

IPICYT
INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y
TECNOLÓGICA A. C.

Preparación de Materiales Compuestos Mediante la Funcionalización Covalente de Nanotubos de Carbono (CNTs) con Polímero

Tesis que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias

En la opción de:

Nanociencias y Nanotecnología

Presenta:

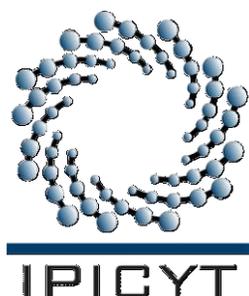
Claudia Guadalupe Espinosa González

Directores de Tesis:

Dra. Yadira I. Vega Cantú

Dr. Fernando J. Rodríguez Macías

XX YY ZZ



Constancia de Aprobación de la Tesis

La tesis “**Preparación de Materiales Compuestos Mediante la Funcionalización Covalente de Nanotubos de Carbono (CNTs) con Polímero**” presentada para obtener el Grado de Doctora en Ciencias Aplicadas en la Opción de Nanociencias y Nanotecnología fue elaborada por **Claudia Guadalupe Espinosa González** y aprobada el **xx de yy de zzzz** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

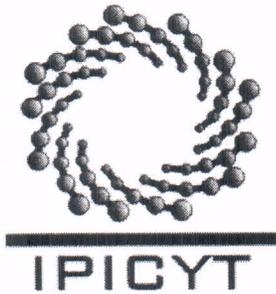
Dr. Fernando Jaime Rodríguez Macías
Director de la tesis

Dra. Yadira Itzel Vega Cantú
Director de la tesis

Dr. Florentino López Urias
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Francis Avilés Cetina
Miembro del Comité Tutora

Profa. Karen Lozano
Miembro del Comité Tutorial



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 039 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Nanociencias y Nanotecnología está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 26 días del mes de febrero del año 2013, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Emilio Muñoz Sandoval
Dr. Florentino López Urías

Presidente
Secretario

IPICYT
IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTORA EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCIÓN DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA**

sustentó la C.

Claudia Guadalupe Espinosa González

sobre la Tesis intitulada:

Preparación de Materiales Compuestos Mediante la Funcionalización Covalente de Nanotubos de Carbono (CNTs) con Polímero

que se desarrolló bajo la dirección de

Dra. Yadira Itzel Vega Cantú
Dr. Fernando Jaime Rodríguez Macías

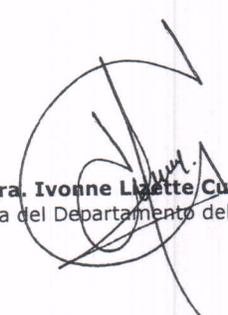
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 12:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 26 días del mes de febrero de 2013.


Dr. Manuel Bonilla Marin
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado





CRÉDITOS INSTITUCIONALES

Esta tesis fue elaborada en los Laboratorios de Polímeros y Nanoestructuras de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección de la Dra. Yadira I. Vega Cantú y la co-dirección del Dr. Fernando J. Rodríguez Macías.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) 070242.

Adicionalmente, este trabajo se realizó con apoyo de los proyectos CB-2004-SEP-47337 y CB-2008-SEP-107082 (F.J.R.M.), CB-2004-SEP-47338 y CB-2008-SEP-106942 (Y.I.V.C.), proyecto Bilateral S-4183 (Y.I.V.C.), CIAM-2006-01-58899 y Fuerzas Aéreas Polymer Composites S-3919 (M.T. / Y.I.V.C.) y Beca Mixta para estancias en el extranjero CONACYT 2008.

*A mi niña interior:
La más pequeña, linda y hermosa...mi angelito...*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dios de mis padres, por el regalo de la vida, por el don de la inteligencia, por la oportunidad de elegir y por la experiencia de la satisfacción al alcanzar mis metas. A mi familia, por su apoyo incondicional y comprensión en los momentos más duros.

Mis agradecimientos a la Dra. Yadira Vega y al Dr. Fernando Rodríguez por asumir la responsabilidad de dirigir mi trabajo de tesis; Agradezco al Dr. Florentino López y al Dr. Emilio Muñoz por sus apreciables críticas y al Dr. Mauricio Terrones por su confianza y por sus valiosas aportaciones. Fue muy bueno trabajar con estos colaboradores de alto nivel de exigencia. Fue enriquecedor ver que entre los profesionales de la ciencia también existe lo negro y lo blanco, diferencias en las creencias, principios y valores; fue muy consolador percatarme de que al final de todo, somos verdaderos humanos.

Quiero agradecer enormemente el apoyo técnico al Ing. Daniel Ramírez, el Dr. Hugo Martínez, el Dr. Ferdinando Tristán y especialmente a la M. C. Grisel Ramírez quien fue para mí, el mejor ejemplo de una mujer eficiente. También agradezco a la Lic. Gabriela Pérez y a la L. R. H. Karla Gómez por el trabajo logístico. Agradezco a todos mis compañeros estudiantes por la contagiosa alegría de su juventud. Gracias al Dr. Aarón Morelos y al Dr. Eduardo Gracia por su especial ayuda y al Dr. Bernabé Rebollo por la motivación brindada.

Agradezco a CONACYT por la Beca de Doctorado (070242) para manutención y por la Beca Mixta 2008 para estancias en el extranjero y al proyecto FA9550-09-1-0026 por el apoyo económico.

Finalmente, gracias a la vida, a la respiración, a mi maestro interno, a mi corazón, a la tierra...

Lista de Figuras

1.1	Propiedades mecánicas de compositos de poliestireno (PS) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs)-----	3
1.2	Curva de esfuerzo-deformación de compositos de Nylon 6 con diferente proporción de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs)-----	4
1.3	Curva de esfuerzo-deformación de compositos de poliestireno preparados con 1.5 y 3.0 wt% de MWNTs de Nanocyl -----	5
1.4	Módulo de almacenamiento y temperatura de transición vítrea, de compositos de poliestireno con diferentes porcentajes de MWNTs -----	6
1.5	Conductividad eléctrica de un composito epóxico en función del contenido de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs)-----	8
1.6	Número de publicaciones científicas por año -----	9
1.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM) de un compositos polímero-CNTs-----	10
1.8	Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del frente de fractura de un compositos polímero-CNTs-----	11
1.9	Esquema de un composito polímero-CNTs-----	12
1.10	Mecanismo de fractura. HR-TEM de compositos de PS-MWNTs-----	14
1.11	Representación de un nanotubo de carbono de una sola pared-----	17
1.12	Dirección de enrollamiento de una lámina de grafeno y SWNTs de configuración <i>armchair</i> y <i>zigzag</i> -----	19
1.13	Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un manojo de nanotubos de carbono-----	20
1.14	Un MWNTs individual entre dos puntas de microscopía de fuerza atómica (AFM) -----	22

1.15	Sistema para producir nanotubos de carbono por deposición química de vapor (CVD) -----	23
1.16	Defectos en la estructura de nanotubos de carbono -----	25
1.17	Posibilidades de funcionalización de nanotubos de carbono ----	29
1.18	Nanotubo de carbono con grupos carboxílicos pendiendo de la pared gráfica-----	30
1.19	Imágenes de SEM de MWNTs y gráfica que muestra la máxima conductividad de MWNTs tratados térmicamente, tratados con ácido y tratados con UV-ozonólisis-----	32
1.20	Superficie de un nanotubo con grupos carboxílicos disponibles para interacciones posteriores-----	33
1.21	Funcionalización por “injerto hacia” e “injerto desde” -----	34
1.22	Protonación de benceno por la reacción de Birch-----	36
1.23	Formación de <i>sales de nanotubos</i> -----	37
1.24	Polimerización <i>vía sales de nanotubos</i> -----	38
1.25	Iniciación y propagación de polimerización <i>vía sales de nanotubos</i> -----	39
1.26	Terminación de cadena en la reacción <i>de sales de nanotubos</i> --	40
1.27	Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de compositos de polipropileno (PP) con 3.5 wt% de MWNTs-----	42
1.28	Composito de Bismaleimida (BMI) con 60 wt% de MWNTs y diferente grado de alineamiento de nanotubos-----	43
2.1	Diagrama de la estrategia experimental en la síntesis de nanocompositos de tipo Polímero-CNTs -----	62
2.2	Modelo que representa a un injerto de una cadena de poliestireno sobre la pared de un nanotubo de carbono-----	64
2.3	Método de síntesis usando la <i>técnica de alto volumen de amoniaco líquido (500 ml)</i> -----	68

2.4	Sistema de reacción de polimerización <i>in situ</i> -----	71
2.5	Imágenes de SEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs ---	73
2.6	Imágenes de SEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs monómero disuelto en THF-----	74
2.7	Imágenes de SEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs obtenido a partir de la sustitución de NH ₃ por THF-----	76
2.8	Imágenes de SEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs obtenido a partir de la incorporación de las sales sobre una solución de monómero-----	77
2.9	Imágenes de SEM de nanocompositos de PS-MWNTs-----	79
2.10	Microscopía electrónica de transmisión HR-TEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs-----	82
2.11	Microscopía electrónica de transmisión HR-TEM de un nanocompositos de PS-MWNTs-----	85
2.12	Espectros Raman de diferentes nanoestructuras de carbono---	88
2.13	Espectro Raman de MWNTs y de PS puro-----	90
2.14	Espectros Raman de nanocompositos de PS-MWNTs-----	92
3.1	Morfología de MWNTs aglomerados usados en la preparación de nanocompositos. MWNTs en el borde de un nanocomposito-----	102
3.2	Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanocompositos de PS-MWNTs con diferente proporción de MWNTs -----	103
3.3	Dispersión de nanocompositos de PS-MWNTs en cloroformo --	105
3.4	Imágenes de SEM de nanocompositos PS-MWNTs -----	106
3.5	Espectros Raman de nanocompositos PS-MWNTs con alta carga de nanotubos-----	108
3.6	Esquema de nanocompositos PS-MWNTs con bajo y alto grado de funcionalización-----	111

3.7	Espectros de FT-IR de nanocompositos con alta carga de MWNTs-----	113
3.8	Espectros Raman de nanocompositos PS-MWNTs-----	117
3.9	Espectros de FT-IR de nanocompositos PS-MWNTs-----	118
3.10	Determinación de la carga de MWNTs en nanocompositos PS-MWNTs mediante TGA-----	122
3.11	Incremento de la gráfica TGA entre 120 y 460 °C-----	124
3.12	Primera derivada de la pérdida de peso vs temperatura obtenida de los datos de TGA-----	126
3.13	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de nanocompositos de PS-MWNTs con alta carga de nanotubos-----	129
3.14	Determinación de la proporción de MWNTs en nanocompositos PS-MWNTs mediante TGA.-----	131
3.15	Primera derivada de la pérdida de peso vs temperatura, obtenida de los datos de TGA-----	133
3.16	Microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanocompositos de PS-MWNTs con nanotubos abiertos longitudinalmente-----	136
3.17	Imágenes de HR-TEM de un nanocomposito de PS con carga de 81.2 w% de MWNTs-----	137
3.18	Microscopía electrónica de transmisión HR-TEM de un nanocomposito de PS con carga de 22.3 w% de MWNTs-----	139
3.19	Esquematización de la formación de nanocompositos Polímero-ExMWNTs y exfoliación de MWNTs (ExMWNTs) por la desintercalación del ión Li ⁺ -----	141
4.1	Extrusor MiniLab HAAKE MiniCTW -----	150
4.2	Análisis Dinámico Mecánico (DMA) de compositos de poliestireno con carga de 1 wt% de CNTs preparados por mezclado en fundido -----	154
4.3	Análisis Dinámico Mecánico (DMA) de compositos de poli metil metacrilato con carga de 1 wt% de CNTs preparados por mezclado en fundido-----	156

4.4	MWNTs funcionalizados con polímero en forma de polvo y polímero puro en forma de pellet-----	158
4.5	Curva de esfuerzo-deformación de compositos de poliestireno con 1 w% de nanotubos de carbono-----	161
4.6	Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del frente de fractura de compositos de PS evaluados en las pruebas de tensión-----	162
4.7	Curvas de esfuerzo-deformación de compositos de polimetil metacrilato con 1 wt% de nanotubos de carbono-----	163
4.8	Sensibilidad a vapores orgánicos y gas de un sensor fabricado con un nanocomposito de PS-MWNTs conteniendo 22.3 wt% de MWNTs-----	168
4.9	Sensibilidad a vapores orgánicos y gas de un sensor fabricado con un nanocomposito de PS-MWNTs conteniendo 81.2 wt% de MWNTs-----	169
4.10	Sensibilidad a vapores de cloroformo de cinco sensores diferentes, fabricados con nanocompositos de PS-MWNTs-----	171
5.1	Modificación de grafeno por la intercalación de un elemento, partícula o compuesto -----	181
5.2	Imagen de SEM de un nanotubo de carbono dopado con nitrógeno (CN _x) fracturado al someterlo a la reacción de Birch-	182
5.3	Esquema del mecanismo de exfoliación de MWNTs-----	183
5.4	Microscopía electrónica de transmisión STEM de CN _x sometidos a un proceso de exfoliación mediante la reacción de <i>sales de nanotubos</i> -----	186
5.5	Difracción de rayos X (XRD) de CN _x exfoliados por la desintercalación de Li ⁺ -----	187
5.6	Espectro Raman normalizados de CN _x expuestos a un proceso de exfoliación-----	190
A.1	Sistema de descarga de arco para producir nanotubos de	205

	carbono-----	
A.2	Sistema para producir nanotubos de carbono por ablación por láser de grafito-----	206
A.3	Sistema para producir nanotubos de carbono por deposición química de vapor-----	207
B.1	Producción mundial de plásticos con respecto a la producción mundial de acero-----	211
B.2	Polimerización del monómero etileno y polimerización del monómero estireno-----	214
B.3	Giros que los átomos de una molécula orgánica presenta en torno a los σ -enlaces-----	216
B.4	Proyecciones de Newman <i>anti</i> , <i>eclipsado</i> , <i>gauche</i> y <i>sesgada</i> de las conformaciones del Butano-----	217
B.5	Empaquetado desordenado y empaquetado alineado de una cadena de polímero-----	217
B.6	Mecanismo de reforzamiento de una matriz polimérica mediante el uso de fibras-----	219
C.1	Alquilación de SWNTs por previa fluoración-----	225
C.2	Nanotubo de carbono modificado por cicloadición-----	227
C.3	Radicales libres atados a la superficie del nanotubo de carbono dejando grupos carboxílicos disponibles para interacciones posteriores-----	228
C.4	Micela en medio acuoso donde el centro es constituido por un nanotubo de carbono funcionalizado con una molécula hidrófila	229
D.1	Dispositivo ensamblado con base en nanocompositos de PS-MWNTS para la detección de vapores o gases-----	234
D.2	Ilustración esquemática del sistema de detección de vapores orgánicos y gases-----	235

Lista de Tablas

1.1	Propiedades mecánicas del Nylon-6 y de composito Nylon 6-SWNTs-----	4
1.2	Propiedades eléctricas y térmicas de los nanotubos de carbono (CNTs)-----	21
1.3	Propiedades mecánicas de nanotubos de carbono y otros materiales-----	22
2.1	Algunas condiciones de reacción probadas en la determinación de la mayor eficiencia de reacción -----	65
2.2	Condiciones de reacción y cantidad de reactivos en la “ <i>técnica de alto volumen de amoniaco (500 ml)</i> ”-----	69
2.3	Datos de espectroscopia Raman correspondientes a MWNTs purificados y a nanocompositos de PS-MWNTs extraídos de la Figura 5.1.1-----	93
3.1	Datos extraídos de espectros Raman de MWNTs purificados y de nanocompositos PS-MWNTs con alta carga de nanotubos de carbono -----	110
3.2	Bandas de vibración FTIR, correspondientes a estiramientos de C-C de anillo aromático, -CH ₂ - y C-H de PS en nanocompositos PS-MWNTs -----	115
3.3	Datos extraídos de espectros Raman para nanocompositos PS-MWNTs-----	117
3.4	Datos de TGA extraídos de las curvas de degradación para nanocompositos PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs --	121
3.5	Datos de TGA extraídos de las curvas de degradación para nanocompositos PS-MWNTs -----	132
4.1	Módulo de almacenamiento M'a 25 °C, T _g de la curva de módulo y T _g de la curva de Tan δ de compositos de PS preparados por mezclado en fundido -----	155
4.2	Módulo de almacenamiento M'a 25 °C, T _g de la curva de módulo y T _g de la curva de Tan δ de compositos de PMMA preparados por mezclado en fundido -----	157

4.3	Deformación máxima de composites de PMMA preparados con 1 wt% de MWNTs, CO _x y CN _x funcionalizados con polímero y composites preparados con 1 wt% de MWNTs, CO _x y CN _x sin funcionalizar -----	164
5.1	Relación de intensidades I_D/I_G obtenidas de los espectros Raman de la Figura 5.6-----	189
B.1	Volumen de Producción de resinas sintéticas del periodo 2002-2007-----	212
B.2	Volumen de producción mundial de los principales polímeros en el año 2005-----	213

RESUMEN

En este trabajo de tesis doctoral estudiamos la preparación de nanocompositos de nanotubos de carbono (CNTs) y polímero mediante la funcionalización covalente de CNTs por adición alquílica, usando la reacción de *sales de nanotubos*. Presentamos los resultados de la caracterización morfológica de nanocompositos de CNTs con poliestireno (PS) y polimetil metacrilato (PMMA) obtenidos por microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y HR-TEM).

Fue determinado un método para producir nanocompositos de alto porcentaje de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs). Basándonos en este método pudimos preparar nanocompositos de PS-MWNTs con porcentaje de MWNTs entre 22 wt% y 81 wt%. De la caracterización espectroscópica con Raman, fue indirectamente evidenciado un enlace covalente entre nanotubos y polímero; con FTIR fue confirmada la formación del PS. La estabilidad térmica fue determinada por TGA y DSC; los nanocompositos mostraron aumentos en T_d de hasta 30°C y T_g de hasta 9 °C.

Compositos de PS y PMMA fueron preparados por mezclado en fundido usando 1 wt% de MWNTs, CO_x y CN_x funcionalizados con PS y PMMA. Los compositos fueron evaluados en sus propiedades mecánicas con DMA y pruebas de tensión; en los compositos de PMMA fueron obtenidos incrementos del módulo de almacenamiento M' de 70% usando PMMA-MWNTs, de 110% usando PMMA- CO_x y del 2% usando PMMA- CN_x . Los CNTs actuaron como plastificantes en los compositos de PS.

Presentamos además la sensibilidad que los nanocompositos de PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs mostraron a vapores orgánicos y CO_2 . Creemos que conforme aumentó la proporción de MWNTs en los nanocompositos, la sensibilidad a vapor de $CHCl_3$ ocurrió por interacciones con los MWNTs principalmente y que

con la disminución de la proporción de MWNTs la sensibilidad implica además la formación de interacciones entre el vapor de CHCl_3 y el polímero.

Evidencias obtenidas con HR-TEM, XRD y Raman, mostraron la parcial exfoliación de MWNTs como consecuencia de la desintercalación de Li durante la formación de nanocompositos de PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs.

Palabras Clave: Nanotubos de carbono (CNTs); Polímero; Sales de Nanotubos; Adición alquílica; Nanocompositos; Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs); Síntesis, Conformación; Dispersión; Estabilidad Térmica; Termogravimetría (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); Compositos; Nanotubos de carbono oxidados (CO_x); Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x); Módulo de almacenamiento (M'); Exfoliación; Nanotubos de carbono parcialmente exfoliados (ExMWNTs); Intercalación; Desintercalación; Sensibilidad.

ABSTRACT

In this doctoral thesis, we studied the preparation of carbon nanotubes composites and polymer through the covalent functionalization of carbon nanotubes (CNTs) by alkyl addition, using the nanotube salts reaction. We showed the results about morphological characterization of the nanocomposites of CNTs with polystyrene (PS) and poly methyl methacrylate (PMMA) obtained by scattering electronic microscopy and of transmission (SEM and HR-TEM).

A method was determined to produce nanocomposites with high percentage of multi wall carbon nanotubes (MWNTs). On based in this method we can prepare nanocomposites of PS-MWNTs with percentage of MWNTs between 22 wt% and 81 wt%. With Raman characterization was indirectly evidenced a covalent bond between nanotubes and polymer; with FTIR was confirmed the formation of the PS. Thermal stability was determined by TGA and DSC, the nanocomposites showed increases in T_d to up 30°C and T_g to up 9 °C.

Composites of PS and PMMA were prepared by melt blending using 1 wt% of MWNTs, CO_x and CN_x functionalized with PS and PMMA. The composites were evaluated in their mechanical properties with DMA and tension tests; in the PMMA composites were obtained increases of M' of 70% using PMMA-MWNTs, of 110% using PMMA- CO_x and of 2% using PMMA- CN_x . CNTs worked as plasticizers in the composites of PS.

In addition, we presented the sensibility that the nanocomposites of PS-MWNTs with high MWNTs load showed to organic vapors and CO_2 gas. We think that with the increasing of MWNTs proportion in the nanocomposites, the sensibility to $CHCl_3$ vapor occurred principally due to interactions with the MWNTs, and that due to the decreasing of MWNTs proportion the sensibility imply also interactions between the $CHCl_3$ vapors and the polymer.

Evidences were obtained by HR-TEM, XRD and Raman that showed the partial exfoliation of MWNTs as a consequence of the deintercalation of Li during the formation of nanocomposites of PS-MWNTs with high MWNTs load.

Keywords: Nanotubos de carbono (CNTs); Polímero; Sales de Nanotubos; Adición alquílica; Nanocompositos; Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs); Síntesis, Conformación; Dispersión; Estabilidad Térmica; Termogravimetría (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); Compositos; Nanotubos de carbono oxidados (CO_x); Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x); Módulo de almacenamiento (M'); Exfoliación; Nanotubos de carbono parcialmente exfoliados (ExMWNTs); Intercalación; Desintercalación; Sensibilidad.

INDICE

CONSTANCIA DE APROBACION DE LA TESIS-----		iii
CREDITOS INSTITUCIONALES-----		v
ACTA DE EXAMEN-----		vi
DEDICATORIA-----		vii
AGRADECIMIENTOS-----		ix
LISTA DE FIGURAS-----		xi
LISTA DE TABLAS-----		xvii
RESUMEN-----		xix
ABSTRACT-----		xxi
CAPITULO 1	Materiales Compuestos con Base en Nanotubos de Carbono y Polímero-----	1
1.1	Compositos a base de polímero y nanotubos de carbono (Polímero-CNTs)-----	2
1.2	Propiedades físico-químicas de los nanotubos de carbono (CNTs)-----	17
1.3	Defectos en la red hexagonal de CNTs -----	24
1.4	Funcionalización de nanotubos de carbono-----	26
1.4.1	Funcionalización covalente-----	30
1.4.2	Funcionalización con polímero -----	34
1.5	Reacción de Birch en nanotubos de carbono-----	36
1.6	Compositos con alto porcentaje de nanotubos de carbono-----	41
1.7	Objetivo, Motivación y Justificación-----	44
1.8	Bibliografía-----	46
CAPITULO 2	Preparación de Nanocompositos Polímero-CNTs Mediante la Formación de Sales de Nanotubos y su Caracterización -----	59
2.1	Preparación de nanocompositos polímero-CNTs -----	60
2.2	Nanocompositos de poliestireno y polimetil metacrilato y nanotubos de carbono de pared múltiple (PS-MWNTs y PMMA-MWNTs)-----	70
2.3	Caracterización por SEM y HR-TEM de la morfología de nanocompositos PMMA-MWNTs y PS-MWNTs ----	72
2.4	Espectroscopia Raman de CNTs-----	86
2.5	Espectroscopia Raman de nanocompositos -----	89
2.6	Bibliografía-----	95

CAPITULO 3	Nanocompositos de Poliestireno y MWNTs (PS-MWNTs) conteniendo alto porcentaje de Nanotubos -----	99
3.1	Expectativas de nanocompositos de polímero y nanotubos de carbono (polímero-MWNTs) con alto porcentaje de nanotubos -----	100
3.2	Características de dispersión de nanocompositos de poliestireno y nanotubos de carbono (PS-MWNTs)----	101
3.2.1	Dispersión de MWNTs en nanocompositos de poliestireno -----	101
3.2.2	Dispersión de nanocompositos de PS-MWNTs en cloroformo-----	104
3.2.3	Dispersión de nanocomposito PS-MWNTs por mezclado en una solución polimérica-----	105
3.3	Caracterización por espectroscopia Raman y FTIR de nanocomposito de PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs-----	108
3.3.1	Caracterización por espectroscopia Raman-----	108
3.3.2	Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FTIR) -----	112
3.3.3	Reproducibilidad de resultados de espectroscopia Raman y de infrarrojo (FTIR)-----	115
3.4	Estabilidad térmicas de nanocompositos con alto porcentaje de MWNTs -----	120
3.4.1	Temperatura de degradación (T_d) en nanocompositos de PS-MWNTs -----	120
3.4.2	Temperatura de transición vítrea (T_g) en nanocompositos de PS-MWNTs -----	127
3.4.3	Reproducibilidad de la estabilidad térmica (T_d) en nanocompositos de PS-MWNTs-----	130
3.5	Nanocompositos de poliestireno y nanotubos de pared múltiple parcialmente exfoliados PS-ExMWNTs	135
3.8	Bibliografía -----	142
CAPITULO 4	Respuesta mecánicas de compositos y sensibilidad a vapores orgánicos y gas -----	147
4.1	Retos en la preparación de compositos por mezclado de CNTs y polímero-----	148
4.1.1	Preparación de compositos de PS y PMMA con CNTs	149

4.1.2	Análisis dinámico mecánico (DMA) de comportamiento de PS y PMMA-----	151
4.1.3	Deformación de compositos de PS y PMMA por elongación-----	158
4.2	Sensibilidad a vapores orgánicos y gases de nanocompositos PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs-----	166
4.3	Bibliografía-----	175
CAPITULO 5	Nanoribbons de Grafeno a partir de nanotubos de carbono dopados con Nitrógeno-----	179
5.1	Exfoliación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN _x) por la intercalación de litio -----	180
5.1.1	Importancia de la intercalación de Li en nanotubos de carbono-----	180
5.1.2	Características de exfoliación de CN _x por microscopia de transmisión (STEM)-----	184
5.1.3	Evaluación del grado de exfoliación de CN _x por difracción de rayos-X (XRD)-----	187
5.1.4	Evaluación del grado de exfoliación de CN _x por espectroscopia Raman-----	189
5.2	Bibliografía -----	192
CAPITULO 6	Conclusiones, Contribuciones y Trabajo a Futuro-----	195
6.1	Conclusiones-----	196
6.2	Contribuciones-----	199
6.3	Trabajo a Futuro-----	200
APENDICE A	Métodos de crecimiento de CNTs-----	203
APENDICE B	Polímeros y sus propiedades-----	209
APENDICE C	Alternativas de funcionalización de CNTs-----	223
APENDICE D	Sistema de detección de vapores orgánicos y gas-----	233
APENDICE E	Artículos-----	236

CAPITULO 1

Materiales Compuestos con base en Nanotubos de Carbono y Polímeros

1.1 Compositos a base de polímero y nanotubos de carbono (Polímero-CNTs)

Los materiales compuestos o compositos son sistemas de dos o más fases que se obtienen por la combinación de diferentes materiales con la finalidad de obtener propiedades que en los materiales individuales no pueden ser conseguidos. Los compositos pueden ser diseñados en función de las propiedades, proporción, distribución y morfología de sus componentes y son clasificados de acuerdo al material que constituye a la matriz, el cual es el material de mayor proporción en un composito. Los más comunes son los compositos poliméricos debido a que los polímeros son materiales de gran demanda mundial (consultar [Apéndice B](#)) de bajo costo de fabricación y porque con ellos pueden ser fabricados perfiles o estructuras ligeras.^{1,2}

Los compositos con base en polímeros y nanotubos de carbono (polímero-CNTs) son materiales con grandes oportunidades de aplicación tecnológica (en la aeronáutica, en electrónica, en sistemas de almacenamiento de energía, en el área automotriz, de seguridad personal, deportes, etc.) y han sido estudiados desde hace varios años.^{3,4} Cabe destacar que el desempeño de este tipo de compositos depende de la naturaleza del polímero pero, en mucho depende también de factores relacionados con los CNTs, (estructura, dispersión, alineamiento, contacto entre nanotubos, porcentaje de carga, etc.) por tanto, y de acuerdo a sus aplicaciones los compositos polímero-CNTs pueden ser clasificados en estructurales y funcionales.

Propiedades de los nanotubos de carbono (CNTs) como el módulo elástico, resistencia a la tensión, a la deformación, compresión y la capacidad de torsión, son aprovechadas en los compositos estructurales. En general, debido a la resistencia mecánica de 10 a 100 veces mayor a la del acero^{5,6,7} y a su alta relación de aspecto los CNTs,⁸ son materiales muy atractivos en la preparación de compositos estructurales altamente resistentes.

El efecto de los CNTs en las propiedades de composites estructurales, puede verse en los siguientes ejemplos. R. Andrews *et al.*,⁹ prepararon composites de poliestireno (PS) con concentraciones de nanotubos de pared múltiple (MWNTs) desde 2 wt% hasta 25 wt%. Los composites mostraron incremento gradual del módulo de Young en función del contenido de MWNTs desde 1.9 GPa (con 2 wt% de MWNTs) hasta 4.5 GPa (con 25 wt% de MWNTs) Fig. 1.1. Los autores determinaron la dependencia del módulo de Young con el contenido de MWNTs sin embargo, observaron que el mayor incremento del módulo ocurrió alrededor de 10 wt% de nanotubos.

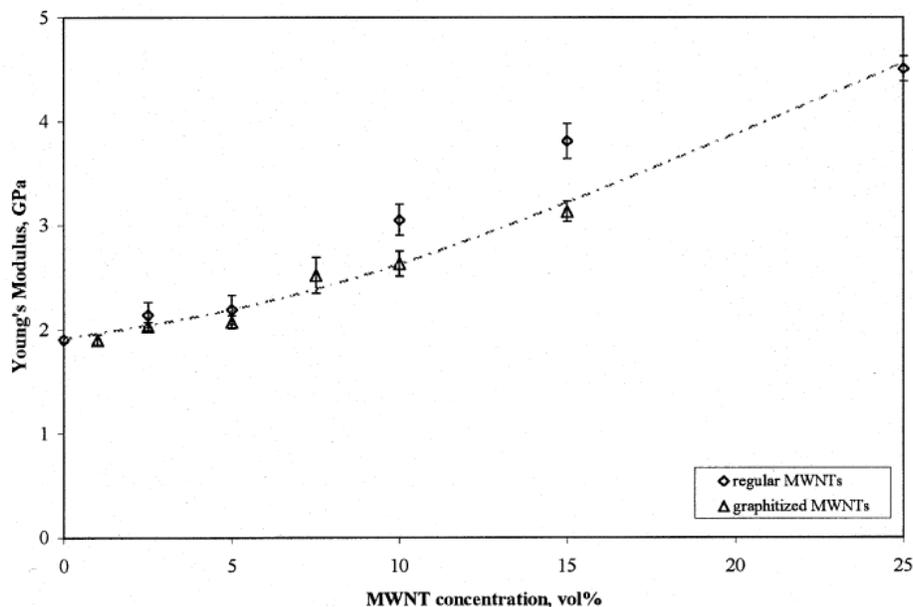


Figura 1.1: Propiedades mecánicas de composites de poliestireno (PS) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs). Efecto del contenido de MWNTs sobre el módulo de Young.⁹

J. Gao *et al.*,¹⁰ prepararon composites de Nylon 6 con diferente proporción de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs). Los autores probaron que un composite de Nylon 6 con 1.0 wt% de SWNTs resultó con módulo de Young de 1115 MPa, dichos parámetros por mucho superior al del Nylon 6 puro (440 MPa) Fig.1.2. La incorporación de hasta 1.5 wt% de SWNTs en el Nylon 6, dio como

resultado el incremento del módulo de Young de 1200 MPa (2.7 veces mayor al Nylon 6) y el incremento de la resistencia a la tensión de 75.1 MPa (1.9 veces de la resistencia del polímero puro). Los autores concluyeron que es posible ampliar las aplicaciones de Nylon 6 (usado en empaques para válvulas, engranajes, embalajes de alimentos y fármacos, etc.) debido al aumento gradual de las propiedades mecánicas logrado en estos composites. Ver [Tabla 1.1](#)

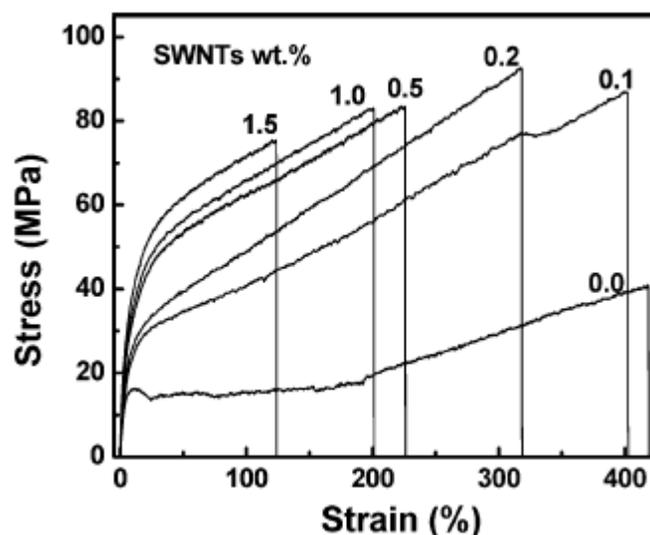


Figura 1.2: Curva de esfuerzo-deformación de composites de Nylon 6 con diferente proporción de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs). El cambio en el comportamiento de la curva es en función del contenido de SWNTs.¹⁰

Tabla 1.1: Propiedades mecánicas del Nylon-6 y de composito Nylon 6-SWNTs.¹⁰
Valores correspondientes a la **Figura 1.2**

	Nylon-6 puro	0.1 wt % SWNTs	0.2 wt % SWNTs	0.5 wt % SWNTs	1.0 wt % SWNTs	1.5 wt % SWNTs
Resistencia a la Tensión (MPa)	40.9	86.0	92.7	83.4	83.0	75.1
Módulo de Young (MPa)	440	540	657	840	1115	1200

En la literatura podemos encontrar también trabajos relacionados con la preparación y caracterización de las propiedades mecánicas y térmicas incrementadas de composites de poliestireno (PS) y CNTs. Por ejemplo T. Wu *et al.*,¹¹ prepararon composites esféricos de látex de poliestireno con 1.5, 3.5, 5.0 y 6.5

wt% de MWNTs funcionalizados con PS. Los nanotubos se mostraron dispersados entre las esferas de látex limitando su movimiento y ocasionando el incremento de la temperatura de transición vítrea y de degradación, del módulo de Young y de la conductividad eléctrica.

Recientemente, se han publicado trabajos en los que se ha observado que composites de poliestireno se vuelven más rígidos con el aumento del contenido de SWNTs, empleando surfactantes para dispersarlos en el polímero.¹² También se han obtenido para este mismo polímero, incrementos importantes de la deformación a la fractura de hasta 36% y del módulo de Young de 2100 MPa a 2800 MPa y 3000 MPa con 1.5 y 3.0 wt% de MWNTs comerciales, respectivamente.¹³ Fig. 1.3

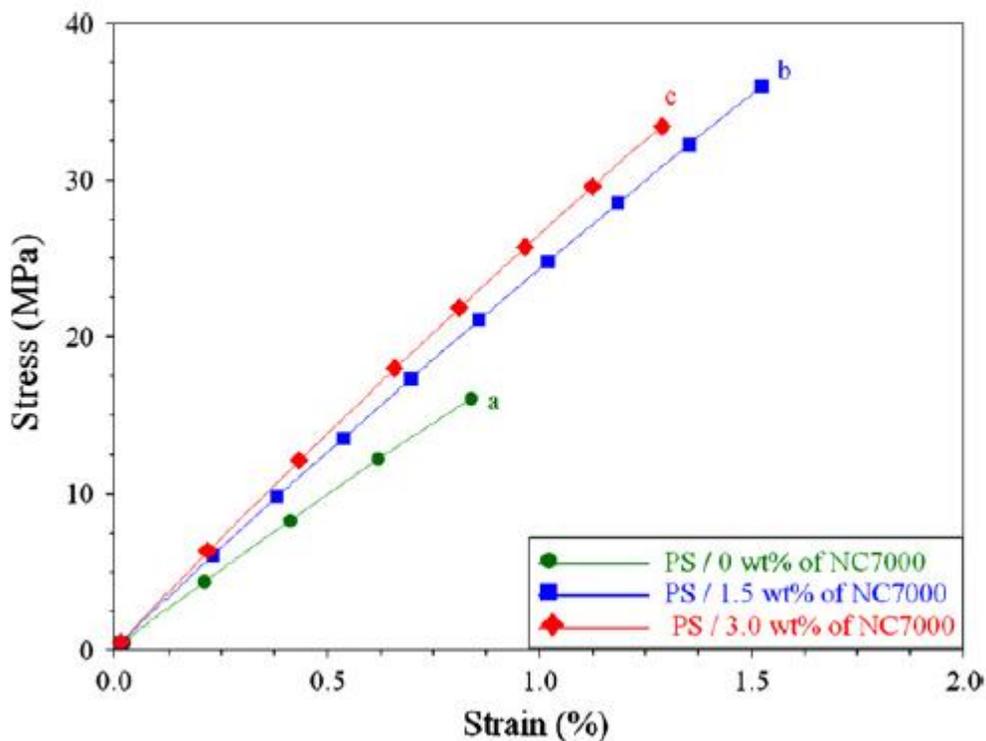


Figura 1.3: Curva de esfuerzo-deformación de composites de poliestireno preparados con 1.5 y 3.0 wt% de MWNTs de Nanocyl, usando sulfato de dodecil bencen sódico (DBSA) como surfactante.

En composites preparados con polietilen glicol como surfactante (Fig. 1.4), mostraron incrementos de 122% del módulo de almacenamiento usando 6wt% de

MWNTs y la temperatura de transición vítrea aumentó gradualmente con la proporción de nanotubos.¹⁴

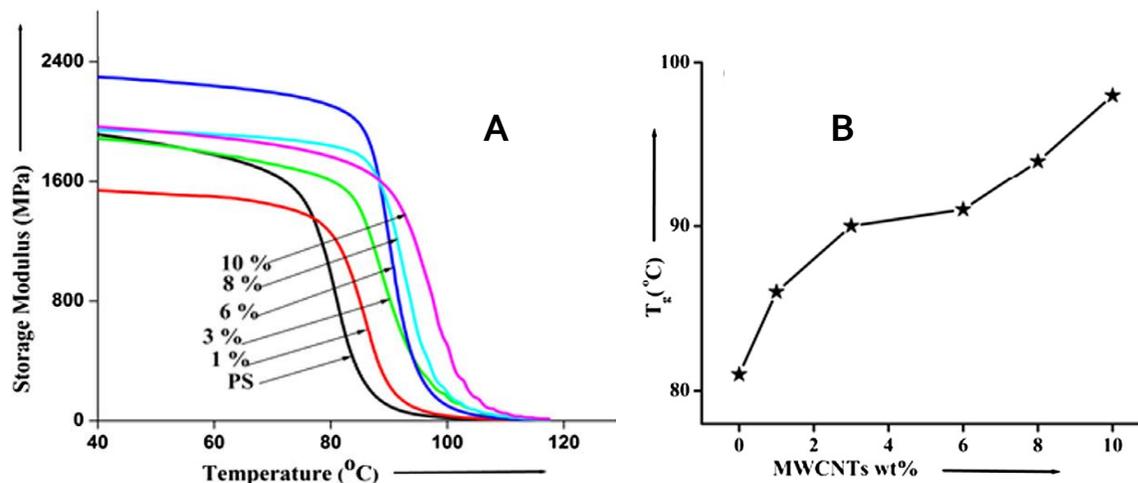


Figura 1.4: A: Curva de módulo de almacenamiento vs temperatura y B: incremento de la temperatura de transición vítrea, de composites de poliestireno preparados con diferentes porcentajes de MWNTs, usando poli etilen glicol como surfactante.

También en copolímeros de PS se ha observado el efecto que los CNTs tienen sobre sus propiedades. J. Meier *et al.*,¹⁵ prepararon composites de estireno-etilbutil-estireno (SEBS) y MWNTs. Los autores utilizaron el proceso de mezclado en solución y mezclado en fundido para la preparación de composites con diferentes proporciones de nanotubos. Los composites resultaron con incrementos en el módulo de almacenamiento de 380% con 3.6wt% de MWNTs en los composites obtenidos por mezclado en fundido y de 340% con 5wt% de nanotubos en los composites preparados por mezclado en solución. Los autores explicaron que las diferencias fueron una consecuencia de la influencia del proceso de mezclado sobre las interacciones entre las dos fases de copolímero y los nanotubos.

En los composites funcionales son explotadas las propiedades de conducción de los CNTs: la alta conducción térmica semejante a la del diamante puro^{16,17} y la conducción eléctrica 1000 veces mayor que la del cobre.¹⁸ Se sabe que la conductividad de composites polímero-CNTs incrementa en varias órdenes de magnitud cuando CNTs son incorporados a una matriz polimérica¹⁹ y al igual que las fibras conductoras tradicionales, (fibra de carbono, negro de humo) los nanotubos forman una red que actúa como un camino conductor a través de la matriz de polímero intrínsecamente no conductor. De esta manera, composites polímero-CNTs presentan umbral de percolación más bajos que los composites a base de fibras de carbono los cuales presentan umbral de percolación entre 9 y 18 wt%²⁰. Algunos composites polímero-CNTs como los epóxicos pueden presentar la percolación eléctrica alrededor de 0.0025 wt% de nanotubos²¹ y composites de poli etilen tereftalato presentan un umbral de percolación a 0.9 wt% de CNTs.²²

En el trabajo de N. Li *et al.*,²³ fueron preparados composites epóxicos con nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs) que alcanzaron el umbral de percolación eléctrica a concentraciones de 0.62 wt% de SWNTs. Como se observa en la [Fig. 1.5](#), la percolación eléctrica ocurrió en donde la conductividad sufrió un fuerte incremento de 10 órdenes de magnitud. Estos composites fueron preparados con la finalidad de aprovechar las propiedades de conducción eléctrica de los SWNTs para elaborar materiales con propiedades de protección a la interferencia electromagnética (EMI) que pueden ser aplicados en la fabricación de equipos de telefonía móvil.

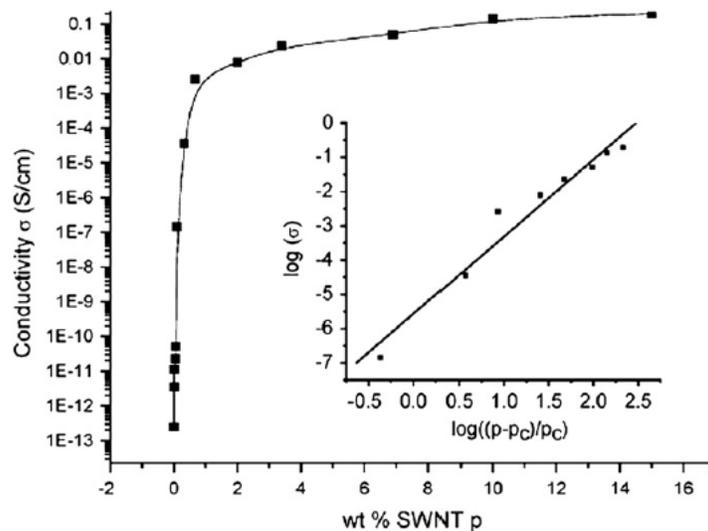


Figura 1.5: Conductividad eléctrica de un compuesto epóxico en función del contenido de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNTs). La figura inserta muestra el efecto en una gráfica de log conductividad vs log concentración de SWNTs.

Algunos años después del descubrimiento de los nanotubos de carbono (MWNTs en 1991 y SWNTs en 1995)²⁴ se generaron las primeras aportaciones científicas relacionadas con la preparación de composites a base de nanotubos de carbono y polímero. Las contribuciones han ido en aumento con el paso del tiempo como se puede apreciar en la Fig. 1.6. El número creciente de publicaciones por año, demuestra que son cada vez más los diferentes grupos de investigación alrededor del mundo enfocados en superar los retos que implica desarrollar este tipo de composites.

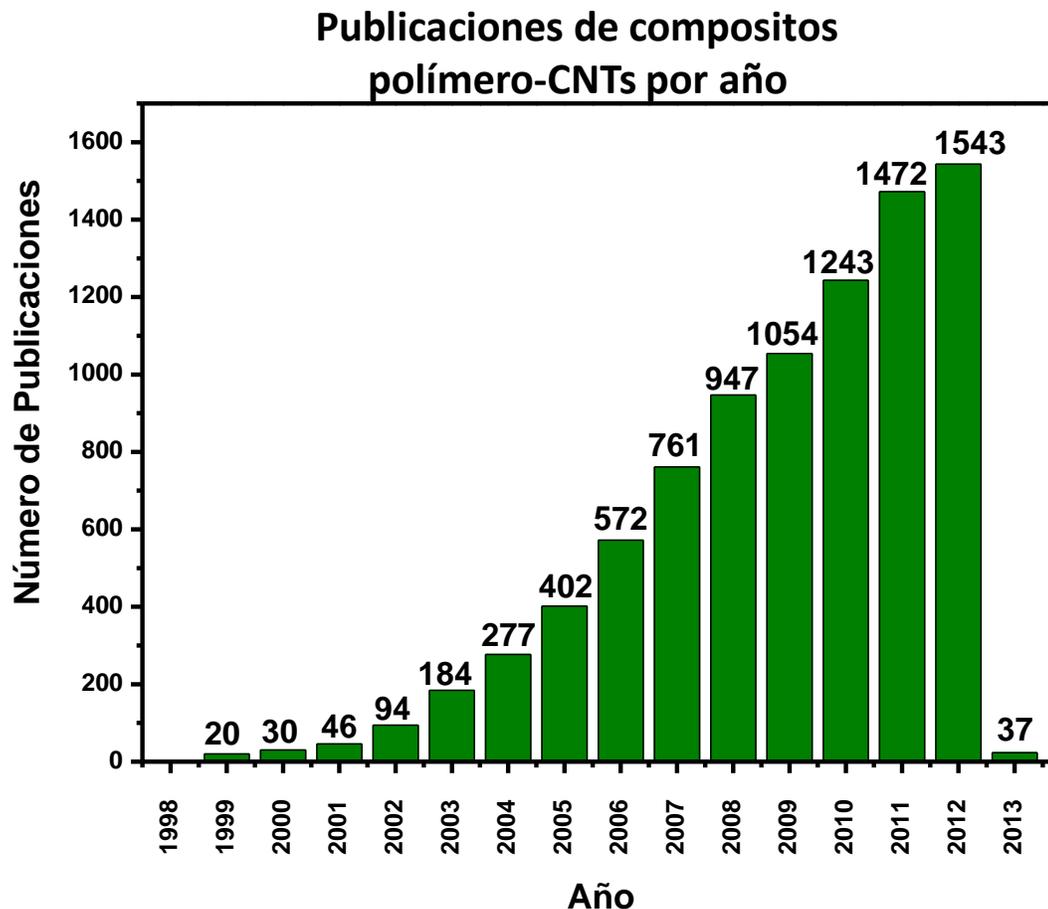


Figura 1.6: Número de publicaciones científicas por año, relacionadas con materiales compuestos a base de nanotubos de carbono y polímero. Datos obtenidos de Web of Science ISI Web of Knowledgesm. Criterios de búsqueda: Polymer* composite*; carbon nanotube*.

Uno de los retos es lograr que la superficie inerte de los CNTs forme una interacción en la zona de la interface con la matriz polimérica para asegurar una comunicación efectiva entre polímero y nanotubos y por tanto, la transferencia de propiedades. Otro reto igualmente importante es que los nanotubos sean homogéneamente dispersados en toda la extensión de la matriz de polímero ya que, el máximo aprovechamiento de sus propiedades se logra de nanotubos individuales.²⁵

Un compuesto con pobre adhesión interfacial se presenta en la [Figura 1.7A](#). La figura muestra un nanotubo individual en una matriz de polímero; se observa que la superficie del nanotubo se encuentra separada de la matriz sin hacer contacto. Bajo estas circunstancias, la transferencia del estrés del polímero hacia los nanotubos es deficiente y los nanotubos se deslizan y separan del polímero (efecto conocido como *pull-out*)^{26,27} El hecho de que los nanotubos se deslicen de la matriz afecta en forma negativa a las propiedades de los composites. En la [Fig. 1.7B](#) se observa a un nanotubo de carbono cuya superficie está en íntimo contacto con la matriz como una consecuencia de la adhesión interfacial.

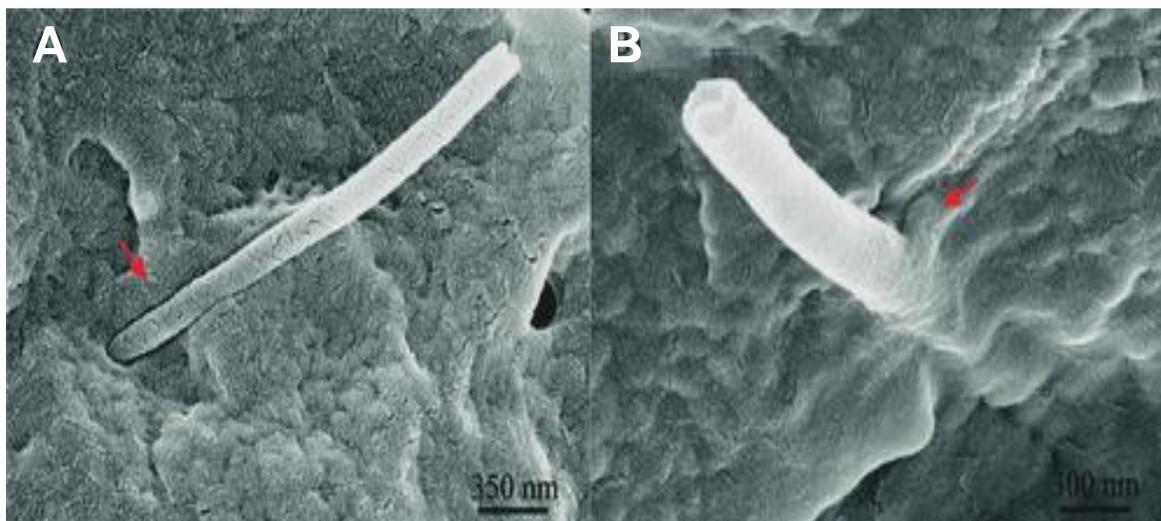


Figura 1.7: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un composites polímero-CNTs. La flecha señala en A la superficie del nanotubo separada del polímero. En B, la flecha señala a un nanotubo en íntimo contacto con el polímero. Figura de la referencia 28

En el caso en donde el polímero está adherido a la superficie gráfica, ocurre más bien la fragmentación de tubos a causa de que el estrés es eficientemente transferido del polímero de la interface²⁹ (que al mismo tiempo es proporcional al estrés aplicado en el compuesto^{30,31,32}) hacia los nanotubos. Ver Fig. 1.8

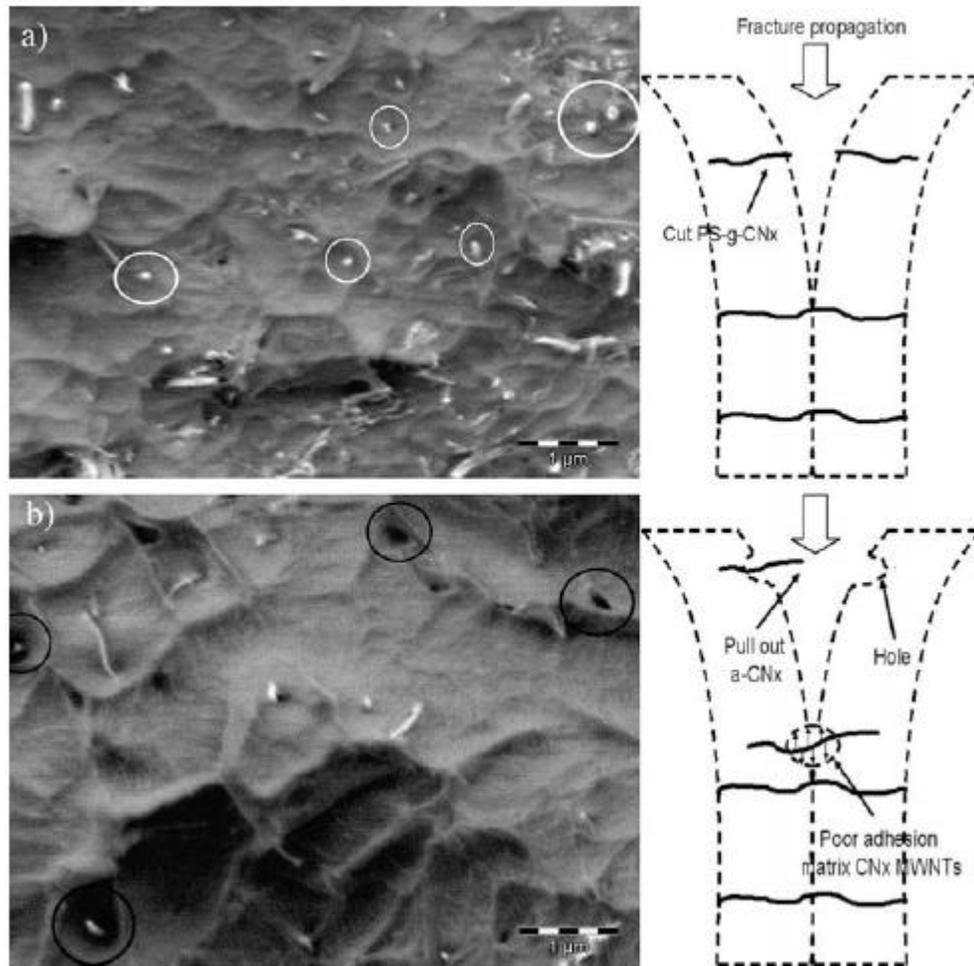


Figura 1.8: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del frente de fractura de un composites polímero-CNTs. En *a*, se observa dentro de los círculos a nanotubos fragmentados; la fragmentación se esquematiza en el diagrama superior. En *b*, se observa dentro de los círculos a nanotubos separados de la matriz y se observan también huecos en la superficie de la matriz; el efecto de jalado de los nanotubos (pull-out) se esquematiza en el diagrama inferior. Figura de la referencia 33

Debido principalmente por su alta relación de aspecto, los CNTs son atractivos también para usarlos como fibras conductoras. La capacidad de los CNTs para formar redes interconectadas es una ventaja que se aprovecha en la preparación de compositos funcionales. Sin embargo, lograr el control de la concentración y tipo de defectos en la estructura de los nanotubos desde la etapa de síntesis, es uno de los principales retos ya que las propiedades eléctricas son afectadas por la presencia de diferentes tipos de defectos. Al mismo tiempo, mantener la conectividad entre nanotubos cuando son usados en bajas proporciones en una matriz de polímero, es otro importante reto a vencer en la preparación de compositos funcionales.^{34 20} Fig. 1.9

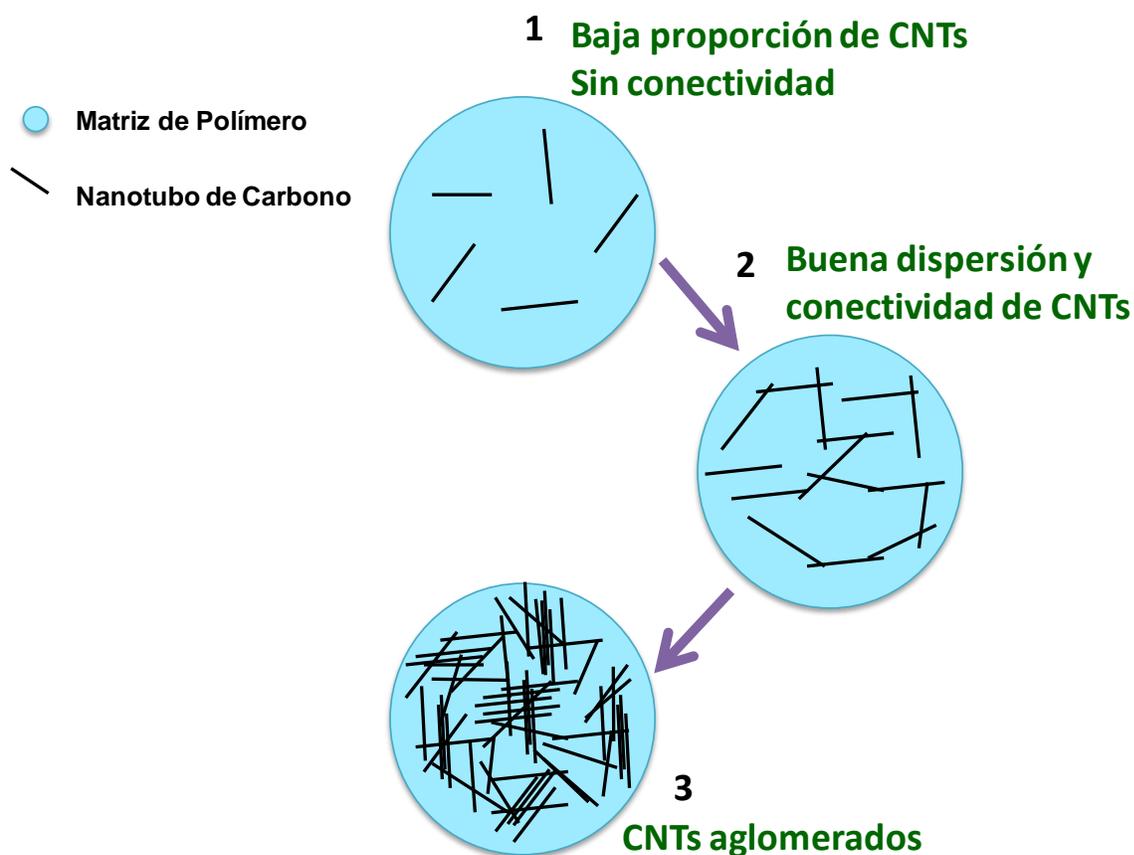


Figura 1.9: Esquema de un compuesto polímero-CNTs. En 1, se representa a un compuesto con baja proporción de CNTs, los nanotubos altamente dispersados no mantienen la conectividad. En 2, se esquematiza el aumento de la proporción de CNTs que son bien dispersados y que forman una red interconectada a lo largo de la matriz. En 3, es representado un compuesto con una mayor proporción de CNTs y están aglomerados.

Con base en sus propiedades mecánicas y de conducción, los CNTs pueden aportar a una matriz de polímero cualidades que permiten obtener composites para aplicaciones muy especiales³⁵ como en el campo aeroespacial para la preparación de fibras muy resistentes y pinturas anti estática, en el diseño de artículos deportivos como raquetas,³⁶ en la fabricación de autopartes como defensas y de artículos para la seguridad personal como chalecos antibalas. En el campo de las telecomunicaciones, para la obtención de materiales para protección de interferencia electromagnética (EMI); para obtener materiales de electrodos, para la fabricación de dispositivos como sensores y actuadores, etc.

Sin embargo, al igual que en solución, los CNTs son difíciles de dispersar en una matriz polimérica; y como se mencionó antes, el reto es lograr incorporar nanotubos individuales en una matriz ya que la presencia de agregados de nanotubos, reduce el área de contacto entre la matriz y CNTs afectando la eficiente transferencia de propiedades, además de que son puntos de inicio de fractura. En otras palabras, junto con de la buena dispersión de nanotubos, se requiere una adhesión interfacial entre los componentes para lograr la verdadera transferencia de propiedades.

Se han realizado estudios para determinar el impacto real que una buena interface entre polímero y nanotubo tiene en las propiedades de composites. Por ejemplo, C. Bower *et al.*,³⁷ prepararon nanocompositos de poli hidroxí amino éter y MWNTs por el método de evaporación de solvente y observaron que la adhesión interfacial no fue la misma en todo el nanocomposito debido a que, encontraron diferentes ángulos de contacto entre nanotubos y polímero lo que afectó la morfología de los nanotubos y las propiedades mecánicas de nanocompositos.

También H. Wagner³⁸ desarrolló un método para predecir la resistencia a la deformación de la interface formada entre polímero y SWNTs basándose en el abalace de fuerzas tradicionalmente diseñado para un sistema fibra-polímero (modelo de Kelly-Tyson); encontró que variaciones de valores de la resistencia son la consecuencia de defectos en los SWNTs. Por su parte Tran *et al.*,²⁸ desarrollaron

un método para cubrir zonas puntuales de CNTs con fluoruro de poli vinileno (PVDF) e hicieron la medición puntual del ángulo de contacto del recubrimiento de polímero sobre un nanotubo individual. Mencionan que el método puede ser utilizado para investigaciones de la interface formada por diferentes polímeros y nanotubos de carbono.

Qian *et al.*,³⁹ fueron quienes presentaron un mecanismo de fractura para compositos polímero-CNTs, el cual fue elaborado a partir de las observaciones realizadas por microscopía electrónica HR-TEM, de compositos de poliestireno conteniendo 1 w% de MWNTs. Como se observa en la Fig. 1.10, la fractura ocasionó el deslizamiento de algunos nanotubos que no fueron atados a la matriz. La figura ilustra que el deslizamiento de nanotubos es la consecuencia de una pobre comunicación interfacial entre matriz y CNTs y el resultado fue el abatimiento de propiedades mecánicas de la matriz.⁴⁰ Por otro lado, la presencia de paquetes de nanotubos o agregados en el composito de poliestireno, redujo el área de contacto entre la matriz y CNTs por lo que se inició la fractura.

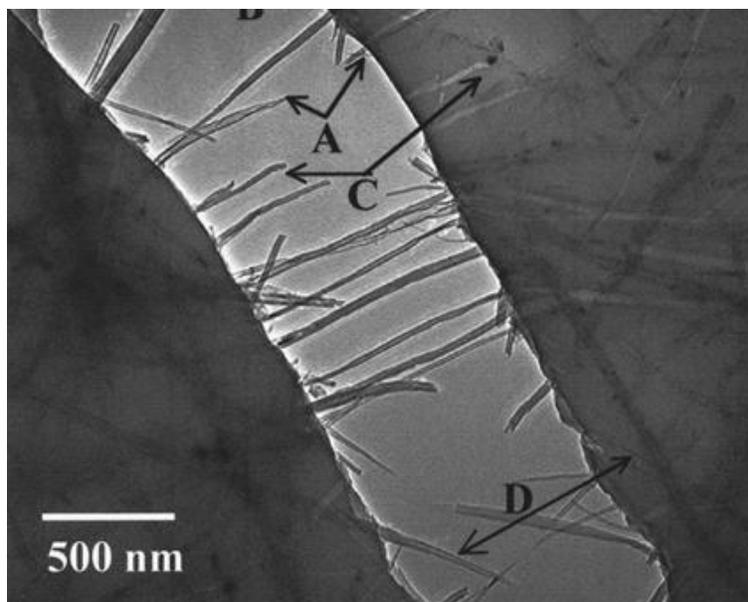


Figura 1.10: Mecanismo de fractura. HR-TEM de compositos de PS-MWNTs. Propagación de fractura inducida por estrés térmico. La flecha A señala nanotubos rotos, las flechas C y D señalan nanotubos deslizados hasta salir de la matriz (pull-out). Figura de la referencia 39

Por su parte, los polímeros termoplásticos, los cuales son los polímeros de mayor demanda mundial y los que más han impactado en el confort de la vida diaria, son considerados como una buena alternativa para la preparación de compositos polímeros-CNTs debido a que se amplía la aplicabilidad de estos materiales plásticos

Ejemplos podemos citar donde este tipo de compositos han sido preparados con la intención de mejorar el estilo de vida de las personas y resguardar su seguridad. M.D. Sanchez-Garcia, *et al.*⁴¹, estudiaron la preparación de nanocompositos de bio-polímeros termoplásticos reforzados con CNTs y reportaron las propiedades morfológicas, térmicas, mecánicas y de conductividad, del poli hidroxibutirato (PHBV) y poli caprolactona (PCL) reforzados con 1 w% de MWNTs. En términos generales, los autores consiguieron mejorar las propiedades mecánicas de los bio-termoplásticos, mejoraron la estabilidad térmica de ambos compositos; incrementaron la permeabilidad de oxígeno en 52% para PCL y 58% para PHBV; también la difusión térmica fue incrementada 165% para PCL y 235% para PHBV. Estos bio-termoplásticos tienen aplicabilidad en el campo de la protección ambiental y también, en el sector automotriz, biomedicina y como embalajes. Son además, procesados con las mismas técnicas de los termoplásticos convencionales.

Por otra parte D.K. Chattopadhyay *et al.*⁴², publicaron una revisión muy detallada acerca de la estabilidad térmica del poliuretano (PU), consideraron esta propiedad como un parámetro de alto desempeño del polímero. Los autores enfatizaron en que el uso de CNTs mejora la estabilidad térmica del segmento suave de PU potencializando sus aplicaciones como materiales con resistencia al fuego.

También, se está trabajando en temas como la preparación de compositos con memoria optoelectrónica basado en cristal líquido (CL) y nanotubos de carbono. Este tipo de compositos presentan especial transmisión de luz por el alineamiento irreversible de CL y CNTs bajo un campo eléctrico. Estos compositos encuentran aplicación práctica en sistemas de almacenamiento de información. También los

CNTs están siendo estudiados como rellenos de polímeros con memoria de forma. En un trabajo de L. Viry *et al.*⁴³, se estudió el efecto que CNTs causaron sobre poli vinil alcohol (PVA). Los CNTs incrementaron el fenómeno de memoria por temperatura y aumentaron la rigidez de un composito PVA-CNTs. La orientación de los CNTs en estos compositos fue importante ya que en una fibra de composito con CNTs alineados mejoró las propiedades electromecánicas y de memoria de forma.

En general, las expectativas para el desarrollo de compositos a base de nanotubos de carbono y polímero, están trazadas en obtener nuevos materiales avanzados que soporten grandes niveles de estrés, que soporten la degradación ambiental y altos niveles de deformación.

1.2 Propiedades Físico-químicas de los Nanotubos de Carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs) son una forma estructural del carbono. Consiste de átomos de carbono enlazados a manera de red hexagonal, igual a una lámina de grafeno (lámina sencilla de átomos de carbono arreglados hexagonalmente en dos dimensiones y de espesor monoatómico). Dicha lámina de grafeno se enrolla sobre sí misma y forma una estructura cilíndrica de dimensiones nanométricas. [Figura 1.11](#)

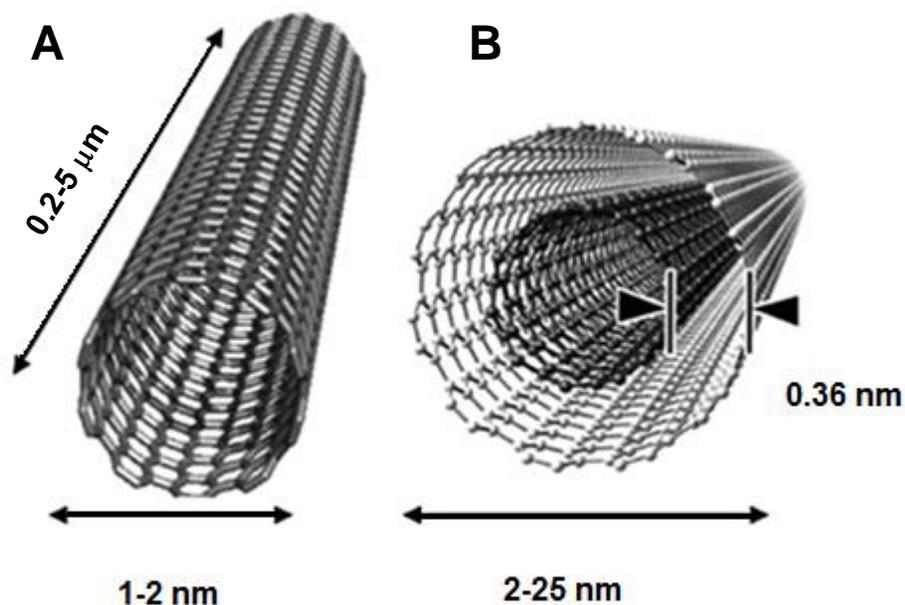


Figure 1.11: La imagen A, es la representación de un nanotubo de carbono de una sola pared. La pared es representada comúnmente por una red hexagonal similar a una lámina de grafeno, enrollada sobre sí misma. En B, es representado un nanotubo de carbono de pared múltiple con distancia entre tubos de 0.36 nm .⁴⁴

Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) fueron descubiertos en 1991 por Sunio Iijima,⁴⁵ quien reportó estructuras tubulares concéntricas, donde los tubos más externos presentaron diámetro de hasta 30 nm y los más internos fueron de 2.2 nm, la longitud de estas estructuras fue de hasta 1 μm . Ver Fig. 1.11. Iijima reportó además que una distancia de 0.36 nm separa a cada tubo concéntrico. Un poco más tarde en 1993, fueron descubiertos los nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs), en esta ocasión, simultáneamente por Iijima⁴⁶ y Bethune *et al.*⁴⁷ Ellos reportaron SWNTs como una sola capa de grafeno enrollada sobre sí misma con diámetros que van desde 0.4 a 3 nm y longitud en el orden de las micras. Recientemente, fue preparado también, un tipo de nanotubos de carbono formados solamente con dos láminas de grafeno (DWNTs),⁴⁸ La representación de estas estructuras de carbono se muestra en la Fig. 1.11B. Los nanotubos de carbono (CNTs) son estructuras con longitud muy grande en comparación con su diámetro por lo que son consideradas estructuras unidimensionales.^{49,50,51}

De acuerdo a la geometría de los átomos de carbono alrededor de la lámina enrollada, existen los nanotubos *armchair*, los nanotubos *zigzag* y los nanotubos *quirales*; cada uno se encuentra esquematizado en la Fig. 1.12. Dichas características estructurales los hacen materiales con propiedades eléctricas interesantes; SWNTs *armchair* y *zigzag* con m y n múltiplos de 3 son metálicos con una brecha energética o banda gap de 0.0 eV. SWNTs *zigzag* y de otra quiralidad pueden ser semiconductores con brecha energética de 0.5 a 1 eV.^{52,6,53} Aunque no hay diferencia de enlace C-C en la estructura, el comportamiento metálico o semiconductor depende de la secuencia de los átomos alrededor de la circunferencia del tubo.⁵⁴

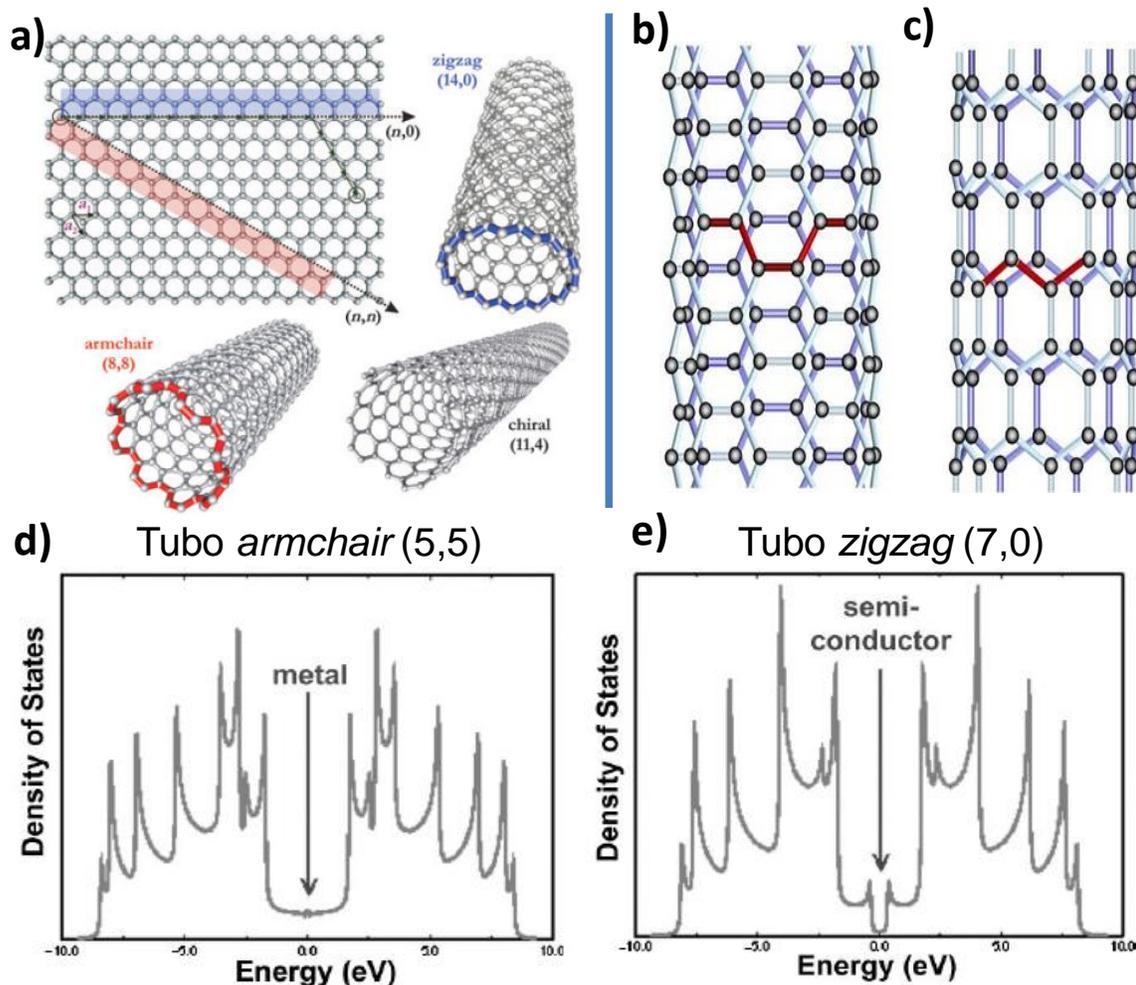


Figura 1.12: La Imagen a, representa la dirección de enrollamiento de una lámina de grafeno. La imagen b y c representan un SWNTs con configuración *armchair* y *zigzag* respectivamente. En d, densidad de estados (DOS) de un nanotubo *armchair* (5,5) con banda gap de 0.0 eV. En e, densidad de estados de un nanotubo semiconductor de configuración *zigzag* (7,0). Figuras tomadas de la referencia 54, 62 y 65.

La predicción de las propiedades eléctricas de los MWNTs es más complicada debido a que cada tubo concéntrico presenta diferente quiralidad y por tanto, su propia característica eléctrica. Las propiedades eléctricas de los CNTs son enlistadas en la [tabla 1.2](#) y son comparadas con las propiedades de otros materiales de carbono.

Por otro lado, una de las principales características de los nanotubos de carbono es que se agrupan formando manojos o paquetes debido a interacciones de tipo van der Waals que existen entre tubos, por esta razón, los nanotubos de carbono son prácticamente insolubles en agua y solventes orgánicos. Ver [Fig. 1.13](#)

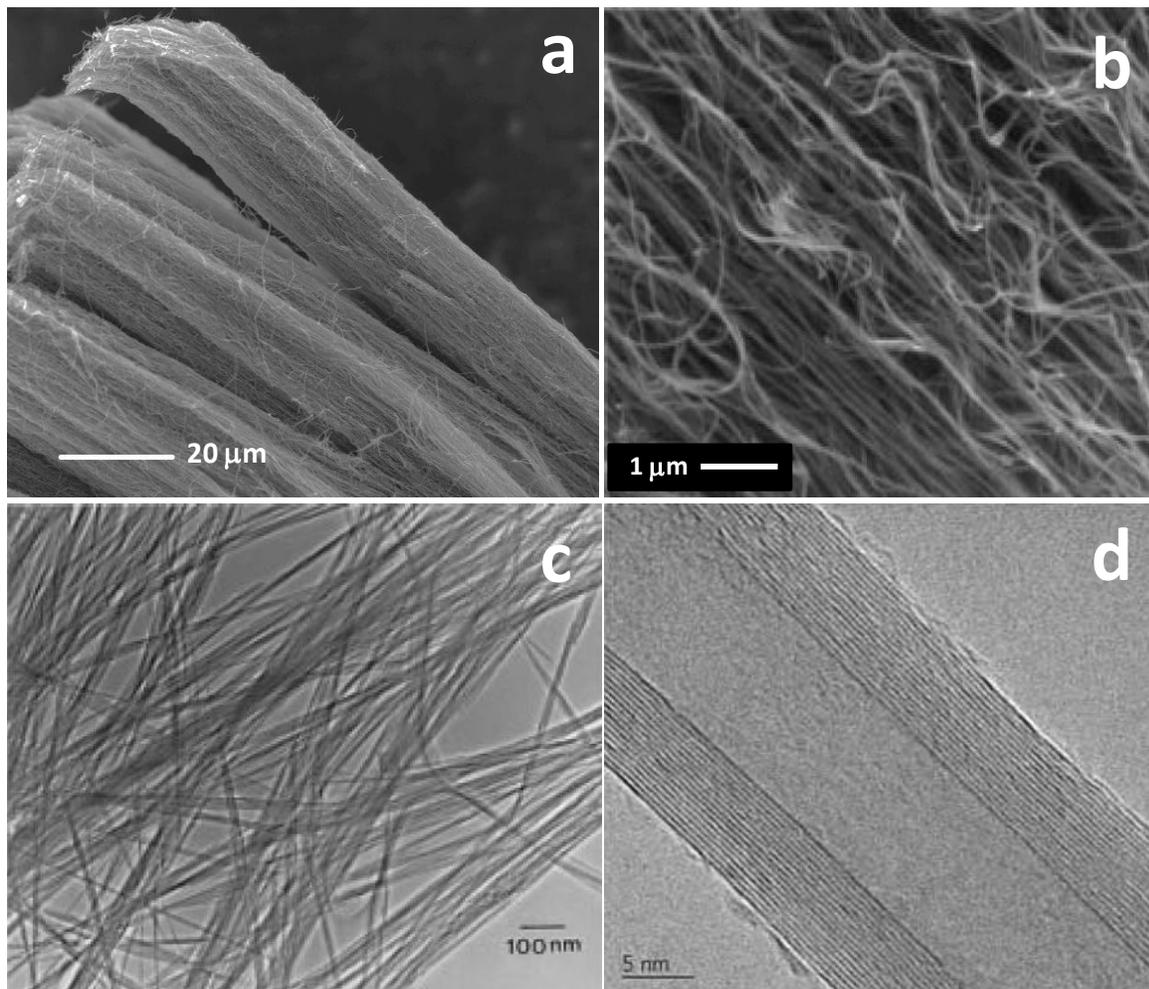


Figura 1.13: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de *a*: un manajo de nanotubos de carbono; *b*: nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs). Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de *c*: nanotubos de carbono purificados en medio ácido y *d*: un nanotubo de pared múltiple, en los bordes se puede apreciar las láminas gráficas de los nanotubos concéntricos.

Además, los CNTs son ligeros ya que su densidad es alrededor de 1.4 g/cm^3 .

La conductividad térmica se presenta alrededor de $2000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Ver [tabla 1.2](#)

Tabla 1.2: Propiedades eléctricas y térmicas de los nanotubos de carbono (CNTs). Las propiedades de conducción y principalmente las eléctricas, son consecuencia de las características estructurales de los CNTs.

Propiedad		Grafito	Diamante	Fulereo	SWNTs	MWNTs
Conductividad Eléctrica	(S/cm)	4000^{P} , 3.3^{C}	10^{-2} – 10^{-15}	10^{-5}	10^2 – 10^6	10^3 – 10^5
Conductividad Térmica	(W/(m·K))	298^{P} , 2.2^{C}	900–2320	0.4	6000	2000
Estabilidad Térmica en aire	(°C)	450–650	<600	~600	>600	>600
Densidad	(g/cm ³)	1.9–2.3	3.5	1.7	0.8	1.8

P: En dirección del plano

C: En dirección del eje

Respecto a las propiedades mecánicas de los CNTs, se han reportado valores del módulo de Young que fueron recopilados de experimentos con microscopía de fuerza atómica (AFM) y que oscilan entre 0.4 y 4.15 TPa para MWNTs obtenidos por descarga de arco. Sin embargo, un estudio muy completo de M. F. Yu *et al.*⁵⁵, reveló mediante una curva de esfuerzo-deformación obtenida por mediciones en AFM, un valor de módulo de Young entre 270 y 950 GPa, para la lámina gráfica más externa de un nanotubo MWNTs individual, una deformación a la fractura de 3 a 12 % y una resistencia a la fractura de 11 a 63 GPa, (ver [Fig. 1.14](#)). Valores de módulo de Young para MWNTs obtenidos por CVD se han obtenido con grandes variaciones. Por ejemplo, Salvetat *et al.*⁵⁶, obtuvieron con AFM un módulo de Young entre 12 y 50 GPa. A su vez, Xie *et al.*,⁵⁷ obtuvieron de una curva de esfuerzo-deformación valores de 0.45 TPa. Estas variaciones en el módulo de Young son atribuidas a la calidad de los CNTs por lo que, esta propiedad mecánica está asociada al método de síntesis. Algunas propiedades mecánicas de CNTs y otros materiales son enlistadas en la [tabla 1.3](#).

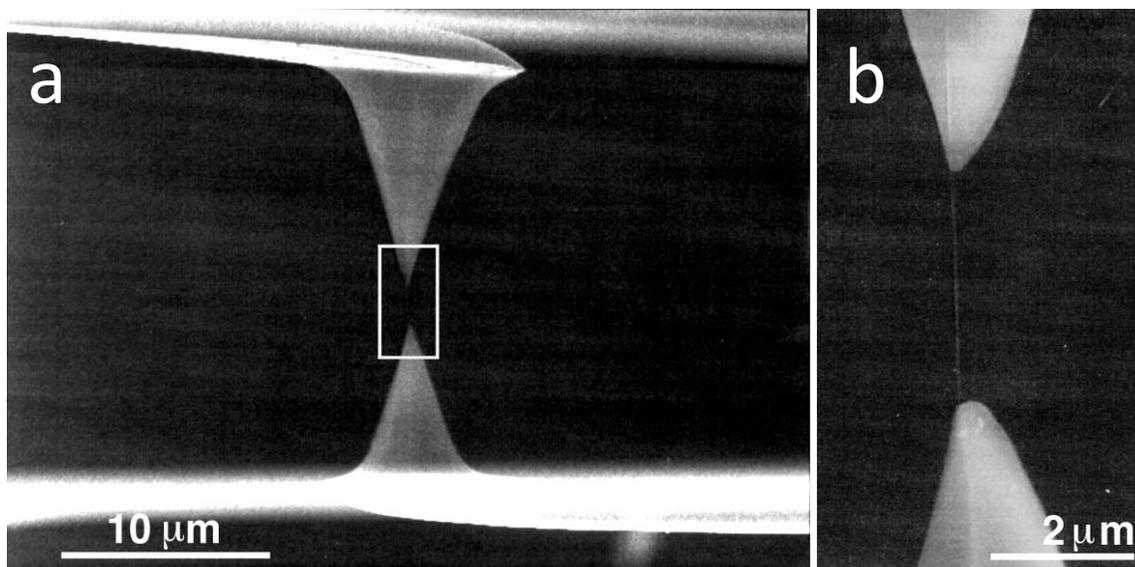


Figura 1.14: Imágenes que ilustran a dos puntas de microscopía de fuerza atómica (AFM) que sostienen los extremos de un MWNTs individual obtenidos por descarga de arco. El MWNTs es apreciable en la imagen *b* que es el incremento de la zona del recuadro de la imagen *a*. Las puntas de AFM ejercen sobre el MWNT una carga de tensión. La prueba de tensión arrojó valores de módulo de Young entre 270 y 950 GPa para la lámina gráfica más externa.⁵⁵

Tabla 1.3: Propiedades mecánicas de nanotubos de carbono (CNTs) y otros materiales.^{7,58}

Materiales	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la Tensión (GPa)
SWNTs	1000-1054	13-53
MWNTs	1200-1280	150
Grafeno	1600	130
Acero	208	0.65-1.0
Resina epóxica	2.6-3.5	0.005
Madera	16	0.008
Fibra de carbono de alta resistencia	230-300	3.5-5.5
Fibra de vidrio de alta resistencia	86	3.2
Polipropileno	1.5-1.9	0.030-0.050
Polietileno de alta densidad	1.2-1.5	0.020-0.040
Poliestireno	3.0-3.5	0.046-0.060

Para la preparación tanto de SWNTs como de MWNTs se han utilizado la técnica de Descarga de Arco (*Arc-Discharge*) en la cual se produce un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito de los cuales, el tamaño es sumamente importante para la producción de CNTs. También son obtenidos por la técnica Ablación por Láser (*Laser Ablation*) en la que un objetivo de grafito es desbastado por un laser de alta energía. MWNTs preparados con alta orientación y pureza son producidos por el método de Deposición Química de Vapor, (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) Fig. 1.15. El método tiene la característica de que MWNTs son obtenidos de longitud bien definida y además, el método produce cantidades relativamente altas.⁵⁹ Sin embargo, el método CVD no tiene las mismas ventajas para la preparación de SWNTs; esto ocasiona que los costos de la síntesis se vean incrementados, aumentando a su vez los costos del desarrollo de sus aplicaciones.⁶⁰ Un resumen de los procesos de síntesis de CNTs pueden ser encontrados en el [Apéndice A](#).

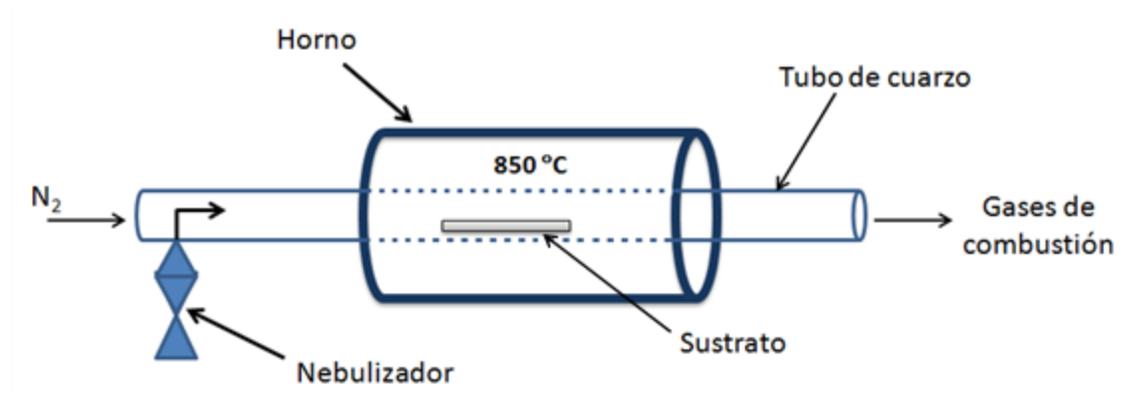


Figura 1.15: Esquema del sistema para producir nanotubos de carbono por deposición química de vapor (CVD) de una fuente orgánica.

1. 3 Defectos en la red hexagonal de los nanotubos de carbono

Mientras los enlaces C-C de hibridación sp^3 tienen una configuración tetraédrica con un ángulo de enlace de 109.4° , el enlace C-C de hibridación sp^2 , tienen una configuración trigonal-plana con un ángulo de enlace de 120° . Una red hexagonal de átomos de carbono, guarda el ángulo de enlace de 120° y configuración trigonal-plana. Por su parte, los CNTs que son láminas de grafeno enrolladas, son al mismo tiempo estructuras que presentan una tensionada configuración por efecto de curvatura.^{17,61} Dicha estructura además es afectada por la presencia de defectos topológicos, defectos por modificación de la hibridación sp^2 y por la sustitución de átomos de carbono.⁶² [Fig. 1.16](#)

La inserción de anillos de cinco miembros, en la red gráfrica ocasiona esfuerzos de tensión en donde tales defectos se encuentran localizados, estos defectos son considerados sitios donde la reactividad es alta debido a la alta energía de tensión.⁶³ Mientras la presencia de pentágonos introduce una curvatura positiva en la estructura de los nanotubos, la inserción de anillos de siete miembros o heptágonos ocasiona una curvatura negativa, modificando topológicamente la estructura.⁶⁴ La combinación de un pentágono y un heptágono en el lado opuesto ocasionan torsiones en los tubos de 60° . La introducción de pares de pentágono-heptágono adyacentes (defectos Stone-Wale) produce el aumento de la curvatura de los nanotubos. En la región en donde se encuentran localizados estos pares de pentágono-heptágono se genera cierta reactividad y por tanto en la superficie de los nanotubos debido un aumento de la curvatura.⁶⁵

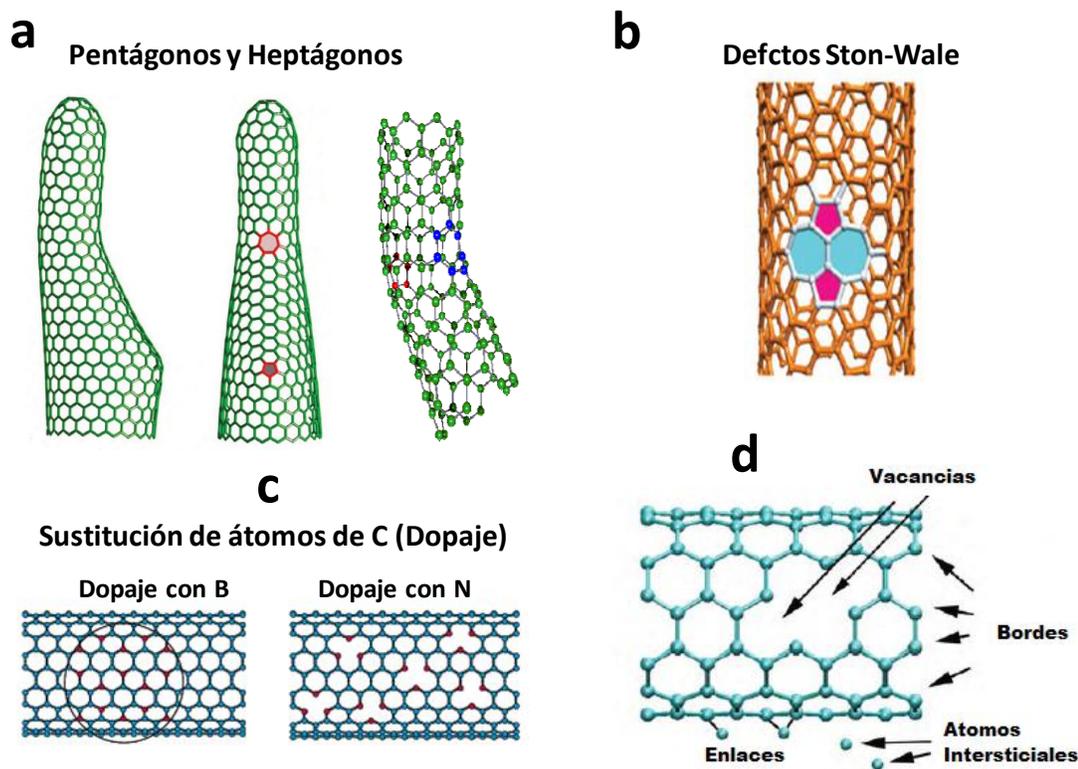


Figura 1.16: Representación de defectos en la estructura de nanotubos de carbono (CNTs). En *a*, introducción de pentágonos y heptágonos en la pared gráfica. En *b*, pares de anillos pentágono-heptágono (defectos Stone-Wale). En *c*, sustitución de átomos de carbono por átomos de boro y nitrógeno (dopaje) y en *d*, vacancias, bordes, átomos intersticiales y enlaces sueltos que promueven el cambio de hibridación sp^2 . Imagen modificada de la referencia 75 y 66

Los nanotubos de carbono además pueden presentar defectos que interrumpen la conjugación electrónica sp^2 tales como enlaces sueltos, átomos intersticiales, bordes y vacancias. Dichos defectos son sitios donde átomos de carbono altamente reactivos, promueven la formación de enlaces C-C de hibridación sp^3 .^{67,68,69,70} Enlaces C-C sp^3 sobre la superficie de los nanotubos pueden ser formados con grupos alquílicos; cetonas, ácidos carboxílicos, alcoholes, etc. Estos grupos o defectos pueden ser insertados tanto en la pared como en las puntas abiertas de los nanotubos; la presencia de estos grupos aumenta el estrés en los sitios donde se encuentran insertados, aumentando al mismo tiempo el estrés en toda la estructura.⁷¹

El dopaje o sustitución de átomos de carbono de la red gráfica por otros átomos diferentes como boro o nitrógeno, modifica la superficie inerte de los nanotubos de carbono otorgando cierta reactividad. El aumento de la reactividad es debido a que el átomo de nitrógeno tiene un electrón más que el átomo de carbono y a su vez, el átomo de boro tiene un electrón menos.^{72,73,74,75}

Debido a la presencia de defectos estructurales la pared de los nanotubos puede presentar cierta reactividad por tanto, desde el punto de vista de modificación química los defectos en CNTs son importantes ya que, son sitios en la superficie que pueden servir como anclas para conectar diferentes tipos de moléculas a lo largo de la estructura cilíndrica.

1. 4 Funcionalización de Nanotubos de Carbono

No es fácil el procesamiento o manipulación de los CNTs debido a que prácticamente son inertes. Teóricamente, la red de enlaces C-C sp^2 proporciona gran estabilidad química a los nanotubos, sin embargo, es posible modificar químicamente la superficie con la finalidad de hacerlos dispersables y facilitar su estudio. La importancia de funcionalizar o modificar químicamente a los CNTs, es que la mayoría de sus propiedades pueden ser transferidas a otros materiales. Diversos grupos de investigación han aprovechado la modificación química de CNTs con la finalidad de lograr su fácil manipulación y estudiar sus aplicaciones sin preocuparse de los mecanismos de funcionalización química. Por ejemplo, N. W. Shi-Kam *et al.*⁷⁶, modificaron SWNTs de manera no-covalente con una molécula muy compleja compuesta de un fosfolípido, etilen glicol y ácido fólico. Con esta funcionalización los autores pudieron introducir SWNTs selectivamente al núcleo de células cancerígenas; una vez en el interior del núcleo, los SWNTs fueron irradiados con un láser de energía en el infrarrojo cercano y un exceso de calor destruyó a las células cancerígenas, sin alterar células normales. R. M. Mendes *et al.*,⁷⁷ prepararon un hidrogel reforzado a base de SWNTs y Hialuronato de sodio (HY)

que es un acelerador en la restauración de hueso. Mencionan que es limitado el empleo del HY debido a su pobre estabilidad en medio acuoso. Los autores tomaron ratas de laboratorio y las sometieron a extracción molar; después, llenaron los fosos (huecos dentales) con HY, hidrogel reforzado HY-SWNTs y con SWNTs. Encontraron que los fosos llenados con HY y el hidrogel reforzado HY-SWNTs presentaron formación de vasos sanguíneos y nucleación de células de hueso. El foso que fue tratado sólo con SWNTs no presentó cambios. No encontraron diferencias entre los tejidos formados empleando HY y biomaterial HY-SWNTs sugiriendo que los SWNTs no mostraron efecto sobre la bioactividad del HY. Además, Los autores encontraron que los SWNTs no solo mejoraron la estabilidad en agua del HY, sino que además preservaron la bioactividad.

Por otro lado, hay grupos de investigación que presentan estudios que ayudan a entender la mejor manera de funcionalizar CNTs; por ejemplo J. Cabana, *et al.*,⁷⁸ estudian la estabilidad del enlace entre moléculas orgánicas y CNTs; determinan los compuestos más estables mediante la defuncionalización térmica de SWNTs.

Otros grupos de investigación como el de M. M. Shokrieh and R. Rafiee⁷⁹ se han dado a la tarea de analizar las tendencias de las investigaciones relacionadas con la determinación de las propiedades mecánicas de composites polímero/CNTs. Las revisiones que analizaron, los llevó a concluir que la dispersión de nanotubos sigue siendo un problema no resuelto. Por tanto, los autores justifican los esfuerzos por estudiar la funcionalización o modificación química de CNTs

La oportunidad de modificar químicamente a los CNTs se debe a dos factores principales: (1) esfuerzos que genera el efecto de curvatura en las láminas de grafeno enrolladas y (2) la presencia de defectos como pentágonos, heptágonos, bordes, grupos carboxílicos, etc. Gracias a estos dos factores, los CNTs pueden ser funcionalizados de manera *covalente* y *no-covalente*. La funcionalización *covalente* exige que ciertas especies químicas sean suficientemente reactivas como para aprovechar los defectos en la pared y adherirse a los CNTs; por otro lado en la funcionalización *no-covalente*, las especies químicas interactúan con la superficie

de los CNTs mediante interacciones de *van der Waals*. En la [Fig. 1.17](#) se esquematizan las posibilidades de funcionalización de CNTs. La figura explica que moléculas orgánicas que contienen anillos aromáticos, pueden ser atadas a la superficie de los nanotubos por la formación de una interacción no-covalente i.e., los anillos aromáticos de la molécula interactúan mediante interacciones π - π con los anillos aromáticos de la red gráfica de los nanotubos. También, interacciones no-covalentes como interacciones n- π , fuerzas de van der Waals e interacciones de transferencia de carga, pueden ser formadas entre moléculas de polímero y la pared de los nanotubos. La figura muestra además que un enlace covalente entre moléculas orgánicas y la pared de los nanotubos puede ser formado. Desde pequeñas moléculas alquílicas (como los grupos CH_3 y $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) hasta grandes moléculas poliméricas pueden ser covalentemente atadas a la pared de los nanotubos.

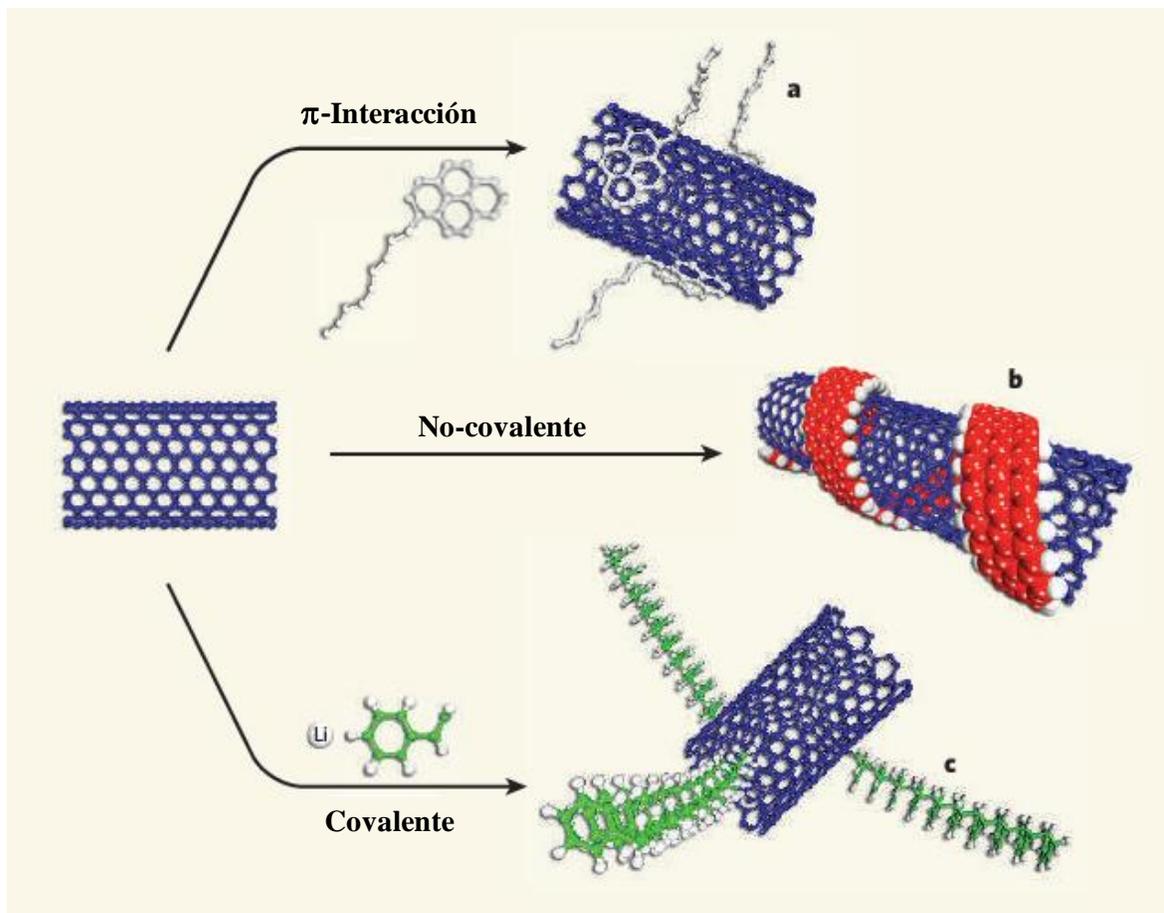


Figura 1.17: Esquema que muestra las posibilidades de funcionalización de nanotubos de carbono. La funcionalización no-covalente mediante interacciones π - π se representan en *a*. La funcionalización no-covalente mediante interacciones como de fuerzas de van der Waals, interacciones de transferencia de carga e interacciones n- π , son representadas en *b*. En *c*, es esquematizada la funcionalización covalente de los CNTs con una molécula orgánica de polímero. Imagen reproducida de la referencia 80

1.4.1 Funcionalización Covalente

Una de las alternativas de funcionalización covalente de CNTs más demandada y más explorada es la oxidación, mediante la cual se introducen grupos oxigenados en la estructura conjugada (ver Fig. 1.18). Esta modificación covalente se ha usado para mejorar la solubilidad de los CNTs por la introducción de grupos funcionales como alcohol, cetona, tiol, quinona, ester y ácido carboxílico. Tratamientos de oxidación de grafito fueron adaptados para la oxidación de CNTs^{81,82} y entre los más usados está el tratamiento en fase líquida con ácidos fuertes como el ácido nítrico (HNO_3) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4) o la mezcla de ambos y tratamiento en fase gaseosa con ozono y luz ultravioleta⁸³ (UV-ozonólisis) o con plasma oxidante⁸⁴. Se sabe que estos tratamientos oxidantes abren las puntas de los nanotubos e incluso es posible cortarlos y por ende, disminuir su longitud. La fijación de grupos CO, OH y COOH sobre la superficie de los nanotubos es una modificación química que ayuda a dispersar una parte de los CNTs. Además, los grupos funcionales creados por oxidación, pueden ser aprovechados como sitios activos para anclar diferentes moléculas orgánicas como cadenas alquílicas, alquil-aminas, proteínas, etc.

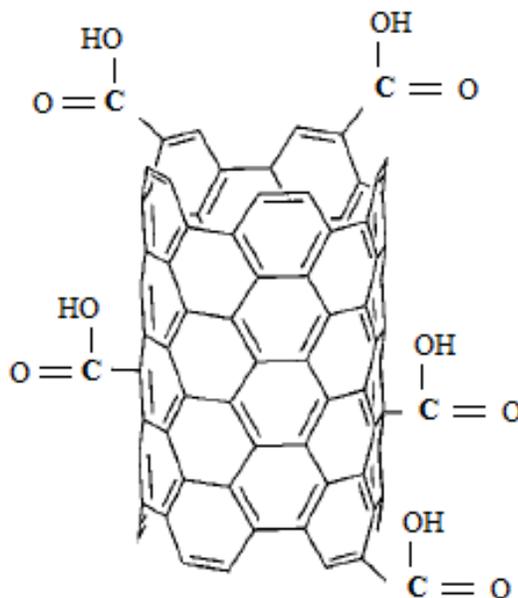


Figura 1.18: Nanotubo de carbono con grupos carboxílicos pendiendo de la pared gráfica. La figura esquematiza el producto obtenido del tratamiento de oxidación con H_2SO_4 .⁸¹⁻⁸⁴

La funcionalización covalente de CNTs tiene efectos sobre las propiedades de los mismos debido a que se interrumpe la conjugación electrónica sp^2 de la red.⁸⁵ Como ejemplo mencionamos el trabajo de C. H. Lau *et al.*,⁸⁶ donde se discute los daños estructurales que la oxidación genera en MWNTs; los autores estudiaron los efectos de tres diferentes técnicas de funcionalización: oxidación por tratamiento con ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en fase líquida, por tratamiento térmico y por UV-ozonólisis. Mencionan que desde el punto de vista de conductividad de los nanotubos, la introducción de grupos funcionales propios de la oxidación sobre la superficie, favorece la conductividad sin embargo, la estructura original se altera cuando es mayor el nivel de funcionalización. En la Fig. 1.19 se muestran imágenes de TEM con que los autores explican los cambios en la apariencia física de MWNTs tratados por los diferentes métodos de oxidación. Ellos explican que los cambios pudieron ser debido a la re-hibridación de átomos de carbono sp^2 en un arreglo plano (2D), a átomos de hibridación sp^3 en un arreglo 3D. Mencionan que también cambios en la longitud de enlace por funcionalización con grupos atados a los MWNTs, fue lo que ocasionó los cambios de estructura y apariencia de los nanotubos. El aumento de conductividad lo atribuyen al aumento de la concentración de grupos oxidados o defectos; mencionan además que con respecto a los MWNTs sin tratamiento, la conductividad aumenta 12 veces cuando los MWNTs son tratados con ácido, 80 veces cuando son tratados térmicamente y hasta 330 veces cuando son tratados por UV-ozonólisis (Fig. 1.19e). Ellos Explican que el aumento de conductividad por tratamiento con UV-ozonólisis, se debió probablemente por la formación de nuevos enlaces de hibridación sp^3 entre las paredes de los MWNTs, facilitando el transporte de carga.

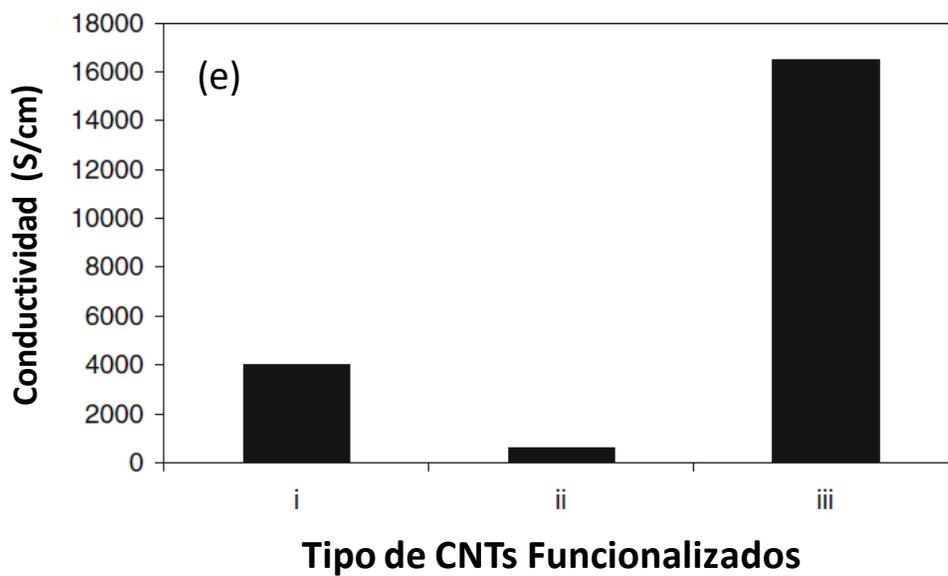
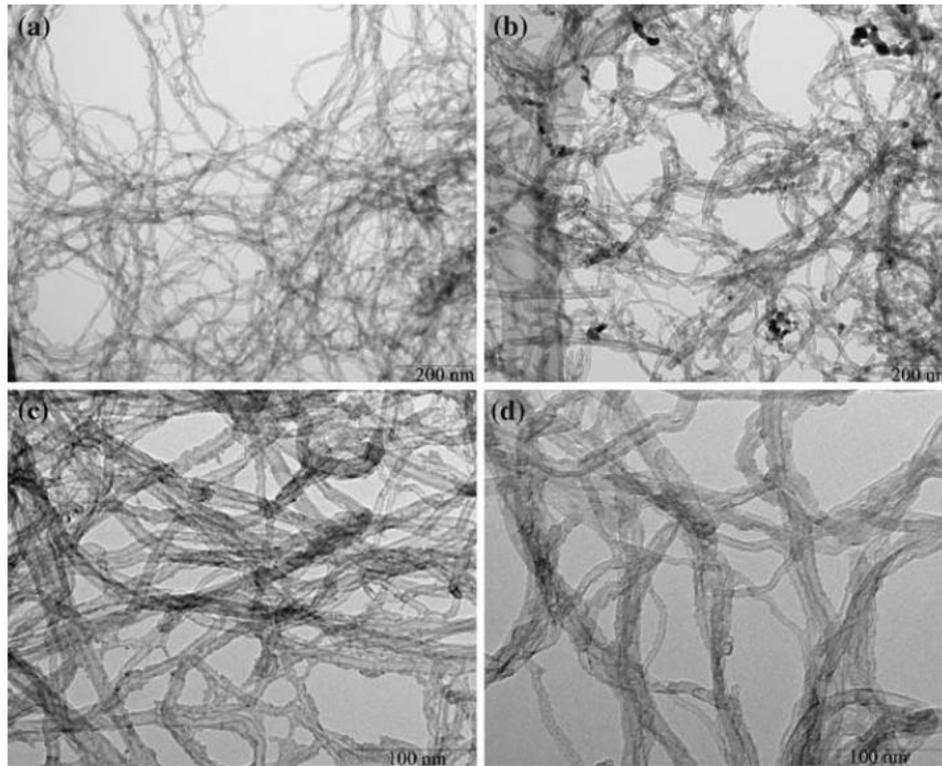


Figura 1.19: Imágenes SEM de MWNTs; en *a*, nanotubos elementales, *b*, tratados térmicamente, en *c*, tratados con ácido y en *d*, tratados con UV-ozonólisis. La gráfica *e*, muestra la máxima conductividad de *i*, MWNTs tratados térmicamente, *ii*, tratados con ácido y en *iii*, tratados con UV-ozonólisis. Figura extraída de la referencia 86.

Dentro de la gran gama de métodos de funcionalización se encuentra algunos que han sido pensados para alterar en lo mínimo y preservar la estructura de los CNT, mejorar la afinidad química y lograr una sencilla manipulación. La modificación covalente de CNTs, utilizando especies radicales es un ejemplo de ello, además es una opción frecuentemente usada para obtener nanotubos de carbono solubles en diferentes medios y que posteriormente pueden ser utilizados en reacciones para injertar cadenas de polímero o macromoléculas biológicas. Ver Fig. 1.20. Por la gran facilidad de los CNTs de aceptar radicales libres se ha logrado preparar materiales compuestos a base de CNTs y polímeros (polímero-CNTs).⁸⁷ En el área de la preparación de compositos poliméricos es muy utilizada la funcionalización radicálica porque garantiza la formación de un enlace covalente C-C entre CNTs y cadena de polímero. Principalmente, este tipo de enlace es crucial para lograr la buena adhesión interfacial y asegurar la transferencia de las propiedades de los CNTs a una matriz de polímero.

Para mayor información acerca de las diferentes estrategias de funcionalización de CNTs se recomienda la lectura del [Apéndice C](#).

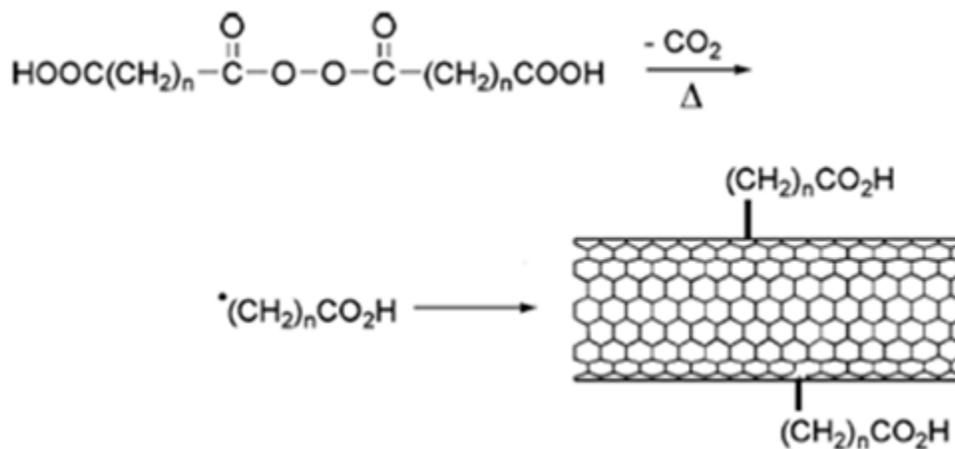


Figura 1.20: El grupo anhídrido se descompone en radicales libres por efecto de la temperatura, los radicales resultantes son atados a la superficie del nanotubo dejando a grupos carboxílicos disponibles para interacciones posteriores. Figura de referencia 88.

1.4.2 Funcionalización de CNTs con polímero

Los procesos “injerto hacia” e “injerto desde” (conocidos como “*grafting to*” y “*grafting from*”) son estrategias de funcionalización que proveen de un verdadero enlace covalente entre cadenas de polímero y CNTs. (Ver Fig. 1.21) Con el proceso “injerto hacia”, se logra la unión covalente mediante el ataque de un polímero activado y previamente preparado, hacia la superficie de CNTs; normalmente el ataque se lleva a cabo por adición radicalica pero, también por un proceso aniónico es posible injertar cadenas de polímero sobre la superficie de nanotubos.⁸⁹ Es el caso de R. Blake *et al.*,⁹⁰ que pudieron injertar cadenas de cloruro de poli propileno por adición aniónica, anclando previamente butil litio sobre la pared de MWNTs.

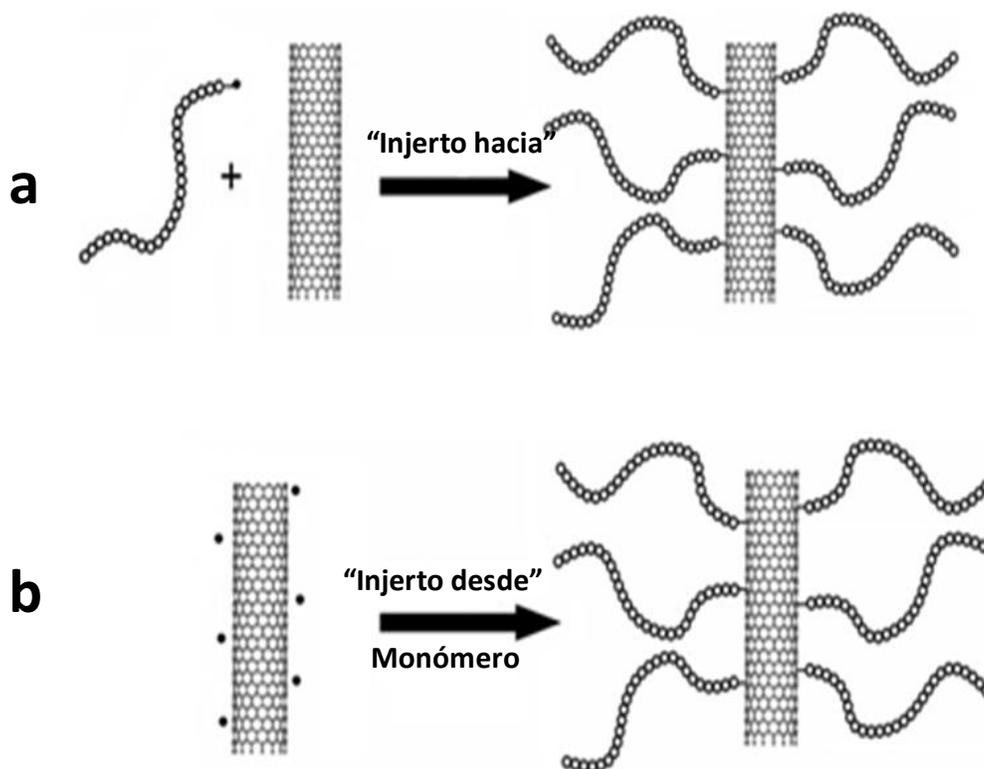


Figura 1.21: La funcionalización por “injerto hacia” e “injerto desde” (conocidos como “*grafting to*” y “*grafting from*”) son estrategias que forman un enlace covalente entre cadenas de polímero y CNTs. En a) el polímero activado ataca a la pared de los CNTs para formar un enlace covalente y en b) los CNTs son previamente funcionalizados con un iniciador de polimerización a partir del cual, las cadenas de polímero crecen.

En el proceso “injerto hacia” la difícil movilidad del polímero para aproximarse a la superficie de los nanotubos (impedimentos estéricos) es considerada la principal problemática al usar este proceso. Por otro lado, en el proceso “injerto desde” los CNTs requieren previa funcionalización covalente con un iniciador de polimerización, a partir del cual un monómero es polimerizado. La gran ventaja de esta estrategia es que el polímero crece de manera tan eficiente que se logra obtener cadenas de altos pesos moleculares pero, no es fácil controlar la etapa de iniciación y propagación al mismo tiempo, por tanto, los pesos moleculares son también obtenidos con amplias dispersiones.⁹¹ Generalmente la estrategia es exitosa ya que una vez enlazado el primer radical, los nanotubos se convierten en esponjas absolvedoras de radicales libres debido a su gran capacidad de aceptar dichas especies.^{92,93,94}

Estas estrategias han sido probadas con el objetivo de lograr un cierto control de polimerización y para concretar la aplicación de materiales de CNTs. H. Kong, *et al.*,⁹⁵ por ejemplo, prepararon compositos de MWNTs y poli metil metacrilato (PMMA) con diferentes contenido de polímero; el procedimiento requirió MWNTs-Br como precursor de polimerización; la cantidad producida de polímero fue controlada por la relación en peso de monómero y MWNTs-Br usada en la reacción. D. Priftis *et al.*,⁹⁶ funcionalizaron SWNTs y MWNTs con un catalizador de Titanio y lograron el crecimiento de poli (L-lactido) produciendo nanocompositos hasta con 94 wt% de polímero; todos los nanocompositos que los autores prepararon, pudieron ser disueltos en solventes orgánicos. B. Zhao *et al.*,⁹⁷ prepararon materiales basados en poli etilen glicol (PEG) injertado sobre SWNTs previamente modificados con grupos clorados; los materiales resultaron ser elementos activos en sensores electrónicos y moduladores del crecimiento de células nerviosa.⁹⁸

1.5 Reacción de Birch en nanotubos de carbono

En esta sección hablaremos del mecanismo de funcionalización de CNTs con polímero, mediante una reacción de adición muy especial. La reacción involucra la formación de una especie reactiva de nanotubos de carbono, a la que llamamos *sales de nanotubos*. Esta especie radical-carbanión es formada debido al equilibrio entre iones Li^+ y CNTs.

El método que usamos para nuestra investigación es un proceso de polimerización el cual está basado es una modificación de la reacción de Birch; para entender el mecanismo de reacción de la polimerización mediante *sales de nanotubos*, primero revisaremos un poco los antecedentes de la reacción de Birch.

En la Fig. 1.22 está esquematizado el mecanismo de protonación de un anillo bencénico en cuatro pasos. Paso 1: transferencia de un electrón al anillo aromático y formación de la respectiva especie radical-carbanión, paso 2: protonación del anillo por adición de alcohol, paso 3: adición de un segundo electrón al anillo y formación de un carbanión y finalmente el paso 4, protonación del carbanión por adición de alcohol.⁹⁹

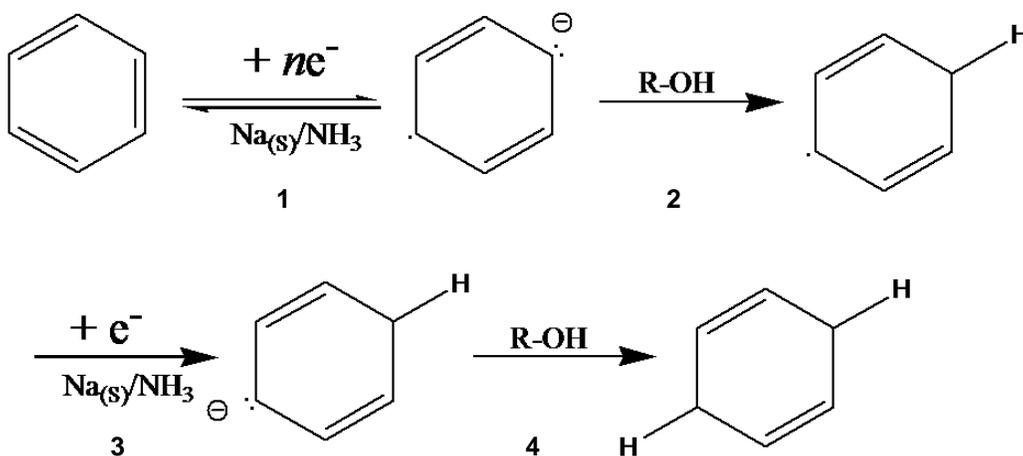
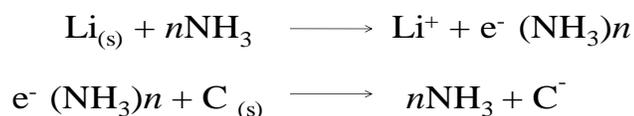


Figura 1.22: Etapas de protonación de benceno por la reacción de Birch. Electrones provenientes de la disociación de Na son absorbidos por el anillo para formar un radical-carbanión; en presencia de alcohol el anión es estabilizado por un protón; un segundo electrón es absorbido y formado un nuevo carbanión que es también estabilizado por un segundo protón.

Como se observa en la figura, una especie reactiva de tipo radical-carbanión es formada por la transferencia de electrones (originados por la disociación de Na, en amoniaco) hacia el anillo aromático. De forma análoga, en la reacción de *sales de nanotubos* se ha utilizado litio sólido $\text{Li}_{(s)}$ como donador de electrones de acuerdo al siguiente equilibrio:



Electrones solvatados con n moléculas de amoniaco, coexisten en equilibrio con el ión Li^+ . Cualquier sistema aromático puede ser la especie a la que los electrones son transferidos; en nuestro caso, cualquier material de carbono como grafeno, fulerenos o nanotubos de carbono (son una red de dobles enlaces alternados). Así, el equilibrio favorece la formación de las especies reactivas radical-carbanión y pueden estar presentes a lo largo de una red gráfica. De esta manera y como la [Fig. 1.23](#) lo muestra, las *sales de nanotubos* son nanotubos de carbono individuales de carga negativa contrarrestados por el ión Li^+ (como una sal).

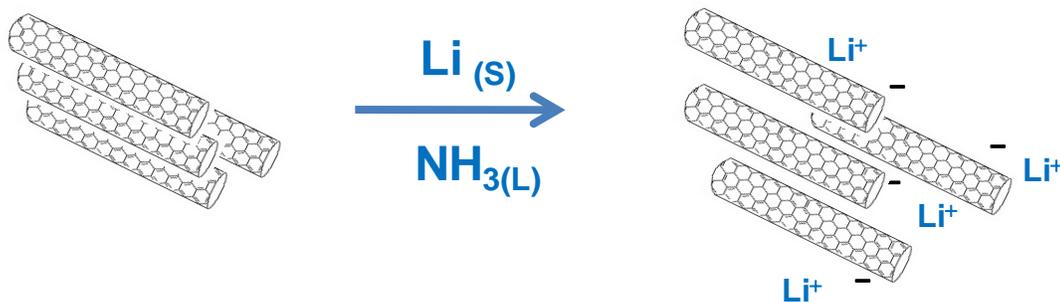


Figura 1.23: Formación de *sales de nanotubos*. La disociación en medio amoniacal de $\text{Li}_{(s)}$, permite la transferencia de electrones hacia la superficie de CNTs. El ión Li^+ se mantiene como contra-ión de la especie negativa de CNTs. Los electrones absorbidos sobre la superficie de los nanotubos de carbono forman una especie radical-carbanión.

Las formación de *sales de nanotubos* se mantienen en equilibrio si y solo si, el medio se mantiene libre de fuentes de hidrógeno ya que como en la reacción de Birch tradicional, la superficie de los CNTs puede ser hidrogenada. Recientemente, esta reacción ha sido usada para modificar químicamente a SWNTs con diferentes grupos alquílicos.^{100,101,102,103,104,105,106} En nuestro caso, hemos usado *sales de nanotubos* para iniciar una reacción de polimerización en cadena con monómeros insaturados; (molécula orgánica cuya estructura contiene dobles o triples enlaces) y para preparar nanocompositos de polímero conductores.¹⁰⁷ Ver Fig. 1.24

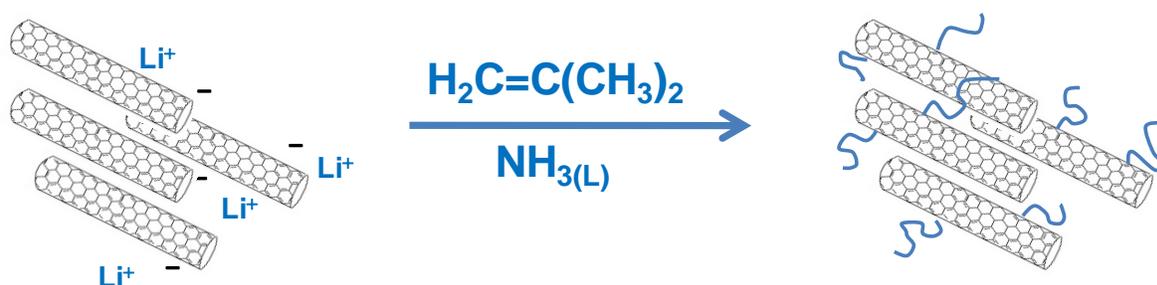


Figura 1.24: Polimerización *vía sales de nanotubos*. Las sales formadas atacan hemolíticamente el doble enlace de la molécula de monómero iniciando una polimerización en cadena.

En la reacción por *sales de nanotubos*, el mecanismo de polimerización se desarrolla de forma análoga a una polimerización en cadena por radicales libres. La etapa de *inicio de cadena* sucede por adición alquímica de monómero sobre la pared de los nanotubos dando lugar, a la etapa de *propagación de cadena*. Tres formas de *terminación de cadena* son probables: (1) por la reacción entre *sales de nanotubos* y una cadena de polímero que crece sobre nanotubos de carbono; (2) por la reacción entre dos cadenas que crecen sobre nanotubos de carbono y (3) por la reacción entre una cadena que crece sobre nanotubos de carbono y una cadena en crecimiento independiente. El mecanismo de polimerización se esquematiza en las Fig. 1.25 y 1.26.

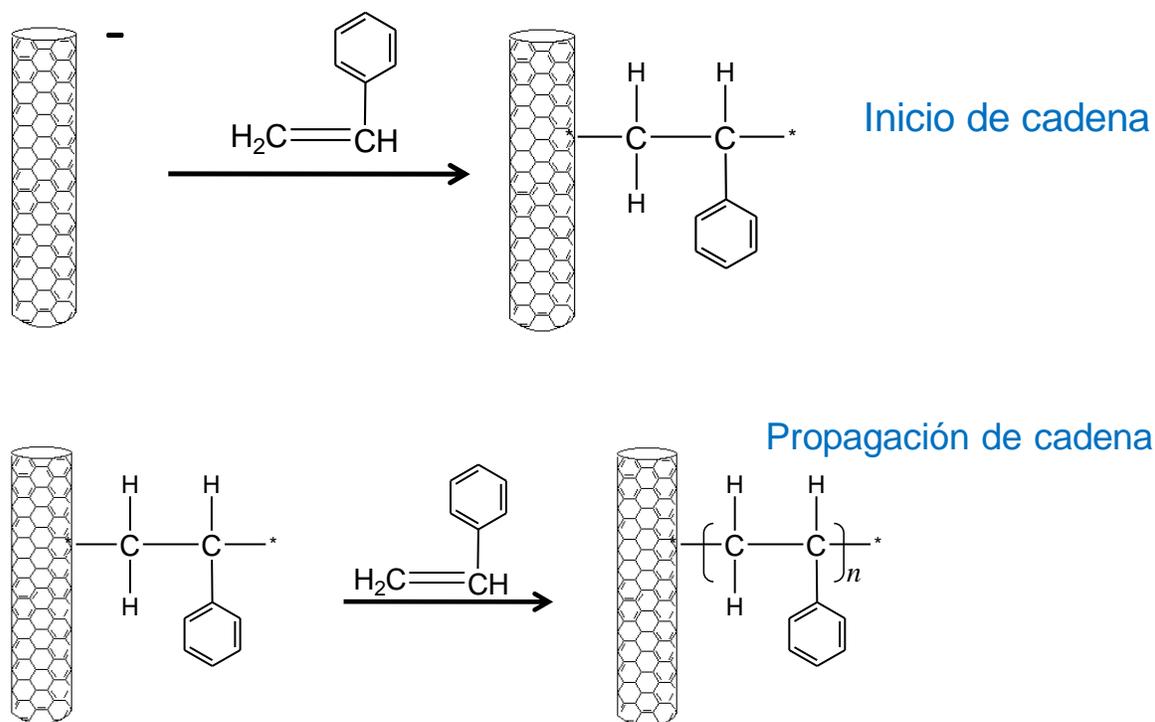


Figura 1.25: Polimerización *vía sales de nanotubos*. Las sales formadas atacan hemolíticamente el doble enlace de la molécula de monómero iniciando una polimerización en cadena. La cadena que inició sobre la pared de los nanotubos se propaga mientras en el medio de reacción exista monómero.

El inicio y propagación de cadena que se dan sobre las paredes de los nanotubos y el hecho de que en esta reacción los nanotubos de carbono son individuales, promete una buena dispersión de los nanotubos en un nanocomposito preparado usando esta reacción.

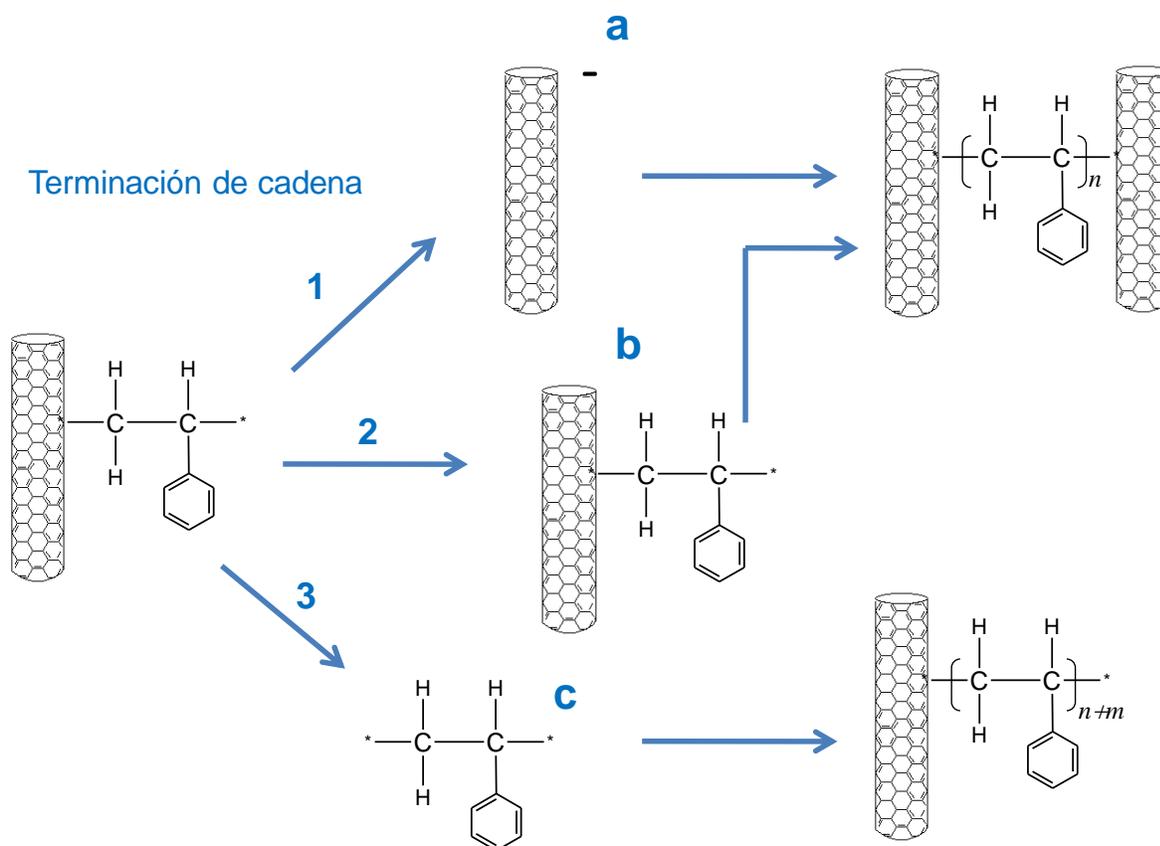


Figura 1.26: Terminación de cadena en la reacción de sales de nanotubos. Tres formas de terminación de cadena son probables, 1: por la reacción entre sales de nanotubos (a) y una cadena de polímero que crece sobre nanotubos de carbono; 2: por la reacción entre dos cadenas que crecen sobre nanotubos de carbono (b) y 3: por la reacción entre una cadena que crece sobre nanotubos de carbono y una cadena en crecimiento independiente (c).

Este método de modificación química tiene grandes fortalezas como que, es posible modificar químicamente la pared de nanotubos individuales con moléculas orgánicas relativamente pequeñas o con polímeros; los productos quedan libres de subproductos, como moléculas residuales de iniciador como sucede en los procesos “injerto desde”; favorece la dispersión de los CNTs en solventes orgánicos, también se logra la separación o exfoliación de nanotubos, es un método muy simple que no requiere etapas pesadas de purificación posteriores y además, garantiza la unión covalente de moléculas con CNTs.

1.6 Compositos con alto porcentaje de nanotubos de carbono

Una pequeña cantidad de nanotubos de carbono (CNTs) puede influir en las propiedades de los compositos debido a las propiedades que los CNTs le confieren,¹⁰⁸ por ejemplo, S. J. Mun *et al.*,¹⁰⁹ prepararon una serie de fibras híbridas de polietileno tereftalato (PET) usando nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) funcionalizados con grupos trifenilfosfina (PP_3). Encontraron que una pequeña cantidad (0.3 wt%) de nanotubos funcionalizados fue suficiente para incrementar 1-3% la resistencia a la deformación y lograr un aumento de 9°C de la temperatura de fusión (T_m) y 5°C de la temperatura de transición vítrea (T_g) de las fibras. Explican los autores que las fibras mejoraron en estabilidad térmica debido a efectos de resistencia a alta temperatura que los MWNTs otorgaron al PET.

Sin embargo, obtener compositos con alto porcentaje de CNTs se vuelve atractivo debido a que, se espera que las propiedades de compositos de poliméricos aumenten (de acuerdo a su aplicación) con el incremento del porcentaje de nanotubos. Además, se espera que las propiedades de este tipo de compositos dependan principalmente de las propiedades de los CNTs.

Preparar compositos con alto porcentaje de nanotubos tiene otra importante ventaja y es que se considera una forma de preparar compositos funcionales i. e., compositos en los que las propiedades de conducción de los CNTs son aprovechadas. Por tanto, para este tipo de compositos se demanda la mejor dispersión de nanotubos con la finalidad de lograr el verdadero aprovechamiento de sus propiedades¹¹⁰.

En la práctica, no es fácil incorporar grandes porcentajes de CNTs a una matriz polimérica. La gran dificultad es que el exceso de CNTs aumenta la viscosidad del polímero durante el proceso de mezclado, ocasionando además que parte de los nanotubos no queden recubiertos de polímero debido a la gran área superficial de los nanotubos; la consecuencia final es, que se obtienen compositos con dispersión de nanotubos poco homogénea. Además, para las cadenas de polímeros es difícil

intercalarse entre los nanotubos cuando estos se encuentran en grandes proporciones.

Por ejemplo, S. Pujari *et al.*,¹¹¹ prepararon composites de polipropileno (PP) con apenas 3.5 wt% de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) preparados por mezclado en estado fundido aplicando 30 y 90 min de tiempo de residencia en el mezclado. El composite preparado usando mayor tiempo de mezclado mostró mejor dispersión como se muestra en la Fig. 1.27, sin embargo, el largo tiempo de residencia del mezclado ocasionó la degradación del PP.

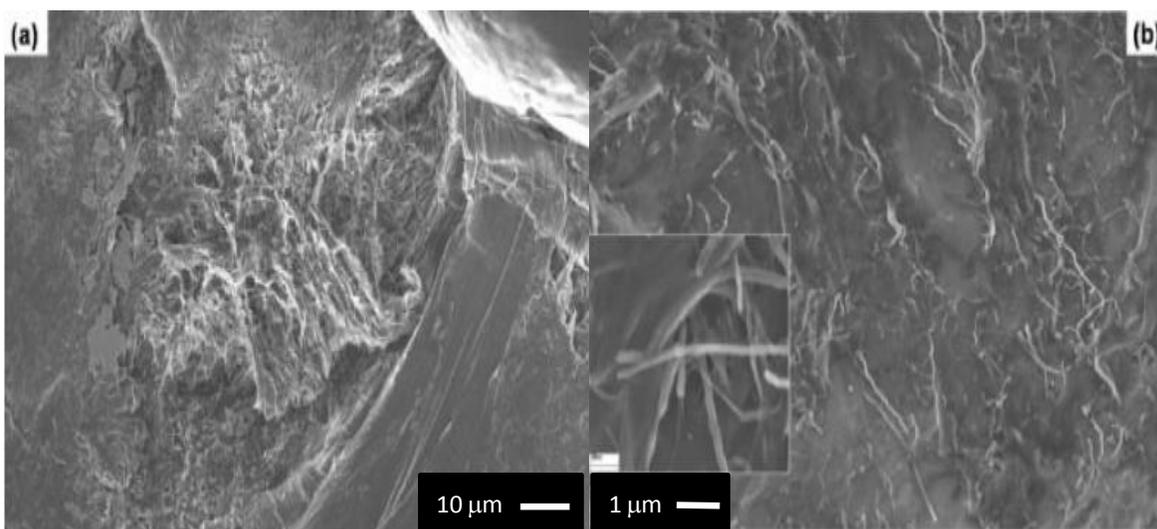


Figura 1.27: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de composites de polipropileno (PP) con 3.5 wt% de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) preparados por mezclado en fundido por (a) 30 min de mezclado y (b) 90 min de mezclado. En (a) se aprecia un aglomerado de MWNTs en la matriz de PP y en (b) se aprecia a los MWNTs dispersados en la matriz.

En la literatura se encuentran algunos trabajos en los cuales se reportó que porcentajes que van de 10 hasta 60 w% de CNTs han sido usados; por ejemplo, S. Q. Cheng *et al.*,¹¹² prepararon un composite de Bismaleimida (BMI) usando 60 w% de MWNTs de longitud milimétrica; los nanotubos fueron alineados y bien dispersados en los composites resultantes, presentaron resistencia a la tensión de hasta 2088 MPa, módulo de Young alrededor de 169 GPa y conductividad eléctrica de 5500 S cm⁻¹. En este sentido los resultados fueron positivos pero, fueron logrados en función del grado de alineamiento de los nanotubos. En contraste, el valor de la T_g disminuyó poco más de 13 °C y los autores lo atribuyeron a que el alto

porcentaje de los nanotubos en los composites, evitó el entrecruzamiento de la resina durante el curado. Fig. 1.28

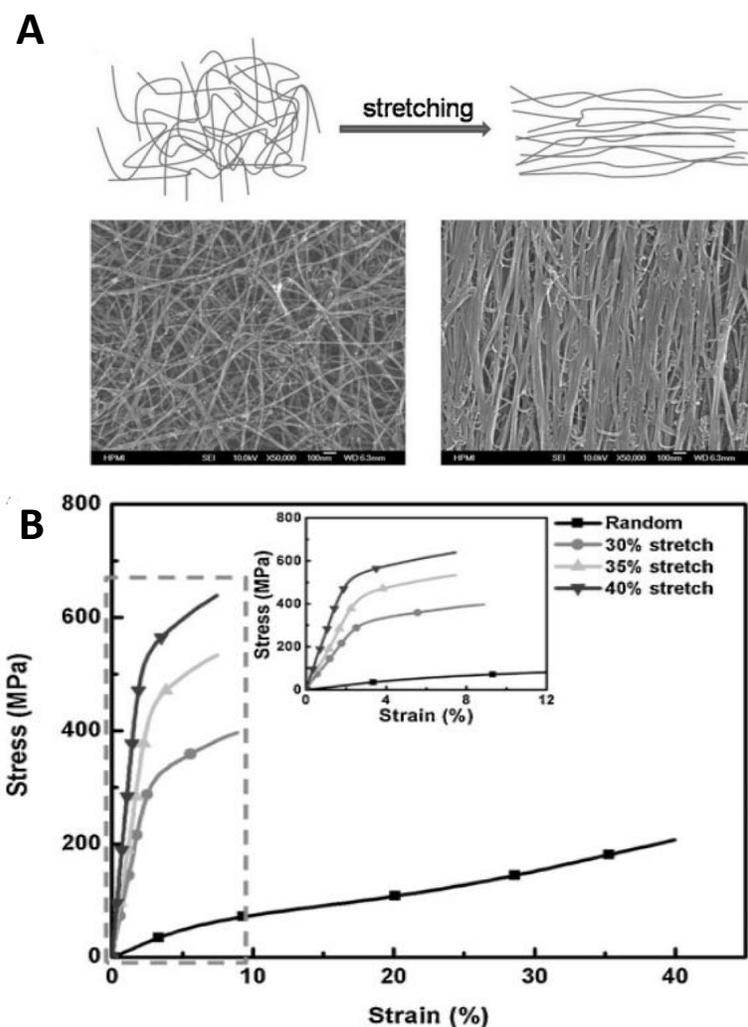


Figura 1.28: Compuesto de Bismaleimida (BMI) con 60 w% de MWNTs y diferente grado de alineamiento de nanotubos. En A se esquematiza el alineamiento de MWNTs. En B, se muestra la curva de esfuerzo-deformación de composites con diferente grado de alineamiento de MWNTs. ¹¹²

Los problemas de dispersión no son fáciles de resolver al preparar composites con alto porcentaje de nanotubos, por ejemplo, R K. Prashantha *et al.*,¹¹³ mezclaron en estado fundido un composite comercial conteniendo 20 wt% de MWNTs con poli propileno (PP); encontraron la percolación a una carga final de 2 wt% de MWNTs y encontraron además una serie de aglomerados de nanotubos en los composites resultantes los cuales, iniciaron la fractura en pruebas de impacto Charpy. Este es un ejemplo que muestra la dificultad de dispersar nanotubos de un composite inicial (*masterbatch* que posteriormente fueron usados como rellenos en una matriz i.e., existe dificultad para aumentar la dispersión incluso con un segundo proceso de mezclado y por tanto, es difícil lograr el mejoramiento de propiedades empleando composites con altos porcentajes de nanotubos.

Realmente, los esfuerzos por preparar composites con alto porcentaje de nanotubos y que las propiedades dependan principalmente de las propiedades de los nanotubos, deben ser enfocados en lograr el más alto nivel de dispersión homogénea. Es necesario además, el desarrollo principalmente de métodos simples de preparación de composites, de bajo costo, que garanticen la dispersión homogénea de nanotubos y la producción de composites a grande escala.

1.7 Objetivo, Motivación y Justificación

*En esta tesis doctoral, el objetivo principal fue lograr **sintetizar nanocompositos** con base en polímeros y CNTs de **manera controlada** mediante una **funcionalización covalente** usando una **reacción de adición alquímica**.*

Nuestra motivación por estudiar nanocompositos de tipo polímero-CNTs, estuvo fundamentada en que la formación de una especie reactiva (a la que llamamos *sales de nanotubos*) permitiría desarrollar un método con el que nos fuese posible obtener de forma sencilla este tipo de nanocompositos. Además, la separación que sufren los CNTs al formar *sales de nanotubos*, nos prometía la obtención de nanocompositos con buena dispersión de CNTs.

Actualmente, no se encuentra reportada alguna ruta sintética o método, que implique un solo paso de síntesis con el que se puedan obtener nanocompositos

con alto contenido de CNTs, con un alto nivel de dispersión y que además puedan ser usados como masterbatch en la preparación de composites poliméricos.

Cabe destacar que el método que desarrollamos y que describiremos en el capítulo siguiente, nos permite preparar de forma controlada nanocompositos con alto contenido de CNTs, con propiedades que dependen principalmente de las propiedades de nanotubos.

También, los nanocompositos pueden ser obtenidos con unión covalente entre polímero y CNTs que asegura la formación de una adhesión interfacial debido a la unión formada por adición alquílica. Además, los nanocompositos se obtienen libres de subproductos como moléculas residuales de iniciador. Todos estos beneficios son obtenidos con un método simple, con una reacción que se desarrolla rápidamente y sin la necesidad de llevar a cabo extenuantes técnicas de purificación de los nanocompositos.

1.8 Bibliografía

- 1 D. D. L. Chung, Composite Materials Science and Applications. 2nd Ed. Springer Engineering Materials and Processes **2010** 1-4.
- 2 F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga, Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *J. Compos. Mater.* 40 (**2006**) 1511-1575.
- 3 M. Trojanowicz, Analytical applications of carbon nanotubes: a review *Tren. Anal. Chem.*, 25 (**2006**) 480-489.
- 4 A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Carbon Nanotubes Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications. Springer Topics in Applied Physics **2007** 13-61.
- 5 A. De Heer Walt, Nanotubes and the Pursuit of Applications, *MRS Bull.* 29 (**2004**) 281-285.
- 6 E. T. Thostenson, Z. Ren, Tsu-Wei Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Compos Sci Technol* 61 (**2001**) 1899–1912.
- 7 K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe P. Krawczak, Present Status and Key Challenges of Carbon Nanotubes Reinforced Polyolefins: A Review on Nanocomposites Manufacturing and Performance Issues, *Polym. Polym. Compos.* 17 (**2009**) 205-245.
- 8 P. Calvert, Nanotube composites: A recipe for strength. *Nature* 399 (**1999**) 210-211.
- 9 R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell, Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing *Macromol. Mater. Eng.* 287 (**2002**) 395–403.
- 10 J. Gao, M. E. Itkis, A. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, R. C. Haddon, Continuous Spinning of a Single-Walled Carbon Nanotube-Nylon Composite Fiber. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (**2005**) 3847-3854.

- 11 T. M. Wu, E. C. Chen, Preparation and characterization of conductive carbon nanotube–polystyrene nanocomposites using latex technology, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 2254–2259.
- 12 D. O. O. Ayewah, D. C. Davis, R. Krishnamoorti, D. C. Lagoudas, H. J. Sue, M. Willson, A surfactant dispersed SWCNT-polystyrene composite characterized for electrical and mechanical properties, *Composites A* 41 (2010) 842–849.
- 13 M. Lahelin, M. Annala, A. Nykänen, J. Ruokolainen, J. Seppälä, In situ polymerized nanocomposites: Polystyrene/CNT and Poly(methyl methacrylate)/CNT composites, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 900-907.
- 14 R. K. Srivastava, V. S. M. Vemuru, Y. Zeng, R. Vajtai, S. Nagarajaiah, P. M. Ajayan, A. Srivastava, The strain sensing and thermal–mechanical behavior of flexible multi-walled carbon nanotube/polystyrene composite films, *Carbon* 49 (2011) 3928-3936.
- 15 J.G. Meier, C. Crespo, J.L. Pelegay, P. Castell, R. Sainz, W.K. Maser, A.M. Benito, Processing dependency of percolation threshold of MWCNTs in a thermoplastic elastomeric block copolymer *Polymer* 52 (2011) 1788-1796.
- 16 P.L. McEuen, M. Bockrath, D.H. Cobden, Y.G. Yoon, S.G. Louie, Disorder, Pseudospins, and Backscattering in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 5098-5101.
- 17 P. M. Ajayan, Nanotubes from Carbon, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787-1799.
- 18 P. G. Collins, P. Avouris, Nanotubes for electronics. *Scientific American* 283 (2000) 62–69.
- 19 W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1486–1498.
- 20 J-H. Du, J. Bai, H-M. Cheng, The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites, *eXPRESS Polymer Letters*, 1 (2007) 253–273.

- 21 J. K. W. Sandler, J. E. Kirk., I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer*, 44 (2003) 5893–5899.
- 22 G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, Z. Wang, Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes. *Polymer*, 47 (2006) 480–488.
- 23 N. Li, Y. Huang, F. Du, X. B. He, X. Lin, H. J. Gao, M. Yanfeng, F. Li, Y. Chen, P. C. Eklund Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites. *Nano Lett.* 6 (2006) 1141–1145.
- 24 M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris. Topics in Applied Physics: Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications, Vol. 80, (2001) Springer, Berlin.
- 25 Y. Hou, J. Tang, H. Zhang, C. Qian, Y. Feng, J. Liu, Functionalized Few-Walled Carbon Nanotubes for Mechanical Reinforcement of Polymeric Composites, *ACS Nano* 3 (2009) 1057-1062.
- 26 F. H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, K. Schulte, Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites *Chem. Phys. Lett.* 370 (2003) 820-824.
- 27 H. Ye, H. Lam, N. Titchenal, Y. Gogotsi, F. Ko, Reinforcement and rupture behavior of carbon nanotubes–polymer Nanofibers, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1775-1777.
- 28 M. Q. Tran, J. T. Cabral, M. S. P. Shaffer, A. Bismarck, Direct Measurement of the Wetting Behavior of Individual Carbon Nanotubes by Polymer Melts: The Key to Carbon Nanotube-Polymer Composites, *Nano Lett.*, 28 (2008) 2744-2750.
- 29 J. Zhu, H. Peng, F. Rodríguez-Macías, J. L. Margrave, V. N. Kabashesku, A. M. Imam, K. Lozano, E. V. Barrera, Reinforcing Epoxy Polymer Composites through Covalent Integration of Functionalized Nanotubes, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004) 643-648.

- 30 O. Lourie, D. M. Cox, H. D. Wagner, Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1638-1641.
- 31 J. N. Coleman, U. Khan, Y. K. Gun'ko, Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.* 18 (2006) 689-706.
- 32 H. D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, R. Tenne, Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 188-190.
- 33 B. Fragneaud, K. Masenelli-Varlot, A. Gonzalez-Montiel, M. Terrones, J.Y. Cavallé, Mechanical behavior of polystyrene grafted carbon nanotubes/polystyrene nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 3265-3271.
- 34 C. Li, E. T. Thostenson, T. W. Chou, Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 1227-1249.
- 35 M. P. Ajayan, O. Z. Zhou, Applications of Carbon Nanotubes, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.) Springer, Topics Appl. Phys. 80 (2001) 391-425.
- 36 J. Ogando, Nanotech goes to bat: Carbon nanotubes boost bat performance. *Design News*, June 5 (2006) The sport page.
- 37 C. Bower, R. Rosen, L. Jinb, J. Han, O. Zhoua, Deformation of carbon nanotubes in nanotube-polymer composites, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3317-3319.
- 38 H. D. Wagner, Nanotube-polymer adhesion: a mechanics approach, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 57-61.
- 39 D. Qian, E. C. Dickey, Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl. Phys. Letter.* 76 (2000) 2868-2870
- 40 K. T. Lau, D. Hui, Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures, *Carbon* 40 (2002) 1597 – 1617.

- 41 M. D. Sanchez-Garcia, J.M. Lagaron, S.V. Hoa, *Compos.* Effect of addition of carbon nanofibers and carbon nanotubes on properties of thermoplastic biopolymers, *Sci. Technol.*, 70 (2010) 1095–1105.
- 42 D. K. Chattopadhyay, D. C. Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Progress Polym. Sci.* 34 (2009) 1068–1133.
- 43 L. Viry, C. Mercader, P. Miaudet, C. Zakri, A. Derre, A. Kuhn, M. Maugey P. Poulin, Nanotube fibers for electromechanical and shape memory actuators *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 3487–3495.
- 44 M. Endo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362 (2004) 2223-2238.
- 45 S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56.
- 46 S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 363 (1993) 603-605.
- 47 D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.D. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls, *Nature* 363 (1993) 605-607.
- 48 H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, D. Shimamoto, Y.J. Kim, K. Tantrakarn, M. Endo, M. Terrones M.S. Dresselhaus, Pore structure and oxidation stability of double-walled carbon nanotube-derived bucky paper, *Chem. Phys. Lett.* 414 (2005) 444-448.
- 49 C. Bower, R. Rosen, L. Jin, J. Han, O. Zhou, Deformation of carbon nanotubes in nanotube–polymer composites, *Appl. Phys. Lett.* 74, (1999) 3317-3319.
- 50 M. Moniruzzaman, K. I. Winey, Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules* 39 (2006) 5194-5205.
- 51 J. L. Bahr, J. M. Tour, Covalent Chemistry of Single-Wall Carbon Nanotubes, A Review, *J. Mater. Chem.* 12, (2002) 1952–1958.

- 52 Peng-Cheng Ma, N. A. Siddiqui, Gad Marom, Jang-Kyo Kim, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based, nanocomposites: A Review. *Compos. Part A* 41 (2010) 1345–1367.
- 53 M. Terrones, Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 419–501.
- 54 J. C. Charlier, J. P. Issi. Electronic structure and quantum transport in carbon nanotubes *Appl. Phys. A* 67(1998)79–87.
- 55 M. F. Yu, O. Louire, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Rooff, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science* 287 (2000) 637-640.
- 56 J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J. M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N. A. Burnham, L. Forró; Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes; *Adv. Mater.* 11 (1999) 161-165.
- 57 S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, L. Sun; Mechanical and physical properties on carbon nanotube; *J. Phys. Chem. Solids*, 61 (2000) 1153-1158.
- 58 C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* 321 (2009) 385-388
- 59 C. E. Snyder, H. W. Mandeville, H. G. Tennet, International Patent WO 89/07163, 1989.
- 60 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties, and Applications, Ed. Springer 2000 29-53.
- 61 W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, M. J. Bronikouski, P. A. Willis, R. E. Smalley, structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO, *Chem. Phys. Lett.* 350 (2001) 6-14.
- 62 A. Hirsch, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes *Angew. Chem. Ind. Ed.* 41 (2002) 1853-1859.

- 63 W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, M. J. Bronikowski, P. A. Willis, R. E. Smalley, Structural characterization and diameter-dependent oxidative by the catalytic decomposition of CO, *Chem. Phys. Lett.* 230 (2001) 6-14.
- 64 Ph. Lambin, G. I. Márk, L. P. Biro, Structural and electronic properties of coiled and curled carbon nanotubes having a large number of pentagon–heptagon pairs, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 205413-9.
- 65 K. Balasubramanian M. Burghard, *Small* 1 (2005) 180-192.
- 66 M. Terrones. A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J. C. Charlier, H. Terrones, Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications, *Nano Today* 5 (2010) 351—372.
- 67 J. Zhao, H. Park, J. Han, J. Ping Lu, Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4227-4230.
- 68 A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund, J. Keinonen, Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 165423-8.
- 69 P.M. Ajayan, V. Ravikumar, J. C. Charlier, Surface reconstructions and dimensional changes in single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998)1437–1440.
- 70 Jianhui Yuana,b, K.M. Liewa, Effects of vacancy defect reconstruction on the elastic properties of carbon nanotubes, *Carbon* 47 (2009) 1526–1533.
- 71 K. D Ausman, H. W Rohrs, M. F. Yu, R. S Ruoff, Nanostressing and mechanochemistry, *Nanotechnology* 10 (1999) 258–262.
- 72 D. L. Carroll, Ph. Redlich, X. Blasé, J. C. Charlier, S. Curran, P. M. Ajayan, S. Roth, M. Ruhle, Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2332-2335.

- 73 R. Czerw, M. Terrones, J. C.; Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, P. M. Ajayan, W. Blau, D. Tekleab, M. Ruhle, D. L. Carroll, Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes. *Nano Lett.* 1 (2001) 457-460.
- 74 H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen. Defects, quasibound states, and quantum conductance in metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 2917-2920.
- 75 J. C. Charlier, Defects in Carbon Nanotubes, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1063-1069.
- 76 N. Wong, S. Kam, M. O'Connell, J. A. Wisdom, H. Dai, H. B. Gray, Carbon Nanotubes as Multifunctional Biological Transporters and Near-Infrared Agents for Selective Cancer Cell Destruction; *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 102, (2005), 11600-11605.
- 77 R. M. Mendes, G. A. B. Silva, M. V. Caliari, E. E. Silva, L. O. Ladeira , A. J. Ferreira, Effects of single wall carbon nanotubes and its functionalization with sodium hyaluronate on bone repair, *Life Sci.*, 87 (2010) 215–222.
- 78 J. Cabana, S. Lavoie, R. Martel, Thermal Chemistry of Methylene and Phenyl-Functionalized Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1389–1394.
- 79 M. M. Shokrieh, R. Rafiee, A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites, *Mechan. Compos. Mater*, 46 (2010) 155-172.
- 80 P. M. Ajayan, J. M. Tour, Nanotube Composites, *Nature* 447 (2007) 1063-1068.
- 81 S. F. McKay, Expansion of Annealed Pyrolytic Graphite, *J Appl Phys*, 35 (1992) 1992.
- 82 H. P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 32 (1994) 759-769.
- 83 M. L. Sham, J. K. Kim, Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/Ozone and TETA treatments, *Carbon* 44 (2006) 768–777.

-
- 84 N. Chopra, M. Majumder, B. J. Hinds, Bifunctional Carbon Nanotubes by Sidewall Protection, *Adv Funct Mater*, 15 (2005) 858–864.
- 85 S. Wang, Optimum degree of functionalization for carbon nanotubes, *Current Appl. Phys.* 9 (2009) 1146–1150.
- 86 C. H. Lau, R. Cervini, S. R. Clarke, M. G. Markovic, J. G. Matisons, S. C. Hawkins, C. P. Huynh, G. P. Simon, The effect of functionalization on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes. *J Nanopart. Res.*, 10 (2008) 77-88.
- 87 P. C. P. Watts, P. K. Fearon, W. K. Hsu, N. C. Billingham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 491–495.
- 88 H. Peng, L. B. Alemany, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15174-15182.
- 89 G. Viswanathan, N. Chakrapani, H. Yang, B. Wei, Hyunsoo C. Kilwon Cho, C. Y. Ryu, P. M. Ajayan, Single-Step in Situ Synthesis of Polymer-Grafted Single-Wall Nanotube Composites, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9258-9259.
- 90 R. Blake, Y. K. Gun'ko, J. Coleman, M. Cadek, Antonio Fonseca, Janos B. Nagy,§ and Werner J. Blau, A Generic Organometallic Approach toward Ultra-Strong Carbon Nanotube Polymer Composites, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10226-10227.
- 91 N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, G. Sakellariou, Synthesis of well-defined polypeptide-based materials *via* the ring-opening polymerization of alpha-amino acid *N*-carboxyanhydrides, *Chem. Rev.* 109 (2009) 5528–5578
- 92 A. Galano, Carbon Nanotubes as Free-Radical Scavengers, *J. Phys. Chem. C*, 112, (2008) 8922–8927.
- 93 P. C. P. Watts, P. K. Fearon, W. K. Hsu, N. C. Billingham, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, Carbon nanotubes as polymer antioxidants, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 491–495.
- 94 A. Galano, Carbon nanotubes: promising agents against free radicals, *Nanoscale*, 2 (2010) 373–380.

- 95 H. Kong, C. Gao, D. Yan, Controlled Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by in Situ Atom Transfer Radical Polymerization *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 412-413.
- 96 D. Priftis, N. Petzetakis, G. Sakellariou, M. Pitsikalis, D. Baskaran, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, Surface-Initiated Titanium-Mediated Coordination Polymerization from Catalyst-Functionalized Single and Multiwalled Carbon Nanotubes *Macromolecules* 42 (2009) 3340-3346.
- 97 B. Zhao, H. Hu, A. Yu, D. Perea, R. C. Haddon, Synthesis and Characterization of Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotube Graft Copolymers, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8197-8203.
- 98 Y. Ni, H. Hu, E. B. Malarkey, B. Zhao, V. Montana, R. C. Haddon, Chemically Functionalized Water Soluble Single-Walled Carbon Nanotubes Modulate Neurite Outgrowth, *J Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 1707–1712.
- 99 H. E. Zimmerman, P. A. Wang, Regioselectivity of the Birch Reduction, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990), 1280-1281.
- 100 F. Liang, A. K. Sadana, A. Peera, J. Chattopadhyay, Z. Gu, R. H. Hauge, W. E. Billups, A Convenient Route to Functionalized Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, 4 (2004) 1257-1260.
- 101 J. Chattopadhyay, A. K. Sadana, F. Liang, J. M. Beach, Y. Xiao, R. H. Hauge, W. E. Billups, Carbon Nanotube Salts. Arylation of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Org. Lett.*, 7 (2005) 4067-4069.
- 102 Z. Gu, F. Liang, Z. Chen, A. Sadana, C. Kittrell, W. E. Billups, R. H. Hauge, R. E. Smalley, In situ Raman studies on lithiated single-wall carbon nanotubes in liquid ammonia, *Chem. Phys. Lett.* 410 (2005) 467–470.
- 103 F. Liang, L. B. Alemany, J. M. Beach, W. E. Billups, Structure Analyses of Dodecylated Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13941-13948.
- 104 J. J. Stephenson, A. K. Sadana, A. L. Higginbotham, J. M. Tour, Highly Functionalized and Soluble Multiwalled Carbon Nanotubes by Reductive

- Alkylation and Arylation: The Billups Reaction, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4658-4661.
- 105 C. Ni, J. Chattopadhyay, W. E. Billups, P. R. Bandaru, Modification of the electrical characteristics of single wall carbon, nanotubes through selective functionalization, *Appl. Phys. Lett.* 93, (2008) 243113-1- 243113-3.
- 106 D Wunderlich, F.Hauke, A. Hirsch, Preferred Functionalization of Metallic and Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes by Nucleophilic Addition of Organolithium-Magnesium Compounds Followed by Reoxidation, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 1607-1614.
- 107 A. G. Cano Márquez, Synthesis of nanocomposites from polyaniline, polypyrrole and carbon nanotubes, and unzipping of multi-walled carbon nanotubes for the obtention of new graphitic nanomaterials, Ph.D. Thesis, Agosto 27, 2010.
- 108 S. Pujari, T. Ramanathan, K. Kasimatis, J. Masuda, R. Andrews, J. M. Torkelson, L. C. Brinson, W. R. Burghardt, Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube Dispersions in Polypropylene: Melt Mixing versus Solid-State Shear Pulverization *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 47 (2009) 1426–1436.
- 109 S. J. Mun, Y. M. Jung, J. C. Kim, J. H. Chang: Poly (ethylene terephthalate) nanocomposite fibers with functionalized multiwalled carbon nanotubes via *in-situ* polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109, (2008) 638–646.
- 110 S. Bal, S. S. Samal, Carbon nanotube reinforced polymer composites: A state of the art, *Bull. Mater. Sci.* 30 (2007) 379–386.
- 111 S. Pujari T. Ramanathan, K. Kasimatis, J. Masuda, R. Andrews, J. M. Torkelson, L. C. Brinson, W. R. Burghardt, Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube Dispersions in Polypropylene: Melt Mixing Versus Solid-State Shear Pulverization, *J. Polym. Sci. B*, 47 (2009) 1426–1436.
- 112 Q. Cheng, J. Bao, J.G. Park, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, High Mechanical Performance Composite Conductor: Multi-Walled Carbon Nanotube

-
- Sheet/Bismaleimide Nanocomposites, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 3219–3225.
- 113 K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes, Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1756–1763.

CAPITULO 2

Síntesis y caracterización de nanocompositos polímero-CNTs

2.1 Preparación de nanocompositos polímero-CNTs

Nuestro grupo de investigación, ha venido proponiendo estrategias de funcionalización de CNTs con polímero con la finalidad de aportar conocimiento al tema de la aplicabilidad de los CNTs. Uno de los primeros trabajos realizados en nuestro grupo de investigación ha sido el de Benjamin Fragneaud,¹ con el que le fue otorgado el grado de Doctor en Ciencias. Se prepararon compositos de poliestireno (PS) y poli (butadieno-co-estireno) (PSBS) injertados sobre nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x) usando una técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATPR). Para compositos de PS se alcanzó el umbral de percolación con cantidades de CN_x de 0.45 % v a 1.0 % v; y para compositos PSBS con cantidades de CN_x de 0.9 % v a 2.5 %, en ambos casos se usaron CN_x funcionalizados.

Otro importante trabajo relacionado con compositos de CN_x fue el desarrollado por Mariamne Dehonor.^{2,3} En este trabajo CN_x fueron funcionalizados con PS por polimerización radicalica controlada con nitróxidos. El método que fue utilizado requirió de una primera funcionalización de CN_x con un iniciador de polimerización, posteriormente se llevó a cabo una polimerización radicalica *in situ*. CN_x funcionalizados con PS (PS-g- CN_x) fueron incorporados en una matriz de PS y algunos resultados de pruebas mecánicas revelaron que el módulo de almacenamiento aumentó progresivamente con el aumento del porcentaje de nanotubos en los compositos.

Además, en un trabajo realizado por Abraham Camo⁴ fueron preparados nanocompositos de polímeros conductores (poli anilina y poli pirrol) con MWNTs y CN_x mediante adición alquílica. En este caso, se logró formar un recubrimiento de polímero sobre la superficie de los nanotubos.

Esta tesis doctoral muestra otra alternativa para funcionalizar covalentemente CNTs con polímeros como poliestireno (PS) y polimetil metacrilato (PMMA). Concretamente, en este capítulo, presentaremos el desarrollo experimental de un método sencillo para la síntesis de nanocompositos de PS-MWNTs y PMMA-MWNTS. Presentaremos además, las características morfológicas de los nanocompositos obtenidos.

Las grandes bondades que esta reacción de polimerización *in situ* nos ofrece, es que nos permite en un solo paso de síntesis, exfoliar nanotubos (en términos de separación de los tubos) durante la formación de *sales de nanotubos i. e.*, la reacción facilita la separación de CNTs y por tanto promueve su buena y homogénea dispersión en los nanocompositos resultantes. Es posible además preparar nanocompositos que pueden tener una aplicación funcional y en los que las propiedades dependen del alto porcentaje de nanotubos. Además nos ofrece la posibilidad de obtener nanocompositos de aplicación estructural donde los nanotubos pueden presentar grandes recubrimientos de polímero. Adicionalmente, la reacción nos permite obtener polímero covalentemente atado a la pared de los nanotubos logrando así, una adhesión interfacial entre polímero y nanotubos.

La estrategia experimental se esquematiza en la [Fig. 2.1](#) y los principales pasos en el proceso de síntesis fueron:

- Recolección de amoníaco líquido mediante el condensado del gas
- Formación de *sales de nanotubos* por mezclado de Li metálico y CNTs en amoníaco líquido
- Adición de monómero para iniciar polimerización
- Purificación de producto

Estrategia experimental para la síntesis de nanocompositos de tipo Polímero-CNTs

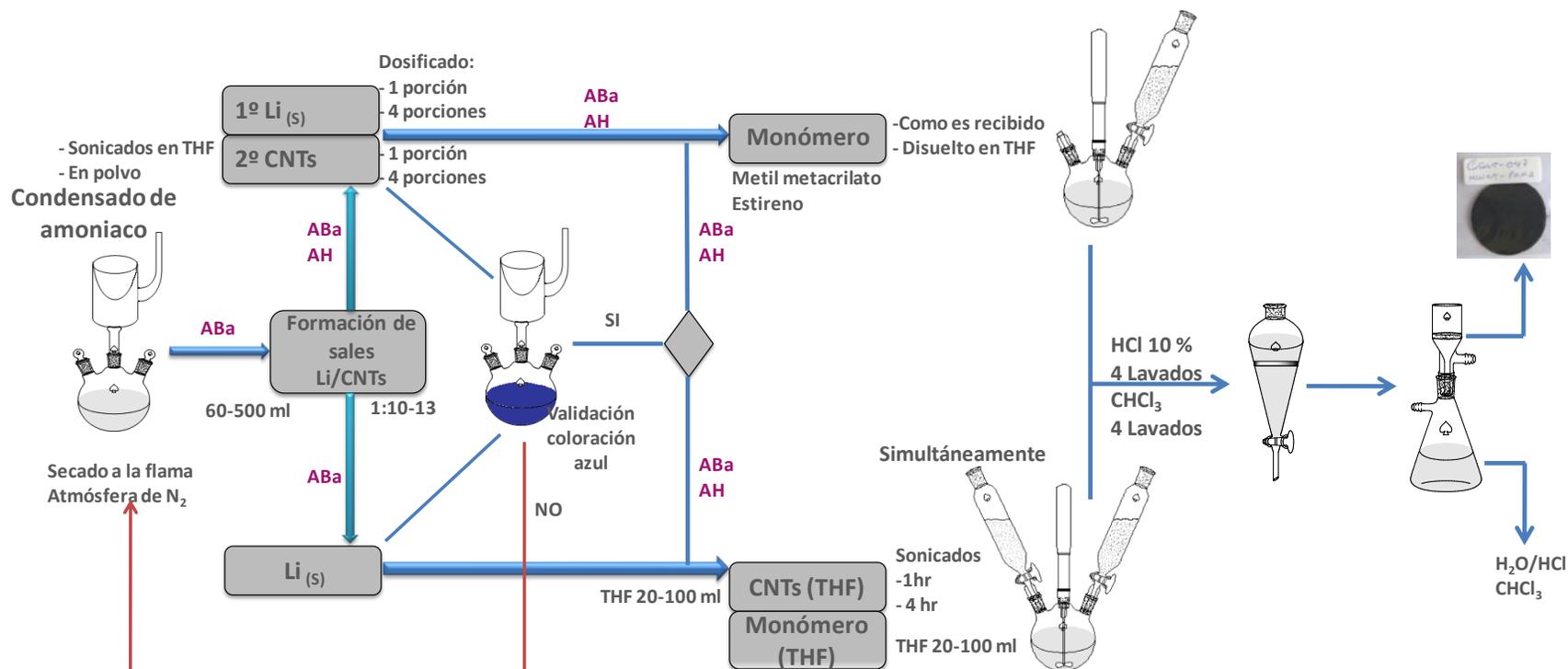


Figura 2.1: Diagrama de la estrategia experimental en la síntesis de nanocompositos de tipo Polímero-CNTs: Recolección de amoníaco líquido en un sistema previamente secado con flama y bajo atmósfera inerte. Formación de *sales de nanotubos* por el mezclado de Li y CNTs en amoníaco. La coloración azul de la solución indica disociación de Li. La adición del monómero es de forma independiente o simultáneamente con los CNTs. Paso de lavado con HCl al 10% y cloroformo. Recolección del producto por filtración. Las cantidades de NH_3 , THF, monómero, Li, CNTs y tiempo de agitación fueron variadas. ABa: Agitación con barra magnética. AH: Agitación con homogenizador

En una etapa inicial, nuestro estudio se enfocó en combinar las principales variables de reacción como: volumen de amoniaco líquido, (ya que en este medio de reacción se forman sales de nanotubos) tiempo de agitación en la etapa de la formación de las sales de nanotubos, orden de adición de las materias primas, adición de litio metálico, (una sola adición o adicionado en partes) adición de CNTs, (en forma de polvo o en suspensión de tetrahidrofurano) tiempo de mezclado con homogenizador, etc.

Las pruebas arrojaron el procedimiento con el que logramos obtener la mayor eficiencia de reacción (65%). La eficiencia de reacción se entiende como la mayor conversión de monómero a polímero y se determinó conforme el siguiente cálculo:

$$\%R = \frac{Wp + WpL}{Wm} \times 100$$

Donde Wp es el peso seco del producto obtenido (nanocomposito), WpL es el peso seco de polímero libre es decir, polímero que no fue injertado en los nanotubos. Wm es el peso de monómero utilizado en la reacción. El cálculo define la cantidad en peso de polímero que fue injertado en los nanotubos formando nanocomposito y la cantidad en peso de polímero libre formado a partir de la cantidad de monómero disponible en la reacción. Un injerto de cadena de poliestireno sobre la pared de un nanotubo de carbono se esquematiza en la [Fig. 2.2.](#)

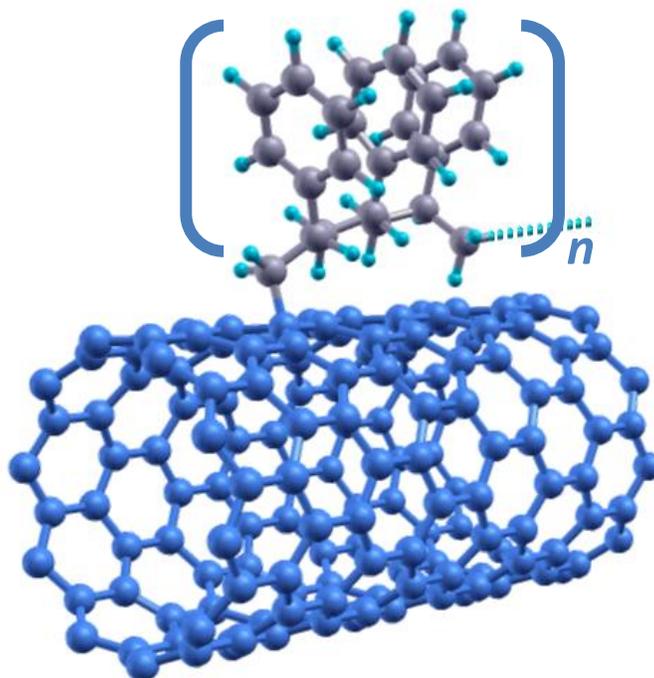


Figura 2.2: Modelo que representa a un injerto de una cadena de poliestireno sobre la pared de un nanotubo de carbono; n indica el número de unidades repetitivas de la cadena de polímero. Modelo diseñado por E. E. Gracia-Espino

Muchas condiciones de reacción fueron probadas, sin embargo, los ensayos más relevantes fueron los enlistados en la [Tabla 2.1](#). El desarrollo de los experimentos reveló (como lo muestra la tabla) que el volumen de amoníaco líquido fue el factor más importante que influyó en la obtención de la más alta eficiencia de reacción debido a que, afecta directamente en la disociación de Li y por tanto, en la cantidad de electrones solvatados. A los electrones solvatados y posteriormente transferidos a la superficie de los nanotubos, se les atribuye la formación de los sitios activos sobre la superficie de los nanotubos.⁵

Tabla 2.1: Algunas condiciones de reacción probadas en la determinación de la mayor eficiencia de reacción

Eficiencia de Reacción (%)	Monómero /THF	Sonicado de MWNTs/THF (min)	Li (s) mg	Volumen NH ₃ (ml)	Volumen THF (ml)	Agitación homogenizador	Adición Monómero y MWNTs
18.6	5 g/ 30 ml	5	400 en 1 parte	60	30	Todas las etapas	1 porción
20.5	1 g/ 90 ml	10	316 en 3 partes	150	200	Todas las etapas	3 porciones simultaneas
30.8	0.5 g/ 90 ml	10	364 en 3 partes	150	200	Todas las etapas	3 porciones simultaneas
32.2	1 g/ 90 ml	10	396 en 3 partes	150	200	Todas las etapas	3 porciones simultaneas
42.1	1 g/ 100 ml	60	600 en 3 partes	300	225	Todas las etapas	3 porciones simultaneas
45.1	0.5 g/ 50 ml	10	300 en 3 partes	300	650	Después de adición de los reactivos	3 porciones alternadas
47.2	0.5 g/ 50 ml	10	150 en 1 parte	100	300	Después de adición de los reactivos	3 porciones alternadas
65.0	1 g/100 ml	10	600 en 1 parte	500	200	Después de adición de los reactivos	3 porciones alternadas

El segundo factor más importante fue el tiempo de sonicado de CNTs en tetrahidrofurano (THF). El tiempo de sonicado de los CNTs en THF es importante ya que nos ayudó a producir un cierto nivel de dispersión CNTs antes de incorporarlos al medio amoniacal. Lógicamente, el hecho de incorporar en la reacción a los nanotubos previamente dispersados, facilitó la intercalación del ión Li^+ en los espacios intersticiales i. e., la intercalación de litio entre tubos fue más fácil debido a la previa dispersión en THF. Por tal razón, con el adecuado tiempo de sonicado de la suspensión de CNTs se procuró formar la mayor cantidad de *sales de nanotubos*.

Otro factor que afectó de manera importante en la eficiencia de reacción fue la cantidad de litio sólido utilizada para la formación de las *sales de nanotubos* ya que, aparentemente para obtener una solución de Li en NH_3 estable por una hora, se requirió como mínimo una relación Li/NH_3 de 1:1 (mg/ml).

En general, ciertas combinaciones de las condiciones de reacción fueron elegidas para establecer un procedimiento estándar por tres razones principales:

1. Las condiciones nos llevaron a obtener alta eficiencia de reacción
2. La reacción no se comportó de manera violenta, i. e. no se presentó evaporación súbitas de solvente como tampoco se presentó aumento súbito de temperatura por lo que se consideró como un procedimiento seguro
3. Las condiciones de reacción dieron como resultado un procedimiento en el que fue posible mantener el volumen del medio de reacción constante y por tanto, una cantidad de *sales de nanotubos* constante para la polimerización.

El procedimiento estándar es el que llamamos *técnica de alto volumen de amoniacal (500 ml)*.

El procedimiento o *técnica de alto volumen de amoniacal (500 ml)*, (Fig. 2.3) consistió en que un matraz de 1 L de fondo redondo de tres bocas fue secado a la flama para mantener una atmósfera inerte de gas argón; empleando nitrógeno líquido o hielo seco se condensaron aproximadamente 500 ml de amoniacal (NH_3)

dentro del reactor y para mantener el líquido condensado se utilizó un baño criogénico de acetona a ~ -33 °C como una chaqueta para el reactor. Se agregaron 500 mg el litio metálico y se agitó con una barra magnética hasta que una coloración azul fuerte fuera homogénea. ~ 50 mg de MWNTs purificados (de una relación de forma L/D 450/40-45 $\mu\text{m}/\text{nm}$) y previamente dispersados durante 4 horas por sonicado en 100 ml de tetrahidrofurano (THF) fueron agregados a la solución con ayuda de un embudo de adición; alternadamente fue agregado (también con embudo de adición) 1-2 g monómero disuelto en 100 ml de THF. Al final de la adición, la mezcla de reacción fue agitada con homogenizador por 10 mn a ~ 14000 rpm. El baño criogénico fue retirado para dejar que el amoníaco se evaporara por completo a temperatura ambiente. Para la purificación del producto se pasó todo lo contenido del reactor a un embudo de separación y se lavó con 1L de HCl/H₂O al 10 % y 50 mL de cloroformo; la fase orgánica y acuosa fueron separadas entre cada lavado. Finalmente, el producto colectado de la fase orgánica fue filtrado, secado y pesado. Las condiciones de reacción y las cantidades de los reactivos se resumen en la [Tabla 2.2](#).

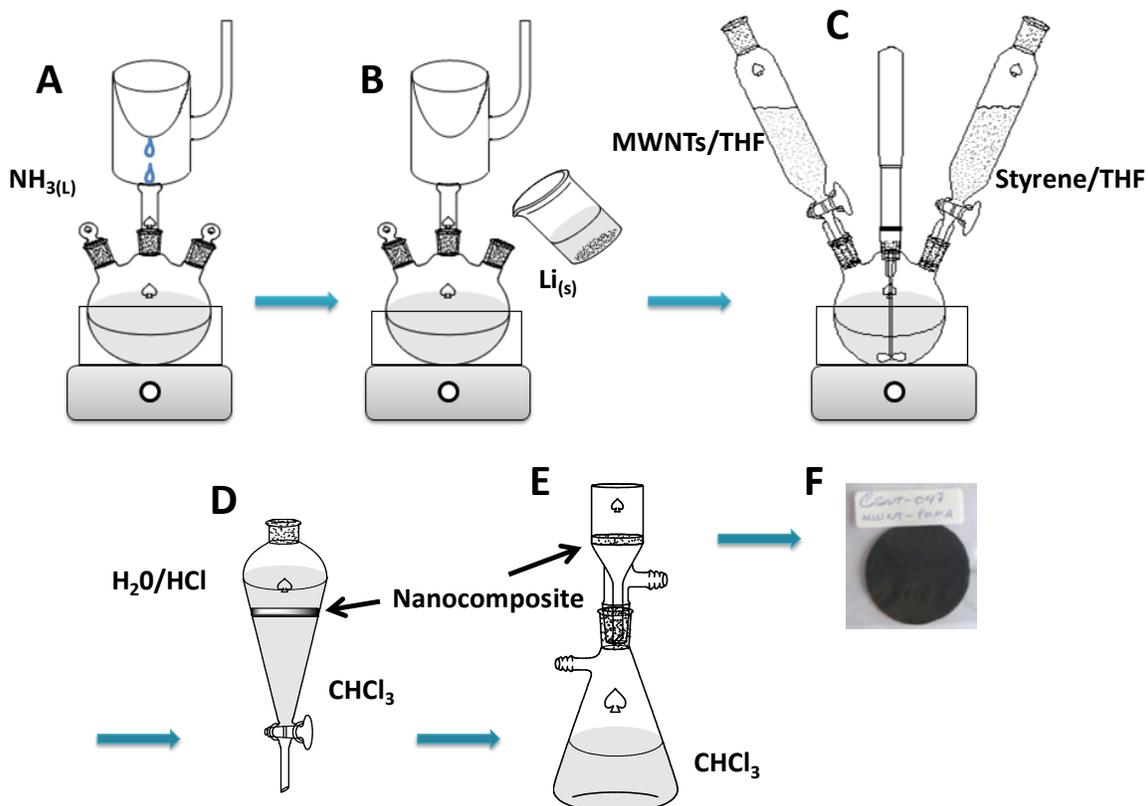


Figura 2.3: Método de síntesis usando la *técnica de alto volumen de amoníaco líquido (500 ml)*. En el paso A es colectado amoníaco líquido bajo atmósfera inerte, en B, se agrega Li sólido, en C, son agregados MWNTs previamente dispersados en THF; adición de solución de monómero en THF. En D, purificación de producto de reacción con HCl al 10%. En E, filtración o aislamiento del composito y F muestra una membrana de nanocomposito de tipo polímero-MWNTs.

Tabla 2.2: Condiciones de reacción y cantidad de reactivos en la “*técnica de alto volumen de amoníaco (500 ml)*”.

Volumen NH₃ (ml)	Volumen total de THF (ml)	MWNTs/Li (s) (mg/mg)	Monómero /THF (g/100 ml)	Sonicado de MWNTs/100 mL de THF (min)	Adición Monómero y MWNTs	Agitación Homogenizador
500	200	1:10	1-2	240	4 porciones alternadas	Después de adición de los reactivos

2.2 Nanocompositos de poliestireno y polimetil metacrilato y nanotubos de carbono de pared múltiple (PS-MWNTs y PMMA-MWNTs)

Preparamos nanocompositos de tipo polímero-MWNTs utilizando el procedimiento de *alto volumen de amoniaco (500 ml)*. El sistema de reacción es esquematizado en la [Fig. 2.4](#) Como hemos mencionado anteriormente, el Li se disocia en un medio de amoniaco líquido formando electrones solvatados en el medio de reacción y formando además una solución estable de color azul; al adicionar CNTs, los electrones son transferidos a la superficie de los nanotubos adquiriendo carga negativa, dicha carga es estabilizada por el ión Li^+ a manera de sales.

En este punto de nuestra investigación ensayamos la preparación de nanocompositos de poliestireno (PS) y polimetil metacrilato (PMMA). Para la preparación de nanocompositos utilizando 0.5, 1 y 2 g de estireno como monómero, sin previa purificación y disueltos en 100 ml de THF. Para los nanocompositos PMMA-MWNTs fue utilizado solamente 1 g de monómero metil metacrilato, sin previa purificación y disuelto en 100 ml de THF. En la obtención de nanocompositos de PS-MWNTs fue muy evidente la formación de polímero libre, *i. e.*, polímero que no fue injertado a los nanotubos por lo que fue obtenido como un material plástico de color blanco. Este material fue aislado por la evaporación del cloroformo que a su vez fue recolectado durante la etapa de lavado del producto. Lo anterior no fue observado en la preparación de los nanocompositos de PMMA-MWNTs.

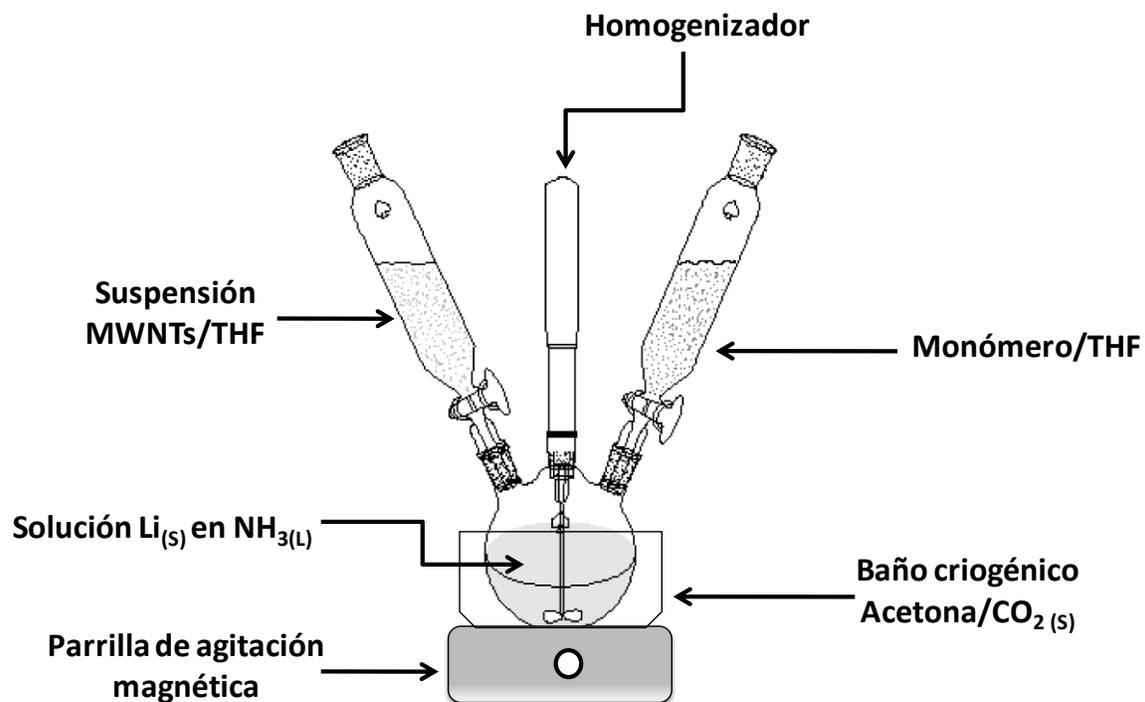


Figura 2.4: Sistema de reacción de polimerización *in situ*. El sistema consta de un reactor conteniendo una solución de Li/ en NH₃; un baño criogénico para el reactor; un embudo de adición para MWNTs/THF; un segundo embudo de adición para monómero en THF; un homogenizador y una parrilla de agitación.

2.3 Caracterización por SEM y HR-TEM de la morfología de nanocompositos de PMMA-MWNTs y PS-MWNTs

Una vez que el producto de reacción fue aislado, fueron obtenidos materiales a manera de película de color negro y un trozo representativo de cada nanocomposito fue evaluado por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo Phillips FEG-XL30 MEB de emisor de campo a 2-8 KV. Las muestras fueron colocadas como polvo sobre un porta-muestras de aluminio usando cinta de carbono y sin recubrimiento de oro. Las observaciones por SEM nos indicaron las diferencias morfológicas entre cada nanocomposito y las características de dispersión.

Presentamos en la [Fig. 2.5](#) imágenes de SEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs preparado en las primeras etapas de exploración de la reacción (50 mg MWNTs, 2.3 ml metil metacrilato, 900 mg Li, 250 ml de NH_3). Las imágenes nos muestran la morfología del nanocomposito donde una parte de los nanotubos fueron dispersados y recubiertos con polímero; se observan zonas donde otra parte de los nanotubos permanecieron como tapetes o paquetes y con poco recubrimiento de polímero. En general los nanocompositos resultaron con morfología poco homogénea.

En otro composito de PMMA-MWNTs obtenido con diferentes condiciones de reacción (52 mg MWNTs, 900 mg Li, 23 ml metil metacrilato disuelto en 50 ml de THF) los resultados de morfología no fueron distintos, la diferencia en morfología fue consecuencia de la manera de incorporar el monómero a la reacción. Cuando el monómero (metil metacrilato) fue agregado como solución en THF el nanocomposito presentó morfología poco homogénea. Ver [Fig. 2.6](#).

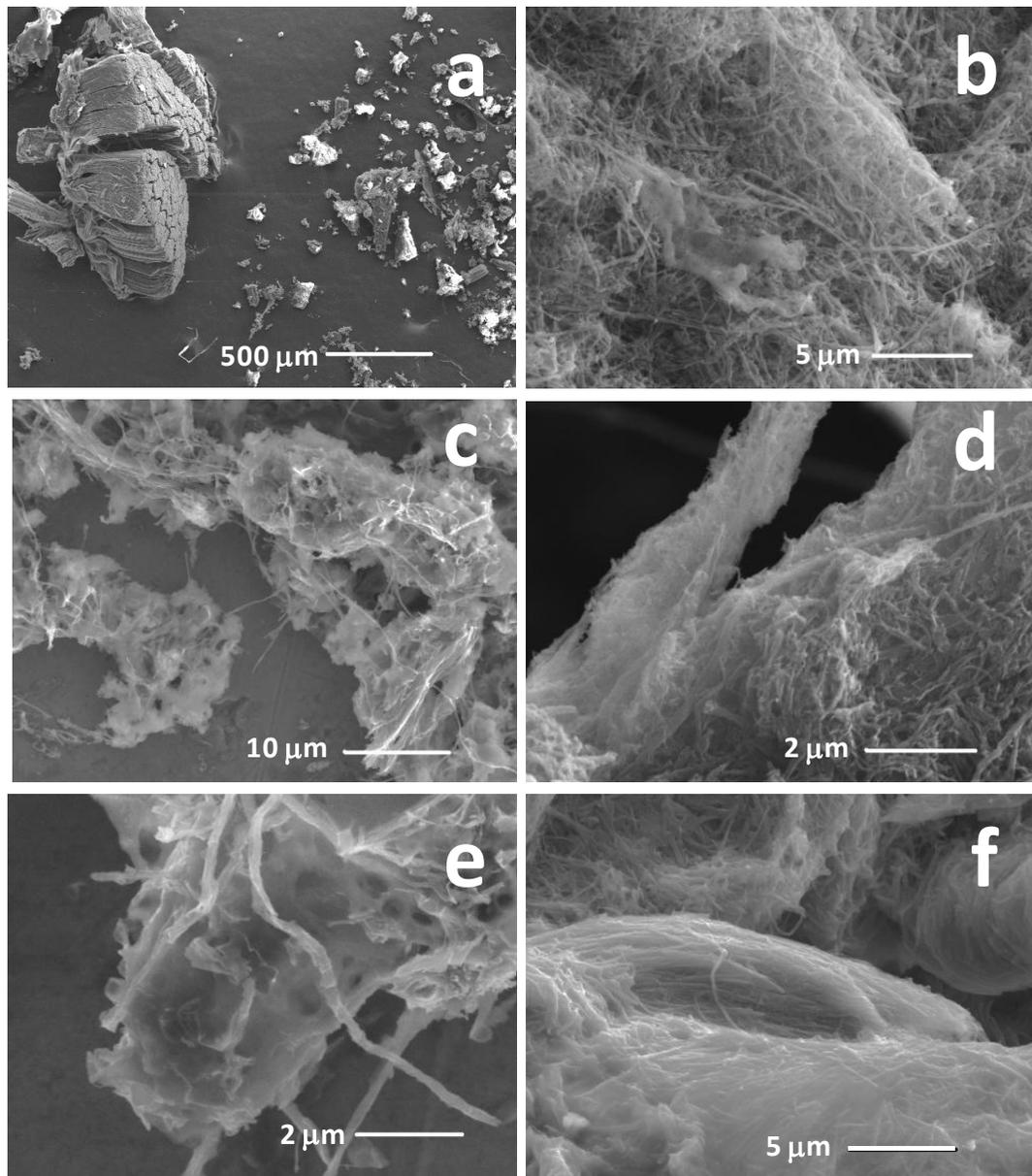


Figura 2.5: Imágenes de SEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs. En *a*, los nanotubos aparecen en manojos que no fueron dispersados durante la reacción, en *b-f* los nanotubos aparecen más dispersos y recubiertos de polímero; en *c* y *f* se puede observar grumos de polímero como partículas aisladas con nanotubos que emergen, en *d* y *f* se observa que los nanotubos se encuentran embebidos en polímero.

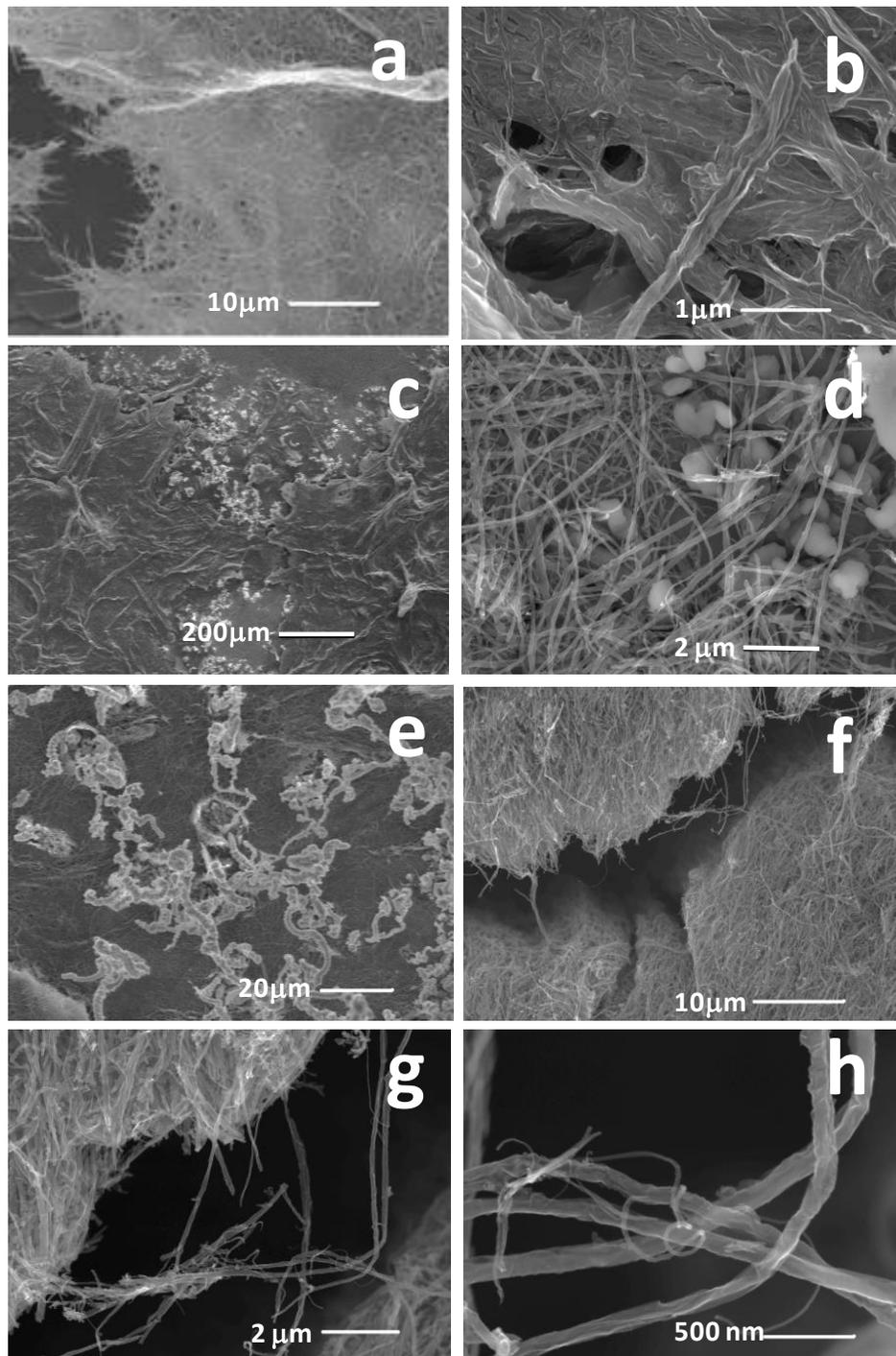


Figura 2.6: Imágenes de SEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs. En *a* y *b* se muestra a los MWNTs recubiertos con polímero, en *c*- *e* se observa que partículas de polímero aislado se encuentran formando parte del nanocomposito, en *f*-*h*, las imágenes muestran una zona libre de polímero y MWNTs aglomerados.

Podemos observar en la Fig. 2.6, a un nanocomposito de PMMA-MWNTs con morfología poco homogénea es decir, en una zona del nanocomposito se observan partículas de polímero aislado y en otra zona cercana se observan nanotubos embebidos en polímero. En la imagen *a*, es claramente apreciable que los nanotubos dejaron de formar manojos y se encuentran dispersos al mismo tiempo que encuentran recubrimiento de polímero. En la imagen *b*, se puede apreciar el recubrimiento de polímero sobre los nanotubos indicando una buena adhesión interfacial. En la imagen *c* se observan partículas de polímero en forma de esferas y en *d* y *e*, las partículas de polímero aislado son más bien de forma alargada (como un gusano). Esta formación de partículas de polímero aislado puede ser atribuida a que la reacción de polimerización no solo ocurre sobre las paredes de los nanotubos, sino que también ocurre de una forma independiente debido a que las especies reactivas (cadenas de polímero en crecimiento) se difunden en el medio de reacción. La forma alargada de las partículas puede ser consecuencia de las condiciones de reacción cuyo efecto no fue estudiado en este trabajo de tesis. Por otro lado, en la imagen *f* se muestra una de las zonas con menos presencia de polímero, se observa que los nanotubos están todavía aglomerados; *g* y *h* corresponden a la magnificación de *f* y se observa que aparentemente los nanotubos no tienen recubrimiento de polímero.

Un asunto que pretendimos abordar en nuestra experimentación fue posibilidad de remplazar el NH_3 como solvente una vez que las sales de nanotubos hubieras sido formadas. La estrategia seleccionada para ello fue formar las sales agregando Li y MWNTs en forma sólida al NH_3 líquido, y agregar THF a la solución de sales formada. Posteriormente se evaporó el NH_3 y la mezcla de reacción se mantuvo solamente en THF. En este punto se agregó el monómero para llevar a cabo la polimerización. En general y según las observaciones por SEM, pensamos que en el material obtenido de este ensayo los nanotubos fueron primeramente separados en NH_3 pero, se aglomeraron nuevamente cuando el medio de reacción fue mantenido en THF.

La Fig. 2.7 presenta las imágenes de SEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs obtenido usando la estrategia anterior (52 mg MWNTs dispersados en 200 ml de THF, ~900 mg Li, 2.3 ml metil metacrilato disuelto en 50 ml de THF). Las imágenes *a*, *b* y *c* muestran a los MWNTs agrupados de manera desordenada lo que sugiere que los nanotubos se separaron en NH_3 sin embargo, se aprecian que los tubos no tienen recubrimiento de polímero, La imagen *d* muestra que los MWNTs no tienen recubierto polimérico pero hay grumos de polímero separados los tubos. Con base en esta morfología pensamos que de alguna manera los nanotubos se re-aglomeraron en el THF evitando la formación de un recubrimiento de polímero sobre los nanotubos.

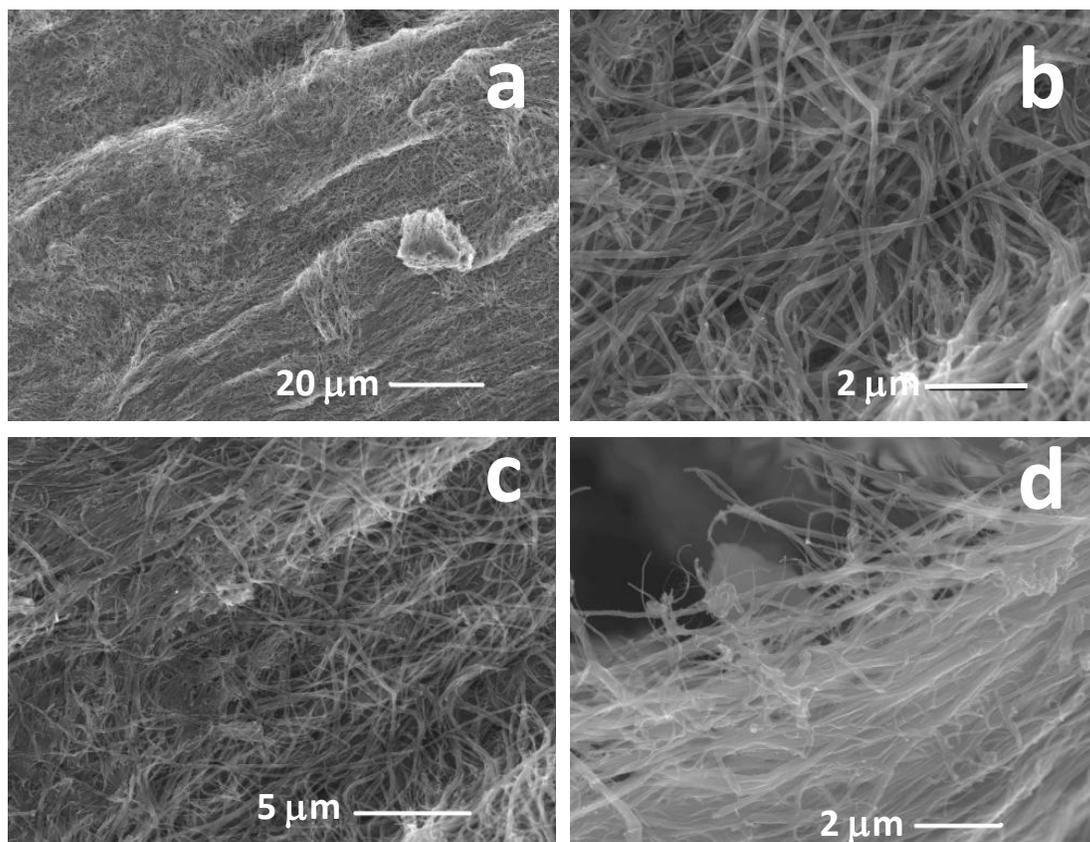


Figura 2.7: Imágenes de SEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs obtenido a partir de la sustitución de NH_3 por THF como solvente de reacción. En *a*, *b* y *c* se muestra a los MWNTs aglomerados de manera desordenada. En *d* se observa a los MWNTs con muy poco recubrimiento de polímero.

Se desarrolló además una variante de esta estrategia y consistió en la preparación de las sales de nanotubos en THF. La solución de sales fueron agregadas al monómero previamente disuelto en THF, (2,2 g metil metacrilato disuelto en 50 ml de THF, las sales fueron preparadas con en 100 ml de NH_3 , con 900 mg Li, 50 mg MWNTs y 200 ml de THF) los resultados de morfología fueron contrastantes.

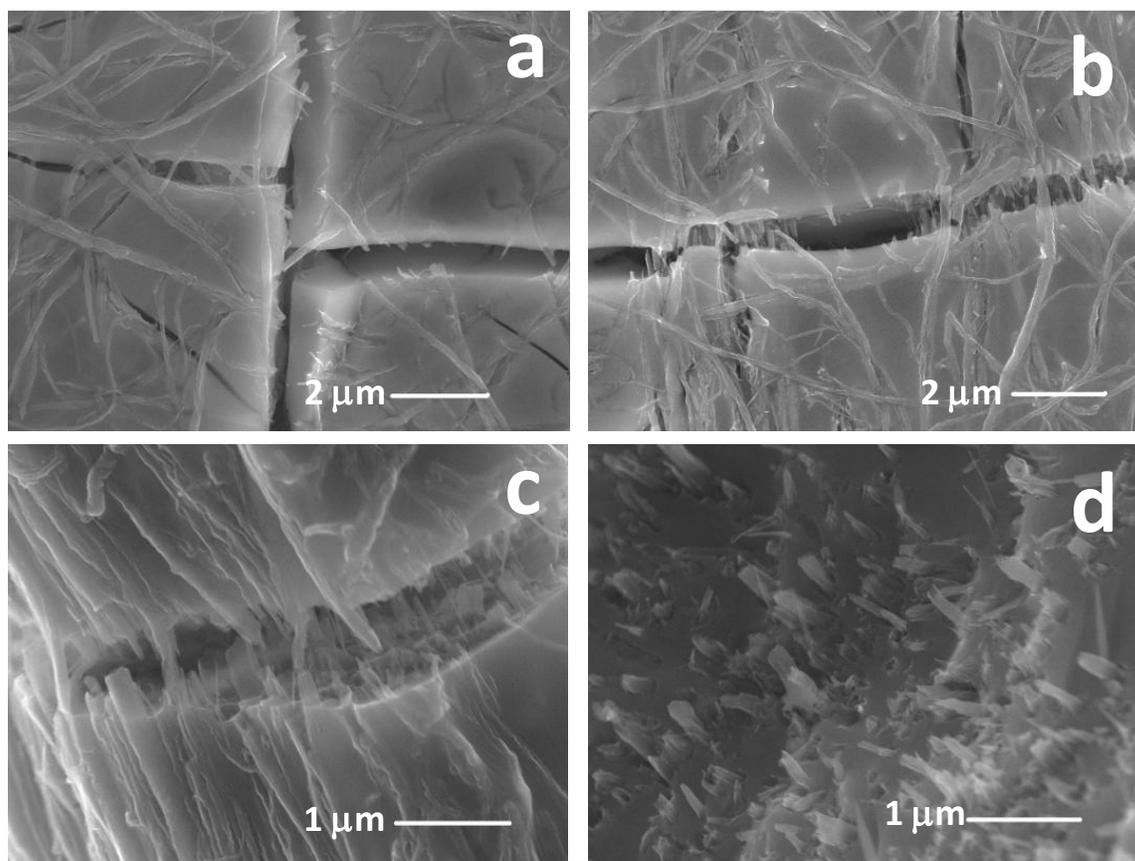


Figura 2.8: Imágenes de SEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs obtenido a partir de la sustitución de NH_3 por THF como solvente de reacción y la incorporación de sales a una solución de monómero. En las imágenes *a-d* se observa a los MWNTs dispersados e individualizados en el polímero formado; en los bordes de la muestra los MWNTs aparecen rotos.

En la [Fig. 2.8](#) se muestra las imágenes de SEM del nanocomposito de PMMA-MWNTs obtenido del anterior ensayo. Se observa en las imágenes *a-c* la formación de una gran cantidad de polímero y los MWNTs se muestran embebidos

y dispersados en el polímero; aparentemente existe buena adhesión entre polímero y nanotubos ya que es posible observar en la imagen *d* a nanotubos rotos en los bordes de una zona fracturada del material.

En la preparación de nanocompositos de poliestireno y nanotubos de pared múltiple PS-MWNTs, fue utilizada la *técnica de alto volumen de amoníaco (500 ml)* y a partir de este procedimiento la cantidad de monómero usada fue de 1.0 a 2.0 g de estireno.

Lo anterior fue pensado con el objetivo de observar la evolución del recubrimiento de polímero cuando la cantidad de monómero era incrementada. Las observaciones microscópicas revelaron una variedad de morfologías para los materiales preparados; observamos nanocompositos en donde los nanotubos presentaron poco recubrimiento de polímero, nanocompositos con nanotubos de superficie limpia y nanocompositos con buen recubrimiento de polímero y en este caso, la morfología extendida del polímero aparentó ser como una matriz continua.

En la [Fig. 2.9](#) se presentan imágenes de SEM de dos diferentes nanocompositos PS-MWNTs que presentan diferentes grados de recubrimiento polimérico. En la imagen *a* se muestra a un nanocomposito (obtenido usando 1 g estireno) con grandes zonas de polímero de morfología lisa y suave; en *b* se presenta el incremento de la imagen *a* y se puede apreciar que el polímero se extiende obedeciendo a la red de nanotubos dando como resultado, el engrosamiento de los mismos. La imagen *c* corresponde a un borde de la muestra donde se observa que los nanotubos están dispersos, también se observa cierta deformación del polímero como consecuencia de la adhesión con los nanotubos. En *d* es mostrada otra zona del nanocomposito (obtenido usando 1 g de estireno) en la cual se aprecia que hay muy poco recubrimiento de polímero, sin embargo se observa la presencia de grumos de polímero.

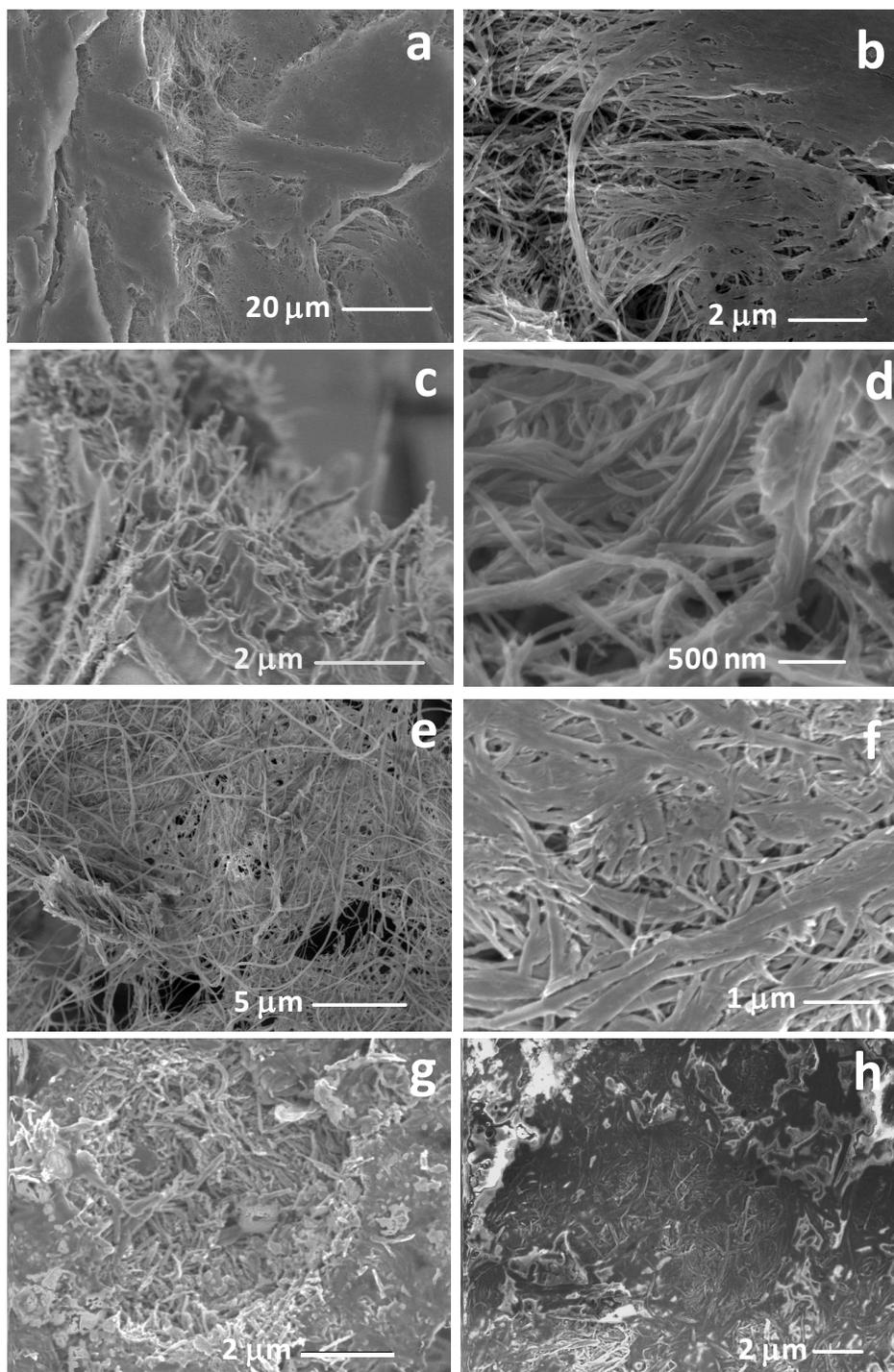


Figura 2.9: Imágenes de SEM de nanocompositos de PS-MWNTs. En *a*, se observa un nanocomposito con zonas extendidas de polímero y nanotubos sin recubrimiento, *b* es el aumento de *a*, se aprecia que el polímero se extendió sobre la red de nanotubos. En *c* se aprecia el borde de un nanocomposito (obtenido usando 1 g de estireno), los nanotubos están dispersados y el polímero deformado. La imagen *d* presenta nanotubos poco recubiertos y dañados. En *e-g* se observa que el polímero se extendió sobre los nanotubos y en *h* el polímero se extendió tanto que aparenta ser una fase continua.

En la imagen *e* se observa para el mismo nanocomposito que se forman algunas zonas ricas en polímero en donde los nanotubos comienzan a quedar embebidos, no se aprecian en esta muestra grumos de polímero libre. En las imágenes *f* se observa a los nanotubos engrosados por el recubrimiento de polímero y además, se aprecia que en algunos tramos los nanotubos se observan unidos por polímero dando la apariencia de un ensanchamiento repentino. En la imagen *g* los nanotubos no son fácilmente distinguibles en el nanocomposito (obtenido usando 2 g de estireno) debido a la gran cantidad de polímero que los recubre. En *h* se puede apreciar como el polímero se extendió a lo largo de la red de nanotubos de manera que aparenta ser una fase continua en la que los nanotubos se encuentran embebidos; se puede observar a algunos nanotubos que sobresalen de la superficie del polímero indicando que existe una buena adhesión con el polímero.

Las inspecciones realizadas con SEM sugieren que se forma un evidente recubrimiento de PS sobre los nanotubos con el incremento de la cantidad de monómero utilizado; esto puede ser debido a la cantidad de monómero invertido en la reacción de polimerización; pensamos que a mayor cantidad de monómero disponible, se forma más evidentemente un recubrimiento de polímero sobre los nanotubos; también los nanotubos engrosados sugieren que el PS cubre a los nanotubos conforme se aumenta la cantidad de monómero. Cabe mencionar que cuando fue empleada la más baja cantidad de monómero (0.5 g), fueron observadas muy pocas partículas de PS aislado pero fueron observados nanotubos dañados o abiertos.

Aparentemente la reacción de polimerización convierte el monómero disponible en polímero, también aparentemente, cuanto más monómero disponible hay en el medio de reacción, más extensos recubrimientos de polímero se forma; por otro lado, cuando se produce poco polímero los daños en los nanotubos son frecuentes.

Una evidencia directa de la formación de recubrimiento polimérico sobre los nanotubos es la obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) mediante un equipo JEOL JEM-2010 FEF a 200 KV. Las muestras de nanocomposito fueron disueltas en THF y sonicadas por 5 segundos; una gota de la solución fue depositada sobre una rejilla de Cu y el solvente se dejó evaporar a temperatura ambiente. Tanto para nanocompositos de PMMA-MWNTs como para nanocompositos de PS-MWNTs fueron tomadas imágenes (con ayuda de Jessica Campos, David Smith and David Cullen en *The Arizona State University*) que evidenciaron la presencia de polímero sobre la pared de los nanotubos.

En la [Fig. 2.10](#) se muestra un nanocomposito de PMMA-MWNTs, (2,2 g de metil metacrilato disuelto en 50 mL de THF, las sales fueron preparadas con en 100 ml de NH_3 , con 900 mg de Li, 50 mg de MWNTs y 200 ml de THF) se puede observar en *a*, a dos nanotubos individualizados lo que sugiere que los nanotubos fueron separados durante la reacción; los nanotubos se encuentran unidos perpendicularmente por un recubrimiento de polímero. La imagen *b* corresponde al aumento de *a* y se puede observar el recubrimiento de polímero como una fase amorfa que une a los dos nanotubos. En la imagen *c* se observa una punta de nanotubo aparentemente cubierta con polímero ya que una fase amorfa rodea la superficie del tubo. En la imagen *d* se aprecian los planos alineados de la pared de los MWNTs y el recubrimiento de polímero que es más bien una fase amorfa; en este caso se calcula que el espesor del recubrimiento polimérico es de 7 a 8 nm de espesor. La clásica fase amorfa sobre la superficie de los tubos que correspondiente al recubrimiento de polímero ha sido anteriormente observada por otros grupos de investigación.^{6,7,8}

También en las imágenes de HR-TEM de nanocompositos de PS-MWNTs, la morfología nos sugirió que los MWNTs fueron separados durante la reacción. El polímero cubrió la superficie de los nanotubos debido probablemente la interacción en la zona de la interface entre polímero y nanotubos como una consecuencia de la unión covalente entre ambos.

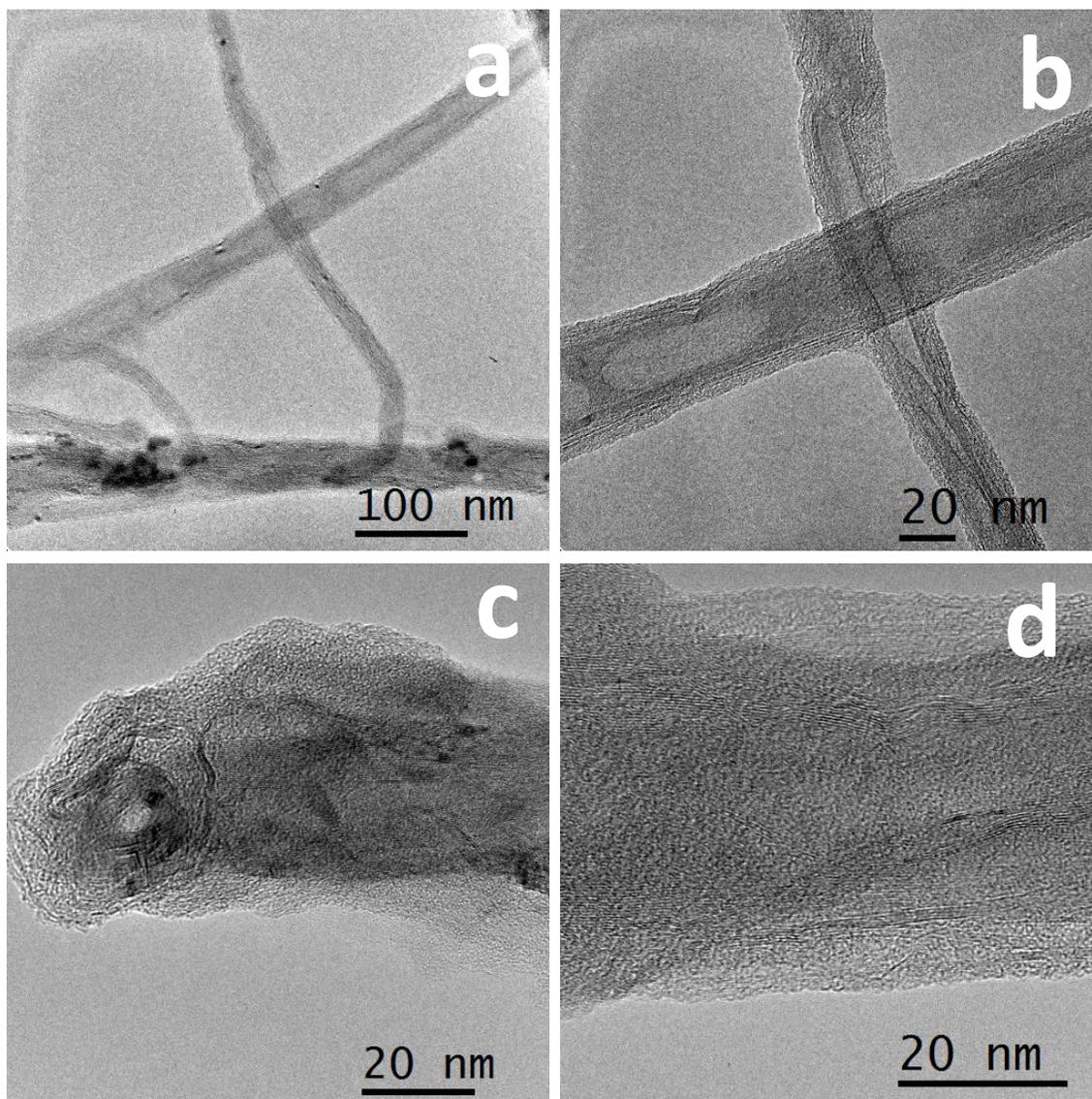


Figura 2.10: Microscopía electrónica de transmisión HR-TEM de un nanocomposito de PMMA-MWNTs. En *a* se muestra a dos nanotubos individuales, *b* es la zona incrementada de *a* y se observa que los nanotubos están soldados por el recubrimiento de PMMA. La imagen *c*, es una punta de MWNTs y se observa rodeado de una superficie amorfa de recubrimiento de PMMA. Se aprecia en *d* el borde del MWNTs y los planos alineados y enseguida una superficie amorfa por recubrimiento de polimérico.

La Fig. 2.11 son imágenes de HR-TEM y corresponden a nanocompositos de PS-MWNTs, En estos nanocomposito los MWNTs presentaron grandes recubrimientos de polímero y por las observaciones realizadas, creemos que la reacción promueve la separación de los mismos. Las imágenes *a-d* corresponden a un nanocomposito obtenido usando 40 mg de MWNTs dispersados en 80 ml de THF, 300 mg Li y 5 g de estireno disuelto en 30 mL de THF y 100 ml de NH₃. El nanocomposito de la imagen *e*, fue obtenido usando 60 mg de MWNTs suspendidos en 100 ml de THF, 600 mg Li y 1 g de estireno disuelto en 100 ml de THF y 300 ml de NH₃. El nanocomposito de la imagen *f*, fue obtenido usando 60 mg de MWNTs suspendidos en ~100 ml de THF, 600 mg de Li y 1 g de estireno disuelto en ~100 ml de THF y 500 ml de NH₃. Cabe destacar que en el primer nanocomposito (imágenes *a-d*) el volumen de NH₃ empleado fue de apenas 100 ml, en el segundo nanocomposito (imagen *e*) fue empleado una mayor cantidad de NH₃ (300 ml) y en el tercer nanocomposito (imagen *f*) fue empleada la más alta cantidad de NH₃ (500 ml).

En la imagen *a* se observa una muestra representativa en donde los nanotubos están separados uno de los otros sin embargo, en la zona del recuadro dos nanotubos se encuentran unidos por un puente de polímero. La zona enmarcada en *a* fue incrementada en la imagen *b*, ésta imagen muestra además una capa de consistencia amorfa alrededor del tubo que sugiere la presencia de polímero, la morfología es característica de recubrimiento polimérico y se diferencia de los planos gráficos de la pared de los nanotubos.

La imagen *c* es una vista de la misma zona con un ligero desplazamiento a la izquierda que nos permitió observar que el recubrimiento de polímero se extendió obedeciendo la topografía de la superficie del nanotubo. En *d* se observa un pequeño puente de polímero de aproximadamente 15 nm de longitud uniendo dos nanotubos separados. Este tipo de puente de polímero fue observado también en otro nanocomposito, en la imagen *e*, se aprecia un puente de polímero de casi 80 nm de longitud. Esta extensión del recubrimiento de polímero o puente han sido anteriormente observados en otros trabajos.^{9,10,11,12,13} En la imagen *f* se aprecia

nuevamente dos nanotubos unidos por una fase amorfa que sugiere la formación de un centro de material polimérico, dicha fase de polímero se extiende por la pared de los nanotubos hasta los nanotubos vecinos formando un recubrimiento muy extenso de casi 200 nm. Por lo anterior creemos que la unión entre PS y MWNTs es de tipo covalente.

En esta sección, revisamos la morfología mediante microscopía SEM y HR-TEM de nanocompositos de PMMA-MWNTs y PS-MWNTs obtenidos por la reacción de *sales de nanotubos*. Las observaciones obtenidas de SEM nos confirmaron que la reacción de polimerización transformó el monómero disponible en un recubrimiento de polímero sobre los nanotubos de carbono. También, las observaciones nos hacen pensar que cuanto más monómero había disponible para la polimerización, mayor recubrimiento de polímero se formó sobre la pared de los nanotubos.

Debido a las observaciones por HR-TEM y con base en las condiciones de reacción usadas para la obtención de los nanocompositos analizados, creemos que el volumen de NH_3 afecta de manera importante en la formación de recubrimiento de polímero sobre la pared de los MWNTs. En general, el recubrimiento polimérico se extiende por la superficie de los nanotubos formando puentes de polímero los cuales unen a nanotubos individuales y los mantienen integrados en todo el nanocomposito.

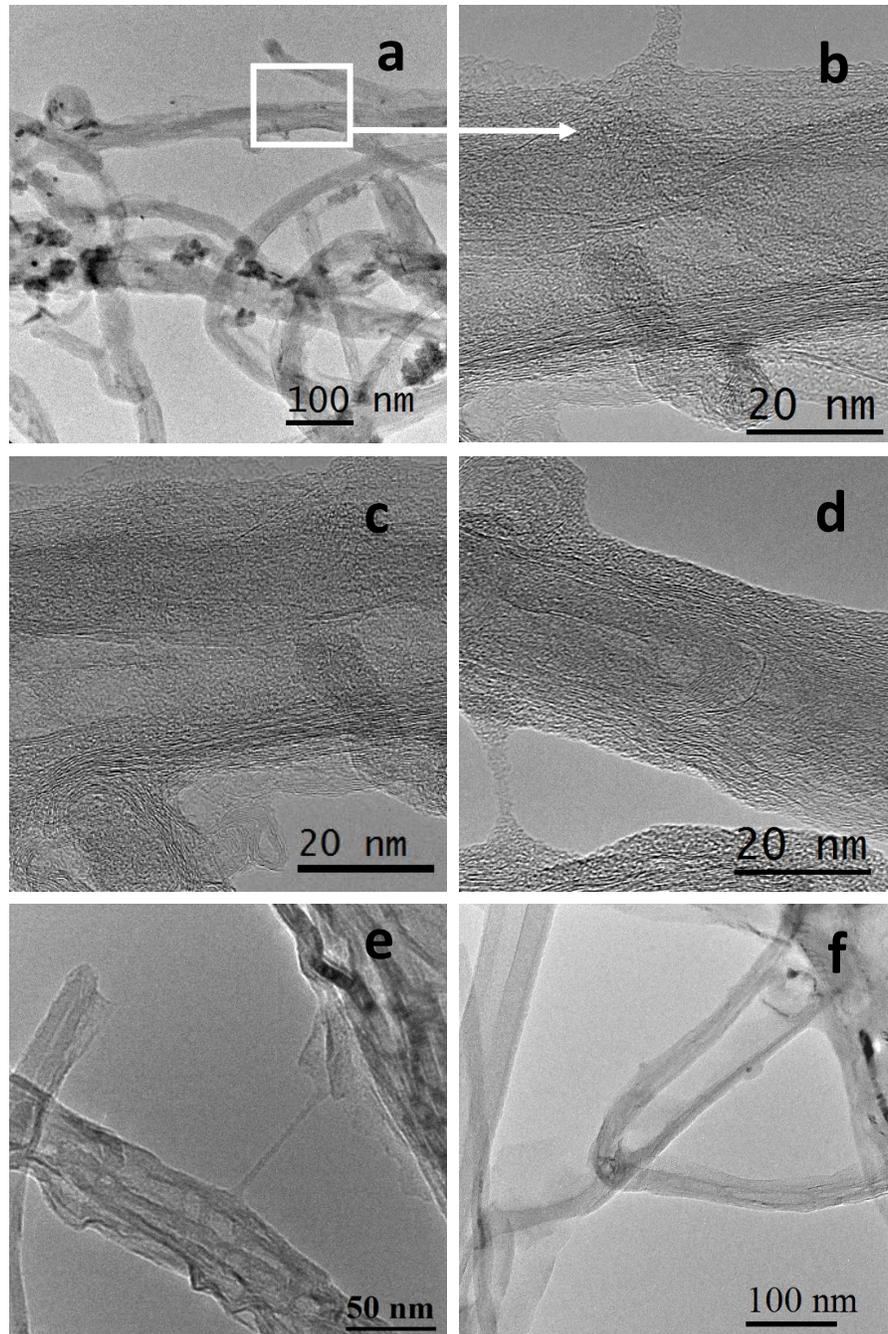


Figura 2.11: Imágenes de HR-TEM de nanocompositos de PS-MWNTs. En *a* corresponde a nanotubos dispersados, la zona enmarcada es incrementada en *b*. Las imágenes *b* y *c* muestran un recubrimiento sobre los nanotubos de consistencia amorfa. Puente de polímero entre dos nanotubos en *c*, *d* y *e*, En *f* se aprecia una zona amorfa de polímero entre dos nanotubos.

2.4 Espectroscopia Raman de CNTs

Una gran herramienta que ayuda a los químicos de CNTs deducir el tipo de interacción formada por la funcionalización de CNTs es la espectroscopia Raman. Actualmente se cuenta con un gran conocimiento de las características espectroscópicas Raman de CNTs, dicha información está relacionada a su estructura electrónica¹⁴, también nos brinda información de los defectos en CNTs,¹⁵ las propiedades mecánicas¹⁶ y térmicas también pueden ser deducidas por la caracterización con espectroscopia Raman¹⁷ y es posible también determinar el tipo de interacción que se forma después de someterlos a procesos de funcionalización con otras moléculas.¹⁸

Brevemente mencionamos que la espectroscopia Raman se fundamenta en la excitación de un electrón por la absorción de un fotón pasando de una banda energética de valencia a una banda energética de conducción; el electrón excitado se relaja a la banda de valencia emitiendo un fotón. La medición de la intensidad de la luz dispersada como una función de la pérdida de energía, proporciona la frecuencia exacta del fonón emitido por el electrón. La dispersión Raman puede ocurrir por procesos de emisión de un fonón (*Stokes process*) o por procesos de absorción de un fonón (*anti-Stokes process*); en el análisis solo atendemos los procesos de emisión por ser los más abundantes. En los procesos de primer orden es implicado solo un fonón; y en los procesos de segundo orden son implicados dos o más fonones. Para los SWNTs, la banda “G” alrededor de 1580 cm^{-1} (Fig. 2.12) es producto de un proceso de primer orden y corresponde a vibraciones de los átomos de carbono a lo largo y ancho de un nanotubo y generalmente puede ser usada para determinar el diámetro de los nanotubos, para distinguir a los nanotubos metálicos de los semiconductores y también para comprobar transferencias de carga por efecto de alguna modificación química. La banda “RBM” alrededor de $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ es también producto de un proceso de primer orden y corresponde a vibraciones radiales y fuera del plano de los átomos de carbono, es como si el nanotubo “ventilara” y este tipo de vibración puede ser usada para estudios relacionados con el diámetro de los nanotubos y para

determinar su estructura electrónica pero, en el caso de los MWNTs esta señal es muy débil, prácticamente imperceptible a causa de una amplia dispersión de diámetros de los nanotubos interno y al gran diámetro de los tubos más externos. La banda “D” en 1350 cm^{-1} es producida por eventos de segundo orden y es sensible a los defectos presentes en los nanotubos y a los efectos de borde. Ver [Fig. 2.12](#). Esta es la señal en espectroscopia Raman de CNTs que más fácilmente nos permite deducir la funcionalización en los nanotubos de carbono.

Para profundizar más en los fundamentos de esta técnica y en los fenómenos relacionados en la respuesta al Raman de CNTs recomendamos las referencias 19, 20, 21 y 22 de este capítulo. En estas obras se podrá encontrar información muy detallada relacionada con la importancia de la estructura electrónica de los materiales de carbono, los diferentes tipos de vibración de los enlaces C-C sp^2 en estos materiales, la respuesta que presentan ante una excitación con diferente energía láser, la frecuencia a la que la resonancia ocurre, etc.

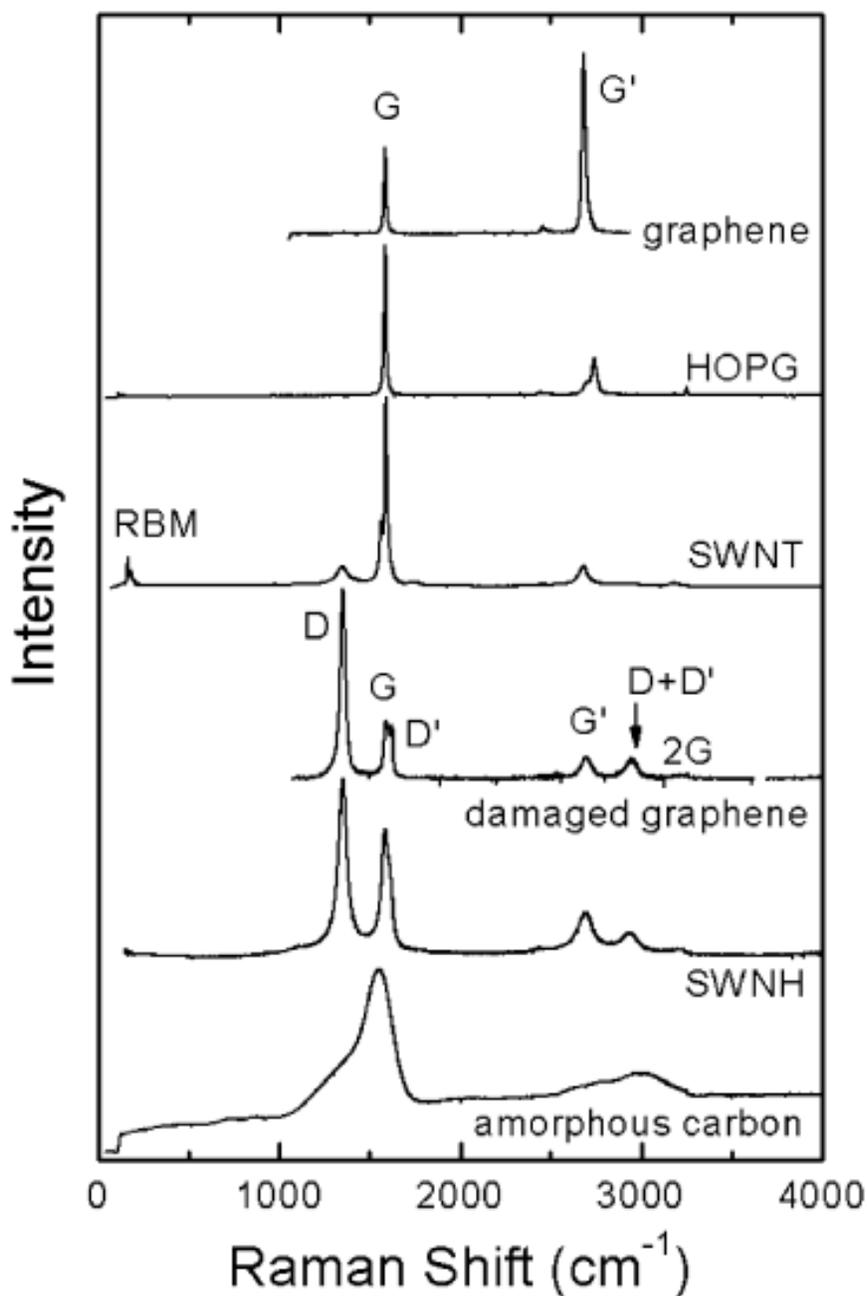


Figura 2.12: Espectros Raman de diferentes nanoestructuras de carbono. El espectro superior corresponde a grafeno. Las principales bandas (*RBM*, las bandas del desorden *D*, *D2* y *D+D2*, la banda *G* y la banda *2G*) están asignadas en algunos espectros pero aplican al resto de ellos. La frecuencia a la que aparecen las señales en el espectro, la forma y la intensidad de las bandas dan información relacionada con las estructuras de carbono de hibridación sp^2 . Figura de la referencia 22.

2.5 Espectroscopia Raman de nanocompositos

La técnica de caracterización por Raman es relativamente simple ya que generalmente los ensayos se hacen de manera muy rápida y a temperatura ambiente además, es una técnica no destructiva. Para caracterizar los nanocompositos las muestras fueron usadas en forma de polvos, tal como fueron obtenidas del proceso de síntesis; para la recopilación de los espectros fue utilizado un equipo micro-Raman inVia Renishaw usando una excitación por laser de 633 nm. Enfocamos el láser sobre la muestra la cual fue colocada sobre la superficie de un porta-muestras de cuarzo y se hizo un barrido de 30 segundos para adquirir un espectrograma de intensidades bien definidas. Como referencia, también fue medida una muestra de MWNTs purificados que fueron utilizados en la síntesis de nanocompositos para determinar por comparación las variaciones de las señales.

En la parte superior de la [Fig. 2.13](#) presentamos el espectro Raman característico de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) y en la parte inferior presentamos el espectro Raman característico del poliestireno puro (PS).^{23,24} Como se puede observar en el espectro de los MWNTs, las bandas *D*, *G* y *G'* se encuentran señalizadas; la zona del espectro enmarcada corresponde al rango de frecuencia en donde normalmente aparecen las señales características de PS; el rango de frecuencia en el que aparecen las bandas de PS es entre 400 a 1800 nm como se aprecia en el espectro inferior de la figura.

En nuestro estudio fue muy importante determinar la modificación estructural de los nanotubos a consecuencia de la funcionalización con polímero, por lo que nos enfocamos en solamente determinar los cambios que sufrieron las señales de los MWNTs en los nanocompositos.

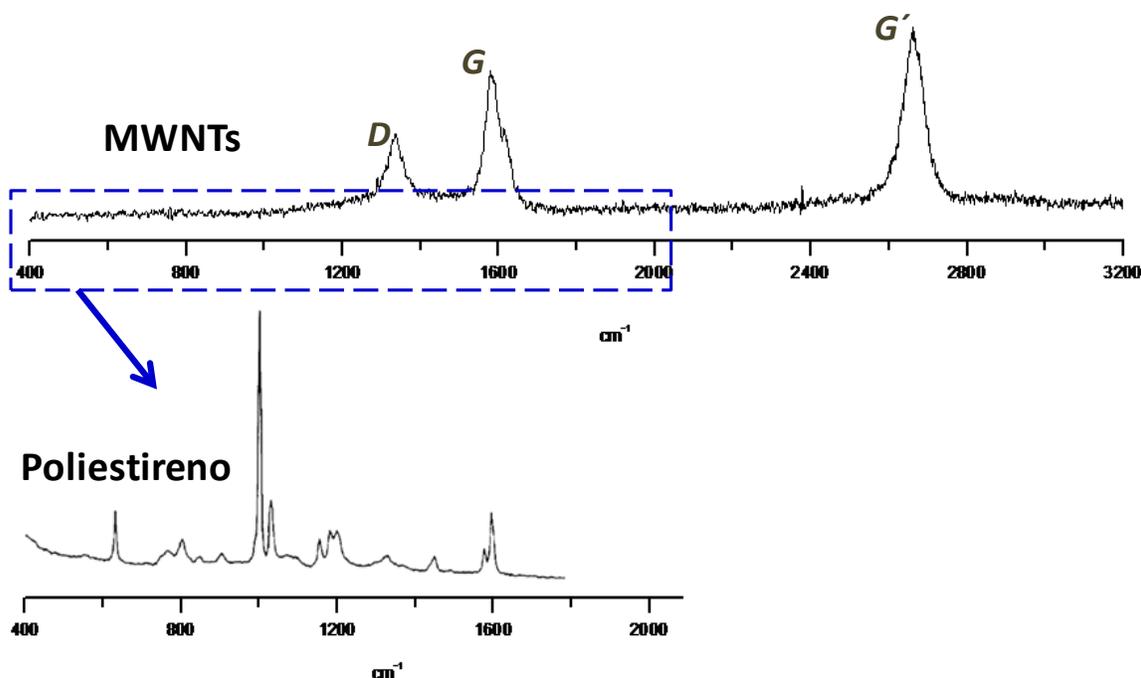


Figura 2.13: Espectro superior es el espectro Raman de MWNTs, se indican las señales características *D*, *G* y *G'*. El espectro inferior corresponde al PS puro, las señales se presentan en un rango entre 400 y 1800 nm. Las graficas corresponden a espectros obtenidos con una excitación laser de 514 nm en ambos casos.

De una serie amplia de materiales fueron elegidos tres tipos de nanocompositos para su caracterización por Raman; estos nanocompositos fueron elegidos por presentar MWNTs recubiertos con una superficie continua y suave de polímero según las observaciones realizadas por SEM presentada en la sección anterior.

Un tipo de nanocomposito fue elegido por presentar poco recubrimiento de polímero sobre la superficie de los MWNTs, (imagen *a* de SEM en la Fig. 2.14) un segundo tipo de nanocomposito fue elegido como moderadamente recubierto debido a que los nanotubos presentaron algunas zonas de su superficie ligeramente cubierta con polímero y otras zonas donde la superficie no fue recubierta (imagen *b* de SEM). Finalmente, un tercer tipo de nanocomposito fue elegido por que los nanotubos de carbono se observaron muy recubiertos con

polímero (imagen c de SEM). A continuación presentamos la caracterización realizada a estos nanocompositos sin embargo, un estudio de caracterización para una serie de nanocompositos donde la proporción de polímero y de MWNTs están bien definidas, será discutida en el [capítulo 3](#).

En la [Fig. 2.14](#) se presentan los espectros Raman normalizados de tres diferentes nanocomposito de PS-MWNTs; la característica que los hace diferentes (según las observaciones realizadas mediante microscopía SEM) es el nivel de recubrimiento polimérico que los MWNTs presentan: poco recubiertos (~65 wt% PS), moderadamente recubiertos (~71 wt% PS) y bien recubiertos (~84 wt% PS).

Se puede observar en la parte baja de la figura al espectro correspondiente a los MWNTs purificados; se observa la banda *D* característica en 1354 cm^{-1} y la banda *G* en 1582 cm^{-1} . En el espectro *a*, se aprecia que las bandas *D* y *G* fueron ligeramente modificadas cuando se formó un ligero recubrimiento de polímero sobre los MWNTs, la diferencia más evidente es el incremento de intensidad de la banda *D*, esto sugiere que cierto grado de desorden fue generado en las paredes de los nanotubos. El espectro *b*, corresponde a un nanocomposito en donde los MWNTs fueron moderadamente recubiertos con polímero (las imágenes de SEM muestran la presencia de dicho recubrimiento); en este caso, el espectro mostró un importante incremento de intensidad de la banda *D* sugiriendo en este caso que, grado de desorden generados es mayor en este nanocomposito; además, un ligero desplazamiento de 26 cm^{-1} hacia frecuencias bajas fue observado, dicho cambio de frecuencia está relacionado con la injercción covalente de moléculas sobre la pared de los nanotubos²⁵. El espectro *c* corresponde a un nanocomposito con MWNTs de alto nivel de recubrimiento polimérico; en el espectro la banda *D* sufrió el mayor incremento de intensidad y un desplazamiento a bajas frecuencias de 46 cm^{-1} . Los valores de intensidad y los desplazamientos de las señales están enlistados en la [tabla 2.3](#).

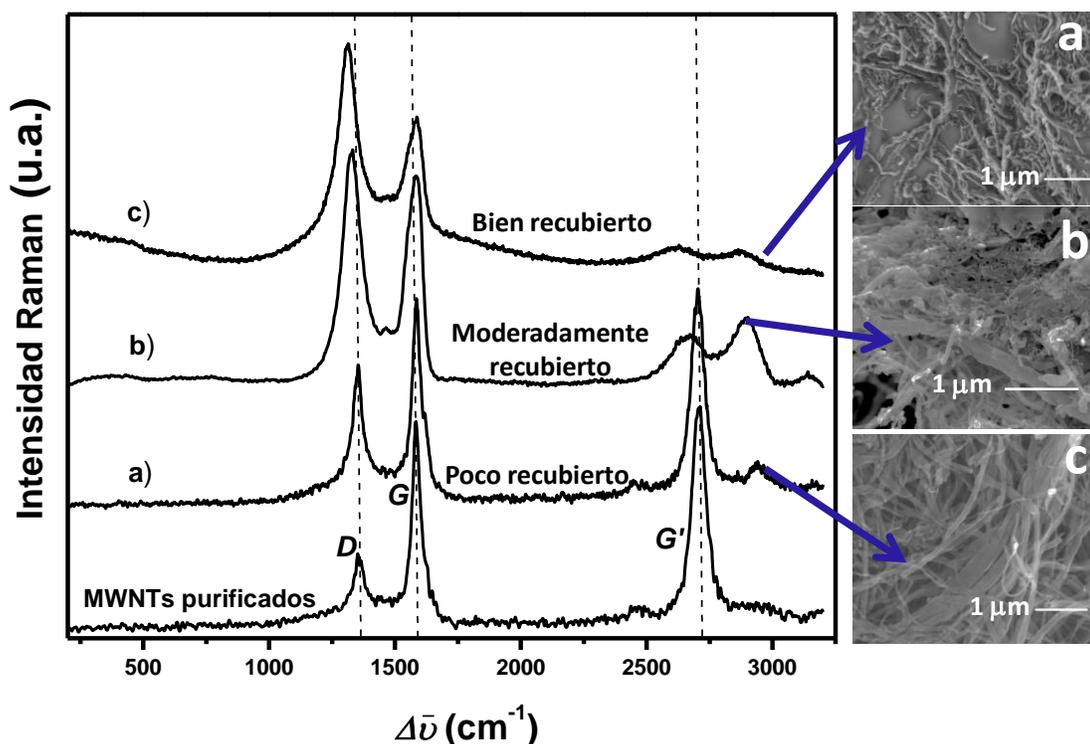


Figura 2.14: Espectros Raman de nanocompositos de PS-MWNTs. Espectro inferior corresponde a MWNTs purificados, se indican las señales características *D*, *G* y *G'*. Espectro *a*, corresponde a un nanocomposito con poco recubrimiento de polímero sobre los MWNTs. El espectro *b*, corresponde a un nanocomposito con MWNTs moderadamente recubiertos y el espectro *c* corresponde a un nanocomposito con MWNTs bien recubiertos de polímero. Las flechas indican la correspondiente imagen de SEM que evidenció en *a*: MWNTs poco recubiertos, en *b*: moderadamente recubiertos y en *c*: muy recubiertos.

Cabe mencionar que también la banda *G* en los espectros *b* y *c*, sufrió un ensanchamiento lo que puede ser causado por el aumento del diámetro de los nanotubos debido al recubrimiento de polímero.^{26,27} A sí mismo, la banda *G'* se vio grandemente modificada en los espectros *b* y *c*; la banda *G'* al igual que la banda *D* está asociada con la formación de defectos de bordes en los nanotubos. Es apreciable la disminución de la intensidad de esta señal y al mismo tiempo se observa la aparición de una señal a 2932 cm^{-1} muy probablemente debido a la presencia cada vez más abundante del recubrimiento de polímero. Esta nueva

señal incrementó en intensidad hasta el mismo nivel de la banda G' en el espectro c.

Tabla 2.3: Datos de espectroscopia Raman correspondientes a MWNTs purificados y a nanocompositos de PS-MWNTs extraídos de la Figura 5.1.1

	I_D	I_G	I_D/I_G	ΔD
MWNTs Purificados	0.473	1.109	0.426	NA
a) NPR ~65 wt% PS	1.242	1.562	0.790	NA
b) NMoR ~71 wt% PS	1.968	1.850	1.060	26
c) NMuR ~84 wt% PS	2.176	1.823	1.190	46

NPR: nanocomposito con MWNTs poco recubiertos de polímero; NMoR: nanocomposito con MWNTs moderadamente recubiertos de polímero; NMuR nanocomposito con MWNTs muy recubiertos de polímero. NA: No apreciable

En la [Tabla 2.3](#) son enlistados para cada nanocomposito las intensidades de las bandas D y G , la relación de intensidades de ambas bandas y el desplazamiento que sufre la banda D en cada caso. La relación I_D/I_G es la proporción de defectos generados en la pared de los nanotubos a causa de la funcionalización y a la formación de otros tipo de defectos. Se deduce de la tabla que a medida que el recubrimiento polimérico es más evidente, el incremento de la intensidad de la banda D es mayor; esto puede explicarse por el hecho de la reacción de sales de nanotubos proporciona un enlazamiento covalente entre la pared de los nanotubos y las cadenas de polímero, generando desorden a causa de la interrupción de la conjugación electrónica. Se detectó desplazamientos de la banda D en el nanocomposito con MWNTs moderadamente recubiertos y en el nanocomposito con MWNTs muy recubiertos con polímero. El desplazamiento de la banda D superior a 5 cm^{-1} está asociado con el cambio de hibridación de carbono sp^2 a carbono sp^3 a lo largo de la pared de los nanotubos como una consecuencia de la modificación química,^{28,29} estos desplazamientos no fueron detectados en el nanocomposito con MWNTs poco recubiertos y sin embargo, la intensidad de la banda D incrementó de manera importante, esto sugiere que la mayor parte de los defectos formados, son probablemente debidos a daños estructurales en la pared de los nanotubos.

Hasta este punto hemos presentado la ruta sintética con la que nos fue posible preparar nanocompositos de tipo polímero-CNTs de manera eficiente, con morfología que confirma la formación de polímero y de características vibracionales que sugieren funcionalización covalente de MWNTs. Los resultados presentados además, nos permitieron dirigir nuestro trabajo de investigación a la preparación sistemática de nanocompositos de MWNTs con cantidad de polímero controlada y cuya caracterización será discutida en el siguiente capítulo.

2.6 Bibliografía

- 1 Benjamin Fragneaud, Síntesis y caracterización de materiales compuestos polímero/nanotubos de carbono: Impacto del injerto de polímero a la superficie de los CNx MWNTs sobre las propiedades eléctricas y mecánicas de los nano-compuestos. Tesis de Doctorado, Diciembre 15, **2006**.
- 2 Mariamne Dehonor-Gómez Polystyrene grafting of CNx nanotubes for the elaboration of polystyrene-based composites, Tesis de Doctorado, Mayo 29, **2007**.
- 3 M. Dehonor, K. Masenelli-Varlot, A. González-Montiel C. Gauthier, J.Y. Cavail, M. Terrones, Grafting of Polystyrene on Nitrogen-Doped Multi-Walled Carbon Nanotubes. *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 1 (**2007**)1-8.
- 4 A. G. Cano Márquez, Synthesis of nanocomposites from polyaniline, polypyrrole and carbon nanotubes, and unzipping of multi-walled carbon nanotubes for the obtention of new graphitic nanomaterials, Tesis de Doctorado, Agosto 27, **2010**.
- 5 J. Chattopadhyay, S. Chakraborty, A. Mukherjee, R. Wang, P. S. Engel, W. E. Billups, SET Mechanism in the Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 111 (**2007**) 17928-17932.
- 6 D. Shi, J. Lian, P. He, L. M. Wang, W. J. van Ooij, M. Schulz, Y. Liu, D. B. Mast, Plasma deposition of ultrathin polymer films on carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 81 (**2002**) 5216-5118.
- 7 H. X. Wu, X. Q. Qiu, W. M. Cao, Y. H. Lin, R. F. Cai, S. X. Qian, Polymer-wrapped multiwalled carbon nanotubes synthesized via microwave-assisted in situ emulsion polymerization and their optical limiting properties, *Carbon* 45 (**2007**) 2866–2872.
- 8 B. McCarthy, J. N. Coleman, R. Czerw, A. B. Dalton, M. in het Panhuis, A. Maiti, A. Drury, P. Bernier, J. B. Nagy, B. Lahr, H. J. Byrne, D. L. Carroll, W. J. Blau, A Microscopic and Spectroscopic Study of Interactions between

- Carbon Nanotubes and a Conjugated Polymer *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 2210-2216.
- 9 L. Xie, F. Xu, F. Qiu, H. Lu, Y. Yang, Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with High Bonding, Density of Polymer Layers and Enhanced Mechanical Properties of Composites *Macromolecules*, 40 (2007) 3296-3305.
- 10 H. X. Wu, R. Tong , X. Q. Qiu, H. F. Yang, Y. H. Lin, R. F. Cai, S. X. Qian Functionalization of multiwalled carbon nanotubes with polystyrene under atom transfer radical polymerization conditions *Carbon* 45 (2007) 152-159.
- 11 F. Liang, A. K. Sadana, A. Peera, J. Chattopadhyay, Z. Gu, R. H. Hauge, W. E. Billups, A Convenient Route to Functionalized Carbon Nanotubes, *Nano Letters*, 4 (2004) 1257–1260.
- 12 F. Liang, L. B. Alemany, J. M. Beach, W. E. Billups, Structure Analyses of Dodecylated, Single-Walled Carbon Nanotubes *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 13941–13948.
- 13 F. Liang, J. M. Beach, K. Kobashi, A. K. Sadana, Y. I. Vega-Cantu, J. M. Tour, W. E. Billups, In-Situ Polymerization by Single Walled Carbon Nanotube Salts, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 4764–4767.
- 14 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorib, A. G. S. Filhob, R. Saito, Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes, *Carbon* 40 (2002) 2043–2061.
- 15 F. Hennrich, R. Krupke, S. Lebedkin, K. Arnold, R. Fischer, D. E. Resasco, M. red M. Kappes, Raman Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes from Various Sources, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10567-10573.
- 16 C.A. Cooper, R.J. Young, M. Halsall, Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy *Composites: A* 32 (2001) 401–411.
- 17 O. Lourie, H. D. Wagner, Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy, *J. Mater. Res.*, 13 (1998) 2418-2422.

- 18 M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization, *Science* 301 (2003) 1519-1522.
- 19 M. S. Dresselhaus P. C. Eklund, Phonons in carbon nanotubes *Adv Phys*, 49 (2000) 705-814
- 20 A Jorio, M A Pimenta, A G Souza Filho, R Saito, G Dresselhaus M S Dresselhaus. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *New J Phys* 5 (2003) 139.1–139.17.
- 21 M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys Rep.* 409 (2005) 47–99.
- 22 M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito. Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* 10 (2010) 751–758.
- 23 P. P. Hong, F. J. Bwrio, S. J. Clarson, S. D. Smith, An Investigation of the Interdiffusion of Polystyrene and Deuterated Polystyrene Using Surface-Enhanced Raman Scattering, *Macromolecules*, 24 (1991) 4770-4776.
- 24 E. J. C. Kellar, C. Galiotis, E. H. Andrews, Raman Vibrational Studies of Syndiotactic Polystyrene. Assignments in a Conformational/Crystallinity Sensitive pectral Region *Macromolecules* 29 (1996) 3515-3520.
- 25 S. D. M. Brown, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Observations of the *D*-band feature in the Raman spectra of carbon nanotubes *Phys. Rev. B* 64 (2001) 073403.
- 26 C. Stéphan , T.P. Nguyen, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, Characterization of singlewalled carbon nanotubes-PMMA composites *Synth. Met.* 108 (2000) 139-149.
- 27 W. Ding, A. Eitan, F. T. Fisher, X. Chen, D. A. Dikin, R. Andrews, L. C. Brinson, L. S. Schadler, R. S. Ruoff , *Nano Lett.* 3 (2003) 1593-1597.
- 28 S. Qin, D. Qin, W. T. Ford, J. E. Herrera, D. E. Resasco, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, Solubilization and Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes

-
- in Water by in Situ Radical Polymerization of Sodium 4-Styrenesulfonate, *Macromol.* 37 (**2004**), 3965-3967.
- 29 C. A. Dyke, J. M. Tour, Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (**2003**) 1156-1157.

CAPITULO 3

Nanocompositos poliméricos con alto porcentaje de nanotubos de carbono

3.1 Expectativas de nanocompositos de polímero y nanotubos de carbono (polímero-MWNTs) con alto porcentaje de nanotubos

La principal expectativa fue lograr obtener nanocompositos a base de nanotubos de carbono y polímero (polímero-CNTs). Con nuestro método de síntesis esperamos injertar covalentemente polímero sobre la pared de nanotubos de carbono y como consecuencia, formar un recubrimiento de polímero sobre la superficie gráfica. Tanto la formación de recubrimiento de polímero como la formación de interacciones entre polímero y nanotubos, fueron deducidas y presentadas en el capítulo anterior.

Lo relevante en este capítulo radica en que pudimos preparar nanocompositos de PS-MWNTs con altos porcentajes de nanotubos de carbono de forma controlada, esperando obtener nanocompositos con propiedades dependientes de las propiedades de los nanotubos. La capacidad de dispersión, las características espectroscópicas y la estabilidad térmica de una serie de nanocompositos de poliestireno, conteniendo diferentes proporciones de nanotubos, será discutida en este capítulo.

Una vez obtenidos estos nanocompositos, los mezclamos con polímero virgen para formar compositos esperando que los nanotubos resultaran miscibles con la matriz de polímero. Al mismo tiempo, una de las principales expectativas fue lograr obtener compositos con una buena dispersión de nanotubos de carbono con la finalidad de aprovechar en lo máximo sus propiedades. Además, esperamos que estos compositos resultaran con propiedades mecánicas y estabilidad térmica superiores a las del polímero puro: deformación a la fractura, temperaturas de transición vítrea (T_g) y temperatura de degradación (T_d). La caracterización de este tipo de compositos será discutida en el capítulo siguiente.

Cabe recordar que uno de los beneficios de nuestro método de síntesis es la posibilidad de controlar la formación de una cantidad alta de polímero y además, es posible preparar nanocompositos con alto porcentaje de CNTs, de forma controlada y en un solo paso de síntesis.

La preparación de nanocompositos con alta proporción de CNTs se desarrolló mediante el uso del método de *alto volumen de amoníaco (500 ml)* descrita en el [capítulo 2](#). A grandes rasgos, el método consistió en formar una solución de Li/NH₃, y sobre la cual fueron adicionadas alternadamente una solución de MWNTs en THF y una solución de estireno en THF. La cantidad de poliestireno formada pudo ser controlada usando de 1 a 2 g de monómero. Los nanocompositos resultantes fueron evaluados en sus propiedades de dispersión y en la estabilidad térmica.

3.2 Características de dispersión de nanocompositos de poliestireno y nanotubos de carbono (PS-MWNTs)

3.2.1 Dispersión de MWNTs en nanocompositos de poliestireno

Para evaluar la capacidad de dispersión de los MWNTs en los nanocompositos obtenidos, presentamos las observaciones realizadas con microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanocompositos con alto porcentaje de nanotubos.

Muestras de nanocompositos en forma de polvo obtenida usando estireno como monómero y empleando el método de *alto volumen de amoníaco (500 ml)*, fueron colocadas sobre una porta-muestra de aluminio fijándolas con cinta de carbono y sin aplicar recubrimiento de oro.

La Fig. 3.1a es una imagen de SEM en la que se muestra a MWNTs purificados que fueron usados en la preparación del nanocomposito; no se observa carbón amorfo por lo que los nanotubos se aprecian muy limpios en la superficie sin embargo, los nanotubos se encuentran aglomerados formando tapetes. En La Fig. 3.1b se presenta la superficie fracturada de un nanocomposito de PS-MWNTs obtenido usando 1g de estireno; dicha fractura fue a consecuencia de la evaporación del solvente durante la etapa de secado del producto de reacción. Se aprecia la morfología de los nanotubos y como se puede observar, es diferente a la de los nanotubos purificados de la Fig. 3.2a. Se observa un recubrimiento de polímero en los nanotubos, el polímero parece deformado al mismo tiempo que recubre los nanotubos, se puede ver además a los nanotubos en dirección perpendicular a la superficie obedeciendo a la deformación del polímero; esto sugiere que existe una buena adhesión interfacial entre la pared de los nanotubos y el polímero formado.^{1,2}

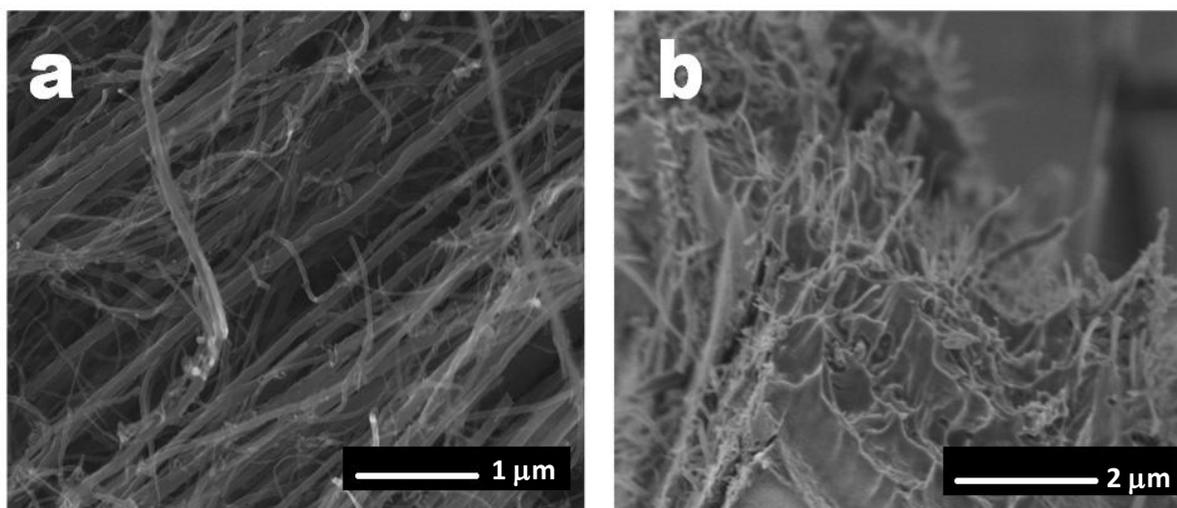


Figura 3.1. Imagen a muestra la morfología de MWNTs purificados y aglomerados usados en la preparación de nanocompositos. La imagen b corresponde a la morfología de MWNTs en el borde de un nanocomposito, se observa a los nanotubos recubiertos con polímero.

En la Fig. 3.2 se presenta una serie de nanocompositos de PS-MWNTs con 81.2, 75.6, 67.3, 42.0 y 22.3 wt% de MWNTs. La imagen a, corresponde a la morfología de los MWNTs purificados usados en la polimerización; se aprecia que

los MWNTs están aglomerados en forma de ramillete. En la imagen *b*, la flecha señala una pequeña zona de textura suave que corresponde al recubrimiento de PS formado, se aprecia otra zona de MWNTs desorientados y sin recubrimiento de polímero.

En las imágenes *c-e* (nanocompositos de 75-42 wt% de nanotubos) se observa que el recubrimiento de PS se extendió obedeciendo a la red de nanotubos conforme la proporción de polímero aumentó de ~22 a 54 wt% de PS; se observa además que, para estos nanocompositos fue obtenida una buena dispersión de nanotubos debido a que ya no se aprecian aglomerados en forma de ramillete.

En la imagen *f* (nanocomposito con 22.3 wt% de MWNTs) muestra que aparentemente el PS producido (77.7 wt%) se extendió hasta formar una fase continua; se pueden apreciar algunos nanotubos individuales que salen de la superficie sugiriendo que en este nanocomposito se obtuvo la mejor dispersión de MWNTs.

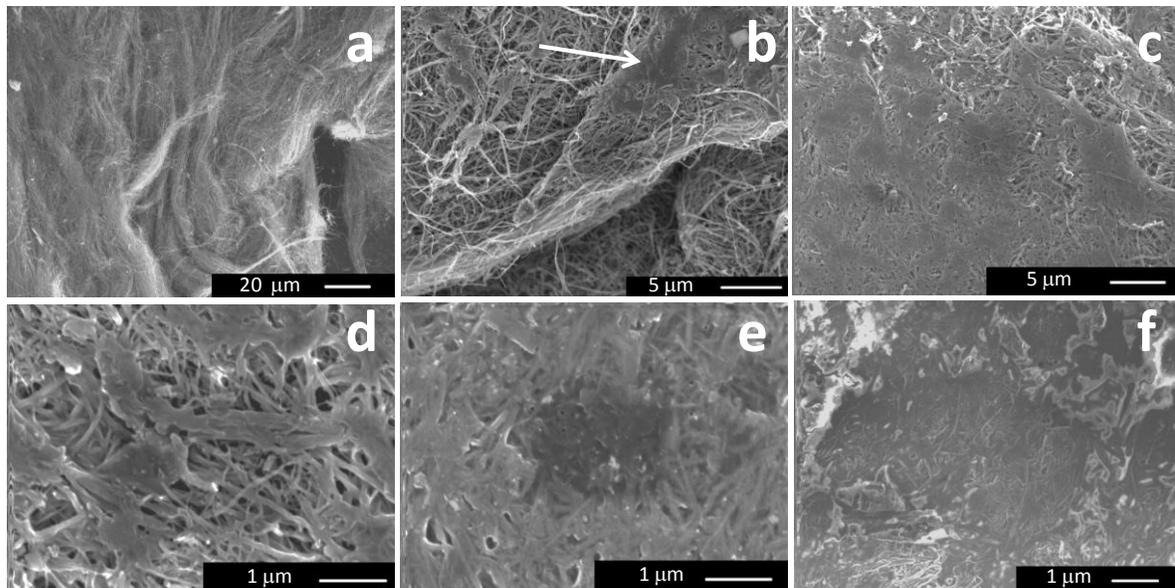


Figura 3.2: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de *a*, nanotubos de pared múltiple (MWNTs) y de nanocompositos de PS-MWNTs con proporción de MWNTs de: *b*, 81.2; *c*, 75.6; *d*, 67.3; *e*, 42.0 y *f*, 22.3 wt%.

3.2.2 Dispersión de nanocompositos de PS-MWNTs en cloroformo

Aproximadamente 5.0 mg de nanocomposito en forma de polvo con 22.3 wt% y 81.2 wt% de MWNTs fueron pesados; posteriormente fueron dispersados en aproximadamente 20 mL de cloroformo (CHCl_3) usando agitación lenta durante 24 hr; fueron obtenidas suspensiones homogéneas y permanecieron estables por varias semanas. La funcionalización de los nanotubos con polímero mejoró la dispersión de MWNTs en CHCl_3 , estos cambios de dispersión en medios orgánicos son generalmente aceptados como un indicativo de modificación química de CNTs^{3,4,5,6} por tanto, este cambio sugiere que el polímero fue covalentemente injertado a la pared externa de los MWNTs. La Fig. 3.3 muestra el cambio de dispersión de los MWNTs después de la funcionalización con PS de dos nanocompositos diferentes que contienen alto porcentaje de MWNTs. En la Fig. 3.3B, la dispersión es completamente homogénea y en la Fig. 3.3C no es del todo homogénea; algunos pequeños grumos fueron observados después de tres semanas lo que posiblemente indica que en nanocompositos con alto porcentaje de MWNTs (81.2 wt%) el recubrimiento de PS sobre la pared de los nanotubos no fue suficientemente espeso como para evitar la agregación después de un largo tiempo. Es importante destacar que al evaporarse el solvente de ambas muestras, una película delgada de polímero queda adherida en la pared del contenedor; en la muestra con 22.3 wt% de nanotubos (Fig. 3.3B) la película que se formó fue de color gris y la película formada de la muestra con 81.2 wt% de nanotubos (Fig. 3.3C) fue ligeramente gris, muy delgada y transparente. Lo anterior muestra la estabilidad de ambas soluciones que permitió la formación de película a pesar de que la eliminación de solvente fue lenta.

En general, los nanocompositos fueron bien dispersados con respecto a la pobre dispersión de los MWNTs purificados mostrada en la Fig. 3.3A. La dispersión de los nanocompositos fue igualmente buena en tetrahidrofurano.

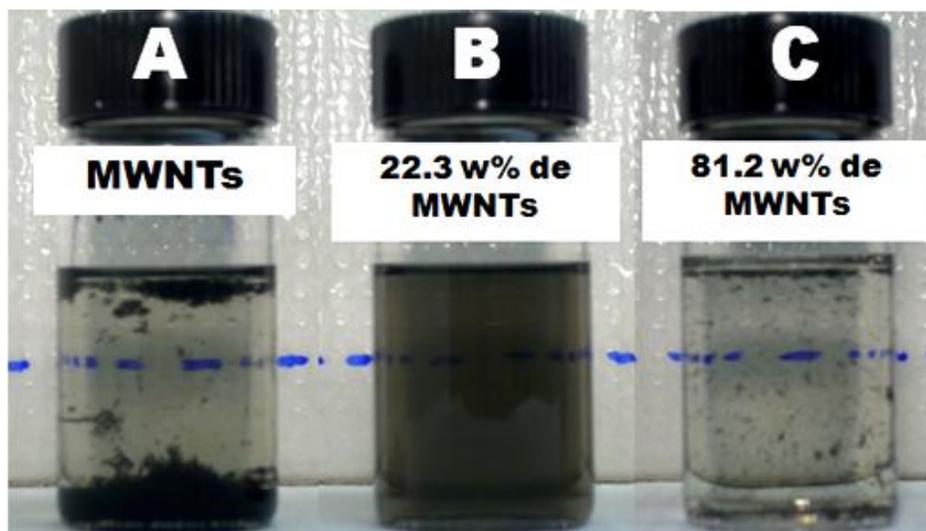


Figura 3.3: Dispersión de nanocompositos de PS-MWNTs en cloroformo. En A dispersión en CHCl_3 de MWNTs purificados. En B, dispersión homogénea en cloroformo de nanocomposito de PS-MWNTs con 22.3 wt% de MWNTs. En C, dispersión en cloroformo de un nanocomposito con 81.2 wt% de MWNTs.

3.2.3 Dispersión de nanocomposito PS-MWNTs por mezclado en una solución polimérica

Primeramente, poliestireno virgen (PS) fue disuelto en cloroformo (CHCl_3) para formar una solución polimérica de 0.612 g/ml. Por otro lado, un nanocomposito de PS-MWNTs (320 mg) fue dispersado en CHCl_3 usando agitación lenta hasta formar una suspensión estable después; la suspensión fue mezclada con la solución polimérica agitando vigorosamente con barra magnética por 3 h. La cantidad de nanocomposito utilizada nos permitió tener ~1 wt% de MWNTs en el composito final. Una pequeña cantidad de la mezcla fue depositada por goteo sobre un porta muestras de aluminio para SEM y finalmente el solvente se dejó evaporar a temperatura ambiente para obtener una película plástica. La muestra fue observada sin usar recubrimiento de oro. Separadamente, una película del composito obtenido fue fracturada en nitrógeno líquido y la superficie de fractura fue observada por SEM.

En la Fig. 3.4a, y en la magnificación 3.4b, se muestra a dos nanotubos de carbono en la matriz de PS, encontrar estos nanotubos no fue fácil por lo que creemos que los nanotubos quedaron altamente dispersados a lo largo de la matriz.

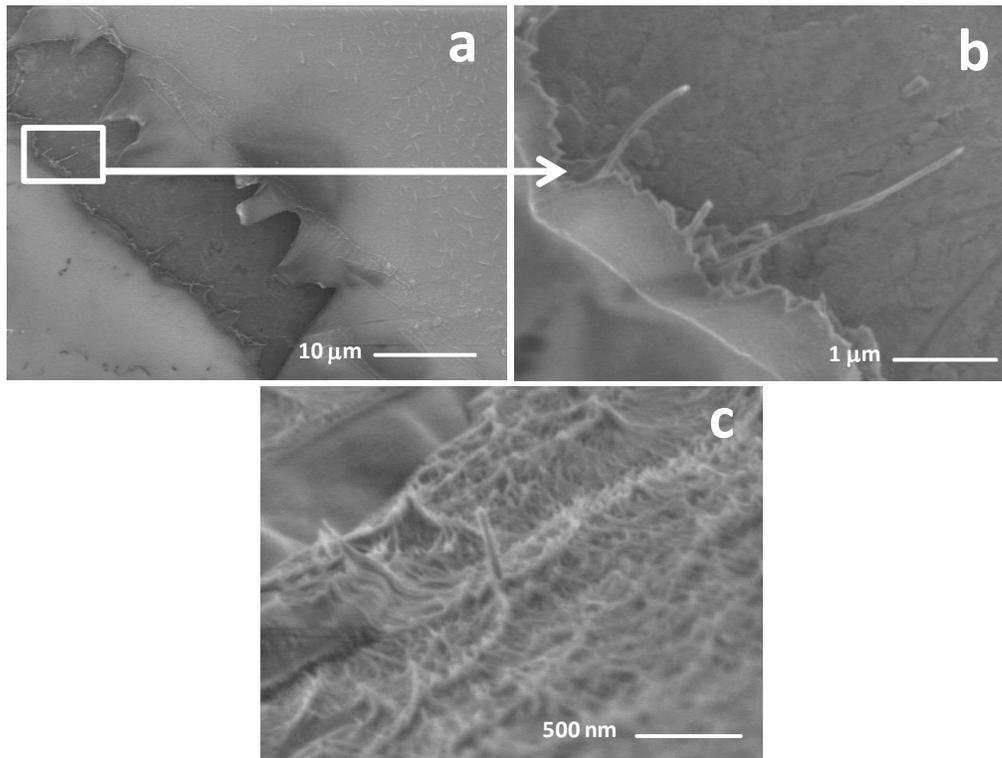


Figura 3.4: Imágenes de SEM de nanocompositos PS-MWNTs. En *a*, se muestra a un compuesto obtenido por mezclado en solución y evaporación de solvente. En *b*, magnificación de la zona enmarcada en *a*, se observan dos nanotubos dispersados en la matriz de polímero. En *c* superficie de fractura de compuesto fracturado en nitrógeno líquido.

En la Fig. 3.4c, se muestra la superficie de fractura de una película de compuesto fracturada en nitrógeno líquido. Esta película de nanocomposito (directamente tomada después del paso de secado) era de consistencia muy suave, por lo que fue necesario hacerla más rígida en nitrógeno líquido para lograr una fractura contundente. Se observa a un nanotubo aislado sugiriendo que los nanotubos quedaron bien dispersados en el polímero. Además se observa que el nanotubo está recubierto por polímero el cual parece deformado por la fractura; el nanotubo aparece perpendicular a la superficie obedeciendo a la deformación del

polímero, esto sugiere que existe una buena adhesión del polímero con los nanotubos. Tanto el recubrimiento de polímero formado en los nanotubos como la morfología de la superficie de fractura, sugieren que la miscibilidad de PS-MWNTs en PS puro fue buena.

Debido a que el PS que fue injertado sobre la pared de los MWNTs es de la misma naturaleza de la matriz de PS, los nanotubos fueron fácilmente dispersables en la solución polimérica además de que, se mejoró de manera importante la capacidad de dispersión en solvente. En base a los resultados de dispersión obtenidos podemos sugerir que con nuestro método de polimerización se logró modificar covalentemente la superficie de los MWNTs haciendo más fácil su manipulación.

3.3 Caracterización por espectroscopia Raman y FTIR de nanocomposito de PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs

3.3.1 Caracterización por espectroscopia Raman

Nanocompositos de PS-MWNTs con alto porcentaje de nanotubos fueron caracterizados por espectroscopia Raman. Un espectro Raman en la Fig. 3.5 fue recopilado para MWNTs purificados, mostró la característica banda G en 1580 cm^{-1} y la banda D del desorden en 1348 cm^{-1} .

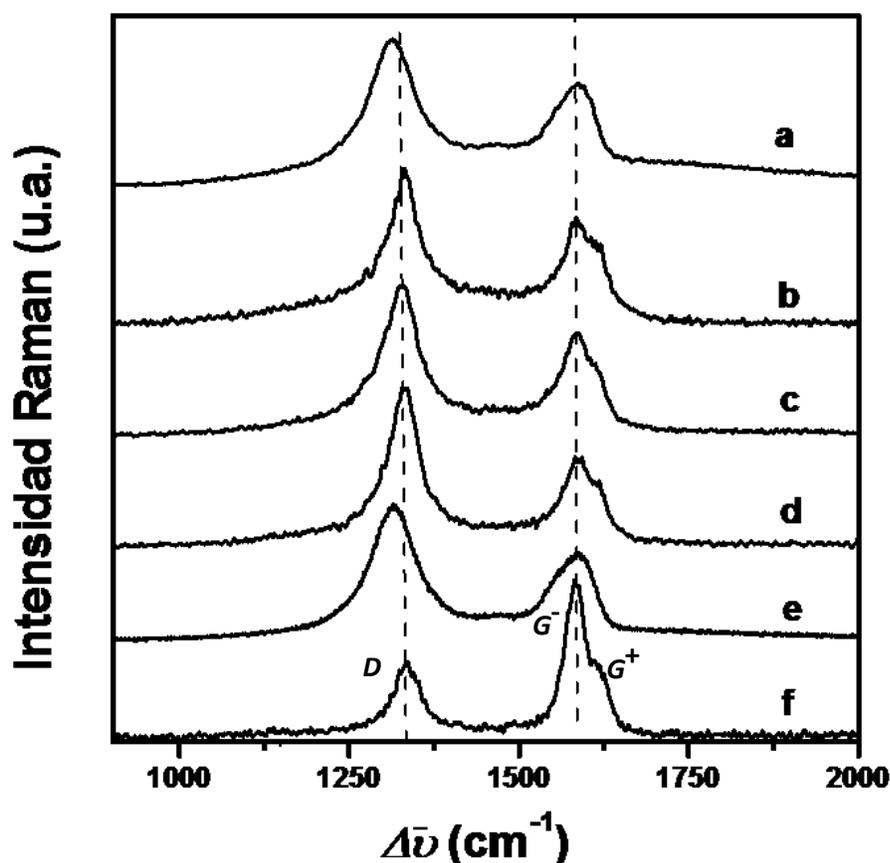


Figura 3.5: Espectros Raman de nanocompositos PS-MWNTs. Nanocomposito con fracción en peso de MWNTs : a) 22.3 w%, b) 42.0 w%, c) 67.3 w%, d) 75.6 w%, e) 81.2 w% y f) MWNTs purificados

La figura también muestra los espectros Raman de cinco nanocompositos de PS-MWNTs con diferente proporción de MWNTs (de 22.3 w% a 81.2 w%). La [tabla 3.1](#) enlista los valores de intensidad de las bandas *G* y *D* como también la relación de intensidades I_D/I_G de cada espectro en la figura.

Se observa además que la intensidad de la banda *D* de los MWNTs purificados incrementó después de que fueron funcionalizados con PS. Es generalmente aceptado que el incremento de la intensidad de la banda *D* es debido a la modificación química de la pared de los nanotubos, es decir, a la interrupción de la conjugación π de enlaces C-C sp^2 en la capa más externa de los MWNTs y a la formación de enlaces C-C de hibridación sp^3 sobre las paredes de los MWNTs.⁷ Hicimos por tanto un análisis detallado con estos cambios, para probar que los MWNTs purificados fueron funcionalizados.

De los datos de la [tabla 3.1](#) podemos observar que la relación de intensidades I_D/I_G incrementó para todos los nanocompositos, lo que también sugiere que el orden grafítico perfecto se perdió en la pared de los nanotubos.⁸ Se observa que dichos incrementos van del 175% (en el nanocomposito con 22.3 wt% de MWNTs) al 257% (en el nanocomposito con 75.6 wt% de MWNTs). Se espera también que con la cantidad de polímero formado en la reacción, el grado de funcionalización en los MWNTs aumente gradualmente sin embargo, no observamos un incremento gradual de I_D/I_G . Debido a esto, podemos pensar que los incrementos de la intensidad de la banda *D* con respecto a la intensidad de la banda *G*, pudieron ser causado también por otros procesos ocurridos durante el desarrollo de nuestro método como lo es la apertura longitudinal de MWNTs, el cual pudo también afectar los cambios en las bandas características.⁹

Tabla 3.1: Datos extraídos de espectros Raman de MWNTs purificados y de nanocompositos PS-MWNTs con alta carga de nanotubos de carbono. Los espectros fueron obtenidos con una excitación laser de 633 nm.

Fracción en peso de MWNTs en nanocompositos de PS-MWNTs (w%)		I_D/I_G	ΔD (cm ⁻¹)	ΔG (cm ⁻¹)
<i>a</i>	22.3	1.35	-21.0	+3.6
<i>b</i>	42.0	1.47	-7.0	+1.0
<i>c</i>	67.3	1.43	-9.0	+5.3
<i>d</i>	75.6	1.75	-5.2	+1.8
<i>e</i>	81.2	1.49	-22.0	+0.9
<i>f</i>	100	0.49	-	-

NOTA: El cambio negativo indica desplazamiento a bajas frecuencias y el cambio positivo indica desplazamiento a altas frecuencias

Además, con base en estos resultados nosotros creemos que posiblemente la reacción de polimerización limita al grado de funcionalización ya que el más bajo incremento de I_D/I_G (1.35) corresponde al nanocomposito con mayor proporción de PS, es decir, en este material probablemente la polimerización fue mayormente favorecida que la funcionalización. En los nanocompositos que presentaron los más altos incrementos de I_D/I_G (1.49 y 1.75) las proporciones de PS fueron las más bajas, esto sugiere que en este caso la funcionalización fue favorecida más que la polimerización, sin embargo, estos valores pudieron ser causado también por otros tipos de defectos como las interacciones entre los grupos funcionales de las cadenas de PS y la pared de los MWNTs. Estas interacciones a su vez pueden dar resultado a diferentes conformaciones de polímero sobre la pared de los nanotubos. El esquema presentado en la [Fig. 3.6](#) explica las posibles formas de interacción que también causan los cambios en las bandas características Raman.

La [Fig. 3.6a](#) representa a uno de nuestros nanocomposito PS-MWNTs con bajo grado de funcionalización y alta proporción de polímero, esta representación corresponde posiblemente al nanocomposito con I_D/I_G 1.35 y 22.3 wt% de MWNTs. Por otro lado, la [Fig. 3.6b](#) representa a otro de nuestros nanocompositos pero con I_D/I_G 1.75 y 75.6 wt% de MWNTs en donde una gran parte de la extensión de la cadena interacciona con la pared de los MWNTs causando los altos valores de I_D/I_G .

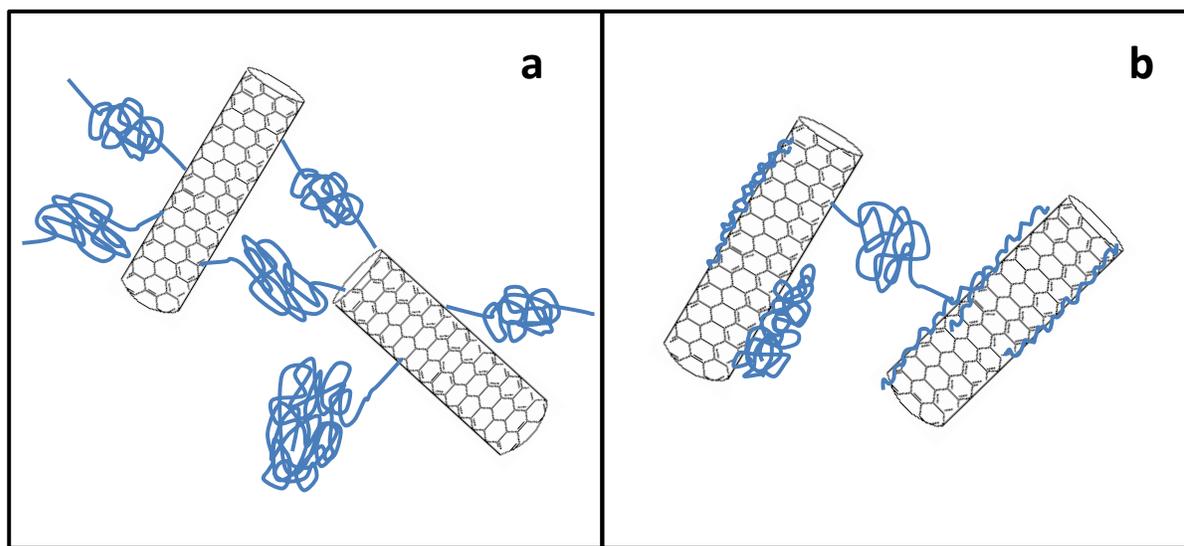


Figura 3.6: Esquema de nanocompositos PS-MWNTs; a) representa a un nanocomposito con bajo grado de funcionalización y b) representa a un nanocomposito con alto grado de funcionalización.

Desplazamientos de la frecuencia de la banda D mayor a 5 cm^{-1} sugieren que los nanotubos son funcionalizados covalentemente¹⁰ y por tanto esperamos que el desplazamiento de la banda D fuera evidente con la funcionalización de polímero. Podemos observar que en todos los espectros se presentó un cambio de frecuencia de la banda D sin embargo, en los espectros a y e , (nanocompositos con 22.3 w% de MWNTs y 81.2 w% de MWNTs respectivamente) la frecuencia de la banda D presentó el mismo nivel de desplazamiento: $\sim 21\text{ cm}^{-1}$ para el espectro a y $\sim 22\text{ cm}^{-1}$ para el espectro e ; cabe destacar que el contenido de polímero en cada uno de los nanocompositos fue distinto de acuerdo a los datos de TGA (los cuales serán discutidos más adelante). Por tanto, debemos considerar la posibilidad de que el cambio de frecuencia de la banda D ocurrió no sólo por la funcionalización covalente si no que, probablemente ocurrió también por la aparición de otro tipo de defectos en la superficie de los nanotubos.⁸

Podemos observar en la misma Fig. 3.5 que la banda G fue modificada después de la funcionalización con polímero. Se observa en el espectro f , que la banda G de los MWNTs purificados presentó un hombro en 1620 cm^{-1} , dicho hombro o banda G^+ corresponde a la vibración de los átomos de carbono a lo largo de la pared de CNTs.¹¹ Se sabe además que este hombro puede ser producido como

consecuencia del desorden inducido en la red grafitica de CNTs¹². Es claro que en los espectros *a* y *e* el ancho de la banda *G* aumentó al punto en que el hombro G^+ ya no es distinguible. En los espectros *b*, *c* y *d* aun después de la funcionalización con polímero, el hombro o banda G^+ puede observarse. Dichos cambios de la banda *G* son relacionados con movilidad o transferencia de carga, por efectos donadores o aceptores, producidos por especies orgánicas sobre la superficie de los nanotubos.¹³ Por tanto podemos sugerir que los MWNTs sufrieron cambios a lo largo de la superficie a causa de la funcionalización covalente con cadenas de PS. Además, podemos considerar el hecho de que las cadenas de PS poseen grupos como anillos aromáticos, que pueden presentar efectos de transferencia de carga y de larga distancia y que de esa forma interactúan con la pared de los nanotubos.^{14,15}

Con base a en los cambios de intensidad y de frecuencia de las bandas *D* y los cambios en el ancho de la banda *G*, creemos que el polímero fue covalentemente ligado a la pared más externa de los MWNTs y que los anillos aromáticos de las cadenas de PS experimentan interacciones con los nanotubos de carbono.

3.3.2 Caracterización por espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Los CNTs no presentan rasgos claramente distintivos en un espectro de infrarrojo (FTIR), presentan más bien, señales de intensidad extremadamente bajas debido a la presencia de defectos estructurales.^{16,17} Principalmente, esperamos que señales en un espectro de infrarrojo características de poliestireno pudieran ser confirmadas para nuestros nanocompositos de PS-MWNTs. También, esperamos que las interacciones entre los MWNTs y las cadenas de polímero pudieran ser evidenciadas a partir de cambios en las bandas de absorción características.

Para la caracterización de nuestros nanocompositos PS-MWNTs fueron adquiridos espectros de FTIR usando un espectrómetro de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) ThermoNicolet 6700. Una muestra en forma de polvo fue colocada sobre un cristal de ZnSe, y se hizo la adquisición de los datos en un intervalo de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} con 256 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

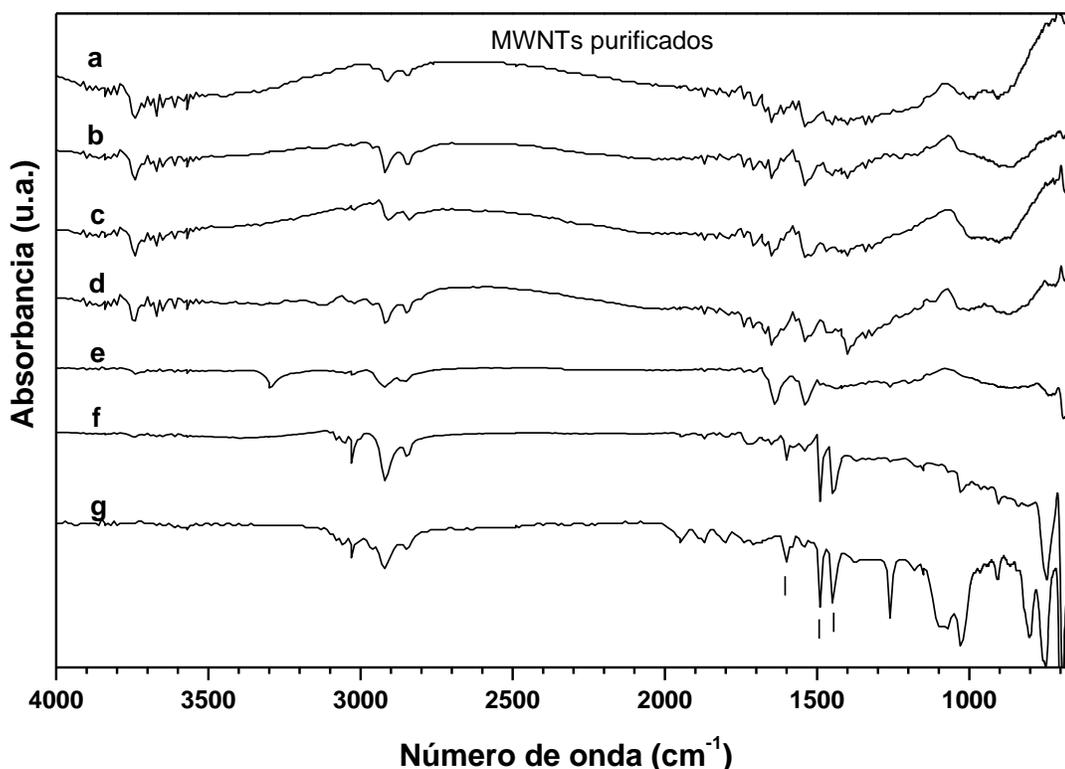


Figura 3.7: Espectros de FT-IR de nanocompositos con alta carga de MWNTs. El espectro *a*) corresponde a MWNTs purificados. Los espectros *b-f*) corresponden a los nanocompositos con carga de MWNTs de *b*), 81.2 wt%, *c*), 75.6 wt%, *d*), 67.3 wt%, *e*), 42.0 wt%, y *f*), 22.3 wt%. El espectro *g*), corresponde al PS puro.

La Fig. 3.7 muestra en *a*), el espectro FT-IR de MWNTs purificados, este espectro no presentó bandas de absorción suficientemente intensas debido a que los CNTs son estructuras que teóricamente no pueden generar un momento dipolar.¹⁶ La figura presenta también los espectros *b-f*) de nanocompositos de PS-MWNTs. El espectro *g*), corresponde al espectro del polímero puro y es consistente con las bandas de estiramiento características de enlaces C=C de anillos aromáticos, (en 1446, 1497 y 1600 cm^{-1}) de $-\text{CH}_2-$ (en 2932 cm^{-1}) y de enlaces C-H aromático (en 3035 cm^{-1})^{18,19} de PS. Estas mismas bandas en los espectros de los nanocompositos *b-f*) fueron observadas confirmando la formación de PS.

Se puede observar además que los espectros evolucionan hasta que las bandas características de PS son claramente definidas de acuerdo al espectro de PS puro (espectro *a*), esto puede ser debido simplemente a la cantidad cada vez mayor de polímero formado. Observamos además que las bandas en 1446, 1497 y 1600 cm^{-1} sufrieron desplazamientos y los efectos más importantes fueron producidos en los espectros *e* y *d*, los cuales corresponden a nanocompositos con proporción de nanotubos de 42.0 w% y 67.3 w% respectivamente. Creemos que los desplazamientos de las señales fueron a consecuencia de la interacción de MWNTs y los grupos aromáticos de las cadenas de PS, es decir, pudieron ser producidos por interacciones π - π entre los grupos aromáticos de las cadenas de PS y la pared de los nanotubos.^{20,21} Se sabe por estudios teóricos que segmentos de cadena de polímero pueden penetrar en los espacios entre nanotubos (espacios intersticiales) cubriendo la superficie alrededor de los nanotubos permitiendo su separación.²² Sin duda este proceso puede ocurrir durante la síntesis de nuestros nanocompositos incluso, el proceso puede ser aún más fácil y rápido debido a que los nanotubos fueron separados durante la formación de las *sales de nanotubos*. Por tanto, podemos sugerir también que los desplazamientos de las bandas en 1446, 1497 y 1600 cm^{-1} (estiramientos C=C aromático) fueron producidos por la restricción de movimiento de cadenas que fueron confinadas entre los nanotubos. No se aprecia un corrimiento gradual de estas bandas en función a la proporción de MWNTs. sin embargo, se puede apreciar que el espectro *f* (nanocomposito con 22.3 wt% de MWNTs) es el espectro menos afectado y es el que más se asemeja al espectro de PS puro, lo cual puede ser debido a la proporción de nanotubos, *i. e.*, debido a que la cantidad de polímero en este nanocomposito es alta, (~78wt%) posiblemente existe una gran proporción de polímero que no está siendo afectada en sus características de vibración por los nanotubos por lo que los desplazamientos de las bandas en 1446, 1497 y 1600 cm^{-1} ya no son tan evidentes.

Tabla 3.2: Bandas de vibración FTIR, correspondientes a estiramientos de C-C de anillo aromático, -CH₂- y C-H de PS en nanocompositos PS-MWNTs.

Con carga de MWNT en nanocomposito (w%)		Estiramiento C-C de anillo (cm ⁻¹)			Estiramiento -CH ₂ - (cm ⁻¹)	Estiramiento C-H (cm ⁻¹)
<i>b</i>	81.2	1399	1532	1617	2905	ND
<i>c</i>	75.6	1395	1532	1620	2911	ND
<i>d</i>	67.3	1399	1527	1638	2926	ND
<i>e</i>	42.0	1443	1540	1654	2943	3037
<i>f</i>	22.3	1440	1489	1593	2915	3018
<i>g</i>	0.0 (PS puro)	1446	1497	1600	2932	3035

NOTA: ND= no detectado

Tanto los estudios espectroscópicos arriba presentados y los resultados de dispersión son congruentes en la caracterización de los nanocompositos: el hecho de que los MWNTs fueron exitosamente funcionalizados con PS, permitió la formación de un recubrimiento de polímero sobre la superficie de los nanotubos (observado por microscopia). El recubrimiento de polímero fue posible por el enlace covalente creado entre MWNTs y PS (indirectamente evidenciado con Raman) y a las interacciones entre los grupos aromáticos pendientes de las cadenas de polímero y la superficie gráfica, (evidenciada con FTIR) y ocasionó además los cambios en la capacidad de dispersión de los nanotubos y en las características de vibración de los MWNTs y del PS.

3.3.3 Reproducibilidad de resultados de espectroscopia Raman y de infrarrojo (FTIR)

Como se mencionó antes en el punto 3.3.1, nosotros esperábamos que nuestros resultados obedecieran a los lineamientos aceptados en la caracterización Raman de nanotubos de carbono, como lo es el incremento de la intensidad de la banda *D* que sugiere la modificación química de la pared de los nanotubos, o que

con la cantidad de polímero formado en la reacción, el grado de funcionalización en los MWNTs aumentara gradualmente, o bien, que el desplazamiento de la banda D fuera evidente y mayor a cinco unidades de frecuencia sugiriendo que los nanotubos fueron funcionalizados covalentemente y sin embargo, los resultados fueron explicados de manera poco trivial. Es por ello que fue necesario soportar los resultados ya discutidos con datos adicionales, los cuales fueron obtenidos del análisis espectroscópico de una nueva serie de muestras de nanocompositos PS-MWNTs; *el objetivo en este punto en particular es demostrar la reproducibilidad de los resultados de espectroscopia.*

En la Fig. 3.8 se presenta una serie de espectros Raman en donde el espectro f , corresponde a MWNTs purificados; también muestra los espectros Raman $a-e$, para una serie (distinta a la del punto 3.3.1) de cinco nanocompositos de PS-MWNTs con diferente proporción de MWNTs (las proporciones son enlistadas en la tabla 3.3).

Se puede observar en el espectro f , la característica banda G en 1580 cm^{-1} y la banda D del desorden en 1348 cm^{-1} de MWNTs La Fig. 3.8 muestra que al igual que en la Fig. 3.5, la intensidad de la banda D de los MWNTs incrementó después de que fueron funcionalizados con PS. La relación de intensidades I_D/I_G , que pueden ser leídas en la tabla 3.3, presentó el mismo comportamiento observado en la Fig. 3.5, es decir, no observamos un incremento gradual de I_D/I_G lo que nuevamente indica que el grado de funcionalización en los MWNTs no aumentó gradualmente con la cantidad de polímero formado en la reacción. Por lo tanto, la reproducibilidad de estos resultados nos confirma lo que antes habíamos asumido, que posiblemente la reacción de polimerización limita al grado de funcionalización ya que el más bajo incremento de I_D/I_G (1.16) corresponde a uno de los dos nanocompositos con mayor proporción de PS.

Con respecto a los cambios de frecuencia de la banda D , que podemos leer en la tabla 3.3, se presentó para todos los espectros un mismo nivel de desplazamiento, entre ~ 20 y $\sim 23\text{ cm}^{-1}$ exceptuando al espectro b , con un desplazamiento de 13.5 cm^{-1} que corresponde a uno de los nanocompositos con

mayor proporción de PS. El desplazamiento de la banda *D* fue nuevamente evidente y muy superior a cinco unidades de frecuencia sugiriendo una vez más, que los nanotubos fueron funcionalizados covalentemente.

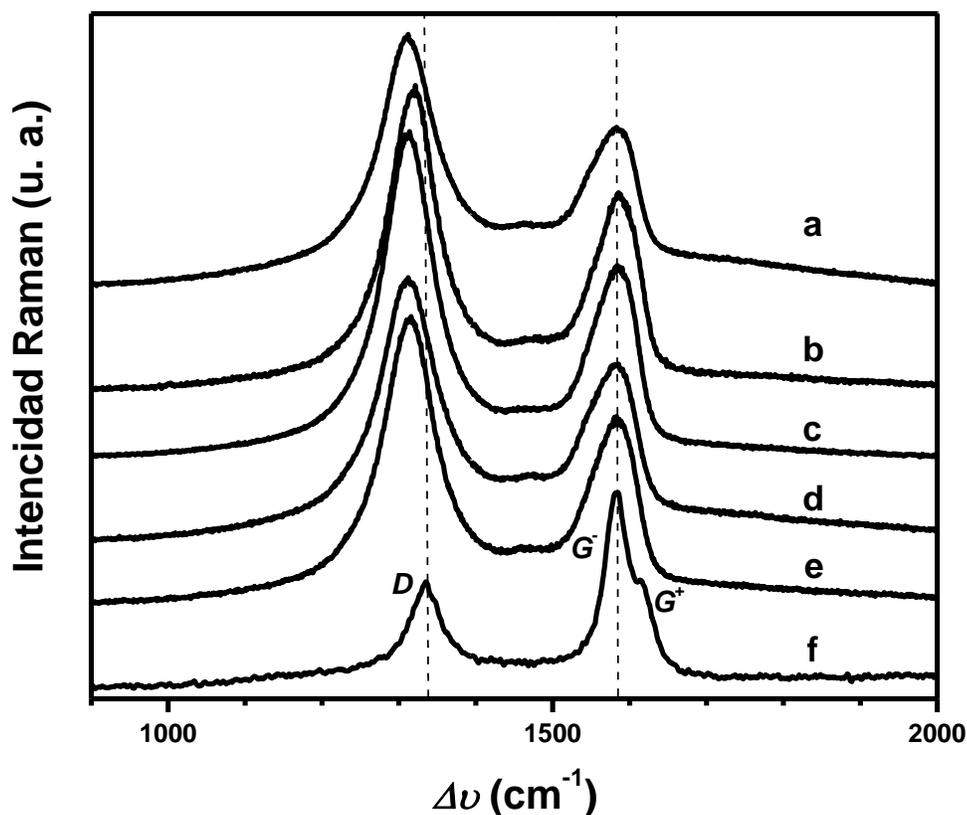


Figura 3.8: Espectros Raman de nanocompositos PS-MWNTs. Nanocomposito con fracción en peso de MWNTs : a) 22.3 w%, b) 21.0 w%, c) 48.8 w%, d) 84.2 w%, e) 83.9 w% y f) MWNTs purificados

Tabla 3.3: Datos extraídos de espectros Raman de MWNTs purificados y de nanocompositos PS-MWNTs de la Fig. 3.8. Los espectros fueron obtenidos con una excitación láser de 633 nm.

Fracción en peso de MWNTs en nanocompositos de PS-MWNTs (w%)	I_D/I_G	ΔD (cm ⁻¹)	ΔG (cm ⁻¹)
a) 22.3	1.16	-22.8	-0.5
b) 21.0	1.21	-13.5	+2.1
c) 48.8	1.31	-20.9	+0.3
d) 84.2	1.26	-22.8	+2.1
e) 83.9	1.37	-19.1	+0.5
f) 100	0.56	-	-

Fueron también obtenidos los espectros FTIR de la nueva serie de nanocompositos. La Fig. 3.9 presenta los espectros para cada uno de los nanocompositos PS-MWNTs y para MWNTs purificados.

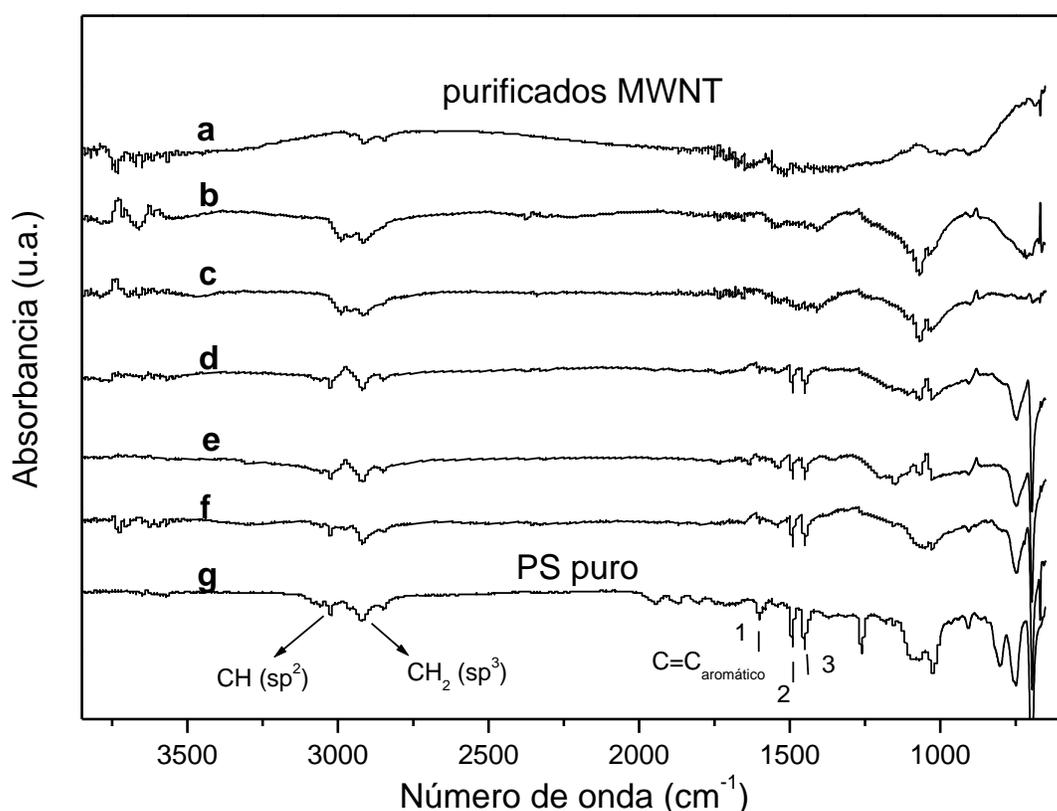


Figura 3.9: Espectros de FT-IR de nanocompositos PS-MWNTs. El espectro a) corresponde a MWNTs purificados. Los espectros b)-f) corresponden a los nanocompositos con carga de MWNTs de b), 83.9 wt%, c), 84.2 wt%, d), 48.8 wt%, e), 21.0 wt%, y f), 22.3 wt%. El espectro g), corresponde a PS puro.

En la Fig. 3.9 se muestra en a), el espectro de MWNTs purificados, La figura además presenta los espectros b)-f) de nanocompositos de PS-MWNTs. El espectro g), corresponde al espectro del PS puro y las bandas de características son estiramientos C=C de anillos aromáticos, (en 1446, 1497 y 1600 cm^{-1}) de $-\text{CH}_2-$ (en 2932 cm^{-1}) y de enlaces C-H aromático (en 3035 cm^{-1}). Estas bandas son evidentes a partir de ~49 wt% de MWNTs en los espectros d), e) y f), indicando nuevamente,

que cadenas de PS están presentes en los materiales preparados. En los espectros *b* y *c* las bandas de PS no son distinguibles debido a la alta proporción de MWNTs en estos nanocompositos que fue de ~84 wt%. Este resultado concuerda con lo ya discutido en la [Fig. 3.7](#).

Por otro lado, los desplazamientos de las bandas en 1446, 1497 y 1600 cm^{-1} observados en esa figura, no fueron apreciables para la nueva serie de nanocompositos de la [Fig. 3.9](#) para ninguno de los materiales. Considerando que los desplazamientos observados fueron mayormente evidentes en nanocompositos con 42-67 wt% de nanotubos, esperamos que también los desplazamientos fueran evidentes en al menos el espectro *d* (nanocomposito con ~ 49 wt% de MWNTs) de la [Fig. 3.9](#), Este resultado robustece lo sugerido anteriormente: que los espectros en los que no se aprecia dichos desplazamientos son los que más se asemeja al espectro de PS puro a causa de la baja proporción de nanotubos., La proporción de polímero en estos nanocompositos es alta (entre 50 y 78wt%) y posiblemente una gran proporción de este polímero no está siendo afectada en sus características de vibración por los nanotubos.

Tanto los resultados de espectroscopia Raman como los de espectroscopia FTIR han podido ser reproducidos con la nueva serie de nanocompositos. La reproducción de los resultados además confirma la descripción dada para el diagrama de la [Fig. 3.6](#), en donde un nanocomposito con alta proporción de MWNTs (~ 84 wt%, [Fig. 3.6b](#)) presenta altos grados de funcionalización, en donde una gran parte de la extensión de la cadena interacciona con la pared de los MWNTs causando un amplio recubrimiento de PS y que a su vez causa los cambios en las bandas características Raman y los desplazamientos de las bandas en FTIR.

3.4 Estabilidad Térmicas de nanocompositos con alto porcentaje de MWNTs

Uno de los primeros efectos que son observados cuando CNTs son incorporados en polímeros, es el mejoramiento de sus propiedades térmicas.^{23,24,25} Los polímeros pueden soportar mayores temperaturas de degradación o su rigidez persiste a mayores temperaturas de trabajo si son reforzados con CNTs. En el caso de los polímeros que crecen como ramificaciones sobre la pared de nanotubos, las propiedades térmicas son influenciadas por efectos de difusión térmica por parte de los nanotubos y también por las interacciones entre CNTs y algunos segmentos de cadena.^{26,27} Los efectos son perceptibles incluso en nano-arreglos de tipo cepillo (“brush”) en los que las cadenas de polímero son formadas por pocas unidades repetitivas.^{28,29}

A continuación presentaremos la caracterización térmica realizada a nanocompositos PS-MWNTs con alta proporción de nanotubos; la caracterización fue desarrollada con termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) que son unas de las principales técnicas de análisis térmico para polímeros.

3.4.1 Temperatura de degradación (T_d) en nanocompositos de PS-MWNTs

Análisis termo-gravimétrico (TGA) fue usado para determinar la proporción de nanotubos en los nanocomposito preparado. Las muestras en forma de polvo fueron analizadas con un equipo de termogravimetría TA Instruments Q5000 TGA; las muestras fueron sometidas a calentamiento desde 25 °C a 650°C con incrementos de temperatura de 10 °C/min. La Fig. 3.10, muestra para una serie de nanocompositos de PS-MWNTs la pérdida en peso de polímero respecto a la temperatura. También, muestra en a una curva control de MWNTs la cual no

presentó cambios hasta 650 °C. La curva *g*, fue usada como referencia y corresponde a PS puro el cual tiene una temperatura de máxima degradación (T_d) de 400 °C y se degrada completamente a 500 °C. Todos los nanocompositos presentaron diferente contenido de polímero que van de 16.5 wt% de PS (curva *b*) hasta 77.7 wt% de PS (curva *f*). El peso residual en las curvas *b-f* corresponde a la fracción en peso de MWNTs en los nanocompositos. En la [tabla 3.4](#) se enlistan los valores de T_d extraídos de los termogramas de cada nanocomposito, dicho valor de temperatura corresponde al punto de inflexión en cada curva.

Tabla 3.4: Datos de TGA extraídos de las curvas de degradación para nanocompositos PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs

	Polímero (wt%)	MWNT (wt%)	T_{onset} °C	T_d °C
a	Control de MWNTs		-	NP
b	16.57	81.2	~210	395
c	22.41	75.6	~350	405
d	31.41	67.3	~350	417
e	54.0	42.0	~350	423
f	77.7	22.3	~380	430
g	Control PS		350	400

NP: MWNTs no mostraron temperatura de degradación antes de 650 °C

La cantidad de polímero formado depende al mismo tiempo de la cantidad de litio y de amoniaco líquido usadas en la reacción, como también de la eficiente dispersión de los MWNTs en THF. Cabe recordar que todos esos parámetros fueron mantenidos constantes pero, la cantidad de monómero fue variada de 1 a 2g de estireno. Esta variación en la cantidad de monómero nos permitió preparar nanocompositos con diferente contenido de polímero y nos fue posible obtener nanocompositos con una fracción en peso de polímero de ~16 wt% hasta ~50 wt% usando 1g de monómero en la reacción. Nanocompositos con casi 78 wt% de polímero, pudieron ser preparados usando 2g de monómero. Ciertamente, hay una variación en la fracción en peso de polímero obtenido usando 1 ó 2g de monómero,

lo que es atribuido a variaciones en el volumen de amoniaco líquido empleado puesto que, el control de este parámetro es difícil. Como fue discutido en el [capítulo 2](#), el volumen del medio de reacción es uno de los factores que más influyen en la formación de las especies iniciadoras de la polimerización, (*sales de nanotubos*) y como una consecuencia de la dificultad para controlar este parámetro, fueron obtenidas diferencias en la fracción de peso de polímero usando 1 ó 2 g de monómero.

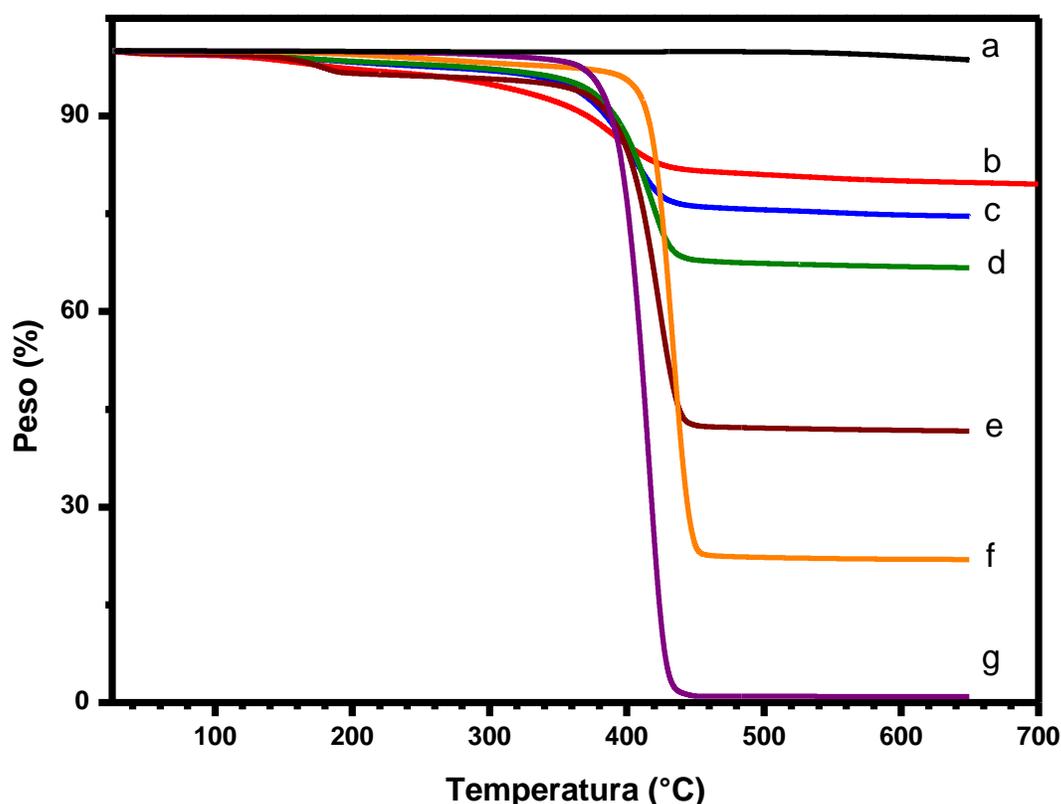


Figura 3.10: Determinación de la carga de MWNTs en nanocompositos PS-MWNTs mediante TGA. En la grafica se presenta la pérdida en peso de polímero con respecto a la temperatura: en *a*, curva control de MWNTs que no presentó cambios hasta 650 °C; *g*, curva de PS puro T_d en 400 °C y degradación total a 500 °C.; Nanocompositos con fracción de MWNTs de: *b*, 81.2 w%, *c*, 75.6 w%, *d*, 67.3 w%, *e*, 42.0 w%, y *f*, 22.3 w%.

La Fig. 3.11 corresponde al aumento de la Fig. 3.10 entre 120 y 460 °C. Puede observarse que el punto en donde inicia la degradación del polímero en los nanocompositos (T_{onset}) es prácticamente el mismo en las curvas c-e y concuerda con la T_{onset} del PS puro (350°C) sin embargo, se observa en la curva b, (nanocomposito de 81.2 wt% de MWNTs) un punto inicial de degradación en ~210 °C, mucho menor que la del polímero puro. Esta disminución de la T_{onset} ha sido observada en otros trabajos de investigación; L. Tong *et al.*,³⁰ lo atribuyeron a la desestabilización térmica del copolímero acrílico nitrilo-butadieno-estireno (ABS) por adición de altos porcentajes de MWNTs.

En contraste, la curva f (nanocomposito de 22.3 wt% de MWNTs) presentó un incremento de la T_{onset} en ~380 °C, 30 °C mayor a la del PS puro. Efectos similares han sido también observados en fibras de poliacrilo nitrilo (PAN) reforzadas con MWNTs;³¹ posiblemente debido a cambios estructurales de las fibras de polímero debido a la presencia de MWNTs. Este aumento de la T_{onset} en nuestro nanocomposito pudo ser debido a la interacción interfacial lograda entre polímero y nanotubos dificultando la pirolisis de las cadenas que pudieran ser más susceptibles a la primera degradación.

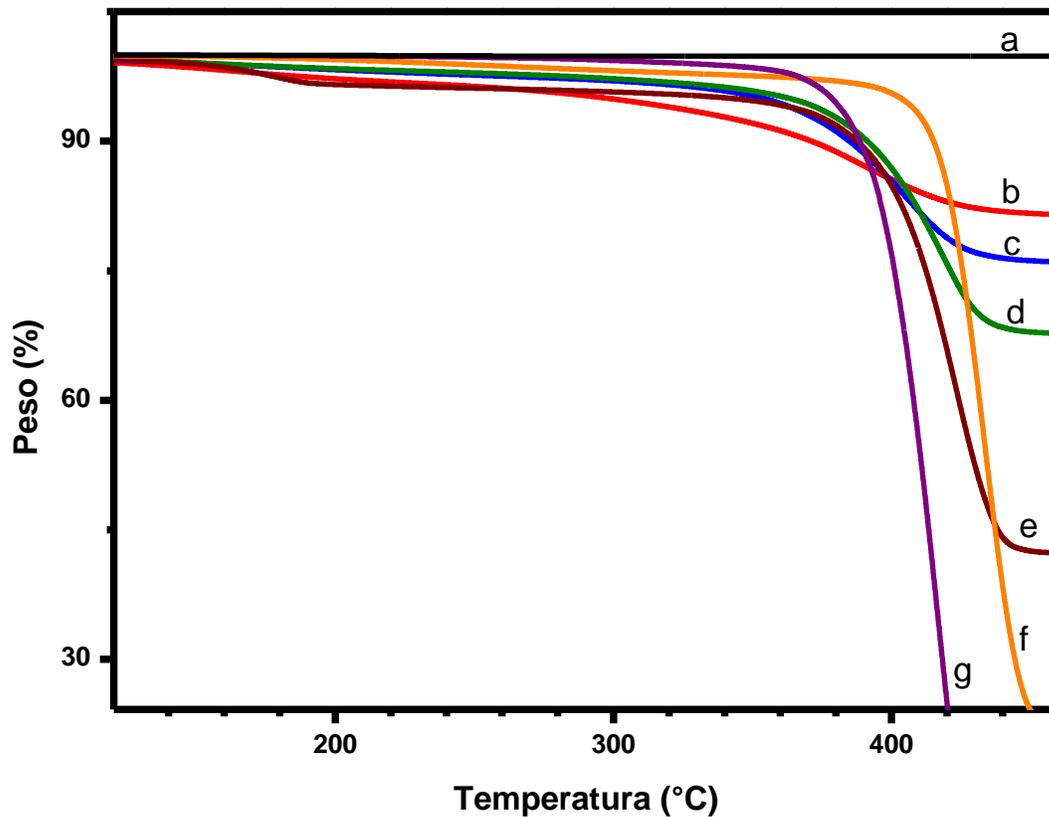


Figura 3.11: Incremento de la grafica TGA entre 120 y 460 °C. En *a*, curva control de MWNTs; *g*, curva de PS puro. Nanocompositos con carga de MWNTs de: *b*, 81.2 w%, *c*, 75.6 w%, *d*, 67.3 w%, *e*, 42.0 w%, y *f*, 22.3 w%.

La Fig.3.12, muestra la primera derivada de la pérdida en peso en función de la temperatura de los nanocompositos obtenida de los datos de TGA. La gráfica muestra un valor de pico máximo, el cual corresponde al punto en donde la degradación de polímero es más evidente (T_d). Puede verse en la figura que el valor de T_d de las curvas *a-d* incrementó para casi todas las proporciones de MWNTs en los nanocomposito. Se sabe que CNTs proveen estabilidad térmica a un polímero que se encuentra en la superficie gráfica incrementando la conducción térmica del composito y facilitando así el transporte de calor que finalmente mejora la estabilidad térmica.³² Este incremento de la T_d de los nanocompositos también pudo

ser producido principalmente por la interacción covalente formado entre cadenas poliméricas y la pared de los MWNTs, lo que permitió al polímero resistir mayores temperaturas antes de la máxima degradación. Además, estos aumentos de la T_d pueden ser también debido a que segmentos de cadena de polímero pueden penetrar en los espacios entre nanotubos y sufrir una restricción de movimiento que confina al polímero entre los nanotubos.²² El incremento de la estabilidad térmica es también atribuida a el incremento de las propiedades de barrera, es decir en el caso de las nanofibras, una vez rebasado el umbral de percolación, crean una barrera a la difusión de oxígeno y gases de combustión³³. Además, cuando son usadas fibras de alto conductividad térmica (como lo son los CNTs) el calor es disipado previendo así la degradación del polímero hasta alcanzar temperaturas mucho más altas.

En el nanocomposito con 22.3 wt% de MWNTs la T_d es 30°C mayor que la T_d del PS puro, sin embargo, en los nanocompositos con las más altas proporciones de MWNTs, observamos una inusual disminución de la T_d con respecto al incremento del contenido de nanotubos. Ver [tabla 3.4](#). También observamos que en el nanocomposito con 75.6 wt% de nanotubos la T_d (405 °C) es casi la misma que la del PS puro y con una proporción mayor de MWNTs (81.2 wt%) la T_d es 5°C menor que la del PS puro.

Esta tendencia es lo opuesto a lo comúnmente esperado y reportado. Creemos que esta tendencia se presentó debido a que en nuestros nanocompositos la barrera de difusión de gas de combustión pudo disminuir con el incremento del porcentaje de MWNTs, formó una red semi-abierta de MWNTs cubiertos con PS, facilitó la evolución de los productos de combustión del polímero y permitió una más rápida pirolisis. Es posible también que dicha tendencia sea debida a un efecto de dispersión de nanotubos puesto que cuanto mayor es la proporción de polímero en los nanocompositos, mayor nivel de dispersión de los MWNTs fue obtenido en nuestros materiales. Cabe destacar que para nuestros nanocompositos el comportamiento presentado de la T_d concuerda con el comportamiento presentado para el valor de la T_{onset} .

En otros estudios, han sido observados incrementos de la T_d de 11 °C para compositos de poliuretano (PU) con 5 wt% de SWNTs.³⁴ En compositos de poli (hexameten tereftalato) PHT con 1wt% de MWNTs, aumentos de T_d de 15 °C han sido obtenidos y aumentos de 10 °C se han logrado usando 1 wt% de MWNTs oxidados.³⁵ En ambos casos el aumento de la T_d fue atribuido a la interacción interfacial entre polímeros y nanotubos.

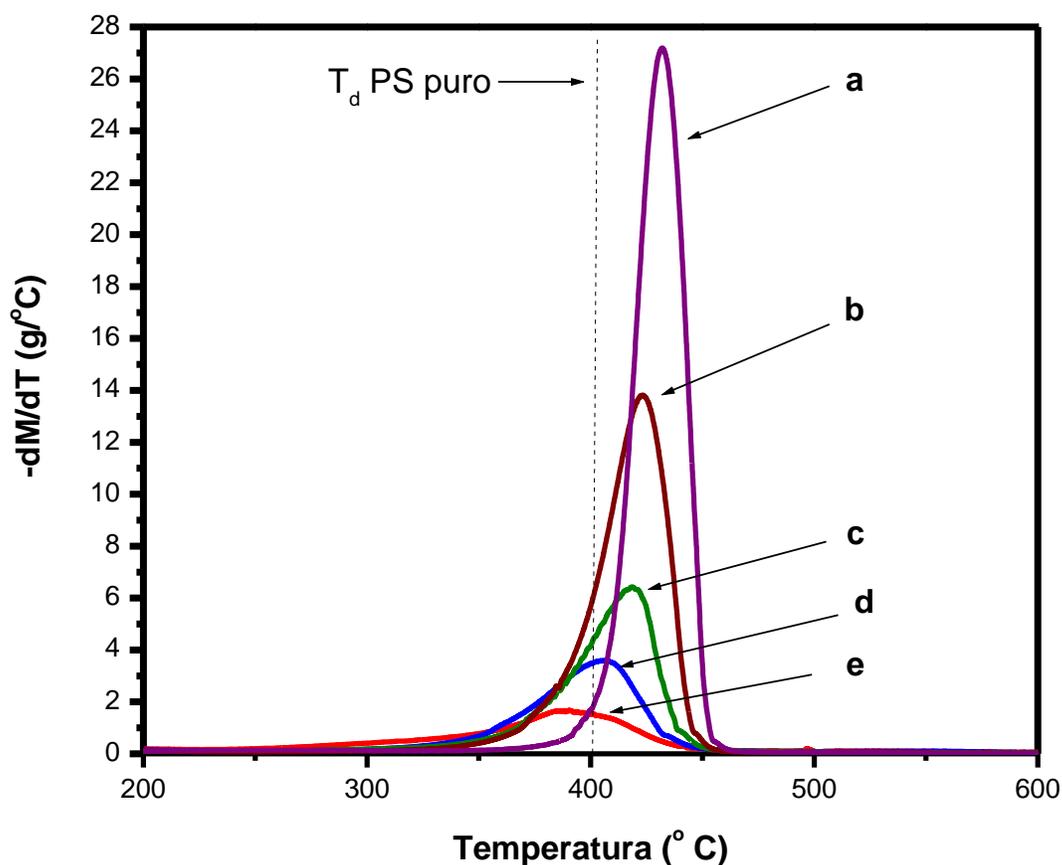


Figura 3.12: Primera derivada de la pérdida de peso vs temperatura, obtenida de los datos de TGA, la gráfica muestra la T_d de nanocompositos con alta carga de MWNTs. En a, 430 °C para 22.3 w%; b, 423 °C para 42.0 w%; c, 417 °C para 67.3 w%; d, 405 °C para 75.6 w% y e, 395 °C para 81.2 w%. El valor de T_d del PS puro fue 400 °C.

3.4.2 Temperatura de transición vítrea (T_g) en nanocompositos de PS-MWNTs

Las propiedades térmicas de los nanocompositos con alto porcentaje de MWNTs fueron evaluadas también por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar la transición vítrea del PS injertado sobre los nanotubos. Esperamos que la movilidad de las cadenas de polímero se viera modificada por el hecho de haber formado un enlace covalente con la superficie de los nanotubos.

Las mediciones se desarrollaron en un equipo TA Instruments Q200; una muestra como polvo fue colocada en una capsula de Al y calentada de 20 °C hasta 150 °C bajo una atmosfera de nitrógeno y usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La muestra se mantuvo a esta temperatura por 1 min y posteriormente fue enfriada hasta 20 °C; dos ciclos fueron desarrollados para cada muestra. El primer ciclo de calentamiento fue aplicado para borrar la historia térmica de las muestras.

La Fig. 3.13 presenta el segundo ciclo de calentamiento para nuestros nanocompositos con alto porcentaje de MWNTs. Se observa en la figura una curva para PS puro el cual fue usado como referencia (curva *f*). Puesto que el PS es un polímero amorfo, *i. e.*, es un polímero cuya estructura química no le permite a las cadenas empacarse ordenadamente; solo presentó esta transición térmica alrededor de 100 °C, que correspondiente a la temperatura a la cual las cadenas de polímero empiezan a moverse o bien, el PS reblandece (T_g).

Se observa que la curva *a*, correspondiente al nanocomposito con 22.3 wt% de MWNTs, presentó una T_g en 109.5 °C, este valor es 9.5 °C mayor que la del PS puro. Este aumento de la T_g pudo ser debido a la interacción que se presentaron entre polímero y nanotubos; la adhesión interfacial que se logró formar en este nanocomposito es lo suficientemente grande como para permitir la movilidad de segmentos de cadena que se encuentran próximos a la superficie gráfica aumentando así, el valor de la T_g . También, pudo ser debido a la gran cantidad de PS formado en este nanocomposito (~78 wt%) el cual posiblemente formó un

recubrimiento de polímero de un área extensa sobre la superficie de los nanotubos mejorando la dispersión de los MWNTs y por ende, el valor de la T_g .

Es posible también que el ligero incremento de la T_g esté relacionado con la naturaleza amorfa del polímero, ya que para compositos de polímeros con alguna fase cristalina se ha observado mayores aumentos de la T_g ^{36,37} pero disminución de la cristalinidad.³⁸

Resultados similares se han reportado para compositos de poliamidas y MWNTs.³⁹ Aumentos de la T_g de hasta 13 °C se han reportado para compositos de poliamidas y MWNTs oxidados. Sin embargo, también se ha observado en compositos de Poli (3-hexiltiofeno) y MWNTs que el valor de T_g se mantiene constante independientemente de las diferentes proporciones de nanotubos empleadas (desde 1 a 8 wt%).⁴⁰

Se puede observar en la misma [Fig. 3.13](#) que para los nanocompositos entre aproximadamente 42 wt% y 67 wt% de MWNTs (curva *b* y *c*) se presentaron al mismo tiempo dos valores de T_g , una en 100 °C y otra en 109°C. Esta segunda transición fue 9 °C mayor que la del PS puro (100 °C).

El hecho de que los nanocompositos presentaran dos valores de T_g nos hizo pensar que probablemente el polímero formado durante la polimerización *in situ* adquirió dos diferentes conformaciones:

- 1: Parte del polímero injertado en la superficie de los nanotubos formó un recubrimiento sobre la pared de los MWNTs de tal manera que el polímero próximo a la superficie gráfica presentó un valor de T_g mayor a la del PS puro, en ~ 109 °C.
- 2: Otra parte del polímero libre, o que solamente pudo penetrar en los espacios entre nanotubos pero lejano a la superficie gráfica, dió como resultado un valor de la T_g similar a la del PS puro, en ~ 100 °C.

La propuesta de tener dos diferentes conformaciones de polímero es además, consistente con lo sugerido en la [Fig. 3.6](#) del punto [3.3.1](#), en donde se explicó que interacciones entre los grupos funcionales de las cadenas de PS y la pared de los

MWNTs, pueden derivar en diferentes conformaciones de polímero sobre la pared de los nanotubos. El esquema presentado en la Fig. 3.6 explicó al mismo tiempo que esas posibles interacciones también causan cambios en las propiedades de vibración de los nanocompositos además de influenciar en la estabilidad térmica.

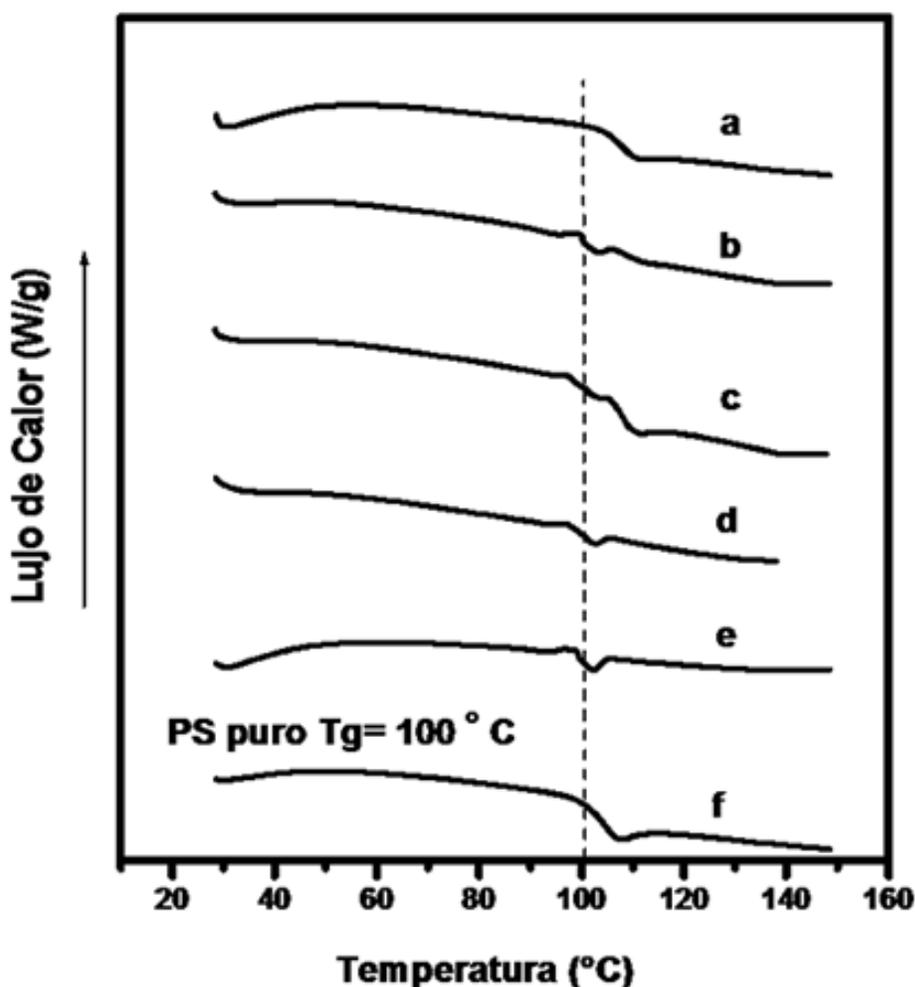


Figura 3.13: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de nanocompositos de PS-MWNTs con alta carga de nanotubos. Segundo ciclo de calentamiento de nanocomposito con carga de MWNTs de *a*, 22.3 w%, *b*, 42.0 w%, *c*, 67.3 w%, *d*, 75.6 w%, *e*, 81.2 w%; y *f*, PS puro.

Aparentemente estos dos tipos de conformación polimérica han influenciado en las propiedades térmicas de otros tipos de composites polímero-CNTs. Por ejemplo, Kuila *et al.*,⁴⁰ observaron que la temperatura de fusión de composites de Poli (3-hexiltiofeno) aumentó usando porcentajes de 1-8 wt% de MWNTs y lo atribuyeron a la influencia de los nanotubos sobre la habilidad del polímero de lograr un arreglo más ordenado sobre la superficie grafitica.

Para los nanocompositos de las curvas *d* y *e*, 75.6 wt% y 81.2 wt% de MWNTs respectivamente; se observa una sola transición en ~ 98 °C. Creemos que esta pequeña diferencia no es significativa debido a las clásicas variaciones en el instrumento, por lo que consideramos que PS injertado en estos nanocompositos presentaron una T_g similar a la del PS puro.

3.4.3 Reproducibilidad de la estabilidad térmica (T_d) en nanocompositos de PS-MWNTs

En este punto, el objetivo particularmente importante es demostrar el comportamiento térmico de los nanocompositos PS-MWNTs. Al igual que en la caracterización espectroscópica, se analizó una nueva serie de nanocompositos (diferente a la analizada en del punto 3.3.1) por termogravimetría (TGA); fueron determinadas las proporciones de polímero y nanotubos de carbono y la temperatura de la primera degradación (T_{onset}) mediante curvas de degradación térmica y mediante curvas de la primera derivada fue determinada la temperatura de máxima degradación (T_d) de los nanocompositos.

La Fig. 3.14, muestra para la nueva serie de nanocompositos de PS-MWNTs la pérdida en peso de polímero respecto a la temperatura. La figura muestra la curva *a*, que corresponde a la curva control de MWNTs la cual no presentó cambios hasta 650 °C. La curva *g*, fue usada como referencia y corresponde a PS puro el cual presentó una temperatura de máxima degradación (T_d) en 400 °C y se degradó completamente a 500 °C.

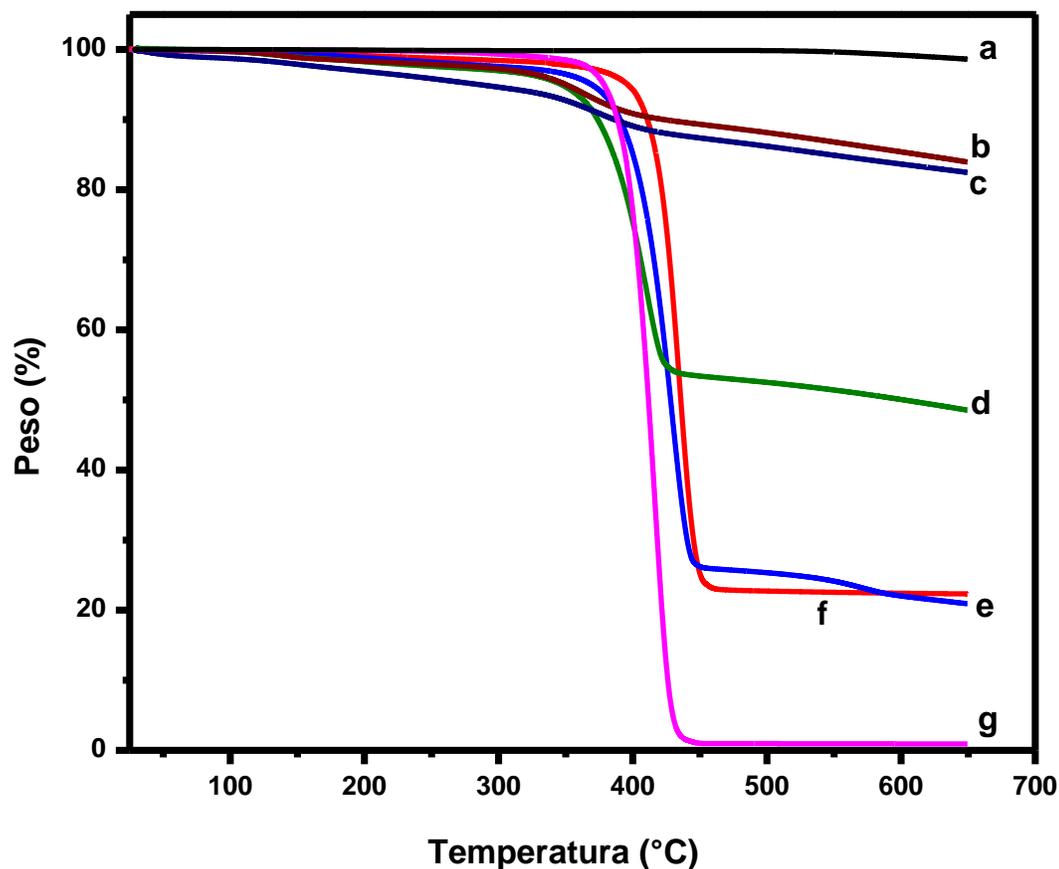


Figura 3.14: Determinación de la proporción de MWNTs en nanocompositos PS-MWNTs mediante TGA. En la grafica se presenta la pérdida en peso de polímero con respecto a la temperatura: en *a*, curva control de MWNTs; *g*, curva de PS puro T_d en 400 °C y degradación total a 500 °C.; Nanocompositos con fracción de MWNTs de: *b*, 83.9 w%, *c*, 84.2 w%, *d*, 48.8 w%, *e*, 21.0 w%, y *f*, 22.3 w%.

En este caso, los nanocompositos presentaron tres niveles del contenido de polímero; de ~11wt% de PS (~84 wt% de MWNTs) en las curvas *b* y *c*, de un poco más de 47 wt% de PS (~49 wt% de MWNTs) en la curva *d*, y de 75-77 wt% de PS (21-22 wt% de MWNTs) para las curvas *e* y *f*. Estos tres niveles de la proporción de polímero fue posible obtenerlos por la cantidad de monómero usada en la reacción de polimerización *in situ*: 0.5g de estireno fueron usados para obtener ~11wt% de PS, 1g para obtener ~47 wt% de PS y para obtener 75-77 wt% de PS fueron

utilizados 2g de monómero. La cantidad de MWNTs purificados utilizados en la reacción se mantuvo constante en 50mg para todos los materiales preparados. Estos resultados son congruentes con los presentados en el punto 3.4.1, en donde se mostró que prácticamente los mismos niveles de polímero fueron obtenidos usando 1 y 2g de estireno (entre 50 y 77 wt% de PS) En este caso fueron considerados además las proporciones de polímero (~11 wt% de PS) obtenidas usando 0.5g de monómero en la reacción.

El peso residual en las curvas *b-f* corresponde a la fracción en peso de MWNTs en los nanocompositos. En la [tabla 3.5](#) se enlistan los valores de T_d extraídos de los termogramas de cada nanocomposito, dicho valor de temperatura corresponde al punto de inflexión en cada curva.

Tabla 3.5: Datos de TGA extraídos de las curvas de degradación para nanocompositos PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs

	Polímero (wt%)	MWNT (wt%)	T_{onset} °C	T_d °C
a	Control de MWNTs		-	NP
b	10.8	83.9	~212	373
c	11.8	84.2	~300	363
d	47.5	48.8	~300	410
e	75.0	21.0	~320	429
f	77.4	22.3	~344	435
g	Control PS		350	400

NP: MWNTs no mostraron temperatura de degradación antes de 650 °C

En la [Fig. 3.15](#) se presenta la primera derivada de la pérdida en peso en función de la temperatura de los nanocompositos obtenida de los datos de TGA. La máxima degradación (T_d) corresponde al valor de pico máximo. Puede verse en la figura que nuevamente el valor de T_d de las curvas *a-c* incrementó con las proporciones más bajas de MWNTs, entre 21.0 y 48.8 wt%.

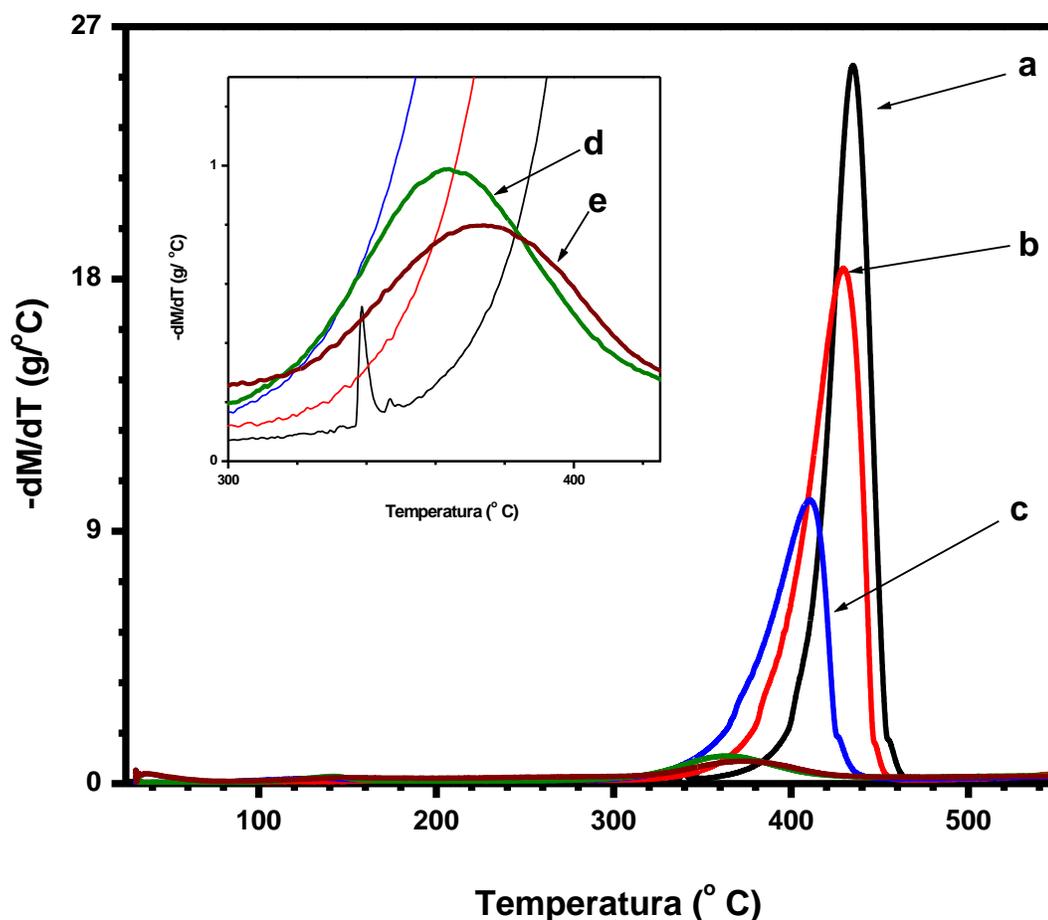


Figura 3.15: Primera derivada de la pérdida de peso vs temperatura, obtenida de los datos de TGA, la gráfica muestra la T_d de nanocompositos con alta proporción de MWNTs. En a, 435 °C para 22.3 w%; b, 429 °C para 21.0 w%; c, 410 °C para 48.8 w%. Figura inserta corresponde al incremento de la zona entre 300 y 420°C; curva d, 363 °C para 84.2 w% y e, 373 °C para 83.9 w%. El valor de T_d del PS puro fue 400 °C.

Este comportamiento fue observado por primera vez en la serie de nanocompositos PS-MWNTs analizados en el punto 3.4.1. Además, en la primera serie de resultados se observó que en un nanocomposito con ~81 wt% de MWNTs y ~16 wt% de PS, la T_d disminuyó hasta 5°C respecto a la T_d del PS puro; en este caso, en la figura inserta de la Fig. 3.15 (corresponde al incremento de la zona entre 300 y 420°C) también se presentó una disminución de la T_d para los

nanocompositos con ~84 wt% de MWNTs y ~11 wt% de PS en las curvas *d* y *e* en donde se presentaron valores de T_d en 363 y 373°C respectivamente, hasta 37°C inferior a la del PS puro. Estos nuevos resultados además sugieren, que aparentemente la disminución de la T_d es más evidente desde la proporción de polímero en los materiales.

Con esta reproducción de resultados se confirma entonces que en nuestros nanocompositos, la T_d disminuye con el incremento de la proporción de MWNTs y robustece lo anteriormente asumido: que dicha tendencia se presentó debido a que en la barrera de difusión de gas de combustión pudo disminuir con el incremento del porcentaje de MWNTs, formó una red semi-abierta de MWNTs cubiertos con PS, facilitó la evolución de los productos de combustión del polímero y permitió una más rápida pirolisis.

3.5 Nanocompositos de poliestireno y nanotubos de pared múltiple parcialmente exfoliados PS-ExMWNTs

Una cosa interesante de la que nos percatamos durante la caracterización de nuestros nanocompositos, fue la presencia de nanotubos parcialmente abiertos o exfoliados y para mostrar que nanocompositos a base en nanotubos de carbono de pared múltiple parcialmente abiertos a lo largo de su eje (ExMWNTs) y poliestireno (PS) fueron obtenidos, se llevó a cabo una inspección usando microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (HR-TEM) en nanocompositos con 22.3 y 81.2 w% de MWNTs. Las muestras observadas por SEM fueron en forma de polvo y sin usar recubrimiento de oro. Las muestras para HR-TEM fueron suspendidas en cloroformo por sonicado durante ~1 min y depositadas por goteo sobre una rejilla de cobre para TEM.

En la [Fig. 3.16](#) se muestran imágenes de SEM que revelan algunos de los primeros indicios de ExMWNTs que inesperadamente se presentaron en nanocompositos de poliestireno. Puede observarse en la imagen *a* y *b*, que MWNTs aparecen abiertos en segmentos a lo largo de la pared. En la imagen *c*, se aprecia una zona de MWNTs recubiertos con polímero y como indica la flecha, algunos MWNTs abiertos en una zona de poco recubrimiento de polímero. La imagen *d*, muestra a algunos nanotubos dañados en la superficie.

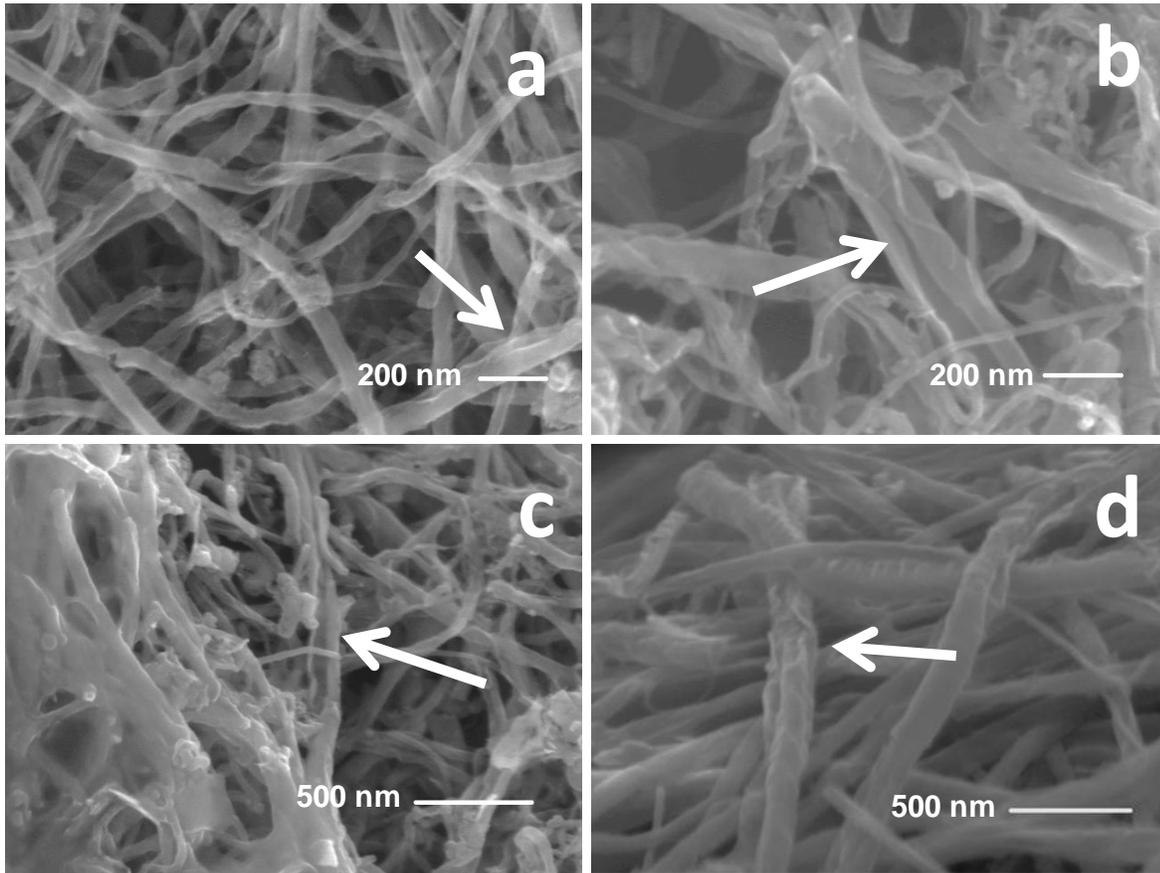


Figura 3.16: Microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanocompositos de PS-MWNTs. Las flechas señalan en *a*, *b* y *c*, diferentes nanotubos parcialmente abiertos longitudinalmente. En *d*, se observa a un nanotubo que fue dañado en la superficie.

En general, la inspección por microscopía de transmisión (HR-TEM) mostró la presencia de nanotubos parcialmente exfoliados en el nanocompositos con 81.2 wt% de MWNTs. Por otro lado, en el nanocomposito con porcentaje de 22.3 wt% de MWNTs, un recubrimiento de polímero fue claramente observado sobre la pared de los nanotubos; en este caso, nanotubos exfoliados no se presentaron en abundancia.

La Fig. 3.17 corresponde al nanocomposito de PS con 81.2 wt% de MWNTs. La Fig. 3.17a muestra que los nanotubos fueron abiertos, sin embargo, al mismo tiempo fueron cubiertos con polímero.

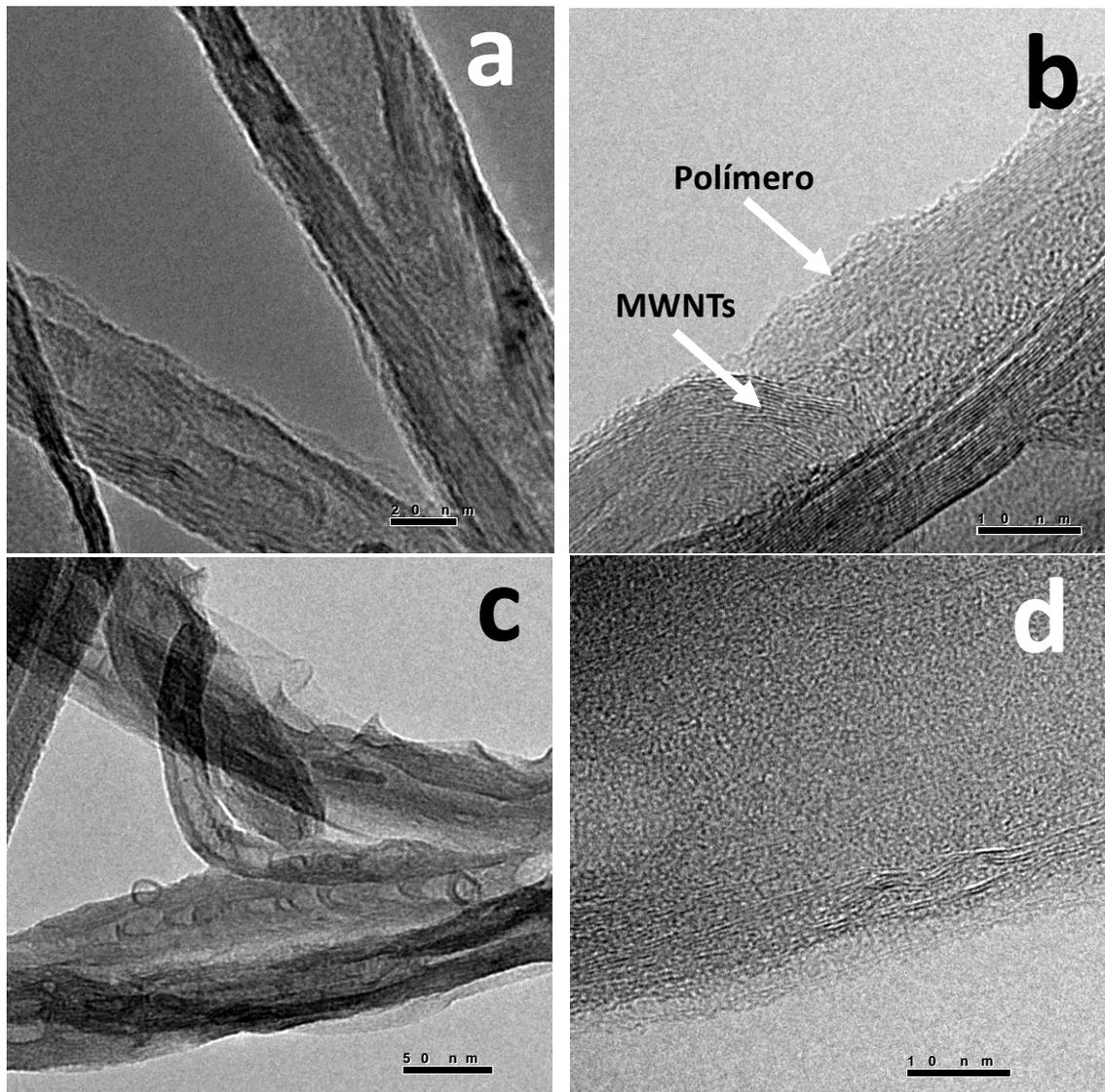


Figura 3.17: Imágenes de HR-TEM de un nanocomposito de PS con carga de 81.2 w% de MWNTs. Las imágenes *a* y *c* muestran a nanotubos abiertos longitudinalmente y dañados en la superficie. La imagen *b* indica que el polímero creció sobre las paredes de los nanotubos obedeciendo las irregularidades de la superficie. Las flechas señalan las diferencias de morfología entre los bordes de los nanotubos y del recubrimiento de polímero. En *d*, se observa un delgado recubrimiento amorfo de polímero después de los planos paralelos de la superficie de los nanotubos

En la Fig. 3.17*b*, una flecha indica el borde de un nanotubo, es posible observar los planos alineados de las láminas gráficas. Otra flecha señala la clásica morfología de un recubrimiento de polímero sobre la pared de los nanotubos,⁴¹ la imagen ilustra además que el polímero cubrió la pared externa de los nanotubos obedeciendo las irregularidades de la superficie. La Fig. 3.17*c*, muestra nanotubos exfoliados y la Fig. 3.17*d* muestra el recubrimiento de polímero sobre la pared de un nanotubo.

La Fig. 3.18 corresponde a un nanocomposito de PS con 22.3 wt% de MWNTs. Como se muestra en las imágenes *a* y *c*, los nanotubos aparentemente fueron dañados ya que la superficie es aparentemente irregular; en la imagen *a*, se muestran a dos nanotubos cubiertos con polímero al mismo tiempo que los mantiene unidos. En la imagen *b*, se muestra a tres diferentes nanotubos unidos por un centro de polímero, la imagen sugiere que los nanotubos además fueron abiertos en algunos segmentos de la pared. En la imagen *d*, se aprecia un aparente recubrimiento de polímero sobre los nanotubos de carbono, como una superficie amorfa,^{42,43} sin embargo con esta imagen es difícil determinar si la morfología corresponde a la superficie exfoliada de nanotubos la cual puede dar la apariencia de una fase amorfa y que puede ser confundida con la clásica morfología de recubrimiento polimérico.

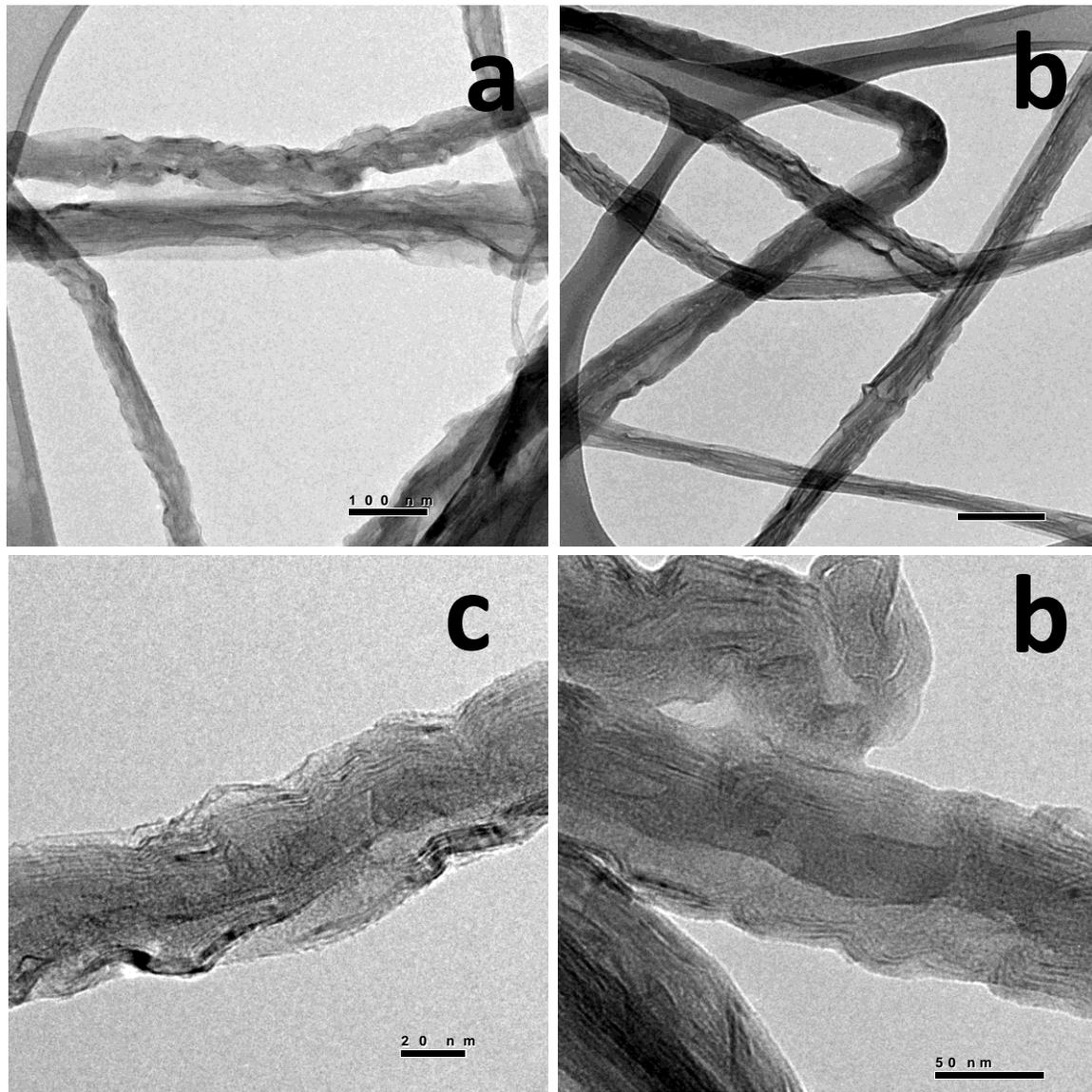


Figura 3.18: Imágenes de HR-TEM de un nanocomposito de PS con carga de 22.3 w% de MWNTs. Las imágenes muestran que los nanotubos fueron bien cubiertos con polímero. La *a*, dos nanotubos que se mantienen unidos por un segmento de polímero entre ambos. En *b*, recubrimiento de polímero que une a tres nanotubos. En *a* y *c*, nanotubos dañados de superficie irregular. La imagen *d*, muestra las diferencias morfológicas entre los bordes de los nanotubos y el recubrimiento de polímero.

La reacción de *sales de nanotubos* ocasiona la exfoliación de nanotubos de carbono como una consecuencia de la de-intercalación de litio-NH₃ pero, con base en las observaciones realizadas por SEM y HR-TEM, se puede sugerir que en este método de polimerización *in situ*, ocurre el proceso de exfoliación subsecuentemente a la polimerización de tal manera que el crecimiento de polímero sobre las paredes de los nanotubos en cierta forma evita la exfoliación y al mismo tiempo las especies intercalantes remanentes son los responsables de la exfoliación de los MWNTs. Esto se representa esquemáticamente en la [Fig. 3.19](#).

Cabe destacar en este momento que posiblemente la apertura de nanotubos cambió las temperaturas de degradación T_d o de transición vítrea T_g para la muestra en donde se presentó mayor exfoliación (nanocomposito con 81.2wt% de MWNTs) es decir, es posible que esta exfoliación influenciara en la estabilidad térmica del material ocasionando los cambios detectados en TGA y DSC.

Ciertamente la exfoliación de MWNTs es importante ya que, la apertura de MWNTs representa una muy reciente forma de preparar nanolistones de carbono (CNRs) de estructura bien definidas y también láminas de grafeno. Un estudio de la exfoliación de nanotubos será presentada en un capítulo aparte.

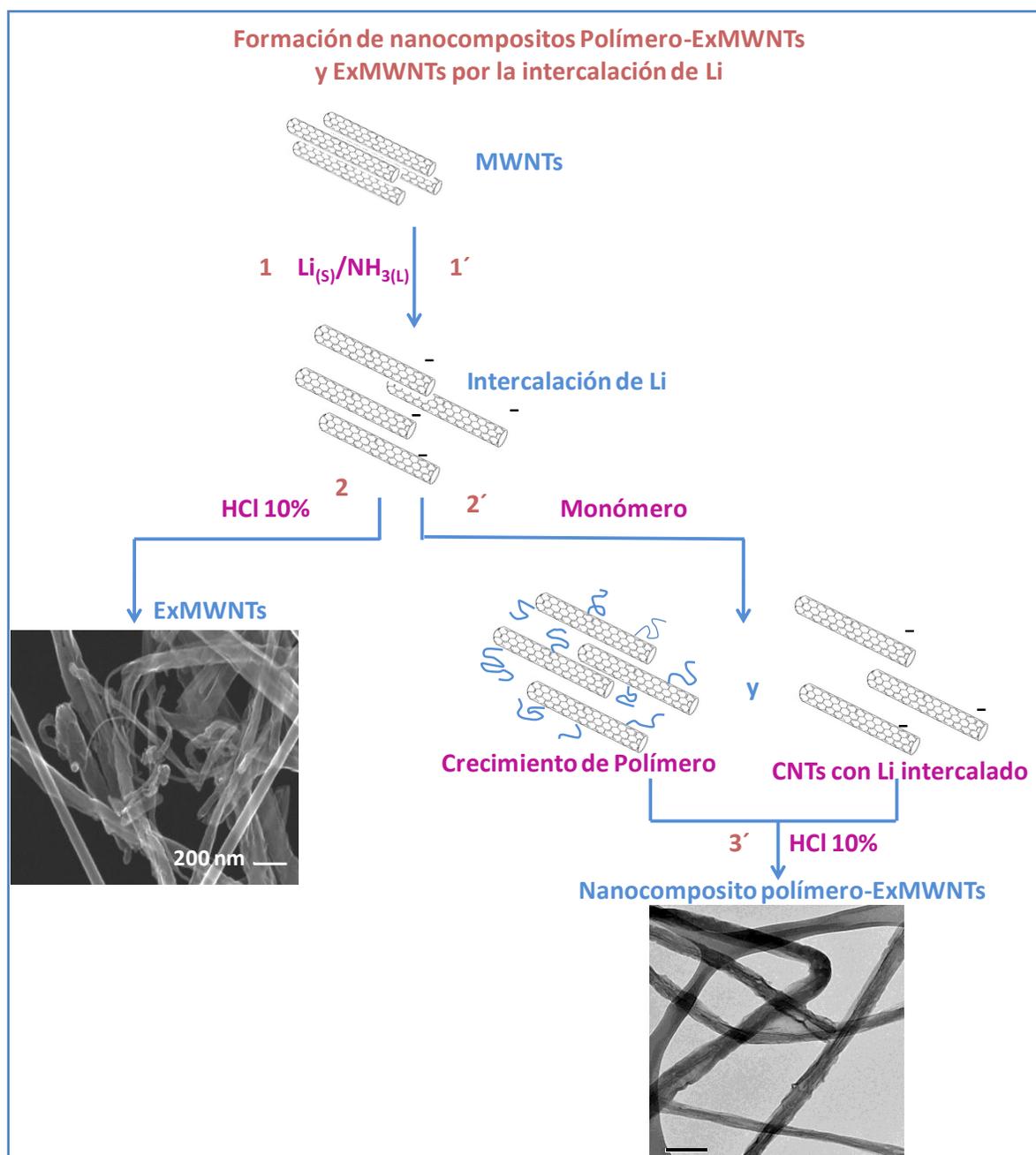


Figura 3.19: Esquematación de la formación de nanocompositos Polímero-ExMWNTs. En una primera etapa (1) se lleva a cabo la intercalación del ión Li^+ por la disociación de litio en NH_3 . En la segunda etapa (2) ocurre la exfoliación de MWNTs por la de-intercalación del ión Li^+ , el producto son nanotubos de carbono de pared múltiple abiertos a lo largo de su eje (ExMWNTs). En la ruta alterna (2') crecen cadenas de polímero sobre los nanotubos por adición de monómero que coexisten con nanotubos con Li^+ intercalado. La etapa (3') implica la de-intercalación del ión Li^+ y la purificación del nanocomposito.

3.8 Bibliografía

- 1 B. Vigolo, V. Mamane, F. Valsaque, T. N. Ha Le, J. Thabit, J. Ghanbaja, L. Aranda, Y. Fort, E. McRae, Evidence of sidewall covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes and its advantages for composite processing, *Carbon* 47 (2009) 411-419.
- 2 C. Bower, R. Rosen, L. Jin, J. Han, O. Zhoua, Deformation of carbon nanotubes in nanotube-polymer composites, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3317-3319.
- 3 M. Moniruzzaman K. I. Winey, Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules* 39 (2006) 5194-5205.
- 4 S. Manivannan, I. O. Jeong, J. H. Ryu, C. S. Lee, K. S. Kim, J. Jang, K. C. Park, Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous and organic solvents through a polymer wrapping functionalization, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 20 (2009) 223-229.
- 5 V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch Organic Functionalization of Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 760-761.
- 6 R. R. Nayak, A. M. Shanmugaraj, S. H. Ryu, A Novel Route for Polystyrene Grafted Single-Walled Carbon Nanotubes and their Characterization, *Macromol. Chem. Phys.* 209 (2008) 1137-1144.
- 7 D. Voiry, C. Vallés, O. Roubeau, A. Pénicaud, Dissolution and alkylation of industrially produced multi-walled carbon nanotubes, *Carbon* 49 (2011) 170-175.
- 8 M. Burghard, Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes, *Surf. Sci. Rep.* 58 (2005) 1–109.
- 9 A. G. Cano-Márquez, F. J. Rodríguez-Macías, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-González, F. Tristán-López, D. Ramírez-González, D. Cullen, D. Smith, M. Terrones, and Y. I. Vega-Cantú: Ex-MWNT: Graphene Sheets and

- Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **9** (2009) 1527-1533..
- 10 S. Qin, D. Qin, W. T. Ford, J. E. Herrera, D. E. Resasco, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, Solubilization and Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water by in Situ Radical Polymerization of Sodium 4-Styrenesulfonate, *Macromolecules*, **37** (2004) 3965-3967 .
 - 11 A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **65** (2002) 155412-9.
 - 12 U. J. Kim, C. A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P. C. Eklund, Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 15437-15445.
 - 13 S. Irlle, A. Mews, K. Morokuma, Theoretical Study of Structure and Raman Spectra for Models of Carbon Nanotubes in Their Pristine and Oxidized Forms *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 11973-11980.
 - 14 M S Dresselhaus, G Dresselhaus, R Saito, A Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys. Rep.*, **409** (2005) 47-99.
 - 15 A Jorio, M A Pimenta, A G Souza Filho, R Saito, G Dresselhaus M S Dresselhaus, Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering *N. J. Phys.* **5** (2003) 139.1–139.17.
 - 16 U. J. Kim, X. M. Liu, C. A. Furtado, G. Chen, R. Saito, J. Jiang, M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund, Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 157402-4.
 - 17 J. Kathi, K. Y. Rhee, Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 33-37.
 - 18 S. M. Keogh, T. G. Heddermann, G. F. Farrell, M. Ruether, E. Gegan, M. McNamara, G. Chambers, H. J. Byrne, Temperature Dependent

- Spectroscopic studies of HiPco SWNT composites. *Synthetic Metals*, 154 (2005) 197–200.
- 19 D.L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. R. Vyvyan, Introduction of Spectroscopy, 4th Ed. Brooks Cole Cengage Learning, 2001 pp 43-45 .
- 20 M. Yang, V. Koutsos, M. Zaiser, Interactions between Polymers and Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10009-10014.
- 21 B. K. Kuila, S. Malik, S. K. Batabyal, A. K. Nandi, In-Situ Synthesis of Soluble Poly(3-hexylthiophene)/Multiwalled, Carbon Nanotube Composite: Morphology, Structure, and Conductivity, *Macromolecules*, 40 (2007) 278-287.
- 22 S. Srebnik, Physical Association of Polymers with Nanotubes *J. Polym. Sci. B: Polym Phys* 46 (2008) 2711– 2718.
- 23 F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga, Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview *J. Compos. Mater.* 40 (2006) 1511-1575.
- 24 W. Ma, L. Liu, Z. Zhang, R. Yang, G. Liu, T. Zhang, X. An, X. Yi, Y. Ren, Z. Niu, J. Li, H. Dong, W. Zhou, P. M. Ajayan, S. Xie, High-Strength Composite Fibers: Realizing True Potential of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix through Continuous Reticulate Architecture and Molecular Level Couplings, *Nano Lett.* 9 (2009) 2855-2861.
- 25 K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe P. Krawczak, Present Status and Key Challenges of Carbon Nanotubes Reinforced Polyolefins: A Review on Nanocomposites Manufacturing and Performance Issues *Polym. Polym. Compos.*, 17 (2009) 205-245.
- 26 D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, Chemistry of Carbon Nanotubes *Chem. Rev.*, 106 (2006) 1105-1136.

- 27 H. Xu, X. Wang, Y. Zhang, S. Liu Single-Step in Situ Preparation of Polymer-Grafted Multi-Walled Carbon Nanotube Composites under ^{60}Co γ -Ray Irradiation *Chem. Mater.*, 18 (2006) 2929-2934.
- 28 H. Kong, W. W. Li., C. Gao, D. Y. Yan, Y. Z. Jin; D. R. M. Walton, H. W. Kroto, "Poly(Nisopropylacrylamide)-coated carbon nanotubes: Temperature-sensitive molecular nanohybrids in water", *Macromolecules*, 37 (2004) 6683–6686.
- 29 T. L. Sun, H. A. Liu, W. L. Song, X. Wang, L. Jiang, L. Li, D. B. Zhu, "Responsive aligned carbon nanotubes", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 43 (2004) 4663-4666.
- 30 Li. F. Tong, H. Y. Ma, Z. P. Fang, Thermal decomposition and flammability of acrylonitrile-butadiene-styrene/multiwalled carbon nanotubes composites, *Chin. J. Polym. Sci.*, 26 (2008) 331-339.
- 31 J. J. Ge, H. Hou, Q. Li, M. J. Graham, A. Greiner, D. H. Reneker, F. W. Harris, S. Z. D. Chi, Assembly of Well-Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes in Confined Polyacrylonitrile Environments: Electrospun Composite Nanofiber Sheets *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 15754-15761.
- 32 S. T. Huxtable, D. G. Cahhill, S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisk, Paul Barone⁴, M. Usrey, M. S. Strano, G. Siddons, M. Shim, P. Koblinski, Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions, *Nat. Mater.*, 2 (2003) 731-734.
- 33 T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, and J. Douglas: Thermal Degradation and Flammability Properties of Poly(Propylene)/Carbon Nanotube Composites. *Macromol. Rapid Comm.* 23, (2002) 761.
- 34 M. Raja, A. M. Shanmugaraj, S. Hun Ryu, Influence of surface functionalized carbon nanotubes on the properties of polyurethane nanocomposite, *Soft. Mater.*, 6 (2008) 65-74.
- 35 N. Gonzalez-Vidal, A. Martinez de Ilarduya, S. Muñoz-Guerra, P. Castell, M. T. Martinez, Synthesis and properties of poly (hexamethylene

- erephthalate)/multiwall carbon nanotubes nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 789-796.
- 36 C. B. Roth, K. L. McNerny, W. F. Jager, J. M. Torkelson, Eliminating the Enhanced Mobility at the Free Surface of Polystyrene: Fluorescence Studies of the Glass Transition Temperature in Thin Bilayer Films of Immiscible Polymers *Macromolecules* 40 (2007) 2568-2574.
- 37 M. K. Mundra, , S. K. Donthu, V. P. Dravid, J. M. Torkelson, Effect of Spatial Confinement on the Glass-Transition Temperature of Patterned Polymer Nanostructures *Nano Lett.* 7 (2007) 713-718.
- 38 M. Trujillo, M. L. Arnal, A. J. Miller, St. Bredeau, D. Bonduel, Ph. Dubois, I. W. Hamley, V. Castelletto, Thermal Fractionation and Isothermal Crystallization of Polyethylene, Nanocomposites Prepared by in Situ Polymerization *Macromolecules*, 41 (2008) 2087-2095.
- 39 H. Meng, G.X. Sui, P.F. Fang, R. Yang, Effects of acid- and diamine-modified MWNTs on the mechanical properties and crystallization behavior of polyamide 6, *Polymer* 49 (2008) 610e620.
- 40 B. K. Kuila, S. Malik, S. K. Batabyal, A. K. Nandi, In-Situ Synthesis of Soluble Poly(3-hexylthiophene)/Multiwalled Carbon Nanotube Composite: Morphology, Structure, and Conductivity *Macromolecules*, 40 (2007) 278-287.
- 41 H. X. Wu, R. Tong, X. Q. Qiu, H. F. Yang, Y. H. Lin, R. F. Cai, S. X. Qian, Functionalization of multiwalled carbon nanotubes with polystyrene under atom transfer radical polymerization conditions, *Carbon* 45 (2007) 152–159
- 42 B. Fragneaud, K. Masenelli-Varlot, A. González-Montiel, M. Terrones, J. Y. Cavaille, Electrical behavior of polymer grafted nanotubes/polymer nanocomposites using N-doped carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 444 (2007) 1-8.
- 43 Q. Xiao, S. He, L. Liu, X. Guo, K. Shi, Z. Du, B. Zhang, Coating of multiwalled carbon nanotubes with crosslinked silicon-containing polymer, *Compos. Sci. Technol.*, 68 (2008) 321–328.

CAPITULO 4

Respuesta mecánicas de compositos y sensibilidad a vapores orgánicos y gas

4.1 Retos en la preparación de composites por mezclado de CNTs y polímero

En el área de los materiales, se han preparado composites por mezclado de CNTs (prístinos) con matrices poliméricas, encontrando dificultad para lograr buena dispersión de nanotubos y buena adhesión entre nanotubos y polímero.^{1,2} Para disminuir esa dificultad, la funcionalización covalente de CNTs ha sido una opción para obtener nanotubos mucho más fácil de dispersar en una matriz de polímero.^{3,4,5} En principio, CNTs funcionalizados con polímero son fácilmente dispersables en una matriz de igual naturaleza química que el injerto,⁶ por lo que la polimerización *in situ*, es una buena alternativa para preparar CNTs injertados con alto contenido de polímero y poder dispersarlos fácilmente. Sin embargo, cuando los CNTs presentan un alto grado de funcionalización es destruido el sistema de electrones π -conjugados de la red grafitica, lo cual puede afectar a las propiedades mecánicas y eléctricas de los composites resultantes.^{7,8,9}

Por otro lado, el uso de CNTs aumenta la viscosidad de los materiales poliméricos durante el proceso¹⁰ y se requieren entonces aplicar grandes esfuerzos para lograr el eficiente mezclado y la dispersión homogénea de nanotubos además de que, bajo condiciones severas de mezclado el material polimérico tiende a degradarse por los elevados tiempos de residencia.¹¹ Además, al emplear lotes primarios de composites (*masterbatch*) con altos porcentajes de CNTs para preparar un subsecuente composite, puede persistir la presencia de aglomerados de nanotubos después del procesado y por tanto minimizar las propiedades de los composites resultantes.¹²

En esta sección, presentamos la preparación por mezclado en fundido de composites a base de CNTs funcionalizados con poliestireno (PS) y polimetil metacrilato (PMMA) empleando PS y PMMA virgen como matriz respectivamente. Debido a que el polímero injertado en la superficie de los CNTs, es de la misma naturaleza química que la matriz, esperamos obtener composites con una buena dispersión de CNTs. Esperamos también, obtener composites con buena adhesión

entre ambos componentes, en donde los nanotubos no se deslicen de la matriz de polímero (pull-out) durante su evaluación mecánica. En la preparación de estos composites esperamos también, obtener una mejora en el procesado de nanotubos de carbono.

4.1.1 Preparación de composites de PS y PMMA con CNTs

Diferentes tipos de CNTs funcionalizados fueron utilizados en la preparación de composites. Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs), nanotubos de carbono oxidados (CO_x) y nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x) funcionalizados con PS y PMMA fueron mezclados con PS y PMMA virgen, respectivamente. MWNTs (L/D 450/40-45 $\mu\text{m}/\text{nm}$), CO_x (L/D 800-900/20-30 $\mu\text{m}/\text{nm}$), y CN_x (L/D 60/<100 $\mu\text{m}/\text{nm}$), sin funcionalizar fueron mezclados tanto con PS y PMMA para obtener materiales de referencia.

Los nanotubos funcionalizados con PS fueron obtenidos mediante la reacción de *sales de nanotubos* con porcentaje de aproximadamente 42, 71 y 86 wt% de MWNTs, CO_x y CN_x respectivamente y nanotubos funcionalizados con PMMA fueron obtenidos con aproximadamente 81, 78 y 95 wt% de MWNTs, CO_x y CN_x respectivamente.

El mezclado se llevó a cabo empleando un mezclador de doble usillo corrotatorios MiniLab HAAKE MiniCTW. Fueron mezclados 50mg de nanotubos y 4.95g de polímero virgen a una velocidad de 60 rpm y usando un tiempo de residencia de 10 min. Fue empleada una temperatura de mezclado de 150 °C para preparar composites de PS y 200 °C para obtener composites de PMMA. Estas condiciones de mezclado fueron elegidas en función de la experiencia del personal especialista del laboratorio de School of Materials Science and Engineering; Georgia Institute of Technology y considerando las condiciones de mezclado que han sido empleados en diferentes publicaciones.^{8,9,11}

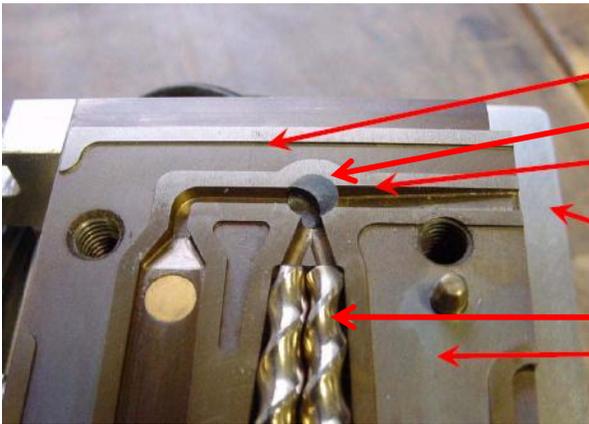
En la Fig. 4.1 presenta una imagen del mini extrusor utilizado para el mezclado. El equipo consta de los principales elementos de mezclado: alimentador, barril de calentamiento, dado y usillos corrotatorios. La capacidad de carga del extrusor es

de 5 gramos lo que lo hace el más adecuado para la preparación a micro escala de materiales.

Las propiedades termo-mecánicas de los materiales obtenidos por mezclado en fundido fueron determinadas con análisis dinámico mecánico (DMA) y el comportamiento de deformación a la fractura fue evaluado de pruebas de tensión con una máquina universal INSTRON y el comportamiento de fractura fue evaluado con microscopía electrónica de barrido (SEM).



Extrusor HAAKE MiniCTW MiniLab



Barril Horizontal

Válvula de paso

Canal de salida

Dado

Tornillos

Barril Horizontal

Figura 4.1: Extrusor MiniLab HAAKE MiniCTW. Consta de barril de alimentador, barril de calentamiento, dado y usillos. Consta de una válvula de paso al canal de salida hacia el dado. Capacidad de carga 5 gramos. Imagen tomada y modificada de la referencia 13

4.1.2 Análisis dinámico mecánico (DMA) de comportamiento de PS y PMMA

Compositos de PS y PMMA con carga de 1 wt% de MWNTs, COx y CNx (funcionalizados y sin funcionalizar) fueron preparados por mezclado en fundido. Un equipo METTLER TOLEDO DMA 861^e fue usado para determinar la dependencia de las propiedades mecánicas con respecto a la temperatura. Las muestras de compositos fueron moldeadas como películas por compresión a 160 °C para compositos de PS y a 200 °C para compositos de PMMA. Las muestras fueron cortadas con 9 mm de longitud, un espesor promedio de 0.50 mm y una anchura promedio de 3.25 mm. Para eliminar esfuerzos en las muestras, fueron sometidas a calentamiento de 25 °C a 115 °C y nuevamente fueron enfriadas lentamente hasta 25 °C en un lapso de 15 hrs. La evaluación de las muestras en modo tensión fue realizada a 1H de frecuencia, en un rango de temperatura de 25 °C a 150 °C. Con análisis dinámico mecánico (DMA) fue posible medir la respuesta mecánica de los compositos preparados a una fuerza-tensión oscilante aplicada. La recopilación de los datos arrojó la variación del módulo de almacenamiento (M') en función de la temperatura. El cambio del M' (el cual es uno de los módulos complejos calculados de la respuesta del material que permite examinar la habilidad del material para almacenar energía mientras es sometido a estrés) en función de la temperatura, reveló los cambios en el volumen libre en una muestra y su resistencia a fluir. La relación que existe entre la habilidad de los compositos de desprenderse de la energía absorbida por el estrés aplicado y la habilidad de almacenar esa energía fue analizada de la curva de $\text{Tan } \delta$.¹⁴

La Fig. 4.2A muestran las curvas de M' para compositos de PS, cargados con 1 wt% de nanotubos de carbono funcionalizados con PS (PS-MWNTs, PS-COx y PS-CNx). La Fig. 4.2B muestra las curvas de M' para compositos de PS cargados con 1 wt% de MWNTs, COx y CNx tal como fueron obtenidos de la síntesis, (CNTs pristine).

En este tipo de análisis, la caída del M' está relacionada con la energía dispersada durante los movimientos de cadenas de polímero, por tanto, cambios en

la caída de M' , reflejan el efecto causado por los CNTs sobre las interacciones entre cadenas de polímero y revelan además las interacciones entre polímero y CNTs.

Puede notarse en la [Fig. 4.2A](#), que a temperatura ambiente se presentó una disminución del módulo de los compositos con respecto al módulo del PS puro, pasando de 6000 MPa a 2000-4000 MPa; esto indica que la matriz de PS se plastificó con la adición de cualquiera de los nanotubos funcionalizados, *i.e.*, a temperatura ambiente los compositos soportaron mayor deformación que el PS puro. Al igual que el M' del PS puro, el módulo del composito PS-COx/PS fue constante independientemente de la temperatura. El constante módulo indica que los materiales soportaron elásticamente el estrés aplicado hasta antes de la transición vítrea (T_g). En el caso de los compositos de PS-MWNTs/PS y PS-CNx/PS se observa un ligero pero gradual incremento de M' hasta antes de la T_g . Esto sugiere que en ambos compositos el polímero presentó una resistencia a los movimientos de cadena conforme aumentó la temperatura y fue debido probablemente a movimientos restringidos de cadenas confinadas entre nanotubos. Lo anterior pudo también ser debido a que el ciclo de calentamiento-enfriamiento aplicado previamente al análisis de las muestras, probablemente no fue lo suficientemente efectivo como para borrar los esfuerzos acumulados en las muestras. Se espera que esto sea lo que menos afecte al cambio del M' ya que los esfuerzos acumulados normalmente se aprecian como hombros alrededor de la zona de la T_g . lo que no fue apreciado para ninguno de los compositos.¹⁴

En la misma [Fig. 4.2A](#) se observa que la zona de la transición vítrea del PS puro es alrededor de 100-110 °C; por lo que, para la mayoría de los compositos, la T_g se vio disminuida (ver [tabla 4.1](#)). La disminución de T_g sugiere que no se creó una comunicación entre la matriz de PS y los nanotubos funcionalizados. En la [Fig. 4.2B](#) se observa sólo un caso en el que, aparentemente el composito de COx/PS presentó un considerable aumento de la T_g en 117.8 °C, 7 °C mayor a la T_g de PS puro. Este aumento sugiere que los CO_x pristine formaron interacciones con la matriz de PS, las cuales retardaron los relajamientos de las cadenas del polímero. Probablemente, las interacciones entre la matriz y los CO_x sucedieron también con

los grupos oxidados de los nanotubos; la caída del módulo a temperaturas superiores a la T_g sugiere que dichas interacciones fueron vencidas por efecto de la temperatura. Para determinar exactamente el valor de la T_g se prefiere tomar el valor del punto máximo en la curva del factor de pérdida $\text{Tan } \delta$ (tabla 4.1).

El reforzamiento esperado no fue obtenido en los composites de PS preparados con CNTs funcionalizados; tampoco demostraron mejoramiento en la estabilidad térmica. Lo anterior puede explicarse con el hecho de que en los CNTs funcionalizados, las cadenas de PS injertado interaccionan fuertemente con las paredes de los nanotubos^{15,16,17} y dejan de comunicarse con el polímero de la matriz. Por otro lado, esperábamos que el reforzamiento de PS se podría lograr utilizando CNTs pristine sin embargo, solamente cuando fueron utilizados CO_x se presentó un incremento de la T_g de 7 °C en la curva de M' y de 5 °C en la curva de $\text{Tan } \delta$.

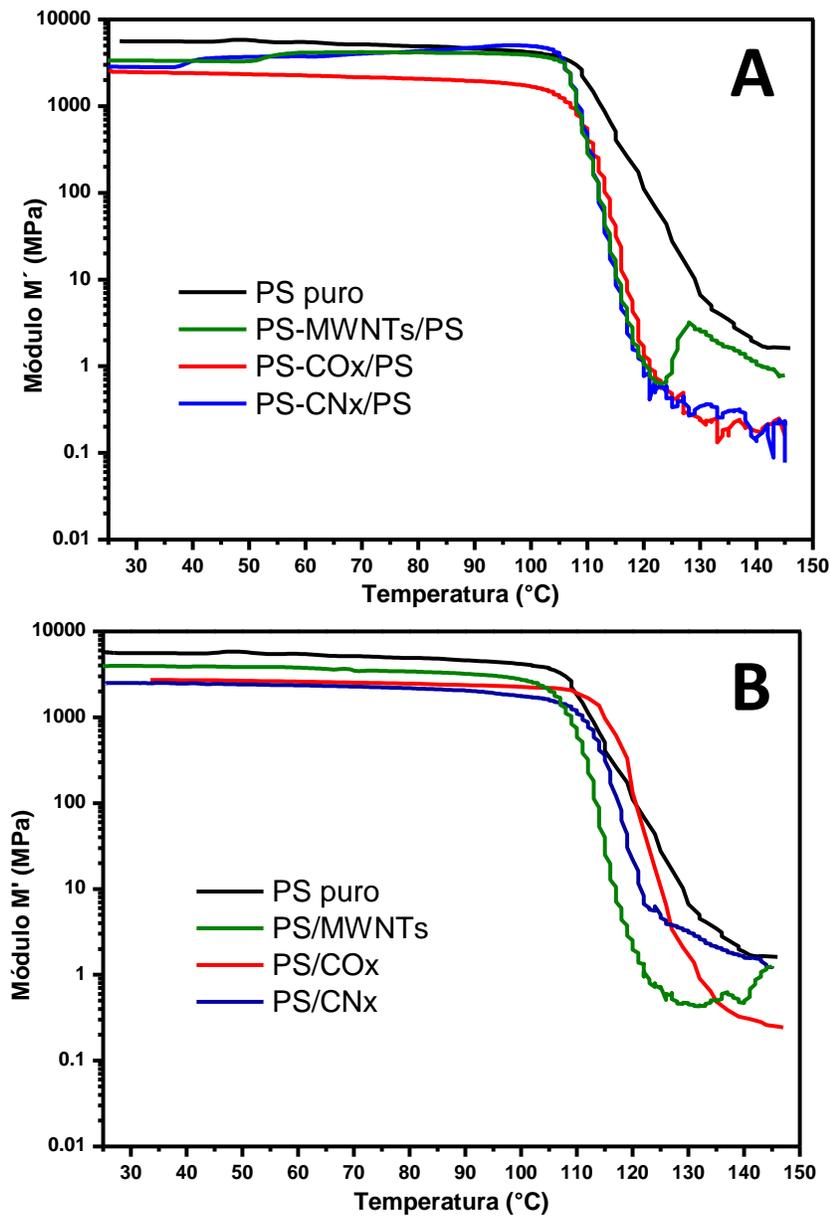


Figura 4.2: Análisis Dinámico Mecánico (DMA) de composites de poliestireno (PS) con carga de 1 wt% de CNTs preparados por mezclado en fundido. La curva de módulo de almacenamiento (M') muestra la dependencia mecánica de los composites a una fuerza-tensión oscilante aplicada en función de la temperatura. La variación del módulo fue medida a partir de 25 °C hasta 160 °C. A, ilustra la variación de M' , para composites PS-MWMTs/PS, PS-COx/PS y PS-CNx/PS; en B se muestran las curvas correspondientes a composites PS/MWNTs, PS/COx y PS/CNx.

Tabla 4.1: Módulo de almacenamiento M' a 25 °C, T_g de la curva de módulo y T_g de la curva de $\text{Tan } \delta$ de composites de PS preparados por mezclado en fundido.

Composito	$M'_{25\text{ °C}}$ (MPa)	$T_{g\text{ CM}'}$ (°C)	$T_{g\text{ CTan } \delta}$ (°C)
PS puro	5916.9	107.5	130.8
PS-MWNTs/PS	3419.8	105.6	120.0
PS-COx/PS	2659.5	107.6	119.3
PS-CNx/PS	2912.5	107.2	117.4
PS/MWNTs	3922.0	107.4	121.1
PS/COx	2946.9	117.8	135.9
PS/CNx	2509.8	111.1	122.7

La Fig. 4.3A, corresponde a la curva de M' de composites de PMMA cargados con 1 wt% de nanotubos funcionalizados con PMMA. Se observa claramente a 25 °C que los composites PMMA-MWNTs/PMMA y PMMA-COx/PMMA presentaron un mayor módulo que el PMMA puro; el composito PMMA-CNx/PMMA presentó el más bajo módulo, se aprecia también en aproximadamente 50 °C, una recuperación del módulo hasta superar el módulo del polímero puro. Esto sugiere que el material mantuvo esfuerzos acumulados a temperatura ambiente y que no fueron borrados con el tratamiento térmico. La figura ilustra además que estos composites presentaron un notable aumento de la T_g de 3-7 °C y dicho aumento es congruente con los valores arrojados de la curva de $\text{Tan } \delta$ enlistados en la tabla 4.2. El aumento de la T_g sugiere que en los composites se formó una interacción entre los CNTs funcionalizados y la matriz de PMMA.

En la Fig. 4.3B se ve el mismo comportamiento para los composites preparados con CNTs sin funcionalizar; un incremento de M' a temperatura ambiente y un aumento de la T_g son observados.

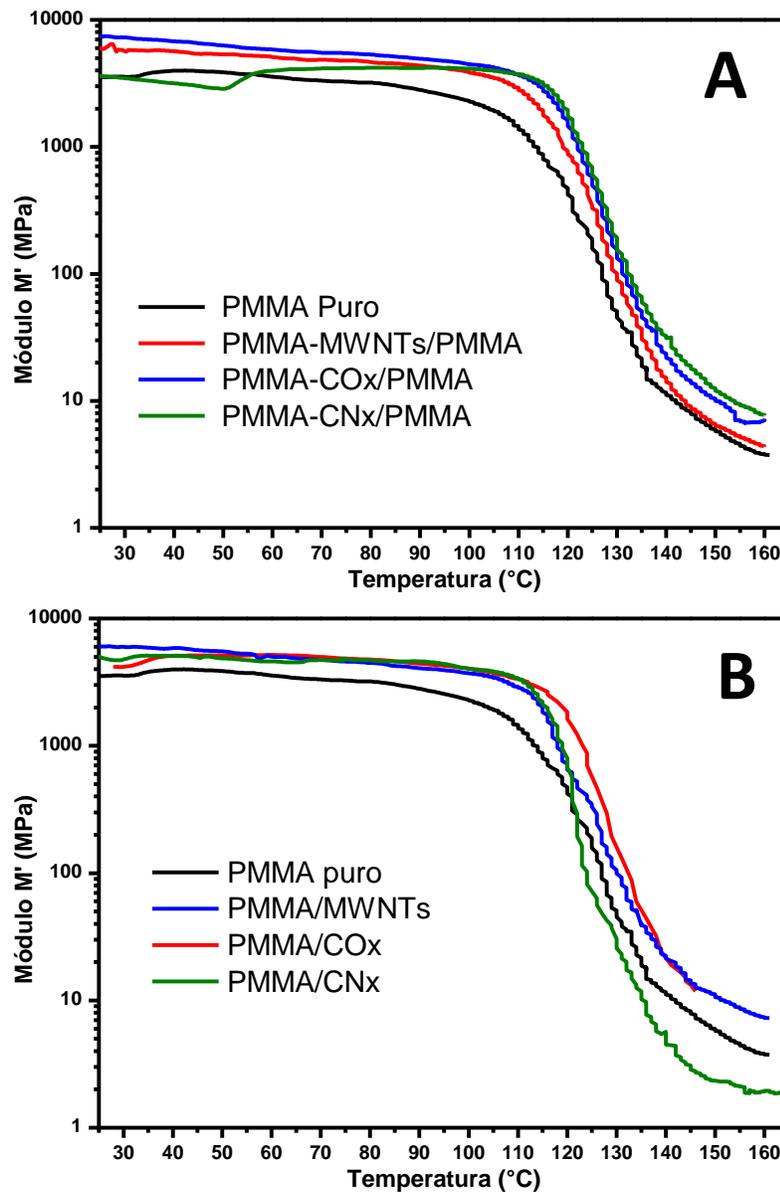


Figura 4.3: Análisis Dinámico Mecánico (DMA) de composites de poli metil metacrilato (PMMA) con carga de 1 wt% de CNTs preparados por mezclado en fundido. Módulo de almacenamiento (M') en función de la temperatura, en A, composites PMMA-MWNTs/PMMA, PMMA-COx/PMMA y PMMA-CNx/PMMA y en B, composites preparados con CNTs pristine (PMMA/MWNTs, PMMA/COx y PMMA/CNx).

Tabla 4.2: Módulo de almacenamiento M' a 25 °C, T_g de la curva de módulo y T_g de la curva de $\text{Tan } \delta$ de composites de PMMA preparados por mezclado en fundido.

Composito	$M'_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ (MPa)	$T_{g\text{ }CM'}$ (°C)	$T_{g\text{ }CTan\ \delta}$ (°C)
PMMA puro	3520	110.0	131.0
PMMA-MWNTs/PMMA	5990	113.7	133.3
PMMA-CO _x /PMMA	7400	116.0	135.2
PMMA-CN _x /PMMA	3590	117.0	134.8
PMMA/MWNTs	6040	112.0	132.5
PMMA/CO _x	4290	119.0	141.6
PMMA/CN _x	5010	116.7	131.3

Debe notarse que el composito PMMA/CN_x presentó una abrupta caída del módulo por arriba de la zona de la T_g , sugiriendo lubricación en el sistema debido posiblemente a la pérdida de interacciones entre CN_x y polímero. No es extraño pensar que en estos composites las interacciones se pierdan por efecto del esfuerzo aplicado y la temperatura. A temperaturas por arriba de 120 °C los CN_x aparentemente actuaron como lubricante, en donde las cadenas de polímero se deslizaron una sobre otras con mayor facilidad que en el polímero puro.¹⁸

Tanto para los composites de PMMA preparados con nanotubos funcionalizados como con nanotubos pristine, se obtuvo incremento del módulo de almacenamiento y de la T_g . Los incrementos de M' son modestos sin embargo, en la literatura se han reportado resultados muy similares del M' usando proporciones de 20 wt% de nanotubos funcionalizados con PMMA¹⁹ y 26 wt% de MWNTs pristine²⁰ Al igual que en los composites de PS, el incremento de la T_g más evidente lo presentó el composito PMMA/CO_x. Cuando fueron utilizados CO_x se presentó un incremento de la T_g de 9 °C en la curva de M' y de 10 °C en la curva de $\text{Tan } \delta$.

En general, los resultados revelaron que los composites de PS resultantes del mezclado en fundido, mantuvieron un nivel de M' entre 2500 y 3500 MPa a 25 °C, lo que los hace más flexibles que el PS puro (5916 MPa). En contraste, los composites de PMMA obtenidos del mezclado fueron ligeramente más rígidos que el PMMA puro (3510 MPa a 25 °C) debido a que los composites presentaron M' entre 4200 y

7400 MPa a 25 °C. Los compositos de PS y PMMA preparados con CO_x pristine mostraron la mayor estabilidad térmica.

4.1.3 Deformación de compositos de PS y PMMA por elongación

Pruebas de tensión fueron desarrolladas para determinar el comportamiento de deformación por elongación de los compositos preparados por mezclado en fundido. Los compositos fueron moldeados por compresión a 115 °C y cortados en forma de probeta tipo V. (Ver Fig. 4.4) Para borrar esfuerzos almacenados de los compositos, las muestras fueron sometidas a un calentamiento de 25 °C a 115 °C; nuevamente fueron enfriadas hasta los 25 °C en un lapso de 15hrs En las pruebas fue usada una máquina universal Instron modelo 5566 USA, a una velocidad de carga de 1 mm/min. Composito de PS y PMMA fueron probados cinco veces mediante el uso de probetas tipo V con un espesor aproximado de 0.50 mm. Fueron tomados los datos de deformación que manda la máquina universal como desplazamiento para determinar el porcentaje de deformación en las muestras. El módulo de Young no se calcula ni se reporta debido a que el espesor de la probeta está fuera de especificación además de que fueron consideradas al menos tres pruebas válidas, es decir, fueron descartadas las muestras que presentaron problemas al momento de la prueba como deslizamiento de las mordazas o fractura en zonas no válidas.

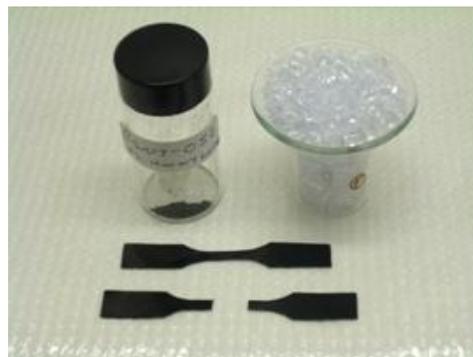


Figura 4.4: La Imagen muestra a MWNTs funcionalizados con polímero en forma de polvo; los nanotubos funcionalizados son mezclados en estado fundido con polímero puro en forma de pellet. El composito resultante fue moldeado por compresión a 115 °C y cortado en forma de probeta tipo V. La probeta fue sometida a elongación hasta la fractura en una máquina universal.

Los resultados de las pruebas de elongación arrojaron curvas de esfuerzo-deformación y la superficie de fractura de las probetas fue analizada mediante microscopía electrónica.

En la Fig. 4.5 se muestran las curvas de esfuerzo-deformación de composites de PS con carga de 1 w% de nanotubos funcionalizados con PS (Fig. 4.5 A) y 1 w% de nanotubos tal como fueron sintetizados (Fig. 4.5 B). Se observa en la gráfica A y B que la deformación de las muestras incrementó con el estrés aplicado. En el caso del PS puro, se observa un punto máximo de deformación elástica de 3.0% (40 MPa) y a partir de este punto la deformación de 4.2% (39.8 MPa) fue plástica hasta que la muestra se fracturó. Para todo los diferentes composites se observa una deformación elástica hasta el punto de fractura, se observa además que la fractura pasó de un comportamiento plástico a uno vítreo. En la gráfica A se muestra que los composites PS-MWNTs/PS, PS-CO_x/PS y PS-CN_x/PS fueron deformados con menos estrés aplicado respecto al PS puro. Las curvas no fueron completamente lineales antes de la fractura, lo que sugiere que los materiales se deformaron con cierta plasticidad. Esto significa que la deformación del material ocurrió simultáneamente con una cierta relajación al momento de la prueba. Este efecto normalmente ocurre cuando algunas de las cadenas de polímero llegan a relajarse en determinado punto del cuello de la probeta; o bien, puede ser atribuido a que parte de los nanotubos de carbono fueron distribuidos en dirección a la fuerza aplicada y otra parte de nanotubos fueron distribuidos en dirección aleatoria, produciendo una respuesta en dirección al estrés y otra en dirección fuera del eje del estrés aplicado.²¹ Al punto de fractura los composites PS-MWNTs/PS y PS-CO_x/PS soportaron una deformación de 4.3% (39.0 MPa) y 4.8% (40.3 MPa) respectivamente; este fue el mismo nivel de deformación que el PS puro presentó. En el caso de PS-CN_x/PS la deformación al punto de fractura fue de 5.0% (34.0 MPa) lo que indica que el comportamiento de este material fue más plástico que el resto de los composites. En la gráfica B se muestra las curvas de los composites PS-MWNTs, PS-CO_x y PS-CN_x, los cuales presentaron una deformación elástica hasta el punto de fractura y también la fractura fue vítreo por la presencia de los nanotubos. La deformación en el punto de fractura de estos composites va de 3.5%

(37.6 MPa) a 4.0% (40.3 MPa), ligeramente menor que para el PS puro (4.2% a 39.8 MPa).

En general, en los compositos de PS no fue apreciado el reforzamiento esperado, sino que los materiales se comportaron de manera muy similar al PS puro; sin embargo el tipo de fractura de los compositos cambió a una fractura vítrea por la incorporación de CNTs a la matriz de PS.

El frente de fractura se aprecia en las imágenes de SEM de la Fig. 4.6. Las imágenes *a*, *b* y *c* corresponden a los compositos PS-MWNTs/PS, PS-CO_x/PS y PS-CN_x/PS respectivamente. Puede observarse en estas imágenes que los CNTs fueron bien dispersados en la matriz de PS. En la imagen *a* se observa la fractura de PS-MWNTs/PS y se aprecia que la matriz se deformó en dirección a la fuerza aplicada; los nanotubos se observan dispersados en dirección aleatoria. La imagen *b* muestra la fractura de PS-CO_x/PS, la imagen ilustra una deformación dúctil de la matriz y muestra que los nanotubos fueron bien impregnados de polímero sugiriendo que existe adhesión con el polímero; sin duda, esto fue favorecido por los grupos oxidados de los PS-CO_x. La imagen *c* muestra la fractura de PS-CN_x/PS, también en este caso, la deformación de la matriz fue dúctil, los nanotubos se observan bien dispersados, se aprecia que algunos fueron rotos durante la fractura del material y otros no se observan impregnados con polímero; también se aprecian hoyos en la matriz que sugieren que los nanotubos se separaron del polímero. En general, el composito PS-CO_x/PS fue el que presentó mejor adhesión interfacial, debido probablemente a las interacciones formadas entre los grupos oxidados de los CO_x y la matriz. Estos comportamientos de fractura son congruentes con los resultados de las pruebas de tensión.

En las imágenes de SEM *d*, *e* y *f* se muestran las fracturas de los compositos PS-MWNTs, PS-CO_x y PS-CN_x. Definitivamente la ductilidad no es apreciada en ninguno de estos compositos, lo que concuerda con los resultados de las pruebas de tensión. En la imagen *d* y *f* se aprecia a los MWNTs y los CN_x dispersados en el polímero, las imágenes además ilustran que los nanotubos no fueron impregnados con polímero y la presencia de hoyos sugiere que los nanotubos fueron jalados de la matriz. En la imagen *e*, se observa a los CO_x un poco mas impregnados con PS

indicando una mejor comunicación con la matriz, esto explica la presencia de algunos nanotubos rotos. En general, la matriz de estos composites fue menos deformada por la tensión que en los composites con nanotubos funcionalizados.

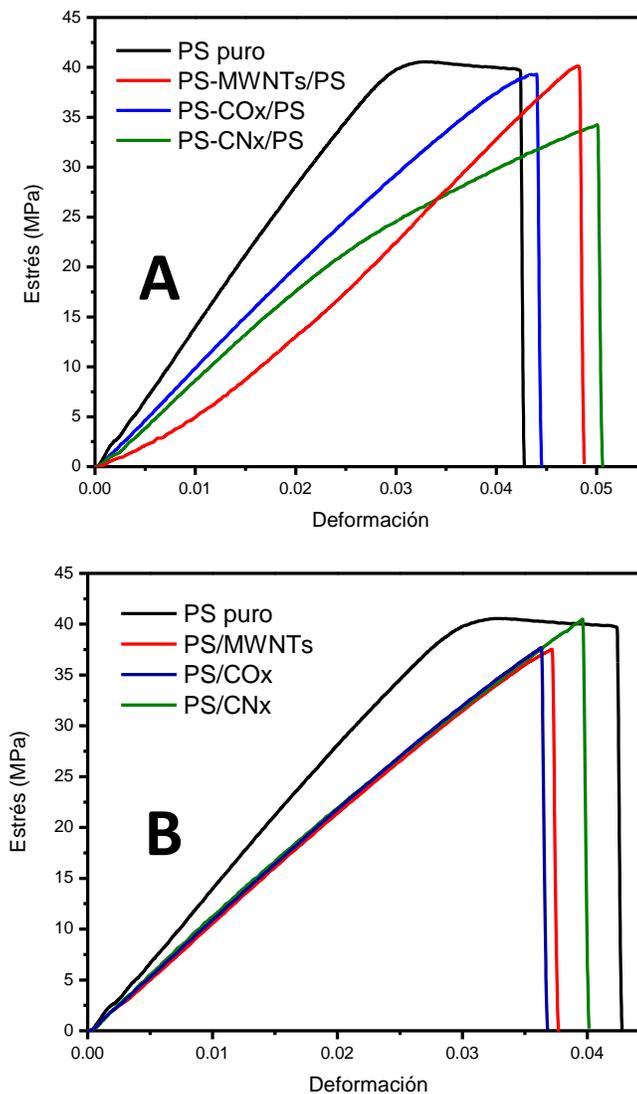


Figura 4.5: La figura muestra las curvas de esfuerzo-deformación de composites de PS con contenido de: A, 1 w% de nanotubos funcionalizados con PS (PS-MWNTs, PS-CO_x y PS-CN_x) y B, conteniendo 1 w% de MWNTs, CO_x y CN_x pristine.

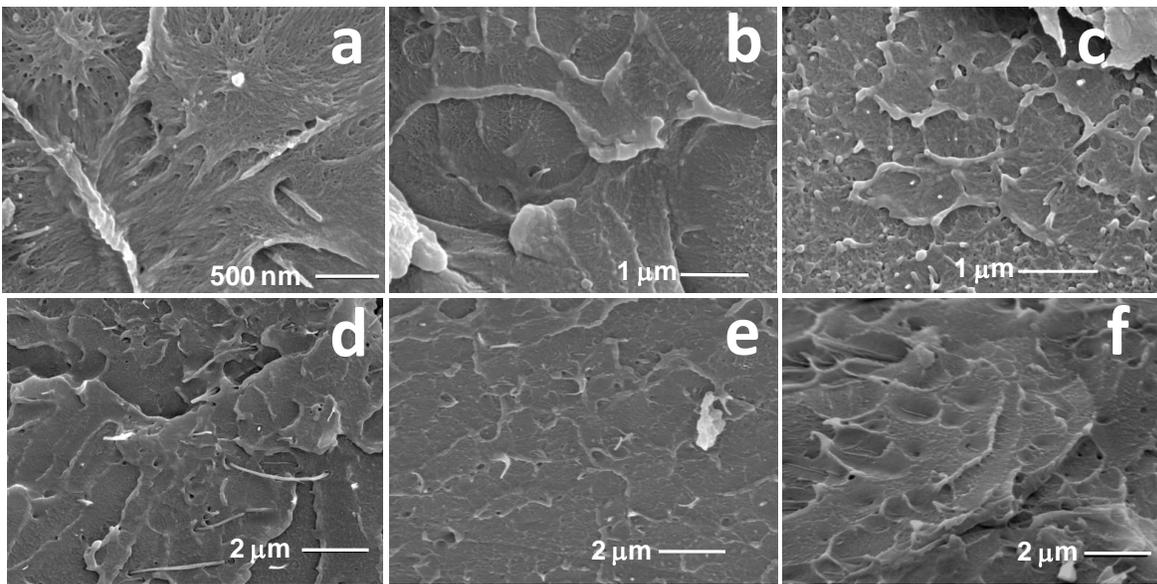


Figura 4.6: Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) del frente de fractura de los composites evaluados en las pruebas de tensión. SEM *a-c* superficie de fractura de PS-MWNTs/PS, PS-CO_x/PS y PS-CN_x/PS respectivamente. Las imágenes *d-f* corresponden a la superficie de fractura de PS-MWNTs/PS, PS-CO_x/PS y PS-CN_x/PS.

También fue evaluado el comportamiento de deformación de composites de PMMA. En la [Fig. 4.7](#) se muestran las curvas de esfuerzo-deformación de composites con carga de 1 w% de nanotubos funcionalizados con PMMA (gráfica *A*) y composites cargados con 1 w% de nanotubos sin funcionalizar (gráfica *B*). En las gráficas *A* y *B* se ilustra la curva que la prueba arrojó para el PMMA puro, el cual se deformó elásticamente 6.2% hasta del punto de fractura aplicando 96.8 N a 19.4 MPa.

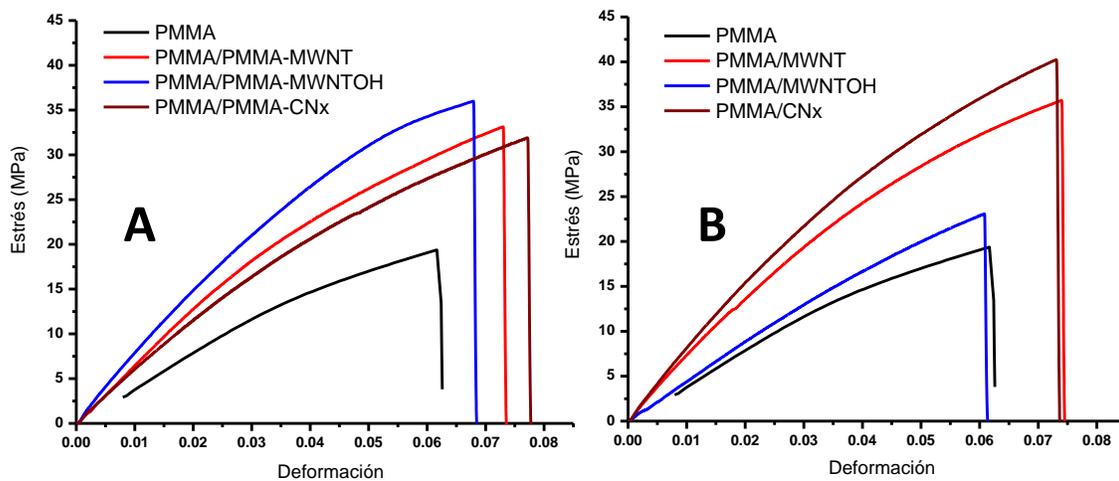


Figura 4.7: Curvas de esfuerzo-deformación de composites de polimetil metacrilato (PMMA) con contenido de: A, 1 wt% de nanotubos funcionalizados con PMMA (PMMA-MWNTs, PMMA-CO_x y PMMA-CN_x) y B, 1 wt% de MWNTs, nanotubos de carbono oxidados (CO_x) y nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x) tal como fueron sintetizados. Todos los composites se deformaron elásticamente hasta el punto de fractura.

En la Fig. 4.7A se muestra el comportamiento de los composites PMMA-MWNTs/PMMA y PMMA-CN_x/PMMA los cuales requirieron respectivamente 33 MPa y 31.9 MPa de estrés aplicado para ser fracturados. El composite PMMA-CO_x/PMMA fue el que demandó mayor esfuerzo para alcanzar el punto de fractura con 36 MPa de estrés aplicado; el composite se deformó elásticamente 6.8%. Posiblemente, el incremento de la rigidez de este material se debió además por un efecto relacionado con la relación de aspecto de los CO_x (L/D 800-900/20-30 μm/nm) utilizados en la preparación de estos nanotubos funcionalizados.²² Este tipo de nanopartículas con una relación de aspecto extremadamente alta, aporta una gran área superficial incrementando así, la zona interfacial y por tanto mejora la eficiencia de la transferencia de carga del polímero a los nanotubos.^{23,24,25} Siguiendo esta misma lógica es congruente que el composite PMMA-CN_x/PMMA presentara el más bajo incremento de la rigidez ya que los CN_x usados para preparar los nanotubos funcionalizados fueron los de más baja relación de aspecto (L/D 60/<100 μm/nm),

Los composites PMMA-MWNTs/PMMA y PMMA-CN_x/PMMA también fueron deformados elásticamente antes de la fractura 7.3% y 7.7% respectivamente. En

general, la deformación de estos composites fue producida por la aplicación de cargas superiores a la requerida para deformar al polímero virgen. Los composites fueron capaces de deformarse mucho más que el polímero puro debido a la incorporación de CNTs funcionalizados.

La Fig. 4.7B muestra las curvas de deformación de los composites PMMA/MWNTs, PMMA/CO_x y PMMA/CN_x; se observa que los composites soportaron mayor estrés aplicado que el PMMA puro. Los composites PMMA/MWNTs y PMMA/CN_x se deformaron elásticamente hasta el punto de fractura 7.3% (35.7 MPa) y 7.4% (40.4 MPa) respectivamente; el nivel de deformación fue mayor que en el PMMA puro. En el caso del composite PMMA-CO_x, la deformación fue del 6.0% al punto de fractura, éste es el mismo nivel de deformación que el de PMMA puro (6.2% a 19.4 MPa) sin embargo, la carga aplicada fue mayor, 23.2 MPa.

Las más altas deformaciones fueron obtenidas cuando fueron utilizados PMMA-CN_x y CN_x elementales para la preparación de los composites, seguidas por las deformaciones soportadas por composites preparados con PMMA-MWNTs y MWNTs elementales. Lo anterior se enlista en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Deformación máxima de composites de PMMA preparados con 1 wt% de MWNTs, CO_x y CN_x funcionalizados con polímero y composites preparados con 1 wt% de MWNTs, CO_x y CN_x sin funcionalizar.

Tipo de Nanotubos empleados para el mezclado	Composite	Deformación Máxima (%)
Funcionalizados	PMMA-MWNTs/PMMA	7.3
	PMMA-CO _x /PMMA	6.8
	PMMA-CN _x /PMMA	7.7
Sin funcionalizar	PMMA/MWNTs	7.3
	PMMA/CO _x	6.0
	PMMA/CN _x	7.4
-	PMMA puro	6.2

Con base a los resultados de las pruebas de DMA y de tensión, podemos sugerir que CNTs funcionalizados con PMMA produjeron el más notable efecto de reforzamiento en la matriz de PMMA, sin embargo, los composites preparados con

CNTs sin funcionalizar también fueron reforzados. Como mencionamos, el efecto de reforzamiento fue más evidente en los compositos obtenido con CNTs funcionalizados con PMMA lo que sugiere que, debido a la superficie modificada de los nanotubos se mejoró la afinidad con la matriz de PMMA y pudieron además ser dispersados homogéneamente, aportando su intrínseca resistencia al incremento del nivel de deformación a la fractura de los compositos.

4.2 Sensibilidad a vapores orgánicos y gases de nanocompositos PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs

Se ha venido estudiando la propiedad de absorción de los CNTs para aplicarlos en la fabricación de sensores de gases. Compositos de polímero-CNTs se han preparado con la finalidad de mejorar esta propiedad en los CNTs, extender la capacidad de detección a un mayor número de gases y para determinar límites de detección.^{26,27} Se conoce que durante la detección de vapores orgánicos, ocurre un cambio de resistencia en compositos polímero-CNTs; la respuesta ocurren mediante un mecanismo que implica hinchamiento del polímero debido a la absorción del vapor orgánico y se basa además en la teoría de percolación. Se piensa que el proceso utilizado en la preparación de los compositos influye en la capacidad de detección de gases y resultados prometedores han surgido cuando los compositos son preparados con técnicas de polimerización *in situ*.²⁸ Por otro lado, se sabe también que los cambios de resistencia en los compositos ocurren principalmente en base a la naturaleza del vapor o gas detectado.²⁹ Por otro lado, también la sensibilidad a vapores orgánicos y gases de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) y de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno han sido estudiadas.^{30,31}

En esta sección presentamos los resultados obtenidos de la evaluación de nanocompositos de PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs, a pruebas de detección de vapores de etanol, acetona y cloroformo. Esta evaluación se realizó con la finalidad de caracterizar las propiedades de sensibilidad química de los nanocompositos PS-MWNTs y para determinar los efectos del porcentaje de MWNTs sobre dicha propiedad.

De un nanocompositos en forma de película obtenida por filtración fue cortado un pequeño trozo y fue ensamblado el sensor correspondiente (ver [Fig. D.1 del apéndice D](#)). Cambios de resistencia eléctrica en nanocompositos de PS-MWNTs con alta proporción de MWNTs fueron medidos para evaluar la sensibilidad a

vapores. La respuesta implicó medir dichos cambios de resistencia entre un flujo de argón y un flujo de vapor orgánico o CO_2 gas. La adquisición de los datos fue realizada con un sistema construido en el instituto, mediante una tarjeta de computo (PC card National Instruments, SCB-68) conectada a un sistema que controló el flujo de los diferentes vapores con un software LabView®; una fuente alimentó a temperatura ambiente una corriente de 2.5 mA. Un diagrama del sistema de detección de gases es presentado en el [apéndice D](#). Fueron fabricados sensores empleando nanocompositos con carga de 22.3 wt% y 81.2 wt% de MWNTs. Los sensores fueron introducidos en una cámara de vidrio y sometidos a vapores de etanol, acetona, cloroformo y bióxido de carbono (CO_2). Fueron obtenidas curvas de resistencia cuando 1: fueron expuestos a un flujo de vapores orgánicos o gas CO_2 , 2: el flujo de vapor fue interrumpido y sustituido por un flujo de Ar; y 3: se dio un tiempo de purga antes exponerlo nuevamente a vapor orgánico. Esto se hizo 5 veces para cada sensor y por separado. No fueron reportados valores específicos de resistividad de los nanocompositos en atmosfera inerte o aire ya que nos limitamos a determinar solamente el comportamiento de la respuesta eléctrica en presencia de gases o vapores, es por eso que la escala de las graficas se reporta en unidades arbitrarias.

En la [Fig. 4.8](#) se observa el comportamiento de un nanocomposito con carga de 22.3 wt% de MWNTs expuesto a vapores de etanol, acetona, cloroformo y CO_2 . Se puede observar en la gráfica una respuesta reversible a vapores de etanol, cloroformo y CO_2 . La respuesta a etanol fue débil sugiriendo que el nanocomposito presentó poca sensibilidad a vapores de solventes polares. El nanocomposito aparentemente presentó mejor sensibilidad a vapor de cloroformo ya que se observa al inicio de cada ciclo un notable aumento de resistencia. Se observa además que la resistencia inicial se recuperó completamente al interrumpir el flujo de vapor. El cambio de resistencia es mayor al inicio de cada ciclo; esto sugiere que la detección posiblemente está basada en un mecanismo en donde el PS (con buena afinidad a cloroformo) se hinchó por la absorción y la retención de vapor, influyendo así en el incremento de la resistencia del sensor.²⁸

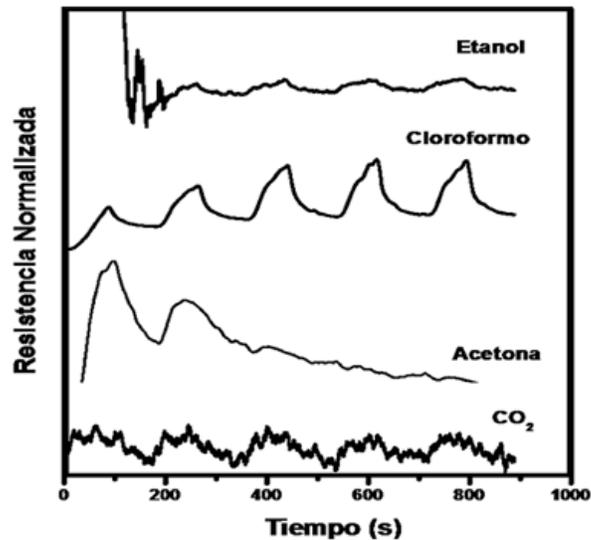


Figura 4.8: Sensibilidad a vapores orgánicos y gas de un sensor fabricado con un nanocomposito de PS-MWNTs conteniendo 22.3 wt% de MWNTs. El sensor fue expuesto a vapores de etanol, acetona, cloroformo y CO₂.

La respuesta a vapores de acetona no está bien definida lo que sugiere un comportamiento inestable del sensor; se ve claramente que al inicio del primer ciclo la resistencia aumentó considerablemente pero, al interrumpir el flujo de vapor, la recuperación de la resistencia por la deabsorción no fue completa. Se observa en el segundo ciclo que la resistencia aumentó nuevamente pero no en la misma proporción; aparentemente la recuperación total de la resistencia fue gradual. Nuevos y considerables cambios en la resistencia no se presentaron en los ciclos posteriores lo que sugiere, que ocurrió una pérdida de la sensibilidad a vapores de acetona y por tanto la desactivación del sensor, posiblemente, por la pérdida de interacciones entre nanocomposito y acetona.

Se observa en la curva de detección de CO₂ que la resistencia aumentó al inicio de cada ciclo casi en la misma proporción y la recuperación de la resistencia en cada ciclo fue completa. La señal débil y la total recuperación de la resistencia, sugieren que la absorción de CO₂ sucedió posiblemente en zonas donde la pared de los MWNTs no está cubierta con polímero.

Otro sensor elaborado con un nanocomposito con carga de 81.2 wt% de MWNTs fue expuesto a vapores de etanol, acetona, cloroformo y CO₂; en la [Fig. 4.9](#)

se puede observar los cambios de resistencia que presentó el nanocomposito. Puede observarse que para todos los vapores el cambio de resistencia es reversible. A diferencia del primer sensor, éste es constituido en una mayor proporción por MWNTs lo que le confiere propiedades de absorción distintas. Este sensor presentó aparentemente mejor sensibilidad a vapores de etanol que el primer sensor (elaborado con nanocomposito PS-MWNTs con 22.3 wt% de nanotubos). La curva ilustra un importante aumento de resistencia en los primeros dos ciclos; en ambos ciclos la recuperación de la resistencia inicial fue parcial y de forma gradual. En los ciclos subsecuentes el incremento de la resistencia fue menor que en los primeros dos ciclos.

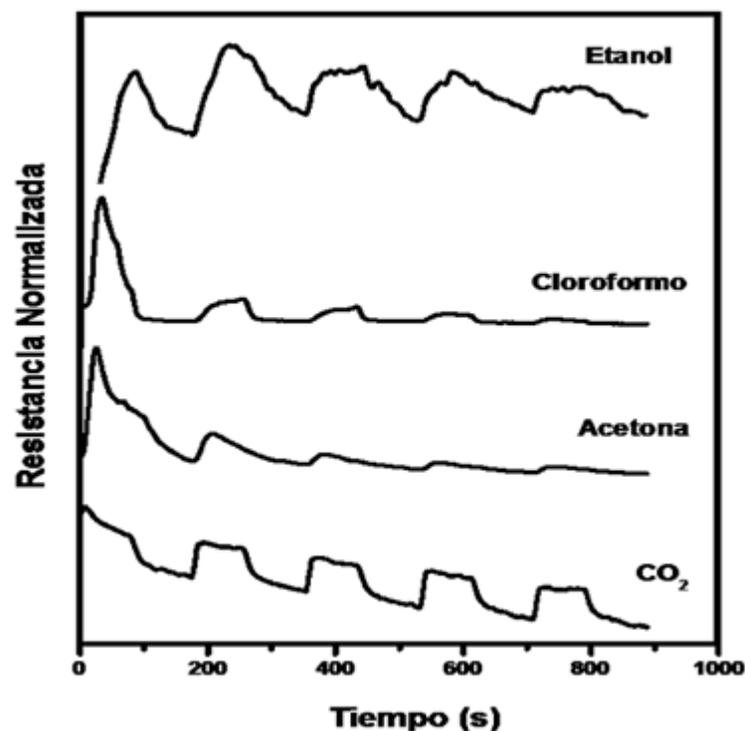


Figura 4.9: Sensibilidad a vapores orgánicos y gas de un sensor fabricado con un nanocomposito de PS-MWNTs conteniendo 81.2 wt% de MWNTs. El sensor fue sometido a vapores de etanol, cloroformo, acetona y CO₂.

En general, el comportamiento observado sugiere que el sensor presentó cierta sensibilidad a vapores de etanol al inicio de la prueba. A partir del tercer ciclo, el sensor se comportó de manera inestable y perdió sensibilidad probablemente por la

poca afinidad del vapor con el PS injertado en los MWNTs dando como resultado, la pérdida de interacciones entre el nanocomposito y los vapores de etanol.

La respuesta que este sensor presentó a vapores de cloroformo fue débil durante casi toda la prueba. Como muestra la misma Fig. 4.9; solo en el primer ciclo ocurrió un importante aumento de resistencia cuando el sensor fue expuesto a los vapores orgánicos, en los ciclos posteriores, el sensor no presentó la misma respuesta, sino que, en cada ciclo el cambio de resistencia fue disminuyendo hasta perder sensibilidad. Probablemente esto se debió a la saturación del sistema. Un comportamiento similar presentó a vapores de acetona, en este caso el sensor tardó más tiempo en recuperar la resistencia inicial.

La respuesta del sensor a gases de CO₂ fue completamente diferente a la respuesta presentada a vapores orgánicos. La curva muestra que en cada uno de los ciclos ocurrió un notable aumento de resistencia que se mantuvo al mismo nivel por un corto tiempo antes de la evacuación del gas. Al inicio de cada ciclo, el incremento de la resistencia fue de la misma proporción pero, la recuperación de la resistencia fue gradual debido probablemente a la deabsorción lenta del gas. En general, el comportamiento observado sugiere que el sensor presentó la mejor sensibilidad a gases de CO₂.

Los sensores fabricados con nanocompositos de PS-MWNTs, mostraron buena sensibilidad a vapor de cloroformo o bien, a gas de CO₂ según la carga de MWNTs en los nanocompositos. El sensor elaborado con nanocomposito de 22.3 wt% de MWNTs presentó buena sensibilidad a vapores de cloroformo y el sensor elaborado con nanocomposito de 81.2 wt% presentó la mejor sensibilidad a gas de CO₂. Lo anterior refleja una clara selectividad de los sensores a vapores de solvente o gas, dependiendo principalmente de la proporción de MWNTs.

La selectividad de sensores fabricados con compositos a base de CNTs y polímero y los mecanismos de interacción entre composito y moléculas de vapor y/o gas no has sido bien definidos aun pero, se ha sugerido que están basados en interacciones de transferencia de carga entre el composito y el analito y en el área superficial o número de sitios disponibles para dichas interacciones.³² En nuestro

caso, también deben ser considerada la afinidad química que el PS presenta intrínsecamente a solventes orgánicos no polares como lo es el cloroformo, como un factor que influye en la selectividad de los sensores.

Como consecuencia de estos resultados, nos dimos a la tarea de fabricar el mismo tipo de sensor pero, utilizando nanocompositos con diferente carga de MWNTs. Nanocompositos de PS-MWNTs con carga de 22.3 wt%, 42.0 wt%, 67.3 wt%, 75.6 wt% y 81.2 wt% de MWNTs fueron usados en la fabricación de sensores. Los dispositivos elaborados fueron evaluados en su capacidad de detección de vapores de cloroformo (CHCl_3). En la Fig. 4.10 se presentan las curvas de resistencia obtenidas para cada uno de los sensores.

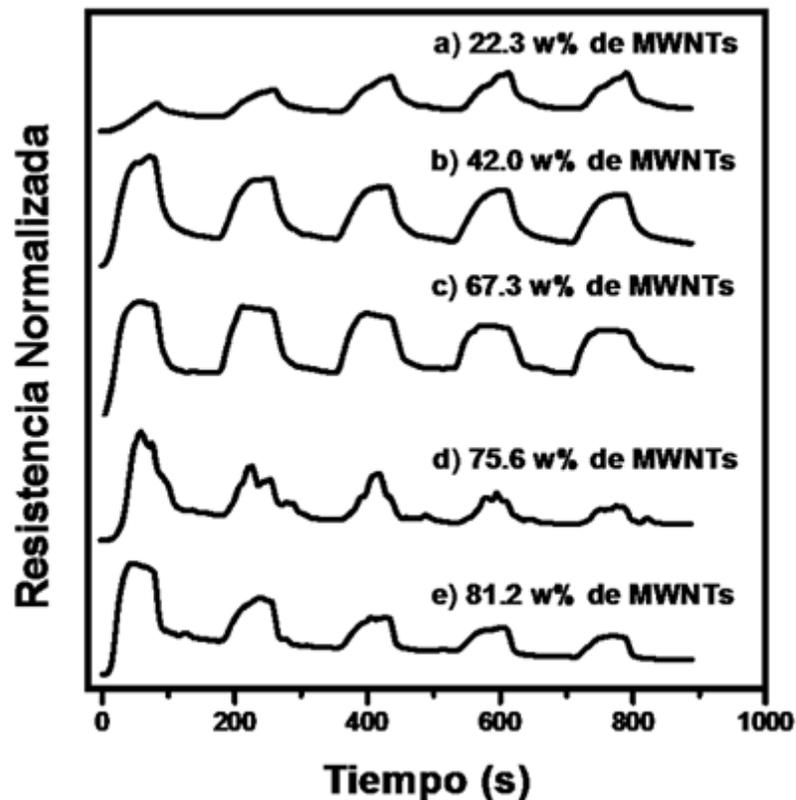


Figura 4.10: Sensibilidad a vapores de cloroformo de cinco sensores diferentes fabricados con nanocompositos de PS-MWNTs conteniendo: a) 22.3 wt%, b) 42.0 wt%, c) 67.3 wt%, d) 75.6 wt% y e) 81.2 wt% de MWNTs. El comportamiento de cada uno de los sensores fue distinto de acuerdo a la carga de MWNTs en los nanocompositos.

Como se observa en la figura, el comportamiento de cada uno de los sensores fue distinto de acuerdo al porcentaje de MWNTs en los nanocompositos. La curva de resistencia a) corresponde a un sensor elaborado con nanocomposito conteniendo 22.3 wt% de MWNTs. La resistencia del sensor aumentó cuando fue expuesto en un primer ciclo a vapor de CHCl_3 . Cuando el vapor fue purgado de la cámara, el sensor recuperó parcialmente la resistencia inicial pero de forma gradual. Se observa además que se presentó un incremento de la resistencia aparentemente mayor en cada ciclo subsecuente; lo que sugiere que el sensor mejoró su capacidad de absorción del vapor con cada ciclo; sin embargo, la lenta recuperación de la resistencia sugiere que los vapores de CHCl_3 quedan atrapados en el nanocomposito, probablemente entre las cadenas de polímero y como consecuencia, cambian la resistencia intrínseca del sensor. La curva obtenida se aprecia muy bien definida, lo que sugiere que el comportamiento de este sensor fue muy estable durante toda la prueba.

La curva de resistencia b) fue obtenida para un sensor de nanocomposito con 42.0 w% de MWNTs. El comportamiento de este sensor fue distinto respecto al comportamiento del sensor anterior. Al inicio de la prueba se presentó un importante incremento de la resistencia que no se presentó en los ciclos subsecuentes. A partir del segundo ciclo, el incremento de la resistencia fue disminuyendo en cada ciclo hasta el final de la prueba. La recuperación de la resistencia también fue parcial y de forma gradual en todos los ciclos. Estos cambios de resistencia sugieren que el sensor presentó la mayor sensibilidad solo al inicio de la prueba y sugiere además que el sensor perdió sensibilidad debido a la disminución de la capacidad de absorción del nanocomposito, lo cual es una probable consecuencia de la lenta deabsorción del vapor de CHCl_3 .

La curva c), fue obtenida de la medición del sensor elaborado con un nanocomposito de 67.3 wt% de MWNTs y presentó casi el mismo comportamiento al sensor de la curva b); solo una diferencia debe ser destacada. El incremento máximo de la resistencia en cada uno de los ciclos fue mantenido por un tiempo hasta antes de la evacuación del vapor. La presencia de esta meseta sugiere que el

dispositivo fue saturado de vapor sin mostrar cambios en la resistencia eléctrica hasta antes de la purga. La saturación con vapores de CHCl_3 ya ha sido reportada para composites de PS, H. Wang *et al.*,³³ evaluaron composites PS-MWNTs conteniendo 23 wt% de nanotubos y no encontraron grandes variaciones de la sensibilidad a diferentes concentraciones de CHCl_3 .

El comportamiento del sensor de la curva d) fue notablemente distinto al resto de los sensores; el desarrollo de la curva indica inestabilidad del sensor a lo largo de toda la prueba. La inestabilidad del dispositivo pudo ser debido a la falta de homogeneidad en el nanocomposito o a cortos ocasionados por un ensamble defectuoso del sensor. En general, el sensor mostró cierta sensibilidad a vapores de CHCl_3 al inicio de la prueba y la sensibilidad fue perdiéndose gradualmente en cada ciclo.

La curva de resistencia e) obtenida para el sensor de nanocomposito con 81.2 w% de MWNTs revela un comportamiento estable del sensor. La curva muestra que cuando el sensor fue expuesto en un primer ciclo a los vapores de CHCl_3 , un importante incremento de resistencia ocurrió en el sensor. Para este dispositivo, la recuperación de la resistencia inicial fue más rápida pero no completa. Esto indica que el proceso de absorción no es reversible en su totalidad, sugiriendo entonces que algunos de los sitios de absorción en el nanocomposito van quedando irreversiblemente ocupados por moléculas de CHCl_3 impidiendo la recuperación de la conducción eléctrica inicial. El incremento de la resistencia fue cada vez menor en los ciclos subsecuentes; en este caso, la recuperación de la resistencia también fue rápida y aparentemente completa. En general, el sensor presentó buena sensibilidad a vapores de cloroformo al inicio de la prueba. Cabe mencionar, que el incremento de la resistencia al inicio de la prueba fue a consecuencia de que la fase de polímero probablemente sufrió hinchamiento por absorción de solvente, ocasionando así el mayor incremento de resistencia eléctrica. Pudo también ser ocasionado por la presencia de otro tipo de gases en el nanocomposito los cuales fueron eliminados en la primera etapa de purga con Ar. A partir del segundo ciclo, (y puesto que es poco el contenido de polímero, ~10.8 wt%) las interacciones

involucradas en la absorción probablemente se dieron en su mayor parte con la superficie de los MWNTs, lo que explica la disminución del incremento de la resistencia en cada ciclo subsecuente.

El comportamiento observado en los sensores elaborados con nanocompositos de alto porcentaje de MWNTs, sugiere que conforme aumenta la proporción de MWNTs, la sensibilidad a vapor de CHCl_3 , ocurre principalmente por interacciones con la superficie de los MWNTs. Con la disminución de la proporción de MWNTs en los nanocompositos, la sensibilidad implica además, interacciones entre el vapor de CHCl_3 y polímero.

4.3 Bibliografía

- 1 T. M. Wu, E. C. Chen, Preparation and characterization of conductive carbon nanotube–polystyrene nanocomposites using latex technology *Comp. Sci. Technol.*, 68 (2008) 2254–2259.
- 2 W. Chen, H. Lu, S. R. Nutt, The influence of functionalized MWCNT reinforcement on the thermomechanical properties and morphology of epoxy nanocomposites *Comp. Sci. Technol.* 68 (2008) 2535–2542.
- 3 D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, Chemistry of Carbon Nanotubes *Chem. Rev.* 106, (2006) 1105-1136.
- 4 C. Xue, M. Shi, Q. Yan, Z. Shao, Y. Gao, G. Wu, X. Zhang, Y. Yang, H. Chen, M. Wang, Preparation of water-soluble multi-walled carbon nanotubes by polymer dispersant assisted exfoliation *Nanotechnology* 19 (2008) 115605.
- 5 B-X Yang, J-H Shi, K.P. Pramoda, S. H. Goh, Enhancement of the mechanical properties of polypropylene using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes *Comp. Sci. Technol.* 68 (2008) 2490-2497.
- 6 A. A. Mamedow, N. A. Kotow, M. Prato, D. M. Goldi, J. P. Wicksted, A. Hirsch, Molecular design of strong single-wall carbon nanotubes/ polyelectrolyte multilayer composites, *Nature Materials* 21 (2009) 625-642.
- 7 R. B. Mathur, S. Pande, B.P. Singh, T.L. Dhami, Electrical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced PMMA and PS composites, *Polym. Compos*, 29 (2008) 717-727.
- 8 J. Chen, R. Ramasubramaniam, C. Xue, H. Liu, A. Versatile, Molecular Engineering Approach to Simultaneously Enhanced, Multifunctional Carbon-Nanotube–Polymer Composites, *Adv Funct Mater* 16, (2006) 114-119.
- 9 S. Bellayer, J. W. Gilman, N. Eidelman, S. Bourbigot, X. Flambard, D. M. Fox, Preparation of Homogeneously Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube/Polystyrene Nanocomposites via Melt Extrusion Using Trialkyl Imidazolium Compatibilizer, *Adv Funct Mater* 15 (2005) 910-916.

- 10 M.L. Shofner, F.J. Rodriguez-Macias, R. Vaidyanathan, E.V. Barrera, Single wall nanotube and vapor grown carbon fiber reinforced polymers processed by extrusion freeform fabrication. *Compos. Part A: App. Sci. Manufact.*, 34 (2003)1207-1217.
- 11 S. Pujari T. Ramanathan, K. Kasimatis, J. Masuda, R. Andrews, J. M. Torkelson, L. C. Brinson, W. R. Burghardt, Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube Dispersions in Polypropylene: Melt Mixing Versus Solid-State Shear Pulverization, *J. Polym. Sci. B*, 47 (2009) 1426–1436.
- 12 K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes, Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties, *Compos. Sci. Technol.*, 69 (2009) 1756–1763.
- 13 M. Jaehrling *et al.*, Nano-composites 2007, ThermoFisher Scientific.
- 14 K. P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis A practical introduction, CRC Press LLC 1999, *International Standar Book No.* 0-8493-8688-8.
- 15 B. McCarthy, J. N. Coleman, R. Czerw, A. B. Dalton, M. in het Panhuis, A. Maiti, A. Drury, P. Bernier, J. B. Nagy, B. Lahr, H. J. Byrne, D. L. Carroll, W. J. Bl, A Microscopic and Spectroscopic Study of Interactions between Carbon Nanotubes and a Conjugated Polymer, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2210-2216.
- 16 M. Yang, V. Koutsos, M. Zaiser, Interactions between Polymers and Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10009-10014.
- 17 A. Taghavi Nasrabadi, M. Foroutan, Interactions between Polymers and Single-Walled Boron Nitride Nanotubes: A Molecular Dynamics Simulation Approach, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 15429–15436.
- 18 C Velasco-Santos, A L Martínez-Hernández, F Fisher, R Ruoff V M Castaño Dynamical–mechanical and thermal analysis of carbon nanotube–methyl-

- ethyl methacrylate nanocomposites, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36 (2003) 1423-1428.
- 19 G.L. Wang, Y. T. Shieh, K. C: Hwang, Efficient load transfer to polymer grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites, *Adv. Funct. Matt.* 14 (2004) 487-491.
- 20 Z. Jin, K. P. Pramoda, G. Xu, S. H. Go, Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites, *Chem. Phys. Lett.* (2001) 43-47.
- 21 H. F. Brinson, L. C. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*. Springer Science, Business Media, LLC, 2008 327.
- 22 R. A. Vaia, H. D. Wagner, Framework for nanocomposites. *Materials Today* 11 (2004) 32-37.
- 23 F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, K. Schulte. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Compos. Sci. Technol.* 64 (2004) 2363–2371.
- 24 H. Miyagawa, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, M. Misra. Nanocomposites from biobased epoxy and single-wall carbon nanotubes: synthesis, and mechanical and thermophysical properties evaluation. *Nanotechnology* 16 (2005) 118–24.
- 25 J. D. Fidelus, E. Wiesel, F. H. Gojny, K. Schulte, H. D. Wagner. Thermomechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites. *Compos. Pt A: Appl. Sci .Manuf.* 36 (2005) 1555–61.
- 26 E. S. Snow, F.K. Perkins, E.J. Houser, S.C. Badescu, T.L. Reinecke, Chemical Detection with a Single-Walled Carbon Nanotube Capacitor *Science* 307 (2005) 1942–1945.
- 27 K. S. V. Santhanam, R. Sangoi, L. Fuller, A chemical sensor for chloromethanes using a nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes with poly (3-methylthiophene) *Sens. Act. B* 106 (2005) 766–771.

-
- 28 B. Zhang, R. W. Fu, M. Q. Zhang, X. M. Dong, P. L. Lan, J. S. Qiu, Preparation and characterization of gas-sensitive composites from multi-walled carbon nanotubes/polystyrene, *Sen. Act. B* 109 (2005) 323–328.
 - 29 B. Zhang, X. M. Dong, R. W. Fu, B. Zhao, M. Q. Zhang, The sensibility of the composites fabricated from polystyrene filling multi-walled carbon nanotubes for mixed vapors, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 1357-1362.
 - 30 B. Rebollo-Plata, E. Muñoz-Sandoval, F. López-Urías, E. L. Hernández-Cortina, H. Terrones, M. Terrones, Efficient Vapor Sensors Using Foils of Dispersed Nitrogen-Doped and Pure Carbon Multiwalled Nanotubes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 3965-3972.
 - 31 Chunyu Li, Erik T. Thostenson, Tsu-Wei Chou, Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 1227-1249.
 - 32 W. D. Hatchett, M. Josowicz, Composites of Intrinsically Conducting Polymers as Sensing Nanomaterials. *Chem. Rev.* 108 (2008) 746-769.
 - 33 H. C. Wang, Y. Li, M. J. Yang, Sensors for organic vapor detection based on composites of carbon nanotubes functionalized with polymers, *Sen. Act. B* 124 (2007) 360-367.

CAPITULO 5

Nanolistones de grafeno a partir de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno

5.1 Exfoliación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x) por la intercalación de litio

5.1.1 Importancia de la intercalación de Li en nanotubos de carbono

El interés por estudiar la intercalación de partículas en materiales de carbono, radica en que este proceso cambia las propiedades intrínsecas de este tipo de materiales, por lo que se espera concretar para este tipo de compuestos de intercalación, aplicaciones tales como la elaboración de materiales para baterías y para electrodos, materiales para almacenamiento de hidrógeno y/o con actividad catalítica etc.^{1,2,3,4,5}

En la [Fig. 5.1](#) se esquematiza la intercalación de un elemento, partícula o compuesto en grafeno; ésta intercalación tiene un orden en la dirección del eje *a* y por lo tanto, sobre este eje se ve aumentada la conductividad del grafeno. La conductividad se encuentra relacionada con la estructura química del grafeno, de manera que los electrones removidos o adicionados a la estructura de los anillos aromáticos, son la causa de los cambios en la conductividad eléctrica. La intercalación ocasiona normalmente aumento en la conductividad eléctrica y esto es debido al incremento de cargas y al incremento de movilidad de las mismas a través de las láminas de grafeno.⁶

Muchos tipos de átomos se intercalan entre capas de grafeno formando partículas o moléculas. Sin embargo, los metales alcalinos son muy simples en su configuración electrónica y actúan como buenos donadores de carga cuando se intercalan entre las láminas de grafeno. Es por eso que en la literatura se puede encontrar trabajos acerca de la intercalación de Li en materiales grafiticos lo que ha modificado la conductividad eléctrica en materiales como los nanotubos de carbono.^{7,8,9,10,11,12}

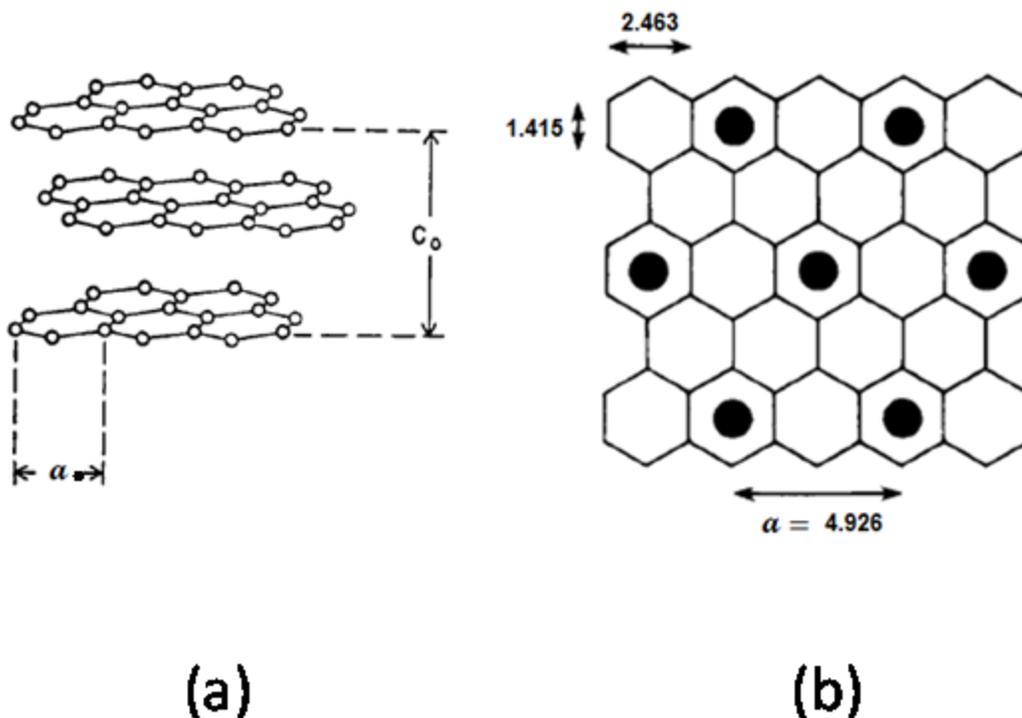


Figura 5.1 Modificación de grafeno por la intercalación de un elemento, partícula o compuesto. En (a) es representada a_0 que es igual a 2.45 \AA y el plano C_0 igual a 6.7 \AA . En (b) se esquematiza la intercalación de un elemento, partícula o compuesto con orientación combinada. Figura de la Referencia 7

Independientemente de los esfuerzos por conocer los cambios en las propiedades conductoras en CNTs y de conocer los mecanismos de intercalación, una de las importantes consecuencias que no ha sido ampliamente abordada, es que la subsecuente desintercalación conlleva a la exfoliación de un gran número de nanotubos y a la producción de pequeñas láminas de material grafitico.¹³ Hasta ahora, sólo el grupo de Meier *et al.*,¹⁴ han reportado con más detalle la formación de fracturas en nanotubos al someterlos a intercalación de Li. Estos investigadores mostraron la formación de fracturas en nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CNx) que fueron expuestos a condiciones de reducción en la reacción de Birch (litio en amoníaco líquido). Ver Fig. 5.2. Los autores consideraron este fenómeno como un aumento de porosidad en los nanotubos. Ellos también mostraron que el aumento de porosidad de los nanotubos ocurrió en la etapa de reducción y no en la etapa de alquilación.

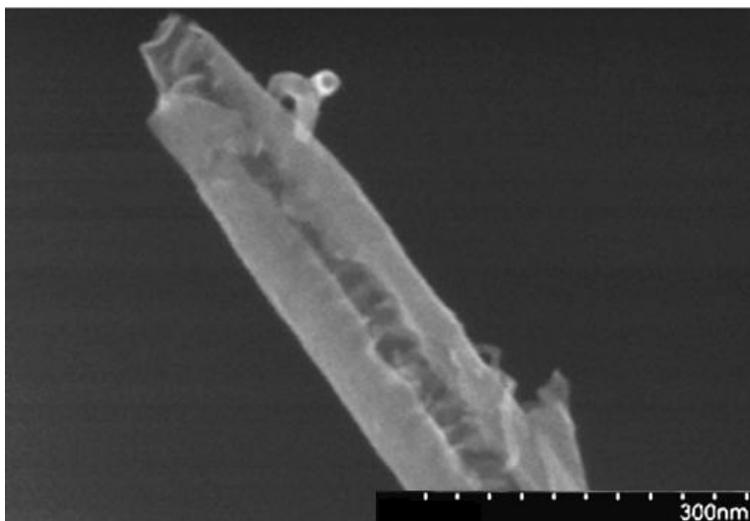


Figura 5.2: Imagen de SEM de un CN_x fracturado sometido a las condiciones de reducción en la reacción de Birch (litio en amoníaco líquido) y una subsecuente alquilación con yoduro de metilo. Imagen de la referencia 14.

Para nosotros, la exfoliación de nanotubos de carbono (CNTs) por la intercalación de Li es importante. Generalmente los especialistas en el tema de intercalación de Li investigan para lograr las aplicaciones relacionadas al almacenamiento de energía en baterías pero, nuestro trabajo tubo un sentido un tanto distinto; nosotros aprovechamos más bien la desintercalación de Li para conseguir abrir nanotubos de carbono y producir nanolistones. La apertura de MWNTs representa una muy reciente forma de preparar nanolistones de carbono (CNRs) de estructura bien definidas y también hojuelas de grafeno. Los más recientes esfuerzos por preparar CNRs a partir de MWNTs son los realizados por Kosynkin *et al*¹⁵ que desarrollaron un procedimiento de oxidación con ácido sulfúrico y permanganato de potasio. Ellos obtuvieron nanolistones y hojuelas de grafeno con grupos oxidados, lo que permitió que los materiales fueran solubles en agua y solventes polares. Sin embargo, los CNRs presentaron gran cantidad de defectos en su estructura. También, L. Jiao *et al.*,¹⁶ desarrollaron otro método para preparar CNRs a partir de MWNTs. Los autores depositaron MWNTs sobre un sustrato de Si, posteriormente los embebieron con polímero; la película de polímero fue separada del sustrato y entonces fue expuesta a un plasma de argón,

finalmente el polímero fue removido para obtener CNRs de doble y triple capa, CNRs con un centro de nanotubos y también láminas de grafeno fueron obtenidas. A. L. Elías *et al.*,¹⁷ también han propuesto una técnica para preparar CNRs a partir de la apertura catalítica de MWNTs y CN_x mediante el uso de partículas de metales de transición.

En este contexto, podemos mencionar que nuestro grupo de investigación, con el trabajo de Cano-Márquez *et al.*,¹⁸ hace poco tiempo propuso un método sistemático de apertura de MWNTs por intercalación de Li, donde los nanotubos concéntricos son desplegados para formar nanolistones de carbono (CNRs) y hojuelas de grafeno (ExMWNTs) y propuso además un mecanismo de exfoliación de MWNTs basado en la intercalación de litio. (Ver Fig. 5.3).

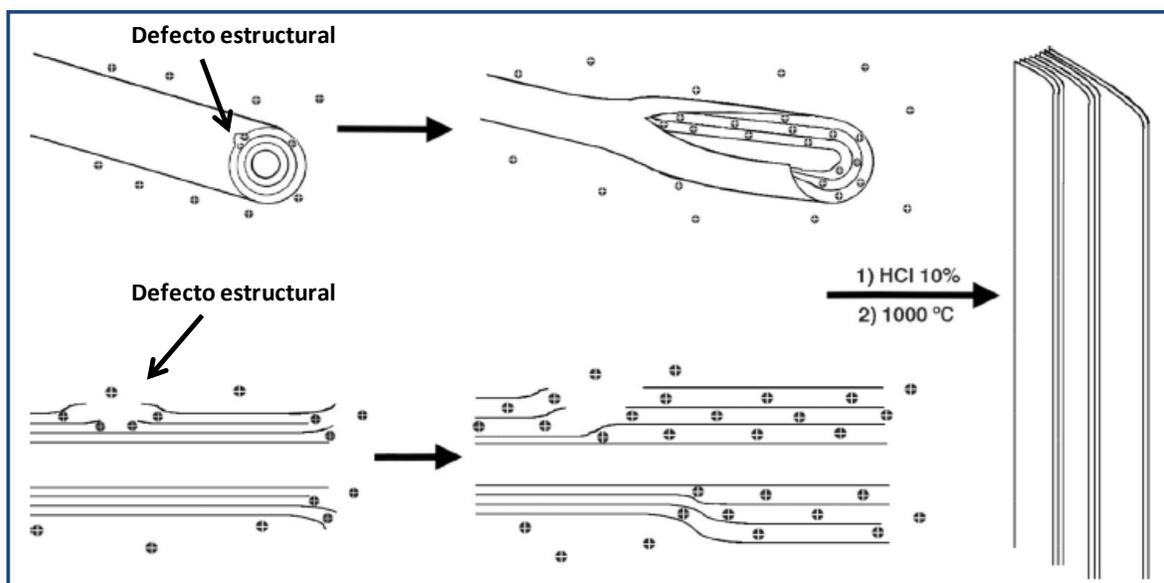


Figura 5.3: Esquema del mecanismo de exfoliación de MWNTs. El ión Li^+ se intercala entre las capas grafíticas de los MWNTs cargados negativamente aprovechando los defectos estructurales y mediante atracción electrostática. MWNTs con Li^+ intercalado son expuestos a HCl dando lugar a la desintercalación de litio y la subsecuente exfoliación de MWNTs. Imagen modificada de la referencia 18.

Nosotros consideramos a los ExMWNTs estructuras que presentan un gran número de bordes susceptibles a ser funcionalizados de tal manera que puede ser posible preparar materiales atractivos para aplicaciones diversas.

5.1.2 Características de exfoliación de CN_x por microscopia de transmisión (STEM)

En este trabajo de tesis presentamos un estudio que nos mostró que el tipo de exfoliación de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (CN_x) es un tanto diferente a la exfoliación de MWNTs. Sin embargo, creemos que el mecanismo de exfoliación sucede de la misma forma que para MWNTs. También este estudio se realizó debido a que la exfoliación de CN_x no ha sido atendida con detalle.

Para observar dicho tipos de exfoliación se desarrolló un procedimiento por el cual pudimos obtener CN_x abiertos longitudinalmente y CN_x cortados de forma cónica, en función de la cantidad de litio utilizada en la reacción de *sales de nanotubos*. En dicho proceso de exfoliación se añadieron CN_x de una relación de aspecto L/D $60/<100 \mu\text{m}/\text{nm}$), previamente sonicados en 20 mL de tetrahidrofurano (THF) a un reactor con ~ 400 mL de NH_3 líquido a -33°C . Posteriormente, se añadió litio $\text{Li}_{(s)}$ en forma de pequeños trozos metálicos. Se utilizaron las cantidades adecuadas de CN_x (50 mg) y Li (250-1000 mg) para mantener una relación CN_x/Li de 1:5 y 1:20. La mezcla fue agitada vigorosamente con homogenizador por 30 min. Se dejó evaporar el NH_3 a temperatura ambiente y finalmente el producto se lavó con 1 L de una solución acuosa de HCl al 10%. El producto se filtró y secó a 60°C . El producto obtenido del tratamiento en la que se usó una relación CN_x/Li 1:20, fue aislado y sometido nuevamente al proceso de exfoliación utilizando la misma relación CN_x/Li . Nótese que en este procedimiento de exfoliación no se utilizó ningún tipo de monómero, sino que solamente formamos *sales de nanotubos* y posteriormente lavamos los materiales con HCl para desintercalar el ión Li^+ y eliminarlo en forma de sales solubles. Los efectos de la desintercalación de litio fueron observados mediante microscopía electrónica de transmisión (STEM) y difracción de rayos X (XRD).

En la [Fig. 5.4](#) se presentan imágenes de STEM de los productos obtenidos de las pruebas de exfoliación para CN_x . En la imagen *a* y *b*, se observa CN_x que fueron sometidos al tratamiento de exfoliación utilizando la relación CN_x/Li 1:5; en

las imágenes *c* y *d*, se presentan CN_x abiertos usando la relación CN_x/Li 1:20; también se muestran las imágenes *e* y *f* de CN_x sometidos a un segundo tratamiento de relación 1:20. En todas las imágenes es posible encontrar CN_x exfoliados; la exfoliación aparentemente fue severa usando cualquiera de las relaciones de CN_x/Li , ya que los nanotubos aparecen abiertos longitudinalmente hasta el punto en que aparentan ser como una lámina o un listón (imagen *a-c* de la Fig. 5.4). En *d*, se aprecian nanotubos cortados transversalmente y en las imágenes *e* y *f*, los nanotubos se ven cortados de tal forma que la punta se ve cónica. Este corte cónico no fue observado en los estudios de exfoliación de MWNTs. Puede observarse en la zona circulada de la imagen *e*, la presencia de nanotubos abiertos en forma de espiral, como formando un listón enrollado. Esta imagen es congruente con la imagen *a*, en la que aparentemente un nanotubo fue abierto hasta formar un listón.

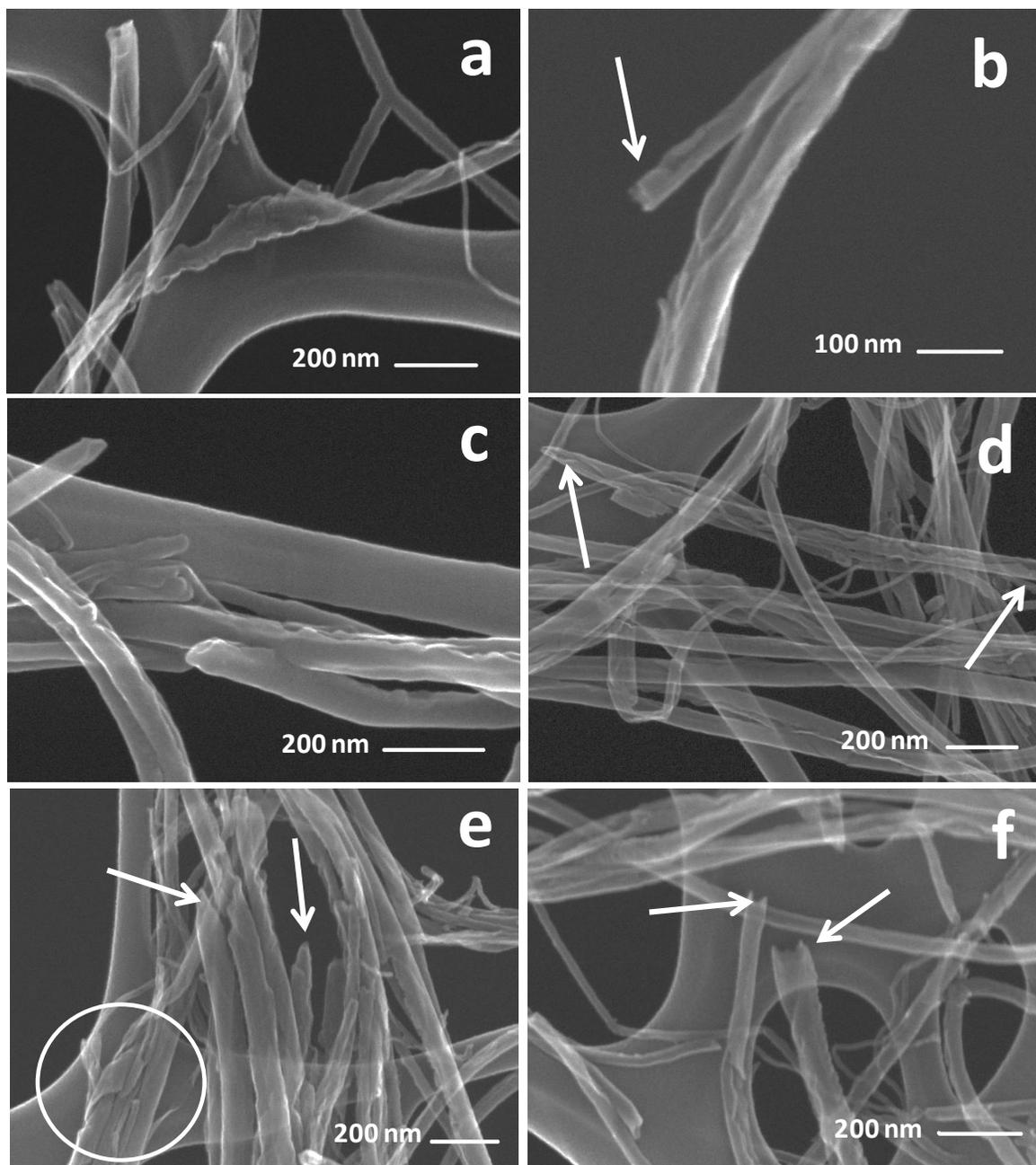


Figura 5.4: Microscopía electrónica de transmisión STEM de CN_x sometidos a un proceso de exfoliación, mediante la reacción de *sales de nanotubos*. Las imágenes *a* y *b* corresponden a CN_x exfoliados usando una relación $CN_x/Li(S)$ 1:5. Las imágenes *c* y *d* son de CN_x exfoliados usando una relación $CN_x /Li(S)$ 1:20; la flecha en *d* señala el corte transversal de un nanotubo abierto. Las imágenes *e* y *f* corresponden a CN_x sometidos a un segundo proceso de exfoliación usando una relación $CN_x/Li(S)$ 1:20. Las flechas señalan los cortes cónicos de CN_x ; en la zona encerrada se observa una exfoliación en espiral de de un CN_x .

5.1.3 Evaluación del grado de exfoliación de CN_x por difracción de rayos-X (XRD)

El desorden causado en la estructura de los nanotubos por la exfoliación, fue medido con difracción de rayos X (XRD). Las muestras en forma de polvo, fueron soportadas en un sustrato monocristal de Si el cual presentó una única señal a $12.7\ 2\theta$. La variación en la estructura cristalina de los nanotubos fue evaluada tomando como referencia CN_x purificados. En la Fig. 5.5 se ilustran los difractogramas normalizados correspondientes a los materiales obtenidos del proceso de exfoliación.

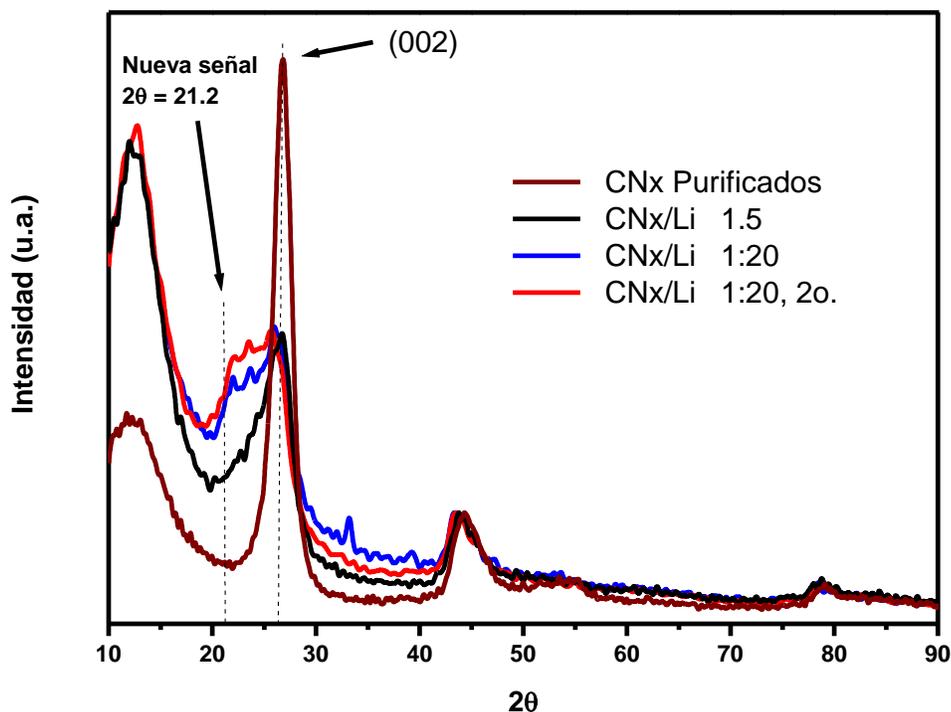


Figura 5.5: Difracción de rayos X (XRD) de CN_x exfoliados por la desintercalación de Li. Las intensidades fueron normalizadas en $44.3\ 2\theta$. Se presentan los difractogramas de CN_x expuestos a un tratamiento de exfoliación usando una relación de $CN_x/Li_{(s)}$ de 1:5 y 1:20. La gráfica muestra la señal del plano (002) a $26.3\ 2\theta$ como referencia.

En los difractogramas de la Fig. 5.5 se observan los picos característicos de los CN_x purificados, tomados como referencia. Se observa que la intensidad de señal del plano (002) a $26.3 \ 2\theta$, se abatió conforme se incrementó la relación CN_x/Li empleada en el proceso de exfoliación. Esto sugiere que los planos grafíticos (002) con distancia interplano de 0.36 nm^{19} probablemente fueron menos abundantes en los CN_x sometidos al proceso de exfoliación. Con la menor relación CN_x /Li usada (1:5) apareció una señal con un máximo en $\sim 25.0 \ 2\theta$, lo que sugiere que la distancia interplano (002) fue incrementada. La misma señal un poco más amplia y no muy bien definida entre 20 y $26 \ 2\theta$, apareció para CN_x tratados con la relación CN_x/Li 1:20; esto sugiere que la señal fue producida por una gran gama de distancias interplano por lo que, determinar la nueva distancia de los planos (002) se vuelve difícil debido a que probablemente, la exfoliación produjo al mismo tiempo la apertura de las paredes de CN_x y la formación de láminas de grafeno.

En general, los resultados de XRD mostraron que con todas las cantidades de Li usadas en el proceso de exfoliación, se abate la intensidad de la intensidad de señal del plano (002) en $26.3 \ 2\theta$, lo que sugiere que aparentemente se perdió en cierto grado, el orden grafítico de los CN_x hasta en un 48 %.

5.1.4 Evaluación del grado de exfoliación de CN_x por espectroscopia Raman

De igual manera, se realizó un análisis por espectroscopia Raman con la finalidad de recopilar información útil para confirmar el desorden causado en los nanotubos. Podemos observar en la Fig. 5.6, los espectros Raman de CN_x purificados, tomados como referencia. Se observan además, los espectros de CN_x obtenidos del proceso de exfoliación usando una relación CN_x/Li de 1:5 y 1:20. En la tabla 5.1 se enlistan los valores de I_D/I_G extraídas de los espectros.

Estudiando la modificación de la intensidad de la banda característica D (1295 cm^{-1}) que diagnostica la disrupción del arreglo hexagonal de nanotubos, podemos evaluar el desorden ocasionado sobre la pared de y CN_x. Se observó en la Fig. 5.6 que la intensidad de la banda característica D aumentó gradualmente en función de la cantidad de Li usada. Los cambios de intensidad de la banda D se enlistan en la tabla 5.1. El cambio en la relación de intensidades I_D/I_G sugiere que el desorden grafítico en los CN_x aumentó 74%. Este valor es mayor al calculado por XRD (48 %).

Tabla 5.1: Relación de intensidades I_D/I_G obtenidas de los espectros Raman de la Figura 5.6

CN _x /Li (mg:mg)	I_D/I_G
1:5	1.12
1:20	1.22
1:20 (2 ^o T)	1.16
CN _x Purificados	0.70

(2^oT) Corresponde a los CN_x sometidos a un segundo proceso de exfoliación usando CN_x/LI 1:20.

La banda G' está relacionada al igual que la banda D , con la presencia de defectos en la pared de los nanotubos, pero es relacionada de manera importante con defectos de bordes, por lo que la modificación de esta banda en los espectros sugiere la mayor presencia de bordes en los CN_x debido probablemente a la

apertura longitudinal de nanotubos como una consecuencia del tratamiento de exfoliación de los nanotubos.

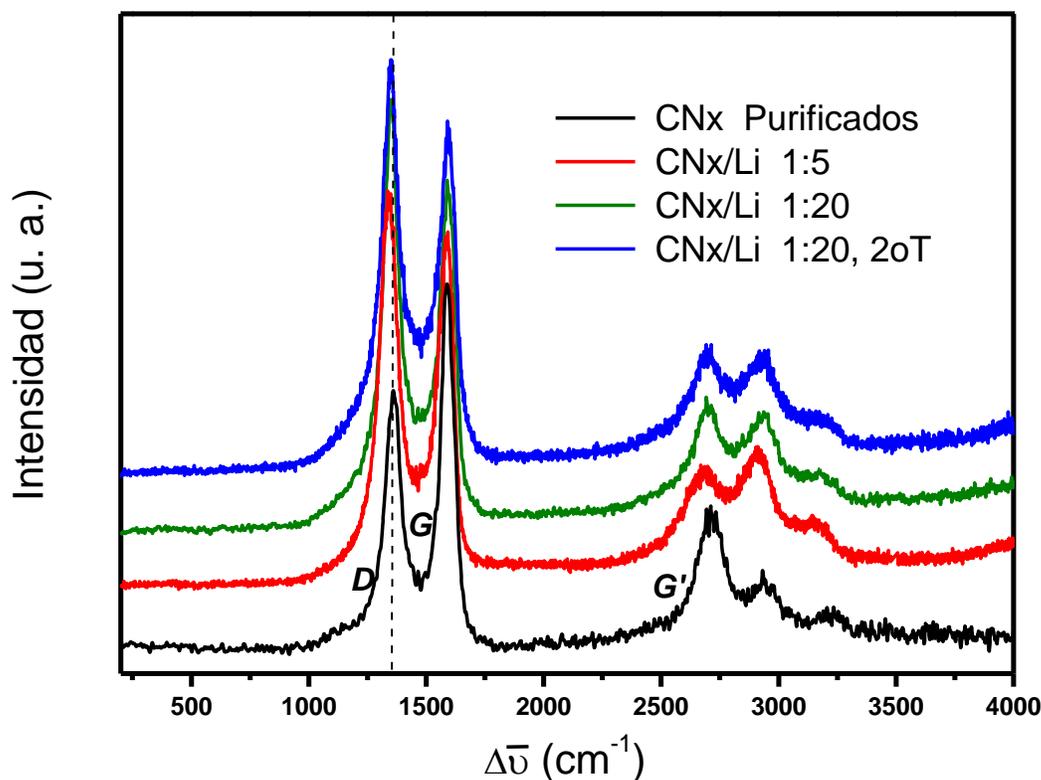


Figura 5.6: Espectro Raman normalizados de CN_x expuestos al proceso de exfoliación usando una relación CN_x/Li de 1:5 y 1:20. Los espectros fueron obtenidos usando 633 nm de excitación laser. Se ilustra el cambio de intensidad de la banda D (1295 cm⁻¹) de CN_x, La banda G' se vio modificada como una consecuencia de la apertura de los CN_x.

Estos resultados de caracterización por Raman que reflejan el aumento de desorden grafítico en CN_x, concuerdan con los obtenidos por microscopía STEM y XRD.

En esta tesis doctoral, mostramos los efectos de la desintercalación de litio causados durante la reacción de *sales de nanotubos*, como una alternativa simple para exfoliar CN_x. Pensamos que la exfoliación de CN_x sucede de manera análoga al mecanismo de exfoliación de MWNTs.¹⁸ Creemos que el ión Li⁺ se intercala entre

las capas gráficas de los nanotubos mediante atracción electrostática, sin embargo, también el ión Li^+ puede introducirse entre las capas gráficas aprovechando los defectos estructurales en la pared de los nanotubos dopados. CN_x con Li^+ intercalado fueron tratados con HCl , la reacción exotérmica entre el ión Li^+ y el ión Cl^- dieron lugar a la desintercalación de litio y la subsecuente exfoliación de los CN_x .

5.2 Bibliografía

- 1 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* 51 (2002) 1-186.
- 2 S. K. Jeong, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi. Electrochemical Intercalation of Lithium Ion within Graphite, from Propylene Carbonate Solutions. *Electrochem. Sol. State. Lett.* 6 (2003) A13-A15.
- 3 N. A. W. Holzwarth, S. G. Louie, s. Rabbi. Littium-Intercalated Graphite: Self-consistent electronic structure for stage one, two and three. *Physical Review B*, 28 (1983) 1013-1025.
- 4 E. Frackowiak S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin, Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 37 (1999) 61–69.
- 5 M. Caragiu, S. Finberg, Alkali metal adsorption on graphite: a review, *J. Phy. Condens. Matter* 17 (2005) R995–R1024
- 6 B. R. Weinberger, J. Kaufer, A. J. Heeger, J. E. Fischer, M. Moran, N. A. W. Holzwarth, Magnetic Spin Susceptibility of AsF₅-Intercalated Graphite: Determination of the Density of States at the Fermi Energy, *Phys. Rev. Lett.*, 41 (1978) 1417.
- 7 L. B. Ebert, J. C. Scanlon. The Relationship of Chemistry to Electronic Properties of Graphite Intercalation Compounds: A Short Review. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 19, (1980) 103-106.
- 8 V. Lemos, S. Guerini, S.M. Lala, L.A. Montoro, J.M. Rosolen. Li-inserted carbon nanotube Raman scattering *.Microelectronics J.* 36 (2005) 1020–1022.
- 9 G. Maurin, Ch. Bousquet, F. Henn, P. Bernier, R. Almairac, B. Simon. Electrochemical intercalation of lithium into multiwall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Let.* 312 (1999) 14–18.
- 10 G. Maurin, F. Henn, B. Simon, J.-F. Colomer, J. B. Nagy. Lithium Doping of Multiwalled Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Decomposition. *Nano Letters* 1 (2001) 75-79.

- 11 G. Maurin, Ch. Bousquet, F. Henn., P. Bernier, R. Almairac, B. Simon. Electrochemical lithium intercalation into multiwall carbon nanotubes: a micro-Raman study *Solid State Ionics* 136–137 (2000) 1295–1299.
- 12 K. Lin, Y. Xu, G. He, X. Wang. The kinetic and thermodynamic analysis of Li ion in multi-walled carbon nanotubes. *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 190–196.
- 13 L. Duclaux. Review of the doping of carbon nanotubes. (multiwalled and single-walled) *Carbon* 40 (2002) 1751–1764.
- 14 M. S. Meier, R. Andrews, D. Jacques, K. B. Cassityab, D. Qianb. Tearing open nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 4143–4145.
- 15 D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458 (2009) 872-876.
- 16 L. Jiao, L. Zhang, X. Wang¹, G. Diankov, H. Dai. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* 458 (2009) 877–880 .
- 17 A. L. Elias, A. R. Botello-Méndez, D. Meneses-Rodríguez, V. J. González D Ramírez-González, L. J. Ci, E. Muñoz- Sandoval, P. M. Ajayan, H. Terrones, M. Terrones. Longitudinal cutting of pure and doped carbon nanotubes to form graphitic nanoribbons using metal clusters as nanoscalpels. *Nano Lett.* 10 (2010) 366–372.
- 18 Cano-Márquez, A. G.; Rodríguez-Macías, F. J.; Campos-Delgado, J.; Espinosa-González, C. G.; Tristán-López, F.; Ramírez-González, D.; Cullen, D. A.; Smith, D. J.; Terrones, M.; Vega-Cantú, Y. I. Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes. *Nano Letter* 9 (2009) 1527–1533.
- 19 M. Endo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362 (2004) 2223-2238.

CAPITULO 6

Conclusiones, Contribuciones y Trabajo a Futuro

6.1 Conclusiones

La síntesis de materiales compuestos mediante la funcionalización covalente de nanotubos de carbono (CNTs) con polímero, es un tema de investigación que hasta ahora ha arrojado grandes avances al conocimiento y desarrollo de nuevos materiales. En el caso de nuestro trabajo de tesis doctoral podemos enlistar importantes conclusiones.

El método de modificación química o funcionalización *vía sales de nanotubos*, tiene grandes fortalezas. Principalmente, mencionamos que con este método fue posible modificar covalentemente la superficie de CNTs con moléculas de polímero, las cuales crecen a partir de la red gráfica de la pared más externa de los nanotubos. Con este método fue posible preparar sistemáticamente nanocompositos polímero-CNTs con un alto contenido de polímero y además se favoreció la separación de los CNTs durante la preparación de los nanocompositos, lo que mejoró la dispersión de nanotubos modificados tanto en solventes orgánicos como en una matriz de polímero. Fue posible también producir nanocompositos con alto porcentaje de CNTs lo que hizo posible que las propiedades de los nanocompositos dependan mayoritariamente de las propiedades de los nanotubos.

En este método de síntesis el control de todas las variables de síntesis (cantidad de Li, CNTs, monómero, tiempo y tipo de agitación, etc.) fue importante sin embargo, el control del volumen de amoníaco líquido fue sin duda el principal parámetro que afectó a la eficiencia de reacción debido a que influye en la formación de las especies reactivas a las que llamamos *sales de nanotubos* y que son responsables de iniciar una reacción de polimerización por adición alquímica.

Pudo ser confirmado mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y HR-TEM) la formación de recubrimiento de polímero sobre la superficie de nanotubos de carbono de pared múltiple, (MWNTs) dicho recubrimiento fue más evidente en nanocompositos preparados con la mayor cantidad de monómero empleada, lógicamente a mayor monómero disponible en la reacción, mayor fue el recubrimiento de polímero formado sobre la superficie de los nanotubos.

Fue posible preparar de manera controlada nanocompositos de PS-MWNTs con porcentajes de MWNTs de 22.3 wt%, 42.0 wt%, 67.3 wt%, 75.6 wt%, y 81.2 wt%. Con espectroscopía Raman fue indirectamente evidenciada la funcionalización covalente de los MWNTs con polímero y con espectroscopía FTIR fue confirmada la formación de PS en los nanocompositos, Con ambas técnicas fue evidenciada una posible interacción entre los grupos aromáticos del PS y la superficie de los nanotubos lo que ocasionó los cambios detectados en las propiedades de vibración.

En general, los nanocompositos se vieron mejorados en la estabilidad térmica. Los materiales presentaron disminución de la T_d con el incremento de la proporción de MWNTs, el mayor aumento de 30-35 °C lo presentó el composito con porcentaje de MWNTs de 21-22 wt%. La tendencia de la T_d se atribuyó a que con esta proporción de MWNTs la barrera de difusión de gas de combustión pudo disminuir con el incremento del porcentaje de MWNTs, formó una red semi-abierta de MWNTs cubiertos con PS, facilitó la evolución de los productos de combustión del polímero y permitió una más rápida pirolisis. También, el cambio ocurrió porque se logró el mayor nivel de dispersión y en consecuencia la mayor estabilidad térmica. También el valor de la T_g incrementó 9 °C en el mismo nanocomposito.

Fueron estudiadas las propiedades mecánicas de compositos polímero-CNTs/Polímero preparados por mezclado en fundido. Compositos de PS y PMMA fueron preparados con 1wt% de MWNTs, CO_x y CN_x funcionalizados con polímero. El reforzamiento esperado en los compositos de PS no fue obtenido si no que los CNTs funcionaron más bien como plastificantes; los compositos tampoco mostraron mejoramiento en la estabilidad térmica. Lo anterior puede explicarse con el hecho de que las cadenas de PS interaccionan fuertemente con la superficie de los CNTs, impidiendo la comunicación con el polímero de la matriz. Un ligero mejoramiento de la estabilidad térmica se logró solamente en compositos preparados con CO_x ; se presentó un incremento de la T_g de 10.3 °C.

Con base a los resultados de las pruebas de DMA y de tensión, podemos decir que los compositos de PMMA, preparados con CNTs funcionalizados con polímero y CNTs sin funcionalizar, fueron notoriamente reforzados. Sin embargo, el mayor

efecto de reforzamiento fue sin duda obtenido cuando CNTs funcionalizados fueron empleados en la preparación de los composites: fueron obtenidos incrementos del M' de 70% usando PMMA-MWNTs, de 110% usando PMMA-CO_x y del 2% usando PMMA-CN_x.

Los composites de PMMA fueron deformados en pruebas de tensión; el mayor grado de deformación fue obtenido en composites preparados con PMMA-CN_x y CN_x sin funcionalizar (7.7% y 7.4% respectivamente) seguidas por las deformaciones soportadas por composites preparados con PMMA-MWNTs y MWNTs sin funcionalizar (7.3% en ambos casos) y finalmente los materiales menos deformados fueron los preparados con PMMA-CO_x y CO_x sin funcionalizar (deformaciones de 6.8% y 6.0% respectivamente).

Nanocompositos de PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs, fueron sometidos a pruebas de detección de vapores de etanol, acetona y cloroformo y a CO₂ gas, para determinar las propiedades de sensibilidad. El comportamiento eléctrico observado en los sensores elaborados, sugiere que conforme aumenta la proporción de MWNTs en los nanocompositos, la sensibilidad a vapor de CHCl₃ ocurre por interacciones con los MWNTs principalmente. Con la disminución de la proporción de MWNTs la sensibilidad implica además interacciones entre el vapor de CHCl₃ y el polímero.

Con la reacción de *sales de nanotubos* fue posible la obtención de nanolistones de carbono (nanoribbons) a partir de MWNTs. Confirmamos que los MWNTs pueden ser abiertos a consecuencia de la desintercalación de Li. El hallazgo de MWNTs parcialmente abiertos en los nanocompositos PS-MWNTs con alto porcentaje de MWNTs, nos llevó a inspeccionar con microscopía HR-TEM y con base en las observaciones realizadas fue sugerido que la reacción de *sales de nanotubos*, independientemente de la reacción de polimerización, produjo la exfoliación de los nanotubos (ExMWNTs). Sin embargo, en nanocompositos con la mayor proporción de polímero (~78 wt%) se observó que el crecimiento de polímero sobre las paredes de los nanotubos en cierta forma evitó la exfoliación.

6.2 Contribuciones

Uno de los principales retos que se han venido atacando en el área de la preparación de nanocompositos poliméricos con base en CNTs, es el desarrollo de una ruta sintética sencilla y de bajo costo, que garantice la efectiva transferencia de propiedades entre polímero y nanotubos, que al mismo tiempo permita desarrollar controladamente materiales con propiedades específicas.

Una importante aportación de este trabajo de tesis es que se desarrolló una técnica simple y muy rápida de preparación de nanocompositos polímero-CNTs, que implicó un solo paso de síntesis, en la que se logró la formación de un enlace covalente entre polímero y nanotubos, sin usar tediosas etapas de purificación posteriores a la síntesis y que no requirió de grandes cantidades de solventes. Es importante destacar que los nanocompositos preparados de manera controlada, resultaron ser de alto contenido de polímero y también fueron obtenidos con alto porcentaje de nanotubos de carbono.

Otra importante aportación es haber descubierto que por la desintercalación de litio fue posible preparar hojuelas de grafeno y nanolistones de carbono (ExMWNTs) a partir de la exfoliación de CNTs; también, nanocompositos poliméricos de ExMWNTs fueron obtenidos en nanocompositos con alto porcentaje de nanotubos.

Actualmente nuestro grupo de investigación trabaja en la experimentación y caracterización de materiales similares al grafeno a partir de nanoribbons de carbono (CNRs) exfoliados por intercalación de Li.

Las contribuciones de nuestro trabajo de tesis doctoral se pueden ver concretadas en la publicación de dos artículos internacionales:

Sometido en Journal of Material Research:

Polystyrene Composites with Very High Carbon Nanotubes Loadings by In Situ Grafting Polymerization. Claudia G. Espinosa-González, Fernando J. Rodríguez-Macías, Abraham G. Cano-Márquez, Jasmeet Kaur, Meisha L. Shofner, and Yadira I. Vega-Cantú

Nano Letters. Impact Factor 9.99

Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes. Cano-Márquez Abraham; Rodríguez-Macías Fernando, Campos Jessica; Espinosa-González Claudia; Tristán Ferdinando; Ramírez-González Daniel; Cullen David, Smith David; Terrones Mauricio; Vega-Cantú Yadira, *Nano Letters*, 9 (2009) 1527–1533

6.3 Trabajo a Futuro

Los resultados obtenidos de este proyecto de tesis doctoral, fueron en principio muy interesantes y algo sobresaliente fue que marcaron la ruta en esta línea de investigación en la división de Materiales Avanzados del IPICYT.

Más allá de lo interesante de los primeros resultados obtenidos, es necesario lograr la optimización del proceso de mezclado en fundido de nanocompositos de PS-MWNTs y PS virgen para lograr determinar de forma precisa el reforzamiento por la presencia de nanotubos de carbono en la matriz de polímero. Además, es necesario entender completamente el desarrollo de la reacción para metil metacrilato ya que con este monómero, la reacción no se comportó de la misma forma que con estireno durante la preparación de nanocompositos con alto porcentaje de nanotubos. También será necesario entender la reacción para otros monómeros conjugados como el etileno e incluso para polímeros linealmente rígidos como los poli vinílicos.

La idea se extiende a que se puede usar sistemáticamente este método sencillo para obtener nanocompositos a base de CO_x y CN_x con propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas aplicables.

Con respecto a la preparación de ExMWNTs, está muy avanzado el entendimiento de cómo ocurre la apertura de MWNTs por intercalación de Li, incluso nuestro grupo de investigación trabaja actualmente en la polimerización *in situ* de nanocompositos a base de ExMWNTs sin embargo, se vuelve crucial la caracterización sistemática de las propiedades de estos nanocompositos. También es necesario llevar a cabo la preparación de nanocompositos con nanoribbons de grafeno y polímero para fines de comparación.

Es necesario implementar una metodología de mezclado en fundido con la finalidad de optimizar el mezclado de CNTs funcionalizados mediante la reacción de *sales de nanotubos* y determinar de forma sistemática el reforzamiento de polímeros termoplásticos. Además, la preparación de compositos por mezclado en fundido de tipo polímero-ExMWNTs, para obtener materiales a mayor escala, será indispensable en el corto plazo.

APENDICE A

Métodos de crecimiento de CNTs

A Proceso de crecimiento de nanotubos

En los procesos de crecimiento de nanotubos de carbono (CNTs) van implícitos primeramente, la evaporación de una fuente de carbono y el consecuente condensado de átomos de carbono.

En un inicio, el desarrollo de las diferentes técnicas de preparación de CNTs estaba enfocado en lograr un nivel alto de pureza de los nanotubos puesto que, eran obtenidos con subproductos como carbón amorfo y partículas de catalizador. Actualmente, las técnicas son más sofisticadas de modo que permiten preparar nanotubos de manera controlada, con alta pureza, completamente orientados y con un mínimo de defectos estructurales. Las técnicas tradicionales de crecimiento de CNTs son explicadas enseguida.¹

A.1 Método de crecimiento de nanotubos de carbono por descarga de arco

El método consta de dos electrodos de grafito de alta pureza uno frente al otro y dentro de una cámara de atmósfera inerte; se pasa una corriente que genera un arco eléctrico entre los electrodos; el ánodo se consume manteniendo constante la distancia entre los electrodos y al mismo tiempo, en el cátodo se deposita un material rico en nanotubos de carbono. La producción de MWNTs se logra controlando principalmente la presión del gas inerte y la corriente de descarga. Para la obtención de SWNTs se requiere de un ánodo con un pequeño contenido de partículas de catalizador como níquel o cobalto. Con este método los CNTs son producidos con muy pocos defectos e impurezas.²

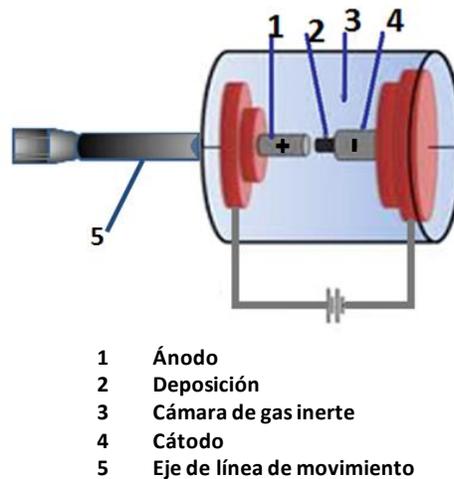


Figura A.1: Ilustración esquemática de un sistema de descarga de arco para producir nanotubos de carbono.

A.2 Método de síntesis de nanotubos de carbono por ablación por láser

Conocido también como *Vaporización por Laser de un Objetivo de Carbono*. Una cámara con atmósfera inerte es calentada en un horno a 1200 °C; dentro de la cámara, un laser de alta energía se hace incidir sobre un objetivo de grafito que contiene un bajo porcentaje de níquel o cobalto que actúan como catalizador. El objetivo de grafito es desbastado por el laser; átomos de carbono son evaporados para luego ser condensados en una zona más fría de la cámara como SWNTs, MWNTs y Fullerenos principalmente.³ El crecimiento de los nanotubos sucede por la fijación de especies de carbono sobre los bordes de túbulos de grafeno en crecimiento.⁴ MWNTs pueden ser preparados con polvo de grafito en un tubo de cuarzo y bajo atmosfera de argón a 1200 °C. SWNTs son preparados usando partículas metálicas como catalizador.⁵

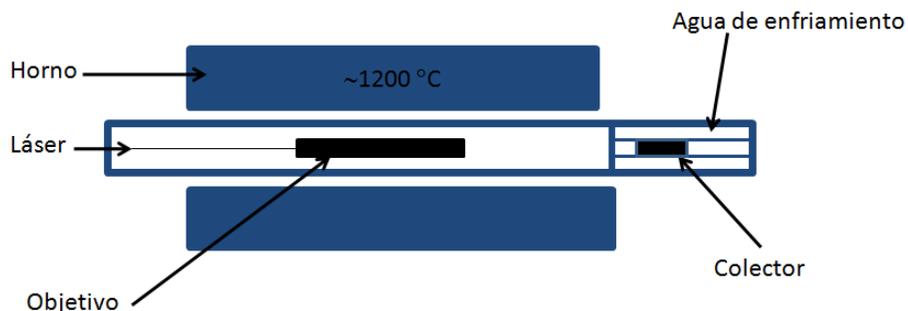


Figura A.2: Esquema de un sistema para producir nanotubos de carbono por ablación por láser de grafito.

A.3 Método de crecimiento de CNTs por deposición química de vapor (CVD)

El crecimiento involucra el calentamiento de una fuente de carbono y un material catalítico arrastrado por el flujo de un gas inerte a través de un horno por un periodo de tiempo. El crecimiento se desarrolla primeramente por la disociación de las moléculas hidrocarbonadas y posteriormente el carbono evaporado se condensa y deposita sobre partículas nanométricas de catalizador; finalmente, el material es colectado a temperatura ambiente. Los parámetros de control más importantes son la pureza de la fuente hidrocarbonada, el catalizador que normalmente es un metal de transición y la temperatura de crecimiento. La gran fortaleza de esta técnica es que es posible preparar MWNTs alineados con diámetro y longitud controlados. **Error! Bookmark not defined.**⁶

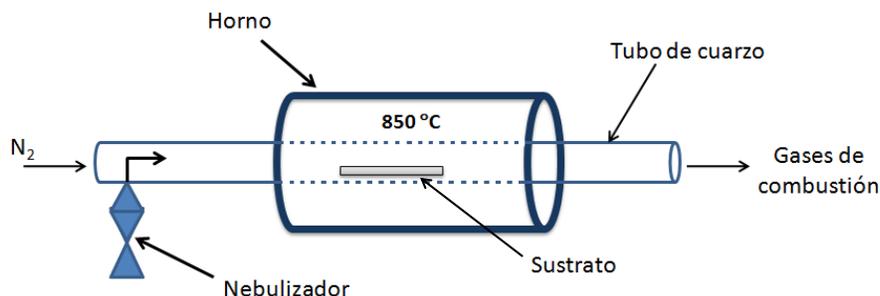


Figura A.3: Esquema del sistema para producir nanotubos de carbono por deposición química de vapor (CVD) de una fuente orgánica.

A.4 Bibliografía

- 1 M. Terrones. Science and Technology of the Twenty-First Century. Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Mater.Res.* 33 (2003) 419–501.
- 2 M. Moniruzzaman, K. I. Winey, Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules* 39 (2006) 5194-5205.
- 3 E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Compos. Sci. Technol.*, 61 (2001) 1899-1912.
- 4 T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tománek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Self-Assembly of Tubular Fullerenes. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10694-10697.
- 5 A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer R. E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* 373 (1996) 273 483-487.
- 6 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, “Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and applications”; Springer, 2000 , 29-53.

APENDICE B

Polímeros y sus Propiedades

B Los polímeros

Con el desarrollo de la tecnología, el hombre ha aprovechado a la naturaleza y ha podido crear nuevos materiales inexistentes en ella. Actualmente, muchos de los objetos que nos rodean y utilizamos en la vida cotidiana, están elaborados con plásticos o polímeros. El hombre también ha podido explotar las propiedades de los polímeros en una infinita variedad de aplicaciones que nos hemos familiarizado con ellos y no pensamos cómo llegaron a existir ni de donde provienen. En la actualidad, la síntesis y el procesado de materiales poliméricos es una de las más importantes ramas de la industria química. Unos de los polímeros más usados son el polietileno (PE), poliestireno (PS) y el polipropileno (PP) utilizados en embalajes; el policloruro de vinilo (PVC) es utilizado en el área de la construcción para tuberías el polietilentereftalato (PET) se emplea en la elaboración de envases para bebidas; con el teflón (TFE) se fabrican cintas aislantes y utensilios de cocina; el Nylon es utilizado para fabricar telas sintéticas; etc. El consumo de plásticos o polímeros ha aumentado con el paso de los años ya que han sustituido a materiales como la madera, el algodón, el papel, la piel, el cemento y el acero.

B.1 Los polímeros y su demanda

En comparación al acero y al papel, los polímeros o plásticos son materiales relativamente nuevos. La industria del plástico es una de las más grandes mundialmente hablando, inició en la década de los 1950s cuando Nelson Goodyear transformó el caucho calentándolo con pequeñas cantidades de azufre, y Kekulé desarrolló la manera actual de representar las fórmulas estructurales de los polímeros. En 1950 la producción mundial de plásticos era de apenas 1.5 millones de toneladas y superó a la producción de acero en la década de los 1980s, llegando a 260 millones de toneladas en el año 2007.

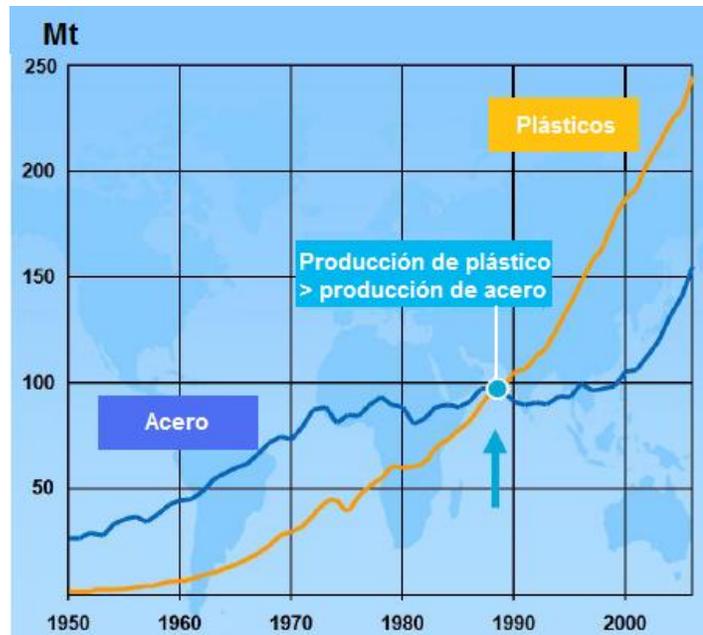


Figura B.1: Producción mundial de plásticos con respecto a la producción mundial de acero. La gráfica describe que la producción de plástico superó a la producción de acero antes de 1990. Imagen tomada de la referencia 1

De esta forma, los plásticos se han vuelto muy importantes en nuestra vida diaria para muchos aspectos de nuestro confort no serían posibles sin los polímeros. Sin embargo continuamente surgen nuevas necesidades como en seguridad personal, en medicina, en agricultura, etc., que pueden ser cubiertas por los polímeros.

Actualmente el mercado de los plásticos está dominado por polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS) y polipropileno (PP) y juntos, representan el 84% de un total de 210 Mt del consumo mundial. La industria de los plásticos inició con la producción del PE en la década de los 1980's cuando prácticamente el 70% de la producción mundial provenía de Europa y Norte América; de 1970 al 2007, la producción de PE incrementó 6.5% anual. Hasta hoy el PE es el polímero más usado por su demanda en diversas aplicaciones. Alrededor del 60% de la producción mundial de PVC es destinada a la industria de la construcción y la demanda aumentó 5.3% anual de 1970 a 2007. En gran parte

de Europa son consumidas 16 kg de PVC per cápita, mientras que en USA 20 Kg y como el sector de la construcción está relacionado con el crecimiento económico de las naciones, se espera que en China para el 2011 sean consumidas 11 Kg de PVC per cápita. La demanda de PS en Europa ha aumentado anualmente desde 1970 a 2007 el 4.5%. Sin embargo, el PS tiene a otros materiales e incluso otros polímeros como el PVC y el ABS como grandes competidores. La producción de PP tiene la ventaja de más bajos costos de producción respecto a la producción de PS y PVC y además sus propiedades desplazan en muchas aplicaciones al PS, PVC, HDPE, ABS, etc., La demanda anual aumentó cada año 4.5% entre 1970 y 2007 en todo el mundo.¹ El volumen de producción de polímeros entre los años 2002 y 2007 en México, contribuye a los datos mundiales antes mencionados. De forma concreta, se presentan los siguientes datos de producción publicados por el INEGI² en un estudio llamado “*La industria Química en México 2009*”:

Tabla B.1: Volumen de Producción de resinas sintéticas del periodo 2002- 2007

Volumen de Producción (Ton)		
	año 2002	año 2007
Poliámidas	451	244
Poliésteres	67,010	79,568
Poliestirenos	336 505	516 891
Polietilentereftalato	480,563	933,056
Polipropileno	207,083	188,705
Poliuretanos	107,472	120,393

Ton: Toneladas
 2002: inicio de periodo
 2007: Final de periodo

Los datos de la [tabla B.1](#) muestran que en el periodo 2002-2007, la producción en México de los más importantes polímeros ha aumentado entre 20 y 30 toneladas, excepto la producción de PE, y puesto que el PU es considerado un subproducto en la producción de PE, también su producción se ha visto disminuida en el mismo periodo. Datos adicionales nos reflejas con mayor claridad el lugar en

que México se encuentra mundialmente, en relación a la producción de algunos importantes plásticos.

Tabla B.2: Volumen de producción mundial de los principales polímeros en el año 2005

Volumen de Producción (Mt)			
	Poliestirenos	Polietileno	Polipropileno
Rep. de Corea	1,092	3,694	3,013
México	412	465	296
Hungría	107	-	-
Brasil	411	-	-
España	-	411	-
Finlandia	-	-	160

Mt: Miles de Toneladas

La [tabla B.2](#) muestra que México se encontraba en el 2005 muy por debajo de la producción del principal país productor de plásticos (República de Corea). En la producción de PS, México y Brasil generaron prácticamente la misma cantidad; México superó a España en la producción de PE y a Finlandia en la producción de PP.

En este punto queremos enfatizar que es muy importancia la industria de los plásticos o polímeros fundamentalmente debido a su gran demanda. La mayor parte de los países tratan de producir y procesar sus propios plásticos pero en el caso de México, no es muy claro pese a las estadísticas publicadas por el INEGI, si la producción es suficiente o no para satisfacer la demanda nacional, como tampoco es claro qué parte de la producción nacional es destinada a la exportación.

B.2 ¿Qué es un Polímero?

Con la finalidad de introducirnos en nuestro trabajo de investigación y comprender en una forma amplia nuestras contribuciones, daremos en este capítulo un breve repaso a los conceptos básicos de los polímeros.

Polímero o macromolécula son términos que se refieren a moléculas de peso molecular muy alto y que están construidas con una serie repetida de estructuras moleculares pequeñas. Son cadenas muy largas de átomos conectados y alineados uno a otro donde la estructura molecular más pequeña es llamada *unidad repetitiva*. Dicha *unidad repetitiva* tiene una estructura de bajo peso molecular y corresponde a la estructura que dio origen al polímero llamada *monómero*.³ Por ejemplo, el polietileno es un polímero formado por pequeñas unidades de etileno y el poliestireno está formado por unidades de estireno:

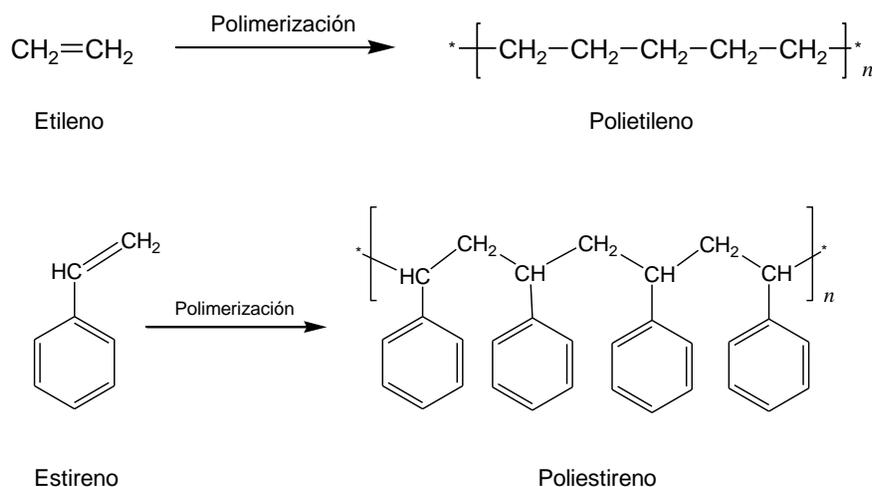


Figura B.2: Arriba, polimerización del monómero etileno y formación del polietileno. Abajo, polimerización del monómero estireno y formación del poliestireno.

En principio, el monómero reacciona con otra molécula diferente o consigo misma n veces para formar un polímero. Los polímeros son de origen natural (derivados de las plantas, animales o minerales); o sintético (elaborados mediante reacciones de adición o condensación); son clasificados de acuerdo a su estructura

molecular (lineales, ramificados o estructurados); o de acuerdo a su peso molecular alto o bajo (de peso molecular bajo son menores a 20,000 y de peso molecular alto son mayores a 20,000 hasta millones); si son formados a partir de un mismo monómero son llamados homopolímeros, o si de diferentes monómeros son llamados copolímeros; además, son de estructura orgánica cuando está basada en átomos de carbono o inorgánica cuando se basa en átomos de silicio. Además, según su respuesta a la temperatura son clasificados como termoplásticos (pueden reblandecer con el aumento de temperatura hasta que llegan a fluir) y termofijos o termoestables (no se deforman con la temperatura). A los polímeros también se les conoce con el nombre de plásticos o hule dependiendo de sus características y propiedades físicas. El plástico puede ser deformado pero si la deformación es grande, el plástico ya no recupera su forma; mientras que el hule es un tipo de polímero que puede ser grandemente deformado y que puede recuperar por completo su forma, i.e., el hule es un material muy elástico.⁴

Un importante aspecto en la ciencia de los polímeros es la llamada *conformación molecular*, que indica la orientación en el espacio de los átomos de una molécula; se refiere principalmente al giro de los átomos alrededor de los enlaces σ , sin alterar la disposición de los átomos en la molécula de polímero. Dicha conformación molecular determina muchas de las propiedades de los materiales poliméricos (como las propiedades térmicas y mecánicas) y puede ser modificada por efectos de temperatura o por interacciones moleculares con solventes.

B.3 Efecto de la conformación molecular e interacciones moleculares, sobre las propiedades físicas y térmicas de los polímeros

La conformación de una molécula viene definida por la posición de los ángulos de enlace en un momento dado. Es decir, una molécula de polímero puede presentar diferentes conformaciones dependiendo del giro de los átomos en torno a los enlaces σ (ver Fig. B.3). A una molécula de polímero con una conformación determinada se le llama *conformero*.

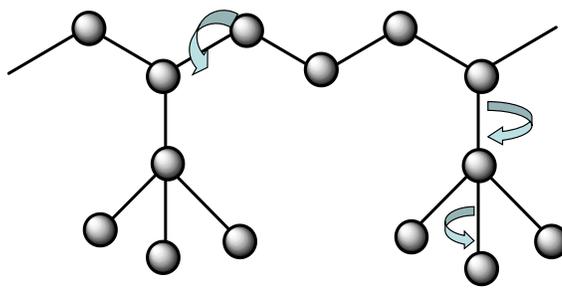


Figura B.3: Representación de los diferentes giros que los átomos de una molécula orgánica presenta en torno a los σ -enlaces. Las posiciones de más baja energía son las conformaciones más estables en la molécula y por ello las más frecuentes.

Para fines ilustrativos, representaremos con proyecciones de Newman las diferentes conformaciones de una molécula simple, el Butano. En la Fig. B.4, se representa la conformación *anti* que es la más estable en la molécula de Butano debido a que los grupos metilos se encuentran representados en sentidos completamente opuestos. Esta conformación es la de más baja energía y por tanto es la más estable. La facilidad para girar y pasar de una conformación a otra, dependerá de los impedimentos estéricos que presente la molécula.

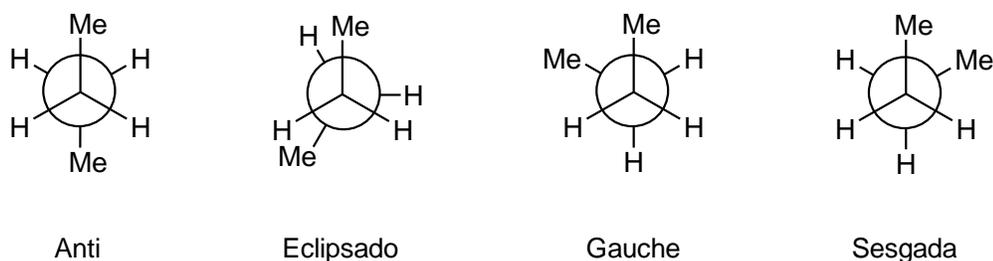


Figura B.4: Proyecciones de Newman *anti*, *eclipsado*, *gauche* y *sesgada* de las conformaciones del Butano. Me, representa al grupo metilo.

En el caso de los polímeros, la flexibilidad de una cadena polimérica dependerá de la facilidad para girar y pasar de una conformación a otra. En el caso de polimetil metacrilato (PMMA), los grupos ésteres de su molécula, limitan la rotación pero, dicha rotación puede ser mejorada por efectos de temperatura. De esta manera los polímeros pueden ser flexibles o duros a temperatura ambiente a causa de la conformación de las cadenas, pero además, la flexibilidad de un polímero aumenta con la temperatura.

Es importante tomar en cuenta otro factor para entender las propiedades de los polímeros. Gracias a las *interacciones moleculares* de tipo secundario o de Van der Waals, las cadenas de los polímeros se atraen entre sí, de modo que las cadenas se empaquetan en formas aleatoria o desordenada, o de forma alineada como se aprecia en la siguiente figura:

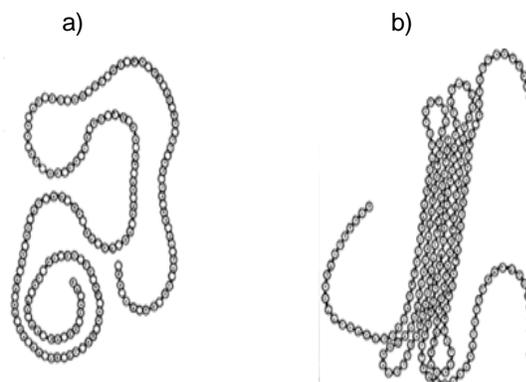


Figura B.5: a) Empaquetado desordenado de una cadena de polímero y b) empaquetado alineado, la cadena se pliega sobre si misma alineadamente.

Muchas de las propiedades de los polímeros dependen de las interacciones moleculares y por tanto del empaquetamiento de cadenas. El empaquetamiento puede ser modificado por efectos de temperatura; los polímeros que a temperatura ambiente son flexibles, normalmente tienen un empaquetamiento de cadena relativamente desordenado por lo que es fácil llegar a su punto de fusión. Los polímeros duros a temperatura ambiente tienen una estructura más ordenada debido al empaquetamiento alineado de las cadenas; a una cierta temperatura estos materiales llegan a reblandecer debido a que la temperatura modifica al empaquetamiento de las cadenas y a una temperatura más alta, las cadenas se deslizan unas sobre las otras y el material fluye alcanzando su punto de fusión.

Es así como la *conformación molecular* y las *interacciones moleculares* obligan a las cadenas de un polímero a empaquetarse de una forma tal, que las propiedades físicas y térmicas dependen de estos dos factores.

B.4 Reforzamiento de polímeros

Los materiales requieren de cualidades tales que les permita tener una aplicación práctica, durabilidad y un costo de fabricación bajo. Normalmente un material por sí solo no puede cumplir con todas las cualidades al mismo tiempo, es por eso que los materiales compuestos son preparados para combinar y mejorar las propiedades de los materiales de origen. Son considerados materiales compuestos o compositos los polímeros reforzados, polímeros espumados, las maderas y los materiales estructurados. Para los polímeros reforzados se utilizan fibras cortas de vidrio o polímero termoplástico o, fibras largas de polímero termoestable. El fundamento es que, la fibra con mayor rigidez que la matriz soporta la mayor parte de la carga y trasmite y reparte la carga a la matriz, así la fibra otorga estabilidad dimensional, mejor comportamiento a la temperatura y mejora las propiedades mecánicas. Los atributos de las fibras como refuerzos son que forman enlaces químicos con la matriz, cambian las propiedades de superficie de la matriz y preservan las cualidades del polímero.⁵ La fibra de vidrio ha sido el más común de los refuerzos para matrices poliméricas; en la década de los 1960s, Du Pont

comercializó fibras de Kevlar que son mucho más rígidas y ligeras que las fibras de vidrio; en los 1980s se comercializó fibra de PE con rigidez comparable a la del Kevlar, otras fibras que combinan rigidez con alta ligereza son las fibras de boro, de carbono y fibras de alúmina.

En principio, las fibras pueden ser usadas como materiales de alto desempeño con fundamento en: a) que su diámetro debe ser pequeño respecto a su gran tamaño, una tendencia general es que la resistencia de las fibras disminuye con el aumento de su diámetro; b) es preferible una alta relación de aspecto *longitud/diámetro*, ya que permite que gran parte de la carga aplicada, se transfiera de la matriz a la fibra y c) la flexibilidad de las fibras, ya que permite fabricar compositos por diversas técnicas. En la Fig. B.6 se esquematiza el mecanismo de reforzamiento de polímeros usando fibras. Las líneas horizontales esquematizan las capas de polímero y la barra oscura representa una fibra de longitud L y con diámetro d . Una fuerza de tensión externa es aplicada de manera que la matriz sufre una deformación aumentando la distancia entre las capas de polímero; las capas que hacen contacto puntual con la matriz, son las que sufren mayor deformación a causa de la adhesión con la superficie de la fibra; la fibra a su vez también sufre deformación. Se entiende entonces que a mayor área superficial o mayor interface formada, es mayor el reforzamiento.⁶

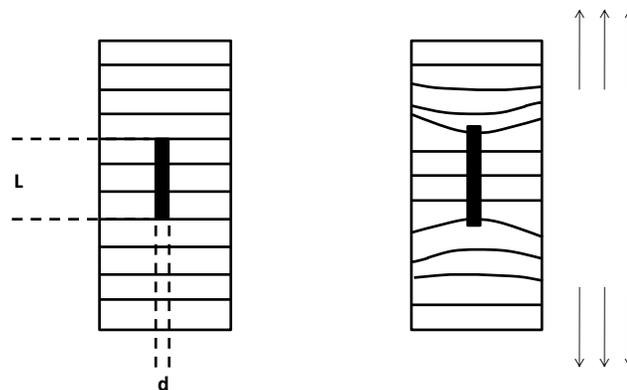


Figura B.6: Mecanismo de reforzamiento de una matriz polimérica mediante el uso de fibras. La matriz se deforma debido a la fuerza aplicada y a la adhesión puntual con la superficie de la fibra que también se deforma en menor grado. Figura reproducida de la referencia 6

Dos características importantes que no deben faltar en la definición de un polímero reforzado o composito son, la buena interface a consecuencia del mojado. La interface es la superficie de enlace entre el refuerzo o fibra y la matriz, es la región a través de la cual la estructura cristalina, módulo elástico, densidad, coeficiente de expansión térmica, etc., pasan de un lugar a otro. La zona interfacial es el material que se delimita entre la superficie de la capa de la fibra y la capa matriz. El comportamiento de un composito es el resultado de la combinación de los comportamientos individuales del refuerzo, la matriz y la interface.

Por su parte, el mojado nos describe la habilidad de un líquido de extenderse sobre la superficie de un sólido; ésta característica se presenta en los polímeros reforzados o compositos. El mojado de un polímero sobre la superficie de las fibras, resulta del equilibrio entre fuerzas derivadas de la composición química de ambas superficies, afinidad química, fuerza de unión entre superficies, rugosidad de la fibra y de los efectos de adsorción. Sin embargo, el mojado y el enlace de unión entre las superficies no es lo mismo; el mojado describe la extensión de contacto entre el polímero y la superficie de la fibra pero no la fuerza o tipo de enlace con la interface.⁷

Los CNTs por sus características de aspecto y por sus propiedades intrínsecas (revisadas anteriormente en el capítulo 1) son materiales que se han estado probando en el campo del reforzamiento de polímeros. Se espera que los CNTs otorguen a los polímeros una estructura ligera con alta resistencia mecánica, elasticidad y que modifiquen las propiedades eléctricas. Hasta ahora cientos de reportes enfocados al reforzamiento de polímeros han sido publicados y discuten sobre los efectos que el tipo de CNTs, método de síntesis, método de purificación, tipo de polímero, tipo de procesado, etc., tienen sobre el reforzamiento. Un ejemplo muy interesante es el estudio de C. McClory *et al.*,⁸ que obtuvo mejoras en las propiedades mecánicas de poliuretano (PU) por reforzamiento con 0.1 wt% de MWNTs tales como, incrementos del módulo de Young de 561 %, resistencia a la tensión de 397 % y deformación a la fractura de 302%, mencionan que los valores fueron resultado de las posibles interacciones físicas y químicas entre el PU y los

grupos funcionales de la superficie de los MWNTs. H. Mahfuz *et al.*,⁹ prepararon compositos de Nylon 6 y MWNTs preparados por extrusión y obtuvo gracias al alineamiento de nanotubos, aumentos en el módulo de Young de 220% y en la resistencia de 164% usando solamente 1wt% de MWNTs.

En la preparación de polímeros reforzados con CNTs existen grandes retos que no han sido superados en su totalidad. Sabemos que los compositos pueden comportarse de diferente manera porque los CNTs empleados no son siempre de las mismas características de aspecto debido a que es difícil lograr su exacta reproducción. Por tanto, la comparación de resultados entre muestras e incluso entre trabajos de investigación se vuelve poco objetiva. No obstante, los esfuerzos por entender estos sistemas nos acercan cada vez más a la expectativa de máximo aprovechamiento de las propiedades de los CNTs asociadas a los polímeros.

B.5 Bibliografía

- 1 T. Simon, "Experience Curves in the World Polymer Industry", *Master Thesis* Utrecht University, Faculty of Geosciences, Netherlands **2009** 1-10.
- 2 INEGI "La industria Química en México 2009". Serie estadísticas Sectoriales, 23 (2009) 83, 110, 165,166.
- 3 M. C. Vincent Vela, S. Alvarez Blanco, J. L. Zaragoza Carbonell, "Ciencia y Tecnología de Polímeros", Ed. Universidad Politécnica de Valencia, **2006** 7-17.
- 4 R. B. Seymour, C. E. Carraher Jr, "Introducción a la Química de los Polímeros", Ed. Reberté S. A., 2002 1-16.
- 5 C. Riba Romeva, "Selección de Materiales en el Diseño de Máquinas", Ediciones UPC **2008** 234-137.
- 6 N. G. McCrum, C. P. Buckley and C. B. Bucknall, "Principles of Polymer Engineering" 2st Edition, Oxford Science Publications, **1997**.
- 7 K. K. Chawla, "Composite Materials, Science and Engineering" 2st Eddition., NY: Springer, **1998** 3-103.

-
- 8 C. McClory, T. McNally, G. P. Brennan, J. Erskine, Thermosetting polyurethane multiwalled carbon nanotube composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105 (2007) 1003-1011.
 - 9 M. Hassan, A. Adnan, V. K. Rangari, M. M. Hasan, S. Jeelani, W. J. Wright, S. J. DeTeresa, Enhancement of strength and stiffness of Nylon 6 filaments through carbon nanotubes reinforcement, *Appl. Phys. Lett* 88 (2006) 083119-083119-3.

APENDICE C

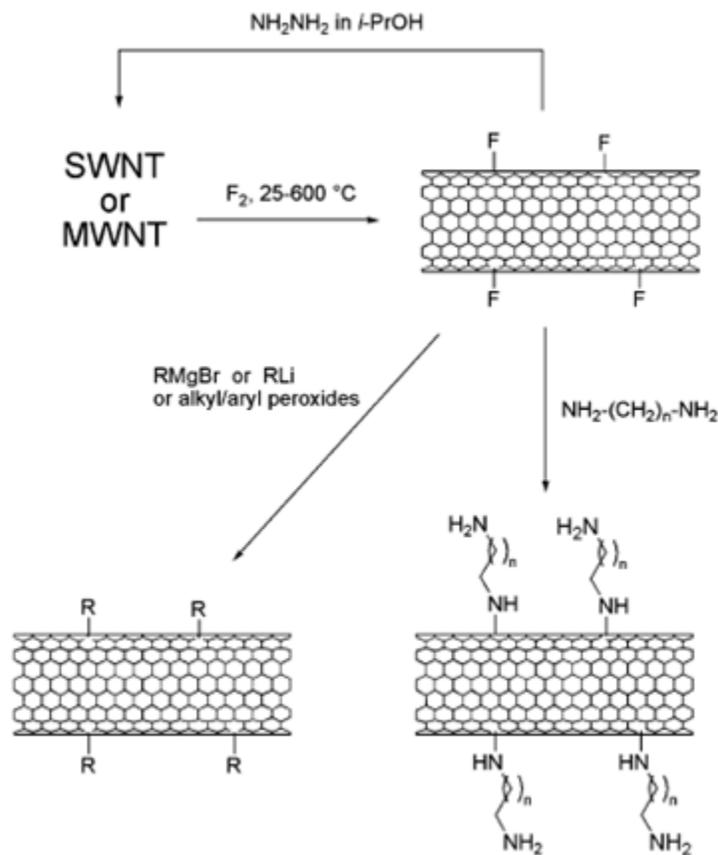
Alternativas de Funcionalización de CNTs

C.1 Funcionalización covalente

Fluoración

Una ruta de funcionalización muy utilizada por los químicos de CNTs, es la fluoración. A partir de CNTs funcionalizados con flúor (fluoronanotubos) es posible llevar a cabo reacciones de sustitución nucleofílica y finalmente producir CNTs funcionalizados con grupos alquílicos. Se puede lograr la funcionalización de CNTs con moléculas orgánicas complejas a partir de CNTs fluorados y gracias a esas funciones la compatibilidad de los nanotubos con otras sustancias orgánicas mejora. Ya que la interacción C-F puede ser de diferente naturaleza, la hibridación s-p de los átomos de carbono puede igualmente variar, generando entonces diferentes estructuras de carbono fluorado y por tanto, la conductividad intrínseca de los CNTs es afectada. La funcionalización con flúor permite incluso preparar CNTs de carácter aislante ya que esta funcionalización interrumpe grandemente la conjugación electrónica sp^2 .

Gracias a las aportaciones de los primeros trabajos se sabe teóricamente que la energía de enlace C-F en SWNTs depende grandemente de la longitud de los nanotubos por lo que dicho parámetro es considerado de gran importancia en diferentes tipos de cálculos¹. Se conoce además que el tratamiento con gases de F_2 a temperatura ambiente genera compuestos de intercalación de nanotubos de carbono fluorados y por otro lado, el tratamiento a temperaturas cercanas a 500 °C destruye completamente la estructura de los nanotubos.² Esta funcionalización con F_2 es reversible mediante un tratamiento con hidracina y restaura la estructura conjugada de los CNTs y las propiedades eléctricas son restauradas también. Junto con las investigaciones relacionadas al entendimiento de los fluoronanotubos, se abrieron al mismo tiempo líneas de investigación dirigidas a la aplicación de estos materiales.



Figur C.1.Alquilación de SWNTs por previa fluoración. Figura tomada de referencia 3

Stevens y colaboradores⁴ prepararon SWNTs funcionalizados con grupos amina utilizando fluoronanotubos como punto de partida. Este estudio fue de los primeros en proponer que los fluoronanotubos podían ser mucho más reactivos al ser aminofuncionalizados y que podían ser utilizados como monómeros en poli-condensaciones para la obtención de materiales poliméricos. Owens⁵ poco después preparó compositos de poli acrilonitrilo (PAN) usando SWNTs y SWNTs fluorados. Obtuvo resultados que indicaban una posible mejora en la resistencia a la tensión de los compositos preparados con fluoronanotubos, sin embargo esos compositos resultaron menos conductivos. Esfuerzos por determinar el grado de fluoración en SWNTs fueron plasmados en un trabajo de B. Lawrence *et al.*,⁶ en donde reportaron un método basado en la técnica de NMR de estado sólido. Propusieron que la técnica es aplicable en la determinación del grado de fluoración en base a cambios

de desplazamiento químico (δ ppm). El método mostró mejor cuantificación a niveles altos de funcionalización pero, la espectroscopia Raman sigue siendo una mejor técnica a niveles bajos de funcionalización que NMR. Aunque siguen surgiendo investigaciones en relación a los fluoronanotubos, los estudios se vuelven cada vez más específicos y prometen aplicaciones de los CNTs igualmente especializadas. Por ejemplo Hayashi *et al.*,⁷ realizaron estudios que pueden ser explotados en el área de sensado de gases tóxicos y de la electrónica. Dichos estudios están relacionados con nanotubos de carbono de doble pared (DWNTs) en donde reportan los efectos de modificación química por fluoración sobre las propiedades ópticas de estos nanomateriales. Los autores demostraron que en el caso del tubo más interno, las propiedades ópticas no sufren cambios cuando son sometidos a gases de F₂. Sin embargo el tubo más externo además de que sufre funcionalización, es afectado en sus propiedades volviéndolo inactivo ópticamente.

Cicloadición

Los primeros reportes de cicloadición en CNTs surgieron desde la década de los 90's. Grupos de investigación como el de Haddon^{8,9,10} y el de Hirsch^{11,12} llevaron a cabo la funcionalización de CNTs por adición nucleofílica de carbenos y por adición térmica de nitrenos respectivamente. Uno de los primeros métodos de cicloadición fue el desarrollado por Tour y col., en donde utilizó sales de diazonio para reducir SWNTs electroquímicamente.¹³ Poco más tarde el grupo de Prato¹⁴ logró adicionar grupos azometinos sobre la superficie de los nanotubos. Las investigaciones continuaron e incluso reportaron las aplicaciones que estos CNTs funcionalizados tendrían. Por ejemplo en un trabajo de Guldi *et al.*,¹⁵ sugirieron que en CNTs funcionalizados con grupos ferroceno se producen transferencias electrónicas intramoleculares que pueden ser aprovechadas en la conversión de energía solar a energía eléctrica. M. Alvaro *et al.*,¹⁶ encontraron que las propiedades fotoquímicas de SWNTs pueden ser cambiadas por la presencia de grupos cromóforos atados en la pared de los nanotubos; usaron reacciones de cicloadición con la finalidad de lograr el control de dichas propiedades y demostrar su aplicabilidad en celdas fotovoltaicas.

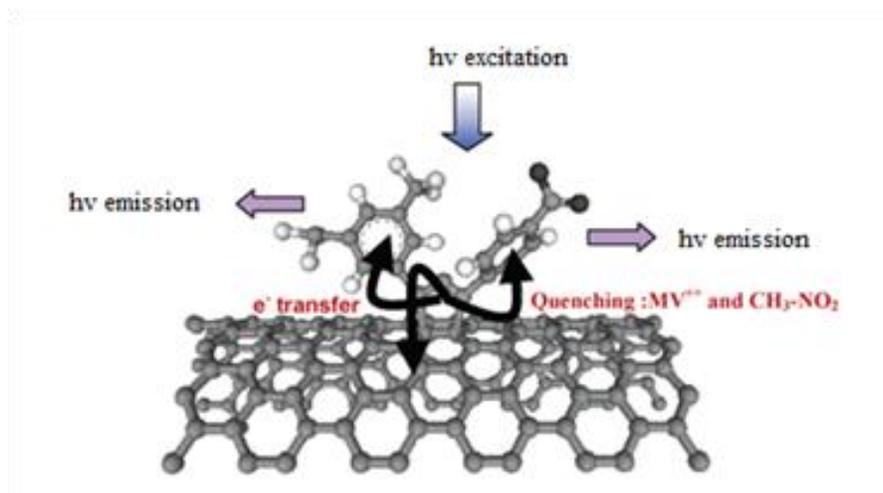


Figura C.2. Representa a un nanotubo de carbono modificado por cicloadición de una molécula orgánica. Las flechas representan la extensión de la dislocación electrónica hacia la molécula orgánica. Imagen tomada de la referencia 16

Por otro lado, la cicloadición térmica por microondas es una técnica verde que se desarrolló para modificar nanotubos sin necesidad de solventes orgánicos. También en este caso, los CNTs funcionalizados obtenidos por dicha técnica verde, son materiales con propiedades de transferencia electrónica que prometen aplicaciones en el almacenamiento y conversión de energía. Brunetti *et al.*,¹⁷ prepararon CNTs multi-funcionalizados por cicloadición usando la técnica verde de cicloadición térmica por microondas; los autores sugirieron que estos materiales también pueden ser empleados en biomedicina.

Adición Radicálica

Es cierto que para aprovechar las propiedades de los nanotubos, estos deber tener la afinidad y selectividad por otros materiales como consecuencia de la modificación química con grupos funcionales orgánicos, que a su vez pueden formar enlaces covalentes o interaccionan formando puentes de hidrógeno. Dentro de la gran gama de métodos de funcionalización se encuentra algunos que han sido pensados para alterar en lo mínimo y preservar la estructura de los CNT, mejorar la afinidad química y lograr una sencilla manipulación. La modificación química de CNTs, utilizando especies radicales es una opción comúnmente usada para obtener

nanotubos de carbono solubles en diferentes medios, que posteriormente pueden ser utilizados en reacciones para injertar cadenas de polímero o macromoléculas biológicas. Por ejemplo H. Peng *et al.*¹⁸, usaron compuestos peróxidos como fuentes de radicales libres, los cuales se forman solo por calentamiento y se enlazan covalentemente a SWNTs. Los productos resultantes son nanotubos funcionalizados con grupos carboxilicos disponibles para enlazarse con biomoléculas. La adición de diferentes moléculas orgánicas sobre los CNTs también se logra fotoinduciendo la formación de radicales libres a partir de compuestos halogenuros. Gracias a la gran facilidad de los CNTs de aceptar radicales libres¹⁹ (*scavenging capacity*) es que se logra obtener polímeros con efectos antioxidantes que mejoran la estabilidad y soportan mas la degradación térmica.²⁰

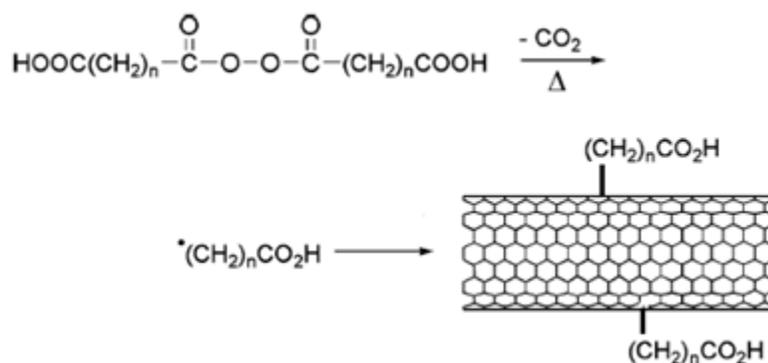


Figura C.3. El grupo anhídrido se descompone en radicales libres por efecto de la temperatura, los radicales resultantes son atados a la superficie del nanotubo dejando a grupos carboxílicos disponibles para interacciones posteriores. Figura de referencia 18

C.2 Funcionalización no-covalente

La estructura gráfica de la pared de los nanotubos es constituida por una red de dobles enlaces C=C alternados, la que le otorga a los CNTs la posibilidad de formar interacciones no covalentes de tipo van der Waals, interacciones electrostáticas o interacciones π - π . Este tipo de interacciones son preferidas por muchos especialistas en funcionalización de CNTs por que ofrecen la posibilidad de no alterar o destruir la red gráfica. En medio acuoso, los CNTs se asocian con

moléculas surfactantes gracias a la formación de interacciones de tipo electrostático, interactúan con la parte hidrofóbica del surfactante y en la formación de micelas, los nanotubos constituyen el corazón central, así la parte hidrófila de las micelas se asocia con el agua formando así, una suspensión estable.^{21,22} En solventes orgánicos, CNTs se asocian mediante interacciones π - π con moléculas orgánicas o surfactantes poliméricos para formar suspensiones estables de CNTs. Gracias al uso de surfactantes se ha moderado el uso de técnicas rudas como la sonicación y la ultracentrifugación para purificar CNT.

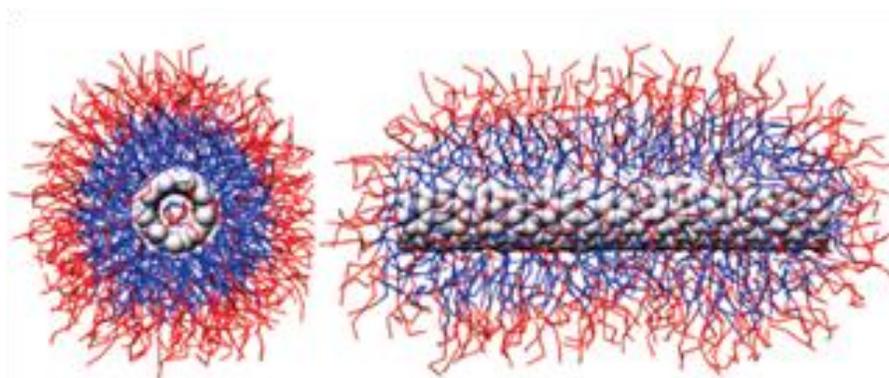


Figura C.4. Ejemplo de una micela en medio acuoso donde el centro o fase hidrofóbica es constituido por un nanotubo de carbono funcionalizado con una molécula hidrófila que a su vez hace miscible al nanotubo con el medio acuoso. Figura de la referencia 21

Al igual que con los surfactantes, CNTs pueden ser funcionalizados de manera no covalente por moléculas de polímeros y según la estructura química del polímero pueden presentar al mismo tiempo interacciones π - π de modo que éste puede cubrir la pared de los nanotubos.²³

C.3 Bibliografía

- 1 H. F. Bettinger, Effects of Finite Carbon Nanotube Length on Sidewall, Addition of Fluorine Atom and Methylene, *Organic Lett* 6 (2004) 731-734.
- 2 A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. B-Guin, Fluorination of carbon nanotubes *Carbon* 35 (1997) 723-728.
- 3 Dimitrios Tasis, Nikos Tagmatarchis, Alberto Bianco, Maurizio Prato, Chemistry of Carbon Nanotubes, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1105-1136.
- 4 L. J. Stevens, A. Y. Huang, H. Peng, I. W. Chiang, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, Sidewall Amino-Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes through Fluorination and Subsequent Reactions with Terminal Diamines, *Nano Lett* 3 (2003) 331-336.
- 5 F. J. Owens, Properties of composites of fluorinated single walled carbon nanotubes and polyacrylonitrile Properties of composites of fluorinated single walled carbon nanotubes and polyacrylonitrile, *Mater Lett*, 59 (2005) 3720-3723.
- 6 B. L. Alemany, L. Zhang, L. Zeng, C. L. Edwards, A. R. Barron, Solid-State NMR Analysis of Fluorinated Single-Walled Carbon Nanotubes: Assessing the Extent of Fluorination, *Chem Mater* 19, (2007) 735-744.
- 7 T. Hayashi, D. Shimamoto, Y. A. Kim, H. Muramatsu, F. Okino, H. Touhara, T. Shimada, Y. Miyauchi, S. Maruyama, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Endo, Selective Optical Property Modification of Double-Walled Carbon Nanotubes by Fluorination, *ACS Nano* 2 (2008) 485–488.
- 8 Y. Chen R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley, R. E. Smalley, Chemical Attachment of Organic Functional Groups to Single-walled Carbon Nanotube Material, *J. Mater Res* 13 (1998) 2423.
- 9 W. H. Lee, S. J. Kim, W.J. Lee, J. G. Lee, R. C. Addon, P. J. Reucroft, X-ray photoelectron spectroscopic studies of surface modified single-walled carbon nanotube materia, *Appl Surf Sci* 181 (2001) 121-127.

- 10 H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis, R. C. Haddon, Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Addition of Dichlorocarbene, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14893.
- 11 M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen, You have full text access to this content, Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 4002-4005.
- 12 M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with (R-)Oxycarbonyl Nitrenes, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8566-8580.
- 13 J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 6536-8542.
- 14 N. Tagmatarchis, M. Prato, Functionalization of carbon nanotubes *via* 1,3-dipolar cycloadditions, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 437-439.
- 15 D. M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, N. Tagmatarchis, D. Tasis, E. Vázquez, M. Prato, Single-Wall Carbon Nanotube–Ferrocene Nanohybrids: Observing Intramolecular Electron Transfer in Functionalized SWNTs, *Angew Chem Int Ed* 42 (2003) 4206-4209.
- 16 M. Álvaro, P. Atienzar, P. De la Cruz, J. L. Delgado, H. García, F. Langa, Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Nitrile Imines. Electron Transfer from the Substituent to the Carbon Nanotube, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12691-12697.
- 17 F. G. Brunetti, M. A. Herrero, J. M. Muñoz, A. Díaz-Ortiz, J. Alfonsi, M. Meneghetti, M. Prato, E. Vázquez, Microwave-Induced Multiple Functionalization of Carbon Nanotubes, *J Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8094–8100.
- 18 H. Peng, L. B. Alemany, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, Sidewall Carboxylic Acid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15174-15182.

-
- 19 A. Galano, Carbon Nanotubes as Free-Radical Scavengers *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 8922–8927.
 - 20 P. C. P. Watts, P. K. Fearon, W. K. Hsu, N. C. Billingham, H. W. Kroto D. R. M. Walton, Carbon nanotubes as polymer antioxidants, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 491–495.
 - 21 E. Jayne Wallace† and Mark S. P. Sansom, Carbon Nanotube/Detergent Interactions via Coarse-Grained Molecular Dynamics, *Nano Lett.* 7 (2007)1923-1928.
 - 22 N. R. Tummala, A. Striolo, SDS Surfactants on Carbon Nanotubes: Aggregate Morphology, *ACS Nano* 3(2009) 595–602.
 - 23 M. J. O’Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 342 (2001) 265-271.

APENDICE D

Sistema de detección de vapor orgánico y gas

D.1 Sistema de detección de gases y vapores

Fue ensamblado el dispositivo de la [Fig. D.1](#), para la determinación de las propiedades de detección de los nanocompositos, presentada en el [capítulo 4](#). El dispositivo fue construido en casa soldando dos cables paralelos de cobre a un par placas de cobre (de 10mm × 5 mm) soportadas sobre una base de baquelita. El nanocomposito en forma de película (obtenida por filtrado de una solución en cloroformo) con espesor de ~0.25 mm fue cortado para obtener un trozo rectangular de aproximadamente 5 mm × 1-3 mm y soportado con tinta conductora de plata sobre las placas de cobre.

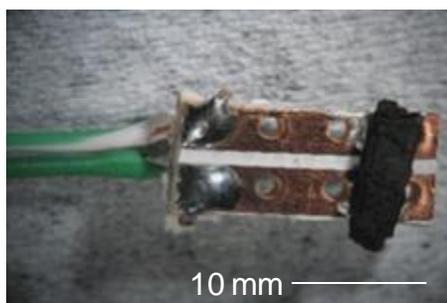


Figura D.1: Dispositivo ensamblado con base en nanocompositos de PS-MWNTS para la detección de vapores o gases.

Cambios de resistencia en el dispositivo fueron medidos con un sistema construido en casa constituido por una fuente Keithley, SourceMeter 2400 system, que proporciona una corriente de 2.5 mA. La recopilación de los datos se realizó con una tarjeta de cómputo conectada a un controlador de flujo de gas y operada con LabView. La muestra fue introducida a una cámara de vidrio PYREX y expuesta a vapores orgánicos y a gas de CO₂ por 80 s usando un flujo de 0.2 L/min, después de este tiempo se sometió a una atmosfera de Ar durante 100 s a un flujo de 3 L/min para purgar el vapor. Esto fue repetido 5 veces para probar la reversibilidad de la respuesta del dispositivo. La recopilación de datos fue adquirida de la respuesta eléctrica a cambios periódicos entre el flujo de Ar y el flujo de vapor orgánico a temperatura ambiente. El vapor orgánico fue burbujeado con el flujo de

Ar a partir del solvente a temperatura ambiente; para la detección del CO₂ el gas fue diluido con Ar usando un flujo de 0.2 L/min. La Fig. D.2 ilustra un diagrama del sistema.

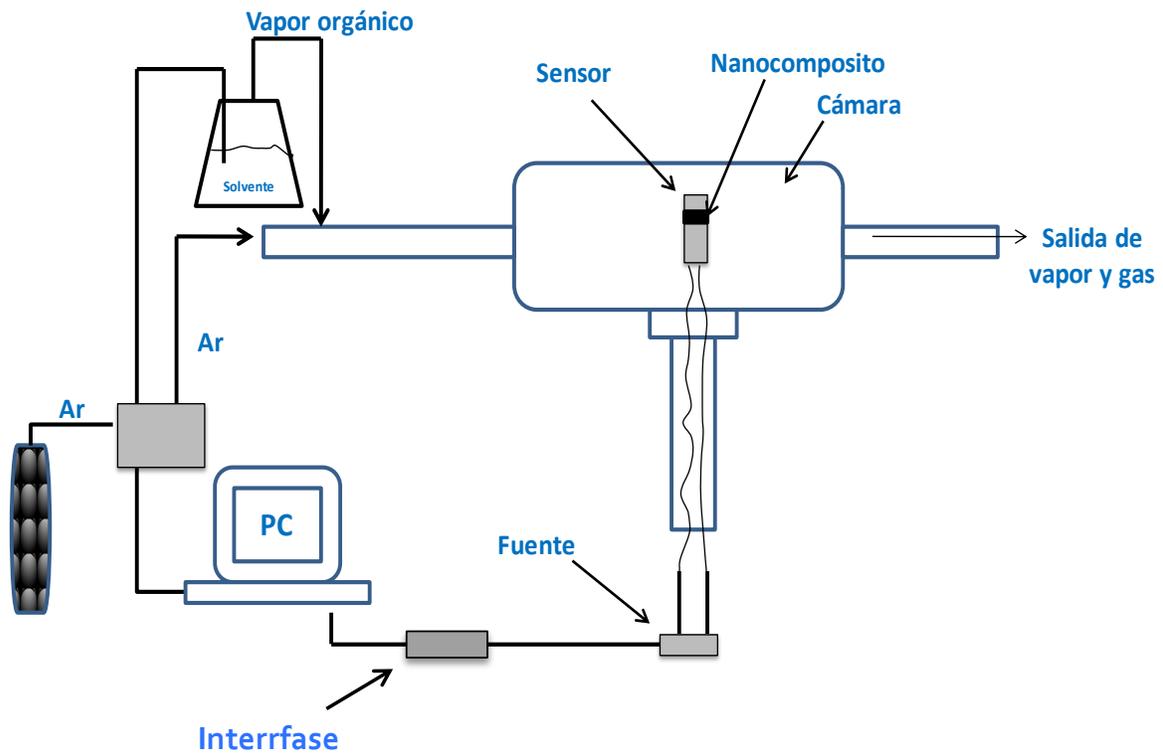


Figura D.2: Ilustración esquemática del sistema de detección de vapores orgánicos y gases. El sistema consta de cámara de vapores, interface de sistema de cómputo, controlador de flujo de gas y sensor.

APENDICE D

Artículos Publicados

Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes

Abraham G. Cano-Márquez,[†] Fernando J. Rodríguez-Macías,[†]
Jessica Campos-Delgado,[†] Claudia G. Espinosa-González,[†]
Ferdinando Tristán-López,[†] Daniel Ramírez-González,[†] David A. Cullen,[‡]
David J. Smith,[‡] Mauricio Terrones,[†] and Yadira I. Vega-Cantú^{*,†}

Advanced Materials Department and Laboratory for Nanoscience and Nanotechnology Research (LINAN), IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a, San Luis Potosí, SLP, 78216, México, and Department of Physics and School of Materials, Arizona State University, Tempe, Arizona, 85287-1704

Received November 25, 2008; Revised Manuscript Received February 16, 2009

ABSTRACT

We found that multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) can be opened longitudinally by intercalation of lithium and ammonia followed by exfoliation. Intercalation of open-ended tubes and exfoliation with acid treatment and abrupt heating provided the best results. The resulting material consists of: (i) multilayered flat graphitic structures (nanoribbons), (ii) partially open MWNTs, and (iii) graphene flakes. We called the completely unwrapped nanotubes ex-MWNTs, and their large number of edge atoms makes them attractive for many applications.

Carbon nanotubes are usually described as rolled graphene sheets; however, the generation of graphene by unrolling carbon nanotubes has yet to be explored in detail. In this Letter we report an efficient method in which open-ended multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) are intercalated with ionic Li in liquid NH₃ thus unfolding concentric tubules into exfoliated graphitic ribbons and stacked sheets (ex-MWNTs). These unwrapped tubes exhibit a large number of exposed edges that could be functionalized and are susceptible of further chemical modification, thus making this material attractive for different applications. Ex-MWNTs could also be easily functionalized and dispersed, using methods developed for carbon nanotubes (CNTs),¹⁻³ facilitating potential applications.

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) dispersed in liquid NH₃ with Li form “nanotube salts”,⁴ in which SWNTs absorb electrons released by Li, and then react with alkyl or aryl halides.⁵ This Birch reduction method has also been applied to functionalize MWNTs⁶ and as

an approach for in situ polymerization reactions to produce SWNT composites.⁷

While using the nanotube salts method to produce MWNT composites by in situ polymerization of aniline, acrylates, and other monomers, we found by transmission electron microscopy (TEM; Figure 1) several damaged nanotubes and some appearing partially unwrapped and exfoliated. We considered that this effect was a consequence of Li intercalation between the concentric graphene cylinders followed by exfoliation (unwrapping) of the MWNTs. This exfoliation would have taken place when the material was treated with a 10% (v/v) HCl solution, used to remove residual Li in the final step of the nanotube salts method described above. These initial results motivated us to study this phenomenon in more detail, as described below.

Intercalation of alkali metals and other chemical species in graphite has been known since the 19th century.⁸ The reaction of MWNTs with Li at high pressures and temperatures has been reported to produce Li₂C intercalation compounds, or lithium carbide, depending on conditions.⁹ Electrochemical intercalation of Li in MWNT has been reported to be reversible, causing little damage to the nanotubes.¹⁰ Other studies have found that, for MWNT produced by chemical vapor deposition (CVD) of acety-

* Corresponding author: e-mail, yivega@ipicyt.edu.mx; fax, (+) 52 444 834-2010; telephone, (+) 52 444 834-2000 ext 7236.

[†] Advanced Materials Department and Laboratory for Nanoscience and Nanotechnology Research (LINAN), IPICYT.

[‡] Department of Physics and School of Materials, Arizona State University.