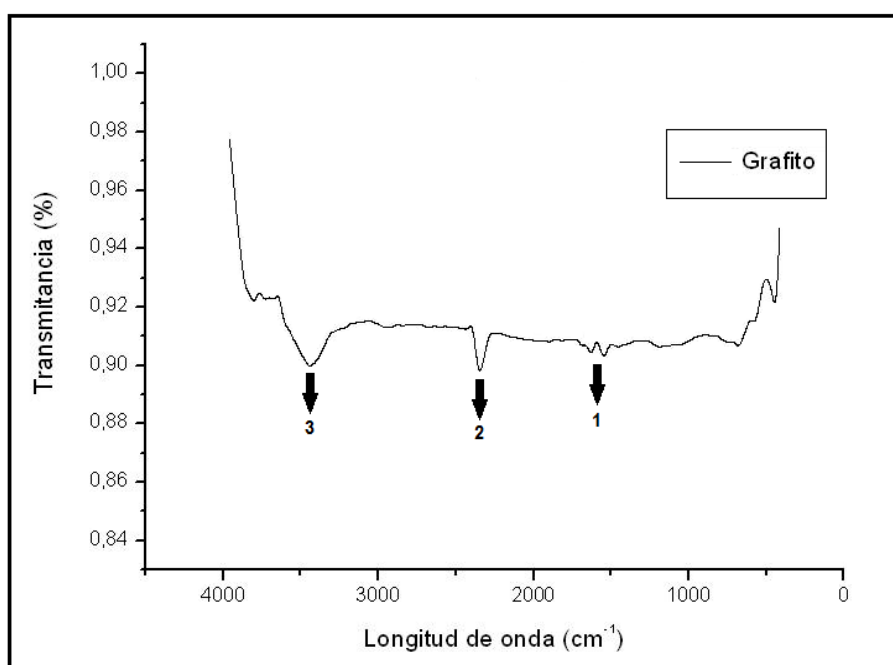


Figura 18. Espectro FT-IR de grafito.

Tabla 7. Asignación de bandas de absorción de grafito en FT-IR.

Grafito				
Banda de absorción	Grupo funcional	Modo de vibración	Número de onda (cm^{-1})	Intensidad
1	C = C (Aromático)	Estiramiento	1576	Débil
		Estiramiento	1610	Débil
2	C - H (Aromático)	Estiramiento	2390	Media
3	O - H libre (Alcohol)	Estiramiento	3450	Media

La figura 19 exhibe los espectros de FT-IR para grafito oxidado por el método de Hummers (GO-H), grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-Al-H) y grafito oxidado reducido térmicamente (TRGO-H).

La Tabla 8 muestra una banda de absorción en 1724 cm^{-1} para GO-H atribuible al estiramiento de enlace C=O tipo éster. La baja energía a la que aparece esta banda es atribuida a la gran cantidad de enlaces π conjugados. La banda de absorción observada en 3377 cm^{-1} , corresponde a grupos hidroxilos característicos de alcoholes, así como la banda de absorción presente en 1226 cm^{-1} corresponde al estiramiento de enlace C-O propias de grupos funcionales epóxidos, bandas que demuestran que se ha llevado a cabo el proceso oxidativo.

En el caso de GO-Al-H, además de las bandas de absorción características a grupos funcionales provenientes del proceso de oxidación, se tiene la aparición de nuevas bandas de absorción en 2361 cm^{-1} , atribuible al estiramiento de enlace O-H de ácidos carboxílicos y la banda de absorción en 2924 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C-H, fenómeno que confirma la presencia del Al en la estructura de GO. Las bandas de absorción presentes en el espectro de TRGO-H también son características de grupos funcionales producto de un proceso oxidativo, concluyendo con esto que la expansión térmica del GO no elimina todos los grupos funcionales presentes en las láminas gráficas de este último.

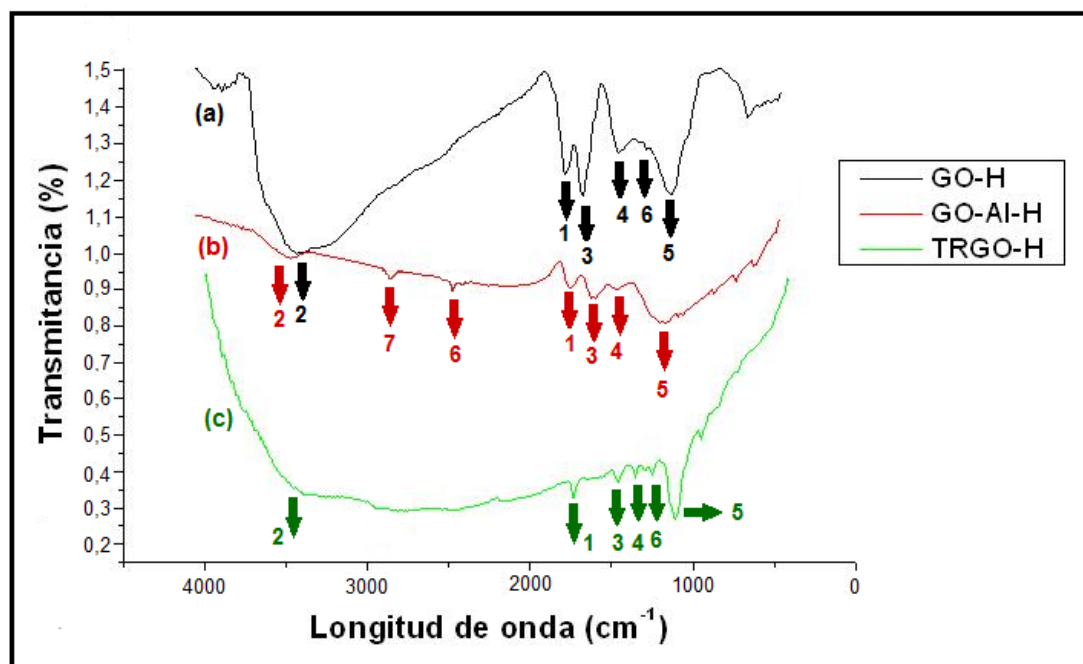


Figura 19. Espectros FT-IR de grafito oxidado por el método de Hummers (GO-H) (a), grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI-H) (b) y grafito oxidado y reducido térmicamente (TRGO-H) (c).

Tabla 8. Bandas de absorción en FT-IR de grupos funcionales presentes en GO-H, GO-AI-H y TRGO-H.

GO-H				
Banda de absorción	Grupo funcional	Modo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad
1	C = O (Éster)	Estiramiento	1724	Media
2	O – H (Alcohol)	Estiramiento	3377	Fuerte
3	C = C (Aromático)	Estiramiento	1622	Media-fuerte
4	C – O (Éster)	Estiramiento	1400	Media
5	O – H (Alcohol)	Deformación	1077	Fuerte
6	C – O (Epóxido)	Estiramiento	1226	Media
GO-AI-H				
Banda de absorción	Grupo funcional	Modo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad
1	C = O (Éster)	Estiramiento	1720	Media
2	O – H (Alcohol)	Estiramiento	3414	Débil
3	C = C (Aromático)	Estiramiento	1551	Media
4	C – O (Éster)	Estiramiento	1421	Media
5	C – O (Epóxido)	Estiramiento	1146	Fuerte
6	O – H (Ac.carbox)	Estiramiento	2361	Media
7	C – H (Alcano)	Estiramiento	2924	Media-débil
TRGO-H				
Banda de	Grupo	Modo de	Número de	Intensidad

absorción	funcional	vibración	onda (cm ⁻¹)	
1	C = O (Éster)	Estiramiento	1718	Media-fuerte
2	O – H (Alcohol)	Estiramiento	3381	Media
3	C = C (Aromático)	Estiramiento	1493	Media
4	C – O (Éster)	Estiramiento	1391	Débil
5	O – H (Alcohol)	Deformación	1023	Media
6	C – O (Epóxido)	Estiramiento	1218	Débil

Las bandas de absorción en el espectro FT-IR correspondientes al grafito sometido al método oxidación de Brodie (GO-B) y posteriormente sometido tanto a funcionalización con ácido itacónico (GO-AI-B) como a reducción térmica (TRGO-B) se presentan en la Figura 20 y Tabla 9.

Las bandas de absorción observadas en los espectros de GO-B y TRGO-B, corresponden a las bandas esperadas después de someter al grafito al método oxidativo de Brodie. En el caso de GO-AI-B, además de la aparición de estas últimas bandas de absorción, se observa la presencia de bandas correspondientes a la vibración de los grupos C=O, C-O y C-H, fenómeno que permite concluir que la reacción de funcionalización con ácido itacónico ha tenido lugar.

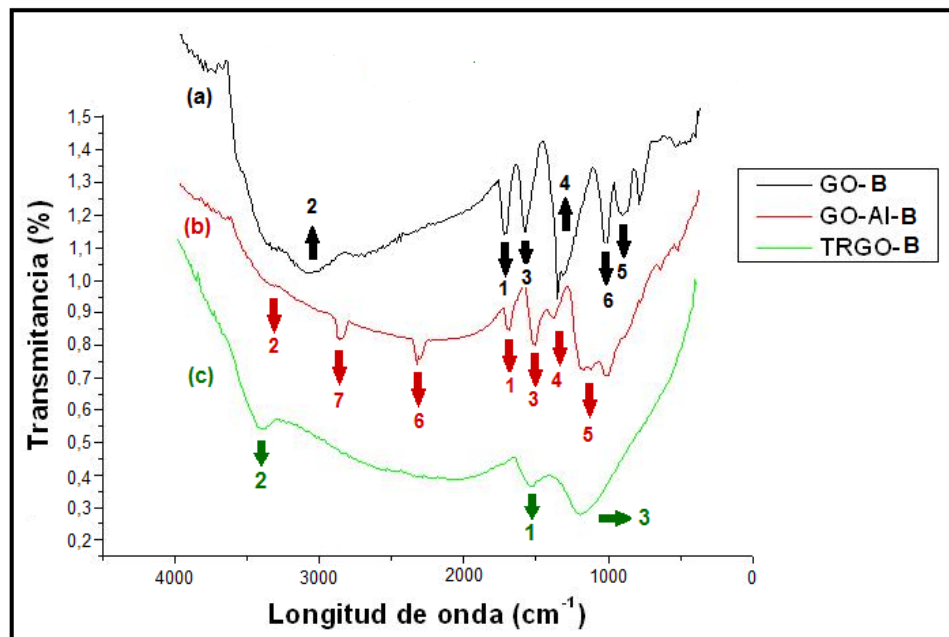


Figura 20. Espectros FT-IR de grafito oxidado por el método de Brodie (GO-B) (a), grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI-B) (b) y grafito oxidado y reducido térmicamente (TRGO-B) (c).

Tabla 9. Bandas de absorción en FT-IR de grupos funcionales de GO-B, GO-AI-B y TRGO-B.

GO-B				
Banda de absorción	Grupo funcional	Modo de vibración	Número de onda (cm⁻¹)	Intensidad
1	C = O (Ester)	Estiramiento	1735	Media-fuerte
2	O – H (Alcohol)	Estiramiento	3094	Fuerte
3	C = C (Aromático)	Estiramiento	1612	Media-fuerte
4	C – O (Ester)	Estiramiento	1383	Fuerte
5	C – O (Epóxido)	Estiramiento	1051	Media-fuerte
6	O – H (Alcohol)	Deformación	930	Media-fuerte
GO-AI-B				
Banda de absorción	Grupo funcional	Modo de vibración	Número de onda (cm⁻¹)	Intensidad
1	C = O (Ester)	Estiramiento	1728	Media
2	O – H (Alcohol)	Estiramiento	3375	Media-débil
3	C = C (Aromático)	Estiramiento	1550	Fuerte
4	C – O (Ester)	Estiramiento	1425	Media
5	C – O (Epóxido)	Estiramiento	1210	Fuerte
6	O – H (Ac.carbox)	Estiramiento	2359	Fuerte
7	C – H (Alcano)	Estiramiento	2901	Media
TRGO-B				
Banda de absorción	Grupo funcional	Modo de vibración	Número de onda (cm⁻¹)	Intensidad
1	C = C (Aromático)	Estiramiento	1617	Media
2	O – H (Alcohol)	Estiramiento	3421	Débil
3	C – O (Epóxido)	Estiramiento	1333	Media

Como se observa en la Figura 21 y Tabla 10, los espectros correspondientes al óxido de grafito obtenido por el método de Staudenmaier (GO-S) y posteriormente sometido tanto a funcionalización con ácido itacónico (GO-AI-S) como a reducción térmica (TRGO-S) son aquellos que poseen el menor número de bandas de absorción características de grupos funcionales presentes después del proceso de oxidación y funcionalización si son comparados con los dos métodos de oxidación anteriormente descritos. Esto se atribuye a que el método de Staudenmaier produce una oxidación incompleta de las capas grafénicas.

En términos generales, los tres métodos oxidativos utilizados en este trabajo, otorgan al grafito los grupos funcionales necesarios para su adecuada dispersión en la matriz polimérica.

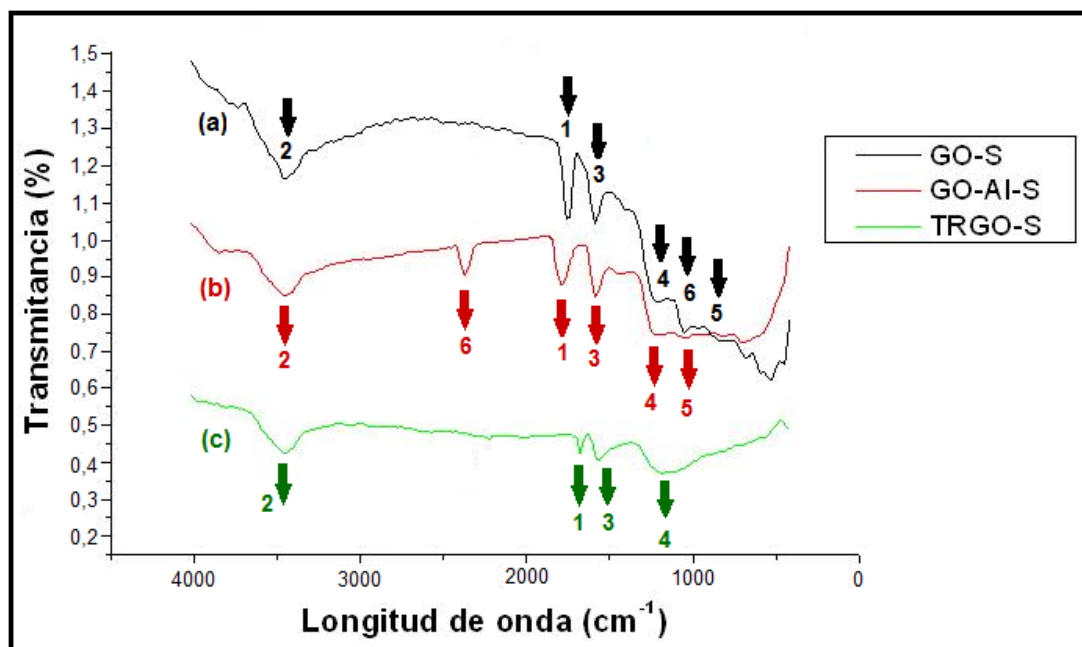


Figura 21. Espectros FT-IR de grafito oxidado por el método de Staudenmaier (GO-S) (a), grafito funcionalizado con ácido itacónico (GO-AI-S) (b) y grafito oxidado y reducido térmicamente (TRGO-S) (c).

Tabla 10. Bandas de absorción en FT-IR de grupos funcionales de GO-S, GO-AI-S y TRGO-S.

GO-S				
Banda de absorción	Grupo funcional	Modo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad
1	C = O (Ester)	Estiramiento	1728	Media-débil
2	O – H (Alcohol)	Estiramiento	3440	Media
3	C = C (Aromático)	Estiramiento	1570	Débil
4	C – O (Ester)	Estiramiento	1218	Media
5	C – O (Epóxido)	Estiramiento	951	Media-fuerte
6	O – H (Alcohol)	Deformación	1045	Fuerte
GO-AI-S				
Banda de absorción	Grupo funcional	Modo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad
1	C = O (Ac.carbox)	Estiramiento	1705	Débil
2	O – H (Alcohol)	Estiramiento	3437	Media
3	C = C (Aromático)	Estiramiento	1564	Media
4	C – O (Ester)	Estiramiento	1398	Débil
5	C – O (Epóxido)	Estiramiento	1215	Media
6	O – H (Ac.carbox)	Estiramiento	2342	Media

TRGO-S				
Banda de absorción	Grupo funcional	Modo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidad
1	C = O (Ac.carbox)	Estiramiento	1698	Débil
2	O – H (Alcohol)	Estiramiento	3442	Débil
3	C = C (Aromático)	Estiramiento	1591	Media-débil
4	C – O (Epóxido)	Estiramiento	1197	Débil

6.1.2. Ensayos de sedimentación

Para obtener nanocompuestos poliméricos reforzados con grafito con propiedades superiores a las de la matriz, es necesario estudiar la estabilidad tanto del grafito oxidado como la del modificado por método covalente y no-covalente en agua desionizada y suspensión acuosa con surfactante catiónico DTAB, respectivamente. Las suspensiones se prepararon de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 5.3 y se mantuvieron inmóviles por un tiempo promedio de seis meses a partir de su fecha de elaboración.

Como se observa en la Figura 22, las suspensiones preparadas en base de grafito modificado covalentemente (GO-AIs), bajo los tres métodos de oxidación y utilizando agua desionizada como medio de dispersión, se apreció la existencia de estabilidad de las soluciones en el tiempo establecido para el estudio. Este comportamiento permitió deducir que el procedimiento efectuado de oxidación y modificación covalente sobre el grafito modificó su superficie, proporcionando los grupos polares esperados y por lo tanto, mejorando sus características superficiales y dispersión.

La estabilidad en el tiempo también se atribuye a la incorporación de los grupos polares del AI entre las capas de grafeno provocando la disminución de las interacciones Van del Waals y un aumento de la distancia interlaminar del GO mejorando la estabilización de cada una de las capas por separado con el solvente polar. La muestra de GO-AI-S exhibe la solución con menor grado de estabilización traducido en la formación de puntos de aglomerados determinando la presencia leve de precipitado en el fondo del vial. Esto se debe a que el método oxidativo de Staudenmaier corresponde a una

oxidación incompleta del grafito, por ende se obtiene una menor proporción de grupos polares presentes en la superficie de GO, un menor grado de exfoliación de las láminas y una menor dispersión con el medio de suspensión.

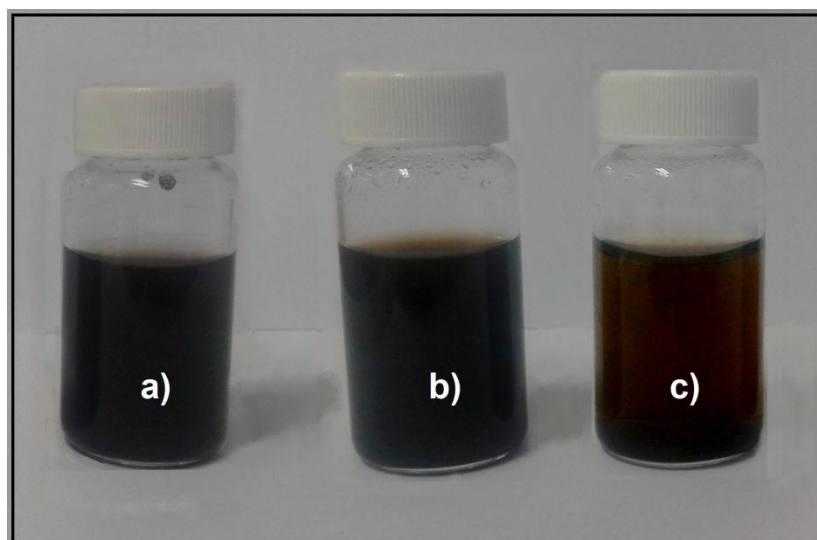


Figura 22. Estabilidad de suspensiones de GO-Al en agua desionizada transcurrido 6 meses desde su preparación. a) GO-Al-H, b) GO-Al-B y c) GO-Al-S.

En el caso de las suspensiones preparadas en base a GOs, mantienen una estabilidad en el transcurso del tiempo pero con presencia más abundante de sedimentos (Figura 23), acentuado en mayor proporción en el vial de GO-S. Los GOs logran dispersarse en el solvente polar gracias a la modificación de la superficie del grafito con presencia de grupos polares proporcionados en el momento de la oxidación, los cuales generan una mayor separación de las capas grafénicas y a su vez, estabilizan la molécula en el agua desionizada. La presencia de precipitado se debe a la presencia de una distancia interlamina de menor longitud y de un número menor de grupos polares si se es comparado con la modificación covalente con Al. La mayor proporción de sedimentos en el vial de GO-S es producto de la oxidación incompleta que otorga el método oxidativo de Staudenmaier.

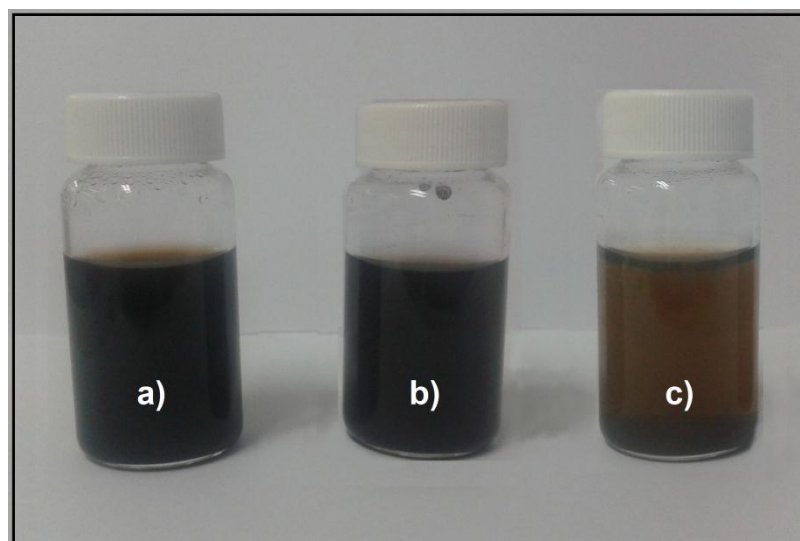


Figura 23. Estabilidad de suspensiones de GOs en agua desionizada transcurrido 6 meses desde su preparación. a) GO-H, b) GO-B y c) GO-S.

Como se observa en la Figura 24, las suspensiones correspondientes a TRGOs son las más estables en el tiempo. Esto se debe a la exfoliación completa que sufren las capas grafénicas. Al estar aisladas unas de otras son capaces de estabilizarse de forma independiente en la suspensión acuosa con DTAB. La presencia de surfactantes modifica la superficie de las capas de grafeno debido a las características estructurales que presentan los surfactantes no poliméricos como moléculas anfipáticas. El segmento hidrófobo del surfactante catiónico se adsorbe sobre los segmentos hidrófobos del grafeno, mientras que su cabeza polar se extiende hacia el solvente proporcionando carga positiva a las láminas grafénicas, las cuales se estabilizan por repulsión electrostática impidiendo que las capas de grafeno se aglomeren. A mayor concentración de este surfactante, mayor es la estabilidad, debido a que se alcanza la CMC y las láminas exfoliadas quedan encapsuladas dentro las micelas formadas.

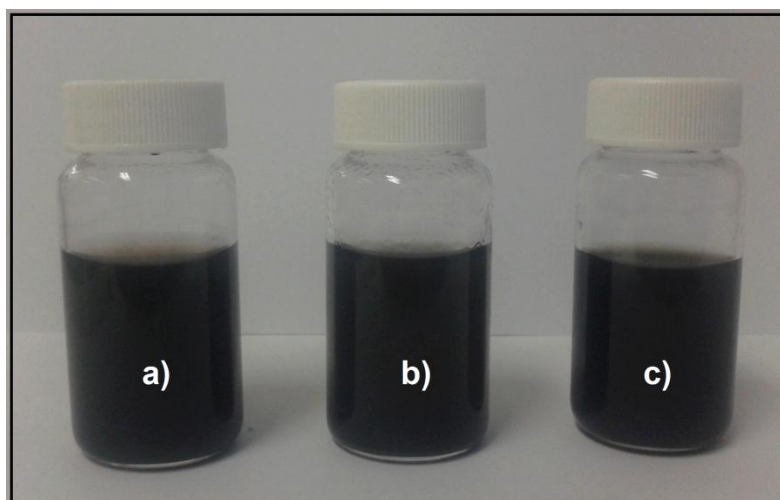


Figura 24. Estabilidad de suspensiones de TRGOs en solución acuosa de DTAB transcurrido 6 meses desde su preparación. a) TRGO-H, b) TRGO-B y c) TRGO-S.

6.1.3. Espectroscopía Raman

Las muestras de GO-Al y TRGO, sometidas a los tres métodos oxidativos, se caracterizaron por medio de espectroscopia Raman. Esta técnica es muy utilizada para la identificación y caracterización estructural de compuestos gráficos.

Se puede observar de la Figura 25 la banda característica del estiramiento del C–C en 1573 cm^{-1} (banda G) indicativo de presencia de defectos en las láminas de grafeno. Esta banda aparece en 1582 , 1582 y 1583 cm^{-1} para TRGO-B, TRGO-S y TRGO-H, respectivamente. Para el grafito se observa una banda de intensidad baja en 1349 cm^{-1} , correspondiente a la banda D, característica de defectos en la estructura del grafito, mientras que para TRGO-B, TRGO-S y TRGO-H, esta banda es más intensa, ubicada en 1345 , 1354 y 1350 cm^{-1} , respectivamente (Tabla 11).

La intensidad de banda G para TRGO-S es muy similar a la banda G observada para grafito. Este efecto se atribuye a la oxidación incompleta que ofrece el método de Staudenmaier, por lo tanto aún es posible encontrar grafito sin oxidar en la muestra de TRGO-S. Con respecto a la banda D para grafito, su intensidad es mucho menor en comparación con las bandas D de

TRGOs. Esto se asocia al mayor grado de cristalinidad de los TRGOs, los cuales han incorporado grupos polares oxigenados entre sus capas grafénicas aumentando la posibilidad de encontrar defectos en su estructura. La muestra de TRGO-S posee la banda D menos intensa debido a que posee una estructura deficiente en cristalinidad y en grupos polares característicos del proceso oxidativo. La razón de intensidad de la banda D (I_D) sobre la banda G (I_G) otorga una determinación relativa del grado de oxidación que produce cada método (Tabla 11).

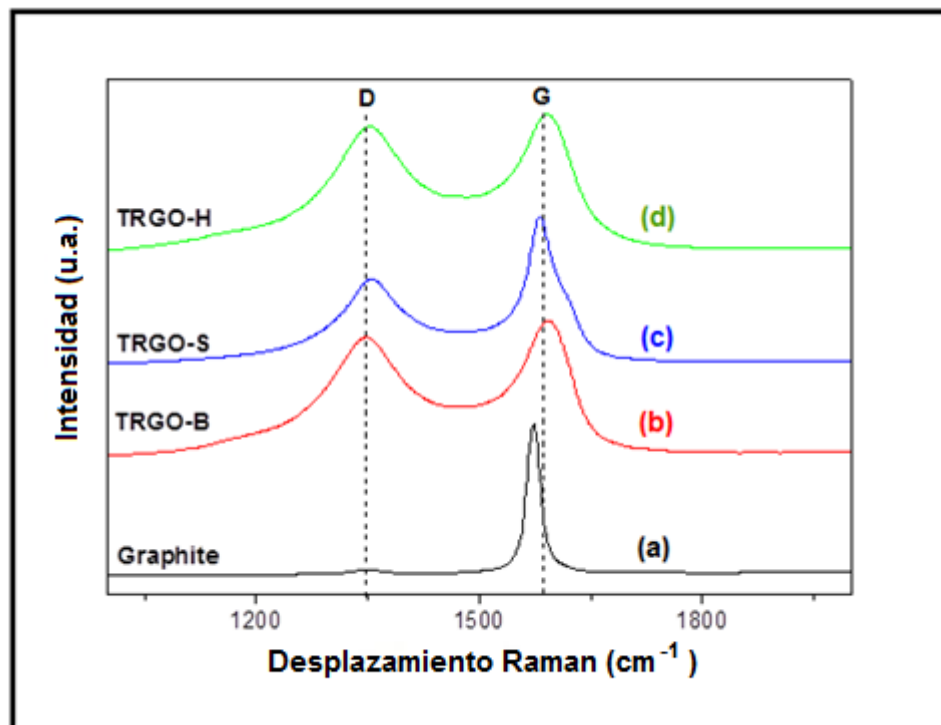


Figura 25. Espectros Raman de (a) grafito, (b) TRGO-B, (c) TRGO-S y (d) TRGO-H.

Tabla 11. Desplazamiento Raman y relación I_D / I_G de bandas de grafito, TRGO-B, TRGO-S y TRGO-H.

Muestra	Desplazamiento Raman (cm^{-1})		I_D / I_G
	Banda D	Banda G	
Grafito	1349	1573	0.062
TRGO-B	1345	1582	0.998
TRGO-S	1354	1582	0.467
TRGO-H	1350	1583	1.066

La Tabla 12 y la Figura 26 presentan las bandas G y D para grafito, GO-AI-H, GO-AI-B y GO-AI-S.

La banda G para GO-AI-S en 1590 cm^{-1} es similar en intensidad a la banda G correspondiente al grafito. En la caso de la banda D para GO-AI-S en 1357 cm^{-1} , sigue siendo la banda menos intensa de las tres muestras analizadas, fenómeno muy similar al ocurrido para la muestra de TRGO-S. Se observa que la banda D para GO-AI-B es más intensa que su banda G, a diferencia de las otras muestras estudiadas. Este fenómeno se asocia al alto grado de cristalinidad que alcanza la estructura de GO-AI-B.

En el caso de GO-AIs, la relación I_D / I_G es mayor para GO-AI-B, lo que da cuenta de una estructura más cristalina y un método de oxidación más eficiente. Los GO-AI-S poseen el valor más bajo para este parámetro.

Tabla 12. Desplazamiento Raman y relación I_D / I_G de bandas de grafito, GO-AI-B, GO-AI-S y GO-AI-H.

Muestra	Desplazamiento Raman (cm^{-1})		I_D / I_G
	Banda D	Banda G	
Grafito	1350	1572	0.062
GO-AI-B	1352	1592	1.198
GO-AI-S	1357	1590	0.639
GO-AI-H	1342	1553	1.012

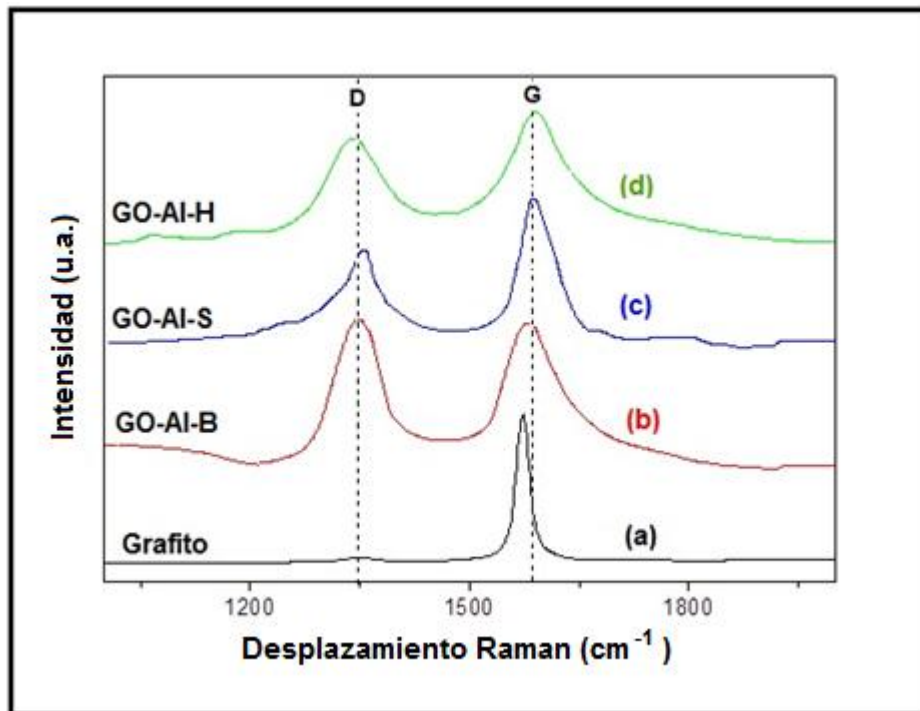


Figura 26. Espectros Raman de (a) grafito, (b) GO-Al-B, (c) GO-Al-S y (d) GO-Al-H.

6.1.4. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X determina la variación de la distancia entre planos por medio de la incidencia de rayos X de longitud de onda constante sobre la muestra. Empleando los valores de los ángulos de difracción y la ley de Bragg, se obtiene la distancia interlaminar en el plano (002) de los derivados gráfiticos. Es importante considerar que la distancia interlaminar es inversamente proporcional al ángulo de difracción y la ausencia de un peak se atribuye a la pérdida de la estructura cristalina del derivado de grafito [42].

En la figura 27 se presenta el patrón de difracción de rayos X correspondiente al plano d_{002} del grafito, TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S.

Del difractograma de rayos X se observa un peak característico del grafito a $26,2^\circ 2\theta$, valor correspondiente a un espacio interlaminar (d_{002}) de 0,34 nm. La muestra de TRGO-S presenta un peak muy similar a este, a $26,24^\circ 2\theta$ que corresponde a un espaciado interlaminar de 0.339 nm, peak que se atribuye a la presencia de grafito en la muestra sin oxidar. Este peak no se

aprecia en las muestras de TRGO-H o TRGO-B, fenómeno que demuestra que ambos métodos oxidativos realizan una oxidación completa de la muestra y a su vez, que el método de Staudenmaier ejerce una oxidación incompleta sobre la estructura del GO.

La baja intensidad de difracción de los peaks de TRGOs y su aparición a ángulos 2θ menores se debe a una mayor separación de las láminas gráficas producto de la exfoliación térmica y a una pérdida de cristalinidad del material.

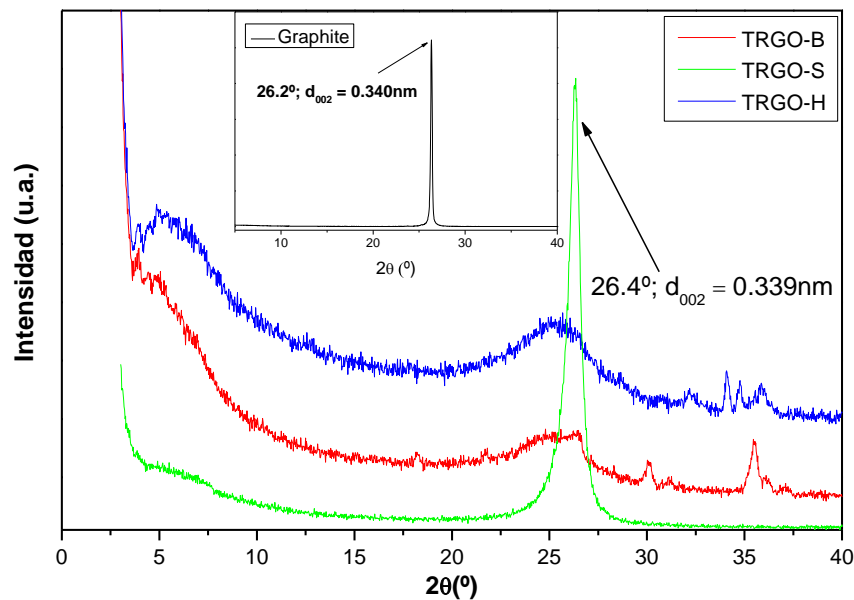


Figura 27. Difractograma de rayos X de óxidos de grafito reducidos térmicamente, TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S, en intervalo de ángulo 2θ entre 2 y 20°.

En la figura 28 se presenta el patrón de difracción de rayos X correspondiente al plano d_{002} de grafito, GO-AI-H, GO-AI-B y GO-AI-S. Las muestras de GO-AIs exhiben un comportamiento similar al de las muestras de TRGOs. La muestra de GO-AI-S presenta un peak en torno a los 26,2° 2θ , peak que es comparable al peak característico de la estructura de grafito, fenómeno que determina la presencia de grafito no oxidado en la muestra.

De los análisis de espectroscopia Raman y difracción de rayos X se infiere que para muestras de TRGO y GO-Als se obtienen bandas de mayor intensidad que las bandas características del grafito. Esto determina la presencia de cristalinidad en la estructura y la obtención de capas grafénicas con los grupos funcionales propios de un proceso oxidativo. Además se determinó para ambos análisis que el método de oxidación de Staudenmaier corresponde a un método de oxidación poco eficiente, con presencia de grafito sin oxidar tanto para las muestras de TRGOs como de GO-Als.

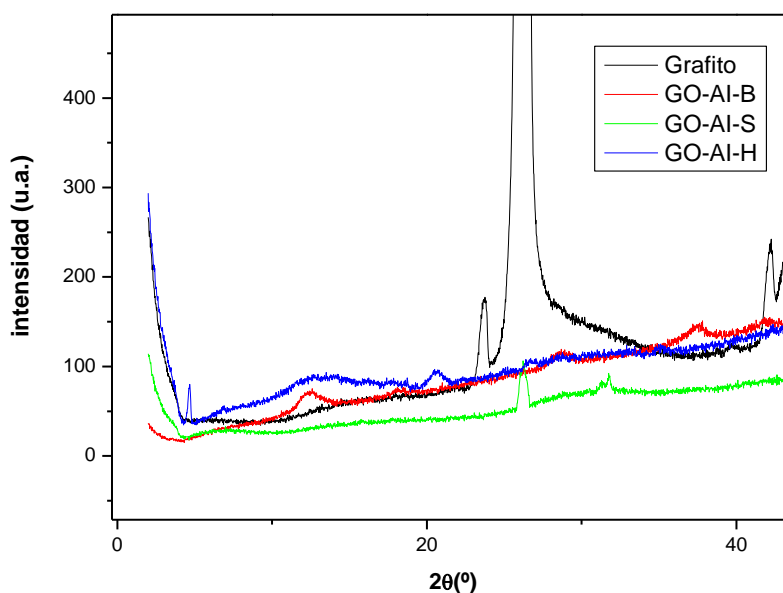


Figura 28. Difractograma de rayos X de óxidos de grafito funcionalizados con ácido itacónico GO-Al-H, GO-Al-B y GO-Al-S, en intervalo de ángulo 2θ entre 2 y 20° .

6.1.5. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía XPS permite determinar si la reducción térmica del óxido de grafito (GO) ha ocurrido y a su vez, permite conocer las proporciones de átomos de carbono y oxígeno presentes en la muestra.

La Tabla 13 presenta la asignación de energía de unión (BE) para cada pico, los cuales fueron obtenidos por la deconvolución de los espectros. En el caso de la muestra de TRGO-H, la configuración dominante para los átomos de carbono, con un 72% del total de uniones atómicas, es C-C sp² y C-C sp³ con un valor de BE de 284,8 eV. Esto indica que el proceso de reducción térmica de GO ha tenido lugar. Sin embargo, las señales presentes en 286.6 y 287.5 eV, muestran la presencia de átomos de oxígeno en TRGO, lo que demuestra que el proceso de reducción no elimina todos los grupos oxigenados presentes en las láminas del GO. El grupo funcional éster en 533,7 eV es aquel que se encuentra en mayor proporción.

Las muestras de TRGO-B y TRGO-S presentan la misma tendencia que la muestra de TRGO-H. Sin embargo, la muestra TRGO-B posee mayor proporción de grupos funcionales oxigenados (30%). Esto se atribuye a que el método de Brodie es el método de oxidación más eficiente mientras que el método de Staudenmaier corresponde a un método de oxidación incompleto del grafito con una proporción de grupos funcionales oxigenados del 27%.

La relación O/C concuerda con los valores I_D/I_G obtenidos mediante espectroscopia Raman, lo que indica que los defectos en la estructura gráfica se deben a la presencia de oxígeno en las muestras de TRGO.

Tabla 13. Energía de unión (BE), asignación de picos, porcentaje de átomos y relación atómica de O/C para TRGO-B, TRGO-S y TRGO-H.

	Peak	BE (eV)	Asignación	Atom-%	Relación atómica O/C
TRGO-H	C _{1s}	284.8	C-C sp ²	72	0.063
			C-C sp ³		
		286.2	C ⁺ -O-C ⁺	21	
		287.5	C ⁺ =O	7	
	O _{1s}	531.3	-C-C=O ⁺	47	
		533.7	O=C-O ⁺ -C	53	
TRGO-B	C _{1s}	284.8	C-C sp ²	70	0.053
			C-C sp ³		
		286.2	C ⁺ -O-C ⁺	23	
		287.5	C ⁺ =O	7	

TRGO-S	O _{1s}	531.3	-C-C=O*	27	
		533.7	O=C-O*-C	73	
	C _{1s}	284.8	C-C sp ²	73	
			C-C sp ³		0.047
		286.2	C*-O-C*	20	
		287.5	C*=O	7	
	O _{1s}	531.3	-C-C=O*	27	
		533.7	O=C-O*-C	73	

6.1.6. Espectroscopía de energía dispersada (SEM / EDS)

La finalidad del uso de la espectroscopía SEM / EDS es determinar la presencia de los diferentes átomos en una determinada muestra. Se realizó el análisis SEM / EDS de las muestras TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S con el fin de determinar el % p/p de átomos de oxígeno y carbono.

La Tabla 14 y la Figura 29 presentan los % p/p de átomos de oxígeno y carbono obtenidos para las muestras de TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S, donde se aprecia la presencia de átomos de oxígeno. Esto indica que el método de reducción térmica no elimina todos los grupos funcionales oxigenados presentes en las capas grafénicas de GO. La muestra de TRGO-B presenta un 24,5 % p/p de oxígeno, lo que indica que el método de oxidación de Brodie es más eficiente que el método de Staudenmaier, donde el TRGO-S presenta una concentración de oxígeno de solo 8,12 % p/p, correspondiente a una oxidación incompleta de la muestra de GO.

La presencia de átomos de azufre, cloro, sodio, potasio y manganeso se debe a los procesos oxidativos que sufrió la muestra de GO. El TRGO-H presenta átomos de sodio, azufre, cloro, potasio y manganeso, debido a la utilización de H₂SO₄, KMnO₄ y NaNO₃ como agentes oxidantes. Tanto TRGO-B como TRGO-S presentan potasio en su estructura debido al uso de KClO₃ en la reacción de oxidación. La muestra TRGO-B no presenta átomos de azufre en su estructura debido a que en su proceso de oxidación solo se utilizó HNO₃ fumante.

Tabla 14. Composición atómica (%p/p) de TRGO-B, TRGO-S y TRGO-H, obtenida por SEM/EDS.

Elemento	TRGO-H	TRGO-B	TRGO-S
Carbono	83.94 ± 1.90	65.12 ± 7.40	90.46 ± 0.56
Nitrógeno	-	-	-
Oxígeno	15.96 ± 1.06	26.54 ± 4.07	8.12 ± 0.55
Sodio	0.10 ± 0.04		
Silicio	-	0.05 ± 0.03	-
Azufre	0.86 ± 0.06	-	0.56 ± 0.03
Cloro	0.05 ± 0.02	0.03 ± 0.00	-
Potasio	0.14 ± 0.03	0.04 ± 0.00	0.15 ± 0.04
Manganeso	1.97 ± 0.09	-	-

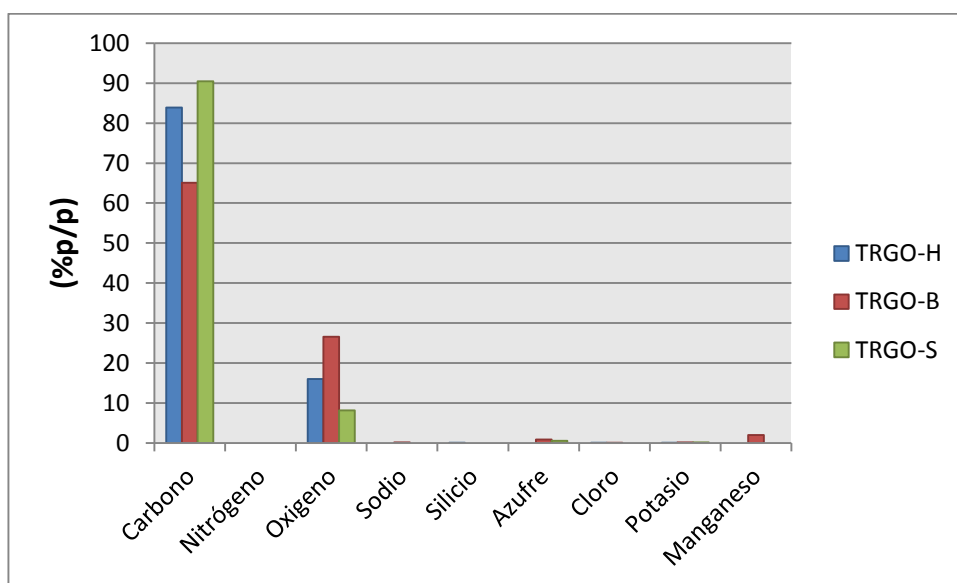


Figura 29. Composición atómica (%p/p) de TRGO-B, TRGO-S y TRGO-H, obtenida por SEM/EDS.

6.1.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las muestras de TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con el objeto de observar el nivel de exfoliación de las capas gráficas.

Al examinar las imágenes presentadas en la Figura 30, se observa de la Figura 30a que en el TRGO-H solo se aprecia una separación parcial de las láminas de grafeno y con la presencia de aglomerados en su estructura a diferencia de la Figura 30b para TRGO-B, donde su morfología corresponde a una estructura exfoliada, donde las láminas de grafeno están distribuidas de forma independiente unas de otras. Para TRGO-S (figura 30c) se observa una estructura compacta con láminas de grafeno apiladas entre sí, lo que conlleva a un menor grado de dispersión en la matriz polimérica.

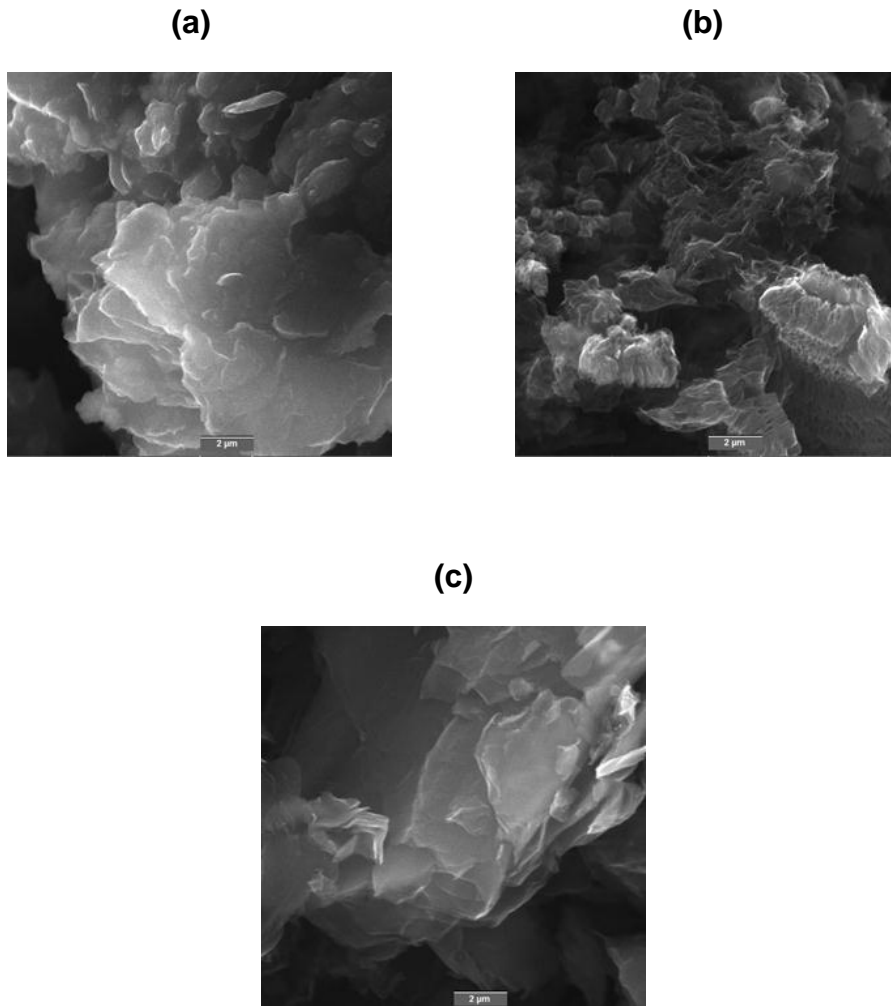


Figura 30. Imágenes de SEM de TRGO-H (a), TRGO-B (b) y TRGO-S (c).

6.2. Estudio de propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompósitos en base a GO-AIs y TRGOs

6.2.1. Ensayo de esfuerzo-deformación

Las propiedades mecánicas de los nanocompósitos NR/GO-AI y NR/TRGO fueron determinadas mediante ensayo de tensión-deformación. Los resultados obtenidos para el módulo de Young correspondiente al 300% de elongación (E300), resistencia a la tracción y elongación a la rotura, con el propósito de seleccionar el mejor refuerzo para la matriz polimérica.

La Tabla 15 exhibe los resultados de módulo elástico correspondiente al 300% de elongación para compósitos de NR/GO-AIs y NR/TRGOs mostrando un aumento de 206 % con respecto al módulo elástico para NR, si se realiza la comparación en base al mejor resultado del ensayo obtenido para el método oxidativo de Brodie. Esto demuestra que la adición de derivados gráficos al caucho natural mejora sustancialmente sus propiedades mecánicas. También se observa un incremento en el módulo elástico a medida que incrementa la cantidad de refuerzo (1, 2, 3 y 4 %p/p) debido a la fuerte interacción entre la matriz y el refuerzo, aportando rigidez al material y a la formación de una red extensa de refuerzo, red que a su vez, es capaz de abarcar en mayor proporción la matriz del caucho. Los módulos de elasticidad para NR/TRGOs son superiores a los obtenidos para NR/GO-AIs. Esta diferencia se debe al grado de dispersión alcanzado para los compósitos preparados en base a TRGOs los cuales poseen láminas de grafeno con mayor grado de exfoliación que alcanzan una mejor dispersión en la matriz de látex de NR.

Se observa que los módulos elásticos para NR/GO-AI-B como NR/TRGO-B son muy superiores a los valores obtenidos para el resto de los compósitos. El método de oxidación de Brodie es el método que logra una mejor oxidación del grafito y una mejor cristalinidad del refuerzo, lo que se traduce en un mejor grado de dispersión en la matriz polimérica proveyendo al nanocompósito mejores propiedades mecánicas.

Tabla 15. Propiedades mecánicas de nanocompuestos de NR/GO-AIs y NR/TRGOs conteniendo diferentes concentraciones de GO-AIs o TRGOs como nanorefuerzos.

Contenido de Refuerzo (%p/p)	Módulo elástico a 300% de elongación (E300) (MPa)
NR	0,64 ± 0,02
NR/GO-AI-H 1 %p/p	0,58 ± 0,04
NR/GO-AI-H 2 %p/p	0,65 ± 0,08
NR/GO-AI-H 3 %p/p	0,70 ± 0,03
NR/GO-AI-H 4 %p/p	0,79 ± 0,04
NR/GO-AI-B 1 %p/p	1,08 ± 0,07
NR/GO-AI-B 2 %p/p	1,09 ± 0,02
NR/GO-AI-B 3 %p/p	1,15 ± 0,02
NR/GO-AI-B 4 %p/p	1,19 ± 0,06
NR/GO-AI-S 1 %p/p	0,62 ± 0,03
NR/GO-AI-S 2 %p/p	0,65 ± 0,01
NR/GO-AI-S 3 %p/p	0,72 ± 0,03
NR/GO-AI-S 4 %p/p	0,73 ± 0,04
NR/TRGO-H 1 %p/p	0,67 ± 0,04
NR/TRGO-H 2 %p/p	0,75 ± 0,04
NR/TRGO-H 3 %p/p	0,76 ± 0,02
NR/TRGO-H 4 %p/p	0,85 ± 0,02
NR/TRGO-B 1 %p/p	1,17 ± 0,04
NR/TRGO-B 2 %p/p	1,20 ± 0,06
NR/TRGO-B 3 %p/p	1,28 ± 0,02
NR/TRGO-B 4 %p/p	1,32 ± 0,03
NR/TRGO-S 1 %p/p	0,71 ± 0,02
NR/TRGO-S 2 %p/p	0,72 ± 0,01
NR/TRGO-S 3 %p/p	0,72 ± 0,03
NR/TRGO-S 4 %p/p	0,75 ± 0,02

Los valores presentados en la Tabla 16 corresponden a resistencia a la tracción para compósitos de NR/GO-AIs y NR/TRGOs. Estos valores son superiores incluso en un 189% a los valores obtenidos para NR, si se realiza la comparación en base al mejor resultado del ensayo obtenido para el método oxidativo de Brodie. Existe un incremento en los valores de tensión máxima para ambos compósitos a medida que aumenta la concentración de

refuerzo en la matriz polimérica, obteniendo los valores más altos al 4 %p/p de refuerzo. Los módulos más elevados de tensión máxima corresponden a NR/TRGOs comparados con los compósitos de NR/GO-AIs. Esto se debe a la dispersión óptima que alcanzan los TRGOs en la matriz polimérica. También se exhibe valores de tensión máxima para NR/GO-AI-B y NR/TRGO de 14,5 y 15 MPa, respectivamente. Se concluye que nuevamente los valores más altos corresponden a los compósitos que contienen refuerzos oxidados por el método de Brodie.

Tabla 16. Resistencia a la tracción de nanocompósitos de NR/GO-AIs y NR/TRGOs conteniendo diferentes concentraciones de GO-AIs o TRGOs como nanorefuerzos.

Contenido de Refuerzo (%p/p)	Resistencia a la tracción (MPa)
NR	7,99 ± 1,01
NR/GO-AI-H 1 %p/p	6,11 ± 0,14
NR/GO-AI-H 2 %p/p	6,55 ± 0,68
NR/GO-AI-H 3 %p/p	7,32 ± 0,23
NR/GO-AI-H 4 %p/p	8,05 ± 0,44
NR/GO-AI-B 1 %p/p	10,08 ± 0,07
NR/GO-AI-B 2 %p/p	11,09 ± 0,02
NR/GO-AI-B 3%p/p	13,15 ± 0,02
NR/GO-AI-B 4%p/p	14,51 ± 0,06
NR/GO-AI-S 1 %p/p	5,88 ± 0,03
NR/GO-AI-S 2 %p/p	9,12 ± 0,01
NR/GO-AI-S 3 %p/p	10,55 ± 0,03
NR/GO-AI-S 4 %p/p	10,62 ± 0,04
NR/TRGO-H 1 %p/p	6,29 ± 0,22
NR/TRGO-H 2 %p/p	6,32 ± 0,27
NR/TRGO-H 3 %p/p	6,91 ± 0,41
NR/TRGO-H 4 %p/p	9,60 ± 0,59
NR/TRGO-B 1 %p/p	11,24 ± 0,58
NR/TRGO-B 2 %p/p	11,96 ± 0,64
NR/TRGO-B 3 %p/p	13,13 ± 1,04
NR/TRGO-B 4 %p/p	15,14 ± 0,87
NR/TRGO-S 1 %p/p	8,71 ± 0,1
NR/TRGO-S 2 %p/p	9,63 ± 0,1

NR/TRGO-S 3 %p/p	10,31 ± 0,4
NR/TRGO-S 4 %p/p	12,03 ± 0,4

En cuanto a elongación a la rotura, este factor tiende generalmente a un decrecimiento con la incorporación de derivados del grafito, tal como se observa en los valores presentados en la tabla 17. Este fenómeno se explica por el hecho que la presencia del refuerzo en el polímero genera dominios que se traducen en defectos o fallas en la continuidad del refuerzo en la matriz de NR.

Los valores de elongación a la rotura para NR/TRGOs son mayores que los obtenidos para NR/GO-AIs, si se comparan los mejores valores obtenidos para ambos compósitos, siendo superiores incluso en un 129% de elongación máxima. El valor de elongación a la rotura para NR/TRGO-B corresponde al 632%, mientras que para NR/GO-AI-B es solo del 761%. Con esto se concluye que los nanocompósitos preparados usando TRGO-B como nanorefuerzo presentan las mejores propiedades mecánicas.

La discusión general en este caso es que los derivados del grafito actúan efectivamente como refuerzo del caucho natural debido a la fuerte interacción con la matriz, otorgando una evidente mejora en las propiedades mecánicas del nanocompósito. Los valores obtenidos para módulo elástico al 300% de deformación, resistencia a la tracción y elongación a la rotura, tienden a aumentar con el aumento de la concentración del refuerzo. Los mejores resultados obtenidos corresponden a nanocompósitos en base de TRGOs como refuerzos.

Tabla 17. Elongación a la rotura de nanocompósitos de NR/GO-AIs y NR/TRGOs conteniendo diferentes concentraciones de GO-AIs o TRGOs como nanorefuerzos.

Contenido de Refuerzo (%p/p)	Elongación a la rotura (%)
NR	882 ± 61
NR/GO-AI-H 1 %p/p	907 ± 42
NR/GO-AI-H 2 %p/p	910 ± 36

NR/GO-AI-H 3 %p/p	810 ± 52
NR/GO-AI-H 4 %p/p	840 ± 14
NR/GO-AI-B 1 %p/p	902 ± 66
NR/GO-AI-B 2 %p/p	778 ± 41
NR/GO-AI-B 3 %p/p	806 ± 23
NR/GO-AI-B 4 %p/p	761 ± 31
NR/GO-AI-S 1 %p/p	866 ± 25
NR/GO-AI-S 2 %p/p	877 ± 39
NR/GO-AI-S 3 %p/p	867 ± 14
NR/GO-AI-S 4 %p/p	853 ± 14
NR/TRGO-H 1 %p/p	805 ± 31
NR/TRGO-H 2 %p/p	831 ± 12
NR/TRGO-H 3 %p/p	775 ± 23
NR/TRGO-H 4 %p/p	692 ± 12
NR/TRGO-B 1 %p/p	770 ± 80
NR/TRGO-B 2 %p/p	689 ± 43
NR/TRGO-B 3 %p/p	761 ± 12
NR/TRGO-B 4 %p/p	632 ± 18
NR/TRGO-S 1 %p/p	831 ± 18
NR/TRGO-S 2 %p/p	827 ± 71
NR/TRGO-S 3 %p/p	745 ± 54
NR/TRGO-S 4 %p/p	751 ± 33

6.2.2. Conductividad eléctrica

En general, los elastómeros son considerados materiales aislantes con una baja conductividad eléctrica que no supera los 10^{-14} S/cm siendo la conductividad del caucho natural del orden del 10^{-13} S/cm, valor que con la presencia de nanopartículas gráficas puede alcanzar valores superiores. Para bajas concentraciones de las nanopartículas, estas se encuentran aisladas. A medida que aumenta la concentración de las nanopartículas gráficas en la matriz, estas comienzan a entrar en contacto formando una red de refuerzo.

Los compósitos preparados en forma de películas están basadas en partículas gráficas como refuerzo y látex de NR como matriz y

corresponden a NR/GO-AI-H, NR/GO-AI-B, NR/GO-AI-S, NR/TRGO-H, NR/TRGO-B y NR/TRGO-S conteniendo 1, 2, 3 o 4 %p/p de nanorefuerzo.

En la tabla 18 se presentan los valores de conductividad eléctrica de los nanocompósitos preparados en base de GO-AI-H, GO-AI-B y GO-AI-S. Se observa que a concentraciones de 1, 2 y 3 %p/p de GO-AIs, los nanocompósitos poseen un comportamiento similar al NR, es decir, presentan un carácter aislante. A concentraciones del 4 % p/p de nanorefuerzo los valores de conductividad presentan un aumento de dos órdenes de magnitud (10^{-11} S/cm) para NR/GO-AI-H y NR/GO-AI-B y mantiene la variación de un orden de magnitud (10^{-12} S/cm) para NR/GO-AI-S, lo que indica que la concentración de nanopartículas no ha alcanzado su valor crítica y por ende no alcanza el umbral de percolación eléctrico que determina la transición del estado de aislante al de conductor o semiconductor.

El aumento de la conductividad eléctrica se debe al grado de dispersión que presentan las nanopartículas en la matriz de caucho. La presencia de fuerzas de Van de Waals en las capas de grafeno no permiten una estructura exfoliada y un recubrimiento homogéneo de las láminas por parte de la matriz polimérica, lo que impide que el GO proporcione de manera óptima y completa sus propiedades eléctricas al látex de NR. El nanocompósito que alcanzó mayor conductividad corresponde al NR/GO-AI-B. El método oxidativo de Brodie, como se mencionó en análisis anteriores, alcanza una oxidación completa y por ende provee una mejor dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica.

Tabla 18. Conductividad eléctrica de nanocompósitos de NR/GO-AIs conteniendo diferentes concentraciones de GO-AI-H, GO-AI-B y GO-AI-S.

Contenido de Refuerzo (%p/p)	Conductividad Eléctrica (S/cm)
NR	3,13E-13
NR/GO-AI-H 1 %p/p	2,53E-12
NR/GO-AI-H 2 %p/p	4,57E-12

NR/GO-AI-H 3 %p/p	5,10E-12
NR/GO-AI-H 4 %p/p	5,14E-11
NR/GO-AI-B 1 %p/p	7,25E-12
NR/GO-AI-B 2 %p/p	6,45E-12
NR/GO-AI-B 3 %p/p	7,40E-12
NR/GO-AI-B 4 %p/p	8,06E-11
NR/GO-AI-S 1 %p/p	3,29E-12
NR/GO-AI-S 2 %p/p	4,50E-12
NR/GO-AI-S 3 %p/p	5,18E-12
NR/GO-AI-S 4 %p/p	5,71E-12

En la tabla 19 se presentan los valores de conductividad de los nanocompósitos preparados a concentraciones de 1, 2, 3 y 4 %p/p de TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S. Se observa que a concentraciones de 1 y 2 %p/p los TRGOs presentan un comportamiento muy similar al del NR. Sin embargo, se aprecia un aumento de 6 órdenes de magnitud en la conductividad de NR/TRGO-B a una concentración de 3 %p/p de TRGO-B (10^{-7} S/cm), en comparación con el látex de caucho natural. Esta concentración de nanorefuerzo corresponde a su concentración crítica para alcanzar el umbral de percolación eléctrica, a diferencia de NR/TRGO-H y NR/TRGO-S, donde si bien, existe un aumento de conductividad eléctrica, los valores de conductividad para 3 y 4 %p/p de nanopartículas, la conductividad alcanzada siguen siendo de tan solo uno o dos órdenes de magnitud superiores al de NR.

Este fenómeno se debe al proceso de exfoliación que sufren las láminas de grafeno las cuales al estar aisladas unas de otras son distribuidas de forma completa y homogénea por el látex de NR, lo que permite la formación de una red de percolación eléctrica. Los valores más altos en conductividad eléctrica corresponden a NR/TRGO-B debido a la oxidación completa que ofrece este método oxidativo generando una mayor separación entre las láminas de grafeno y dispersión en la matriz polimérica.

Tabla 19. Conductividad eléctrica de nanocompuestos de NR/TRGOs conteniendo diferentes concentraciones de TRGO-H, TRGO-B y TRGO-S.

Contenido de Refuerzo (%p/p)	Conductividad Eléctrica (S/cm)
NR	3,13E-13
NR/TRGO-H 1 %p/p	2,53E-12
NR/TRGO-H 2 %p/p	4,57E-12
NR/TRGO-H 3 %p/p	5,10E-12
NR/TRGO-H 4 %p/p	5,14E-11
NR/TRGO-B 1 %p/p	7,25E-12
NR/TRGO-B 2 %p/p	6,45E-12
NR/TRGO-B 3 %p/p	7,40E-12
NR/TRGO-B 4 %p/p	8,06E-11
NR/TRGO-S 1 %p/p	3,29E-12
NR/TRGO-S 2 %p/p	4,50E-12
NR/TRGO-S 3 %p/p	5,18E-12
NR/TRGO-S 4 %p/p	5,71E-12

Se concluye que los valores de conductividad eléctrica correspondientes a un polímero de carácter aislante como NR incrementan con la incorporación de nanopartículas conductoras.

7. CONCLUSIONES

- Los óxidos de grafito (GOs) obtenidos mediante métodos de Hummers (GO-H), Brodie (GO-B) y Staudenmaier (GO-S) se caracterizaron por espectroscopia FT-IR y posteriormente fueron funcionalizados con ácido itacónico (AI) como método de modificación covalente.
- La modificación no-covalente de los GOs fue realizada por reducción térmica o uso de un surfactante catiónico.
- Los ensayos de sedimentación revelaron que los GOs y GO-AIs alcanzaron una dispersión estable en agua desionizada siendo el TRGO la muestra que alcanzó la mejor estabilidad de su suspensión en solución acuosa de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) como surfactante.
- Los espectros de infrarrojo para GOs, GO-AIs y TRGOs mostraron las bandas de absorción características de los grupos funcionales introducidos en la estructura gráfica después de un proceso de oxidación y funcionalización. La espectroscopía Raman y difracción de rayos X (DRX) exhiben la coincidencia entre las bandas correspondientes a GO-AI-S y TRGO-S y la banda característica de grafito, indicando que el método de Staudenmaier es un método de oxidación ineficiente.
- Las espectroscopías XPS y SEM / EDS presentan uniones atómicas que demuestran que se llevó a cabo el proceso de reducción térmica del GO. La mayor presencia de grupos funcionales oxigenados en TRGO-B indica que el método de oxidación de Brodie es más eficiente que los métodos de Staudenmaier y Hummers.
- La microscopía electrónica de barrido exhibió imágenes para TRGO-B con capas grafénicas completamente exfoliadas. Las láminas de TRGO-H se observan parcialmente exfoliadas y de TRGO-S aglomeradas y compactas.

- Es factible preparar nanocompuestos a base de caucho natural (NR) y GO-AI-H, GO-AI-B GO-AI-S, TRGO-H, TRGO-B o TRGO-S.
- Los ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación para nanocompuestos de NR/GO-AIs y NR/TRGOs con contenido de 1, 2, 3 o 4 % p/p de nanorefuerzo otorgaron mejores resultados para TRGOs que para GO-AIs. Los nanocompuestos de NR preparados con nanorefuerzos provenientes de método de oxidación de Brodie alcanzaron los mejores valores. Los valores obtenidos para NR/TRGO-B son de 1,32 MPa, 15,14 MPa y 632% y para NR/GO-AI-B de 1,19 MPa, 14,51 MPa y 761% para los módulos elásticos (E300) correspondientes al 300% de elongación, resistencia a la tracción y elongación a la rotura, respectivamente.
- Los nanocompuestos de NR/TRGO y NR/GO-AI con contenido de 1, 2, 3 o 4% p/p de nanorefuerzo mostraron valores de conductividad eléctrica superiores para TRGOs que para GO-AIs, debido a su mejor grado de dispersión en la matriz polimérica. Sin embargo, el nanocompuesto de NR/TRGO-B mostró la mejor conductividad eléctrica alcanzando $1,21E-6$ S/cm confirmando que el método de oxidación de Brodie produce nanopartículas con estructura apropiada para formar una red de percolación eléctrica en la matriz de caucho natural.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.D. Eshelby, *Journal of Elasticity* 5 (1975) 321-335.
- [2] F. Lund, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 91 (2015) 94102 .
- [3] A. Nikoubashman, R.L. Davis, B.T. Michal, P.M. Chaikin, R.A. Register, A.Z. Panagiotopoulos, *ACS Nano* 8 (2014) 8015-8026.
- [4] J.F. Lutz, *Accounts of Chemical Research* 46 (2013) 2696-2705.
- [5] L.S. Zárate-Ramírez, A. Romero, C. Bengoechea, P. Partal, A. Guerrero, *Carbohydrate Polymers* 112 (2014) 24-31.
- [6] J. Jordan, K.I. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, I. Jasiuk, *Materials Science and Engineering A* 393 (2005) 1-11.
- [7] B. Harris, *Engineering composite materials* 194 (1999) 156-162.
- [8] S. Gunasekaran, R.K. Natarajan, A. Kala, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 68 (2007) 323-330.
- [9] J. Yang, M. Tian, Q.X. Jia, J.H. Shi, L.Q. Zhang, S.H. Lim, Z.Z. Yu, Y.W. Mai, *Acta Materialia* 55 (2007) 6372-6382.
- [10] M. Arroyo, M.A. López-Manchado, B. Herrero, *Polymer* 44 (2003) 2447-2453.
- [11] G. Kraus, *Reinforcement of elastomers* 12 (1965) 23.

- [12] Y.F. Zhao, M. Xiao, S.J. Wang, X.C. Ge, Y.Z. Meng, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2528–2534.
- [13] F.M. Uhl, Q. Yao, H. Nakajima, E. Manias, C.A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability* 89 (2005) 70-84.
- [14] M. Inagaki, R. Tashiro, Y.I. Washino, M. Toyoda, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 133-137.
- [15] A. Malas, C.K. Das, A. Das, G. Heinrich, *Materials and Design* 39 (2012) 410-417.
- [16] J.N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S.D. Bergin, P.J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R.J. Smith, I.V. Shvets, S.K. Arora, G. Stanton, H.Y. Kim, K. Lee, G.T. Kim, G.S. Duesberg, T. Hallam, J.J. Boland, J.J. Wang, J.F. Donegan, J.C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R.J. Nicholls, J.M. Perkins, E.M. Grievson, K. Theuwissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* 331 (2011) 568-571.
- [17] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958) 1339.
- [18] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano* 4 (2010) 4806-4814.
- [19] H. Salavagione, G. Martínez, M.A. Gómez, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 5027.
- [20] R. Sengupta, S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. Auddy, A.S. Deuri, *Polymer Engineering and Science* 47 (2007) 1956-1974.

[21] A.A. Yehia, A.M. Akelah, A. Rehab, S.H. El-Sabbagh, D.E. El Nashar, A.A. Koriem, *Materials and Design* 33 (2012) 11-19.

[22] R.C. Morán, *Fabricación y caracterización de materiales compuestos de matriz polimérica reforzada con nanofibras de carbono* (2011) 4-6.

[23] P. Astudillo, *Preparación y estudio de nanocompósitos híbridos en base de caucho natural, silicato de calcio y montmorillonita. Memoria de Ingeniero Químico. Santiago, Universidad Tecnológica Metropolitana, Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y del Medio Ambiente* (2013) 83.

[24] R. Bharadwaj, *Macromolecules* 34 (2001) 1989.

[25] T. Gaglio, C. Serrat, *Portafolio de elastómeros Dow*, www.plastics.dow.com

[26] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris Jr, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1866-1873.

[27] S. Bourbigot, M. LeBras, F. Dabrowski, J. Kashiwagi, *Fire Mater* 24 (2000) 201.

[28] A.P. Kumar, D. Depan, N. Singh Tomer, R.P. Singh, *Progress in Polymer Science (Oxford)* 34 (2009) 479-515.

[29] J. Bergman, H. Chen, E. Giannelis, M. Thomas, G. Coates, *Chemical Communication* 21 (1999) 2179.

[30] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Journal of Materials Research* 8 (1993) 1185.

- [31] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *Journal of Applied Polymer Science* 49 (1993) 1259.
- [32] P. Pötschke, T. Fornes, D. Paul, et al. *Polymer* 43 (2002) 3247.
- [33] R. Wycisk, R. Pozniak, A. Pasternak, *Journal of Electrostatics* 56 (2002) 55.
- [34] J.M.G. Cowie, V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials* 3 (2007) 520.
- [35] J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials* 2 (1991) 29.
- [36] L. Bokobza, *Polymer* 48 (2007) 4907-4920.
- [37] B. Rodgers, *Chemistry and Applications* 4 (2004) 645.
- [38] C.F. Matos, F. Galembeck, A.J.G. Zarbin, *Carbon* 50 (2012) 4685-4695.
- [39] K. Nawamawat, J.T. Sakdapipanich, C.C. Ho, Y. Ma, J. Song, J.G. Vancso, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 390 (2011) 157-166.
- [40] J.R. White, S.K. De, *Rubber Technologist's Handbook* 1 (2001) 576.
- [41] M.M. Rippel, F. Galembeck, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20 (2009) 1024-1030.
- [42] S.C. Tjong, *Materials Science and Engineering R: Reports* 53 (2006) 73-197.

- [43] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee, *Progress in Polymer Science (Oxford)* 35 (2010) 1350-1375.
- [44] J. Carretero-González, H. Retsos, E.P. Giannelis, T.A. Ezquerro, M. Hernández, M.A. López-Manchado, *Soft Matter* 5 (2009) 3481-3486.
- [45] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666-669.
- [46] K.K. Sadasivuni, D. Ponnamma, S. Thomas, Y. Grohens, *Progress in Polymer Science* 39 (2014) 749-780.
- [47] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, *Progress in Materials Science* 57 (2012) 1061-1105.
- [48] B.C. Brodie, *Quarterly Journal of the Chemical Society of London* 12 (1860) 261-268.
- [49] W. Cai, R.D. Piner, F.J. Stadermann, S. Park, M.A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, J.A. Sung, M. Stoller, J. An, D. Chen, R.S. Ruoff, *Science* 321 (2008) 1815-1817.
- [50] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J.d.D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, *Carbon* 33 (1995) 1585-1592.
- [51] J.A. McCleverty, *Nature* 338 (1989) 182–182.
- [52] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L.J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. López-Manchado, R. Menéndez, *Carbon* 65 (2013) 156-164.

- [53] K.R. Koch, P.F. Krause, *Journal of Chemical Education* 59 (1982) 973-974.
- [54] A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs, B. Hettich, *Angewandte Chemie International Edition* 26 (1987) 139–140.
- [55] H.R. Thomas, S.P. Day, W.E. Woodruff, C. Vallés, R.J. Young, I.A. Kinloch, G.W. Morley, J.V. Hanna, N.R. Wilson, J.P. Rourke, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 3580-3588.
- [56] L.J. Cote, J. Kim, V.C. Tung, J. Luo, F. Kim, J. Huang, *Pure and Applied Chemistry* 83 (2011) 95-110.
- [57] Y. Zhang, S.F. Ali, E. Dervishi, Y. Xu, Z. Li, D. Casciano, A.S. Biris, *ACS Nano* 4 (2010) 3181-3186.
- [58] K. Wang, J. Ruan, H. Song, J. Zhang, Y. Wo, S. Guo, D. Cui, *Nanoscale Research Letters* 6 (2011) 1-8.
- [59] A. Buchsteiner, A. Lerf, J. Pieper, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 22328-22338.
- [60] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Nature* 448 (2007) 457-460.
- [61] U. Hofmann, A. Frenzel, *Kolloid-Zeitschrift* 68 (1934) 149–151.
- [62] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon* 45 (2007) 1558-1565.
- [63] M. Yazdani-Pedram, H. Vega, R. Quijada, *Macromolecular Chemistry and Physics* 199 (1998) 2495.

- [64] X.S. Du, M. Xiao, Y.Z. Meng, A.S. Hay, Carbon 43 (2005) 195.
- [65] T.G. Gopakumar, D.J.Y.S. Pagé, Polymer Engineering and Science 44 (2004) 1162.
- [66] D.D.L. Chung, Carbon 25 (1987) 361.
- [67] B.Z. Jang, A. Zhamu, Journal of Materials Science 43 (2008) 5092.
- [68] B.Z. Jang, A. Zhamu, L. Song, Patente USA 11/324 (2006) 370.
- [69] T. Szabo, A. Szeri, I. Dekany Carbon 43 (2005) 87.
- [70] G. Wang, Y. Ding, F. Wang, X. Li, C. Li, Journal of Colloid and Interface Science 317 (2008) 199.
- [71] A. Ciesielski, R.T. Limited, Rapra Technology Limited 61 (1999) 189.
- [72] J.L. Zhang, H.J. Yang, G.X. Shen, P. Cheng, J.Y. Zhang, S.W. Guo, Chemical Communications 46 (2010) 1112–1114.