



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas

Departamento de Química Orgánica y Físicoquímica

Laboratorio de Polímeros.

**Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado
químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y
mecánicas de nanocompuestos a base de caucho natural.**

Memoria para optar al Título Profesional de Químico.

DANIELA ROCÍO VARGAS ASTUDILLO

Profesor Patrocinante y Director de Memoria.

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri.

Santiago, Chile.

“Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas.”

– Marie Curie.

AGRADECIMIENTOS

He de expresar mis sinceros y afectuosos agradecimientos a todas las personas que han recorrido este camino a mi lado. Llevo conmigo el recuerdo, la alegría y por sobre todo, la gran calidad humana que poseen.

En primer lugar, a mi familia porque durante toda mi vida he contado con su apoyo incondicional y esta etapa no ha sido la excepción. Gracias a mis padres, Verónica Astudillo Cifuentes y Celzo Vargas Mayer, mi hermano Paulo Vargas Astudillo; mis abuelitos, Eliana y Oscar, por amarme y criarme como una hija más; a Claudio, Erika, Luis, Pablo y Valeria porque siempre hemos estado unidos como familia.

A mi pololo, Alexis Díaz Vegas, por su amor y comprensión durante estos años, por ser mi compañero y amigo. Gracias por dejarme ser parte de tu vida y recorrer juntos el camino.

Expresar todo mi afecto y gratitud al Profesor Mehrdad Yazdani-Pedram por creer en mi, por su apoyo, cariño y comprensión durante la realización de mi tesis. A Héctor Aguilar Bolados, por su buena disposición, los consejos académicos y por la calma que me brindó cuando lo necesité.

A mi gran amigo y partner de vida universitaria, Ahirton Contreras Cid, por los buenos y malos momentos que pasamos a lo largo de todos estos años de estudio, las alegrías y frustraciones de las cuales salimos en alto. Estoy feliz y agradecida de haberte conocido y que seas mi gran amigo.

Agradecer a mis compañeros de universidad por todos los momentos que compartimos, cada uno de ustedes tiene un lugar en mi corazón. Espero que recuerden que esto es sólo una instancia de nuestra vida, que no la determina por completo. Éxito en todos los proyectos que se propongan.

EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO

Esta memoria ha sido financiada por la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT), Chile, a través de proyecto FONDECYT 1131139.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis han sido presentados en: 3rd Edition Nanotech Dubai 2016- Conference and Exhibition (Nanotech Dubai 2016). Emiratos Árabes, Dubai. 05-07 diciembre.

Título: *“Electrical properties of hybrid nanocomposites based on reduced graphene oxide, multiwall carbon nanotubes and natural rubber.”*

Autores: Mehrdad Yazdani-Pedram, D.Vargas-Astudillo, A.Contreras-Cid, H. Aguilar-Bolados.

ÍNDICE.

ÍNDICE.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1.- INTRODUCCIÓN.....	1
2.-MARCO TEÓRICO.....	3
2.1.- Grafeno.....	3
2.2.- Óxido de grafeno.....	5
2.3.- Óxido de grafeno reducido.....	7
2.4.- Nanocompósitos.....	11
3.- HIPÓTESIS.....	14
4.- OBJETIVOS.....	15
4.1.- Objetivo general.....	15
4.2.- Objetivos específicos.....	15
5.- MATERIALES Y EQUIPOS.....	16
5.1.- Reactivos.....	16

5.2.- Equipos.	16
6.- PARTE EXPERIMENTAL.	17
6.1.- Síntesis de óxido de grafito por método de Brodie.	17
6.2.- Reacción de aminación reductiva.	17
6.3.- Preparación de nanocompuestos.	18
6.7.- Métodos instrumentales.	19
6.7.1.- Espectroscopía infrarroja (FT-IR).	19
6.7.2.- Difracción de rayos X (DRX).	20
6.7.3.- Espectroscopía Raman.	20
6.7.4.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).	20
6.7.5.- Diagrama de Tauc.	21
6.7.6.- Ensayo esfuerzo-deformación.	21
6.7.7.- Conductividad eléctrica.	22
7.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
7.1.- Síntesis y caracterización de grafito, GO y rGO-Am.	22
7.1.1.- FT-IR	22
7.1.2.- Difracción de rayos X (DRX)	25
7.1.3.- Espectroscopía Raman	28
7.1.4.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	31

7.1.5.- Diagrama de Tauc.....	35
7.2.- Propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos de NR/GO y NR/rGO-Am.	36
7.2.1.- Ensayo de esfuerzo- deformación.....	36
7.2.2.- Conductividad eléctrica	41
8.- CONCLUSIONES.	43
8.1.- Síntesis y caracterización de grafito, GO y rGO-Am.	43
8.2.- Propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos.....	45
9.-BIBLIOGRAFÍA.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 2.1. Alótropos de carbono sp^2 : (a) grafito (3-D), (b) grafeno (2-D), (c) nanotubos de carbono (1-D), y (d) fullereno (0-D).....	4
Figura 2.2. Principales modelos propuestos de la estructura de óxido de grafito(GO).....	7
Figura 2.3. Imágenes TEM de grafeno, oxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO). Región verde indica carácter sp^2 , región roja indica las zonas oxidadas y la región azul indica los defectos. Escala de 2nm.....	8
Figura 2.4. Reacción de aminación reductiva de Leuckart utilizando como reactivo formiato de amonio.....	11
Figura 2.5. Estructura de cis-1,4-poliisopreno.	13
Figura 7.1. Espectros de infrarrojo de grafito natural, GO Brodie y rGO de Brodie.	24
Figura 7.2. Patrones de difracción de rayos X de grafito, GO y rGO-Am.....	27

Figura 7.3. Espectro Raman de grafito, GO y rGO-Am.....	30
Figura 7.4. Contribuciones de los grupos funcionales de las señales C1s obtenidas del análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de grafito (A), GO (B) y rGO-Am (C) y contribuciones de grupos funcionales de la señal N1s de rGO-Am (D).....	33
Figura 7.5. Gráficos de TAUC de estudio de fases de grafito, GO y rGO-Am. .	36
Figura 7.6. Variación en el módulo al 100%, 300% y 500% de elongación para los nanocompuestos de NR, NR/GO 4% y NR/rGO-Am 4%.	40
Figura 7.7. Curvas representativas de tensión- porcentaje de elongación para los nanocompuestos de NR, NR/GO 4% y NR/rGO-Am 4%.	40
Figura 7.8. Gráfico de conductividad eléctrica en función de la concentración en peso de los compósitos de NR/rGO-Am, usando como referencia el valor de conductividad eléctrica de caucho natural.	43

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 6.1. Composición de nanocompuestos a base de látex de caucho natural y relleno de GO y rGO-Am	19
Tabla 7.1. Asignación de bandas de absorción de grafito, GO y rGO-Am en FT-IR	25
Tabla 7.2. Valores de ángulo de difracción 2θ , la distancia interlaminar d y el tamaño de cristal L para grafito, GO y rGO-Am.....	27
Tabla 7.3. Desplazamiento Raman y relación ID /IG de bandas de grafito, GO y rGO-Am.	30
Tabla 7.4. Energía de enlace (BE), asignación de picos, porcentaje de átomos para grafito, GO y rGO-Am.....	34
Tabla 7.5. Detalle de los valores de las propiedades mecánicas de nanocompuestos de NR/GO y NR/rGO-Am obtenidas a través del ensayo esfuerzo- deformación.	39

RESUMEN.

Se describe un sencillo método de aminación reductiva, basado en la reacción de Leuckart. Este método permite no sólo la reducción del óxido de grafito, sino que también da lugar a grafeno funcionalizado con grupos amina, donde el grado de aminación es de 3.2% en peso, según análisis mediante XPS. El grupo funcional nitrogenado dominante es la amina primaria, pero también se observaron grupos tipo pirrólico y lactama. Se encontró que el grafeno funcionalizado con amina es un material semimetálico debido a la carencia de brecha de bandas, a diferencia del óxido de grafito que presenta una brecha de banda de 2.16 eV. Es sabido que los compuestos gráfiticos mejoran las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompuestos con respecto a la matriz polimérica en su estado puro. En este estudio se utiliza el óxido de grafeno reducido y aminado químicamente como refuerzo en nanocompuestos a base de caucho natural, donde se obtienen nanocompuestos de NR/rGO-Am con conductividades eléctricas de hasta 1.5 S/m, muy superior al NR (10-11 S/m).

ABSTRACT.

A very simple method of reductive amination, based on the Leuckart reaction, is reported. This method enables not only the reduction of graphite oxide, but also results in functionalized graphene with amine groups, where the amination degree is 3.2 at.% As determined by XPS. The dominant nitrogen functional group was primary amine, but pyrrolic and lactam-type groups were also observed. It was found that the amine-functionalized graphene is a semimetallic material because of the lack of band gap, unlike the graphite oxide that presented a band gap of 2.16 eV. It is known that the using of graphitic materials improves the electrical and mechanical properties of nanocomposites respect to the polymer matrix in its pure state. In this study, reduced and aminated graphene oxide by chemical reaction is used as reinforcement in natural rubber based nanocomposites, where NR / rGO-Am nanocomposites are obtained with electrical conductivities of up to 1.5 S / m, much higher than NR (10-11 S / m).

1.- INTRODUCCIÓN.

El desarrollo de métodos apropiados para modificar alótopos de carbono, como el grafeno, ha suscitado interés científico durante la última década. El grafeno se aisló por primera vez mediante exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente orientado en 2004 [1].

El grafeno es una red bidimensional de átomos de carbono sp^2 dispuestos en un entramado con forma de panal de abeja [2] y es el componente básico de otros alótopos de carbono, como los nanotubos de carbono, el grafito y los fullerenos [3].

El interés por el grafeno se ha planteado porque es un material con amplias propiedades [4, 5], destacando sus propiedades electrónicas debido a su estructura de bandas, donde la banda de valencia y la de conducción están en contacto, pero sin superponerse [5-8].

El método de exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente orientado no es útil para producir grafeno a gran escala [1]. En consecuencia, se han propuesto varios métodos alternativos para la producción a gran escala de grafeno, los cuales se dividen en dos grupos, los bottom-up y los top-down, donde este último consiste en obtener grafeno a partir de la reducción química o térmica de óxido de grafito [9].

El óxido de grafito (GO) se produce en presencia de ácidos fuertes y oxidantes, según los métodos de Brodie [10] y Hummers [11]. El GO resultante contiene grupos funcionales oxigenados [12] que se pueden eliminar para producir grafeno, denominado óxido de grafeno reducido (rGO), con morfología superficial y propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas restauradas [13].

Los métodos utilizados para reducir químicamente el óxido de grafito suelen ser engorrosos o constituir riesgos relacionados con el uso de reactivos químicos peligrosos.

La obtención de un óxido de grafito reducido ha sido motivo de investigación para diversas aplicaciones, entre las que destaca la utilización como nanorefuerzo para nanocompuestos [14, 15].

Los nanocompuestos con refuerzos gráfiticos han sido ampliamente utilizados debido a la mejora de las propiedades mecánicas y eléctricas que los componentes en su estado puro [16].

En este estudio se utilizará un nuevo protocolo de reducción de fácil escalabilidad, que resulta en un óxido de grafeno reducido y funcionalizado con amina, el cual será utilizado como refuerzo para nanocompuestos a base de caucho natural y se estudiará el impacto en las propiedades mecánicas y eléctricas.

2.-MARCO TEÓRICO.

Los nanomateriales bidimensionales como el grafeno se refieren generalmente a hojas ligeramente onduladas con espesores nanométricos y dimensiones laterales de gran longitud. La creciente aplicación de estos nanomateriales en la nanotecnología es debido a su amplia variedad de aplicaciones en electrónica, catálisis, almacenamiento de energía, entre otros [17].

2.1.- Grafeno.

El grafeno es alótropo bidimensional del carbono, consiste en una disposición hexagonal de átomos de carbono en un solo plano en forma de panal y es un componente básico para los materiales gráfiticos de todas las demás dimensionalidades. Se pueden envolver en fulerenos, nanotubos o apilados en grafito (figura 2.1) [18]. Entre de sus propiedades destaca su alta conductividad eléctrica, conductividad térmica y resistencia mecánica. Además, debido a su estructura, puede reaccionar con diversas sustancias para obtener productos con propiedades diferentes [19-23].

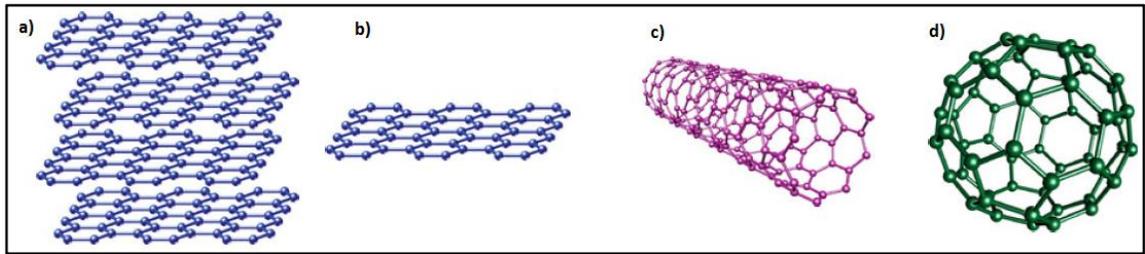


Figura 2.1. Alótropos de carbono sp^2 : (a) grafito (3-D), (b) grafeno (2-D), (c) nanotubos de carbono (1-D), y (d) fullereno (0-D).

A pesar que el grafeno es la base para estos alótropos del carbono, los descubrimientos de éstos alótropos son previos a las primeras descripciones del grafeno; los fullerenos fueron descritos en 1895 [24], mientras que los nanotubos de carbono (CNT) fueron sintetizados en 1991 [25]. Fue en el año 2004 que se realizó la exfoliación exitosa de una hoja de carbono por Andre Geim y Kostya Novoselov [1] quienes utilizaron la técnica de exfoliación micromecánica, adjudicándose el Premio Nobel de Física el año 2010. Además de ésta técnica se han introducido varias estrategias para la síntesis en mayor escala de grafeno, tales como la intercalación de iones metálicos [26], la exfoliación de grafito suspendido en solventes [27], la deposición química de vapor [28] y la reducción química o térmica del óxido de grafito (GO) [29].

La vía de la reducción de GO para síntesis de grafeno es una de las más prometedoras, ya que el grafito oxidado tiene a disposición una gran cantidad de monocapas.

2.2.- Óxido de grafeno.

El óxido de grafeno (GO) es una red semi-aromática de átomos de carbono con hibridación sp^2/sp^3 intermitentemente funcionalizados con grupos oxigenados [30], que no está disponible naturalmente. Se sintetizó por primera vez en el año 1859 mediante tratamientos químicos con clorato de potasio ($KClO_4$) y ácido nítrico fumante (HNO_3) por el químico británico Brodie, quien lo denominó óxido de grafito [10], obteniendo un compuesto de fórmula molecular $C_{11}H_4O_5$. Sin embargo, este método fue modificado en el año 1898 por L. Staudenmaier quien adicionó ácido sulfúrico concentrado para mejorar la acidez de la mezcla y múltiples alícuotas de solución de clorato de potasio a lo largo de la reacción, obteniendo óxido de grafito con una estequiometría diferente al sintetizado por Brodie [31].

Alrededor de unos 60 años después de la síntesis de Staudenmaier, los químicos Hummers y Offeman desarrollaron otro método de síntesis de GO [11]. Este método consiste en el uso de una mezcla de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), nitrato de sodio ($NaNO_3$) y permanganato de potasio ($KMnO_4$) y la temperatura de reacción se mantiene por debajo de los $45^\circ C$. La reacción de oxidación se lleva a cabo por 2 horas, lo que conduce a GO con mayor grado de oxidación que el óxido de grafito obtenido por el método de Staudenmaier.

La estructura química del óxido de grafito está relacionada directamente con los procesos de síntesis y el tipo de grafito utilizado, afectando el tamaño de la

partícula, dispersabilidad, reactividades e incluso la propensión a la oxidación [32, 33].

Debido a esto, el estudio de la composición química del óxido de grafeno ha sido sujeto a exhaustivas investigaciones [34, 35]. En consecuencia, el óxido de grafeno es descrito como una hoja de carbono ondulada con más de la mitad de los átomos de carbono funcionalizados con grupos hidroxilos, epoxi con los bordes ocupados parcialmente por estructuras de hidroxilo, carbonilos, cetonas, ésteres y lactol [36]. Sin embargo, a pesar de conocer los grupos funcionales, su distribución a lo largo de la red de óxido de grafito no ha sido esclarecido. Por ésta razón hay diferentes propuestas de las estructuras químicas del GO (figura 2.2).

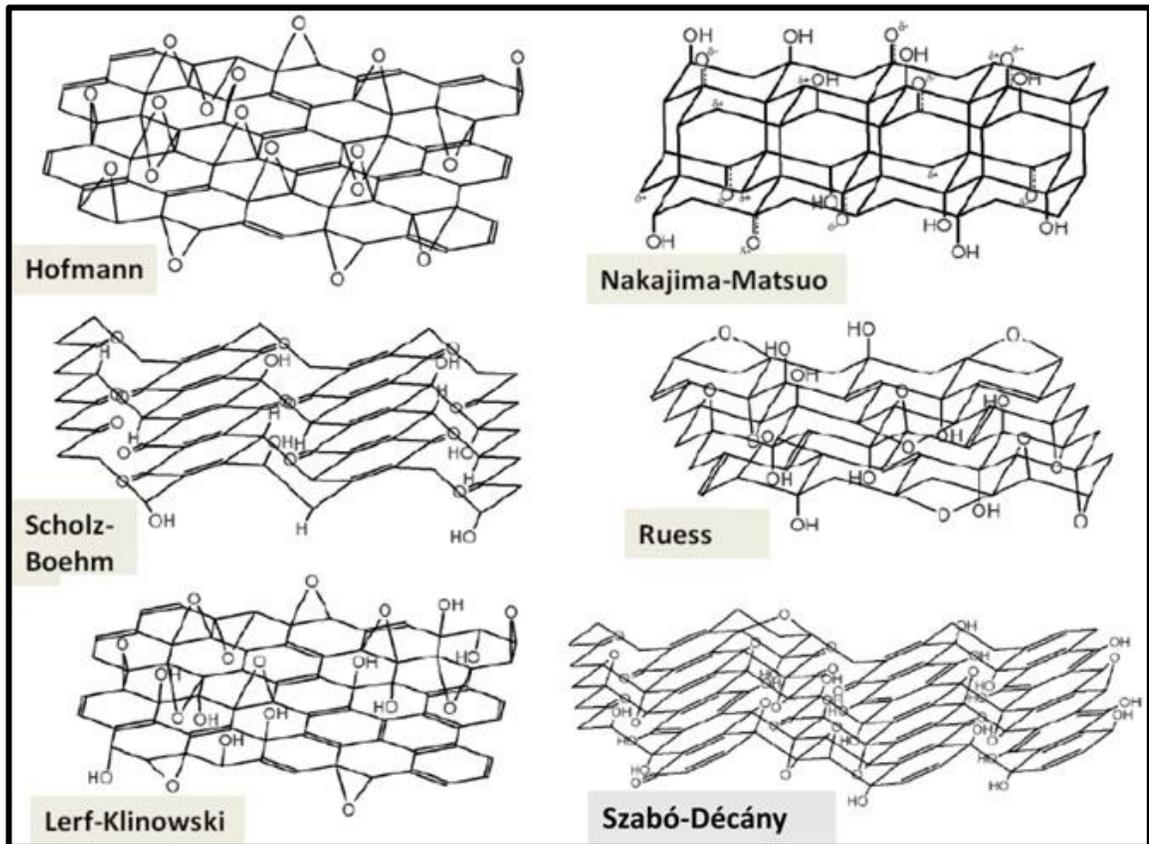


Figura 2.2. Principales modelos propuestos de la estructura de óxido de grafeno(GO) [36].

Finalmente, los grupos oxigenados del GO son susceptibles a ser eliminados mediante reacciones químicas, resultando en un óxido de grafeno reducido (rGO).

2.3.- Óxido de grafeno reducido

La reducción de óxido de grafeno, es una forma de obtener un producto exfoliado y análogo al grafeno, ya que se eliminan, parcial o completamente los

grupos oxigenados, convirtiendo de ésta forma la hibridación de los átomos de carbono del plano basal de sp^3 a sp^2 , restaurando parcialmente la aromaticidad del sistema [37]. Interesante, las propiedades mecánicas, térmicas [38] y eléctricas [39] del óxido de grafeno reducido (rGO) son similares a las del grafeno, volviendo al rGO un compuesto prometedor para aplicaciones tecnológicas [40].

Existen diversos métodos para la obtención de rGO, tales como la reducción térmica [41], fototérmica [42], inducido [43] por láser y reducción química [44], siendo este último uno de los más utilizados. En todos éstos métodos se obtiene un óxido de grafeno reducido que recupera gran parte de su carácter sp^2 tras la reducción, comparable con el grafeno (figura 2.3).

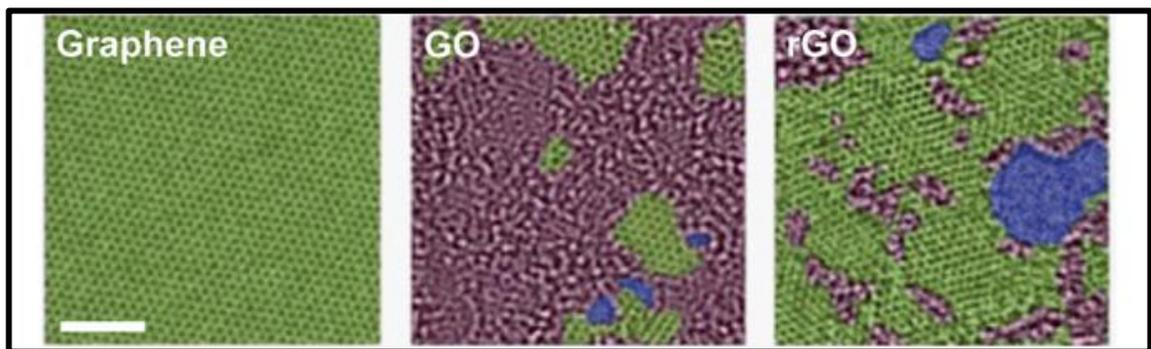


Figura 2.3. Imágenes TEM de grafeno, óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO). Región verde indica carácter sp^2 , región roja indica las zonas oxidadas y la región azul indica los defectos. Escala de 2nm [45].

Los métodos químicos para sintetizar rGO generalmente implican el uso de hidrazina, sus derivados o Borohidruro de sodio ($NaBH_4$) [9, 46]. En este

estudio se utilizará un nuevo protocolo de reducción, de fácil escalabilidad, el cual da como resultado grafeno funcionalizado con amina (rGO-Am).

La funcionalización de grafeno con grupos amina ha sido perseguida para diversas aplicaciones en el almacenamiento de energía [47], como vehículos para administración de fármacos [48], electrodos transparentes para celdas solares poliméricas [49], sensores para contaminantes acuosos [50], biomoléculas [51] y nanocompuestos [14, 15]. La mayoría de los estudios mencionados se han llevado a cabo directamente sobre el óxido de grafito, utilizando diferentes reactivos y extendiendo el trabajo inicial de Bourlinos et al. [52] Sin embargo, ésta estrategia conserva el carácter aislante del GO.

El grafeno aminado u óxido de grafeno reducido ha recibido menos interés, ya que se necesitan equipos específicos, reactivos químicos peligrosos o un gran número de pasos [14, 47, 53-55] . Por ejemplo, Bittolo Bon et al. [54] Informaron la aminación de óxido de grafeno reducido térmicamente (TRGO) mediante la activación de plasma. Primeramente, unieron flúor a las láminas de TRGO mediante descomposición asistida por plasma de gas CF_4 y luego expusieron este material a butilamina a temperatura ambiente. El material resultante se utilizó en el desarrollo de electrodos transparentes para celdas solares de polímero, que mostraron una eficiencia de conversión de potencia superior al óxido de grafeno no funcionalizado [49]. De forma similar, Zhang et al. Informaron la preparación de óxido de grafeno funcionalizado con grupos amina

utilizando la reacción de Hoffman, el cual consiste en el cambio de grupos amida por aminas. Este método permite alcanzar un contenido de nitrógeno de alrededor del 4% [14]. Sin embargo, éste trabajo requiere varios pasos y el uso de reactivos peligrosos, tales como el cloruro de tionilo.

La estrategia de un solo paso fue informada por Lai et al. [55] Usando etilenglicol como disolvente y agua amoniacal como precursor de nitrógeno. Sin embargo, éste protocolo de aminación implicó largos tiempos de reacción (10 horas) y el uso de un autoclave a 180°C. No obstante, tuvieron éxito para obtener principalmente grupos amina primaria sobre grupos piridínicos y pirrólicos.

Por otro lado, un método común para la aminación de compuestos aromáticos es la reacción de Leuckart [56-59]. Esta reacción es un tipo muy simple de aminación reductiva, que implica la conversión de un carbonilo de un grupo aldehído o cetona en un grupo amina (figura 2.4). Por lo tanto, ésta reacción podría ser apropiada para la reducción de óxido de grafito.

En éste estudio se utilizará, por primera vez, la reacción de Leuckart para la reducción de óxido de grafito con el fin de obtener grafeno aminado.

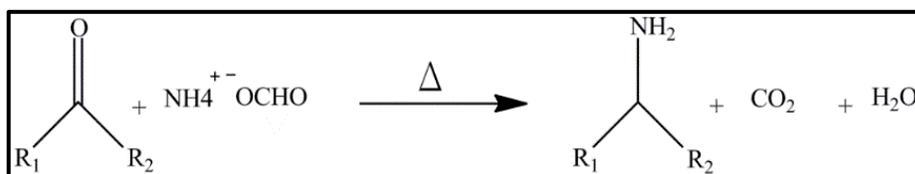


Figura 2.4. Reacción de aminación reductiva de Leuckart utilizando como reactivo formiato de amonio.

Hoy en día, existe un gran interés en éstos nanomateriales a base de carbono. Debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas son considerados como un potencial refuerzo mecánico en nanocompósitos.

2.4.- Nanocompósitos.

Los nanocompósitos o nanocompuestos son materiales constituídos de dos fases, la matriz polimérica que está en mayor proporción y el relleno o refuerzo que corresponde a partículas nanométricas [60].

El desarrollo de estos materiales se ha llevado a cabo con la finalidad de proporcionar propiedades de valor añadido a las que posee la matriz polimérica y el relleno por separado, sin sacrificar su procesabilidad o agregar alguno de estos componentes en exceso [61]. Sin embargo, para que el nanocompósito presente mejores propiedades eléctricas y mecánicas, se requiere lo siguiente:

- Afinidad del relleno con la matriz polimérica.
- Una dispersión homogénea del relleno en la matriz polimérica.

- Formación de una red de contacto entre las partículas de relleno y la matriz.
- Adhesión interfacial del relleno en la matriz para proporcionar una transferencia de carga eficaz [62].

Desde la preparación del primer nanocompósito con refuerzo de grafeno [63], se han ido variando las matrices poliméricas para ver la influencia de estas en las propiedades del nanocompósito; se han utilizado poliolefinas, poliésteres, resinas epóxicas y elastómeros para la preparación de nanocompuestos con derivados de grafeno [64]. Para este estudio es clave la utilización de la matriz elastomérica.

Los elastómeros, según la definición general de la IUPAC, son polímeros que muestran elasticidad similar al caucho [65].

Presentan varias características:

- El material está por encima de su temperatura de transición vítrea.
- Poseen la capacidad de estirarse y contraerse rápidamente.
- Tienen alto módulo y resistencia cuando se estiran.
- Los polímeros tienen un contenido cristalino bajo o insignificante.
- La masa molar es suficientemente grande para la formación de redes o deben ser fácilmente reticuladas [66].

Entre otras propiedades, los elastómeros poseen i) buena resistencia al calor, ii) facilidad de deformación a temperatura ambiente y iii) gran elongación y

flexibilidad antes de la rotura, las cuales han sido razón para que los elastómeros sean materiales usados en diversas aplicaciones, especialmente en la industria del caucho, para la fabricación de neumáticos [67].

Estos populares materiales han sido involucrados en el desarrollo de nanocompósitos basados en polímeros que han ido surgiendo en las últimas décadas, siendo particularmente interesante los trabajos que estudian como matriz el caucho natural [68-73].

El caucho natural (NR) es un polímero elástico, cis-1,4-poliisopreno (figura 2.5) que surge como una emulsión lechosa (látex) en varias plantas. La principal fuente comercial de látex proviene del árbol *Hevea Brasiliensis* [66].

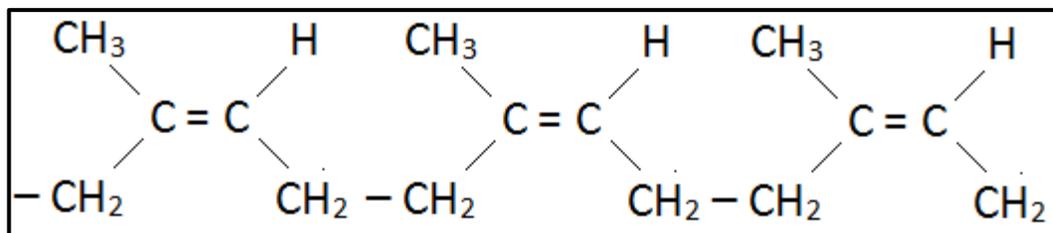


Figura 2.5. Estructura de cis-1,4-poliisopreno.

Posee propiedades de alta resistencia en su estado no vulcanizado y resistencia a la tracción en el estado vulcanizado, debido a su regularidad en la estructura química y bajas fuerzas entre cadenas [74]. Sin embargo, el módulo

y la durabilidad de caucho puro son bajos y la adición de rellenos de refuerzo, como nanopartículas es esencial para aplicaciones prácticas [16].

Se han reportado diversas investigaciones en donde utilizan matrices de caucho natural con refuerzos como el negro de humo o sílice [75, 76], obteniendo compósitos con aumento significativo en los módulos, pero utilizando una alta cantidad de estos refuerzos [77].

La aparición de las nanopartículas, ha llamado interés en estos materiales como posibles refuerzos para el caucho natural, aunque la dispersión de estas nanopartículas sigue siendo un desafío para el campo de los materiales [74, 78-81]. En este trabajo se utilizará la matriz de caucho natural con refuerzos de a nanoescala de óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno aminado (rGO-Am) y se evaluarán sus propiedades eléctricas y mecánicas.

3.- HIPÓTESIS.

“Los nanocompósitos a base de caucho natural con relleno de óxido de grafito reducido químicamente, mediante la reacción de Leuckart, presentan propiedades eléctricas y mecánicas mejoradas.”

4.- OBJETIVOS.

4.1.- Objetivo general.

Emplear óxido de grafito reducido y aminado en la preparación de nanocompuestos a base de caucho natural y estudiar las propiedades eléctricas y mecánicas de estos nanocompuestos.

4.2.- Objetivos específicos.

- a. Preparar óxido de grafito mediante el método de Brodie.
- b. Reducir químicamente el óxido de grafito obtenido por el método de Brodie, utilizando la reacción de Leuckart.
- c. Caracterizar grafito, óxido de grafito y óxido de grafito reducido químicamente.
- d. Preparar nanocompuestos a base de caucho natural, utilizando como relleno los materiales de óxido de grafito (GO) y óxido de grafito químicamente reducido (rGO-Am).
- e. Evaluar las propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos preparados.

5.- MATERIALES Y EQUIPOS.

5.1.- Reactivos.

- Grafito en polvo < 0,1 mm, Sigma-Aldrich.
- Ácido Nítrico Fumante, > 99,5%, Sigma- Aldrich.
- Clorato de potasio, (KClO₃), >99,0%, Sigma- Aldrich.
- Formiato de Amonio, > 97%, Sigma-Aldrich.
- Látex de caucho natural prevulcanizado ML-118 (40.49% de contenido de caucho seco), Química Miralles S.A. Chile.
- Agua desionizada.
- Dodecilsulfato de sodio (SDS), >99,0%, Fluka.

5.2.- Equipos.

- Cañón ultrasonido Qsonica, modelo Q700.
- Balanza analítica precisa, modelo 125 A, Swiss Quality.
- Estufa al vacío Heraeus, modelo VTR5036.
- Espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum Two.
- Difractómetro de rayos X marca Bruker, modelo D8.
- Microspectómetro Jobin Ybon Horiba, modelo HR800.
- Espectrómetro Perkin Elmer XPS-Auger, modelo PHI 1257.

- Espectrofotómetro UV-vis Perkin Elmer Lambda 650, acoplado con una esfera de reflexión difusa marca Praying, modelo Mantis™ y un "Kit de muestreo", modelo DRP-SAP, Harrick Scientific Products, Inc.
- Multímetro marca Keithley, modelo 2000.
- Equipo de ensayo de material marca Lloyd, modelo LS5

6.- PARTE EXPERIMENTAL.

6.1.- Síntesis de óxido de grafito por método de Brodie.

El óxido de grafito se preparó usando el método descrito por Brodie. La reacción de oxidación se llevó a cabo mediante la adición de 5g de grafito a 100 ml de ácido nítrico fumante en un reactor a 0°C. A continuación, se añadieron lentamente 40 g de clorato de potasio y se dejó enfriar durante 22 horas. Después, la mezcla se vertió en 500 ml de agua destilada fría. Esta suspensión se centrifugó y se lavó varias veces hasta alcanzar pH= 5.

Finalmente, el GO sedimentado se secó a 70°C durante 12 horas.

6.2.- Reacción de aminación reductiva.

El grafeno funcionalizado con amina (rGO-Am) se obtuvo usando la reacción de Leuckart.

Primero, se mezclaron 5 g de óxido de grafito y 25 g de formiato de amonio, los cuales se pulverizaron en un mortero de porcelana. A continuación, esta mezcla se colocó en un balón de 100 ml equipado con un condensador. La temperatura de la reacción se mantuvo a 135°C usando un manto calefactor y se dejó reaccionar por 4 horas. Luego, el contenido del balón se recuperó con agua destilada. La suspensión se centrifugó y se lavó con abundante agua destilada hasta pH 7. Finalmente, el producto se secó a 70°C durante 12 horas.

6.3.- Preparación de nanocompósitos.

Se prepararon nanocompósitos de NR/GO y NR/rGO-Am dispersados en una solución de SDS, utilizando distintas concentraciones del relleno.

Se dispersó GO y rGO-Am en una solución al 0.25% de SDS para lograr una concentración de 0.3% en peso de GO y rGO-Am en la suspensión. Esta suspensión se sometió a ultrasonido durante 30 minutos.

Posteriormente, se adicionaron volúmenes de esta mezcla a un vaso precipitado que contenía 5.1 g de látex de caucho natural hasta lograr un contenido de 1%, 2%, 3% y 4% de GO y rGO-Am respecto del contenido de caucho. Finalmente, la mezcla de látex con la suspensión de GO y rGO-Am en SDS se vierte en una placa Petri y se deja secar a 70°C durante 12 horas.

Tabla 6.1. Composición de nanocompuestos a base de látex de caucho natural y relleno de GO y rGO-Am

Nanocompuestos (%p/p)	Látex (g)	Relleno (g)	Solución SDS 0.25% (mL)
NR/relleno 1%	5.1	0.0251	8.4
NR/relleno 2%	5.1	0.0502	16.8
NR/relleno 3%	5.1	0.0753	25.1
NR/relleno 4%	5.1	0.1004	33.6

- Nota: relleno se refiere a GO o rGO-Am.

6.7.- Métodos instrumentales.

6.7.1.- Espectroscopía infrarroja (FT-IR).

Se extrae una pequeña cantidad de muestra (grafito, GO y rGO-Am) la cual es homogenizada en un mortero de ágata junto con bromuro de potasio (KBr) bajo una lámpara infrarroja, para evitar la absorción de humedad por parte de la muestra. La mezcla fue molida hasta la obtención de un polvo, luego se toma una cantidad suficiente para formar una pastilla compacta. Esta pastilla se introduce en el espectrómetro infrarrojo para determinar grupos funcionales en la muestra correspondiente.

6.7.2.- Difracción de rayos X (DRX).

Los materiales gráfiticos se caracterizaron por análisis de difracción de rayos X con un difractómetro Bruker, modelo D8 con una fuente $K\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm). El ángulo de incidencia (2θ) varió entre 2° y 80° con una velocidad de exploración de $0.02^\circ/s$. La distancia entre capas (d_{00l}) de los materiales gráfiticos fueron determinadas mediante la ley de Bragg (ecuación 1).

$$d_{00l} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{00l}} \quad \text{ec.1}$$

Dónde d_{00l} es la distancia entre capas, θ_{00l} es el ángulo de reflexión y l es un número entero.

6.7.3.- Espectroscopía Raman.

Las muestras de grafito, GO y rGO-Am fueron caracterizados por espectroscopía Raman en un Microspectómetro Jobin Yvon Horiba (HR800) equipado con un láser de longitud de onda de 532 nm y una resolución de $0,02$ cm^{-1} . Los espectros se registraron de 0 a 4000 cm^{-1} .

6.7.4.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La composición química de los materiales de gráfiticos fue estudiada por medio de la energía de enlace químico de los elementos, mediante la técnica de

espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), utilizando un espectrómetro Perkin Elmer XPS-Auger, modelo PHI 1257 (Massachusetts, EE.UU.). Este espectrómetro incluye una cámara de ultra vacío, un analizador de energía de electrones hemisférico y una fuente de rayos X con radiación $K\alpha$ no filtrada de un ánodo de Al ($h\nu = 1486.6\text{eV}$). Las mediciones se realizaron a 400 W y ángulo de emisión de 70° con el fin de obtener información de la superficie profunda.

6.7.5.- Diagrama de Tauc.

Los espectros de estado sólido se registraron en un equipo Perkin Elmer Lambda 650 junto con una esfera de integración que consistía en el accesorio de reflexión difusa Mantis TM de Praying y un "Kit de muestreo", modelo DRP-SAP, Harrick Scientific Products, Inc. (Nueva York). El valor de la brecha de banda se estimó por extrapolación de la región de linealidad de los diagramas de Tauc, $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, donde α es el coeficiente de absorción.

6.7.6.- Ensayo esfuerzo-deformación.

Para la determinación de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos a base de NR y los rellenos de GO y rGO-Am, se realizó el ensayo de esfuerzo-deformación en un equipo de ensayo de material marca Lloyd, modelo LS5, con una velocidad de estiramiento de 100mm/min y a temperatura ambiente.

Las muestras de nanocompuestos se cortaron en rectángulos (llamados probetas) de 1x5 cm y su espesor aproximado de 0.4 mm. Se registraron los valores de los módulos 100%, 300% y 500% de deformación, la elongación a la rotura y la tensión máxima. Los resultados obtenidos son la media de 5 medidas para cada muestra.

6.7.7.- Conductividad eléctrica.

Las propiedades eléctricas de los nanocompuestos se evaluaron mediante la conductividad eléctrica.

Se empleó un multímetro marca Keithley, modelo 2000, que entrega la resistividad del material ($\Omega \cdot m$). Con este valor se puede conocer la resistencia que ofrece el material al paso de la corriente; el recíproco de este valor es la conductividad eléctrica ($S m^{-1}$).

7.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1.- Síntesis y caracterización de grafito, GO y rGO-Am.

7.1.1.- FT-IR

El análisis de espectroscopia infrarroja es una herramienta útil para la caracterización de derivados de grafeno, ya que permite observar bandas

características de grupos funcionales tales como hidroxilos, carbonilos y aminas, entre otros. La figura 7.1 muestra el espectro infrarrojo de grafito, óxido de grafito (GO) y rGO-Am. Se observa que la banda de absorción a 3470 cm^{-1} es asignada a la vibración de estiramiento del enlace O-H correspondiente a los grupos hidroxilos presentes en el grafito. La banda a los 1632 cm^{-1} , observada en el espectro de grafito, corresponde a la vibración de estiramiento de grupos carbonilos. La presencia de estas bandas sugiere fuertemente que el grafito posee un leve grado de oxidación. Además, el espectro de FTIR de GO presenta bandas de absorción que corresponden a grupos hidroxilos y carbonilos cetónicos alrededor de 3470 cm^{-1} y 1680 cm^{-1} respectivamente (Figura 7.1 y tabla 7.1).

Adicionalmente, GO presenta dos bandas de absorción a 1387 cm^{-1} y a 1063 cm^{-1} , las cuales corresponden a la vibración de estiramiento de los enlaces C-O [82]. Estos resultados son acordes con trabajos previos donde, al utilizar el método de oxidación de Brodie se observaron bandas de absorción a 1050 cm^{-1} , 1680 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} y 3470 cm^{-1} los que corresponden a grupos epoxi, carbonilo cetónico, enlaces C-O y C-OH, respectivamente [82]. Además, el análisis de FTIR muestra que el GO contiene grupos susceptibles a la reacción de aminación reductiva.

Una vez que la reacción de aminación reductiva es llevada a cabo, en el espectro de FTIR de rGO-Am muestra dos nuevas bandas de absorción entre

3611 y 3496 cm^{-1} . Estas bandas corresponderían al estiramiento del enlace N-H de una amina primaria, lo que indicaría la presencia de grupos aminos en el óxido de grafito (figura 7.1 y tabla 7.1). Se observa una intensa banda de absorción a 1574 cm^{-1} , la cual corresponde a un enlace doble conjugado en una estructura pirrólica [83]. Como resultado de la reacción de aminación reductiva, la banda de absorción de carbonilo en GO a 1680 cm^{-1} fue desplazada a 1671 cm^{-1} en rGO-am, lo cual puede ser atribuido al hecho de que los grupos carbonilo experimentan un cambio estructural asociado con la formación del tipo de lactama (amida cíclica) (figura 7.1 y tabla 7.1).

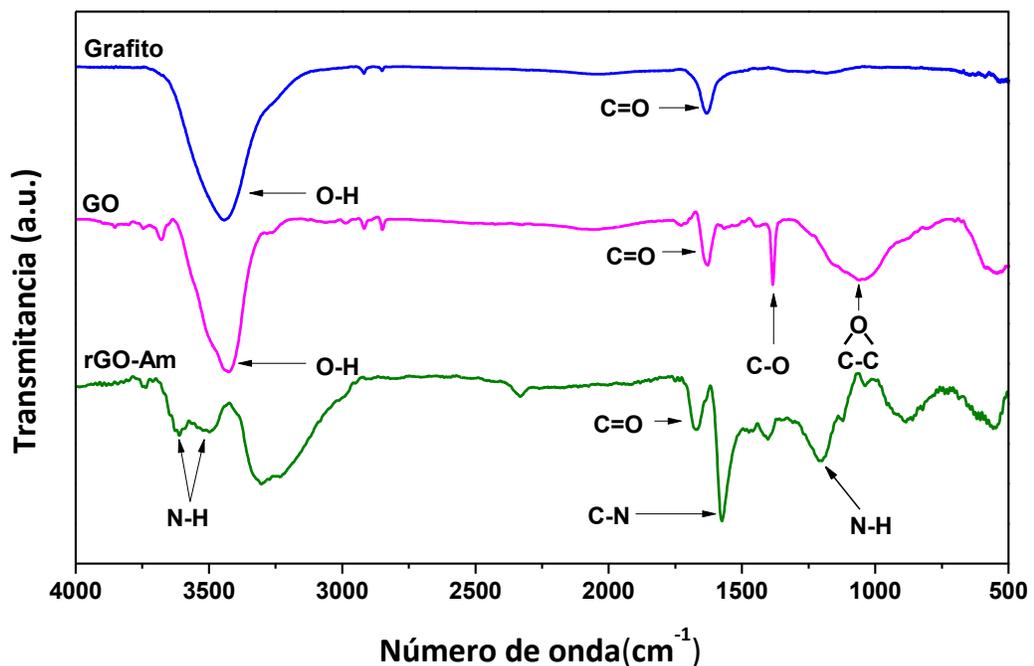


Figura 7.1. Espectros de infrarrojo de grafito natural, GO Brodie y rGO de Brodie.

Tabla 7.1. Asignación de bandas de absorción de grafito, GO y rGO-Am en FT-IR

Muestra	Grupo funcional	Modo de vibración	N° de onda (cm⁻¹)
Grafito	<i>O-H</i>	<i>Estiramiento</i>	<i>3470</i>
	<i>C=O</i>	<i>Estiramiento</i>	<i>1632</i>
GO	<i>O-H</i>	<i>Estiramiento</i>	<i>3470</i>
	<i>C=O(cetónicos)</i>	<i>Estiramiento</i>	<i>1680</i>
	<i>C-O</i>	<i>Estiramiento</i>	<i>1387</i>
	<i>C-O-C</i>	<i>Estiramiento</i>	<i>1063</i>
rGO-Am	<i>N-H</i>	<i>Estiramiento</i>	<i>3611 y 3496</i>
	<i>C=O</i>	<i>Estiramiento</i>	<i>1671</i>
	<i>C-N</i>	<i>Estiramiento</i>	<i>1574</i>
	<i>N-H</i>	<i>Estiramiento</i>	<i>1200</i>

7.1.2.- Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X permite observar cambios en la morfología de la muestra, determinar variaciones en la distancia interlaminar y tener una aproximación del tamaño del cristal [84].

La figura 7.2 muestra el patrón de difracción de rayos X de grafito, GO y rGO-Am. En la tabla 7.2 se detallan los valores de los picos característicos de grafito a $2\theta = 26^\circ$, que corresponde a la reflexión (002). El GO exhibe un pico alrededor

$2\theta = 15^\circ$ el cual corresponde a la reflexión (001) característica de GO [85]. Además, rGO-Am muestra un pico correspondiente a la reflexión (002) alrededor de $2\theta = 26^\circ$, el cual es más ancho y menos intenso que el observado en el grafito. Esto puede ser debido a un cambio en la estructura cristalina del grafito resultante de la oxidación y la posterior reacción de aminación reductiva. En la tabla 7.2 se presentan también los valores de grado de reflexión θ_{00l} ($l = 1$ o 2), la distancia interlaminar (d_{00l}) determinada por la ley de Bragg y el tamaño del cristal (L_{00l}), determinada por la Ley de Scherrer. El aumento de la distancia entre capas de GO ($d_{001} = 0,64nm$) en comparación con la del grafito se explica por la presencia de grupos funcionales oxigenados en la estructura del grafito ($d_{001} = 0,34nm$) [86]. Por otro lado, el rGO-Am exhibe un valor de distancia interlaminar de $d_{001} = 0,35nm$, similar al del grafito $d_{001} = 0,34nm$. Esta disminución en la distancia interlaminar después de la reacción de aminación reductiva indicaría la eliminación masiva de grupos funcionales oxigenados. Sin embargo, se observa que el tamaño de cristal en rGO-Am (L_{001}) es menor que el grafito y GO, lo cual sugiere fuertemente que la reacción de aminación reductiva afecta la estructura cristalina del grafito.

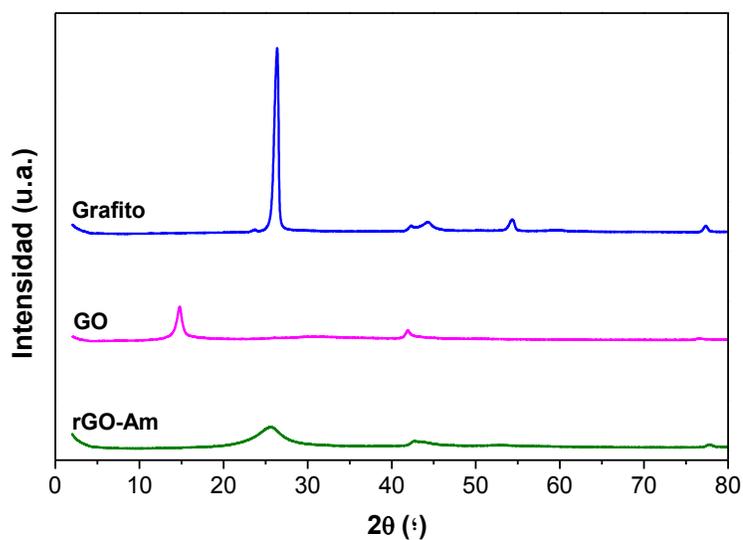


Figura 7.2. Patrones de difracción de rayos X de grafito, GO y rGO-Am.

Tabla 7.2. Valores de ángulo de difracción 2θ , la distancia interlamina d y el tamaño de cristal L para grafito, GO y rGO-Am.

<i>Muestra</i>	<i>Angulo de difracción 2θ</i>	<i>Distancia interlamina d (nm)</i>	<i>Tamaño de cristal L (nm)</i>
<i>Grafito</i>	26.4	0.34	20.6
<i>GO</i>	14.8	0.64	15.9
<i>rGO-Am</i>	25.8	0.35	9.5

7.1.3.- Espectroscopía Raman

Las muestras de grafito, GO y rGO-Am se caracterizaron por medio de espectroscopia Raman, la cual se utiliza para la identificación y caracterización estructural de compuestos gráfiticos.

La figura 7.3 y la tabla 7.3 muestran el espectro Raman y los valores de desplazamiento, respectivamente de grafito, GO y rGO-Am, donde se observan las bandas características de los materiales gráfiticos. La banda G aparece alrededor de 1580 cm^{-1} , lo que corresponde a la dispersión de primer orden del modo E_{2g} de los átomos de carbono sp². La banda D $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ está asociada con los modos de respiración de los anillos de seis átomos y requiere “defectos” para su activación. Asimismo, la banda D' que aparece alrededor de 1620 cm^{-1} está asociada a los modos de respiración, ya que D y D' son resultados de un proceso de doble resonancia. La banda observada a 2700 cm^{-1} corresponde a una sobre-tono de la banda D y se asigna como banda 2D. La banda observada a 2920 cm^{-1} es una combinación de armónicos de bandas D y D' la cual se denomina banda D+D [87].

Por otro lado, se utiliza la relación de intensidades de la banda D y la banda G, denominada densidad de defectos (I_D/I_G), para estimar el nivel de daño de grafeno [88]. Se observa que la densidad de defectos del grafito es menor que la de GO o rGO-Am, lo que se atribuye a su bajo nivel de defectos estructurales. El hecho de que GO y rGO-Am tengan valores de I_D/I_G mayores

que el grafito se puede atribuir a la presencia de grupos funcionales y cambios estructurales resultantes del proceso de oxidación y reacción de aminación reductiva. La especie de rGO-Am presenta una banda D' intensa y dos bandas de segundo orden (banda 2D y la banda D+D') de intensidad media. Esto podría atribuirse a grupos funcionales de nitrógeno que juegan un papel en los procesos de de doble resonancia que ocurre en un fonón (banda D y D') y los procesos de doble resonancia que involucra a dos fonones (banda 2D y D+D'). Acorde con estos resultados, recientemente Zhang et al. (2016) mostró un espectro Raman similar de grafeno funcionalizado a través de la reacción de Hoffman [14].

Los grupos funcionales de nitrógeno, debido a su naturaleza, favorecen más la ocurrencia de procesos resonantes dobles en comparación con los grupos funcionales de oxígeno. Esto puede deberse a que los grupos de nitrógeno juegan un papel en el sistema sp^2 , según estudios teóricos del grafeno dopado con N, se afirma que los átomos de nitrógeno interactúan a través de la hibridación sp^2 , ya que prácticamente no hay distorsión en la estructura planar del grafeno [89].

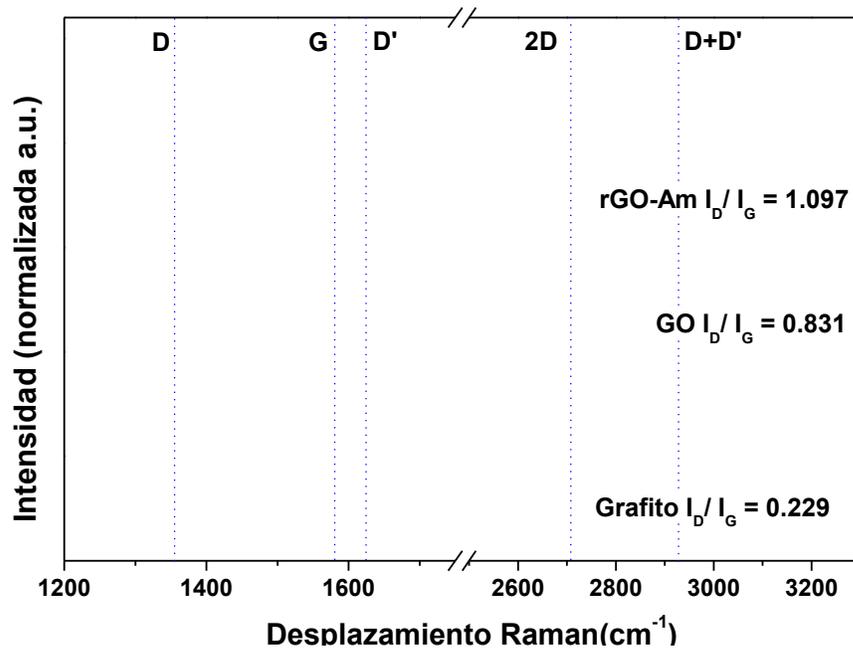


Figura 7.3. Espectro Raman de grafito, GO y rGO-Am.

Tabla 7.3. Desplazamiento Raman y relación ID /IG de bandas de grafito, GO y rGO-Am.

Muestra	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)					I _D /I _G
	Banda D	Banda G	Banda D'	Banda 2D	Banda D+D'	
Grafito	1354	1582	1620	2700	-	0.229
GO	1354	1583	-	-	-	0.831
rGO-Am	1352	1587	1623		2920	1.097

7.1.4.- Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de grafito, GO y rGO-Am permite determinar los porcentajes correspondientes de concentraciones atómicas de Carbono, Oxígeno y Nitrógeno mediante el análisis de la región C1s, O1s y N1s [90]. La tabla 7.4 muestra el detalle de los valores obtenidos a través del análisis de XPS. El porcentaje de concentración atómica en grafito fue de 91,8% en peso de Carbono y 8,2% en peso de Oxígeno; en GO existe un 73,9% de Carbono y 26,1% en peso de Oxígeno y rGO-Am muestra 89,0% en peso de Carbono, 3,2% de Nitrógeno y 7,8% en peso de Oxígeno. El contenido de oxígeno en GO (26,1%) es tres veces mayor que en el grafito (8,2%), lo que indica el éxito de la reacción de oxidación. El contenido de Oxígeno en rGO-Am es significativamente menor que el GO, como resultado de la aminación reductiva. Por otra parte, se observa que el contenido de Nitrógeno de rGO-Am es de 3,2% que es consistente con su menor contenido de Oxígeno.

La figura 7.4 muestra la señal C1s, observada entre 296 eV y 280 eV de energía de enlace en grafito, GO y rGO-Am. La contribución de los grupos funcionales a éstas señales C1s se calcularon utilizando el ajuste del modelo Shirley. Se observa que el grafito tiene contribuciones de sp^2/sp^3 y grupos funcionales oxigenados tales como hidroxilos y éteres (C-O Y C-O-C) (Figura 7.4 A). El óxido de grafito tiene una intensa banda de C-O, mayor que la

observada para el grafito, lo cual podría indicar el aumento de los grupos funcionales oxigenados presentes en la estructura gráfica como resultado de la reacción de oxidación a través del método de Brodie (Figura 7.4 B). Una vez que el GO se somete a la reacción de aminación reductiva para producir rGO-Am, la contribución del grupo oxigenado disminuye (Figura 7.4 B). Además, rGO-Am presenta una nueva contribución del grupo C-N, indicando que tiene lugar la reacción de aminación reductiva de GO, permitiendo una considerable eliminación de los grupos funcionales oxigenados (Figura 7.4 C). El ajuste de la curva de la señal N1s indica la presencia de tres bandas a 398,5 eV, 400,0eV y 401,7eV. La banda más intensa (400,0eV) corresponde a grupos amina y amida [91]. Esta banda es consistente con el pico que aparece alrededor de 3600cm^{-1} en el espectro de FTIR de rGO-Am que se atribuyó a grupos amina (Figura 7.1). Las bandas observadas a 398,5eV y 401,7eV están asociadas con grupos piridina y lactama, respectivamente (Figura 7.4 D). Esto podría indicar que la reacción de aminación reductiva produce grafeno funcionalizado con grupos amina y favorece la formación de piridinas y lactamas a lo largo de la red hexagonal de grafeno [14, 47].

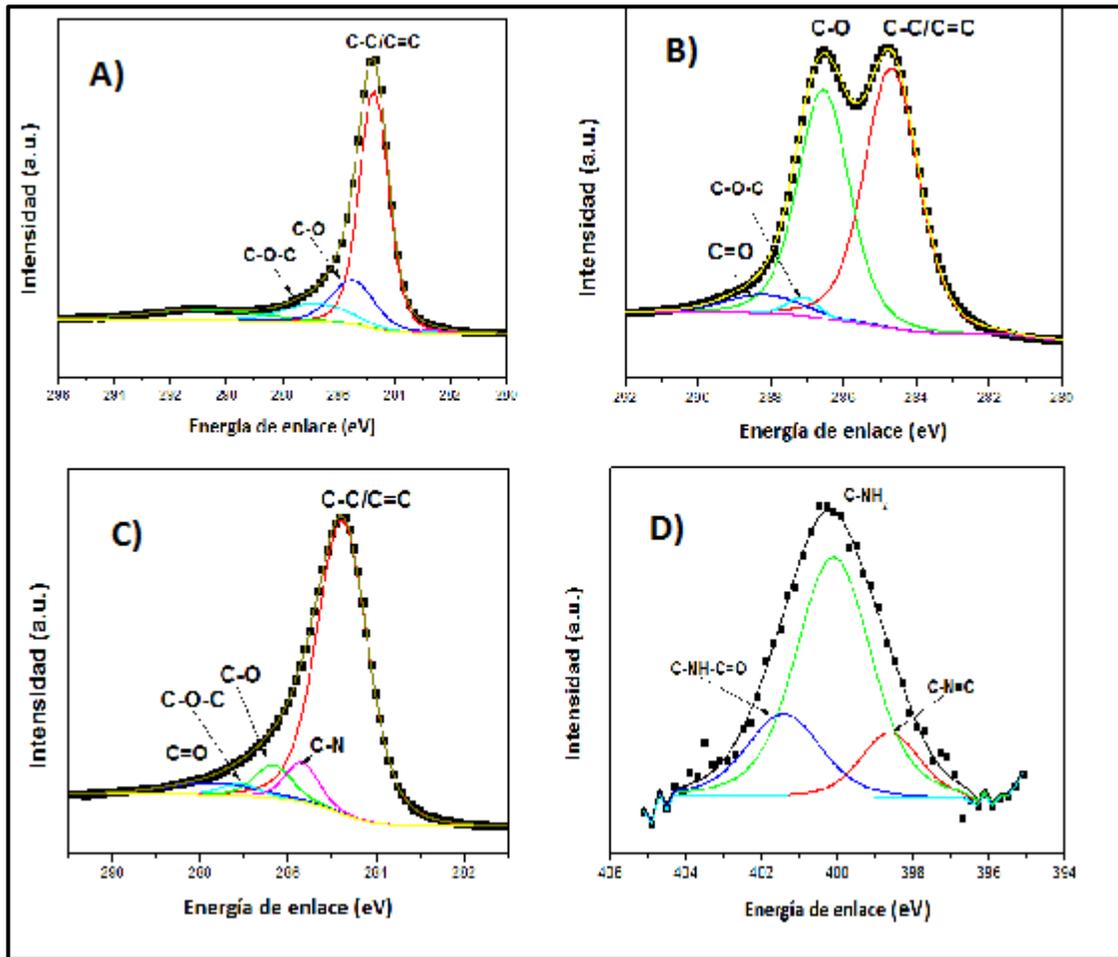


Figura 7.4. Contribuciones de los grupos funcionales de las señales C1s obtenidas del análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de grafito (A), GO (B) y rGO-Am (C) y contribuciones de grupos funcionales de la señal N1s de rGO-Am (D).

Tabla 7.4. Energía de enlace (BE), asignación de picos, porcentaje de átomos para grafito, GO y rGO-Am.

<i>Muestra</i>	<i>Tipo de señal</i>	<i>B.E (eV)</i>	<i>Asignación</i>	<i>% atom.</i>
Grafito	<i>C1s</i>	284,7	<i>C-C / C=C</i>	<i>Carbono= 91,8.</i>
		286,0	<i>C-O</i>	
		286,8	<i>C-O-C</i>	
GO	<i>C1s</i>	284,6	<i>C-C / C=C</i>	<i>Carbono= 73,9</i>
		286,5	<i>C-O</i>	
		287,1	<i>C-O-C</i>	
		288,2	<i>C=O</i>	
rGO-Am	<i>C1s</i>	284,7	<i>C-C / C=C</i>	<i>Carbono= 89,0</i>
		286,3	<i>C-O</i>	
		287,0	<i>C-O-C</i>	<i>Nitrógeno= 3,2</i>
		287,8	<i>C=O</i>	
		285,7	<i>C-N</i>	
	<i>N1s</i>	400,1	<i>C-NH₂</i>	
		398,5	<i>C-N=C</i>	
		401,4	<i>C-NH-C=O</i>	

7.1.5.- Diagrama de Tauc

Los diagramas de Tauc son utilizados para determinar la brecha de bandas en los materiales semiconductores [92]. La figura 7.5 muestra gráficos de Tauc de grafito, GO y rGO-Am. El grafeno se describe como un semi-metal, ya que las bandas de valencia y conducción están en contacto, pero no se superponen [5, 6, 8]. Los electrones σ forman bandas de energía lejos de la energía de Fermi y no juegan un papel en la conductividad [93]. Por lo tanto, como la reacción de oxidación ocurre en los enlaces dobles del grafeno, la estructura de banda sufre una modificación. El gráfico de Tauc de GO muestra un doble borde de absorción cercano a 2,16eV, probando que la banda de conducción y la de valencia ya no están en contacto (Figura 7.5). Este valor es menor que los valores reportados para otros GOs obtenidos por el método de Hummers (bandas entre 2,9 y 4,4 eV) [94]. Estas diferencias se esperan, debido a las diferencias en el grado de las oxidaciones obtenidas usando distintos métodos. Por otro lado, después de la reducción de GO a través de la reacción de Leuckart, no se observa borde de absorción, lo que sugiere que se restaura la estructura conjugada de grafeno, así como su carácter conductor.

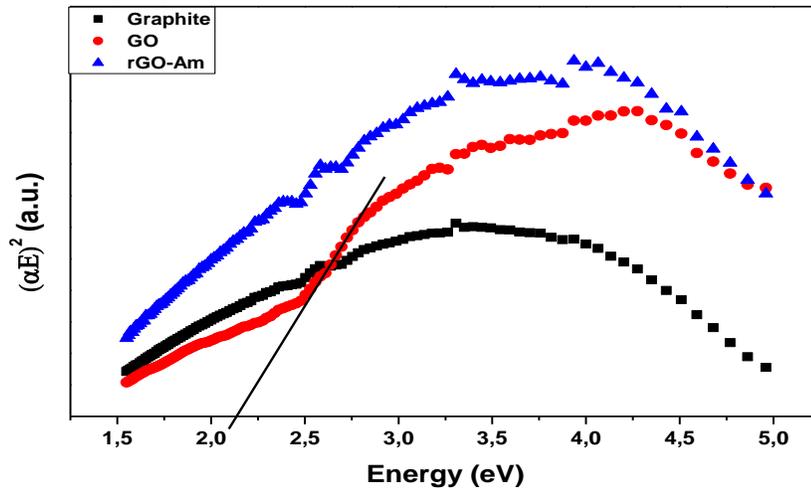


Figura 7.5. Gráficos de TAUC de estudio de fases de grafito, GO y rGO-Am.

7.2.- Propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos de NR/GO y NR/rGO-Am.

7.2.1.- Ensayo de esfuerzo- deformación

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de GO y rGO-Am fueron determinadas mediante el ensayo esfuerzo – deformación.

En la tabla 7.5 se exhiben los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas para los nanocompuestos de NR, NR/GO y NR/rGO-Am con sus respectivas concentraciones en peso (1%, 2%, 3% y 4%) los cuales fueron dispersados en SDS con concentración 0,25%. Se observa que las propiedades

mecánicas del nanocompósito de NR son inferiores a aquellas que tienen un refuerzo grafitico, sugiriendo la formación de una red de refuerzo entre la matriz de caucho natural y los derivados de grafeno, haciendo el nanocompósito más rígido.

A medida que se incrementa la concentración del refuerzo, se observa un aumento en los módulos de elongación de hasta un 40% en el caso del NR/GO 4% (tabla 7.5). Adicionalmente, la figura 7.6 muestra los módulos al 100%, 300% y 500% de elongación de los compósitos de NR, NR/GO 4% y NR/rGO-Am 4% los cuales mostraron las mejores propiedades mecánicas. Para el NR/GO 4% se necesita una tensión de alrededor 1MPa para poder elongar el material hasta un 500 % más que su estado inicial, en contraste con el NR que necesita una tensión de 0,5 MPa para alcanzar el mismo módulo de elongación, congruentemente los compósitos de NR/GO poseían una mayor rigidez entre los compósitos analizados. El compósito de NR/GO 4% evidencia el mayor aumento de los módulos de elongación en comparación con los otros compósitos (figura 7.6). Por otro lado, el compósito con rGO-Am muestra un comportamiento muy similar al caucho natural, lo cual podría ser explicado por una dispersión no homogénea de la especie de rGO-Am en la matriz, provocando una disminución en los módulos de elongación y de las otras propiedades mecánicas (tabla 7.5 y figura 7.6) [16]. Existen estudios en los que se observa la relación morfología-propiedades para los compósitos a base de caucho natural y se han obtenido resultados similares, donde muestran que

factores tales como la dispersión, la molienda y las degradaciones mecano-químicas son influyentes en el comportamiento mecánico de los compósitos [95].

Los valores de tensión máxima también incrementan conforme aumenta la concentración del refuerzo. En la figura 7.7 se observa el comportamiento de los compósitos de NR, NR/GO 4% y NR/rGO-Am 4%, en un gráfico de tensión-elongación, donde el compósito de NR/GO 4% es el que exhibe la mayor tensión, atribuída a la mejor dispersión en la matriz y el aumento de rigidez en la misma, lo que es coherente con la formación de la red de refuerzo, previamente descrita. Por otro lado, la elongación a la rotura de todos los nanocompósitos presentaron valores similares (tabla 7.5 y figura 7.7). Este fenómeno ocurre por la adición de refuerzos derivados del grafeno a la matriz generando dominios, los cuales se traducen en defectos o fallas en la continuidad del refuerzo a través del caucho natural [96].

Tabla 7.5. Detalle de los valores de las propiedades mecánicas de nanocompuestos de NR/GO y NR/rGO-Am obtenidas a través del ensayo esfuerzo- deformación.

Muestra	Módulo 100% (MPa)	Módulo 300% (MPa)	Módulo 500% (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Tensión máxima (MPa)
NR	0,386 ± 0,04	0,607 ± 0,07	0,835 ± 0,10	1141,2 ± 98	4,412 ± 0,13
NR/GO (1% en peso)	0,303 ± 0,04	0,505 ± 0,05	0,706 ± 0,05	1167,8 ± 68	4,255 ± 1,27
NR/GO (2% en peso)	0,428 ± 0,06	0,678 ± 0,07	0,931 ± 0,07	1151,5 ± 22	4,687 ± 1,66
NR/GO (3% en peso)	0,489 ± 0,02	0,757 ± 0,04	1,004 ± 0,03	1136,4 ± 71	5,055 ± 0,75
NR/GO (4% en peso)	0,537 ± 0,008	0,801 ± 0,009	1,048 ± 0,008	1218,8 ± 5	6,198 ± 0,42
NR/rGO-Am (1% en peso)	0,339 ± 0,01	0,573 ± 0,002	0,797 ± 0,04	1064,8 ± 99	2,714 ± 0,64
NR/rGO-Am (2% en peso)	0,369 ± 0,02	0,599 ± 0,02	0,812 ± 0,02	1165,7 ± 156	3,555 ± 1,43
NR/rGO-Am (3% en peso)	0,353 ± 0,004	0,577 ± 0,01	0,773 ± 0,01	1198,9 ± 39	3,919 ± 0,65
NR/rGO-Am (4% en peso)	0,373 ± 0,03	0,608 ± 0,03	0,851 ± 0,02	1187,2 ± 122	5,074 ± 1,33

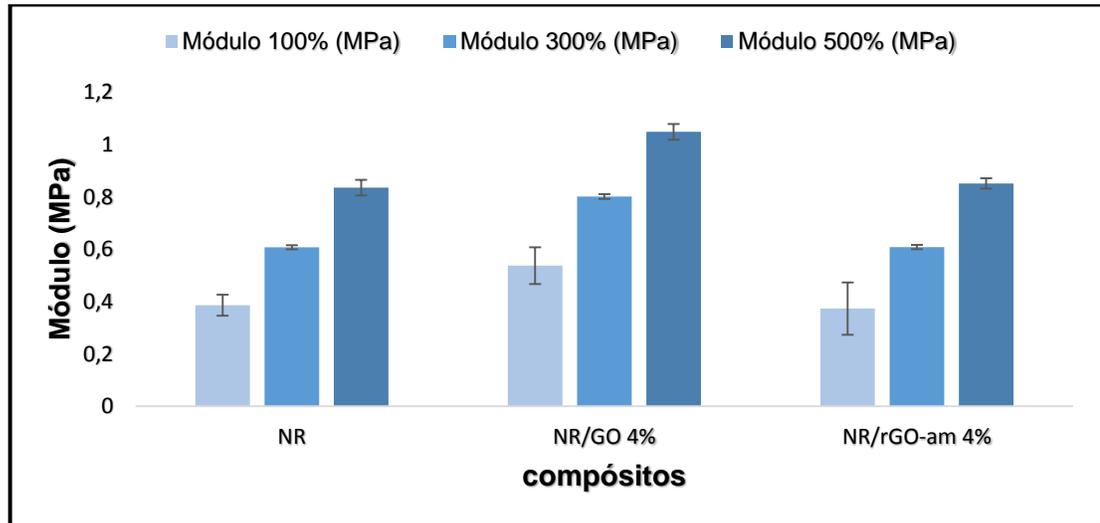


Figura 7.6. Variación en el módulo al 100%, 300% y 500% de elongación para los nanocompuestos de NR, NR/GO 4% y NR/rGO-Am 4%.

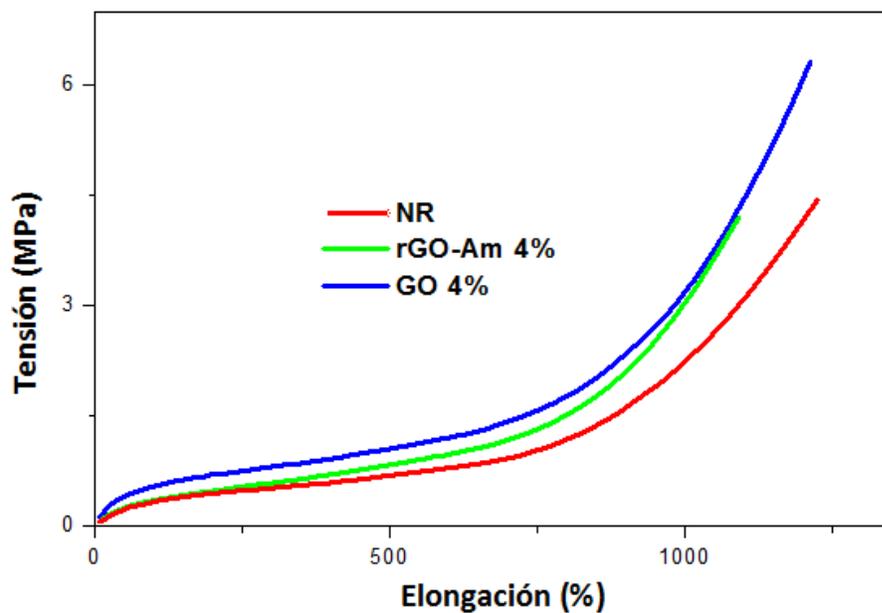


Figura 7.7. Curvas representativas de tensión- porcentaje de elongación para los nanocompuestos de NR, NR/GO 4% y NR/rGO-Am 4%.

7.2.2.- Conductividad eléctrica

El estudio de la conductividad eléctrica nos muestra el carácter aislante, semiconductor o conductor de los materiales cuando son sometidos a una corriente eléctrica. Los elastómeros presentan conductividades eléctricas menores que 10^{-11} S/m definiéndolos como materiales aislantes [66].

En estudios previos se estudió la conductividad eléctrica de compósitos de NR/GO y arrojaron valores similares al nanocompósito de caucho natural, indicando que la concentración de nanopartículas no fue suficiente para alcanzar su valor crítico, lo que mantuvo su carácter aislante. Debido a que la presencia de fuerzas de Van der Waals entre las capas de grafeno no permite un recubrimiento homogéneo de las láminas por parte de la matriz, se impide que el GO proporcione de manera óptima sus propiedades eléctricas al látex.

La figura 7.8 muestra la conductividad eléctrica de la muestra de NR/rGO-Am a distintas concentraciones en peso, la cual se compara con un nanocompósito de NR como referencia. Se observa que la conductividad eléctrica de NR incrementa de forma considerable al adicionar el refuerzo de rGO-Am hasta alcanzar valores de 1,5 S/m a la máxima concentración del refuerzo estudiada, permitiendo que el material pase desde un carácter aislante hacia uno semiconductor. Este comportamiento eléctrico es atribuido a las vías de percolación de los refuerzos en la matriz de caucho natural que provoca un aumento en la conductividad a una determinada carga, lo cual se conoce como

punto de percolación, en donde el material supera el umbral de aislante a semiconductor [74].

Estudios previos sobre compuestos elastoméricos convencionales, utilizando derivados grafíticos como refuerzo, han mostrado mejoras en la conductividad eléctrica de las matrices. Sin embargo, para lograr este efecto se requieren altas concentraciones del refuerzo (entre un 10% a 25%) [97-99]. Importante, el refuerzo de rGO-Am requiere menores concentraciones para incrementar la conductividad eléctrica de las matrices.

El ensayo de esfuerzo-deformación, mostraba que la dispersión de rGO-Am en la matriz polimérica no era la adecuada y por ende disminuían sus propiedades mecánicas. Del mismo modo, si mejora la dispersión del refuerzo, es muy probable que mejore aún más la conductividad eléctrica de éste compuesto [97]. Lo que podría explicar los hallazgos realizados en este trabajo.

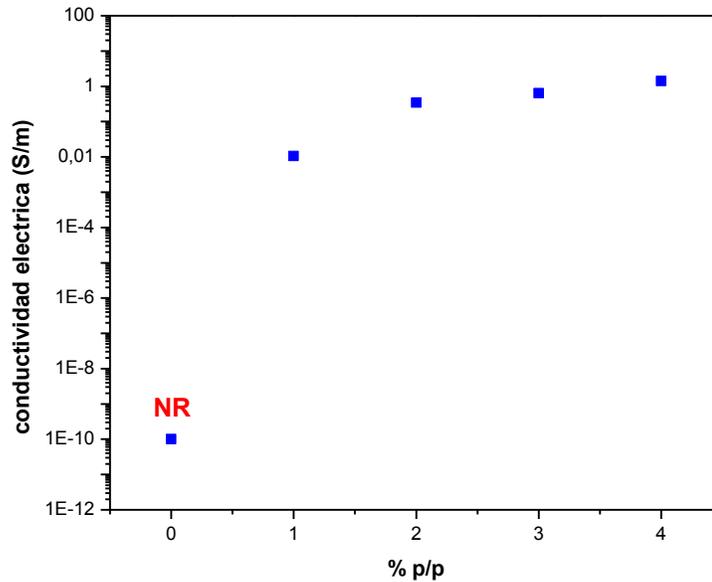


Figura 7.8. Gráfico de conductividad eléctrica en función de la concentración en peso de los compósitos de NR/rGO-Am, usando como referencia el valor de conductividad eléctrica de caucho natural.

8.- CONCLUSIONES.

8.1.- Síntesis y caracterización de grafito, GO y rGO-Am.

Se preparó óxido de grafito mediante el método reportado por Brodie. Este óxido de grafito fue sometido a la reacción de aminación reductiva de Leuckart, que permitió obtener grafito reducido químicamente y funcionalizado con grupos amina (rGO-Am).

- Tanto el análisis de FT-IR como el de XPS indican la presencia de grupos amino primarios, piridinas y grupos de tipo lactamida.
- La aminación reductiva altera los procesos de doble resonancia que se producen en el fonón (bandas D y D') y los procesos de doble resonancia que involucran a dos fonones (bandas D y D+D'). Esto podría estar relacionado con la ausencia de una brecha de banda en el grafeno aminado, lo que indica su naturaleza semimetálica. Lo que es apoyado por el análisis del diagrama de Tauc, donde el GO luego de la reducción a través de la reacción de Leuckart, no presentó borde de absorción lo que sugiere que se restaura la estructura conjugada de grafeno, así como su carácter conductor.
- El rGO-Am experimenta cambios en la cristalinidad, ya que se observa que el tamaño de cristal (L_{001}) es menor que el grafito y GO. También se observa cambios en la morfología como resultado de la reacción de aminación.

8.2.- Propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos.

Se prepararon nanocompuestos a base de caucho natural (NR), utilizando como relleno, las especies de óxido de grafito (GO) y óxido de grafito aminado (rGO-Am) a distintas concentraciones en peso.

- Los refuerzos gráfiticos mejoran las propiedades de los nanocompuestos a base de caucho natural en comparación con aquel que se encuentra en su estado puro.
- Los nanocompuestos de NR/GO fueron los que mostraron los más altos índices de los módulos de elongación, elongación a la rotura y tensión máxima, debido a la dispersión que presentaron en la matriz y a la rigidez de los nanocompuestos formados.
- Los nanocompuestos con refuerzo de óxido de grafito reducido y aminado presentan mala dispersión en la matriz de caucho natural, debido a esto los nanocompuestos de NR/rGO-Am tienen propiedades mecánicas similares a los nanocompuestos de caucho natural en su estado puro.
- Los nanocompuestos de NR/rGO-Am evidenciaron un notable aumento de la conductividad eléctrica respecto del caucho natural, teniendo

valores que lo definen con un carácter semiconductor, reafirmando que la reacción de aminación reductiva de Leuckart restaura en cierta medida el carácter conductor del grafeno.

9.-BIBLIOGRAFÍA

- [1] 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) 666-669.
- [2] M. Endo, M.S. Strano, P.M. Ajayan, Potential Applications of Carbon Nanotubes, in: A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus (Eds.), *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008, pp. 13-62.
- [3] D. Jena, Graphene, in: B. Bhushan (Ed.), *Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012, pp. 968-978.
- [4] C. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321(5887) (2008) 385-388.
- [5] M.J. Allen, V.C. Tung, R.B. Kaner, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene, *Chemical Reviews* 110(1) (2010) 132-145.

- [6] A. Vijayaraghavan, Graphene – Properties and Characterization, in: R. Vajtai (Ed.), Springer Handbook of Nanomaterials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 39-82.
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 438(7065) (2005) 197-200.
- [8] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature* 438(7065) (2005) 201-204.
- [9] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50(9) (2012) 3210-3228.
- [10] B.C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149 (1859) 249-259.
- [11] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society* 80(6) (1958) 1339-1339.
- [12] C.K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chemical Society Reviews* 43(1) (2014) 291-312.
- [13] K.K. Sadasivuni, D. Ponnamma, S. Thomas, Y. Grohens, Evolution from graphite to graphene elastomer composites, *Progress in Polymer Science* 39(4) (2014) 749-780.

- [14] W. Zhang, J. Ma, D. Gao, Y. Zhou, C. Li, J. Zha, J. Zhang, Preparation of amino-functionalized graphene oxide by Hoffman rearrangement and its performances on polyacrylate coating latex, *Progress in Organic Coatings* 94 (2016) 9-17.
- [15] X. Gong, G. Liu, Y. Li, D.Y.W. Yu, W.Y. Teoh, Functionalized-Graphene Composites: Fabrication and Applications in Sustainable Energy and Environment, *Chemistry of Materials* 28(22) (2016) 8082-8118.
- [16] J.R. Potts, O. Shankar, L. Du, R.S. Ruoff, Processing–Morphology–Property Relationships and Composite Theory Analysis of Reduced Graphene Oxide/Natural Rubber Nanocomposites, *Macromolecules* 45(15) (2012) 6045-6055.
- [17] 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. Grieveson, K. Theuwissen, D.W. McComb, P.D. Nellist, V. Nicolosi, Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science* 331(6017) (2011) 568.
- [18] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nature Materials* 6(3) (2007) 183-191.
- [19] D. Dragoman, Evidence against Klein paradox in graphene, *Physica Scripta* 79(1) (2009) 015003.

- [20] L. Liao, J. Bai, Y. Qu, Y.-c. Lin, Y. Li, Y. Huang, X. Duan, High- κ oxide nanoribbons as gate dielectrics for high mobility top-gated graphene transistors, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107(15) (2010) 6711-6715.
- [21] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communications* 146(9–10) (2008) 351-355.
- [22] A.S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, Micrometer-Scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature, *Nano Letters* 11(6) (2011) 2396-2399.
- [23] D. Dragoman, M. Dragoman, Giant thermoelectric effect in graphene, *Applied Physics Letters* 91(20) (2007) 203116.
- [24] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature* 318(6042) (1985) 162-163.
- [25] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354(6348) (1991) 56-58.
- [26] L.M. Viculis, J.J. Mack, R.B. Kaner, A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls, *Science* 299(5611) (2003) 1361.

- [27] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nat Nano* 3(9) (2008) 563-568.
- [28] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science* 324(5932) (2009) 1312.
- [29] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, R.B. Kaner, A Chemical Route to Graphene for Device Applications, *Nano Letters* 7(11) (2007) 3394-3398.
- [30] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of Graphite Oxide Revisited, *The Journal of Physical Chemistry B* 102(23) (1998) 4477-4482.
- [31] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 31(2) (1898) 1481-1487.
- [32] Z.-L. Chen, F.-Y. Kam, R.G.S. Goh, J. Song, G.-K. Lim, L.-L. Chua, Influence of Graphite Source on Chemical Oxidative Reactivity, *Chemistry of Materials* 25(15) (2013) 2944-2949.
- [33] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon* 50(1) (2012) 275-282.

- [34] W. Cai, R.D. Piner, F.J. Stadermann, S. Park, M.A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S.J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, R.S. Ruoff, Synthesis and Solid-State NMR Structural Characterization of ^{13}C -Labeled Graphite Oxide, *Science* 321(5897) (2008) 1815.
- [35] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nat Chem* 1(5) (2009) 403-408.
- [36] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides, *Chemistry of Materials* 18(11) (2006) 2740-2749.
- [37] X. Zhou, J. Zhang, H. Wu, H. Yang, J. Zhang, S. Guo, Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C* 115(24) (2011) 11957-11961.
- [38] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science* 320(5881) (2008) 1308.
- [39] E.H. Hwang, S. Adam, S.D. Sarma, Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers, *Physical Review Letters* 98(18) (2007) 186806.
- [40] Y.M. Shulga, V.M. Martynenko, V.E. Muradyan, S.A. Baskakov, V.A. Smirnov, G.L. Gutsev, Gaseous products of thermo- and photo-reduction of graphite oxide, *Chemical Physics Letters* 498(4–6) (2010) 287-291.
- [41] X. Wang, L. Zhi, K. Müllen, Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Letters* 8(1) (2008) 323-327.

- [42] S. Gilje, S. Dubin, A. Badakhshan, J. Farrar, S.A. Danczyk, R.B. Kaner, Photothermal Deoxygenation of Graphene Oxide for Patterning and Distributed Ignition Applications, *Advanced Materials* 22(3) (2010) 419-423.
- [43] D.A. Sokolov, K.R. Shepperd, T.M. Orlando, Formation of Graphene Features from Direct Laser-Induced Reduction of Graphite Oxide, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1(18) (2010) 2633-2636.
- [44] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45(7) (2007) 1558-1565.
- [45] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, *Advanced Materials* 22(40) (2010) 4467-4472.
- [46] K. Haubner, J. Murawski, P. Olk, L.M. Eng, C. Ziegler, B. Adolphi, E. Jaehne, The Route to Functional Graphene Oxide, *ChemPhysChem* 11(10) (2010) 2131-2139.
- [47] C.-M. Chen, Q. Zhang, X.-C. Zhao, B. Zhang, Q.-Q. Kong, M.-G. Yang, Q.-H. Yang, M.-Z. Wang, Y.-G. Yang, R. Schlogl, D.S. Su, Hierarchically aminated graphene honeycombs for electrochemical capacitive energy storage, *Journal of Materials Chemistry* 22(28) (2012) 14076-14084.

- [48] Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs, *Journal of the American Chemical Society* 130(33) (2008) 10876-10877.
- [49] L. Valentini, M. Cardinali, S. Bittolo Bon, D. Bagnis, R. Verdejo, M.A. Lopez-Manchado, J.M. Kenny, Use of butylamine modified graphene sheets in polymer solar cells, *Journal of Materials Chemistry* 20(5) (2010) 995-1000.
- [50] B. Wang, B. Luo, M. Liang, A. Wang, J. Wang, Y. Fang, Y. Chang, L. Zhi, Chemical amination of graphene oxides and their extraordinary properties in the detection of lead ions, *Nanoscale* 3(12) (2011) 5059-5066.
- [51] H. Qin, T. Hwang, C. Ahn, J.A. Kim, Y. Jin, Y. Cho, C. Shin, T. Kim, Chemical Amination via Cycloaddition of Graphene for Use in a Glucose Sensor, *J Nanosci Nanotechnol* 16(5) (2016) 5034-7.
- [52] A.B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány, Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids, *Langmuir* 19(15) (2003) 6050-6055.
- [53] R. Kumar, A. Agrawal, R.K. Nagarale, A. Sharma, High Performance Supercapacitors from Novel Metal-Doped Ceria-Decorated Aminated Graphene, *The Journal of Physical Chemistry C* 120(6) (2016) 3107-3116.
- [54] S.B. Bon, L. Valentini, R. Verdejo, J.L. Garcia Fierro, L. Peponi, M.A. Lopez-Manchado, J.M. Kenny, Plasma Fluorination of Chemically Derived Graphene Sheets and Subsequent Modification With Butylamine, *Chemistry of Materials* 21(14) (2009) 3433-3438.

- [55] L. Lai, L. Chen, D. Zhan, L. Sun, J. Liu, S.H. Lim, C.K. Poh, Z. Shen, J. Lin, One-step synthesis of NH₂-graphene from in situ graphene-oxide reduction and its improved electrochemical properties, *Carbon* 49(10) (2011) 3250-3257.
- [56] R. Leuckart, Ueber eine neue Bildungsweise von Tribenzylamin, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 18(2) (1885) 2341-2344.
- [57] R. Leuckart, E. Bach, Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Benzaldehyd und Benzophenon, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 19(2) (1886) 2128-2131.
- [58] R. Leuckart, E. Bach, Ueber Bornylamin, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 20(1) (1887) 104-114.
- [59] R. Leuckart, H. Janssen, Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Desoxybenzoïn. Symmetrisches Diphenyläthylamin, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 22(1) (1889) 1409-1413.
- [60] L.S. Schadler, *Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites, Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2003, pp. 77-153.
- [61] A.C. Ritts, Q.S. Yu, H. Li, S.J. Lombardo, X. Han, Z.H. Xia, J. Lian, Plasma Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) for Epoxy Nanocomposites, *Polymers* 3(4) (2011) 2142-2155.
- [62] H. Wang, C. Zeng, M. Elkovitch, L.J. Lee, K.W. Koelling, Processing and properties of polymeric nano-composites, *Polymer Engineering & Science* 41(11) (2001) 2036-2046.

- [63] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature* 442(7100) (2006) 282-286.
- [64] R. Verdejo, M.M. Bernal, L.J. Romasanta, M.A. Lopez-Manchado, Graphene filled polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry* 21(10) (2011) 3301-3310.
- [65] A.D. McNaught, A. Wilkinson, **Compendium of Chemical Terminology**, Second Edition ed., Blackwell Science 1997.
- [66] C. J.M.G, A. valeria, *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, third edition ed., CRC Press.
- [67] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Graphene/elastomer nanocomposites, *Carbon* 95 (2015) 460-484.
- [68] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 28(1–2) (2000) 1-63.
- [69] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science* 33(12) (2008) 1119-1198.
- [70] M. Moniruzzaman, K.I. Winey, Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules* 39(16) (2006) 5194-5205.
- [71] H. Zou, S. Wu, J. Shen, *Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications*, *Chemical Reviews* 108(9) (2008) 3893-3957.

- [72] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer* 49(15) (2008) 3187-3204.
- [73] G. Heinrich, M. Klüppel, T.A. Vilgis, Reinforcement of elastomers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6(3) (2002) 195-203.
- [74] P. Selvin Thomas, A.A. Abdullateef, M.A. Al-Harhi, M.A. Atieh, S.K. De, M. Rahaman, T.K. Chaki, D. Khastgir, S. Bandyopadhyay, Electrical properties of natural rubber nanocomposites: effect of 1-octadecanol functionalization of carbon nanotubes, *Journal of Materials Science* 47(7) (2012) 3344-3349.
- [75] S.K. De, *Rubber technologist's handbook* [1] [1], Rapra Technology Ltd., Shrewsbury, Shropshire [u.a., 2001.
- [76] C.M. Blow, C. Hepburn, *Rubber technology and manufacture*, Butterworth Scientific, London; Boston, 1982.
- [77] J.H. Kim, K. Kim, Y.C. Kim, I.J. Chung, Effect of Reactive Amphiphiles on the Silicate Dispersion and Degradation Behavior of ABS/layered Silicate Nanocomposites, *Polym. J* 40(3) (2008) 268-273.
- [78] M.Z. Rong, M.Q. Zhang, S.L. Pan, B. Lehmann, K. Friedrich, Analysis of the interfacial interactions in polypropylene/silica nanocomposites, *Polymer International* 53(2) (2004) 176-183.
- [79] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber, Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, *Science* 277(5334) (1997) 1971.

- [80] S. Wu, T. Lin, B. Guo, Elastic-resilience-induced dispersion of carbon nanotubes: a novel way of fabricating high performance elastomer, *Nanotechnology* 24(46) (2013) 465708.
- [81] M. Hernández, M.d.M. Bernal, R. Verdejo, T.A. Ezquerra, M.A. López-Manchado, Overall performance of natural rubber/graphene nanocomposites, *Composites Science and Technology* 73 (2012) 40-46.
- [82] 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.
- [83] J.H. Park, J.M. Ko, O.O. Park, D.-W. Kim, Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber, *Journal of Power Sources* 105(1) (2002) 20-25.
- [84] C.N. Barnakov, G.P. Khokhlova, V.Y. Malysheva, A.N. Popova, Z.R. Ismagilov, X-ray diffraction analysis of the crystal structures of different graphites, *Solid Fuel Chemistry* 49(1) (2015) 25-29.
- [85] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano* 4(8) (2010) 4806-4814.

- [86] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, *Carbon* 52 (2013) 476-485.
- [87] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat Nano* 8(4) (2013) 235-246.
- [88] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies, *Nano Letters* 11(8) (2011) 3190-3196.
- [89] P. Rani, V.K. Jindal, Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms, *RSC Advances* 3(3) (2013) 802-812.
- [90] J.M. Hollander, W.L. Jolly, X-ray photoelectron spectroscopy, *Accounts of Chemical Research* 3(6) (1970) 193-200.
- [91] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon* 33(8) (1995) 1021-1027.
- [92] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin* 3(1) (1968) 37-46.
- [93] P.R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Physical Review* 71(9) (1947) 622-634.

- [94] H.-C. Hsu, I. Shown, H.-Y. Wei, Y.-C. Chang, H.-Y. Du, Y.-G. Lin, C.-A. Tseng, C.-H. Wang, L.-C. Chen, Y.-C. Lin, K.-H. Chen, Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion, *Nanoscale* 5(1) (2013) 262-268.
- [95] B. Erman, J.E. Mark, 4 - The Molecular Basis of Rubberlike Elasticity, *Science and Technology of Rubber (Third Edition)*, Academic Press, Burlington, 2005, pp. 157-182.
- [96] H. Aguilar-Bolados, J. Brasero, M.A. Lopez-Manchado, M. Yazdani-Pedram, High performance natural rubber/thermally reduced graphite oxide nanocomposites by latex technology, *Composites Part B: Engineering* 67 (2014) 449-454.
- [97] M.-J. Wang, Effect of Polymer-Filler and Filler-Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology* 71(3) (1998) 520-589.
- [98] M. Rahaman, T.K. Chaki, D. Khastgir, Development of high performance EMI shielding material from EVA, NBR, and their blends: effect of carbon black structure, *Journal of Materials Science* 46(11) (2011) 3989-3999.
- [99] N.J.S. Sohi, S. Bhadra, D. Khastgir, The effect of different carbon fillers on the electrical conductivity of ethylene vinyl acetate copolymer-based composites and the applicability of different conductivity models, *Carbon* 49(4) (2011) 1349-1361.