



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica

Laboratorio de Polímeros.

**“Estudio de la influencia de diferentes óxidos de grafito reducido
térmicamente en las propiedades eléctricas y mecánicas de
nanocompósitos en base de caucho natural”**

Memoria para optar al Título Profesional de Químico.

BÁRBARA CONSTANZA GUTIÉRREZ BANDA

Profesor Patrocinante y Director de Memoria.

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri.

Santiago, Chile.

Dedicatoria

A mis padres Roberto Gutiérrez Rojas y Jenny Banda Arqueros, los admiro y amo con todo mi corazón, esta tesis es para ustedes.

Agradecimientos

En estas líneas quiero expresar mi gratitud José Luis López Alonso y Maritza Jeanette Torres Castillo por acogerme como parte de su familia, gracias por hacerme sentir como en casa, ustedes han hecho que mi estancia en Santiago sea muy linda.

Quiero agradecer a Nicolás, por su amor y apoyo incondicional, por soportar mi mal humor en momentos de estrés y hacer mis días más felices, te amo.

A Cecilia Gutiérrez por su cariño, preocupación y darme los mejores consejos, la adoro.

Agradezco haber tenido como profesor a Mehrdad Yazdani por su buena voluntad, apoyo y entrega de conocimientos, infinitas gracias profesor.

No puedo dejar fuera a Hector Aguilar, gracias por la paciencia y el conocimiento brindado, por ayudarme a realizar mi tesis con entera disposición y sobre todo por tu amistad.

No tengo palabras para expresar mi eterno agradecimiento a mis padres Roberto y Jenny, sin ustedes esto no hubiese sido posible. Gracias por inculcarme valores que me hacen la persona que hoy soy, gracias por siempre creer en mí y por el eterno amor que me dan día a día a pesar de la distancia, de todo corazón, gracias. Los amo profundamente.

Quiero agradecer a mi hermano Sebastián por aguantar mi pesadez y mostrarme una visión de vida diferente, eres único.

Por ultimo agradecer a mis amigos de colegio, Universidad y residencia universitaria, quisiera nombrar a todos pero sería injusto dejar a algunos fuera de la lista, los quiero.

EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO

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

Tabla de contenido

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
2.- MARCO TEÓRICO.....	4
2.1.- Compósitos.....	4
2.2.- Nanocompósitos.....	6
2.3.- Elastómeros.....	8
2.3.1.- Propiedades de los elastómeros.....	9
2.4.- Caucho natural.....	10
2.4.1.- Propiedades de nanocompósitos a base de caucho natural.....	12
2.5.- Látex de caucho natural.....	13
2.6.- Grafeno como relleno nanométrico.....	15
2.6.1.- Métodos de obtención del grafeno.....	18
2.7.- Óxido de grafito (GO).....	21
2.7.1.- Síntesis de GO.....	22
2.7.2.-Reducción del óxido de grafito.....	23
3.- OBJETIVOS.....	26
3.1.- Objetivo general.....	26
3.2.- Objetivos específicos.....	26
4.- MATERIALES Y EQUIPOS.....	27

4.1.- Materiales y reactivos.....	27
5.- PARTE EXPERIMENTAL	28
5.1.- Síntesis de óxido de grafito por Método Hummers	29
5.2.- Reducción térmica de óxidos de grafito	29
5.3.- Preparación de nanocompuestos.....	30
5.4.- Técnicas de caracterización.....	32
5.4.1.- Difracción de rayos X (DRX).....	32
5.4.2.- Espectroscopía infrarroja (FT-IR)	33
5.4.3.- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	34
5.4.4.- Adsorción física de gases.....	34
5.4.5.- Ensayo de esfuerzo-deformación	35
5.4.6.- Conductividad eléctrica.....	36
6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
6.1.- Caracterización de Grafito, GO's y TRGO's.....	36
6.1.1.- Caracterización de grafito, GO's y TRGO's mediante espectroscopía infrarroja FT-IR	37
6.1.1.1.- Caracterización de grafito y GO's por espectroscopía infrarroja .	37
6.1.1.2.- Caracterización de TRGO por Espectroscopía Infrarroja FT-IR ..	40

6.1.2.- Caracterización estructural de grafito, GO y TRGO por Difracción de rayos X (DRX).....	41
6.1.2.2.- Caracterización estructural de TRGO	45
6.1.3.- Análisis de la morfología del grafito, GO's y TRGO's.....	49
6.1.3.1.- Análisis de grafito y GO's por microscopía de barrido electrónico (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	49
6.1.3.2.- Análisis de TRGO's por microscopía de barrido electrónico (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	51
6.1.4.- Área Superficial (BET) de TRGO's	53
6.2.- Propiedades de los nanocompósitos a base de TRGO	55
6.2.1.- Ensayo de esfuerzo deformación	55
6.2.2.- Conductividad eléctrica.....	61
7.- CONCLUSIONES	63
8.- BIBLIOGRAFÍA.....	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de nanocompuestos preparados con látex de NR y TRGO's a diferentes concentraciones.	31
Tabla 2. Asignación de bandas de absorción de grafito en FT-IR.	38
Tabla 3. Asignación de bandas de absorción de GO en FT-IR.....	40
Tabla 4. Asignación de bandas de absorción de TRGO estándar.	41
Tabla 5. Análisis de difractograma de rayos X de GO-35°C, GO-50°C y GO-70°C.	43
Tabla 6. Análisis de difractogramas de rayos X de GO-15m GO-30m GO-90m GO-3h GO-4h y GO-6h.....	44
Tabla 7. Análisis de difractogramas de rayos X de TRGO-35°C, TRGO-50°C y TRGO-70°C.....	46
Tabla 8. Análisis de difractogramas de difracción de rayos X de TRGO-15m, TRGO-30m, TRGO-90m, TRGO-3h, TRGO-4h y TRGO-6h.....	48
Tabla 9. Composición atómica de GO-15m, GO-30m, GO-90m, GO-3h, GO-4h y GO-6h.	50
Tabla 10. Composición atómica de TRGO's.....	52
Tabla 11. Área superficial de TRGO's y grafito.....	54
Tabla 12. Propiedades mecánicas de NR y nanocompuestos de TRGO-15m, TRGO-30m, TRGO-90m y TRGO-6h.....	58

Tabla 13. Conductividad eléctrica de nanocompósitos de TRGO-15m, TRGO-30m, TRGO-90m y TRGO-6h conteniendo diferentes concentraciones de refuerzo.....62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del caucho natural (NR) (cis-1,4-poliisopreno).	11
Figura 2. Reacción de vulcanización de cis-1,4-polisopreno en presencia de azufre.....	12
Figura 3. Estructura del látex de NR (A), vista superficial de la partícula de látex de NR (B) y corte transversal de la misma.	15
Figura 4. Formación de estructuras de carbono a partir de grafeno, fullereno (a) nanotubo de carbono (b) grafito (c)[20].....	16
Figura 5. Esquema de la síntesis de grafeno, proceso bottom up y top down. .	18
Figura 6. Esquema de la oxidación del grafito y posterior exfoliación.....	21
Figura 7. Reacciones de oxidación de una lámina de grafito por los métodos de Brodie (a), Staudenmaier (b) y Hummers (c).	23
Figura 8. Espectro infrarrojo de grafito natural.....	38
Figura 9. Espectro infrarrojo de GO-30m y GO-4h.	39
Figura 10. Espectro infrarrojo de TRGO estándar.	41
Figura 11. Difractograma de rayos X de grafito natural.	42
Figura 12. Difractograma de rayos X de GO-35°C, GO-50°C y GO-70°C.	43
Figura 13. Difractograma de rayos X de GO-15m, GO-90m y GO-6h.	45
Figura 14. Difractograma de rayos X de TRGO-35°C, TRGO-50°C y TRGO-70°C.	46
Figura 15. Difractograma de rayos X de TRGO-15m, TRGO-90m y TRGO-6h.	48

Figura 16. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) de grafito.	49
Figura 17. Imágenes SEM de GO-15m (a) GO-3m (b) GO--90m (c) GO-3h (d) GO-4h (e) GO-6h (f).....	51
Figura 18. Imágenes sem de TRGO-15m (a) TRGO-30m (b) TRGO-90m (c) TRGO-3h (d) TRGO-4h (e) TRGO-6h (f).	53
Figura 19. Módulos de tracción a 100, 300 y 500% de elongación a diferentes concentraciones de TRGO.	59
Figura 20. Curvas de tensión-elongación del caucho natural y nanocompuestos de caucho reforzados con TRGO al 4% p/p.	60

RESUMEN

La variación de la temperatura y tiempo en el proceso de oxidación del grafito influye significativamente en la obtención de un óxido de grafito (GO) altamente funcionalizado. Esta funcionalización permite al GO ser exfoliado mediante expansión térmica para producir óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO). La incorporación de TRGO en una matriz de caucho natural (NR), mejora sustancialmente las propiedades mecánicas y eléctricas del NR.

En este trabajo se investigó la dependencia del comportamiento mecánico y eléctrico de nanocompuestos de TRGO a base de caucho, con el procesamiento empleado en la elaboración de TRGO, como lo es la variación de parámetros en el proceso de oxidación del grafito mediante el método de Hummers. La preparación de los nanocompuestos contempló la adición de TRGO en una suspensión de látex de NR. Los resultados indican que los nanocompuestos de caucho reforzados con TRGO estándar (sin variación en el método de oxidación) presentan conductividad eléctrica de hasta 10^{-2} S/m, valor que puede aumentar un 100% con la adición de TRGO elaborado a partir de la exfoliación de un GO sometido a 6 horas de oxidación (TRGO-6h). Igualmente, los nanocompuestos de NR/TRGO-6h presentan mejoras en las propiedades mecánicas en comparación al NR/TRGO-30m (nanocompuesto de TRGO estándar), que se reflejan en el aumento de la rigidez y resistencia a la tracción.

Para la caracterización de grafito y sus derivados se utilizaron las técnicas de espectroscopía infrarroja FT-IR, microscopía electrónica de barrido acoplada a análisis de espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS), difracción de rayos X (DRX) y adsorción física de gases. Para el estudio de las propiedades mecánicas y eléctricas de los nanocompuestos de TRGO a base de caucho, se realizaron ensayos de tensión-deformación y análisis de resistencias eléctricas respectivamente.

Estudio de la influencia de diferentes óxidos de grafito reducido térmicamente en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompósitos en base de caucho natural.

ABSTRACT

The variation of time and temperature in the graphite oxidation process influence significantly in the obtainment of a highly-functionalized graphite oxide (GO). This functionalization allows GO to be exfoliated through thermal expansion to produce thermally reduced graphite oxide (TRGO). The addition of TRGO to natural rubber (NR) substantially improves the mechanical and electric properties of NR.

In this thesis the dependency of the mechanical and electrical behavior of rubber based TRGO nanocomposites with the procedure used for the TRGO preparation was investigated. The nanocomposites preparation considered the TRGO addition to NR latex suspension. Results indicate that rubber nanocomposites reinforced with TRGO prepared by an standard method (without the variation in the oxidation method reported in the literature) show electric conductivity up to 10^{-2} S/m, which could increase by 100% with the addition of TRGO obtained from the GO exfoliation subjected to 6 hours of oxidation (TRGO-6h). Likewise, NR/TRGO-6h nanocomposites show improvements in mechanical properties in comparison with NR/TRGO-30m

(standard TRGO nanocomposite), which are reflected in the increased stiffness and increased tensile strength.

Infrared spectroscopy (FT-IR) technique was used for the characterization of graphite and its derivatives. Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and x-ray diffraction (DRX) were also used. Mechanical and electric properties of the rubber based TRGO nanocomposites were studied by tensile mechanical and electrical resistance, respectively.

1.- INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos se han posicionado plausiblemente en el desarrollo tecnológico de la humanidad gracias a sus propiedades físicas, tales como resistencia a la tensión, resistencia a la oxidación, gran capacidad de compresión y buen comportamiento mecánico[1].

Se han investigado y aplicado ampliamente la adición de cargas o rellenos inorgánicos a los polímeros para fortalecer aún más sus propiedades dando origen a compósitos de matriz polimérica[2]. Las características de dispersión y tamaño de estas partículas tienen gran efecto sobre las propiedades físicas y mecánicas del compuesto polimérico. Una vía prometedora para optimizar estas propiedades es la utilización de rellenos nanométricos debido a su alta superficie específica y anisotropía en comparación con fibras o partículas de tamaño micrométricos[3].

Entre las diferentes clases de polímeros los elastómeros muestran un comportamiento elástico, de conformación amorfa y que a temperatura ambiente se encuentran por sobre de sus temperaturas de transición vítrea, otorgándole una considerable capacidad de deformación[4]. Los elastómeros son materiales de gran versatilidad, cuyas aplicaciones van desde la fabricación de neumáticos hasta pequeñas piezas que requieren gran flexibilidad, como artículos impermeables y aislantes, amortiguadores, recubrimiento de cables, sello de juntas, entre otros. Un tipo de elastómero de

interés es conocido como el caucho. Los cauchos naturales y sintéticos se caracterizan por ser elastómeros cuando son vulcanizados, presentando una alta y reversible deformabilidad[5]. El caucho natural generalmente es reforzado con fibras, silicatos y negro de carbón. Sin embargo, los efectos del refuerzo son disminuidos debido a su gran tamaño y capacidad de aglomeración, por lo que la aplicación de nano-rellenos dispersados en caucho natural para obtener mejores propiedades mecánicas y físicas tales como mayor resistencia a la abrasión, baja permeabilidad a gases, mejor conductividad eléctrica y térmica es crucial para el desarrollo tecnológico.

Los nanorrellenos a base de grafeno se han posicionado en el centro de investigación. El grafeno es un material bidimensional, ya que una capa de grafeno posee una dimensión en el rango de micrómetros mientras el espesor de la hoja de grafeno es de un átomo de carbono, siendo el material más delgado conocido en la actualidad con un espesor de 0.34 nm y una alta área superficial. Es considerado un material de nueva generación debido a sus propiedades tales como, alta conductividad térmica y eléctrica, transparencia óptica e hidrofobicidad[6].

Una de las desventajas que se tiene respecto al grafeno es la dificultad de su obtención. Se han reportados diferentes métodos para obtener derivados de grafeno, como son es el óxido de grafito (GO) y óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO). El TRGO consiste en paquetes de pocas láminas de

grafeno que se obtienen a partir de la reducción del óxido de grafito. El método de reducción térmica del óxido de grafito en atmósfera inerte para obtener TRGO permite expandir y separar las láminas de grafeno y así aproximarse al grafeno propiamente tal.

En este trabajo se estudió la influencia de diferentes tipos de óxidos de grafito reducidos térmicamente en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompuestos de caucho natural preparados mediante el método de látex.

2.- MARCO TEÓRICO

2.1.- Compósitos

Se define como compósito a materiales obtenidos mediante la combinación de dos o más componentes. Esto permite obtener nuevos materiales con características y propiedades específicas que no es posible obtener en los componentes del compósito por sí solos. El componente que se encuentra en mayor proporción se denomina matriz y el de menor proporción se le denomina carga, fase dispersa o refuerzo. Generalmente, la carga es un material más rígido que la matriz y posee la finalidad de soportar la carga mecánica, otorgar nuevas propiedades, y de esta forma mejorar el comportamiento del material. Hay un tercer elemento, denominado región interfacial, la cual puede ser considerada el elemento más importante del sistema descrito, debido a que, es la zona encargada de establecer la “comunicación” entre la matriz y la carga.

Los materiales compuestos o compósitos cumplen las siguientes características:

- Están formados por 2 o más componentes distinguibles físicamente y separables mecánicamente.
- Presentan fases químicamente distintas, completamente insolubles entre sí y separadas por una interfase.

- Las propiedades del compuesto tales como mecánicas, térmicas y eléctricas son superiores a las que presentan los componentes por sí solos.

El tipo de interfase y la característica de los componentes son cruciales en las propiedades del material compuesto. Según la matriz podemos identificar tres grupos principales de compósitos[7]:

- Materiales compuestos (compósitos) de matriz metálica
- Materiales compuestos (compósitos) de matriz cerámica
- Materiales compuestos (compósitos) de matriz polimérica

Los compósitos de matriz polimérica constan de un polímero que es reforzado generalmente con rellenos tales como fibras de vidrio, fibras de carbono, en menor frecuencia con fibras de boro. Estos materiales han mostrado un creciente interés en los campos industriales y académicos, debido principalmente a sus potenciales aplicaciones ya que combinar las propiedades de los polímeros como son la resistencia a la oxidación, ductilidad, con las altas resistencias mecánicas y la rigidez de las fibras. Estos materiales han encontrado una gran variedad de aplicaciones.

Generalmente, las fibras ocupan alrededor del 60% del volumen del compuesto, es decir, se necesita un alto contenido de carga para obtener un material final con propiedades óptimas y mejoradas con respecto al polímero inicial, conduciendo a un compuesto de alta densidad.

Es indudable que los materiales reforzados con componentes micrométricos han presentado propiedades excepcionales, aun así, en la actualidad se quiere optimizar estos materiales compuestos con la utilización de cargas o refuerzos a escala nanométrica, ya que ofrecen una mayor área interfacial muy superior a la de una partícula micrométrica, por ende, un mejor contacto con la matriz.

Los materiales de matriz polimérica reforzados con rellenos nanométricos, reciben el nombre de nanocompósitos de matriz polimérica. Estos exhiben mejorías sustanciales en las propiedades, con cantidad de cargas mucho más bajas que los materiales compuestos con cargas convencionales de tamaños micrométricas, lo que se traduce en un menor peso de los componentes.

2.2.- Nanocompósitos

El campo de la nanotecnología es una de las áreas de mayor crecimiento en investigación y desarrollo en prácticamente todas las disciplinas. La importancia de esta tecnología radica en la posibilidad de las propiedades de los materiales a escala nanométrica la que varía entre 1 a 100 nanómetros. Diversas áreas de conocimiento convergen en la nanotecnología, tales como la química, la física, la biología y la ingeniería. El avance sostenido de la nanotecnología se puede apreciar en diversas áreas, tales como el desarrollo de nuevos procesadores electrónicos, cosméticos, medicamentos, productos textiles, entre otros.

Los polímeros son frecuentemente empleados en el desarrollo de nanomateriales y pueden tener aplicación en los cambios de la biomedicina, electrónica, y nanocompositos.

Los nanocompósitos poliméricos son materiales que se caracterizan por la dispersión homogénea de partículas a escalas nanométricas (menores de 100 nm) inmersas en una matriz polimérica. La ventaja que presentan los nanocompósitos en comparación a compósitos convencionales son:

- Menor peso debido a la baja concentración de relleno.
- El relleno nanométrico ocupa baja fracción de volumen en el compósito.
- Alta interacción polímero/nanorelleno debido a que el nanorelleno posee una alta área superficial por unidad de volumen.
- Mejores propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, eléctricas, entre otras[8].

Los nanocompósitos de matriz polimérica pueden presentar superiores propiedades respecto de su polímero matriz, tales como, mayores propiedades mecánicas, barrera a los gases, resistencia a la llama, propiedades electro-ópticas y propiedades bactericidas.

Las propiedades de los nanocompositos no solo está determinada por el tipo de nanorelleno que se emplea en su preparación, sino que el polímero matriz juega un rol en tales propiedades[9]. Por tanto, la selección del polímero apropiado resulta relevante.

2.3.- Elastómeros

Los elastómeros son polímeros de cadena larga que poseen la capacidad de recuperar su forma original luego de ser deformados. La extensa unión covalente entre los átomos que forman la cadena polimérica permite que exista una considerable deformación del elastómero y son capaces de formar redes con un alto grado de entrecruzamiento cuando son vulcanizados.

Los elastómeros son polímeros amorfos y se encuentran sobre su temperatura de transición vítrea (T_g), de ahí la considerable capacidad de deformación. La mayoría de los polímeros exhiben un intervalo de temperatura sobre el cual el orden cristalino desaparece progresivamente. Al enfriar los polímeros fundidos, empiezan a cristalizar por debajo de su punto de fusión con una contracción de volumen. Para los polímeros amorfos como los elastómeros, la contracción de volumen continúa hasta que se alcanza la T_g , en el que el polímero superenfriado presenta una elevada viscosidad. Debajo de la T_g todos los polímeros son rígidos. Muchas propiedades de los polímeros tales como, viscosidad dinámica, la capacidad calorífica específica, los coeficientes de expansión térmica y los módulos elásticos, cambian abruptamente en la T_g [10].

2.3.1.- Propiedades de los elastómeros

- Implican un comportamiento viscoelástico, es decir, una conducta reológica anelástica que presentan materiales que exhiben propiedades viscosas y elásticas cuando se deforman.
- Poseen un bajo módulo de elasticidad, el cual mide la tenacidad y rigidez del material, o su capacidad elástica, por lo que los elastómeros son más fáciles de deformar bajo carga.
- Presentan una alta tensión de fallo, junto con fuerzas moleculares muy débiles.
- Proporcionan buena resistencia al calor y facilidad de deformación a temperatura ambiente.
- Poseen excepcional elongación y flexibilidad antes de romperse.
- La masa molar es lo suficientemente alta para formar redes y son fácilmente entrecruzables[11].

La historia de los materiales elastoméricos se remonta hace al menos 3000 años, cuando la antigua población mesoamericana empezó a recolectar y usar caucho natural (NR). Su uso creció rápidamente después del desarrollo de la tecnología de vulcanización en 1839 por Charles Goodyear y Thomas Hancock.

En la actualidad, la industria del elastómero es enorme debido a la amplia inserción comercial de materiales, acompañado de un mayor interés industrial y académico. Esta interesante clase de materiales ha estado inevitablemente

involucrada en el desarrollo de nanocompósitos basados en polímeros. Los elastómeros se pueden utilizar de manera eficaz como matrices poliméricas, generando nanocompósitos elastoméricos ligeros, de diseño flexible y alta procesabilidad.

Como un tipo importante de elastómero, el caucho es ampliamente utilizado como matriz de nanocompósitos poliméricos debido a su alta y reversible deformabilidad[12].

Los nanocompósitos a base de caucho exigen procedimientos de preparación que son diferentes a la mayoría de los nanocompósitos poliméricos no elastoméricos. La vulcanización en materiales elastoméricos es necesaria para obtener las excelentes propiedades mecánicas, pero también implica la existencia de enlaces químicos irreversibles entre las cadenas del polímero que impiden el reprocesamiento o el reciclaje del material.

2.4.- Caucho natural

El caucho natural (NR) o cis-1,4-poliisopreno tiene como unidad monomérica básica cis-1,4-isopreno (Fig1). Se produce mediante el procesamiento de la savia del árbol *Hevea Brasiliensis*.

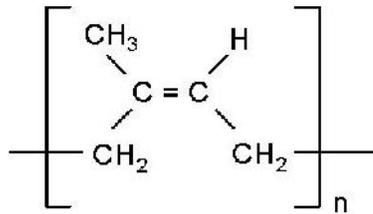


Figura 1. Estructura del caucho natural (NR) (cis-1,4-poliisopreno).

El caucho natural tiene buenas propiedades dieléctricas, excelente resiliencia, elevada capacidad de amortiguación y buena resistencia al desgarro. Como regla general, el caucho natural es químicamente resistente a ácidos minerales diluidos no oxidantes, álcalis y sales. Sin embargo, son atacados fácilmente por productos químicos oxidantes, el oxígeno atmosférico, el ozono, aceites, benceno y cetonas. También tienen mala resistencia química al petróleo y sus derivados, y se ablanda bajo la acción de muchos productos químicos orgánicos. Además, los cauchos naturales son altamente sensibles a la irradiación UV (exposición a la luz solar)[13]. Por lo tanto, el caucho natural es un material óptimo para aplicaciones que requieren resistencia a la abrasión/desgaste, resistencia eléctrica y propiedades amortiguadoras. Sin embargo, debido a sus limitaciones mecánicas, el caucho natural así como cauchos sintéticos se convierten en un producto más tenaces mediante la vulcanización. El proceso de vulcanización es el entrecruzamiento de las cadenas macromoleculares del caucho en presencia de azufre y peróxidos a temperaturas elevadas. (Fig. 2)

El caucho natural se considera un recurso renovable y un material respetuoso con el medio ambiente[14]. Por lo que la modificación química de caucho natural se ha convertido en un ámbito importante para mejorar sus propiedades y con ello poder ampliar sus usos.

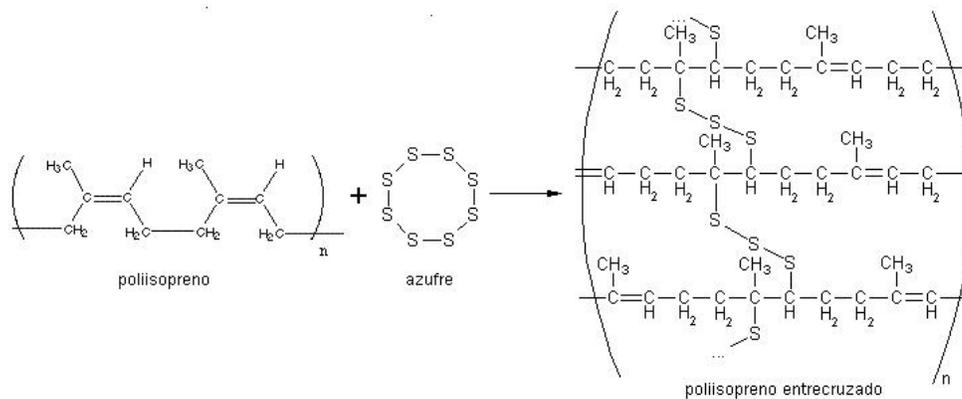


Figura 2. Reacción de vulcanización de cis-1,4-polisopreno en presencia de azufre.

2.4.1.- Propiedades de nanocompósitos a base de caucho natural

- Reducción de la Inflamabilidad y retardamiento de la Llama.
- Resistencia mecánica y rigidez. La resistencia se refiere a la tensión máxima que puede imponerse a un material antes de que se fatigue. La rigidez se mide por el módulo de elasticidad, que se determina por la tensión requerida para tensar un material en la región lineal. Si se refuerza una matriz elastomérica con una segunda fase que tiene un

módulo de elasticidad más alto, se espera que el compuesto sea más rígido que el polímero matriz.

- Tenacidad. Muy a menudo, los materiales rígidos se fracturan después de ser tensados por una fuerza, a éstos se les llaman materiales frágiles. En muchas aplicaciones es deseable retener la capacidad de deformación junto con la rigidez. La capacidad de un material para soportar tensiones grandes sin romperse se llama "tenacidad o dureza".
- Viscoelasticidad.
- Conductividad térmica y eléctrica.

Los nanocompósitos a base de caucho se pueden producir mediante tres vías, mezclado en fundido, polimerización *in situ* y mezclado mediante el método de látex. Esta tesis se basa en el estudio de nanocompósitos de caucho natural mediante aplicación del método látex

2.5.- Látex de caucho natural

El látex es una dispersión coloidal que se compone de partículas poliméricas dispersas en agua. Generalmente las partículas comprenden un 50% en peso de la dispersión.

El látex de caucho natural es esencialmente una suspensión de partículas de poli-1,4-cis-isopreno en agua. Posee una distribución de tamaño de partículas bimodal, pero por lo general no superan los 5 μ M de diámetro.

El látex de caucho natural además de contener como elementos principales caucho, posee pequeñas cantidades de resinas, lípidos, ésteres y proteínas. Alrededor del 20% de las proteínas que contiene el látex están adsorbidas sobre las partículas de caucho, otorgando carga negativa a la suspensión[15].

El látex posee un punto isoeléctrico entre 3 y 5. Esto le confiere una estabilidad coloidal de látex a pH básico, mientras que la coagulación del látex ocurre a pH ácido. Una partícula de caucho se ha descrito como un núcleo hidrófobo de poliisopreno rodeado por una capa lipoproteica compleja, y se ha demostrado que la membrana de partículas es una monocapa fluida. (Fig 3)

Del contenido total de proteínas de látex fresco, sobre el 20 % se adsorbe sobre las partículas de caucho. Las proteínas y los fosfolípidos adsorbidos en las partículas de caucho[16] imparten una carga negativa neta, contribuyendo así a la estabilidad coloidal del látex[17].

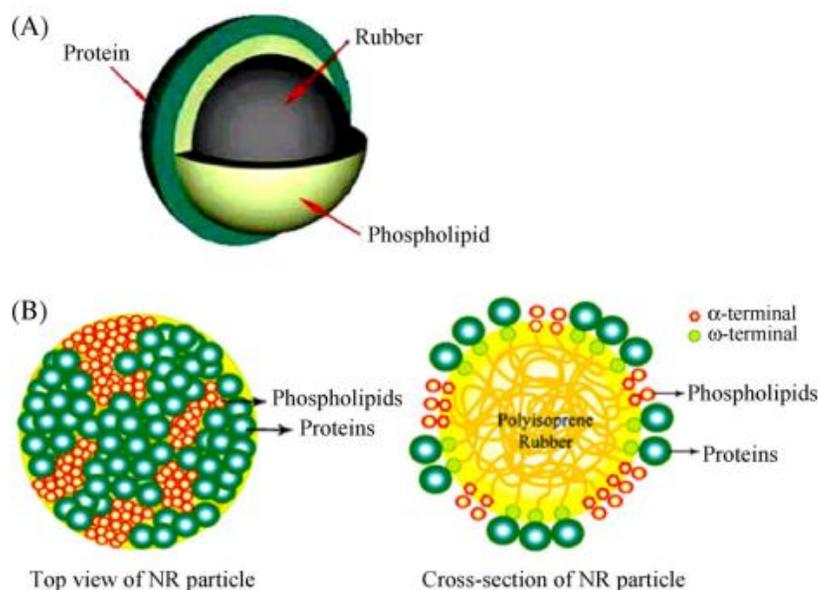


Figura 3. Estructura del látex de NR (A), vista superficial de la partícula de látex de NR (B) y corte transversal de la misma.

El desarrollo de nanocompuestos de caucho natural mediante el método látex es una vía óptima para la preparación de éstos, ya que el látex de caucho natural posee baja viscosidad lo que facilita su procesamiento y la preparación de nanocompuestos.

2.6.- Grafeno como relleno nanométrico

La investigación sobre el desarrollo de nanocompuestos elastoméricos a base de grafeno ha ganado popularidad generalizada en la comunidad científica y en la tecnología de polímeros, debido a las propiedades únicas exhibidas por el grafeno.

El grafeno es un material bidimensional, constituido por una monocapa de átomos de carbono en forma hexagonal, similar a un panal de abejas, está compuesto exclusivamente por átomos de carbono unidos por enlaces sp^2 . Fue aislado por primera vez por los investigadores Andre Geim y Konstantine Novoselov el año 2004[18, 19]

El grafeno se puede considerar como la unidad básica de otros alótopos de carbono, puede ser envuelto para formar fullerenos (0D), laminado para formar nanotubos (1D) y apilado para formar grafito (Fig.4).

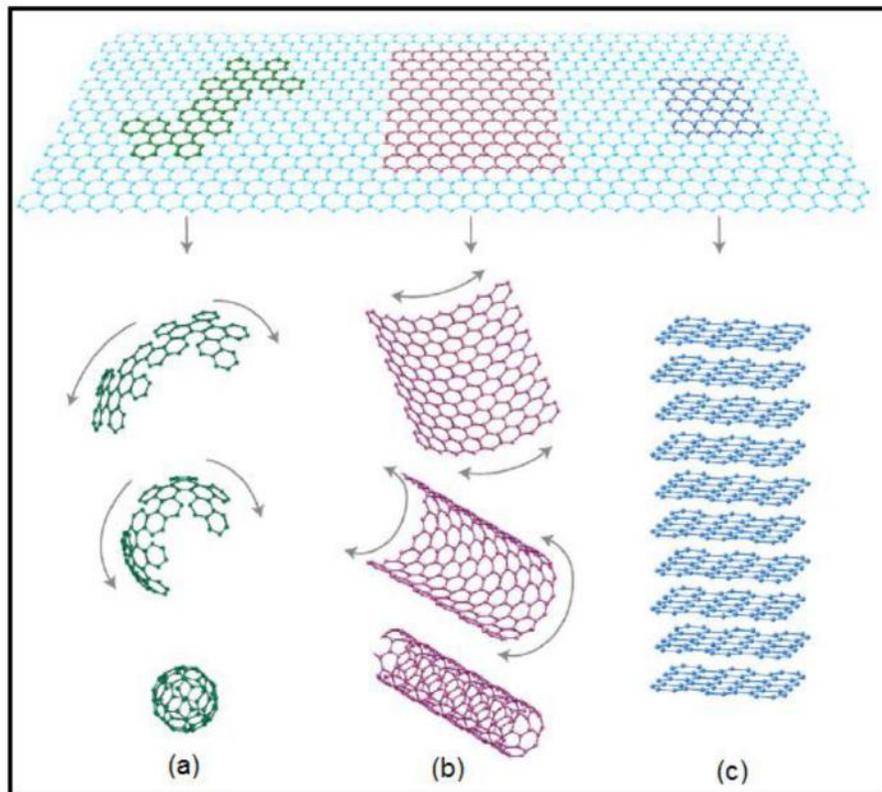


Figura 4. Formación de estructuras de carbono a partir de grafeno, fullereno (a) nanotubo de carbono (b) grafito (c)[20].

La estructura hexagonal le permite a cada carbono interactuar con tres átomos de carbono de hibridación sp^2 generando un enlace π deslocalizado, donde el par electrónico le confiere propiedades extraordinarias al grafeno, entre las que se encuentran:

- Propiedades mecánicas excepcionales, superiores a las de cualquier otro material. Estudios muestran valores de módulo de Young del orden de 1 TPa y resistencias a la tracción de aproximadamente 130 GPa para deformaciones de 0.25%.
- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono
- Excelente conductor térmico debido a los fuertes enlaces covalentes y a la dispersión de fonones, alcanzando una conductividad térmica a temperatura ambiente superior a $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ en el caso del grafeno prístino y libre de defectos. Este valor se ve afectado significativamente por factores como el sustrato sobre el que se soporta el grafeno, la calidad estructural y el contenido de impurezas.
- Químicamente anisótropo, sus planos basales son muy inertes, sus bordes son altamente reactivos debido a la presencia de átomos de carbonos de hibridación sp^2 .
- Capaz de soportar la radiación ionizante.
- Elevada conductividad eléctrica, debida a la alta movilidad de carga ($20 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La calidad estructural del grafeno influirá en la conductividad eléctrica, ya que las impurezas y defectos estructurales operan como

centros de dispersión que impiden la movilidad de los portadores de carga. Posee una brecha de banda cero, permitiendo al material comportarse simultáneamente como un metal y un semiconductor, en el que los electrones se mueven a gran velocidad, ya que se comportan como fermiones de Dirac, es decir, cuasipartículas carente de masa[21].

2.6.1.- Métodos de obtención del grafeno

La síntesis de grafeno se puede dividir en dos tipos de enfoques en los que tradicionalmente se agrupan las metodologías de preparación de materiales nanoestructurados, métodos top-down y bottom-up (Fig.5)[22]

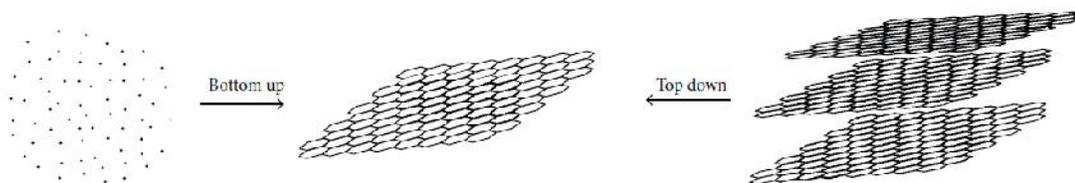


Figura 5. Esquema de la síntesis de grafeno, proceso bottom up y top down.

2.6.1.1.- Método Bottom-up (o ascendente)

Implica sintetizar grafeno mediante deposición química de vapor (CVD) a partir de fuentes que contienen carbono o mediante la descomposición de un sólido (por ejemplo, carburo de silicio). Para producir un material de buena calidad, la fuente de carbono debe promover altos niveles de grafitización. Los procesos implicados generalmente son simples, aunque el material producido puede contener más defectos que los observados por los métodos top-down, por lo

que el rendimiento es más bajo debido a los posibles bajos niveles de grafitización y morfologías irregulares de la materia prima[23].

2.6.1.2.-Métodos Top-Down (o descendentes)

El método implica romper las capas apiladas de grafito para producir hojas de grafeno individuales, esto significa que las fuerzas de Van de Waals que mantienen las capas juntas deben ser superadas[24]. El desafío de este método es separar eficazmente las capas sin dañar las hojas, e impedir la reaglomeración de las hojas una vez que las capas han sido exfoliadas.

- **Exfoliación micromecánica (Técnica Scotch Tape)**

Método empleado por K. Novoselov y A. Geim en 2004[25], donde aislaron por primera vez grafeno monocapa. Este método implica el adelgazamiento del grafito mediante el rapado fino, o bien, el descaramiento de sus capas. Las capas del grafito unidas por interacciones débiles de Van de Waal se separan utilizando cinta adhesiva, la cinta se pega sobre el grafito para posteriormente despegarse lentamente, proceso que se repite con el grafito que está adherido a la cinta hasta extraer hojas extremadamente delgadas, y así aislar el grafeno monocapa.

- **Exfoliación en fase líquida**

Se basa en aumentar la distancia interlaminar de las capas de grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van de Waal) y poder separar

las láminas de grafeno. El método consta de tres pasos, dispersión, sonicación y purificación.

En la dispersión, el grafito es expuesto en disolventes orgánicos para posteriormente ser sonicados mediante un proceso de ultrasonido. Este paso es primordial, ya que el ultrasonido proporciona energía a la mezcla disolvente-grafeno facilitando la exfoliación[20]. El requisito fundamental es elegir un disolvente con tensión superficial igual o superior a la energía de interacción grafeno-grafeno, por lo que el uso de suspensiones acuosas-tensioactivas es una opción por producir suspensiones estables. Finalmente, la solución se centrifuga para separar el grafito exfoliado de las monocapas de grafeno obtenidas.

- **Exfoliación de un compuesto intercalado de grafito (GICs)**

La hibridación de los átomos de carbono del grafito le otorga la capacidad de reactividad, permitiendo la incorporación de átomos, iones o moléculas en su red. En el caso de la exfoliación con disolventes, los GICs generalmente son sonicados en solución para ayudar a la exfoliación. La intercalación de moléculas de disolvente expanden las capas, esta interacción puede hacer que se expulse gas favoreciendo la escisión. De esta forma se obtienen láminas de grafeno monocapa.

Los GICs pueden interactuar con las capas de grafito mediante un homopolar o unión polar. El óxido de grafito (GO) y el fluoruro de grafito (GF) son ejemplos

de unión homopolar, mientras que el grafito de potasio, rodio y cesio son ejemplos de unión polar.

2.6.3.3.- Obtención de grafeno mediante la oxidación de grafito

Un método de síntesis muy utilizado en los últimos tiempos debido a su simplicidad y viabilidad es el proceso de oxidación del grafito y su posterior exfoliación mediante reducción térmica. Mediante esta vía se obtiene óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) (Fig.6) o también denominado óxido de grafeno reducido (rGO).

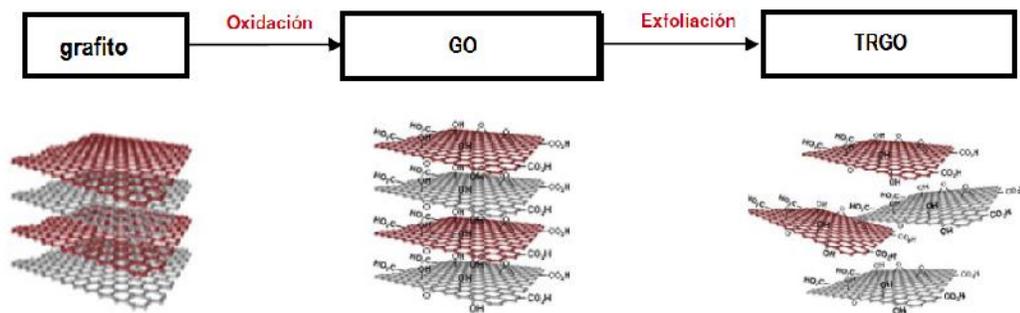


Figura 6. Esquema de la oxidación del grafito y posterior exfoliación.

2.7.- Óxido de grafito (GO)

El GO se preparó por primera vez en 1859 por el químico británico Brodie, haciéndose muy popular en la comunidad científica por ser un precursor de grafeno. Se puede sintetizar a partir de grafito, haciéndolo reaccionar con agentes oxidantes[26]. El material resultante carece de conjugación electrónica

debido al contenido de grupos funcionales como ácidos carboxílicos, hidroxilos fenólicos y epóxidos.

2.7.1.- Síntesis de GO

Los métodos que se utilizan en la actualidad para la oxidación de grafito tienen en común el uso de medios ácidos y fuertes agentes oxidantes[27]. A continuación, se explican brevemente los procesos de oxidación más comunes. Entre los que se encuentran el método de Brodie, Staudenmaier y Hummers.

2.7.1.1.- Método de Brodie y Staudenmaier

El método de Brodie[28] se basa en la adición de clorato de potasio (KClO_3) a una solución de grafito con ácido nítrico fumante. La solución resultante se filtra y se lava hasta que el filtrado alcanza un pH 5. (Fig. 7a)

Staudenmaier modificó el método adicionando ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 97% logrando de esta forma el aumento de la acidez de la reacción, y la adición del clorato de potasio fue a través de diferentes alícuotas. (Fig. 7b)

2.7.1.2.-Método de Hummers

Casi 60 años después de la introducción de la estrategia de Staudenmaier, los químicos Hummers y Offeman[29] desarrollaron un procedimiento diferente para hacer GO. Se hizo reaccionar el grafito con permanganato de potasio (KMnO_4), nitrato de sodio (NaNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). El ácido sulfúrico reacciona con el permanganato de potasio generando óxido de manganeso VII (Mn_2O_7), especie reductora del sistema. Según su descripción, todo el proceso

de oxidación terminó en 2 horas, dando lugar a un producto final con mayor grado de oxidación que el producto de Staudenmaier. (Fig. 7c)

A lo largo de los años este método ha sufrido modificaciones que se basan en el cambio de las proporciones de los reactivos añadidos.

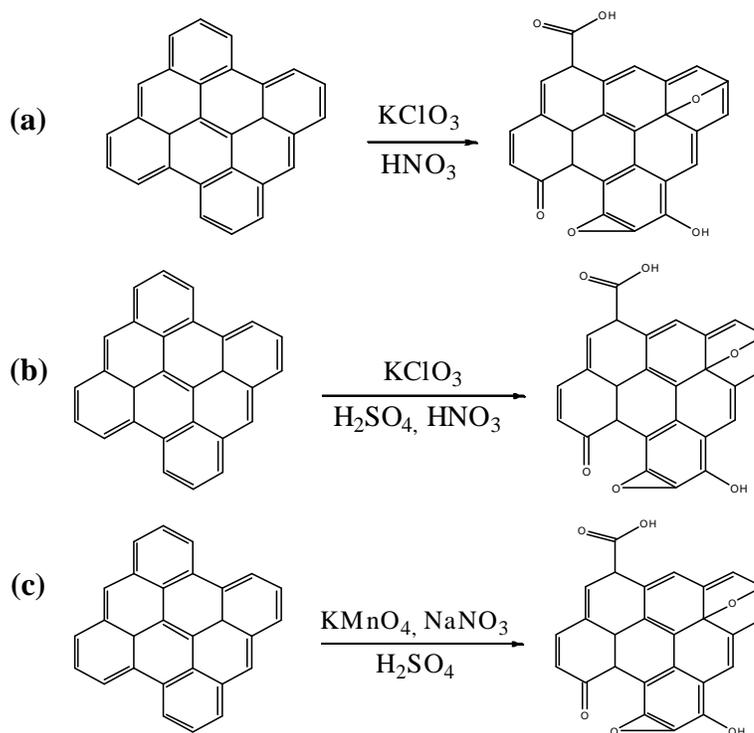


Figura 7. Reacciones de oxidación de una lámina de grafito por los métodos de Brodie (a), Staudenmaier (b) y Hummers (c).

2.7.2.-Reducción del óxido de grafito

El GO es aislante eléctricamente debido a la pérdida de aromaticidad como consecuencia de la introducción de grupos oxigenados. Sin embargo, la conductividad eléctrica puede ser recuperada mediante la restauración de los

enlaces sp². Esto se logra mediante la reducción del GO, la cual se puede llevar a cabo mediante métodos químicos o métodos físicos.

2.7.2.1.- Reducción de GO mediante agentes químicos

Este método se basa en la reducción del óxido de grafito por medio de la utilización de agentes reductores como la hidracina, hidroquinona, borohidruro de sodio (NaBH₄), entre otros. Al reducir el GO con hidracina se obtienen relaciones atómicas C/O en torno a 10, pudiendo llegar a 12,5. El inconveniente del uso de este agente reductor es su toxicidad, siendo inapropiado su uso en grandes cantidades, una alternativa a la hidracina es el borohidruro de sodio, que es eficaz con la eliminación carbonilos, pero su eficiencia baja con los grupos epóxidos y carboxílicos y es incapaz de eliminar grupos hidroxilos. El principal inconveniente de este método es que no permite la eliminación completa de los grupos funcionales y además introduce nuevos heteroátomos en la estructura grafénica.

2.7.2.2.- Reducción térmica

El TRGO[30] se forma mediante la exposición del óxido de grafito (GO) a temperaturas elevadas, generalmente entre 1000 y 1100°C, lo que conduce a una expansión del material de carbono y eliminación parcial de la funcionalidad de la superficie grafítica. En contraste con los métodos químicos utilizados para reducir GO, la síntesis de TRGO por este método no requiere reactivos químicos y la reducción se logra en un solo paso. El TRGO se puede dispersar

en una variedad de disolventes adecuados para mezclas en solución o técnicas de polimerización in situ[31], como tal, el TRGO se ha usado como un agente de refuerzo para una variedad de nanocompuestos poliméricos[32].

3.- OBJETIVOS

3.1.- Objetivo general

Preparar nanocompuestos de base a caucho natural y óxido de grafito reducido térmicamente y caracterizar sus propiedades eléctricas y mecánicas.

3.2.- Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafito mediante el método reportado por Hummers
- Sintetizar óxido de grafito mediante la modificación de parámetros de reacción tales como temperatura y tiempo.
- Someter el óxido de grafito a un proceso de modificación no covalente mediante reducción térmica.
- Comprobar la obtención de óxido de grafito (GO) y óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) mediante su caracterización por espectroscopía infrarroja (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y adsorción física de gases.
- Obtener nanocompuestos en base de caucho natural prevulcanizado como matriz y óxido de grafito reducido térmicamente en solución de dodecil sulfato de sodio como refuerzo.
- Determinar propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos obtenidos, mediante medidas de conductividad eléctrica y ensayos de tensión-deformación.

4.- MATERIALES Y EQUIPOS

4.1.- Materiales y reactivos

- Grafito en polvo, Sigma-Aldrich, USA.
- Látex de caucho natural pre-vulcanizado ML-118, Química Miralles S.A. Chile.
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), >98%, Sigma-Aldrich, USA.
- Nitrato de Sodio ($NaNO_3$), >99,0%, Merck.
- Permanganato de Potasio ($KMnO_4$), >99,0%, Fluka.
- Acetona p.a. Sigma-Aldrich, USA.
- Agua desionizada.
- Agua oxigenada (H_2O_2) grado técnico 30% v/v.
- Dodecilsulfato de sodio (SDS), >99,0%, Fluka.

4.2.- Equipos

- Cañón ultrasonido Qsonica modelo Q700.
- Balanza analítica precisa modelo 125 A, Swiss Quality.
- Estufa de vacío Heraeus modelo VTR5036.
- Espectrómetro de marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two.
- Horno tubular Carbolite® modelo TZF 12/65/550.
- Difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8.

- Microscopio de barrido electrónico marca JEOL modelo JSM-IT300, con detector EDS marca Oxford Instruments.
- Test fixture resistivity 8009.
- Dinamómetro Lloyd modelo LS1 PLUS.

5.- PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se prepararon nanocompuestos de caucho natural reforzados con óxido de grafito reducido térmicamente (TRGO) mediante la incorporación de suspensiones de TRGO en SDS a látex de caucho natural (NR). El trabajo constó de dos etapas principales, la primera corresponde a la obtención del refuerzo mediante la síntesis de óxido de grafito (GO). El proceso de oxidación se llevó a cabo siguiendo el método Hummers, el cual fue modificado mediante la variación de tiempos y temperaturas de oxidación. Los tiempos de reacción fueron 15 minutos, 30 minutos (tiempo estándar), 90 minutos, 3 horas, 4 horas y 6 horas. Las temperaturas de reacción fueron 35°C, 45°C, 50°C y 70°C. Posteriormente se realizó la reducción de cada GO mediante expansión térmica, obteniendo los TRGO's correspondientes a cada tiempo y temperatura. Se realizó un estudio comparativo entre cada TRGO y se seleccionaron los más adecuados para ser utilizados en la siguiente etapa.

La segunda y última etapa corresponde a la elaboración de nanocompuestos a base de caucho utilizando los TRGO seleccionados, los cuales fueron dispersados en una solución de agua y surfactante (SDS), para posteriormente

ser sonicados en un baño de ultrasonido. Finalmente, la solución se incorporó al látex de NR obteniendo nanocompuestos a base de caucho natural.

5.1.- Síntesis de óxido de grafito por Método Hummers

En un reactor refrigerado a 0°C se adicionaron bajo agitación 4,35g de grafito y 2,17g de nitrato de sodio en 100 ml de ácido sulfúrico. A continuación, se adicionaron lentamente 13,04g de permanganato de potasio. Una vez adicionada la totalidad de permanganato la suspensión fue llevada a una temperatura de 35°C durante 30 minutos. Transcurridos los 30 minutos se adicionaron 200 ml de agua desionizada mediante suave agitación. La suspensión diluida se mantuvo con agitación durante 15 minutos para posteriormente ser nuevamente diluida con agua tibia a aproximadamente 600ml y se trató con peróxido de hidrógeno al 3% para reducir el permanganato residual y el óxido de manganeso a sulfato de manganeso soluble.

La reacción se repitió variando el tiempo y temperatura de oxidación, los GO's obtenidos se denominaron GO-15m, GO-30m, GO-90m, GO-3h, GO-4h y GO-6h, para los GO en donde el parámetro de variación fue el tiempo y GO-35°C, GO-45°C, GO-55°C y GO-70°C, para los GO's en donde se varió la temperatura de oxidación.

5.2.- Reducción térmica de óxidos de grafito

Los GO preparados a diferentes tiempos y temperaturas de oxidación se sometieron a una reducción térmica usando un horno tubular Carbolite®

modelo TZF 12/65/550. Los TRGOs obtenidos se denominaron TRGO-15m, TRGO-30m, TRGO-90m, TRGO-3h, TRGO-4h y TRGO-6h, donde el número indica el tiempo de oxidación al que fue sometido el grafito. Los TRGO obtenidos de GO's en que el parámetro de variación fue la temperatura se denominaron TRGO-35°C, TRGO-45°C, TRGO-55°C y TRGO-60°C, donde el número indica la temperatura a la que fue sometida el grafito en el proceso de oxidación.

La reducción térmica se llevó a cabo bajo flujo continuo de Argón (200-500ml/min). El proceso consideró una rampa de calentamiento inicial de 20°C/min hasta alcanzar los 200°C y una rampa de 10°C/min, entre los 200°C y 1000°C. La temperatura se mantuvo a 1000°C por 2 minutos y finalmente se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente.

5.3.- Preparación de nanocompósitos

Se realizaron nanocompósitos NR/TRGO dispersados en SDS a diferentes concentraciones. Se utilizó TRGO-15m, TRGO-30m, TRGO-90m y TRGO-6h como refuerzos, y de esta manera saber cómo influye el tiempo de oxidación del GO y posterior TRGO en la calidad del nanocompósito.

Se dispersó TRGO en una solución al 17,3mM de dodecilsulfato de sodio (SDS) para lograr una concentración de 0.3% en peso de TRGO en la suspensión, considerando como criterio de preparación de soluciones la concentración micelar crítica (CMC) del surfactante siendo el CMC de SDS de

8.20 mM. La suspensión de TRGO fue sometida a ultrasonido durante 30 minutos. Posteriormente, se adicionaron alícuotas de esta mezcla al látex de caucho natural, hasta lograr un contenido de 1%, 2%, 3% y 4% en peso de TRGO respecto del contenido de caucho. Finalmente, la mezcla de látex y suspensión de TRGO se dejó secar a 70°C durante 12 horas. Proceso que se repitió para cada TRGO sintetizado.

Tabla 1. Composición de nanocompuestos preparados con látex de NR y TRGO's a diferentes concentraciones.

Nanocompuesto (%p/p)	Látex NR (g)	TRGO-15m (g)	TRGO-30m (g)	TRGO-90m (g)	TRGO-6h (g)	Solución SDS (ml)
<i>NR/TRGO-15m</i> <i>1%p/p</i>	4,057	0,0198	-	-	-	6,6
<i>NR/TRGO-15m</i> <i>2%p/p</i>	4,057	0,0396	-	-	-	13,2
<i>NR/TRGO-15m</i> <i>3%p/p</i>	4,057	0,0594	-	-	-	19,8
<i>NR/TRGO-15m</i> <i>4%p/p</i>	4,057	0,0792	-	-	-	26,4
<i>NR/TRGO-30m</i> <i>1%p/p</i>	4,057	-	0,0198	-	-	6,6
<i>NR/TRGO-30m</i> <i>2%p/p</i>	4,057	-	0,0396	-	-	13,2
<i>NR/TRGO-30m</i> <i>3%p/p</i>	4,057	-	0,0594	-	-	19,8
<i>NR/TRGO-30m</i> <i>4%p/p</i>	4,057	-	0,0792	-	-	26,4
<i>NR/TRGO-90m</i> <i>1%p/p</i>	4,057	-	-	0,0198	-	6,6
<i>NR/TRGO-90m</i> <i>2%p/p</i>	4,057	-	-	0,0396	-	13,2
<i>NR/TRGO-90m</i> <i>3%p/p</i>	4,057	-	-	0,0594	-	19,8
<i>NR/TRGO-90m</i> <i>4%p/p</i>	4,057	-	-	0,0792	-	26,4

NR/TRGO-6h 1%p/p	4,057	-	-	-	0,0198	6,6
NR/TRGO-6h 2%p/p	4,057	-	-	-	0,0396	13,2
NR/TRGO-6h 3%p/p	4,057	-	-	-	0,0594	19,8
NR/TRGO-6h 4%p/p	4,057	-	-	-	0,0792	26,4

5.4.- Técnicas de caracterización

Para la caracterización de los GO's y TRGO's se emplearon diferentes técnicas tales como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FT-IR) para comparar la estructura química, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para el estudio de la morfología y composición elemental de los refuerzos y por último adsorción física de gases (BET) para conocer área superficial de cada TRGO. Para la caracterización de los nanocompuestos se analizaron las propiedades mecánicas y las conductividades eléctricas.

5.4.1.- Difracción de rayos X (DRX)

La técnica consiste en la incidencia de rayos X de longitud de onda constante sobre una sustancia cristalina. La onda es difractada por los planos cristalográficos d_{hkl} de la muestra en diversos ángulos cumpliendo la ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

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

A partir de los difractogramas obtenidos se analizó la distancia interplanar y la distancia de apilamiento de capas, parámetros que se calcularon mediante la ley de Bragg y el procedimiento estándar publicado por Iwashita et al[33], aplicando la expresión de Debye-Scherrer.

$$d_{00l} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_{00l}} \quad L_c = \frac{0,9\lambda}{\beta_{1/2}\text{cos}\theta_{00l}}$$

Donde d_{00l} es la distancia interplanar del plano de reflexión 00l, θ es el ángulo de reflexión, L_c es la distancia de apilamiento de capas, λ es la longitud de onda de radiación y $\beta_{1/2}$ corresponde a la anchura a media altura de la reflexión y se corrige por medio de un patrón de para descontar el ensanchamiento propio del equipo.

Los patrones de difracción de las muestras analizadas se obtuvieron en un difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8, la radiación empleada corresponde a la línea K del cobre (1,454Å), utilizándose un filtro de níquel y una velocidad de barrido de 0,5 segundos.

5.4.2.- Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja permite la identificación de grupos funcionales presentes en un compuesto y se fundamenta en la excitación de modos normales de vibración que se produce como consecuencia de la absorción de radiación electromagnética de frecuencias definidas dentro del rango infrarrojo.

Los espectros FTIR se obtuvieron en el espectrómetro de marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two en modo de transmitancia. Las muestras se prepararon homogenizando una pequeña cantidad de la dispersión sobre un mortero ágata con aproximadamente 10mg de bromuro de sodio (KBr), bajo la acción de una lámpara infrarroja, y de esta manera evitar que la muestra absorba agua proveniente de la humedad del ambiente. La mezcla fue molida hasta la obtención de un polvo impalpable para posteriormente formar una pastilla compacta utilizando una prensa manual.

5.4.3.- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

El estudio morfológico y composición elemental de los GO's y TRGO's se realizó mediante el uso de SEM-EDS en un microscopio marca JEOL modelo JSM-IT300, con detector EDS marca Oxford Instruments. El microscopio que emplea un haz de electrones de corta longitud, permitiendo obtener una mayor resolución que la lograda con un microscopio óptico.

5.4.4.- Adsorción física de gases

Área superficial BET

La caracterización superficial de los TRGO's se realizó utilizando la adsorción física de gases de N₂ a 77K, dentro de un sistema volumétrico Micromeritics ASAP 2020. Para cada ensayo se utilizó una pequeña cantidad de muestra, la

cual se desgasificó a 350°C por un periodo de 12 horas con el fin de eliminar la humedad y/o interferentes adsorbidos.

A partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno y la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET) se calculó el área superficial. La técnica consiste en exponer la muestra (adsorbente) a un gas (adsorbato) químicamente inerte, con el fin de que el gas se adsorba sobre la superficie de la muestra. El volumen de esta monocapa de gas adsorbida, que cubre completamente la superficie de la muestra se calcula mediante la ecuación BET, valor considerado como área superficial.

5.4.5.- Ensayo de esfuerzo-deformación

Para la determinación de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos en base de NR y los distintos TRGO's, se realizó un ensayo de esfuerzo-deformación en un dinamómetro Lloyd con una velocidad de estiramiento de 100mm/min a temperatura ambiente.

Para obtener resultados representativos, se realizó el análisis por cuadruplicado a cada muestra. Se registraron los valores de módulo al 100%(E100), 300%(E300) y 500%(E500) de deformación, además se analizó la tensión máxima y el porcentaje de elongación a la rotura, es el máximo esfuerzo que un material puede resistir antes de su rotura por estiramiento, este porcentaje mide la ductilidad del material.

5.4.6.- Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos se midió mediante la determinación de la resistividad eléctrica en un equipo High/resistivity meter 6517B, empleando una caja de Test fixture resistivity 8008 y un flujo de tensión eléctrica entre 0 y 100V.

Se calculó la conductividad eléctrica a partir de la resistividad, que es la resistencia eléctrica específica de un determinado material, ya que la resistividad es la inversa de la conductividad eléctrica.

6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1.- Caracterización de Grafito, GO's y TRGO's

En esta sección se demostrará la obtención de óxido de grafito. Se analizará la influencia del tiempo y temperatura de oxidación del grafito en el grado de funcionalización del GO, mediante la determinación de particularidades morfológicas y estructurales de óxidos de grafito provenientes del método de oxidación de Hummers. Posteriormente, se analizarán los TRGO's obtenidos a partir de la exfoliación de los diferentes GO's, la caracterización del TRGO permitirá determinar qué parámetros influyen en la obtención de un refuerzo con mejores propiedades que el obtenido a partir del método convencional de Hummers.

6.1.1.- Caracterización de grafito, GO's y TRGO's mediante espectroscopía infrarroja FT-IR

6.1.1.1.- Caracterización de grafito y GO's por espectroscopía infrarroja

El análisis de espectroscopía infrarroja FT-IR es de gran utilidad en la caracterización de compuestos orgánicos, ya que permite identificar grupos funcionales como hidroxilos, carbonilos, epoxis, entre otros. Esto permitiría conocer la influencia que tiene la reacción de oxidación del grafito sobre los grupos funcionales presentes en él.

La Figura 8 presenta el espectro infrarrojo del grafito, las asignaciones de las bandas de absorción se exhiben en la Tabla 2. En la Figura 8 es posible apreciar las bandas de absorción típicas del grafito, la banda en 1620 cm^{-1} corresponde a vibraciones de enlace C=C, que constituyen la base de las láminas de grafeno. Se observa una banda intensa en 3440 cm^{-1} , la cual corresponde al estiramiento de enlace O-H. Según la literatura[34] el grafito solo posee carbono en su estructura. Sin embargo, la mayoría del grafito presente en la naturaleza posee presencia de oxígeno. Estos oxígenos se encuentran en forma de hidroxilos terminales.

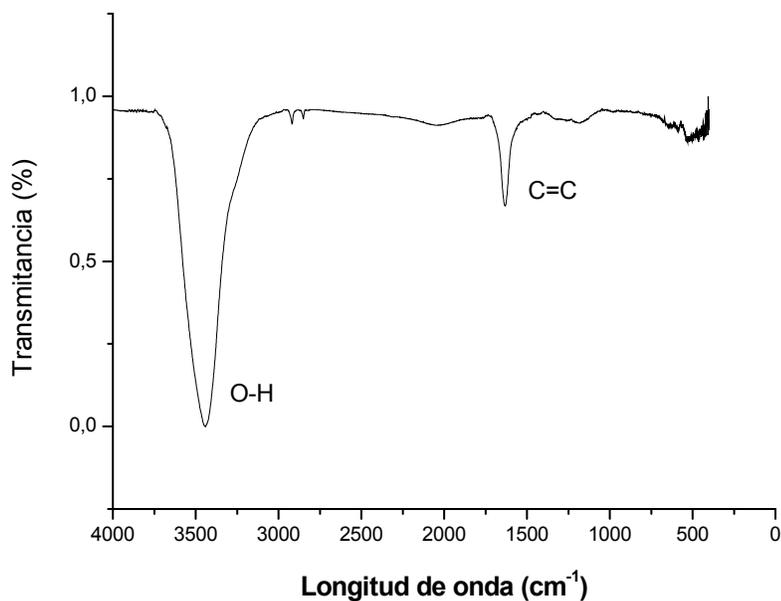


Figura 8. Espectro infrarrojo de grafito natural.

Tabla 2. Asignación de bandas de absorción de grafito en FT-IR.

Grupo funcional	Modo vibracional	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Intensidad
C=C (Aromático)	Tensión	1620	Débil
O-H	Tensión	3440	Fuerte

Se efectuó espectroscopia infrarroja a GO's obtenidos a partir de un proceso de oxidación con tratamiento térmico (GO-35°C, GO-45°C, GO-50°C y GO-70°C) y GO's obtenidos a partir de variaciones en los tiempos de oxidación (GO-15m, GO-30m, GO-90m, GO-3h, GO-4h y GO-6h). Los resultados indicaron que todos los GO poseen los mismos grupos funcionales, lo que sugiere, que la variación de parámetros en el proceso de oxidación del grafito no influye en el

tipo de grupos funcionales que se generan, pero sí en la cantidad de ellos en las láminas de grafeno que componen el GO. Lo que se corrobora en el análisis de espectroscopía de energía dispersiva que se discutirá a continuación.

En la Figura 9 es posible distinguir los grupos funcionales presentes en las muestras de GO. Las bandas de absorción que corresponden a cada grupo funcional se presentan en la Tabla 3. Se reconocen 5 picos principales, los que corresponden al grupo éter, ácido carboxílico, hidroxilo y enlace C=C aromático, permitiendo concluir, que el proceso de oxidación se realizó de manera correcta y sin la pérdida total de la aromaticidad.

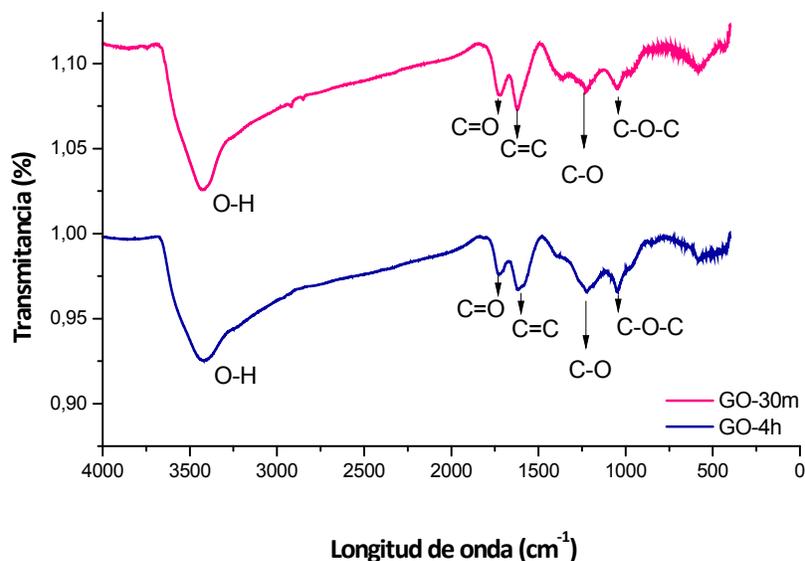


Figura 9. Espectro infrarrojo de GO-30m y GO-4h.

Tabla 3. Asignación de bandas de absorción de GO en FT-IR.

Grupo funcional	Modo vibracional	Longitud de onda (cm⁻¹)	Intensidad
C=C (Aromático)	Tensión	1620	Media
O-H (Alcohol)	Tensión	3440	Fuerte
C-O-C (epoxi)	Tensión	1053	Media
C=O (cetona)	Tensión	1620	Media
C-O (Ac. Carbox.)	Tensión	1228	Media

6.1.1.2.- Caracterización de TRGO por Espectroscopía Infrarroja FT-IR

La Figura 10 muestra el espectro infrarrojo de TRGO, todos los TRGO's preparados exhibieron un espectrograma infrarrojo similar, por lo que se consideró el TRGO preparado a partir del método convencional de Hummers, sin variaciones en los parámetros de oxidación, es decir, se oxidó el grafito a 35°C y se dejó reposar durante 30 minutos.

De la figura se desprende, que el proceso de reducción del GO mediante expansión térmica promueve la exfoliación parcial de las láminas del GO, se observa la eliminación de los grupos carboxílicos y la disminución de los demás grupos funcionales por la disminución de la intensidad del espectro de TRGO[30].

La variación en los parámetros de oxidación no promueve una exfoliación selectiva, pero sí es eficaz en la remoción de grupos funcionales.

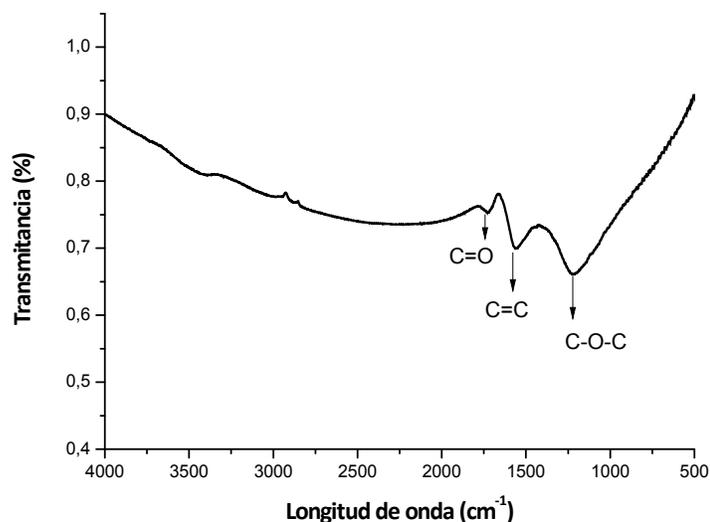


Figura 10. Espectro infrarrojo de TRGO estándar.

Tabla 4. Asignación de bandas de absorción de TRGO estándar.

Grupo funcional	Modo vibracional	Longitud de onda (cm^{-1})	Intensidad
C=C (Aromático)	Tensión	1565	Media
C-O-C (epoxi)	Tensión	1222	Media-Fuerte
C=O (cetona)	Tensión	1720	Débil

6.1.2.- Caracterización estructural de grafito, GO y TRGO por Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica potente en la determinación estructural de compuestos grafíticos, empleando la ley de Bragg y ley de Scherrer[35] es posible conocer la distancia interlaminar y el número de láminas de los compuestos a base de grafeno.

6.1.2.1.- Caracterización de grafito y GO

La Figura 11 muestra el patrón de difracción del grafito natural, el cual exhibe un peak intenso a $26,2^\circ 2\theta$ valor correspondiente a un espacio interlaminar (d_{002}) de 0,34nm.

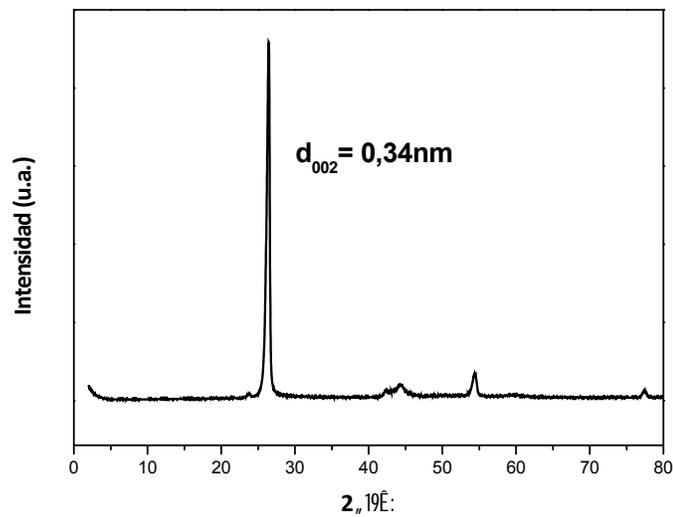


Figura 11. Difractograma de rayos X de grafito natural.

Cuando el grafito es sometido a un proceso de oxidación, el peak se desplaza a ángulos menores. Está reportado que un GO obtenido mediante el método de Hummers exhibe un peak intenso a $10^\circ 2\theta$, correspondiente al plano 001. La Figura 12 muestra difractogramas de GO's preparados a diferentes temperaturas de oxidación. En cada GO se observa el peak característico de los GO's preparados por el método Hummers. Sin embargo, observa un pequeño peak a los $26,3^\circ$ en las muestras GO-30°C y GO-50°C, lo que se

atribuye a grafito no oxidado en la muestra. Por lo tanto, la temperatura óptima de oxidación es 70°C.

En la Tabla 5 se observa que la distancia interlaminar aumenta con el incremento de la temperatura de oxidación, fenómeno que se atribuye a la incorporación de grupos funcionales oxigenados entre las láminas de grafito.

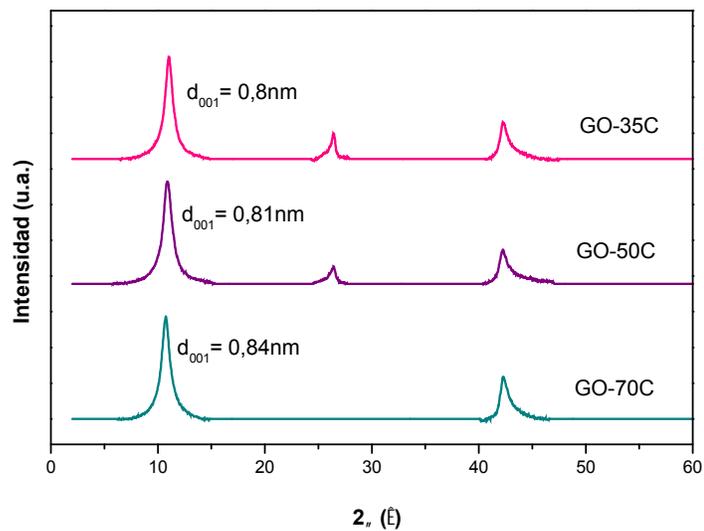


Figura 12. Difractograma de rayos X de GO-35°C, GO-50°C y GO-70°C.

Tabla 5. Análisis de difractograma de rayos X de GO-35°C, GO-50°C y GO-70°C.

Muestra	00l	$2\theta_{001} \text{ } ^\circ\text{E}:$	$d_{001} \text{ (nm)}$
GO-35°C	001	11,04	0,8
GO-50°C	001	10,9	0,81
GO-70°C	001	10,57	0,84

Se analizaron 6 muestras de GO's, todos preparados a partir de grafito sometido a diferentes tiempos de oxidación, (15 minutos, 30 minutos, 90 minutos, 3 horas, 4 horas y 6 horas) los parámetros de difracción de rayos X se presentan en la Tabla 6.

La Figura 13 muestra difractogramas de GO's preparados a diferentes tiempos de oxidación, en cada uno se observa el peak característico de los GO's en el plano 001. Se observa que el GO-15m presenta un peak intenso a $26,3^\circ 2\theta$, se concluye que a los 15 minutos de oxidación no se alcanza a oxidar el grafito, además presenta una distancia interlaminar más pequeña que los otros GO's, lo que se atribuiría a una menor incorporación de grupos funcionales oxigenados. En la Tabla 6 se observa un aumento de la distancia interlaminar a medida que aumenta el tiempo de oxidación del grafito, comportamiento que se mantiene hasta el GO-4h, esto se puede atribuir a que el GO-4h alcanzó un umbral de oxidación.

Tabla 6. Análisis de difractogramas de rayos X de GO-15m GO-30m GO-90m GO-3h GO-4h y GO-6h.

Muestra	001	$2\theta_{001} \text{ }^\circ$:	d_{001} (nm)
GO-15m	001	11,4	0,77
GO-30m	001	11,15	0,79
GO-90m	001	11,14	0,79
GO-3h	001	11,10	0,79
GO-4h	001	11,10	0,79
GO-h	001	11,30	0,78

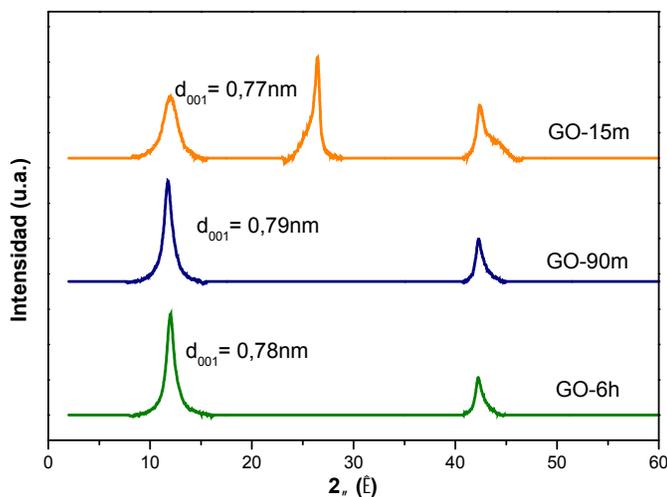


Figura 13. Difractograma de rayos X de GO-15m, GO-90m y GO-6h.

6.1.2.2.- Caracterización estructural de TRGO

Cuando los GO's son sometidos a un proceso de reducción térmica, el peak característico del GO en el plano 001 desaparece. Sin embargo, aparece un peak en el plano 002, debido a que se restaura la estructura aromática propia del grafito. En la Figura 14 se observa la ausencia del peak del plano 001, esto debido a la eliminación parcial de los grupos funcionales de las láminas de todos los GO's.

Con la ecuación de Scherrer es posible determinar el tamaño de cristal (D_{001})[36] y en conjunto con la distancia interlaminar calculada a través de la ecuación de Bragg, es posible determinar el número de láminas del TRGO[37].

De la Tabla 7 se desprende que la temperatura de oxidación a la cual es sometida el grafito influye en la cantidad de láminas del TRGO. A mayor temperatura de oxidación, se generan láminas más exfoliadas en el proceso de reducción térmica, lo que se refleja en la disminución de láminas de grafeno presentes en el TRGO.

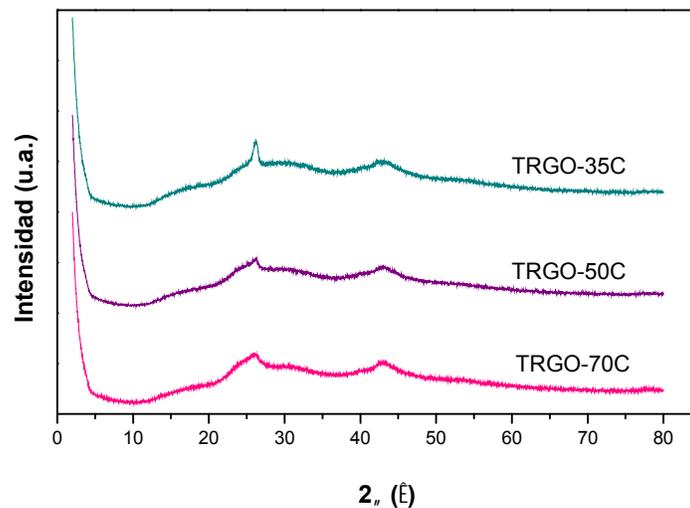


Figura 14. Difractograma de rayos X de TRGO-35°C, TRGO-50°C y TRGO-70°C.

Tabla 7. Análisis de difractogramas de rayos X de TRGO-35°C, TRGO-50°C y TRGO-70°C.

Muestra	001	$2\theta_{001}$ (°)	d_{001} (nm)	D_{001} (nm)	N_L
TRGO-35°C	002	26,16	0,34	12,99	38
TRGO-50°C	002	25,98	0,34	7,27	21
TRGO-70°C	002	25,87	0,34	5,68	16

El tiempo de oxidación del grafito influye de la misma manera que la temperatura de oxidación.

En la figura 15 se observa que el TRGO-15m no representa una estructura exfoliada ya que presenta un difractograma similar a uno de grafito. TRGO-6h posee la menor cantidad de láminas, con solo 10 láminas puede considerarse como grafeno de pocas capas[38]. También se observa que los TRGO elaborados a partir de una variación en el tiempo de oxidación, obtienen mejores características que los elaborados a partir de un tratamiento térmico previo. Por otra parte, la temperatura de oxidación se debe elevar a 70°C para conseguir un TRGO con una cantidad de láminas comparables a las obtenidas por el TRGO-90m, una temperatura muy alta considerando el carácter exotérmico de la reacción de Hummers.

Por estas razones, se concluyó que la variación en el tiempo de oxidación del grafito es el parámetro que más influye en la obtención de un TRGO que se asemeje más al grafeno. Se decidió seguir el trabajo con la modificación del tiempo de oxidación y de esta manera conocer cómo influye este parámetro en las propiedades de los nanocompuestos de caucho a base de TRGO.

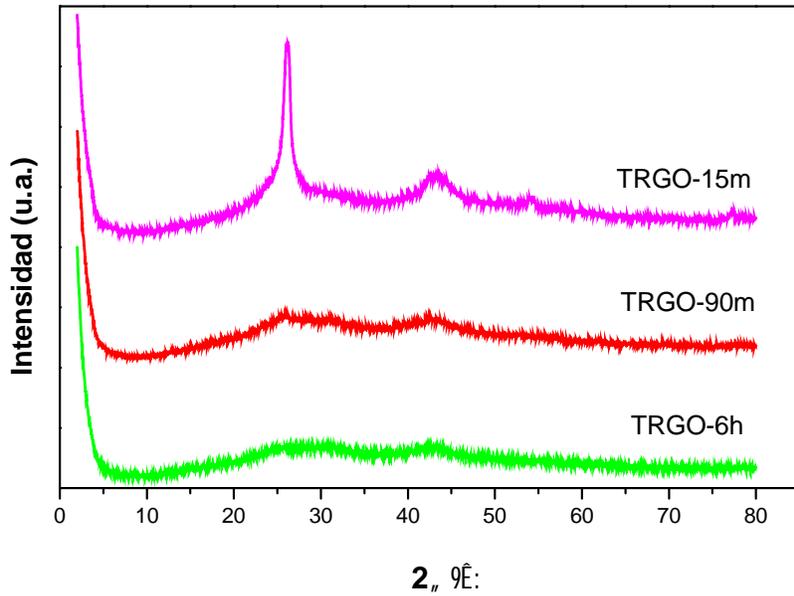


Figura 15. Difractograma de rayos X de TRGO-15m, TRGO-90m y TRGO-6h.

Tabla 8. Análisis de difractogramas de difracción de rayos X de TRGO-15m, TRGO-30m, TRGO-90m, TRGO-3h, TRGO-4h y TRGO-6h.

Muestra	00l	$2\theta_{AAI}$ $^{\circ}$	d_{00l} (nm)	D_{00l} (nm)	N_L
<i>TRGO-15m</i>	002	26,23	0,34	8,40	24
<i>TRGO-30m</i>	002	26,15	0,34	6,55	19
<i>TRGO-90m</i>	002	26,14	0,34	5,64	16
<i>TRGO-3h</i>	002	26,07	0,34	5,04	14
<i>TRGO-4h</i>	002	25,27	0,35	3,66	10
<i>TRGO-6h</i>	002	24,85	0,36	3,61	10

6.1.3.- Análisis de la morfología del grafito, GO's y TRGO's

6.1.3.1.- Análisis de grafito y GO's por microscopía de barrido electrónico (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La Figura 16 recoge el análisis elemental por EDS del grafito, se detectó un contenido de 91,3% de carbono y 8,7% de oxígeno, la presencia de oxígeno indica que el grafito presenta defectos en su estructura.

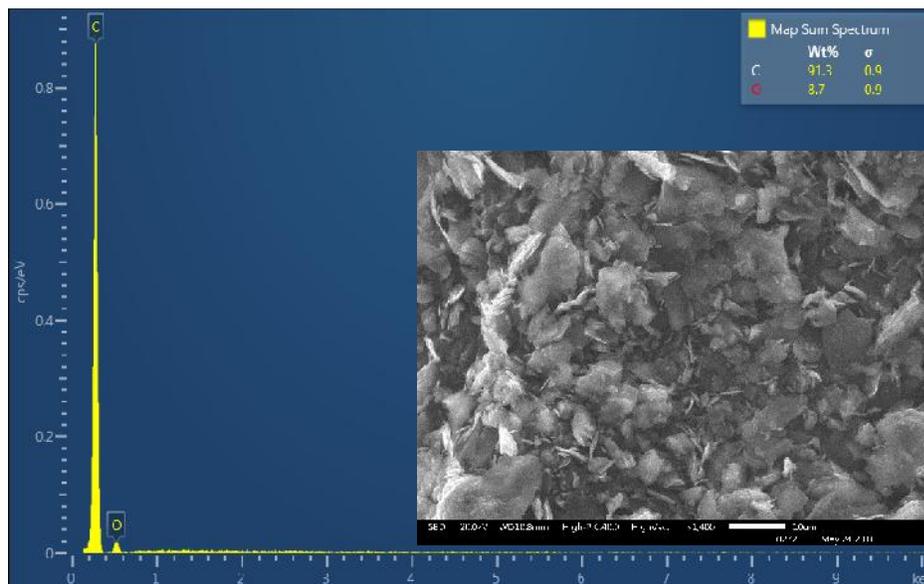


Figura 16. Espectroscopía de energía dispersiva (EDS) de grafito.

Se realizó el análisis SEM/EDS de las muestras GO-15m, GO30m, GO-90m, GO-3h, GO-4h y GO-6h con el fin de determinar el contenido de oxígeno y carbono en la muestra, y de esta manera conocer la influencia del tiempo de oxidación del grafito en el grado de funcionalización del GO.

La Tabla 9 muestra la composición elemental de cada muestra, se observa que el GO-15m posee una baja cantidad de oxígeno en comparación con las demás muestras, lo que indica que tiempos de oxidación superiores a 90 minutos permiten alcanzar un grado de oxidación umbral en torno al 40% de oxígeno. La figura 17a muestra la imagen de SEM correspondiente al GO-15m. Se aprecia una morfología similar a la del grafito, lo que concuerda con el resultado obtenido por EDS.

Tabla 9. Composición atómica de GO-15m, GO-30m, GO-90m, GO-3h, GO-4h y GO-6h.

Elemento	GO-15m (%wt)	GO-30m (%wt)	GO-90m (%wt)	GO-3h (%wt)	GO-4h (%wt)	GO-6h (%wt)
Carbono	66,87	62,54	59,1	59,15	60,32	60,62
Oxígeno	33,13	37,46	40,1	40,85	39,68	39,38

La figura 17c correspondiente al GO-3h presenta una morfología muy diferente a la del GO-15m, el alto contenido de oxígeno predice la obtención de un GO altamente funcionalizado, de esta manera, la estructura del GO cambia significativamente. Esto podría atribuirse al cambio de hibridación de carbonos sp^2 a sp^3 , promovido por la reacción de oxidación. Por lo tanto, a mayor tiempo de oxidación se obtienen estructuras estratificadas con un alto contenido de compuestos de intercalación en las capas de grafeno.

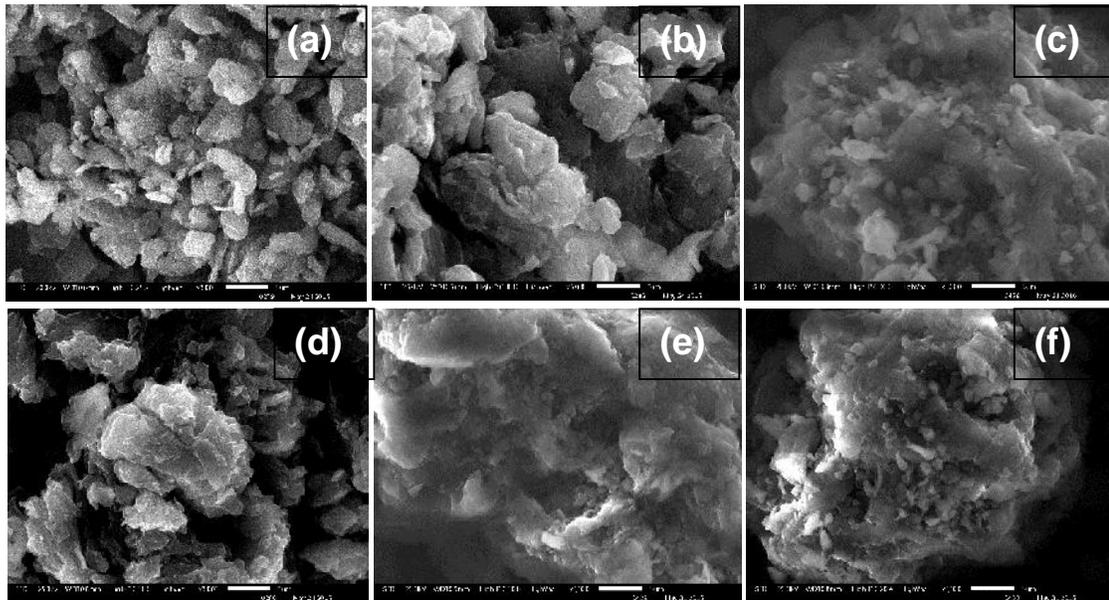


Figura 17. Imágenes SEM de GO-15m (a) GO-3m (b) GO-90m (c) GO-3h (d) GO-4h (e) GO-6h (f).

6.1.3.2.- Análisis de TRGO's por microscopía de barrido electrónico (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La Tabla 10 presenta la composición elemental de cada TRGO, como es de esperar, el TRGO-15m presenta una cantidad de oxígeno muy baja, lo que no significa que la exfoliación haya sido exitosa, sino que el proceso de oxidación del grafito no fue el óptimo por lo que no se realizó una funcionalización completa. Esto se corrobora en la figura 18a de SEM, donde se observa una estructura compacta y por la baja área superficial.

Los TRGO's preparados a los 30 minutos, 90 minutos, 3 horas y 4 horas presentan una cantidad de oxígeno acorde a lo esperado, a mayor tiempo de

oxidación del grafito hay una menor cantidad de oxígeno en las láminas de TRGO, por lo tanto, una exfoliación más eficaz con la eliminación de más grupos funcionales, además de una mayor separación en las láminas de TRGO.

Por otra parte, se observa un aumento en la cantidad de oxígeno presente en TRGO-6h. Este TRGO también presentó alto grado de exfoliación y elevada área superficial. El alto contenido de oxígeno se debería a que, además de la formación de compuestos de intercalación entre las láminas de grafeno, podría haber ocurrido una funcionalización de borde en la oxidación del grafito, y en la exfoliación mediante shock térmico no se removieron los grupos funcionales más externos de las láminas de TRGO, pero sí fue removida una gran cantidad de oxígenos de las láminas de TRGO, permitiendo la separación de sus láminas.

Tabla 10. Composición atómica de TRGO's.

Elemento	TRGO-15m	TRGO-30m	TRGO-90m	TRGO-3h	TRGO-4h	TRGO-6h
	(%wt)	(%wt)	(%wt)	(%wt)	(%wt)	(%wt)
Carbono	85,89	79,88	82,5	84,87	87,36	80,9
Oxígeno	14,11	20,12	17,5	15,13	12,64	19,1

Las imágenes arrojadas por microscopía de barrido (SEM) muestran la morfología de cada TRGO, permitiendo observar el nivel de exfoliación de cada muestra. La figura 18a correspondiente al TRGO-15m revela una estructura

compacta, lo que se evidencia con la baja área superficial del TRGO. En las figuras 18b y 18c se aprecia una morfología similar, una estructura con un mayor grado de exfoliación, pero con una gran cantidad de aglomerados. Las figuras 18d, 18e, 18f, presentan morfologías donde se hace evidente la exfoliación, y se aprecia la estructura laminar.

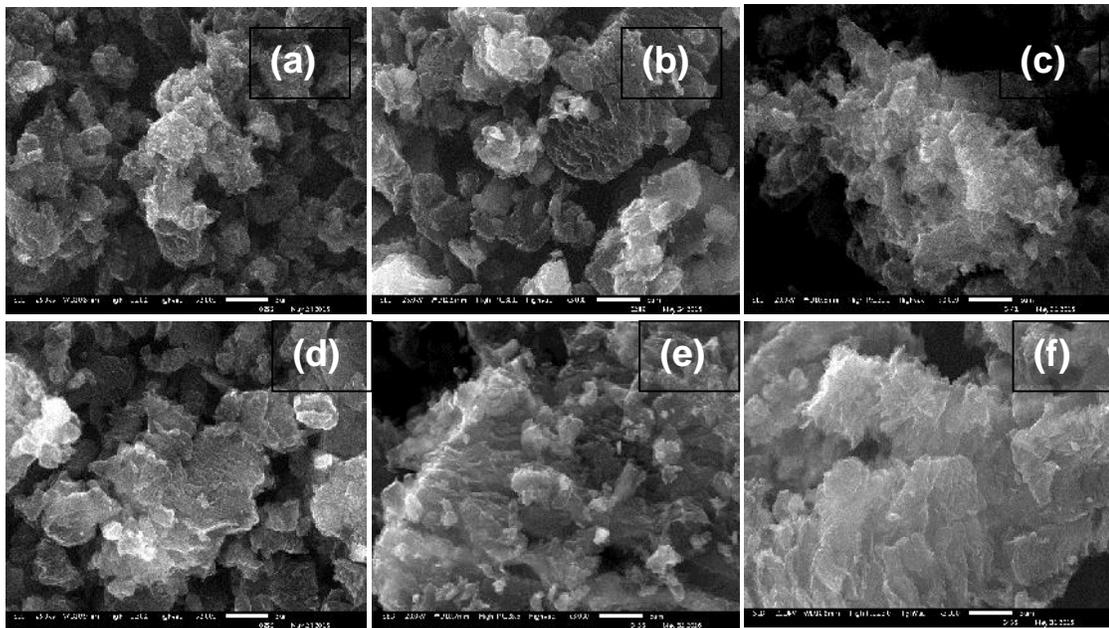


Figura 18. Imágenes sem de TRGO-15m (a) TRGO-30m (b) TRGO-90m (c) TRGO-3h (d) TRGO-4h (e) TRGO-6h (f).

6.1.4.- Área Superficial (BET) de TRGO's

El área superficial[39] es una propiedad muy importante, ya que juega un rol en la interacción química entre sólidos y líquidos. En este caso, una mayor área superficial del TRGO favorecería a una mayor interacción con las partículas de caucho natural suspendidas en el latex de caucho natural. Esto tendría directa incidencia en las propiedades finales del nanocompuesto. La Tabla 11 presenta

el área superficial del grafito y los diferentes TRGO's, Hay un aumento sustancial en el área superficial de cada TRGO en comparación al grafito, esto se debe a que el grafito posee muchas láminas compactas, por lo tanto, la relación entre el área total y la masa de la muestra de grafito es muy pequeña. Se observa que a medida que aumenta el tiempo de oxidación del grafito aumenta considerablemente el área superficial del TRGO, esto indica que el TRGO-6h es el que presenta una estructura más exfoliada y con una mayor separación de láminas, permitiendo al adsorbato la accesibilidad a las cavidades interiores del TRGO. Por otra parte, el área superficial del TRGO-15m es de 121,66 m²/g, seis veces más pequeña que el TRGO-6h, esto significa que el proceso de exfoliación no se realizó de una manera eficaz, ya que puede existir un bloqueo de los sitios de adsorción por el alto contenido de grupos funcionales que no fueron removidos exitosamente en la reducción térmica del GO.

Tabla 11. Área superficial de TRGO's y grafito.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
Grafito	12,071
TRGO-15m	121,661
TRGO-30m	231,421
TRGO-90m	392,203
TRGO-3h	348,659
TRGO-4h	477,315
TRGO-6h	671,838

6.2.- Propiedades de los nanocompósitos a base de TRGO

6.2.1.- Ensayo de esfuerzo deformación

Se utilizaron como refuerzo de los nanocompósitos TRGO-15m, TRGO-30m, TRGO-90m y TRGO-6h, para saber cómo influye el tiempo de oxidación del GO y posterior TRGO en las propiedades mecánicas del nanocompósito.

La Tabla 12 muestra las propiedades mecánicas del NR y nanocompósitos NR/TRGO dispersados en SDS a diferentes concentraciones. De aquí se puede desprender que la adición de TRGO altera significativamente las propiedades mecánicas de la matriz de NR. La Figura 19 exhibe los módulos de tracción al 100, 300 y 500% de elongación de los nanocompósitos de NR/TRGO, se observa que a medida que aumenta la concentración de TRGO el módulo de tracción aumenta en todos los porcentajes de elongación[40]. Esto se evidencia en que la adición de 4% en peso de TRGO-6h a la matriz de caucho natural permite alcanzar un aumento de 200% del módulo correspondiente a 500% de elongación (E500). Estos valores indican que la adición de este tipo de refuerzos mejora sustancialmente las propiedades mecánicas del caucho natural, generando materiales de mayor rigidez y resistentes a la deformación elástica

Por otra parte, se observa que la preparación del TRGO influye en la calidad del nanocompósito. A un mayor tiempo de oxidación del grafito se obtienen TRGO's que otorgan mejores propiedades mecánicas a la matriz de NR. La

capacidad mecánica que exhibe el TRGO-15m al 4% en peso se compara a la adición de 1% en peso de TRGO-30min. Esto se debe a que a un mayor tiempo de oxidación se generan láminas altamente interconectadas, promoviendo una mayor interacción caucho-TRGO, lo que se traduce en una dispersión homogénea del TRGO en el látex de caucho natural.

La Figura 19 muestra que el NR/TRGO-90m presenta mejores propiedades mecánicas hasta el módulo correspondiente al 300% de elongación. A medida que aumenta la concentración de este refuerzo en la matriz de caucho aumenta sustancialmente la dureza y rigidez del material. El NR/TRGO-30m presenta un comportamiento muy disímil, los módulos de tracción a los diferentes porcentajes de elongación son similares a medida que aumenta la concentración de refuerzo, es decir, no hay un aumento significativo en la tenacidad del material.

El NR/TRGO-6h es el nanocompósito que exhibe mayores cambios a medida que ocurre la deformación elástica, a bajos porcentajes de elongación este material es el que presenta propiedades mecánicas más pobres, con módulos de tracción muy bajos, característica que cambia al aumentar el porcentaje de elongación. Se observa un aumento drástico en el E500, debido a que el NR/TRGO-6h sufre una cristalización inducida por tensión, generando un material altamente rígido y resistente a altas deformaciones, con cadenas más empaquetadas y gran adhesión entre el refuerzo y la matriz.

Los valores de resistencia a la tracción muestran un aumento en los TRGO's elaborados a partir de GO's que fueron obtenidos de grafitos sometidos a un mayor tiempo de oxidación, lo que sugiere un aumento en la resistencia del material, esto se debe a que el TRGO alcanzó un mayor nivel de exfoliación, permitiendo a este refuerzo una mayor interacción con la matriz[41].

El porcentaje de elongación a la rotura es similar en cada nanocompósito de TRGO, exceptuando al NR/TRGO-6h, que presenta una disminución abrupta en este parámetro, por lo tanto, el máximo esfuerzo que puede resistir el NR/TRGO-6h antes de su rotura es mucho menor que el de los otros nanocompósitos. Adicionalmente, se observa una disminución de este porcentaje de elongación a medida que aumenta la concentración de refuerzo en la matriz, que puede estar relacionado con defectos producidos en zonas de mayor contenido de SDS.

Tabla 12. Propiedades mecánicas de NR y nanocompuestos de TRGO-15m, TRGO-30m, TRGO-90m y TRGO-6h.

Muestra	Módulo 100% (MPa)	Módulo 300% (MPa)	Módulo 500% (MPa)	Tensión máxima (MPa)	Elongación a la rotura (%)
NR	0,35 ± 0,04	0,60 ± 0,07	0,81 ± 0,10	3,40 ± 0,06	1141,1 ± 98,10
NR/TRGO-15m 1%p/p	0,49 ± 0,03	0,76 ± 0,04	0,98 ± 0,07	2,47 ± 1,19	1026 ± 189,28
NR/TRGO-15m 2%p/p	0,52 ± 0,05	0,80 ± 0,06	1,01 ± 0,07	2,43 ± 0,93	1044,9 ± 64,13
NR/TRGO-15m 3%p/p	0,56 ± 0,01	0,88 ± 0,01	1,11 ± 0,00	2,45 ± 0,50	1059,63 ± 89,01
NR/TRGO-15m 4%p/p	0,58 ± 0,05	0,93 ± 0,04	1,19 ± 0,07	3,51 ± 0,63	1148,55 ± 29,73
NR/TRGO-30m 1%p/p	0,54 ± 0,05	0,82 ± 0,06	1,10 ± 0,06	3,14 ± 1,67	1107,63 ± 170,47
NR/TRGO-30m 2%p/p	0,56 ± 0,07	0,87 ± 0,10	1,11 ± 0,13	3,19 ± 0,79	1124,38 ± 43,71
NR/TRGO-30m 3%p/p	0,57 ± 0,05	0,88 ± 0,08	1,16 ± 0,10	3,20 ± 0,25	1048,93 ± 18,96
NR/TRGO-30m 4%p/p	0,58 ± 0,02	0,93 ± 0,02	1,28 ± 0,01	3,43 ± 0,62	1022,61 ± 21,37
NR/TRGO-90m 1%p/p	0,52 ± 0,02	0,86 ± 0,04	1,11 ± 0,05	3,06 ± 0,39	1106,85 ± 77,56
NR/TRGO-90m 2%p/p	0,63 ± 0,01	1,24 ± 0,34	1,35 ± 0,04	4,15 ± 0,90	1061,81 ± 76,72
NR/TRGO-90m 3%p/p	0,63 ± 0,01	1,28 ± 0,17	1,40 ± 0,01	4,29 ± 0,11	1012,9 ± 3,23
NR/TRGO-90m 4%p/p	0,63 ± 0,01	1,39 ± 0,00	1,48 ± 0,05	4,53 ± 0,42	951,65 ± 51,57
NR/TRGO-6h 1%p/p	0,47 ± 0,05	0,79 ± 0,08	1,10 ± 0,08	2,85 ± 0,20	1156,99 ± 23,51
NR/TRGO-6h 2%p/p	0,47 ± 0,04	0,89 ± 0,13	1,39 ± 0,32	3,07 ± 1,10	1041,90 ± 114,81
NR/TRGO-6h 3%p/p	0,53 ± 0,10	0,96 ± 0,18	1,47 ± 0,24	3,12 ± 0,17	932,04 ± 57,08
NR/TRGO-6h 4%p/p	0,53 ± 0,02	1,29 ± 0,43	2,33 ± 0,64	4,43 ± 0,03	767,77 ± 117,55

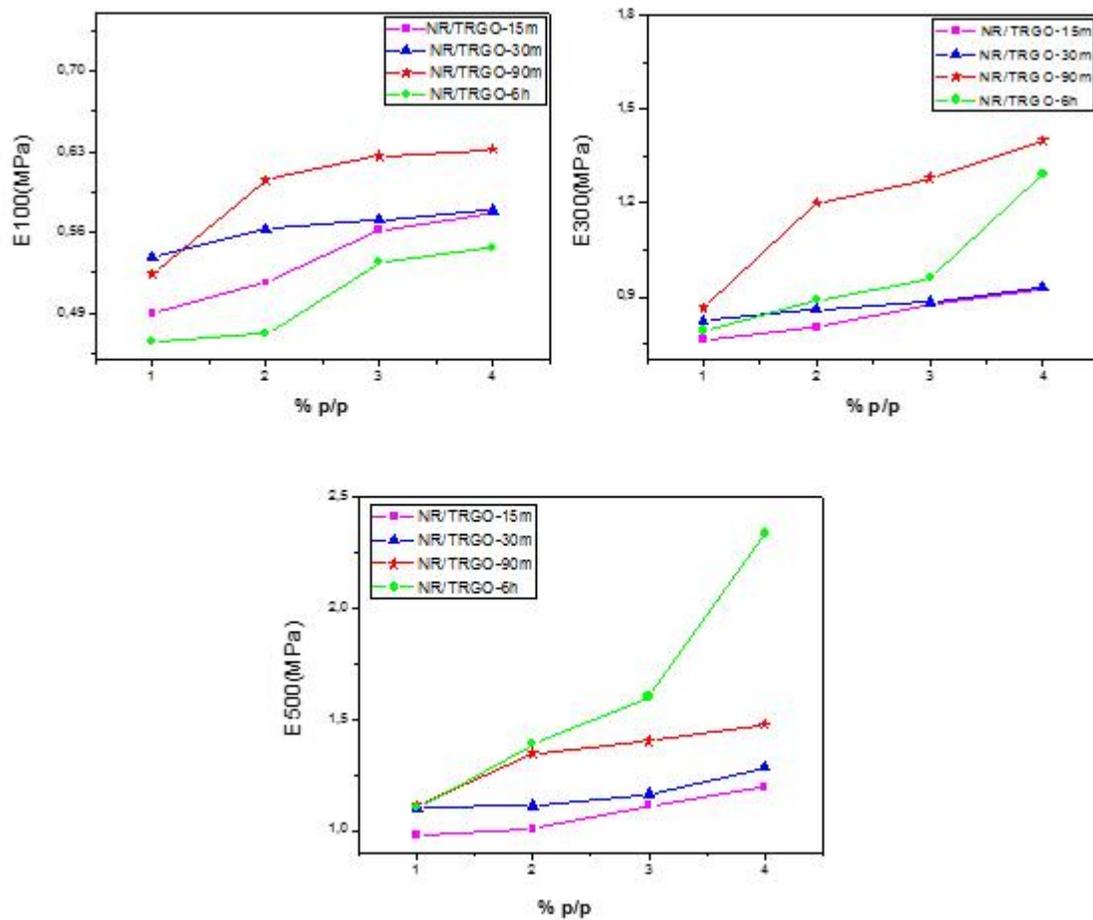


Figura 19. Módulos de tracción a 100, 300 y 500% de elongación a diferentes concentraciones de TRGO.

Se realizaron curvas de tensión-deformación a cada NR/TRGO, todos a una concentración en peso de 4% de TRGO, debido a que los resultados indican que la adición de tal cantidad de refuerzo otorga las mejores propiedades a la matriz de NR.

Figura 20 ilustra las curvas de tensión-deformación representativas de los nanocompósitos a base de caucho. Se observa que el NR/TRGO-15m y

NR/TRGO-30 exhiben un comportamiento similar al NR, los tres presentan una curva sigmoïdal característica de los cauchos puros, mientras que los refuerzos provenientes de GO elaborados a partir de un mayor tiempo de oxidación como el NR/TRGO-6h, exhibe un comportamiento típico de una cristalización inducida por tensión, tal como se discutió anteriormente. Generando una alta rigidez y resistencia en el material.

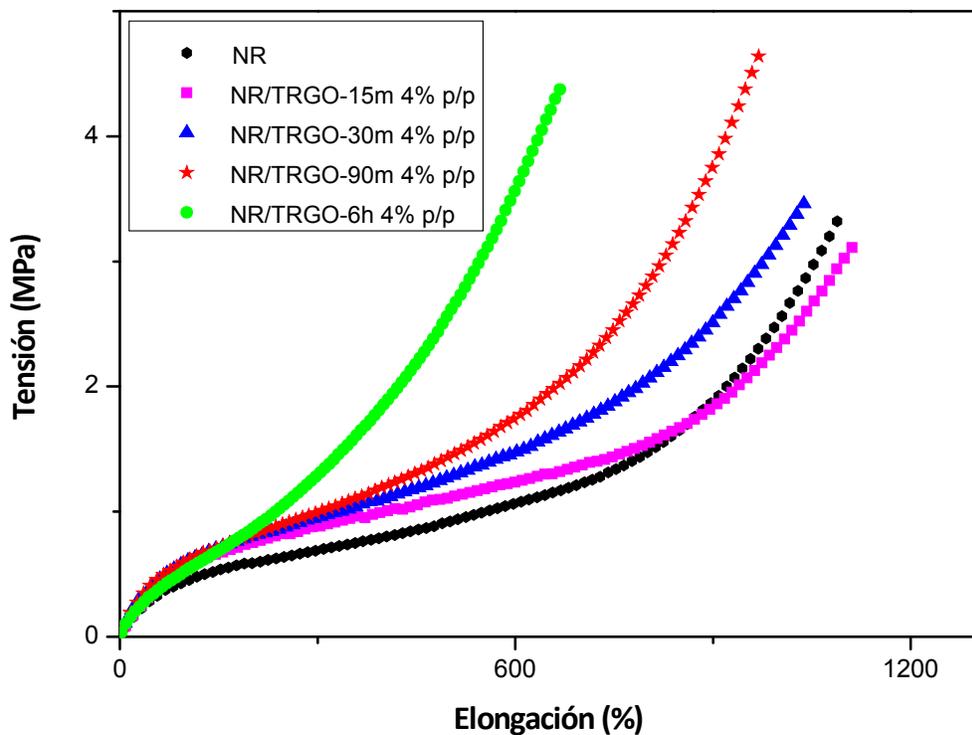


Figura 20. Curvas de tensión-elongación del caucho natural y nanocompuestos de caucho reforzados con TRGO al 4% p/p.

6.2.2.- Conductividad eléctrica

El caucho natural es un material aislante que presenta una conductividad eléctrica que no supera los 10^{-11} S/m. Valor que aumenta considerablemente con la presencia de refuerzos conductores como TRGO[42]. La cantidad de refuerzo generalmente da lugar a una transición desde un estado no conductor a uno conductor a partir de un umbral de fracción en volumen. Esta fracción en volumen mínima necesaria para construir una red conductora dentro de la matriz de caucho se denomina umbral de percolación eléctrico.

La Tabla 13 presenta las conductividades eléctricas de los nanocompuestos preparados en base de TRGO-15m, TRGO-30m, TRGO-90m y TRGO-6h. Se observa que el TRGO otorga buenas propiedades eléctricas a la matriz de caucho, ya que todos los nanocompuestos obtenidos presentan alta conductividad eléctrica en comparación al NR. A medida que aumenta el tiempo de oxidación del grafito se obtienen TRGO's más conductores, esto indica que la estructura del GO juega un rol importante en las características del TRGO, una exfoliación más eficaz del GO se traduce en una mayor conexión entre laminas debido a la formación de una red de percolación de relleno, lo que permite la obtención de TRGO's con mayores conductividades eléctricas. Se observa un bajo umbral de percolación y altas conductividades eléctricas, esto debido a que el confinamiento de las láminas de TRGO entre las partículas de látex promueve una red de percolación eficaz.

Tabla 13. Conductividad eléctrica de nanocompuestos de TRGO-15m, TRGO-30m, TRGO-90m y TRGO-6h conteniendo diferentes concentraciones de refuerzo.

Muestra	Conductividad (S/m)
NR/TRGO-15m 1%p/p	2,69E-04
NR/TRGO-15m 2%p/p	3,64E-04
NR/TRGO-15m 3%p/p	5,42E-04
NR/TRGO-15m 4%p/p	6,25E-04
NR/TRGO-30m 1%p/p	2,14E-03
NR/TRGO-30m 2%p/p	1,44E-02
NR/TRGO-30m 3%p/p	3,15E-02
NR/TRGO-30m 4%p/p	3,08E-02
NR/TRGO-90m 1%p/p	4,09E-03
NR/TRGO-90m 2%p/p	1,75E-02
NR/TRGO-90m 3%p/p	3,22E-02
NR/TRGO-90m 4%p/p	5,28E-02
NR/TRGO-6h 1%p/p	1,09E-02
NR/TRGO-6h 2%p/p	4,37E-02
NR/TRGO-6h 3%p/p	8,34E-02
NR/TRGO-6h 4%p/p	8,65E-02

7.- CONCLUSIONES

- Se prepararon óxidos de grafito mediante el método de oxidación de Hummers y se variaron parámetros de oxidación tales como temperatura y tiempo. El análisis de difracción de rayos X evidenció la dependencia de los parámetros de oxidación con la estructura interlaminar de los óxidos de grafito. A mayor temperatura y tiempo de oxidación se obtienen GO's con mayor distancia interlaminar.
- Los óxidos de grafito fueron sometidos a un tratamiento térmico que permitió obtener óxidos de grafito reducidos térmicamente (TRGO), el análisis infrarrojo FT-IR mostró la eliminación de grupos carboxílicos, lo que sugiere la exfoliación parcial de los GO's. Adicionalmente, el análisis de difracción de rayos X mediante las ecuaciones de la ley de Bragg y ley de Scherrer evidenció que el tiempo de oxidación como parámetro de variación en la oxidación de grafito, es más influyente que la temperatura de oxidación en la obtención de TRGO's más exfoliados y con menos láminas de grafeno en su estructura.
- El análisis de adsorción física de gases mostró el aumento del área superficial de TRGO's obtenidos a partir de GO's con mayor tiempo de oxidación.
- El análisis de espectroscopía de energía dispersiva arrojó que el umbral de oxidación se alcanzó a las 4 horas de oxidación

- Se elaboraron nanocompósitos de caucho mediante la incorporación de suspensiones de TRGO en solución de dodecilsulfato de sodio (SDS) y posterior incorporación al látex de caucho natural. Los nanocompósitos reforzados con TRGO-90m y TRGO-6h exhibieron mejores propiedades mecánicas que los otros nanocompósitos. El NR/TRGO-6h presentó una cristalización inducida a altos porcentajes de elongación, observándose un aumento del 200% en el módulo de tracción a 500% de elongación con respecto al NR.
- La incorporación de refuerzos de TRGO a la matriz de caucho genera nanocompósitos capaces de conducir electricidad, alcanzando valores del orden del 10^{-2} S/m para nanocompósitos con un 4% p/p en contenido de TRGO.
- El NR/TRGO-6h es el nanocompósito que presenta mayor conductividad eléctrica, confirmando que a 6 horas de oxidación del GO se genera un TRGO con estructura óptima para formar una red de percolación eléctrica con la matriz de caucho natural.

8.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Nikoubashman, R.L. Davis, B.T. Michal, P.M. Chaikin, R.A. Register, A.Z. Panagiotopoulos, Thin Films of Homopolymers and Cylinder-Forming Diblock Copolymers under Shear, *ACS Nano* 8(8) (2014) 8015-8026.
- [2] R.-M. Wang, S.-R. Zheng, Y.-P. Zheng, 1 - Introduction to polymer matrix composites, *Polymer Matrix Composites and Technology*, Woodhead Publishing 2011, pp. 1-548.
- [3] R.-M. Wang, S.-R. Zheng, Y.-P. Zheng, 2 - Reinforced materials, *Polymer Matrix Composites and Technology*, Woodhead Publishing 2011, pp. 29-548.
- [4] K.J. Nideröst, M.H. Walters, 2.03 - Cord Reinforced Elastomers A2 - Kelly, Anthony, in: C. Zweben (Ed.), *Comprehensive Composite Materials*, Pergamon, Oxford, 2000, pp. 77-105.
- [5] J.W. Gooch, Rubber, in: J.W. Gooch (Ed.), *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer New York, New York, NY, 2011, pp. 640-640.
- [6] Fabrication of Graphene or Graphene Fabrication, in: B. Bhushan (Ed.), *Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2016, pp. 1153-1153.
- [7] J. Jordan, K.I. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, I. Jasiuk, Experimental trends in polymer nanocomposites—a review, *Materials Science and Engineering: A* 393(1–2) (2005) 1-11.
- [8] A.A. Yehia, A.M. Akelah, A. Rehab, S.H. El-Sabbagh, D.E. El Nashar, A.A. Koriem, Evaluation of clay hybrid nanocomposites of different chain length as reinforcing agent for natural and synthetic rubbers, *Materials & Design* 33 (2012) 11-19.
- [9] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer* 49(15) (2008) 3187-3204.
- [10] Polymers and Elastomers, in: F. Cardarelli (Ed.), *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, Springer London, London, 2008, pp. 691-750.
- [11] J.M.G. Cowie, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd Edition, Taylor & Francis 1991.
- [12] V. Mittal, J.K. Kim, K. Pal, *Recent Advances in Elastomeric Nanocomposites*, Springer Berlin Heidelberg 2011.
- [13] M.R. Sethuraj, N.T. Mathew, *Natural Rubber: Biology, Cultivation and Technology*, Elsevier Science 2012.
- [14] S.K. De, J.R. White, *Rubber Technologist's Handbook*, Rapra Technology Limited 2001.
- [15] K. Berthelot, S. Lecomte, Y. Estevez, V. Zhendre, S. Henry, J. Thévenot, E.J. Dufourc, I.D. Alves, F. Peruch, Rubber particle proteins, HbREF and HbSRPP, show different interactions with model membranes, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 1838(1, Part B) (2014) 287-299.

- [16] K. Nawamawat, J.T. Sakdapipanich, C.C. Ho, Y. Ma, J. Song, J.G. Vancso, Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 390(1–3) (2011) 157-166.
- [17] C.C. Ho, T. Kondo, N. Muramatsu, H. Ohshima, Surface Structure of Natural Rubber Latex Particles from Electrophoretic Mobility Data, *Journal of Colloid and Interface Science* 178(2) (1996) 442-445.
- [18] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat Mater* 6(3) (2007) 183-191.
- [19] M. Allen, V. Tung, R. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chemical Reviews* 110(1) (2009) 132-145.
- [20] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Graphene/elastomer nanocomposites, *Carbon* 95 (2015) 460-484.
- [21] R. Vajtai, Springer Handbook of Nanomaterials, Springer Berlin Heidelberg 2013.
- [22] R.S. Edwards, K.S. Coleman, Graphene synthesis: relationship to applications, *Nanoscale* 5(1) (2013) 38-51.
- [23] J.M. Tour, Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics, *Chemistry of Materials* 26(1) (2014) 163-171.
- [24] M. Inagaki, Y.A. Kim, M. Endo, Graphene: preparation and structural perfection, *Journal of Materials Chemistry* 21(10) (2011) 3280-3294.
- [25] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306(5696) (2004) 666.
- [26] L.B. Casabianca, M.A. Shaibat, W.W. Cai, S. Park, R. Piner, R.S. Ruoff, Y. Ishii, NMR-Based Structural Modeling of Graphite Oxide Using Multidimensional (13)C Solid-State NMR and ab Initio Chemical Shift Calculations, *Journal of the American Chemical Society* 132(16) (2010) 5672-5676.
- [27] M. Wojtoniszak, E. Mijowska, Controlled oxidation of graphite to graphene oxide with novel oxidants in a bulk scale, *Journal of Nanoparticle Research* 14(11) (2012) 1248.
- [28] B.C. Brodie, XXIII.-Researches on the atomic weight of graphite, *Quarterly Journal of the Chemical Society of London* 12(1) (1860) 261-268.
- [29] W. Hummers, R. Offerman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society* 80(6) (1958) 1339-1339.
- [30] H.-M. Ju, S.H. Huh, S.-H. Choi, H.-L. Lee, Structures of thermally and chemically reduced graphene, *Materials Letters* 64(3) (2010) 357-360.
- [31] T.G. Gopakumar, D.J.Y.S. Pagé, Polypropylene/graphite nanocomposites by thermo-kinetic mixing, *Polymer Engineering & Science* 44(6) (2004) 1162-1169.
- [32] F.R. Passador, A. Ruvolo-Filho, L.A. Pessan, 7 - Nanocomposites of Polymer Matrices and Lamellar Clays A2 - Róz, Alessandra L. Da, in: M. Ferreira, F.d.L. Leite, O.N. Oliveira (Eds.), *Nanostructures*, William Andrew Publishing 2017, pp. 187-207.

- [33] N. Iwashita, C.R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki, Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials, *Carbon* 42(4) (2004) 701-714.
- [34] D.W. Lee, L. De Los Santos V, J.W. Seo, L.L. Felix, A. Bustamante D, J.M. Cole, C.H.W. Barnes, The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups, *The Journal of Physical Chemistry B* 114(17) (2010) 5723-5728.
- [35] A. Burton, K. Ong, T. Rea, I. Chan, On the Estimation of Average Crystallite Size of Zeolites from the Scherrer Equation: A Critical Evaluation of its Application to Zeolites with One-Dimensional Pore Systems, (2009).
- [36] V. Uvarov, I. Popov, Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials, *Materials Characterization* 58(10) (2007) 883-891.
- [37] S.H. Huh, X-ray diffraction of multi-layer graphenes: Instant measurement and determination of the number of layers, *Carbon* 78 (2014) 617-621.
- [38] K.F. Mak, J. Shan, T.F. Heinz, Electronic Structure of Few-Layer Graphene: Experimental Demonstration of Strong Dependence on Stacking Sequence, *Physical Review Letters* 104(17) (2010) 176404.
- [39] I. Rhee, J.S. Lee, Y.A. Kim, J.H. Kim, J.H. Kim, Electrically conductive cement mortar: Incorporating rice husk-derived high-surface-area graphene, *Construction and Building Materials* 125 (2016) 632-642.
- [40] M. Iliut, C. Silva, S. Herrick, M. McGlothlin, A. Vijayaraghavan, Graphene and water-based elastomers thin-film composites by dip-moulding, *Carbon* 106 (2016) 228-232.
- [41] M.G. Prolongo, C. Salom, C. Arribas, M. Sánchez-Cabezudo, R.M. Masegosa, S.G. Prolongo, Influence of graphene nanoplatelets on curing and mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 125(2) (2016) 629-636.
- [42] H. Aguilar-Bolados, M. Yazdani-Pedram, A. Contreras-Cid, M.A. López-Manchado, A. May-Pat, F. Avilés, Influence of the morphology of carbon nanostructures on the piezoresistivity of hybrid natural rubber nanocomposites, *Composites Part B: Engineering* 109 (2017) 147-154.