

# Comportamiento elástico y morfológico de compuestos polipropileno-grafeno

Mayra Iveth Llamas Hernández<sup>A</sup>, Carlos A. Guerrero Salazar<sup>A</sup>,  
Martín Edgar Reyes Melo<sup>A</sup>, Juan Francisco Luna Martínez<sup>B</sup>

<sup>A</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México

<sup>B</sup> Universidad Politécnica de Apodaca, Nuevo León, México

mi.llamashr@gmail.com

## RESUMEN

*En este proyecto de investigación, se estudió el potencial de utilizar grafeno (RGO) como reforzante de las propiedades elásticas de una matriz de polipropileno isotáctico (PP). La síntesis de grafeno se llevó a cabo mediante la oxidación de grafito, exfoliación ultrasónica y reducción química. Los compuestos polipropileno (PP)-grafeno (RGO) fueron obtenidos utilizando polióxido de etileno (PEO) como compatibilizante. Los resultados de este estudio muestran que es posible obtener un incremento en el módulo elástico superior al 300% a temperatura ambiente, con respecto al polipropileno en estado puro, utilizando menos del 1%wt de grafeno (RGO) y polióxido de etileno (PEO) como compatibilizante.*

## PALABRAS CLAVE

Grafeno, polipropileno, propiedades elásticas, polímeros, compuestos.

## ABSTRACT

*In this study, the reinforcement effects of graphene (RGO) on the elastic properties of an isotactic polypropylene matrix (PP) were studied. Graphene (RGO) was obtained by graphite oxidation, ultrasonic exfoliation and chemical reduction. Polypropylene (PP) - graphene (RGO) composites were obtained by using Poly-ethylene oxide (PEO) as compatibilizer. It was found that the addition of less than 1%wt of graphene (RGO) lead to a significant increase in the elastic modulus, more than 300%, using Polyethylene Oxide (PEO) as compatibilizer, at room temperature.*

## KEYWORDS

Graphene, polypropylene, elastic properties, polymers, composites.

## INTRODUCCIÓN

Los polímeros presentan una gran cantidad de propiedades excepcionales, tales como tenacidad, buena elongación, facilidad de procesamiento, bajo peso, y bajo costo. Sin embargo, para algunas aplicaciones y comparándolos con los materiales cerámicos y metálicos, la debilidad de los polímeros está asociada a su baja resistencia mecánica, entre otros aspectos. Lo anterior sugiere el desarrollo de actividades de investigación encaminadas a mejorar sus propiedades mecánicas.

Por otro lado, y para otro tipo de aplicaciones, podría ser ventajoso mejorar la conductividad eléctrica y térmica.<sup>2</sup> Para cubrir las áreas de oportunidad mencionadas, muchos trabajos se han enfocado en la formulación de compuestos poliméricos basados en silicatos y materiales base carbono, tales como nanotubos, fibras de carbono y grafeno.<sup>3</sup>

Las excelentes propiedades que presenta el grafeno lo señalan como material con un gran potencial para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, de los polímeros, además de su gran área superficial.<sup>4</sup>

El grafeno es un material compuesto por una o varias (<10) capas de átomos de carbono arreglados en forma hexagonal y empacados en una red bidimensional en forma de panal de abeja,<sup>1,7,15</sup> es considerado el bloque de construcción básico de materiales tales como, fulerenos, nanotubos de carbono (NTC) y grafito.<sup>3</sup>

Actualmente, se han desarrollado diferentes métodos para la producción de grafeno en grandes cantidades, como la exfoliación directa del grafito,<sup>5</sup> exfoliación y reducción química a partir de una solución de óxido de grafito<sup>5</sup> o exfoliación y reducción térmica a partir de óxido de grafito seco.<sup>3</sup> Todas ellas basan la producción de láminas de grafeno a partir de grafito o sus derivados. Otro aspecto a considerar en la producción de compuestos base grafeno es que las propiedades de éste dependen ampliamente de su método de síntesis. A la fecha, se sigue investigando sobre métodos de producción de láminas de grafeno libres de defectos perjudiciales y en cantidades necesarias para las aplicaciones finales.<sup>4</sup>

Lograr una dispersión homogénea de las láminas de grafeno en polímeros polares, tales como Polimetil-metacrilato (PMMA), Poli-acrilo-nitrilo (PAN) o Poli-óxido de etileno (PEO) es considerado como otra área de oportunidad; el mezclado en solución se ha revelado como una estrategia ideal cuando estos polímeros pueden ser disueltos en el mismo solvente polar que las láminas de grafeno o algún precursor del grafeno.<sup>7</sup>

En polímeros no polares como el polipropileno, material utilizado como matriz en este trabajo de investigación, lograr una dispersión homogénea de las láminas de grafeno continúa en proceso de investigación.

Este trabajo explora el efecto de la incorporación de bajas concentraciones de grafeno (menores al 1%wt) sobre las propiedades elásticas en una matriz de polipropileno, con la incorporación de un compatibilizante, (polióxido de etileno, PEO) entre las láminas de grafeno y la matriz de polipropileno.

## EXPERIMENTACIÓN

### Material utilizado

La matriz polimérica seleccionada fue Polipropileno isotáctico de la compañía Basell (homopolímero,  $\rho=0.90 \text{ g/cm}^3$  ( $23^\circ\text{C}$ ),  $M_w=82,700 \text{ g/mol}$ ). Para la obtención de las láminas de grafeno, se utilizó grafito en polvo, con un tamaño de partícula promedio de  $20 \mu\text{m}$ , el cual se oxidó usando permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al 98%, peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ). Posterior a la oxidación, se redujo el óxido para recuperar las láminas de grafeno, usando como agente reductor hidrosulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ). Para compatibilizar el refuerzo con la matriz polimérica se utilizó poli-óxido de etileno (PEO). Todos los materiales se usaron como se recibieron, proporcionados por Sigma Aldrich.

### Obtención del grafeno (RGO)

El primer paso para obtener las láminas individuales de grafito, conocidas como grafeno, es oxidándolo, para lo cual se siguió el método de Hummer's modificado.<sup>7,8</sup>

El óxido de grafito es un material hidrofílico, por lo cual, puede disolverse en agua, y de esta manera ser exfoliado en láminas individuales con relativa facilidad al someter la solución a ultrasonido. El óxido de grafito obtenido en este trabajo fue disuelto en agua destilada y sometido a ultrasonido, formándose una suspensión coloidal la cual, a su vez, fue centrifugado a 4000 rpm, a temperatura ambiente, para sedimentar aquellas láminas no exfoliadas de densidad mayor. La parte no sedimentada es lo que contiene las láminas exfoliadas de óxido de grafito denominadas *óxido de grafeno*. Este material fue secado al vacío durante 24 horas.

El óxido de grafeno seco, fue sumergido en

una solución reductora de hidrosulfito de sodio y agua destilada, mezclado con hidróxido de sodio (NaOH).

La reducción química del óxido de grafeno produce láminas conocidas como óxido de grafeno reducido (RGO) o grafeno.

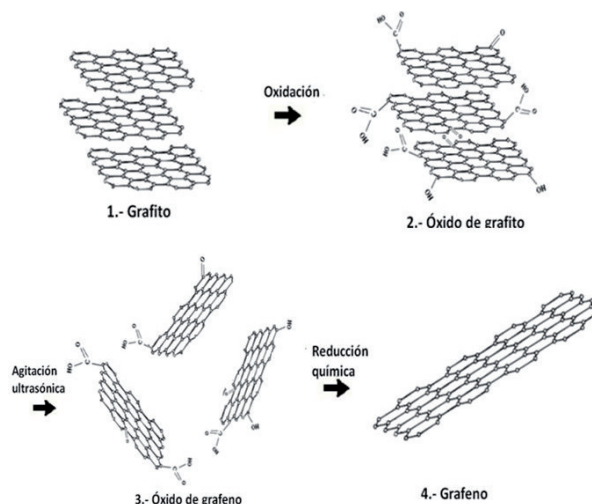


Fig. 1. Representación esquemática de la obtención de las láminas de grafeno (RGO).

La figura 1 muestra una representación esquemática de la producción de las láminas de grafeno reducido (RGO).

### Síntesis de los compuestos Polipropileno - Grafeno (PP-RGO)

Debido a su gran área superficial, las láminas de RGO tienden a formar aglomerados al momento de ser incorporadas a la matriz polimérica. Para minimizar lo anterior, se usó polióxido de etileno (PEO), polímero soluble en agua, como auxiliar en la dispersión de las láminas de grafeno. Este método constituye el de mezcla en solución + mezcla por fusión.

Aprovechando la solubilidad en agua del polióxido de etileno (PEO) y del óxido de grafeno (GO), se obtuvo una solución acuosa con los dos materiales, sometiéndola a agitación ultrasónica para mejorar la dispersión.

El solvente fue removido en un horno de vacío, obteniéndose láminas de PEO-GO, las cuales fueron sometidas a reducción química en seguida usando hidrosulfito de sodio. El material reducido fue secado de nuevo para eliminar completamente el solvente.

El compuesto ya seco, de polióxido de etileno (PEO) + grafeno (RGO) fue pulverizado y adicionado a la matriz de polipropileno (PP) mediante el método de mezcla por fusión, utilizando un mezclador intensivo de doble husillo, marca C.W. Brabender.

La cámara del mezclador fue calentada hasta llegar a 180°C, poniéndose a girar los rotadores a una velocidad de 100 rpm; después se introduce de forma gradual el polipropileno en estado puro; al llegar al estado estable, se alimenta el compuesto PEO-RGO previamente pulverizado continuándose el mezclado por 10 minutos. El proceso completo se realizó bajo una atmósfera de nitrógeno, para evitar la oxidación y la pérdida de las propiedades del compuesto final. En la tabla I se muestran los compuestos obtenidos.

La figura 2 presenta esquemáticamente las etapas en el método de obtención utilizado.

Tabla I. Compuestos producidos mediante el método de mezcla en solución + mezcla por fusión.

Muestra ID	PP(%wt)	PEO (%wt)	Grafeno (%wt)
PP/2PEO/0.1RGO	97.9	2	0.1
PP/2PEO/0.5RGO	97.5	2	0.5
PP/5PEO/0.1RGO	94.9	5	0.1
PP/5PEO/0.5RGO	94.5	5	0.5

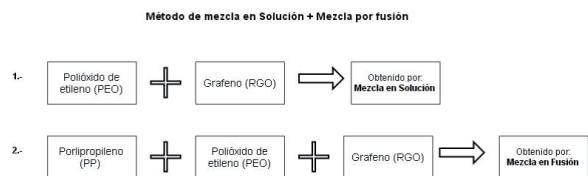


Fig. 2. Esquema del método de producción de los compuestos PP-PEO-RGO.

### Caracterización

La caracterización del grafeno se llevó a cabo mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión TEM. Se utilizó un difractómetro X'Pert Pro con fuente de radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15418$  nm), a una velocidad de 0.5° min<sup>-1</sup>. Para el TEM se usó un equipo JEOL JEM-2100F operado con un voltaje de aceleración de 200kV. La muestra tomada fue una porción del grafeno obtenido en forma de película.

Para los compuestos, se evaluó la parte de la viscosidad compleja relacionada con las propiedades elásticas aplicando una deformación oscilatoria en estado de flujo. Para estas pruebas se utilizó un reómetro de placas paralelas modelo SR-5000 Science Rheology, operando a una temperatura de 180°C y con un barrido de frecuencias desde 0.1 hasta 100 rad/s. Todas las pruebas fueron llevadas a cabo en una atmósfera inerte de nitrógeno. Para muestras sólidas, las propiedades elásticas se midieron usando análisis mecánico dinámico (DMA). El módulo elástico se analizó variando la temperatura desde 25°C hasta 180°C, la frecuencia permaneció constante a un valor de 0.5 Hz. Se utilizó un microscopio óptico para analizar la morfología y la dispersión del grafeno en la matriz de polipropileno en los compuestos fabricados por los dos diferentes métodos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Difracción de rayos X para el óxido de grafeno reducido (RGO)

La figura 3 muestra los resultados que se obtuvieron para (a) el grafito en estado puro y (b) para las láminas de RGO. Para el primer caso, se muestra un difractograma típico de la estructura cristalina de grafito en estado puro. La presencia de un intenso pico de difracción confirma que el grafito utilizado como punto de partida para la obtención de grafeno tiene una estructura de apilamiento altamente orientado. En la misma figura, podemos apreciar

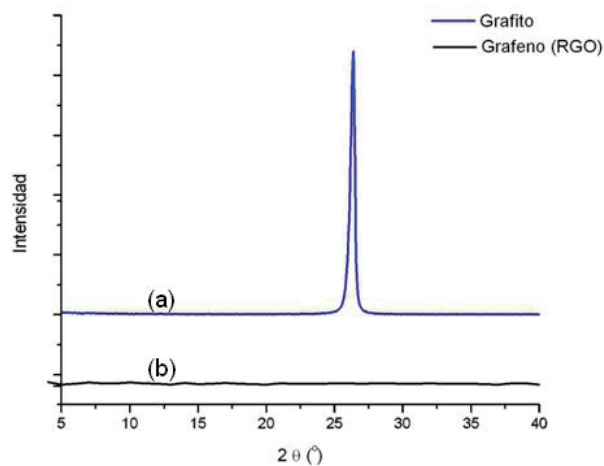


Fig. 3. Difractograma para (a) el grafito utilizado y (b) el grafeno obtenido RGO.

también el difractograma obtenido para lo que hemos llamado láminas de grafeno, (b), en el cual no se muestra ningún pico de difracción.

Lo anterior probablemente se pueda atribuir a la pérdida del orden periódico de acomodo de las láminas, presentado antes de la exfoliación. De la explicación anterior se puede inferir que la diferencia entre las dos curvas se debe a que el grafito fue exfoliado en grafeno mono- lámina o grafeno multi-lámina. Estos datos son concordantes con los resultados reportados en investigaciones previas.<sup>1-4</sup>

### Microscopía electrónica de transmisión para el óxido de grafeno reducido (RGO)

Las imágenes de TEM de la figura 4 corresponden al RGO obtenido. En ellas se puede observar una

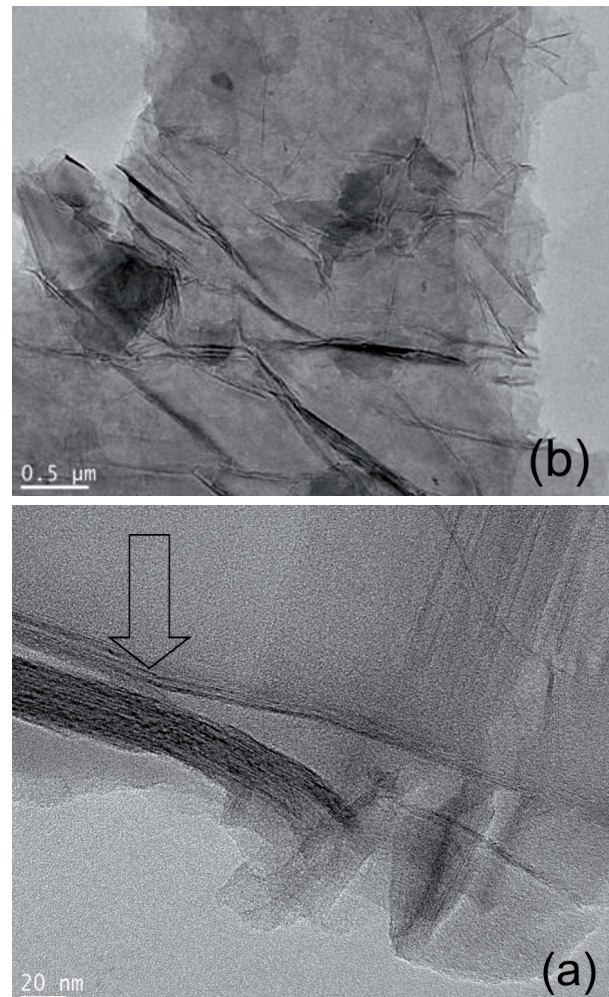


Fig. 4. (a) Imagen de TEM para el óxido de grafeno reducido (RGO). (b) Imagen de TEM para óxido de grafeno reducido a una resolución mayor.

morfología de lo que asemejan láminas de grafeno corrugadas, las cuales se han reportado previamente en la literatura, argumentándose que la corrugación es intrínseca de las láminas de grafeno.<sup>4,15</sup>

En la misma figura, además de observar lo que parecieran láminas apiladas (indicada con flecha), es posible notar regiones con diferente intensidad de grises, o bien, regiones de diferente densidad, lo cual es indicativo de una exfoliación con respecto a la estructura original del grafito, tal como lo indican los resultados de difracción de rayos X ya mencionados, donde fue posible asumir que el material obtenido corresponde a grafeno mono-lámina o grafeno multi-lámina.<sup>4,7-9,34</sup>

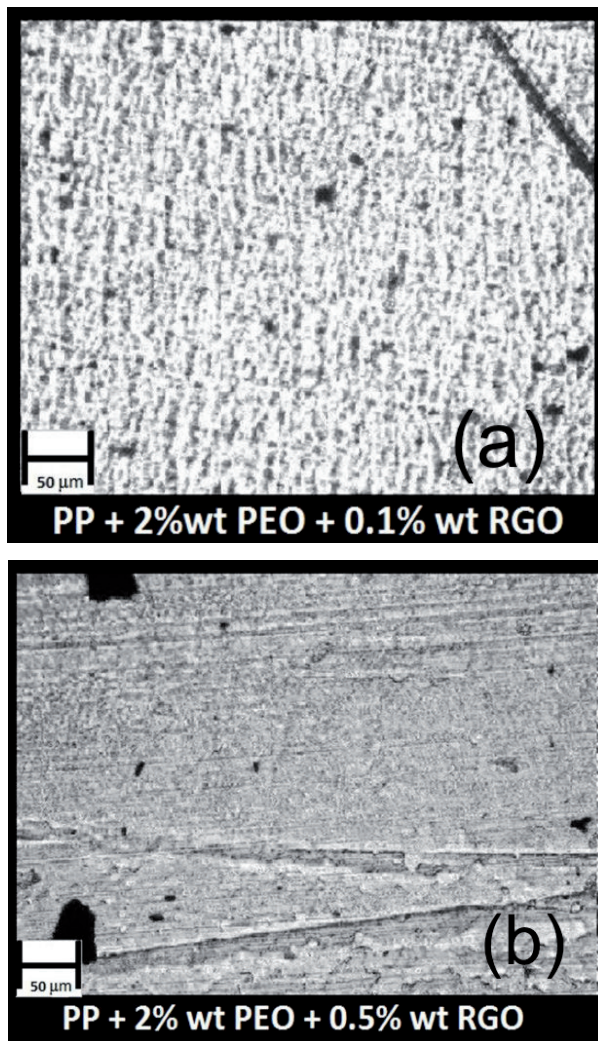


Fig. 5. Imágenes de microscopía óptica para los compuestos: (a) PP/2%wt PEO/0.1%wt RGO, (b) PP/2%wt PEO/0.5%wt RGO. Obtenidos mediante el método de mezcla en solución + mezcla por fusión.

### Microscopía óptica para los compuestos

Las figura 5 y 6 muestran las imágenes de microscopía óptica para los compuestos obtenidos. En ambas figuras se observa la presencia de aglomeraciones, evidenciando una mala dispersión en la matriz de polipropileno.

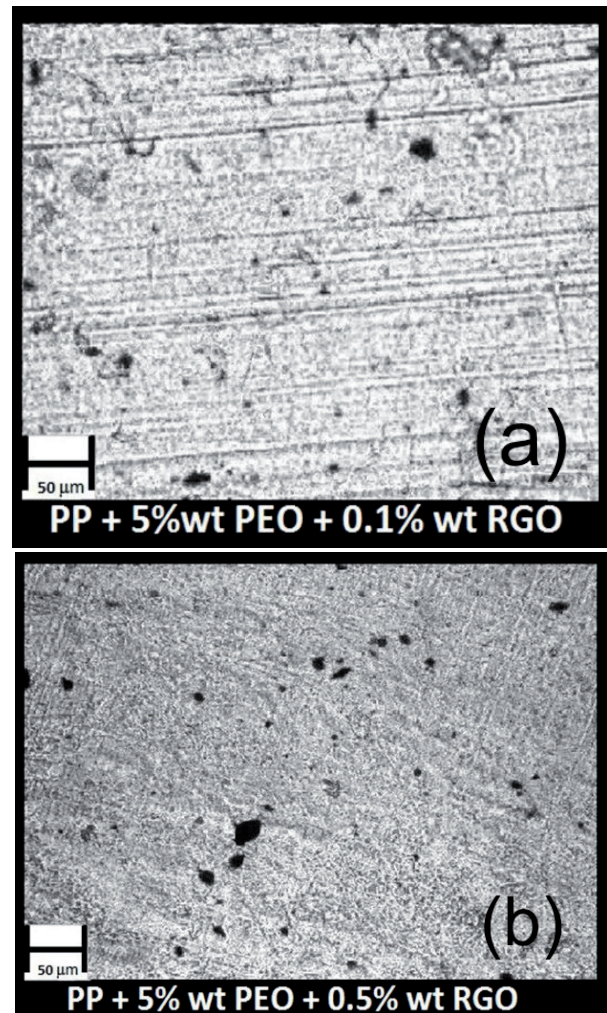


Fig. 6. Imágenes de microscopía óptica para los compuestos: (a) PP/5%wt PEO/ 0.1%wt RGO y (b) PP/5%wt PEO/0.5%wt RGO. Obtenidos mediante el método de mezcla en solución + mezcla por fusión.

Al encontrarse el polipropileno en estado de flujo, se produce gran movimiento de las cadenas poliméricas, lo que propicia la difusión del compuesto adicionado (PEO-RGO) a través del polipropileno, sin embargo un factor importante a tomar en cuenta para evitar la aglomeración de las láminas de grafeno es la velocidad de los husillos de la cámara de mezclado, aunque este efecto es diferente para cada polímero. Para romper con las aglomeraciones,

la velocidad debe aumentar conforme aumenta la concentración de reforzante, ya que entre mayor sea la cantidad de éste, mayor será la energía necesaria para poder romper dichas aglomeraciones. Esto ya se ha reportado para otros materiales reforzantes, entre ellos nanotubos de carbono, los cuales son considerados láminas de grafeno enrolladas.<sup>39</sup>

Dados los pobres resultados obtenidos en la dispersión del reforzante con el compatibilizante y las condiciones de mezclado utilizadas, se propone la búsqueda de vías alternas para mejorar la dispersión, tales como modificar el tipo de compatibilizante, la modificación de la velocidad de husillo y del tiempo de mezclado entre las más importantes.

### Reología de los compuestos en estado de flujo

La comparación de la viscosidad de todos los compuestos obtenidos se muestra en la figura 7. En las imágenes se puede observar que la viscosidad se encuentra alrededor de los mismos valores del polipropileno puro, lo que aparentemente indica que en estado de flujo el PEO no está haciendo su función como compatibilizante.

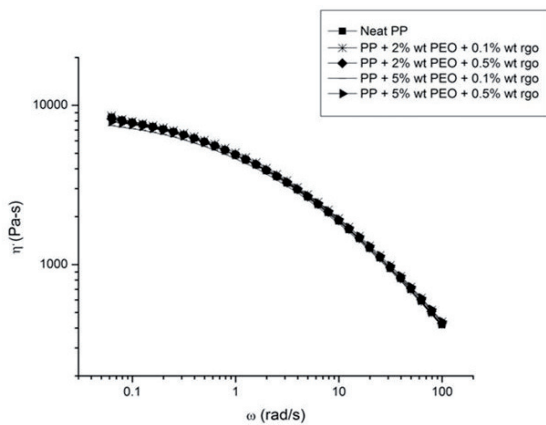


Fig. 7. Viscosidad en función de la frecuencia para el PP y todos los compuestos obtenidos ya sea por el método de mezcla en fusión (PP/RGO) o por el método de mezcla en solución + mezcla por fusión (PP/PEO/RGO) a 180 °C.

### Resultados de DMA en los compuestos obtenidos por mezcla en solución + mezcla por fusión.

La figura 8 muestra el módulo elástico ( $E'$ ) en función de la temperatura para los compuestos obtenidos. En la figura 8a, correspondiente al compuesto PP/2PEO/0.1%RGO, se puede apreciar

que la diferencia máxima en el módulo elástico entre el PP y el compuesto se obtiene a una temperatura de 30°C, siendo del orden de 490 MPa (173%). Para el compuesto PP/2%PEO/0.5%RGO, figura 8b, a la temperatura de 30°C, la diferencia es mayor, llegando a ser de 741 MPa (361%).

El aumento en el módulo elástico en los compuestos, puede deberse a que las láminas de grafeno se “anclan” a las cadenas de PEO, las cuales interaccionan a su vez con el polipropileno a través de enlaces débiles tipo van der Waals o puentes de hidrogeno. Sin embargo este reforzamiento es menos obvio al aumentar la temperatura, debido al aumento en la movilidad de las cadenas de ambos polímeros.

La temperatura en la cual el módulo elástico es prácticamente cero se mantiene alrededor de los mismos valores para el polipropileno puro y todos los compuestos, lo cual es una gran ventaja para aplicaciones en donde es necesario el reforzamiento

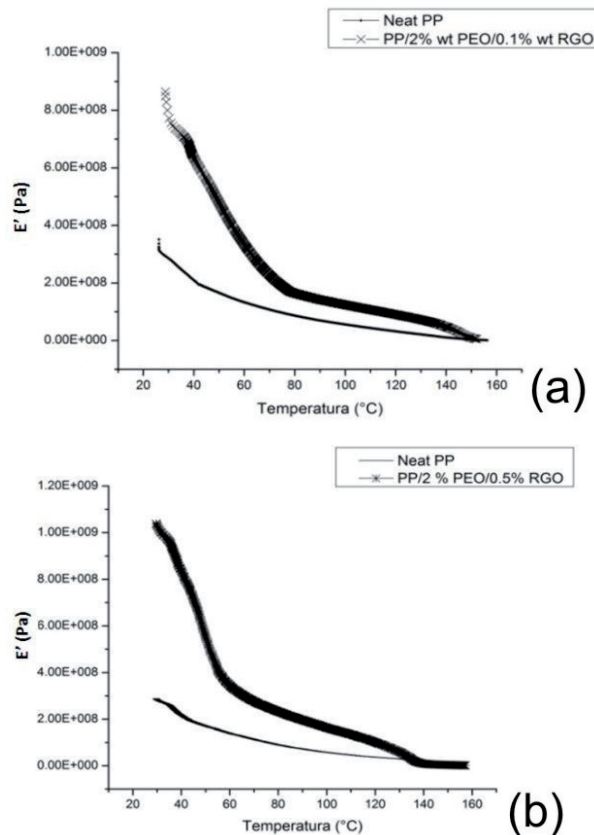


Fig. 8. Módulo elástico en función de la temperatura para los compuestos obtenidos por mezcla en solución + mezcla por fusión y su comparación con PP en estado puro. (a) PP/2PEO/0.1%RGO, (b) PP/2PEO/0.5%RGO,

mecánico a temperatura ambiente, pero con baja temperatura de procesamiento en el estado de flujo.

En la figura 9a se observa el módulo elástico del compuesto PP/5%PEO/0.1%RGO; una diferencia máxima de 166 MPa (58%), con respecto al del polipropileno puro a una temperatura de 30°C. Para el compuesto PP/5%PEO/0.5%RGO, la figura 9b muestra un aumento de alrededor de 576 MPa (300%) respecto al PP puro a una temperatura de 30°C.

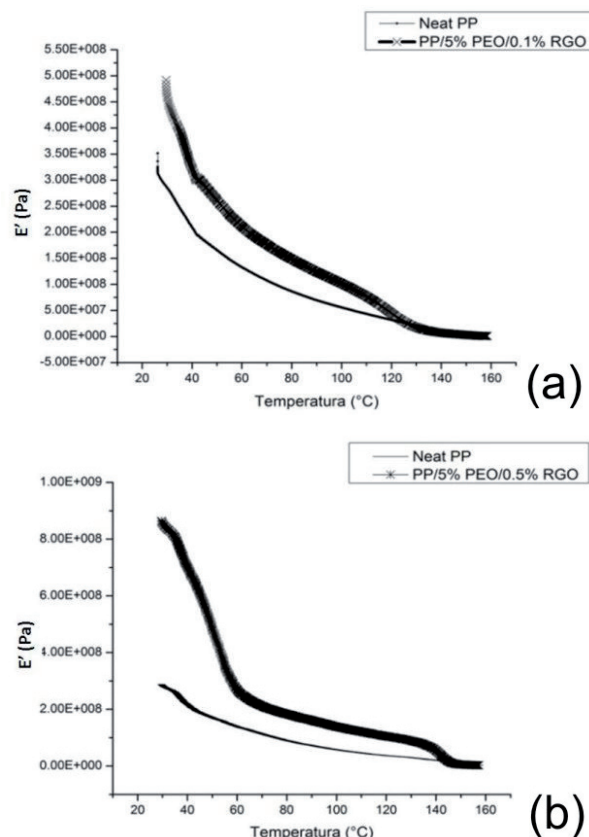


Fig. 9. Módulo elástico en función de la temperatura para los compuestos obtenidos por mezcla en solución + mezcla por fusión y su comparación con PP en estado puro. (a) PP/5%PEO/0.1%RGO y (b) PP/5%PEO/0.5%RGO.

Resumiendo los últimos resultados, la figura 10 muestra la diferencia del módulo elástico ( $\Delta E'$ ), en función de la concentración de grafeno y la concentración de compatibilizante para todos los compuestos con respecto al polipropileno puro a 30°C. Se puede notar que, a concentración constante de polióxido de etileno, hay un aumento del módulo elástico al aumentar la concentración de grafeno. Las condiciones a las cuales se obtiene la mayor diferencia es con 0.5%wt grafeno y 2%wt PEO.

La concentración de 5% PEO probablemente esté por encima de lo requerido para las cantidades de grafeno manejadas en este trabajo, de ahí que el compuesto con 2% PEO presente un  $\Delta E'$  mayor.

A pesar de lo anterior, se presume que a mayor cantidad de grafeno, mayor cantidad de compatibilizante, debido a la posible saturación de las láminas de grafeno

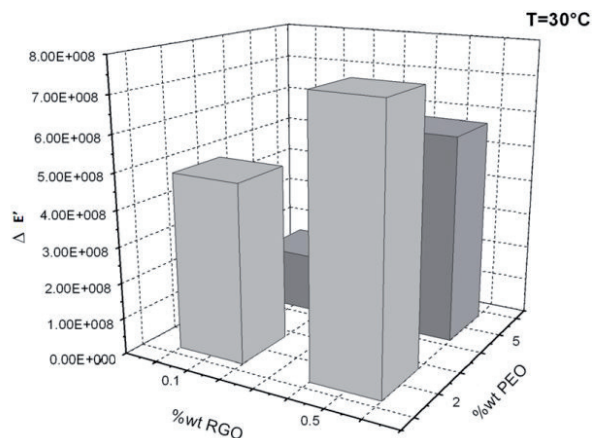


Fig. 10. Variación del módulo elástico ( $\Delta E'$ ) de los compuestos con respecto a la concentración de grafeno (%wt RGO) y la concentración de compatibilizante (%wt PEO); la matriz de PP puro corresponde al punto 0,0,0 usado como referencia.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- I. Para el polipropileno reforzado con láminas de grafeno en estado de flujo no se presentaron diferencias significativas en el comportamiento de la viscosidad, con respecto a la matriz en estado puro.
- II. El adicionar PEO a los compuestos PP/RGO, promueve un aumento en el módulo elástico a temperaturas debajo del estado de flujo.
- III. La cantidad agregada de 2%wt PEO con 0.5%wt de grafeno se reporta como la concentración más favorable para un valor máximo de  $E'$ , a una temperatura de 30°C.
- IV. Para las concentraciones de grafeno usadas en este proyecto, funciona mejor el adicionar concentraciones bajas de PEO ( $\approx 2\%$ ).
- V. La temperatura en la cual el módulo elástico presenta un valor de "0" es prácticamente la misma ( $T \approx 160^\circ\text{C}$ ), tanto para el polipropileno en estado puro como para los compuestos

polipropileno/PEO/grafeno. Esto pudiese resultar favorable en aplicaciones desde el punto de vista del procesamiento en grandes cantidades de los compuestos, debido a que no es necesario utilizar energía adicional que involucre aumento de costos para alcanzar el estado de flujo de los compuestos, y obteniendo reforzamiento mecánico a temperatura ambiente.

VI. En general se puede concluir que conseguir una buena dispersión continúa siendo un desafío primordial para el reforzamiento efectivo de los polímeros, especialmente en especímenes no polares, tales como el Polipropileno (PP).

Para la realización de investigaciones posteriores se considera conveniente el análisis del espesor y longitud de las láminas de grafeno obtenidas, así como también la obtención de imágenes de TEM a mayores magnificaciones, esto con el objetivo de conocer la calidad de láminas de grafeno que será utilizado en la síntesis de los compuestos.

Se recomienda, en el método de mezcla por fusión, realizar pruebas para la búsqueda de condiciones óptimas de mezclado con el objetivo de mejorar la dispersión del grafeno en la matriz polimérica, tales como la modificación de la velocidad de husillo y del tiempo de mezclado.

Es necesario analizar nuevas vías de compatibilización que pudiesen ser eficientes para mejorar la dispersión. Debido a las imágenes de microscopía óptica, las cuales revelaron la presencia de aglomeraciones.

Sería conveniente realizar pruebas con óxido de grafeno, con la finalidad de evaluar el potencial de éste en las propiedades elásticas de la matriz de polipropileno.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Zhou T, Chen F, Liu K, Deng H, Zhang Q, Feng J, Fu Q, A simple and efficient method to prepare graphene by reduction of graphite oxide with sodium hydrosulfite, 2011, *Nanotechnology* 22, 45704.
- Mahmoud W, Morphology and physical properties of poly(ethylene oxide) loaded graphene nanocomposites prepared by two different techniques, 2011, *European Polymer Journal*, 47, 1534-1540.
- Kim H, Abdala A, Macosko C, Graphene/polymer nanocomposites 2010, *Macromolecules*, 43, 6515-6530.
- Chen M, Oh W, Zhang K, Zhang F, 2010, *Journal of K physical society*, 4, 1098-1102.
- Srinivas G, Zhu Y, Piner R, Skipper N, Ellerby M, Ruoff R, Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity, 2009, *Carbon*, 48, 630-635.
- Callister W, *Material Science and Engineering*, 7th ed, 2007, ed. John Wiley & Sons Inc.
- Song P, Cao Z, Cai Y, Zhao L, Fang Z, Fu S, Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties, 2011, *Polymer*, 52, 4001-4010.
- Hummers W, Offeman R, Preparation of graphitic oxide, 1957, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339.
- Potts J, Dreyer D, Bielawski C, Ruoff, R, Graphene-based polymer nano-composites, 2011, *Polymer*, 52, 5-25.
- Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker S, Seal S, Graphene based materials: past, present and future, 2011, *Progress in Materials Science*, 56, 1178-1271.
- González J, Hernández M, Guinea, F, *Electrónica del grafeno*, 2010, *Investigación y Ciencia*, 408, 42-49.
- Macosko, *et al*, *Polymers*, 2011, 11, 748-752.
- Lotya M, High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions, 2010, *ACS Nano*, 4, 3155-3162.
- CY Su, AY Lu, Y Xu, FR Chen, AN Khlobystov, LJ Li; High-quality thin graphene films from fast electro-chemical exfoliation; 2011, *ACS Nano*, 5, 2332-2339.
- Park S, Ruoff R, Chemical methods for the production of graphene, 2009, *nature nanotechnology*, 58, 1038.
- Potts J, Dreyer D, Bielawski C, Ruoff, R, Graphene-based polymer nano-composites, 2011, *Polymer*, 52, 5-25.
- Kovtyukhoa N, *et al*, Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations, 1999, *Chem. Mater*, 11, 771-778.



18. Kim H, *et al*, Graphene/polyethylene nanocomposites: effect of polyethylene functionalization and blending methods, 2011, *Polymer*, 52, 1837-1846.
19. Forbeaux I, *et al*, Heteroepitaxial graphite on 6 H-SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure, 1998, *Phys. Rev.*, 58, 16396-16406.
20. Robertson AW, *et al*, Aligned rectangular few-layer graphene domains on copper surfaces, 2011, *Chemistry of Materials*, 23, 20, 4543-4547.
21. Yu, Q, *et al*, Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators, 2008, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 113103.
22. Bai H, *et al*, Functional composite materials based on chemically converted graphene, 2011, *Advanced Materials*, 23, 1089-1115.
23. Li D, 2008, *nnano*, 451, 1038.
24. Xu J, *et al*, Graphene nanosheets and shear flow induced crystallization in isotactic polypropylene nano-composites, 2011, *Macromolecules*, 44, 2808-2818.
25. Martínez G, Nano-compuestos poliméricos de grafeno: preparación y propiedades, 2011, *Revista iberoamericana de polímeros*, 12, 1.
26. Semaan C, *et al*, The preparation of carbon nanotube/poly (ethylene oxide) composites using amphiphilic block copolymers, 2012, *Polym. Bull.*, 68, 465-481.
27. Karger-Kocks J, Polypropylene structure, blends and composites, 1995, Chapman and Hall, 1st ed., cap 1.
28. Maier C, Calafut T, 1998, William-Andre Inc., Cap. 1,2.
29. Guenet J, Polymer-solvent molecular compounds, 1st ed, Elsevier, cap. 4.
30. Crowley M, *et al*, Stability of polyethylene oxide in matrix tablets prepared by hot-melt extrusion, 2002, *Biomaterials*, 23, 4241-4248.
31. Kalaitzidou K, *et al*, Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites 2007, *composites: part A*, 38, 1675-1682.
32. Ji-Eun An, *et al*, 2012, *Fibers and Polymers*, 13, 507-514.
33. Bhattacharya S, *et al*, *Polymeric Nanocomposites*, 1st ed, 2008, ed. Hanser, cap. 4.
34. Weitz D, *et al*, 2007, *G.I.T. Lab. Jornal*, 3-4, 68-70.
35. Wang G, *et al*, Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets, 2008, *J. Phys. Chem.*, 112, 8192-8195.
36. Ceccia S, *et al*, Rheology of carbon nanofiber-reinforced polypropylene, 2008, *Rheol Acta*, 47, 425-433.
37. Chen G, *et al*, Ethylene-acrylic acid copolymer induced electrical conductivity improvements and dynamic rheological behavior changes of polypropylene/carbon black composites, 2009, *J. Polymer Science*, 47, 1762-1771.
38. Stern C, 2005, Thesis, Universidad de Twente, Enschede.
39. Prashanta K, *et al*, Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition, 2008, *express polymer letters*, 10, 735-745.
40. Zou Y, *et al*, Processing and properties of MWNT/HDPE composites, 2004, *Carbon*, 42, 271-277.
41. Wu H, *et al*, 2012, *Chinese Journal of Polym. Sc.*, 2, 199-208.
42. Fang M, Wang K, Lu H, Yang Y, Nutt S. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites, 2009, *J Mater Chem*; 19:7098.