

# TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: JOSÉ LUIS CASTILLO CRUZ FIRMA



TITULO: Síntesis y Caracterización de Compuestos de Espuma de Poliuretano y Nanofibras de Carbono.

ASESORES: Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández FIRMA



Dr. Ronald Ziolo

FIRMA



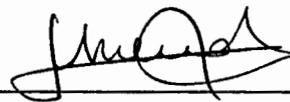
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 20 de agosto de 2010



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell  
Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN  
QUÍMICA APLICADA**

**TESIS**

**Síntesis y Caracterización de Compuestos de  
Espumas de Poliuretano y Nanofibras de Carbono**

**Presentada por**

**José Luis Castillo Cruz**

**Para obtener el grado de**

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

**Asesores:**

**Dr. Ronald F. Ziolo**

**Dr. Oliverio R. Fernández.**



**25 AGO 2010**

**RECIBIDO**

**Saltillo, Coah.**

**Agosto, 2010.**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Síntesis y Caracterización de Compuestos de Espuma de  
Poliuretano y Nanofibras de Carbono**

***Presentada por:***

**JOSÉ LUIS CASTILLO CRUZ**

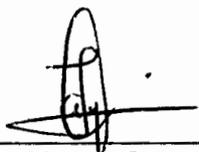
***Para obtener el grado de:***

**MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

***Asesorado por:***

**Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández  
Dr. Ronal Ziolo**

**SINODALES**



**Dr. Luis Alfonso García Cerda**  
**Presidente**



**Dr. Darío Bueno Baques**  
**Secretario**



**Dra. Rebeca Betancourt Galindo**  
**Vocal**

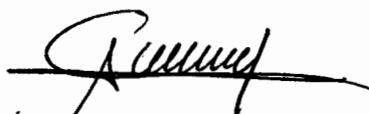
**Saltillo, Coahuila**

**Agosto, 2010**

## **DECLARACIÓN**

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 20 de agosto de 2010



JOSÉ LUIS CASTILLO CRUZ

Nombre y Firma

## **Dedicatoria.**

*A mis padres...*

... a quienes les debo lo que soy, y que siempre me han motivado a seguir adelante, me han apoyado en cada momento importante de mi vida y me han reconfortado en los momentos más difíciles.

*A mi hermana...*

... quien me alentó para dar un paso más en mi vida profesional y que con su ayuda y consejos he superado muchos obstáculos.

*A mi mamá Licha, a mi tía Oliva y a mi tía Marga...*

... quienes han sido parte fundamental de mi vida.

*A mi abuelo Valentín (q. e. p. d.)...*

... quien me enseñó el respeto y la honestidad como preceptos de vida.

## **Agradecimientos.**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el otorgamiento de la beca 239119 para la realización de la tesis de maestría.

Al CIQA, a mis asesores y a mis sinodales.

A la Dra. Rebeca Betancourt por su colaboración en el enriquecimiento de este documento.

Un agradecimiento especial a la Dra. Alma Cámara Hinojosa, quien me asesoró en el “arte” de las espumas de poliuretano y los materiales compuestos, esta tesis no hubiera sido posible sin su orientación.

Al M. C. Ernesto Hernández Hernández por la orientación en la técnica de la modificación superficial por plasma, así como por los consejos y el enriquecimiento bibliográfico para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Víctor J. Cruz Delgado y a la M. C. Ma. Elena Esparza Juárez por su ayuda en la interpretación de resultados y los conocimientos compartidos sobre las nanoestructuras de carbono.

A la Dra. Raquel Ledezma R., a la M. C. Layza Arizmendi G., a la M. C. Mónica A. Ceniceros R. y a la L. C. Q. Bertha A. Puente U. por su colaboración y consejos en el trabajo de laboratorio durante el desarrollo de esta tesis.

Al Ing. Gilberto Hurtado López por todo el apoyo brindado en la caracterización electromagnética durante este trabajo.

A la M. C. Nayeli Chavero Juárez y al I. Q. Dan N. Zaragoza Díaz por su amistad y el apoyo moral ante las ilusiones y desilusiones durante el desarrollo de nuestras tesis.

A todos mis compañeros de generación, que con el tiempo se convirtieron en amigos, y que me honraron al permitirme ser parte de su vida.

Un agradecimiento muy especial para mis amigos Gustavo, Enrique, Andrés y Roberto con quienes tuve la oportunidad de compartir no sólo casa, también momentos de alegría y tristeza, y de quienes me llevo un grato recuerdo y muchas enseñanzas de vida.

Y a todos aquellos amigos que me han escuchado, aconsejado, motivado y “aterrizado” en algún momento de mi vida, y con los que he tenido la fortuna de seguir contando a través de los años y las vivencias (en especial a los miembros del Cubículo, a todos mis amigos de la ESQIE, y por supuesto, a mis amigos de Oaxaca).

## ÍNDICE GENERAL.

<b>RESUMEN.</b> .....	1
<b>1. INTRODUCCIÓN.</b> .....	3
<b>2. ANTECEDENTES.</b> .....	5
<b>2.1. Polímeros.</b> .....	5
2.1.1. <i>Poliuretano.</i> .....	6
2.1.1.1. <i>Elaboración de Espumas de Poliuretano.</i> .....	7
2.1.1.2. <i>Propiedades y Usos de las Espumas de Poliuretano.</i> .....	10
<b>2.2. Nanofibras de Carbono.</b> .....	12
2.2.1. <i>Obtención de Nanofibras y Nanotubos de Carbono.</i> .....	13
2.2.2. <i>Aplicaciones de Nanofibras y Nanotubos de Carbono en Materiales Compuestos</i> ...	14
2.2.3. <i>Dispersión y Adhesión Interfacial en Materiales Compuestos</i> .....	15
2.2.4. <i>Tecnología del Plasma.</i> .....	16
2.2.5. <i>Polimerización por Plasma.</i> .....	18
<b>2.3. Técnicas de Caracterización.</b> .....	19
2.3.1. <i>Espectroscopia de infrarrojo.</i> .....	19
2.3.2. <i>Análisis Dinámico-Mecánico.</i> .....	21
2.3.3. <i>Análisis Termo-Gravimétrico.</i> .....	23
2.3.4. <i>Microscopia Electrónica de Barrido.</i> .....	23
2.3.5. <i>Dispersión de Luz Dinámica.</i> .....	24
<b>2.4. Trabajos de investigación enfocados al estudio de materiales compuestos de PU y NFC/NTC.</b> .....	24
<b>3. HIPOTESIS.</b> .....	28
<b>4. OBJETIVOS.</b> .....	29
<b>4.1. Objetivo General.</b> .....	29
<b>4.2. Objetivos Específicos.</b> .....	29
<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b> .....	30
<b>5.1. Reactivos.</b> .....	30
<b>5.2. Metodología.</b> .....	30

5.2.1. <i>Modificación Superficial de Nanofibras de Carbono.</i> .....	30
5.2.2. <i>Dispersión de Nanofibras de Carbono en Solventes Polares.</i> .....	31
5.2.3. <i>Espumas de Poliuretano.</i> .....	32
<b>5.3. Caracterización.</b> .....	33
5.3.1. <i>Espectroscopia de Infrarrojo.</i> .....	33
5.3.2. <i>Dispersión de luz dinámica.</i> .....	34
5.3.3. <i>Microscopía Electrónica de Barrido.</i> .....	34
5.3.4. <i>Análisis Dinámico-Mecánico.</i> .....	34
5.3.5. <i>Análisis Termo-Gravimétrico.</i> .....	35
5.3.6. <i>Espectroscopia de Impedancias.</i> .....	35
5.3.7. <i>Propiedades Magnéticas.</i> .....	37
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b> .....	38
<b>6.1. Modificación Superficial.</b> .....	38
6.1.1. <i>Dispersión de Nanofibras de Carbono en Medios Polares.</i> .....	38
6.1.2. <i>Dispersión de Luz Dinámica.</i> .....	44
6.1.3. <i>Espectroscopia de Infrarrojo.</i> .....	48
<b>6.2. Compuestos de Espumas de Poliuretano con Nanofibras de Carbono.</b> .....	52
6.2.1. <i>Espectroscopia de Infrarrojo.</i> .....	52
6.2.2. <i>Microscopía Electrónica de Barrido.</i> .....	55
6.2.2.1. <i>Distribución de tamaños de poro.</i> .....	57
6.2.2.2. <i>Interacción PU–NFC.</i> .....	60
6.2.3. <i>Análisis Dinámico-Mecánico.</i> .....	62
6.2.4. <i>Análisis Termo-Gravimétrico.</i> .....	69
6.2.5. <i>Espectroscopia de Impedancias y Propiedades Magnéticas.</i> .....	73
<b>7. CONCLUSIONES.</b> .....	79
<b>8. REFERENCIAS.</b> .....	81
<b>NOMENCLATURA.</b> .....	85

## ÍNDICE DE FIGURAS.

2.1	Clasificación general de los polímeros.....	5
2.2	Reacción global para la obtención de PU.....	7
2.3	Reacciones involucradas en la etapa de espumado en la síntesis de PU.....	8
2.4	Reacción de gelado o polimerización en la síntesis de PU.....	9
2.5	Usos del PU de acuerdo a su densidad y rigidez.....	11
2.6	Esquemas y dimensiones de diferentes estructuras fibrilares de carbono.....	13
2.7	Obtención de NFC y NTC mediante la deposición química de vapor (DQV).....	14
2.8	Interacciones entre las especies generadas en el estado de plasma.....	17
2.9	Tipos de vibración presentes para un grupo linear en un análisis por infrarrojo.....	20
2.10	Mecanismo de la interacción del rayo incidente y la muestra en el accesorio de RTA.....	21
2.11	Representación gráfica del esfuerzo aplicado y la deformación medida en un ADM.....	22
2.12	Comportamiento típico del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) determinado por ADM para un material polimérico.....	23
5.1	Esquema del sistema de plasma utilizado en la modificación de las Nanofibras de Carbono.....	30
5.2	Diseño de Experimentos.....	32
5.3	Esquema y dimensiones de las muestras utilizadas en la caracterización eléctrica.....	35
5.4	Embobinado del núcleo toroidal de espuma de PU.....	36

<b>6.1</b>	Dispersión en agua de NFC con diferentes tratamientos después de dos horas de concluida la agitación.....	39
<b>6.2</b>	Dispersión en agua de NFC con diferentes tratamientos después de transcurridas dos semanas.....	39
<b>6.3</b>	Dispersión en etanol de NFC con diferentes tratamientos 15 minutos después de la sonificación.....	40
<b>6.4</b>	Dispersión en etanol de NFC con diferentes tratamientos 24 horas después.....	41
<b>6.5</b>	Dispersión en etanol de NFC tratadas con plasma de AG 30 (A) y 60 (B) después de 96 horas.....	42
<b>6.6</b>	Dispersión en poliol de NFC con diferentes tratamientos 11 meses después.....	43
<b>6.7</b>	Distribución de diámetros de partículas para dispersiones de NFC sin tratamiento en agua, evaluados a un tiempo inicial y 96 horas.....	44
<b>6.8</b>	Distribución de diámetros de partículas para dispersiones en agua de NFC tratadas con plasma de etilenglicol, evaluados a un tiempo inicial y 96 horas...	45
<b>6.9</b>	Distribución de diámetros de partículas para dispersiones en agua de NFC tratadas con plasma de agua, evaluados a un tiempo inicial y 96 horas.....	47
<b>6.10</b>	Espectros de infrarrojo de las NFC sin tratamiento y NFC tratadas con plasmas de etilenglicol .....	49
<b>6.11</b>	Espectros de infrarrojo de las NFC sin tratamiento (NFC ST) y NFC tratadas con plasmas de agua por 30 min (AG 30) y 60 min (AG 60).	51
<b>6.12</b>	Espectro de infrarrojo de la espuma de PU puro.....	53
<b>6.13</b>	Espectro de infrarrojo del nanocompuesto polimérico PU-NFC con 3% de NFC tratadas con plasma de agua por 60 min (AG 60).....	54
<b>6.14</b>	Imágenes de MEB de la espuma de PU.....	55
<b>6.15</b>	Imágenes de MEB de la espuma compuesta de PU-NFC ST al 1% en peso. La escala corresponde a 1 mm.....	56
<b>6.16</b>	Imágenes de MEB de la espuma compuesta de PU-NFC tratadas con plasma de agua al 1% en peso.....	57

6.17	Curvas de distribución de tamaños de poro para la espuma de PU y las espumas compuestas de PU–NFC sin tratamiento y tratadas con plasma de agua al 1% en peso.....	58
6.18	Imágenes de MEB de los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con NFC sin tratamiento.....	60
6.19	Imágenes de MEB de los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con NFC tratadas con plasmas de agua.....	61
6.20	Curvas de ADM de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1 y 2% en peso de NFC ST y NFC tratadas AG 30 y AG 60.....	63
6.21	Curvas de ADM de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 3% de NFC ST y NFC AG 30 y AG 60.....	64
6.22	Curvas de ADM de la espuma de PU puro y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1% de NFC sin tratamiento (NFC ST) y NFC tratadas con plasma de agua.....	66
6.23	Curvas de $\tan \delta$ de las espumas de PU y PU-NFC con 1 y 2% de NFC ST y NFC AG 30 y AG 60.....	67
6.24	Curvas de $\tan \delta$ de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 3% de NFC ST y NFC AG 30 y AG 60.....	68
6.25	Curvas de ATG de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1% de NFC ST y NFC tratadas AG 30 y AG 60.....	70
6.26	Curvas de ATG de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 3% de NFC ST y NFC tratadas AG 30 y AG 60.....	71
6.27	Curvas de ATG de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1, 2 y 3% de NFC AG 30.....	72
6.28	Curvas de la componente imaginaria de permeabilidad magnética relativa de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1% de NFC AG30 y AG60.....	74
6.29	Curvas de la componente real de permeabilidad magnética relativa normalizada de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1% de NFC AG30 y AG60.....	75

<b>6.30</b>	Curvas de magnetización CD a temperatura ambiente de NFC ST y NFC AG60.....	76
<b>6.31</b>	Curvas de magnetización CD a temperatura ambiente de los nanocompuestos PU-NFC ST y PU-NFC AG60 con 1% en peso de nanofibras.....	78

## ÍNDICE DE TABLAS.

<b>5.1</b>	Formulación de las espumas de poliuretano.....	33
<b>6.1</b>	Diámetro de poro promedio de la espuma de PU y las espumas compuestas de PU-NFC.....	59

## **RESUMEN.**

En el presente trabajo de tesis se estudia el comportamiento de las propiedades mecánicas, térmicas y electromagnéticas de materiales compuestos de espumas flexibles de poliuretano (PU) y nanofibras de carbono (NFC). El método utilizado para la elaboración de los nanocompuestos es el denominado “one shot”, elaborando en una primera etapa una mezcla de polioliol, catalizador, agua y nanofibras de carbono, y en una segunda etapa la mezcla se hace reaccionar mediante la adición de metil difenil 4,4'-diisocianato (MDI).

Con la finalidad de conseguir una mejor dispersión de las NFC en los materiales compuestos, estas fueron sometidas a tratamiento de modificación superficial usando la técnica del plasma generado por radio frecuencias, siendo expuestas a atmósferas de plasma de agua y etilenglicol por tiempos de 30 y 60 minutos con el objetivo de cambiar el carácter hidrofóbico de las NFC por un carácter hidrofílico mediante la funcionalización de la superficie de las fibras con grupos OH. El resultado de esta funcionalización fue caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo y analizado mediante pruebas de dispersión en líquidos polares como agua, etanol y polioliol, pudiéndose observar un incremento significativo en la estabilidad de las dispersiones.

Los compuestos poliméricos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo y microscopia electrónica de barrido para comprobar la obtención de materiales compuestos de PU y para observar la interacción de las NFC con la matriz polimérica, así mismo se evaluaron las características estructurales de la espuma de PU puro y las espumas compuestas. También se evaluaron las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos mediante análisis dinámico-mecánico y análisis termo-gravimétrico respectivamente, de los cuales se observó un incremento en el módulo elástico de los materiales compuestos con NFC modificadas respecto a la matriz de PU puro y una mayor velocidad de degradación de los compuestos, atribuible principalmente a la alta conductividad térmica característica de las NFC.

Por último, se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancias para evaluar el comportamiento de las propiedades electromagnéticas de los materiales, principalmente el de la permeabilidad magnética compleja, con lo que se obtiene una idea general sobre la

posible aplicación de este tipo de materiales como escudos a la interferencia electromagnética para bajas frecuencias. Y se evaluó el comportamiento magnético de las fibras y los materiales compuestos mediante pruebas de magnetización por corriente directa, con lo que se pudo observar una contribución magnética por las impurezas de Fe presentes en las NFC en el fenómeno de absorción de ondas electromagnéticas.

## 1. INTRODUCCIÓN.

Los materiales poliméricos han sido combinados con una gran diversidad de componentes inorgánicos ya sean de origen natural o sintético para modificar algunas de sus propiedades originales como las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Entre los materiales más usados en el área de los polímeros podemos destacar la importancia de los poliuretanos por su gran versatilidad, que le permite ser utilizado en forma de látex hasta materiales sólidos y espumas. Sus usos abarcan una extensa parte de las aplicaciones relacionadas con los materiales poliméricos, por lo que se han realizado importantes esfuerzos en la obtención de materiales compuestos basados en matrices de PU con el objetivo de reducir costos, modificar sus propiedades originales o desarrollar materiales con nuevas propiedades para aplicaciones específicas<sup>[1]</sup>.

Por otra parte el gran avance tecnológico que han representado en las últimas décadas las nanoestructuras de carbono, como lo son las nanofibras de carbono, ha permitido revolucionar algunos campos de la ciencia de los materiales debido a la combinación excepcional de propiedades que estas presentan. Entre las principales ventajas de su uso, se destaca que al utilizar nanoestructuras en concentraciones entre 1 y 10 % en peso, se pueden llegar a obtener propiedades mecánicas superiores a las presentadas en compuestos poliméricos preparados con materiales micrométricos con concentraciones de 30 a 50 %. Otra de las ventajas, es que debido a que presentan propiedades físicas extraordinarias como alta conductividad eléctrica y buena estabilidad térmica, estos materiales pueden ser usados en la obtención de una gran variedad de compuestos para diferentes campos de aplicación, como son la electrónica, la medicina y la biología, entre otros<sup>[2, 3]</sup>.

Un problema fundamental que ha limitado el desarrollo de los materiales nanocompuestos es la dificultad para transferir las propiedades de las NFC a la matriz, lo cual se debe entre otros factores, a que se presenta una baja adhesión interfacial, en otras palabras, una incompatibilidad que presentan ambas fases debido a sus propiedades superficiales, lo que en algunas ocasiones resulta en una disminución de propiedades de los compuestos. Por lo anterior, se han dedicado grandes esfuerzos para el desarrollo de una serie de métodos de modificación superficial, principalmente de la fase dispersa, mediante la incorporación de un agente de compatibilización. Dentro de los métodos más utilizados se pueden mencionar

la oxidación superficial mediante baños ácidos, la funcionalización superficial de partículas mediante reacciones químicas, así como la oxidación, funcionalización y formación de recubrimientos poliméricos superficiales por plasma<sup>[4, 5]</sup>. De manera complementaria se han ido desarrollando diferentes métodos relacionados con altos y bajos esfuerzos de corte con la finalidad de obtener una buena dispersión de nanopartículas en materiales poliméricos, resaltando los métodos que involucran bajos esfuerzos de corte, como el mezclado por ultrasonido, debido a que no se compromete de manera significativa la integridad estructural de las nanopartículas, conservando la mayor parte de sus propiedades originales<sup>[6]</sup>.

Con base en lo anterior, el presente trabajo se enfocó en la elaboración y caracterización de nanocompuestos de espumas flexibles de PU y NFC, utilizando como método de compatibilización la funcionalización superficial asistida por plasma de las NFC, así mismo se recurrió al mezclado por ultrasonido para optimizar la dispersión de las nanofibras en una mezcla líquida precursora en el proceso de elaboración de las espumas. Y se analizó el cambio en las propiedades mecánicas, térmicas y electromagnéticas en función del tratamiento por plasma y la concentración de NFC presentes en los nanocompuestos y se comparó con la espuma de PU puro.

## 2. ANTECEDENTES.

### 2.1. Polímeros.

Desde el principio de los tiempos el hombre ha sido dependiente de los materiales tanto animales como vegetales para suplir sus necesidades de sostenimiento, refugio, alimentación y otros requerimientos. Con este fin se utilizaron durante miles de años resinas naturales y gomas y otros materiales poliméricos naturales. Por ejemplo la cultura antigua griega utilizaba el ámbar, los romanos, la goma de mascar, y los indígenas sudamericanos utilizaron el caucho natural extraído de los árboles para diversas aplicaciones<sup>[7]</sup>.

Los polímeros son macromoléculas constituidas por un gran número de moléculas pequeñas denominadas monómeros, su naturaleza macromolecular les confiere una serie de características estructurales únicas, y a su vez se da a lugar una gran variedad de propiedades físicas de interés para un extenso número de aplicaciones. En la figura 2.1 se presenta la clasificación de los polímeros de acuerdo a su método de obtención, y algunas de sus características estructurales<sup>[8, 9]</sup>

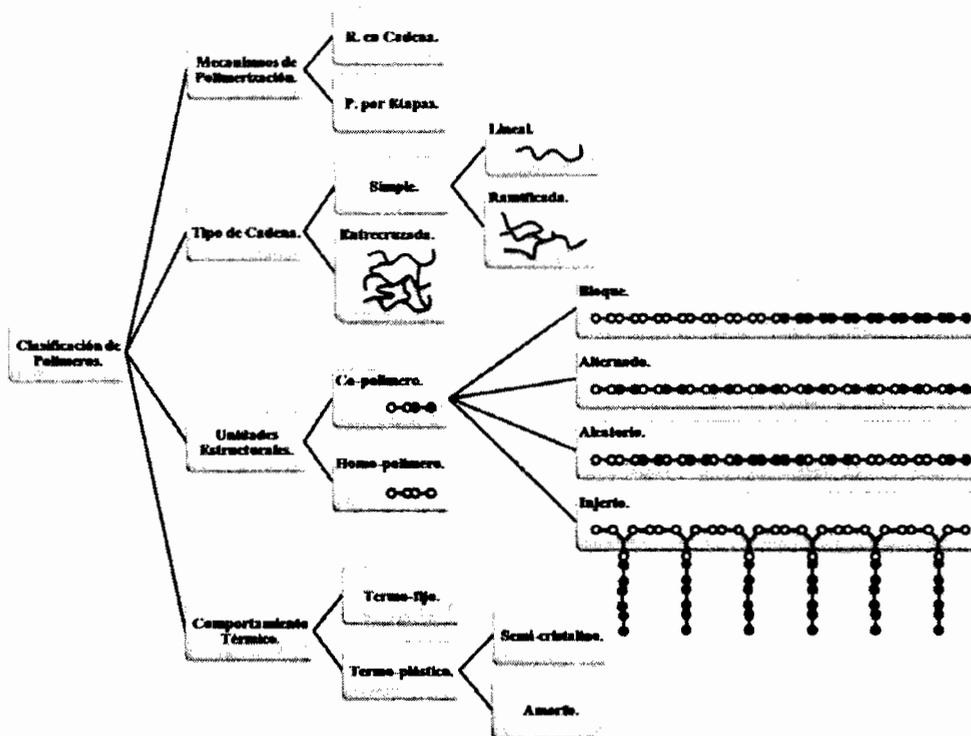


Figura 2.1. Clasificación general de los polímeros.

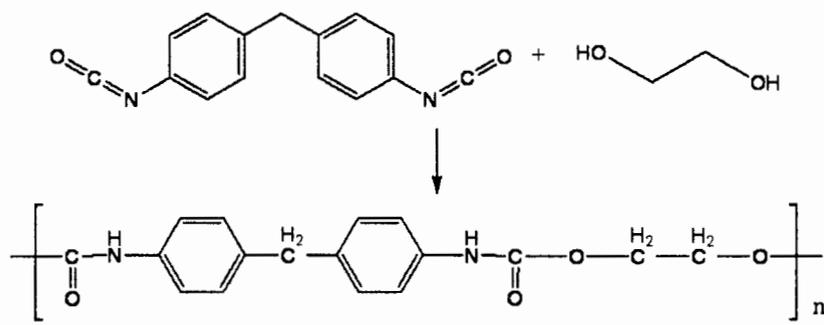
Estos materiales son utilizados en diversas áreas, desde las aplicaciones comunes como son artículos del hogar (recipientes, utensilios, electrodomésticos, ropa, televisores, etc.) pasando por usos muy particulares en la industria automotriz (pinturas, materiales resistentes al impacto, piezas de interiores, etc.) y aplicaciones más específicas en la industria militar y aeroespacial (chalecos antibalas, piezas de ingeniería, trajes espaciales, etc.)<sup>[10, 11]</sup>.

Otra forma de clasificar estos materiales es basándose en el uso y el volumen de consumo de los diferentes materiales, encontrándose dos grupos principales, los “commodities” o polímeros de alto consumo (PET, PE, PP, PU, etc.) y los polímeros de ingeniería (PC, PUT, ABS, Nylon®, etc.), los cuales se caracterizan por presentar propiedades únicas bajo condiciones extremas de temperatura (temperaturas inferiores a 0 °C y superiores a 100 °C) y también pueden presentar resistencia química y otras propiedades excepcionales. El poliuretano (PU) es un material versátil, lo que le permite ser considerado como un polímero de alto consumo (commodity) debido a sus diversas características que le permiten tener una amplia gama de aplicaciones.

#### 2.1.1. Poliuretano.

Una clase muy importantes de polímeros son los *poliuretanos*, los cuales presentan una gran variedad de morfologías y por ende diversas propiedades físicas, por lo que pueden ser utilizados en una extensa variedad de aplicaciones, entre las más importantes se encuentran las aplicaciones como recubrimientos, pinturas, adhesivos y materiales espumados<sup>[12]</sup>.

El elemento estructural característico de estos polímeros es el grupo uretano, formado en la reacción de adición (poli-condensación) entre un isocianato y un alcohol (figura 2.2). La reactividad del grupo isocianato ( $-N=C=O$ ) está determinada por el pronunciado carácter positivo del carbono en la secuencia acumulativa del doble enlace que se presenta entre el nitrógeno-carbono-oxígeno<sup>[13]</sup>.



**Figura 2.2.** Reacción global para la obtención de PU.

Dentro de los materiales espumados, donde los poliuretanos juegan un papel muy importante, se puede encontrar la clasificación general de espumas flexibles que presentan una gran diversidad de densidades. Son materiales que poseen resistencia limitada a las cargas, cuyas estructuras físicas se basan en celdas abiertas, lo cual permite el flujo de aire a través de sus poros, por lo que su deformación es reversible<sup>[14]</sup>.

#### 2.1.1.1. *Elaboración de Espumas de Poliuretano.*

La elaboración de las espumas de poliuretano es a partir de dos componentes, el componente A, generalmente se denomina así al polirol y la mezcla previa de los diferentes aditivos y cargas que se pretenden adicionar al producto final, y el denominado componente B que corresponde al di-isocianato, este último en la relación necesaria para que se lleve a cabo la reacción de policondensación entre los grupos hidroxilo (-OH) del polirol y los grupos isocianatos para la formación de los grupos uretanos (-NHCOO)<sup>[14]</sup>.

Uno de los métodos más utilizados para la elaboración de las espumas de poliuretano es el denominado “one-shot”, el cual corresponde al mezclado directo de los reactivos y demás componentes de la formulación, incluyendo catalizadores, estabilizadores, agentes de espumado y diversos aditivos. Las cantidades de cada componente dependen de una relación estequiométrica, en la que se calculan los equivalentes químicos necesarios para que la reacción de condensación se lleve a cabo con una eficiencia del 100%, y también se debe considerar la cantidad de agua que se añadirá para promover la formación de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el cual se aprovecha como agente espumante<sup>[15]</sup>.

Para obtener las cantidades relacionadas estequiometricamente se parte de las fórmulas 2.1 y 2.2, con lo que se determina la cantidad de equivalentes de di-isocianato necesaria para la elaboración de espumas de poliuretano en función de los equivalentes de poliol y agua utilizados en la formulación.

$$pp\ NCO = \left( I \times \frac{PE_{Di-i}}{100} \right) \times \left( \frac{P_{Pol}}{PE_{Pol}} + \frac{P_{Agua}}{PE_{Agua}} \right) \dots\dots\dots (2.1)$$

$$PE_{Pol} = \frac{56100}{\#OH} \dots\dots\dots (2.2)$$

Donde:

pp NCO: Partes en peso de di-isocianato.

PE<sub>Di-i</sub>: Peso equivalente del di-isocianato.

P<sub>Pol</sub>: Peso del poliol.

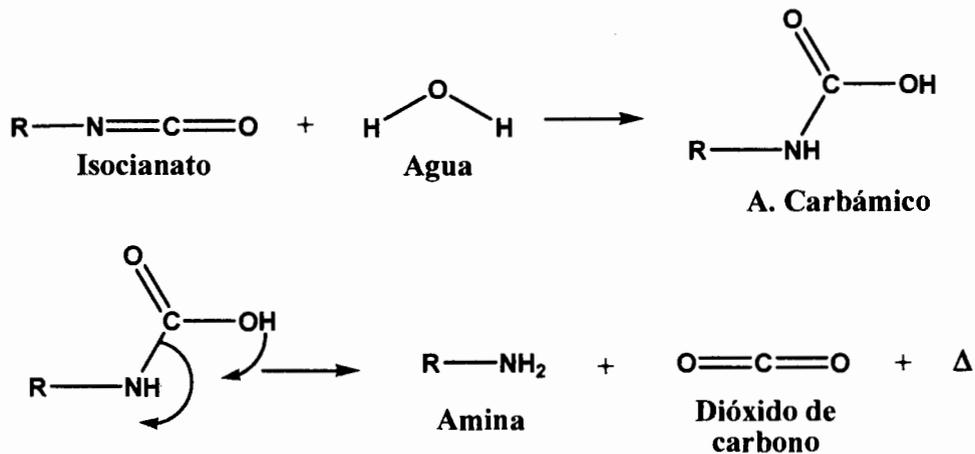
PE<sub>Pol</sub>: Peso equivalente del poliol.

P<sub>Agua</sub>: Peso del agua.

PE<sub>Agua</sub>: Peso equivalente del agua.

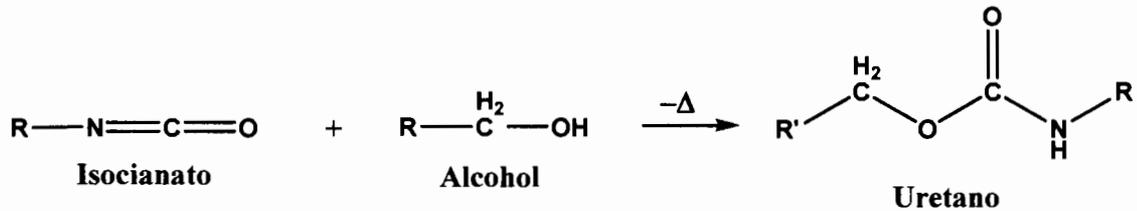
# OH: Número de grupos OH del poliol.

Las dos reacciones principales en las que se basa la síntesis de las espumas de poliuretano son la reacción de espumado y la reacción de gelado. En la primera (figura 2.3), el agua y el isocianato se mezclan químicamente y como resultado se obtiene el CO<sub>2</sub> necesario para promover el crecimiento de la espuma (agente espumante).



**Figura 2.3.** Reacciones involucradas en la etapa de espumado en la síntesis de PU.

En la reacción de gelado se lleva a cabo la polimerización de los reactivos mediante la creación de los grupos uretanos por la combinación de las moléculas de poliol y el isocianato (figura 2.4)<sup>[16]</sup>. Esta serie de reacciones ocurren de manera simultánea por lo que es necesaria la adición de catalizadores que regulen las velocidades de cada reacción para obtener buenas propiedades estructurales en la espuma resultante<sup>[17]</sup>.



**Figura 2.4.** Reacción de gelado o polimerización en la síntesis de PU.

Debido a que la química del PU es muy compleja, principalmente por la alta reactividad de los grupos isocianato, existen reacciones secundarias que se pueden presentar de manera simultánea a las reacciones de espumado y de gelado. Entre muchas otras, algunas de las reacciones que más pueden presentarse son: la formación de segmentos lineales rígidos a lo largo de la cadena polimérica mediante la obtención de enlaces urea por la reacción de una amina y un grupo isocianato, también se pueden presentar algunas reacciones de entrecruzamiento, entre los que se encuentran la formación de grupos biuret y olefanato, los cuales son resultado de la reacción de un grupo isocianato y los grupos urea y uretano respectivamente.

Esta serie de reacciones pueden llevar a cabo en intervalos de tiempo relativamente rápidos, se han reportado tiempos de reacción entre los 2 y 30 minutos, sin embargo, se necesita un tiempo de entre 24 a 48 horas para alcanzar las propiedades finales. Aunque el tiempo de la reacción para la obtención de espumas de PU puede considerarse rápido, lo importante es considerar las velocidades relativas entre las dos reacciones principales descritas anteriormente, ya que si existiera una diferencia significativa entre dichas velocidades, esto representaría un problema en la obtención de buenas propiedades. Si la velocidad de reacción de gelado fuera mayor que la velocidad de espumado, las ventanas de los poros no llegarían a abrirse, comprometiendo la flexibilidad de la espuma. De otro modo, para

velocidades de reacción de espumado mayores que la velocidad de reacción de gelado, la espuma se colapsaría.

Como se ha comentado anteriormente, la familia de los PU pueden ser elaborados con una gran variedad de propiedades y en diferentes morfologías, y parte de esa versatilidad se debe principalmente a la complejidad química que se presenta en los diferentes procesos de obtención, con lo que se pueden obtener materiales sólidos, elastómeros, espumas, y con variedad en sus propiedades, desde flexibles hasta rígidos<sup>[15]</sup>.

#### 2.1.1.2. *Propiedades y Usos de las Espumas de Poliuretano.*

El desarrollo comercial de los poliuretanos tiene sus primeros reportes en los años 30's en Alemania, donde Bayer implementó importantes programas de investigación que llevaron a la producción de espumas rígidas, adhesivos y recubrimientos. Posteriormente se desarrolló la tecnología de las espumas flexibles, lo que permitió la manufactura de una amplia gama de espumas, elastómeros, recubrimientos, adhesivos y resinas<sup>[18]</sup>. En la actualidad este material es el sexto más consumido mundialmente ocupando aproximadamente el 5% del mercado de los plásticos, en México para el 2007 se contaba con una capacidad instalada para producir 243,257 toneladas de PU, y se estaban produciendo un total de 120,393 toneladas, encontrándose sus principales usos en la producción de adhesivos, pinturas y espumas<sup>[19]</sup>.

Debido a la gran versatilidad que presenta esta familia de polímeros se puede dar una clasificación de sus aplicaciones de la siguiente manera:

- *Espumas flexibles:* Colchones y muebles, así como asientos en la industria automotriz.
- *Espumas semirrígidas:* Paneles, defensas, piezas interiores en la industria automotriz. Industria del calzado.
- *Espumas rígidas:* Aislamiento térmico en refrigeradores y congeladores y en la industria de la construcción como material aislante (temperatura, sonido, etc.) y en la construcción de paneles divisorios.
- Elastómeros, tintas, revestimientos, pinturas, adhesivos, etc.

En la figura 2.5 se muestran algunas de las aplicaciones de los poliuretanos de acuerdo con su densidad y rigidez. Estos materiales pueden ser fabricados con una gran variedad de densidades (desde 6 hasta los 1200 Kg/m<sup>3</sup>) y desde formas flexibles hasta materiales rígidos. Las propiedades de las espumas de PU están relacionadas a ciertas características estructurales (morfología, densidad, porosidad, etc.) y a las propiedades de los materiales utilizados para la fabricación de éstas.

Las propiedades físicas con mayor importancia en este tipo de materiales son las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y acústicas. Las más importantes de las propiedades, en lo que a materiales poliméricos se refiere, son las propiedades mecánicas, en el caso de las espumas de PU, éstas dependen directamente de la densidad, el tipo de estructuras de las celdas y el proceso de fabricación<sup>[20]</sup>.

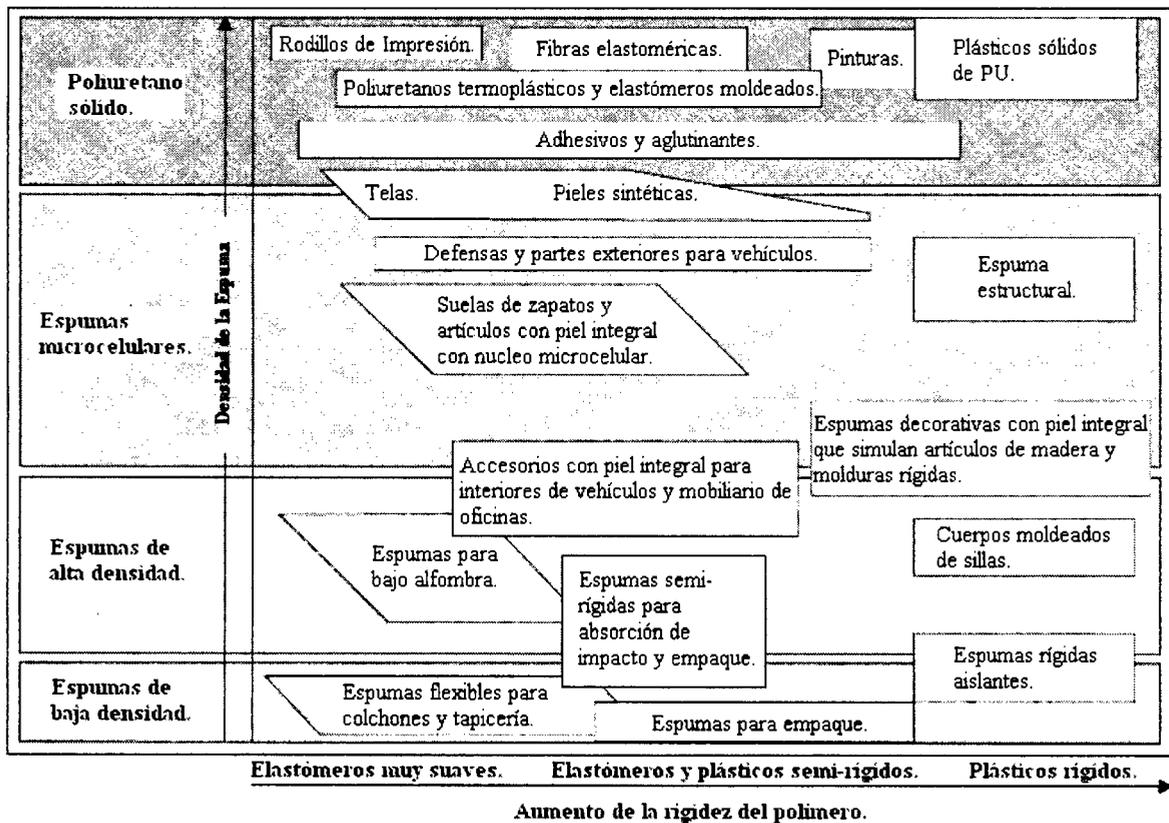


Figura 2.5. Usos del PU de acuerdo a su densidad y rigidez.

## 2.2. Nanofibras de Carbono.

En la actualidad los esfuerzos de la investigación científica referida a los materiales se han enfocado en estructuras de dimensiones nanométricas, entre los más importantes se pueden mencionar las nanoarcillas y nanotubos de diversos metales y materiales complejos (órgano-metálicos) que han permitido la evolución a nuevos materiales compuestos con mejores propiedades. Las estructuras más importantes en esta área son las conformadas por estructuras de carbono, como lo son las nanofibras, los nanotubos, y el grafeno, entre otros más.

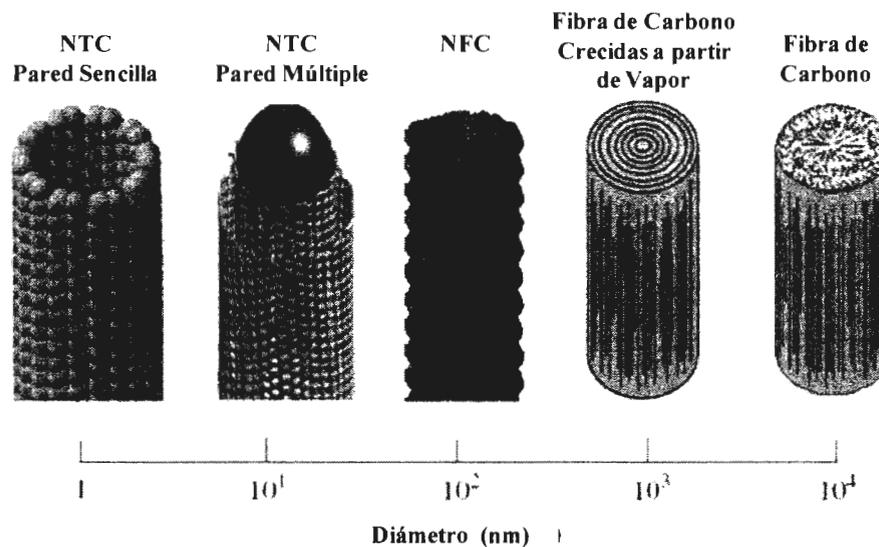
Existe un cambio muy notorio entre las propiedades de materiales a escala micrométrica con respecto a los materiales a escala nanométrica, y se debe a que estos últimos tienen una mayor relación de área por unidad de volumen, y es esta relación superficial en combinación con algunas propiedades superficiales la responsable de dicho cambio en propiedades tanto físicas y químicas<sup>[21]</sup>. Así mismo es posible obtener propiedades similares de los compuestos con concentraciones más bajas de materiales nanométricos (1 a 5 % en peso) que con materiales micrométricos (hasta 40–50 % en peso).

Con base en las dimensiones de estos materiales se ha definido el concepto de “relación de forma”, que está definido como la relación existente entre la longitud y el diámetro de la partícula ( $l/d$ ), siendo este factor de 1 para las nanopartículas esféricas y para las partículas fibrosas se tienen valores desde 10 hasta 1000, para el caso de los nanotubos y las nanofibras<sup>[22]</sup>.

Las propiedades de estos materiales son muy superiores a la mayoría de los materiales conocidos, por ejemplo, se ha reportado que el módulo de tensión de nanotubos y nanofibras de carbono oscila entre 600 GPa y 1 TPa<sup>[23]</sup>, por lo que han sido utilizados para reforzar otro tipo de materiales que presentan pobres propiedades para alguna aplicación específica, principalmente para incrementar las propiedades mecánicas de estos materiales, pero también se pueden modificar las propiedades eléctricas y térmicas entre otras, que permiten incrementar la versatilidad de un material que antes no tenía alguna de estas propiedades<sup>[24, 25, 26]</sup>.

A manera de comparación, las propiedades de los nanotubos de carbono (NTC), superan por mucho las propiedades de materiales considerados los mejores en sus respectivas áreas de aplicación, por ejemplo, igualan la rigidez del diamante, tienen un módulo de Young superior en 50% comparado con la fibra de carbono, presentan una conductividad térmica 50 veces mayor a la plata y una conductividad eléctrica con 6 órdenes de magnitud mayor que el cobre. La relación que existe entre el desempeño y el peso de este tipo de estructuras se puede simplificar en la comparación de éstos con el acero inoxidable, siendo 100 veces más resistentes que el acero y presentando solo una sexta parte de su peso, sin contar las altas conductividades térmicas y eléctricas, que le permiten la transmisión de señales electrónicas<sup>[27, 28]</sup>.

Las nanofibras de carbono (NFC) pueden ser consideradas como nanotubos de paredes múltiples, pues la principal diferencia entre ellos es la dimensión del diámetro, mientras que las propiedades estructurales son similares (figura 2.6)<sup>[29]</sup>.



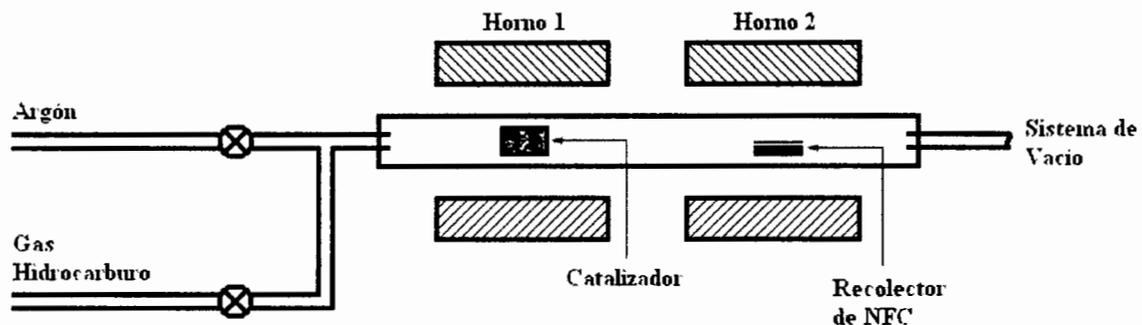
**Figura 2.6.** Esquemas y dimensiones de diferentes estructuras fibrilares de carbono.

### 2.2.1. Obtención de Nanofibras y Nanotubos de Carbono.

Actualmente las NFC y los NTC son sintetizados principalmente por descarga de arco eléctrico, deposición química de vapor o por ablación laser, siendo la técnica más utilizada la deposición química de vapor<sup>[30, 31]</sup>. La deposición química de vapor (DQV) sobresale de las otras técnicas debido a su bajo costo con relación a los componentes utilizados,

permitiendo una mayor accesibilidad económica y por tanto una mejor comercialización a precios relativamente bajos<sup>[32]</sup>.

En la figura 2.7 se esquematiza el proceso de DQV, donde un gas hidrocarburo es transportado a través de un catalizador metálico que es calentado alrededor de 1000 °C. Una vez calentado el catalizador, éste forma nanopartículas metálicas que reaccionan con el hidrocarburo, obteniéndose así las partículas de carbono en forma tubular o fibrosa, las cuales son transportadas a una cámara donde finalmente se recolectarán<sup>[33]</sup>. Los catalizadores más utilizados en este proceso son el hierro, níquel y cobalto, y los hidrocarburos son el gas de acetileno y etileno generalmente<sup>[32]</sup>.



**Figura 2.7.** Obtención de NFC y NTC mediante la deposición química de vapor (DQV).

### 2.2.2. Aplicaciones de Nanofibras y Nanotubos de Carbono en Materiales Compuestos

Las aplicaciones de las NFC y los NTC pueden ser muy variadas debido a las propiedades físicas extraordinarias que presentan. Dentro de las más sobresalientes podemos encontrar excelentes propiedades mecánicas (módulos de tensión altos), así como buenas propiedades eléctricas (alta conductividad), térmicamente, las fibras son buenas conductoras de calor, y presentan una alta estabilidad, pues su degradación se presenta arriba de los 600 °C.

Debido a las propiedades mencionadas anteriormente y a la elevada relación desempeño/peso, estas estructuras y sus aplicaciones en materiales compuestos, particularmente en compuestos con materiales poliméricos, prometen el desarrollo de materiales novedosos para aplicaciones especializadas en industrias como la automotriz, aeroespacial, militar y electrónica. Estas propiedades también pueden ser provechosas en aplicaciones biológicas, y médicas<sup>[34, 35]</sup>.

Cabe mencionar que el interés reciente que se ha tenido en el estudio de materiales poliméricos compuestos está enfocado en la elaboración de materiales eléctricamente conductivos y que presenten las ventajas de los polímeros, como bajo peso, fácil procesabilidad, etc. Todo esto con la posibilidad de desarrollar productos de alto desempeño y con buena relación costo/beneficio con respecto a los materiales originales. Dentro de estos productos podemos mencionar recubrimientos anti-estática, escudos electromagnéticos, entre otros<sup>[36, 37, 38]</sup>.

### 2.2.3. *Dispersión y Adhesión Interfacial en Materiales Compuestos*

Sin embargo, existen dificultades para transferir las propiedades de las nanofibras de carbono a las diferentes matrices poliméricas, la principal dificultad radica en la incompatibilidad que se presenta entre ambas fases por efecto de sus propiedades superficiales (baja adhesión interfacial) con lo que muchas veces se ven disminuidas las propiedades del material, ya que esta baja adhesión interfacial también ayuda a promover la formación de aglomerados de las partículas dispersas<sup>[39, 40, 41]</sup>. Dentro de las soluciones que se tienen para mejorar la dispersión de las nanoestructuras en una matriz de polímero encontramos métodos de mezclado con altos esfuerzos de corte, mezclado mediante técnicas de bajo esfuerzo de corte y la compatibilización química de alguna de las fases<sup>[42, 43, 44]</sup>.

La principal desventaja de los métodos con altos esfuerzos de corte (mezclado por extrusión, mezcladores Banbury y Brabender) y también de algunos con bajos esfuerzos de corte (mezclado por ultrasonido, agitación veloz, mezclado manual) es la posibilidad de rompimiento de las nanopartículas, en el primer caso, los altos esfuerzos pueden ser suficientes para fracturar las NFC y provocar con ello la disminución significativa de sus propiedades físicas, en el caso de los métodos de bajos esfuerzos de corte pero con altas energías involucradas, como el mezclado por ultrasonido, las burbujas generadas pueden colisionar y dañar a las NFC o NTC<sup>[45, 46]</sup>.

Uno de los métodos más aplicados en la actualidad para promover las interacciones entre una matriz polimérica y sus cargas es el de funcionalizar alguna de estas dos fases, entre las técnicas más utilizadas se encuentran la modificación química de la superficie de las

partículas o el recubrimiento de las partículas sin la presencia de enlaces covalentes entre el recubrimiento y la superficie de éstas<sup>[47]</sup>. Lo anterior se realiza con el objetivo de aproximar las energías superficiales de ambas fases, para promover la adhesión interfacial y, de esta manera, obtener una buena dispersión y una mayor estabilidad<sup>[48]</sup>.

Entre las técnicas de modificación superficial podemos encontrar las llamadas modificaciones en medio húmedo, las cuales involucran reacciones químicas de oxidación por ácidos, principalmente mezclas de ácidos nítrico y sulfúrico, y posteriormente es posible diseñar un conjunto de reacciones consecutivas a partir de los grupos funcionales obtenidos en la oxidación. La principal desventaja de este método es la degradación estructural que se puede generar en las partículas, con lo que las propiedades finales se ven disminuidas en vez de obtener mejoras significativas<sup>[49, 50]</sup>. Otro de los métodos que se aplican en la actualidad para la compatibilización de mezclas polímero-partículas, es la modificación superficial de las partículas por plasma, el cual tiene como principal ventaja, ser un método seco, amigable con el medio ambiente y que no es necesario implementar reacciones subsecuentes dependiendo de los productos deseados, ya que es posible obtener el plasma de casi cualquier sustancia líquida o gaseosa, y con éste, modificar superficialmente las partículas deseadas<sup>[51, 52]</sup>.

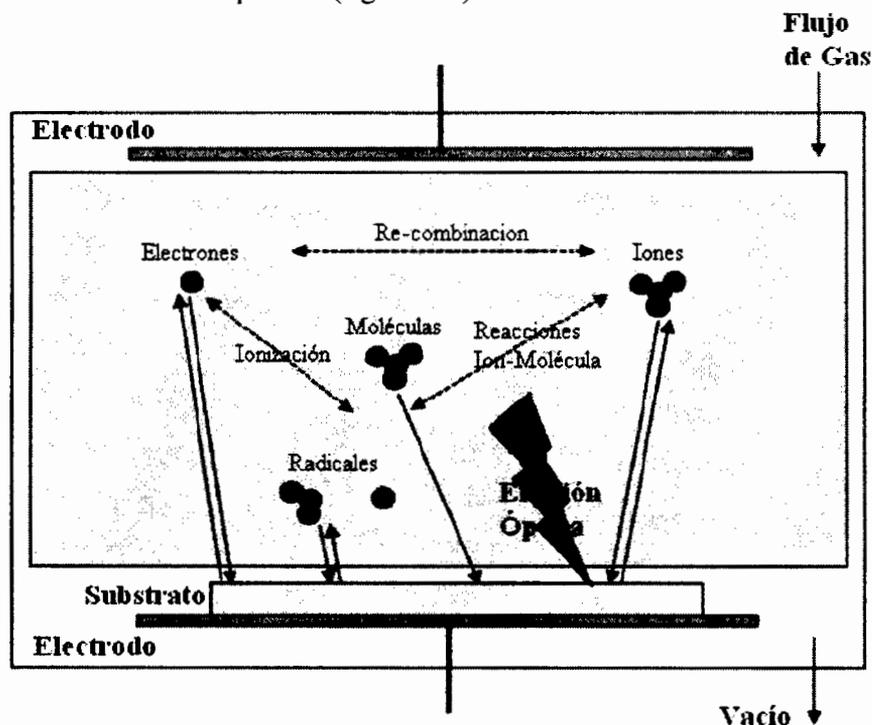
#### *2.2.4. Tecnología del Plasma.*

El plasma, considerado como uno de los estados de la materia, puede ser definido como una mezcla gaseosa de diferentes tipos de especies químicas ionizadas, las cuales se generan al presentarse un incremento en los niveles de energía de las partículas, por lo que existe en el momento una liberación de electrones. Este proceso puede presentarse cuando un gas es sometido a radiaciones de alta energía como campos eléctricos o energías caloríficas elevadas, un ejemplo de esta última es la corona de plasma que rodea al Sol<sup>[53]</sup>.

Arriba de los 10,000 °K y a presión atmosférica, se puede tener la materia en estado de plasma, algunos fenómenos naturales que ejemplifican la presencia del plasma en condiciones atmosféricas son los relámpagos, luces fluorescentes, las flamas y las auroras boreales.

Una clasificación general de los tipos de plasma es en base a su temperatura, los plasmas fríos y los plasmas calientes, los primeros se caracterizan por poseer una combinación de especies químicas cargadas eléctricamente, moléculas neutras y especies atómicas, en un sistema con temperaturas relativamente bajas y con bajos grados de ionización, del orden de  $10^{-4}$  a 10%, y estos se pueden encontrar en corrientes directas de baja presión, descargas de radiofrecuencias, descargas de fluorescencia y otros, que son también considerados plasmas “fuera del equilibrio”. Los plasmas calientes, considerados como plasmas cercanos al equilibrio, que incluyen arcos eléctricos, motores de reacción para naves espaciales, plasma presente en reactores termonucleares y otros, tienen temperaturas elevadas, se presentan electrones y partículas más pesadas y se pueden considerar con una ionización total.

Los tratamientos con plasma permiten la conversión de un amplio margen de materiales y compuestos orgánicos en fragmentos moleculares y especies atómicas, los cuales pueden promover reacciones para la funcionalización superficial o pueden generar capas delgadas de macromoléculas resultantes de la combinación de las especies nacientes en la superficie y las especies contenidas en el plasma (figura 2.8)<sup>[53]</sup>.



**Figura 2.8.** Interacciones entre las especies generadas en el estado de plasma.

Para el interés de este trabajo se utilizó la tecnología del plasma frío por descargas de radiofrecuencias, estas descargas son iniciadas y sostenidas a través de la colisión de electrones bajo la acción de un campo electromagnético, los electrones acelerados inducen la ionización, fragmentación y excitación dando como resultado una mezcla compleja de especies activas que con la aceleración de las partículas pueden chocar y combinarse de nuevo.

Las descargas de radiofrecuencia emplean intervalos de frecuencia entre 1 KHz y 1 GHz. Sin embargo, los equipos de radiofrecuencia se han estandarizado para operar a una frecuencia de 13.56 MHz con la finalidad de evitar interferencia con las redes de comunicación. Las descargas de radiofrecuencia presentan ciertas ventajas respecto a las de corriente directa debido a que su mecanismo de ionización es más eficiente y generan plasmas más uniformes espacialmente, por lo tanto más homogeneidad en la modificación.

Estos tratamientos por plasma tienen una gran versatilidad, ya que se puede generar el plasma de cualquier gas, incluyendo gases nobles que promoverían el proceso de “pulverización o erosión” (sputtering) con lo que se puede generar un entrecruzamiento superficial del sustrato, y en caso de utilizar gases de sustancias capaces de polimerizar es posible depositar capas ultra-finas de polímero en la superficie de las partículas, a esta técnica se lo denomina “polimerización por plasma”, y con esta misma técnica es posible “controlar” la funcionalización específica del sustrato con un grupo químico en particular<sup>[54]</sup>.

#### *2.2.5. Polimerización por Plasma.*

Esta técnica es relativamente reciente, en la década de los 60's se comenzó a investigar de manera sistemática y ha sido aplicada para recubrimientos, permeabilidad selectiva y propiedades de barrera entre otras.

Los factores más importantes que influyen en la estructura final del polímero y la capa polimérica depositada en un sustrato son el tipo y flujo de monómero utilizado, la potencia utilizada para generar el plasma, la presión del reactor y la geometría del reactor, esta última determina el tipo y la frecuencia de exposición del sustrato. La relación de parámetros más importante es la existente entre la potencia utilizada y la velocidad de flujo,

ésta se utiliza para mantener constante las propiedades físicas del polímero sintetizado, y también poder mantener el tiempo de tratamiento como un parámetro variable, y como constante la presión<sup>[55]</sup>.

Actualmente esta técnica es también utilizada para modificar diferentes partículas que funcionan como cargas minerales u orgánicas en la elaboración de materiales compuestos. Entre estas partículas se encuentran las nanoarcillas y las nanoestructuras de carbono como las NFC y los NTC, además de partículas de zinc, fierro y alúmina<sup>[56, 57]</sup>.

### **2.3. Técnicas de Caracterización.**

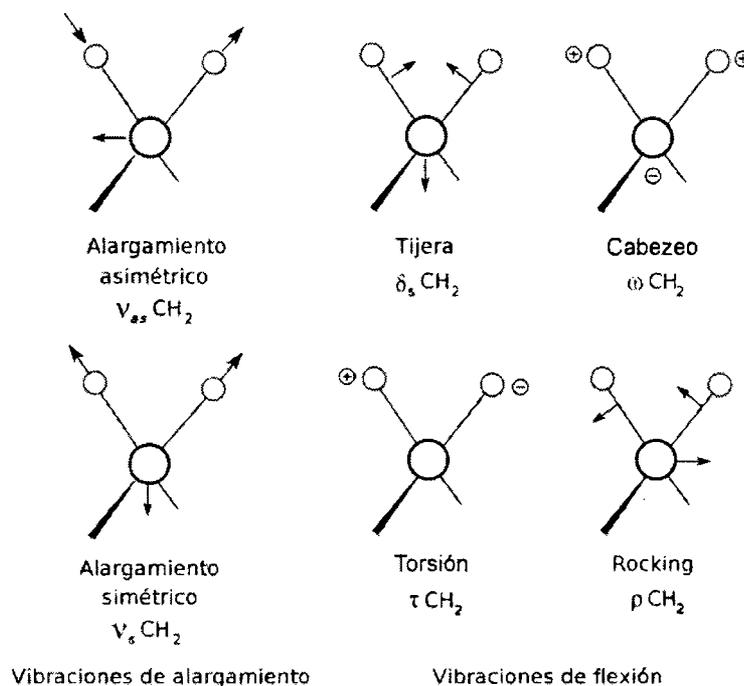
La caracterización física y química es una etapa importante en el desarrollo de nuevos materiales, por lo que el entendimiento de los conceptos básicos en los que se sustentan las diferentes técnicas es primordial para determinar la posible utilización de estas. Dentro de las técnicas de caracterización más utilizadas en el área de materiales poliméricos, incluyendo los materiales nanocompuestos, están la espectroscopia de infrarrojo, la microscopía electrónica, así como los análisis termo-mecánicos.

#### *2.3.1. Espectroscopia de infrarrojo.*

La radiación de infrarrojo (IR) se refiere a la parte del espectro electromagnético entre la región visible y la región de microondas. Esta región se divide en tres subregiones, así nombrados por su relación con el espectro visible, el IR cercano (0.8-2.5  $\mu\text{m}$ ) el cual puede excitar sobre-tonos o vibraciones armónicas, el IR medio (2.5-25  $\mu\text{m}$ ) con el que pueden estudiarse vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, y el IR lejano (25 - 400  $\mu\text{m}$ ) que se encuentra adyacente a la región de microondas y posee una baja energía pudiendo ser utilizado en espectroscopia rotacional. La unidad más usada en la espectroscopia IR no es la longitud de onda ( $\lambda$ ) sino el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Diferentes grupos funcionales absorben a frecuencias características de la radiación IR. La energía del fotón asociada con esta parte del infrarrojo (de 1 a 15 Kcal/mol) no es lo suficientemente fuerte para excitar a los electrones, pero puede inducir una excitación vibracional de los átomos y grupos unidos covalentemente<sup>[58]</sup>. La absorción involucra niveles de energía discretos y cuantificados. Pero, el movimiento vibracional individual es

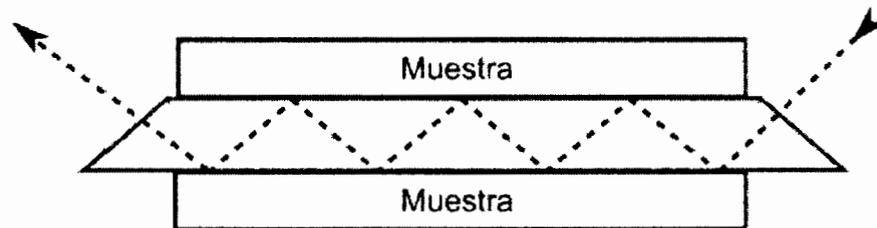
acompañado usualmente por otros movimientos rotacionales. Estas combinaciones producen bandas de absorción, no líneas discretas, observadas comúnmente en la región IR medio. La mayoría de los tipos de vibración son de alargamiento y flexión, estos se ilustran en la figura 2.9<sup>[59]</sup>.



**Figura 2.9.** Tipos de vibración presentes para un grupo lineal  $-\text{CH}_2-$  (+ indica el movimiento fuera del plano de la hoja hacia el lector, - indica el movimiento fuera del plano alejándose del lector).

Para el desarrollo de esta técnica, se cuenta con una gran variedad de accesorios y metodologías que permiten abarcar el análisis de los materiales en sus diferentes morfologías. Se utilizan principalmente técnicas basadas en medios que permiten la transmisión de un haz de luz a través de la muestra, ya sea que ésta sea una película, una solución o una pastilla compuesta de una sal inorgánica. Para muestras que no pueden ser examinadas por el método de transmisión común existen accesorios de Reflectancia Total Atenuada (RTA), que son especialmente útiles para el estudio de sólidos gruesos y materiales altamente absorbentes, ya sean líquidos, películas, recubrimientos, polvos, hilos, polímeros y muestras acuosas.

En esta técnica, la muestra es colocada en contacto cercano con un medio de mayor densidad (ver figura 2.10), generalmente un cristal de alto índice de refracción como Selenuro de Zinc (ZnSe), Yoduro de Bromo-Talio o Germanio. El rayo infrarrojo es dirigido sobre el borde biselado del cristal de RTA e internamente reflejado por el cristal con una o múltiples refracciones. La profundidad de penetración disminuye con el aumento del ángulo de incidencia.

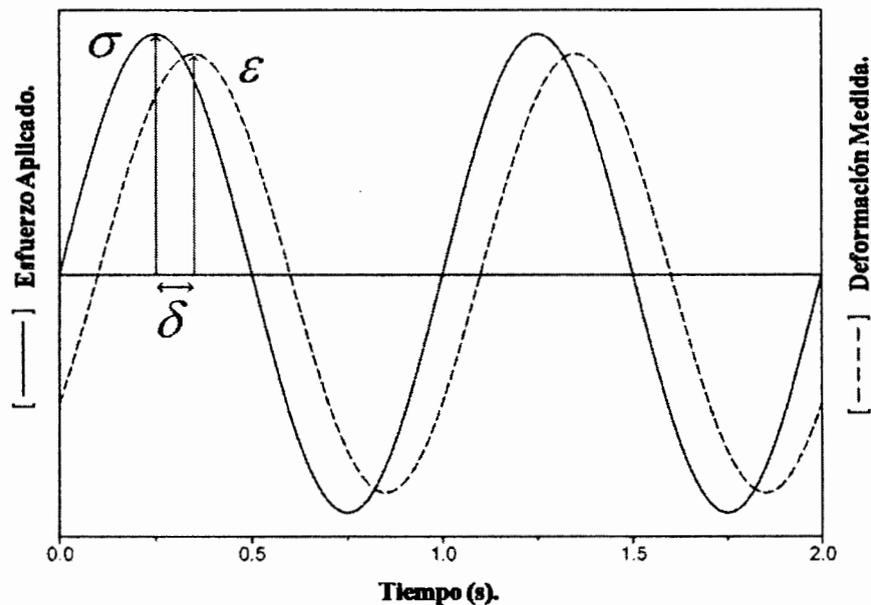


**Figura 2.10.** Mecanismo de la interacción del rayo incidente y la muestra en el accesorio de RTA.

### 2.3.2. *Análisis Dinámico-Mecánico.*

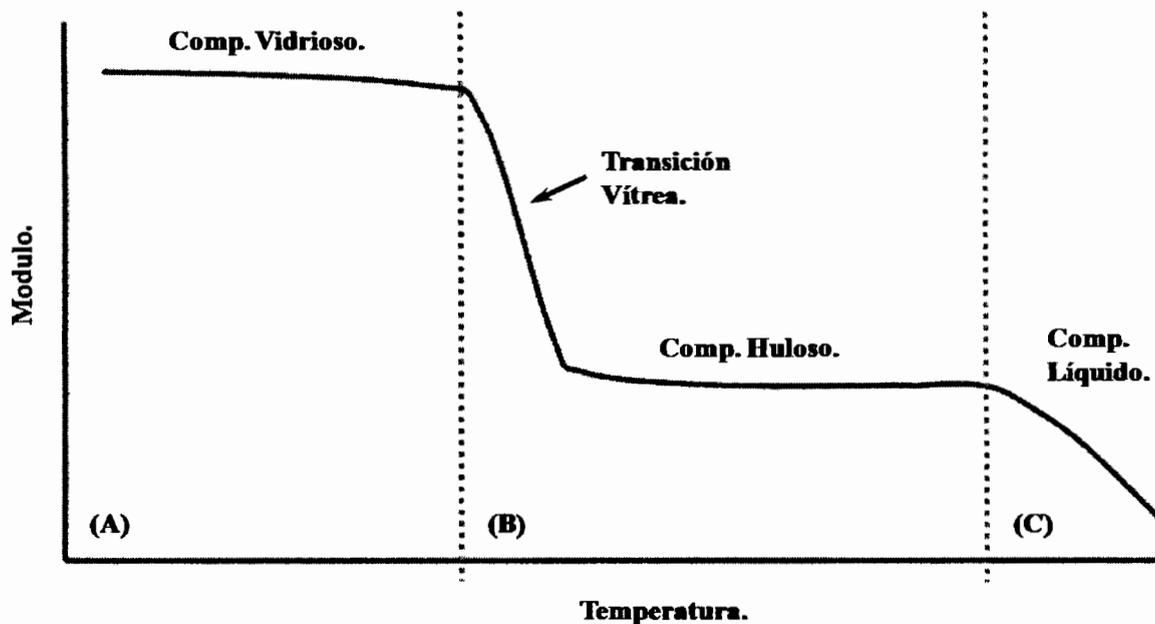
El análisis dinámico-mecánico (ADM) es una de las técnicas más importantes para la caracterización de materiales, se analizan las propiedades visco-elásticas, tales como la rigidez y la disipación de energía tanto de materiales suaves como duros, esta técnica permite correlacionar la estructura con las posibles condiciones de proceso y las propiedades finales de algún producto<sup>[60]</sup>.

En el ADM se aplica un esfuerzo en forma de variable sinusoidal y se mide una variable de deformación con el mismo comportamiento, y el parámetro a evaluar es el ángulo de desfase ( $\delta$ ) que exista entre ambas variables, como se observa en la figura 2.11<sup>[61]</sup>, es decir, si el material fuera completamente elástico, el ángulo  $\delta$  sería de  $0^\circ$ , mientras que un material completamente viscoso presentaría un desfase de  $90^\circ$ <sup>[62]</sup>.



**Figura 2.11.** Representación gráfica del esfuerzo aplicado y la deformación medida en un ADM.

En la figura 2.12 se presenta una gráfica típica para un material polimérico obtenida mediante un análisis dinámico-mecánico, en esta se pueden observar varias transiciones, partiendo de un estado sólido. Cuando el material se calienta y expande, el volumen libre de éste aumenta provocando movimientos de los enlaces moleculares (flexión y estiramiento) y movimientos de cadenas laterales, a medida que la temperatura sigue incrementándose las cadenas completas empiezan a tener espacio suficiente para moverse y se desarrolla cierta resistencia al flujo, así hasta llegar a la transición vítrea, en la cual las cadenas del polímero presentan movimientos a gran escala. Finalmente se presenta la temperatura de fusión, en la que el material presenta movimiento de las cadenas en el orden de un deslizamiento a gran escala<sup>[63]</sup>.



**Figura 2.12.** Comportamiento típico del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) determinado por ADM para un material polimérico. (A) Región Elástica, (B) Región Visco-elástica y (C) Región Viscosa.

### 2.3.3. Análisis Termo-Gravimétrico.

Dentro de los análisis térmicos que se pueden aplicar en la caracterización de diversos materiales, incluyendo los polímeros, podemos encontrar el análisis termo-gravimétrico, el cual provee información sobre la estabilidad térmica y la velocidad de descomposición de los materiales. La técnica consiste en la medición del cambio en el peso de los materiales analizados en función de la temperatura o de una velocidad de calentamiento, involucrando así el factor tiempo, con esto, es posible hacer una rápida comparación en el comportamiento térmico de los materiales<sup>[64]</sup>.

### 2.3.4. Microscopia Electrónica de Barrido.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra a analizar, y mediante un detector, se registra el resultado de la interacción entre el haz y la superficie de la muestra. Durante esta interacción existe una serie de emisiones, entre las que destacan, la reemisión de parte de la radiación incidente, emisión de luz y electrones secundarios que han sido desprendidos de la muestra y también la emisión de rayos X.

Lo anterior es detectado y analizado digitalmente para elaborar una imagen topográfica de la muestra, por tanto se hace desplazar el haz de luz incidente sobre un área específica de la muestra para así generar un barrido superficial y detectar la morfología del área estudiada<sup>[65]</sup>.

### *2.3.5. Dispersión de Luz Dinámica.*

La dispersión de luz dinámica es una técnica óptica ampliamente utilizada para la medición de diámetros medios y distribución de tamaños de partícula de tamaño sub-micrométrico. Básicamente, el instrumental empleado consiste en: una fuente de luz láser monocromática que incide sobre la una dispersión muy diluida a analizar, un fotómetro posicionado para la detección de luz dispersada al contacto del láser sobre la muestra, y un analizador digital que conjuntamente con un software específico, permiten obtener la función de correlación existente entre la cantidad de luz detectada y el tamaño de las partículas<sup>[66]</sup>.

Esta técnica es usada ampliamente en el campo de los materiales poliméricos, pues es capaz de proporcionar información sobre sistemas en solución, emulsión y en el caso de la suspensión de partículas nanométricas, lo que permite analizar el posible grado de dispersión en diferentes medios.

## **2.4. Trabajos de investigación enfocados al estudio de materiales compuestos de PU y NFC/NTC.**

Recientemente se han reportado trabajos de investigación que se han enfocado en la compatibilización de nanopartículas y matrices poliméricas, principalmente mediante la modificación superficial de las nanoestructuras, a continuación se resumen algunos de los trabajos que se han desarrollado en las áreas correspondientes a las nanofibras y nanotubos de carbono, así como áreas de modificación superficial mediante la tecnología de plasma y trabajos relacionados a la elaboración de nanocompuestos poliméricos basados en matrices de PU.

En lo que respecta a modificación superficial de las nanoestructuras de carbono, Zhao y col., lograron la inserción de grupos isocianato (-NCO) en la superficie de NTC mediante reacciones de amidación entre grupos de ácido carboxílico y grupos isocianato. Lo anterior

fue desarrollado principalmente para aumentar las posibilidades de funcionalización de los nanotubos y hacerlos más atractivos en la utilización como refuerzos en matrices poliméricas<sup>[41]</sup>.

Por otro lado, Rhodes y col. consiguieron incrementar la dispersión de NFC en solventes hidrofílicos mediante la modificación superficial de las NFC, realizaron una polimerización catiónica de glicidol a partir de grupos –OH y –COOH en la superficie de las nanofibras, con lo anterior, lograron incrementar en un 500% la concentración de grupos –OH en las NFC<sup>[29]</sup>.

Otro método de modificación superficial ampliamente utilizado es la modificación mediante la tecnología de plasma, Ramos-de Valle y col. han reportado un incremento en las dispersión de NFC en nanocompuestos con una matriz de poliestireno mediante la deposición de capas ultra-delgadas de poliestireno en la superficie de las nanofibras, de este mismo trabajo se derivaron observaciones de incrementos en la adhesión interfacial entre el polímero y las NFC, lo cual contribuyó a un incremento significativo del módulo de tensión con contenidos a partir de 1% en peso de NFC y un máximo de 5% en peso<sup>[51]</sup>. Con la misma tecnología, Ávila-Orta y col. lograron depositar capas ultra-delgadas (1-3 nm) de polietilenglicol en NTC de paredes múltiples a partir del plasma de etilenglicol, con lo que lograron incrementar la dispersión de los nanotubos en solventes como el agua, metanol y etilenglicol. Lo anterior permite considerar esta modificación como una técnica promisoría para la elaboración de materiales compuestos, principalmente con matrices poliméricas y nanotubos de carbono<sup>[52]</sup>.

En el área de materiales compuestos basados en matrices de PU, Wu y col. estudiaron el efecto de la funcionalización de NTC con ácido y anhídrido maléico en dichos compuestos, y obtuvieron incrementos del módulo de tensión a partir de contenidos de 1% en peso de nanotubos en comparación con los compuestos elaborados con NTC sin modificación. También analizaron la propiedad de escudo a la interferencia electromagnética de los nanocompuestos, y se observó la máxima absorción de microondas con un contenido de 5% en peso de carga<sup>[46]</sup>.

Ryszkowska y col. analizaron el efecto debido a la variación del tiempo de mezclado por ultrasonido de NTC en una mezcla de polietilen-adipato y acetona, como precursor para la elaboración de nanocompuestos de PU. En este estudio se pudo observar que el módulo elástico disminuía con la adición de las nanopartículas por la formación de aglomerados, las composiciones analizadas fueron de 5 y 10% en peso de nanotubos<sup>[45]</sup>.

Por otro lado, Xiong y col. estudiaron las propiedades y la microestructura de nanocompuestos de PU y NTC injertados con 4, 4'-metilen-bis-orto-cloroanilina, el cual es ampliamente usado como agente de entrecruzamiento en la elaboración de elastómeros de poliuretano. Con esta modificación, lograron obtener una dispersión "uniforme" con cargas de 2% en peso de nanotubos, mientras que al incrementar la carga a un 5% en peso se presentaban aglomerados que promovían la disminución de algunas propiedades mecánicas como la elongación a la ruptura, mientras que se incrementaron el módulo elástico y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) así como la estabilidad térmica del material<sup>[39]</sup>. Jiménez y Jana estudiaron las propiedades mecánicas y eléctricas de nanocompuestos poliméricos de PU y NFC oxidadas con aire a 500 °C, y los resultados fueron comparados con las propiedades de la matriz polimérica sin carga y con nanocompuestos con fibras sin tratamiento. Las principales conclusiones sobre este trabajo corresponden al incremento en la dispersión de las nanofibras en la matriz polimérica así como en propiedades termomecánicas, mientras que la conductividad eléctrica se veía disminuida ya sea debido al incremento en la dispersión de las NFC o por una menor conductividad intrínseca de las nanofibras por el tratamiento de oxidación<sup>[4]</sup>. En estudios similares, Xia y Song lograron dispersiones estables de NTC en poliol con la ayuda de agentes de dispersión como surfactantes. La mezcla anterior fue elaborada como un precursor para la elaboración de nanocompuestos de PU, y observaron que a medida que se añadían mayores cantidades de NTC la  $T_g$  de los compuestos poliméricos disminuía ligeramente, lo cual era principalmente atribuible al efecto de una mayor separación de fases en el PU debido a la presencia de las nanoestructuras, lo cual provocaría una disminución en la cantidad de segmentos rígidos, los cuales dificultan el movimiento de los segmentos suaves de la cadena de poliuretano y a la conductividad térmica de los NTC<sup>[67]</sup>.

Saha y col. han estudiado las propiedades de espumas rígidas de PU compuestas con NFC, y otras nanoestructuras inorgánicas como arcillas y partículas de óxido de titanio, obteniendo los mayores incrementos en las propiedades mecánicas mediante el uso de las nanofibras de carbono en cantidades correspondientes al 1% en peso del compuesto, así mismo la estabilidad térmica de estos compuestos fue superior a las presentadas por los compuestos de PU y nanoarcillas y nanopartículas de óxido de titanio<sup>[6, 25]</sup>.

### 3. HIPOTESIS.

- Es posible modificar el carácter hidrofóbico de las NFC mediante la funcionalización superficial con la tecnología de plasma generado por descargas de radiofrecuencias para obtener mayor afinidad de éstas con líquidos de carácter polar.
- Mediante el injerto de grupos  $-OH$  en la superficie de las fibras de carbono se promoverá la dispersión de éstas en polioliol, el cual es utilizado como precursor para la elaboración de espumas flexibles de PU, teniéndose así la posibilidad de elaborar nanocompuestos de PU con NFC dispersas para la modificación eventual de ciertas propiedades de la matriz de PU.
- Es posible modificar significativamente las propiedades mecánicas, térmicas y electromagnéticas de una matriz de espuma flexible de PU mediante la dispersión de NFC que han sido sometidas a tratamientos de modificación superficial.

## **4. OBJETIVOS.**

### **4.1. Objetivo General.**

Sintetizar nanocompuestos poliméricos de espumas flexibles de poliuretano y nanofibras de carbono, tratando de incrementar la dispersión de éstas mediante técnicas de modificación superficial de las partículas y el uso del mezclado por ultrasonido. Así mismo, estudiar las propiedades mecánicas, térmicas y electromagnéticas de los diferentes nanocompuestos y compararlas con las propiedades correspondientes a la espuma de poliuretano sin carga.

### **4.2. Objetivos Específicos.**

- Modificar la superficie de las nanofibras de carbono mediante la tecnología de plasma para insertar grupos  $-OH$ , y promover una mejor dispersión de dichas nanopartículas en poliol.
- Elaborar nanocompuestos de espumas flexibles de poliuretano y nanofibras de carbono mediante el método “one shot”, previa dispersión de las nanopartículas en una mezcla de poliol, agua y catalizador considerada como precursor en la síntesis de espumas de poliuretano.
- Evaluar las propiedades mecánicas, térmicas, y electromagnéticas de los nanocompuestos sintetizados y estudiar el efecto por la concentración de las nanofibras de carbono sobre dichas propiedades.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

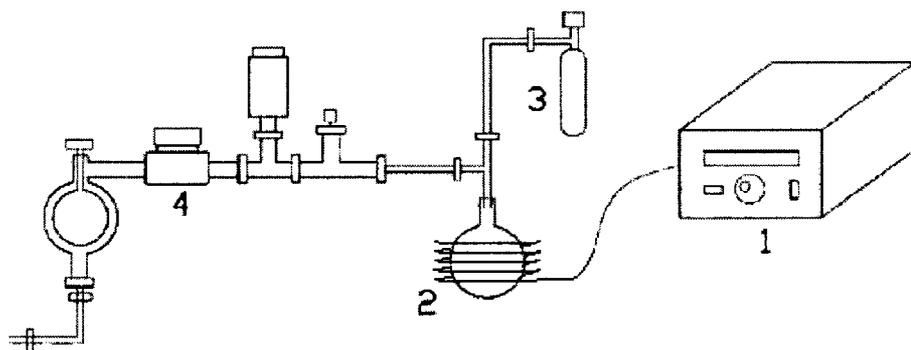
### 5.1. Reactivos.

Para la realización de esta tesis se requirieron los siguientes compuestos: Nitrógeno 99.999% de Infra S. A. de C. V., Etanol 99.86% proporcionado por Fermont, Etilenglicol 99.8% CAS 107-21-1 de Sigma-Aldrich, Poliéter poliol P-443 y Metil difenil 4,4'-diisocianato de Polioles S. A. de C. V., Dilaurato de dibutil estaño 95% CAS 77-58-7 proporcionado por Alfa Aesar, así como nanofibras de carbono de Nanostructured and Amorphous Materials Inc. con una pureza del 95%, diámetro externo de 80-200 nm, con una longitud de 0.5-20  $\mu\text{m}$ , área superficial específica de 25-35  $\text{m}^2/\text{g}$  y una densidad real de 1.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

### 5.2. Metodología.

#### 5.2.1. Modificación Superficial de Nanofibras de Carbono.

Para la modificación superficial de las nanofibras de carbono se utilizó la tecnología del plasma frío por descargas de radiofrecuencias. En la figura 5.1 se muestra el equipo de plasma utilizado para todas las modificaciones realizadas en este trabajo, cuyo diseño corresponde a de-Valle y col<sup>[51]</sup>.



**Figura 5.1.** Esquema del sistema de plasma utilizado en la modificación de las Nanofibras de Carbono. 1) Sistema de excitación eléctrica, 2) cámara de plasma, matraz de bola Pyrex de 500 ml, 3) sistema de liberación de gas de etilenglicol y agua y 4) sistema de vacío.

Para este trabajo se utilizaron dos plasmas de diferente naturaleza química, un plasma de etilenglicol, con la finalidad de proveer a las NFC un recubrimiento polimérico, el cual

permitiría una mejor dispersión en el nanocompuesto polimérico y la posibilidad de enlaces covalentes entre las nanofibras y el PU, promoviendo así una mejor transferencia de propiedades mecánicas. También se empleó un plasma de agua, el cual podría generar grupos –OH en la superficie de las nanofibras, en este caso sin la presencia de un recubrimiento polimérico, para incrementar la compatibilidad con el polioliol utilizado en la elaboración de las espumas de poliuretano, esperando que no se presentara un impacto importante en las propiedades conductivas de las nanofibras.

En esta parte se utilizó un diseño de experimentos en el cual se realizaron dos modificaciones superficiales por cada tipo de plasma, variando el tiempo de exposición de 30 y 60 minutos, y permaneciendo constante la potencia total del plasma en 100 W, se realizaron un total de 4 experimentos de modificación superficial.

Para llevar a cabo este estudio se pesaron cuatro lotes de 1.5 g de nanofibras de carbono, las cuales fueron utilizadas tal y como se adquirieron, una vez cargadas en el sistema, se procedió a modular la potencia del sistema de excitación eléctrica, consiguiendo así una potencia total transmitida de 100 W. En cada experimento se tuvo agitación constante para procurar la máxima exposición de las nanofibras a la atmósfera de plasma dentro de la cámara de plasma.

### *5.2.2. Dispersión de Nanofibras de Carbono en Solventes Polares.*

Con el objetivo de recolectar evidencia de la modificación superficial, se realizaron dispersiones de NFC con y sin modificación superficial por plasma en solventes principalmente polares, en este caso agua, etanol y polioliol P-443 que fueron monitoreadas a lo largo del desarrollo de esta tesis.

Para ello se pesaron 15 mg de NFC y se dispersaron en 15 mL de etanol, se utilizó un baño ultrasónico Ultrasonic Cleaner Cole Parmer 8892 con 100 W de potencia y una frecuencia de 42 kHz para tratar de deshacer los posibles aglomerados de nanofibras en dichas dispersiones.

En el caso de las dispersiones de nanofibras de carbono en agua, se pesaron 15 mg de nanofibras y se añadieron 15 ml de agua destilada, la agitación se realizó con ayuda de un equipo mezclador por vórtices VWR con 15° W de potencia.

Se realizaron también dispersiones en polioliol P-443 con ayuda de una sonda ultrasónica Ultrasonic Processor Cole Parmer 750 con 750 W de potencia y una frecuencia de 20 kHz, las cuales contenían 3 g de polioliol y se dispersaron 1% de NFC con y sin modificación superficial.

### 5.2.3. Espumas de Poliuretano.

Una vez modificadas las nanofibras, se elaboraron las espumas de poliuretano en tres diferentes concentraciones: 1, 2 y 3 % en peso de cada modificación superficial y lo mismo para fibras sin tratamiento, para estudiar el efecto de la concentración y el tipo de modificación de las nanofibras en las propiedades mecánicas, térmicas y electromagnéticas del nanocompuesto polimérico y se compararon con espumas de poliuretano sin carga (figura 5.2).

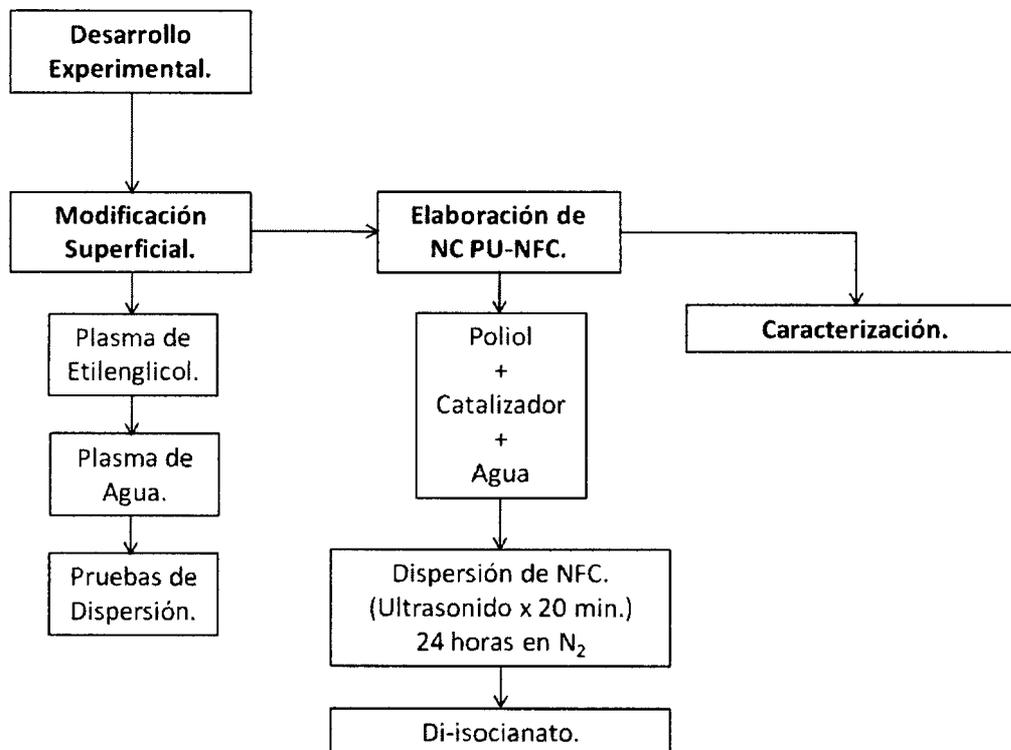


Figura 5.2. Desarrollo experimental.

El método utilizado para la elaboración de las espumas de poliuretano es el denominado “one shot”, en el que se prepara un componente “A” conformado por el polioliol, catalizador, agua y NFC. La mezcla homogenizada se hace reaccionar con la proporción adecuada de di-isocianato (componente “B”) para dar paso a la formación de los enlaces urea-uretanos y la consiguiente liberación de dióxido de carbono que funciona como agente espumante.

La dispersión de las nanofibras en una mezcla de polioliol, agua y catalizador (master batch) se efectuó mediante el uso de una sonda ultrasónica Ultrasonic Processor Cole Parmer 750 con 750 W de potencia y una frecuencia de 20 kHz por un tiempo de 20 minutos, después se dejó reposar la dispersión por 24 horas en atmósfera de nitrógeno para permitir la eliminación de aire encapsulado por el efecto de la sonificación y evitar la contaminación por agentes externos así como la absorción de humedad; posteriormente se agregó el di-isocianato mediante agitación manual para obtener las espumas de poliuretano. Para este trabajo se tomó como referencia el procedimiento seguido por Cámara-Hinojosa y en la tabla 5.1 se presentan las proporciones utilizadas de cada componente<sup>[15]</sup>.

**Tabla 5.1.** Formulación de las espumas de poliuretano.

<b>Componente</b>	<b>Cantidad (g)</b>
<b>Polioliol</b>	<b>4</b>
<b>Catalizador</b>	<b>0.08</b>
<b>Agua</b>	<b>0.04</b>
<b>MDI</b>	<b>0.91</b>
<b>NFC</b>	<b>1, 2 y 3% en peso.</b>

### **5.3. Caracterización.**

#### *5.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo.*

La caracterización química de las muestras se llevó a cabo en un espectrofotómetro FTIR Nexus 470 con el accesorio de reflectancia total atenuada (ATR-ZnSe) para la evaluación

de las espumas de poliuretano y por medio de pastillas de KBr-NFC en un espectrómetro Nicolet Magna 5500 para la caracterización de la modificación superficial.

### *5.3.2. Dispersión de luz dinámica.*

Esta técnica fue aplicada para estudiar de manera sistemática el grado de dispersión de las NFC en agua, con el fin de comparar el comportamiento de los diferentes tratamientos dados a las nanofibras.

Las muestras se prepararon dispersando 1mg de NFC en 10 mL de agua, y se dispersaron con ayuda de un ultrasonido de baño Ultrasonic Cleaner Cole Parmer 8892 con 100 W de potencia y una frecuencia de 42 kHz durante 30 minutos. Las mediciones se realizaron en un equipo Malvern Z-sizer S90 a una temperatura de 25 °C.

### *5.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido.*

El estudio morfológico se realizó mediante microscopía electrónica de barrido sobre la fractura criogénica en nitrógeno líquido de las espumas compuestas de poliuretano. El equipo utilizado es un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Jeol JSM-7401F utilizando voltajes de 1.0 kV y diferentes magnificaciones. La intención del estudio es observar la dispersión y distribución de las nanopartículas en las espumas y su interacción con la matriz polimérica, así como realizar mediciones del tamaño de poro en los diferentes compuestos. Para esto se utilizó el programa Image J usando la herramienta de medición.

### *5.3.4. Análisis Dinámico-Mecánico.*

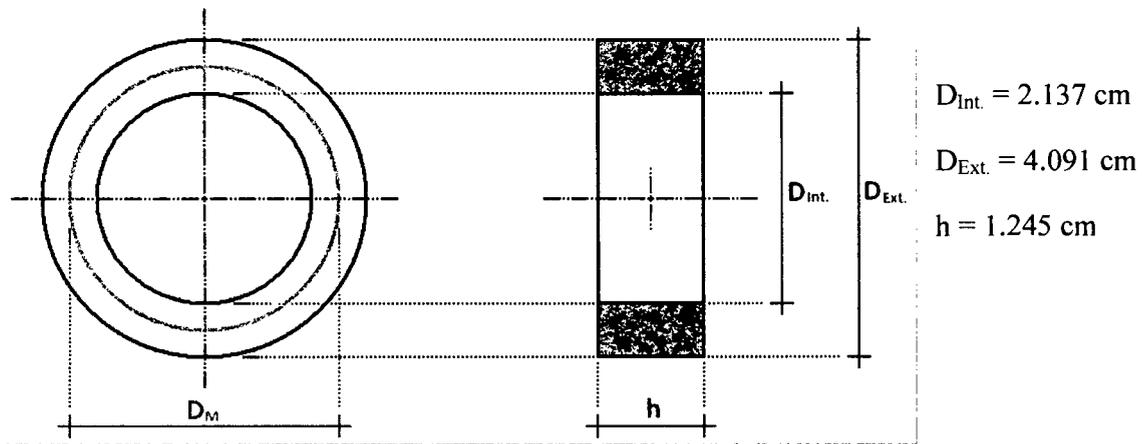
Las propiedades mecánicas se midieron en un Analizador Dinámico-Mecánico Q800 de TA Instrument desde -80 °C hasta 30 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 1 Hz y 15 µm de deformación para el estudio del comportamiento visco-elástico de la espuma de PU puro y los nanocompuestos de PU-NFC, así como el efecto de la carga en dichas propiedades.

### 5.3.5. Análisis Termo-Gravimétrico.

Un Analizador Termo-Gravimétrico Q500 de TA Instrument fue utilizado para el análisis de las muestras desde temperatura ambiente hasta 800 °C. Con esta técnica se evaluó la descomposición química de los nanocompuestos poliméricos y se cuantificó el contenido de sólidos.

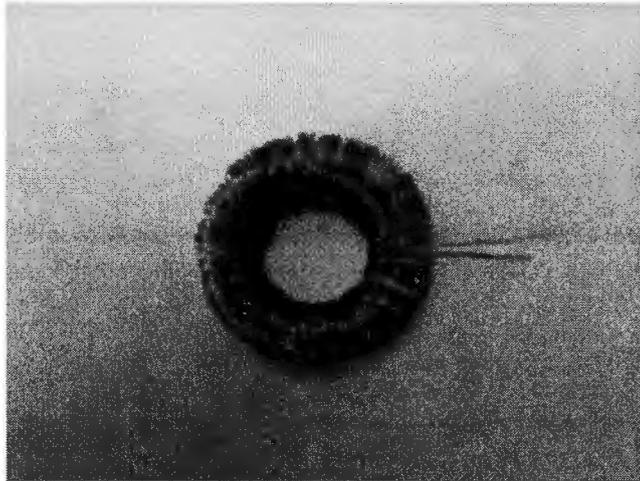
### 5.3.6. Espectroscopia de Impedancias.

Para el caso de las propiedades eléctricas, se elaboraron espumas de poliuretano con forma de toroide, en la figura 5.3 se muestra el esquema y las dimensiones de las muestras usadas en esta etapa, se utilizó la misma formulación que en el caso de las muestras para evaluación de propiedades mecánicas (tabla 5.1). Lo anterior fue para realizar la medición de permeabilidad magnética del material mediante la aplicación de corrientes sinusoidales, de acuerdo a la norma ASTM A 772/A 772 M -00.



**Figura 5.3.** Esquema y dimensiones de las muestras utilizadas en la caracterización eléctrica.

Una vez obtenidas las espumas de PU se procedió a elaborar un embobinado alrededor del toroide con 6 metros de alambre magneto para obtener una configuración de 150 vueltas. En la figura 5.4 se muestra la imagen del toroide utilizado para la evaluación de la permeabilidad magnética del la espuma de PU puro.



**Figura 5.4.** Embobinado del núcleo toroidal de espuma de PU.

Para la medición de impedancias se utilizó un medidor LCR de TE GAM modelo 3550, realizando un barrido de frecuencias desde 100 Hz hasta 1 MHz y obteniendo datos de Inductancia (L) y Resistencia asociadas ( $R_S$ ) a la bobina analizada. Con la finalidad de evitar la interferencia por ruido electromagnético en la medición, se implementó el embobinado total de las probetas toroidales.

Una vez obtenidos los datos de inductancia y resistencia, se calcularon las componentes real e imaginaria de la permeabilidad magnética del material,  $\mu'$  y  $\mu''$  respectivamente. A continuación se describen las expresiones matemáticas que se utilizaron para dicho procedimiento.

$$\mu' = \frac{\ell \times L_{eff}}{\mu_0 \times N^2 \times A} \dots\dots\dots (1)$$

$$\mu'' = \frac{\ell \times (R_{eff} \times R_w)}{\mu_0 \times N^2 \times \omega \times A} \dots\dots\dots (2)$$

$$\ell = \frac{\pi \times (D_{Ext.} - D_{Int.})}{\ln \frac{D_{Ext.}}{D_{Int.}}} \dots\dots\dots (3)$$

Donde:

$\ell$ : Longitud promedio del recorrido del flujo magnético [m].

$L_{eff}$ : Inductancia del embobinado del núcleo magnético [H].

$\mu_0$ : Permeabilidad magnética del aire, ( $4\pi \times 10^{-3}$  [H/m]).

N: Número de vueltas del embobinado.

A: Área transversal del toroide ( $m^2$ ).

$R_{eff}$ : Resistencia equivalente de las pérdidas del núcleo magnético, incluyendo la resistencia del alambre [ $\Omega$ ].

$R_w$ : Resistencia del alambre [ $\Omega$ ].

$\omega$ :  $2\pi \times f$  (frecuencia angular).

f: Frecuencia [Hz].

La componente real ( $\mu'$ ) de la permeabilidad relativa representa la energía almacenada del material una vez que se aplica un campo magnético, de acuerdo a las mediciones realizadas, nos permite observar la respuesta magnética del material a cierta frecuencia aplicada. Mientras que la componente imaginaria ( $\mu''$ ) representa el poder de disipación del material, es decir, está relacionado con la reflexión o absorción de las ondas electromagnéticas que pasas a través del material.

### 5.3.7. *Propiedades Magnéticas.*

Se realizaron mediciones de magnetización DC a temperatura ambiente de las nanofibras de carbono y los nanocompuestos magnéticos en un sistema de medición de propiedades físicas PPMS® de Quantum Design Co. Las muestras fueron sometidas a un campo máximo de 10000 Oe.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A continuación se presentan los resultados derivados de los diferentes análisis químicos y físicos realizados a las nanofibras de carbono y los nanocompuestos poliméricos. Así mismo se presentan las pruebas de dispersión y se discuten las diferencias entre los resultados generados por los diferentes tipos de modificación superficial y la influencia de éstos en las propiedades finales de las espumas de poliuretano.

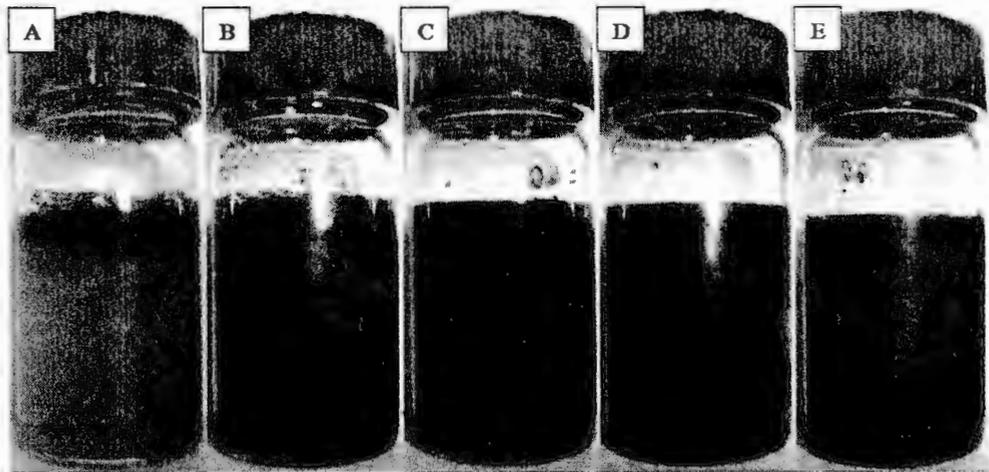
### 6.1. Modificación Superficial.

#### 6.1.1. *Dispersión de Nanofibras de Carbono en Medios Polares.*

Con el propósito de comprobar la modificación superficial de las nanofibras de carbono se realizaron estudios de dispersión en Agua, Etanol y Polirol P-443. También se pretende evaluar cualitativamente la estabilidad de las dispersiones a lo largo de un tiempo de evaluación.

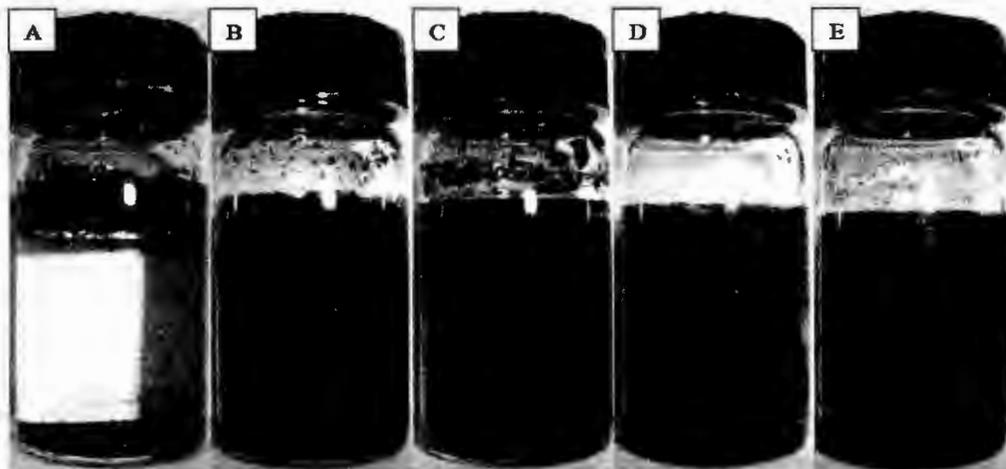
Para el caso de las dispersiones en agua se tomó un tiempo de análisis de 360 horas (2 semanas) debido a que a partir de este tiempo se presentó un cambio notorio en el comportamiento de dichas dispersiones, mientras que para el caso del etanol, el tiempo de evaluación fue de 24 horas debido a que las fibras presentaron una rápida sedimentación.

En la figura 6.1 se muestran las fotografías tomadas a las dispersiones en agua destilada de NFC sin tratar y con tratamientos de 30 y 60 minutos en plasmas de agua y etilenglicol. Las fotografías muestran el estado de las dispersiones dos horas después de terminada la agitación y en un tiempo transcurrido después de dos semanas (360 horas). En la figura 6.1 A una pequeña cantidad de las NFC sin tratamiento superficial se mantienen dispersas por un período corto de tiempo (2 horas), este fenómeno es debido a que la nanofibras presentan un carácter hidrofóbico promovido por la presencia de grupos funcionales cuya afinidad con el agua es prácticamente nula. Mientras que al transcurrir el mismo tiempo, las NFC tratadas permanecen totalmente dispersas en apariencia, como se observa en las figuras 6.1 B, C, D y E, con lo que se hace evidente que la modificación superficial de las fibras en los cuatro casos favorece la compatibilidad de las partículas con un medio polar como el agua.



**Figura 6.1.** Dispersión en agua de NFC sin tratamiento (A) y NFC tratadas con plasmas de EG 30 (B), EG 60 (C), AG 30 (D) y AG 60 (F) después de dos horas de concluida la agitación.

Al transcurso de dos semanas las NFC tratadas siguieron presentando un buen grado de dispersión en el agua, como se muestra en la figura 6.2, sin embargo, ahora se pueden distinguir tanto aglomeración de fibras en la superficie como sedimentación de las mismas, lo que puede representar una combinación de NFC con y sin tratamiento (estas últimas en la parte superior de la dispersión). La sedimentación se debe posiblemente a la diferencia de densidades que hay entre ambas fases, la densidad de las NFC ( $1.95 \text{ g/cm}^3$ ) es casi el doble que la densidad del agua, por lo que puede haber también una combinación de fibras con y sin modificación superficial pero de un tamaño tal que ceden al efecto de la gravedad sobre el efecto de la tensión superficial.

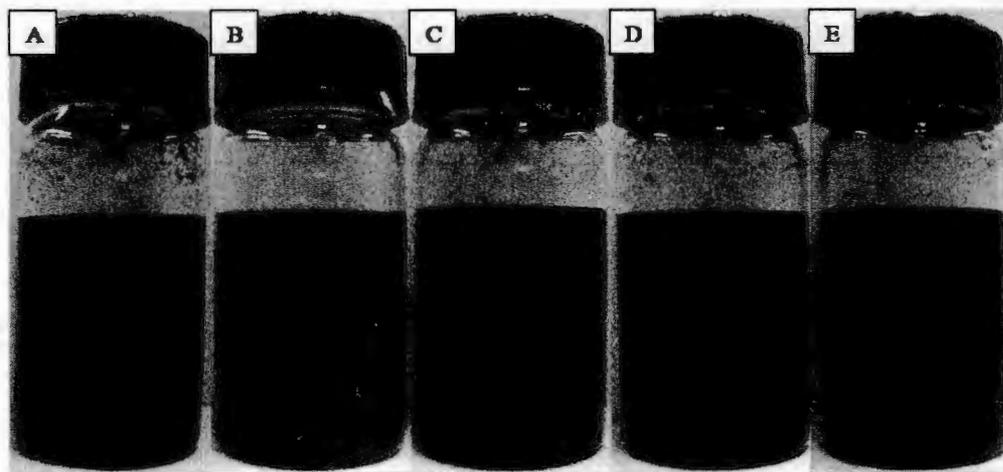


**Figura 6.2.** Dispersión en agua de NFC sin tratamiento (A) y NFC tratadas con plasmas de EG 30 (B), EG 60 (C), AG 30 (D) y AG 60 (E) después de transcurridas dos semanas.

Resultados similares han sido reportados por Wei y col., quienes oxidaron y sustituyeron el hidrógeno de los grupos correspondientes al ácido carboxílico por un ion potasio y al realizar pruebas de dispersión en agua, encontraron un incremento significativo en el tiempo en el que las NFC se mantenían dispersas<sup>[44]</sup>. Por otro lado, Jiménez y col., encontraron una mejor dispersión de nanofibras de carbono al ser oxidadas en una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, dicho incremento en la dispersión se atribuyó principalmente a una mayor relación de oxígeno con respecto al carbono en las NFC<sup>[4]</sup>.

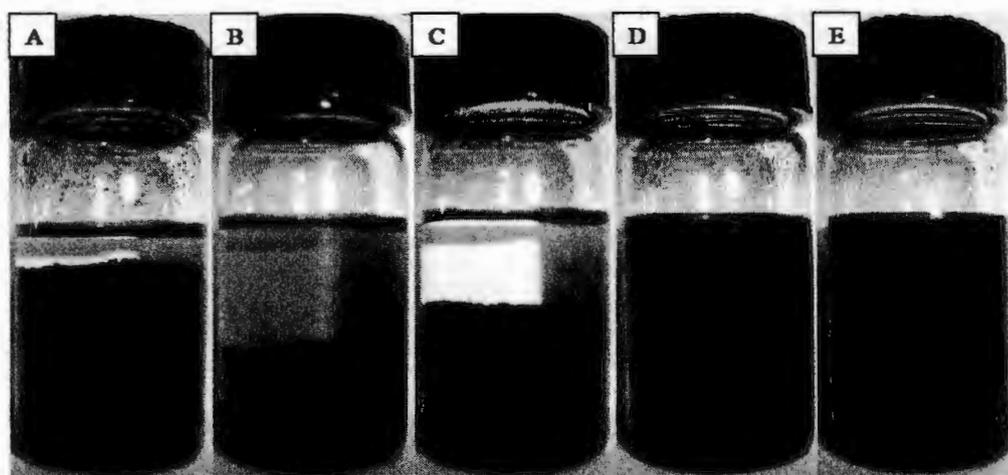
En la figura 6.3 se muestra la dispersión de NFC en etanol instantes después de haber concluida la sonicación, donde se puede apreciar que tanto las fibras sin tratar como aquellas que fueron sometidas a tratamiento superficial por plasma se dispersan homogéneamente en el medio debido a la energía transmitida en el baño de ultrasonido.

En este caso se utilizó la dispersión utilizando ultrasonido, debido a que la baja densidad y baja tensión superficial del etanol permite una mayor movilidad de las partículas, permitiendo una rápida sedimentación, por tanto la intención del uso de ultrasonido es deshacer aglomerados, los cuales son más pesados, y mejorar la dispersión.



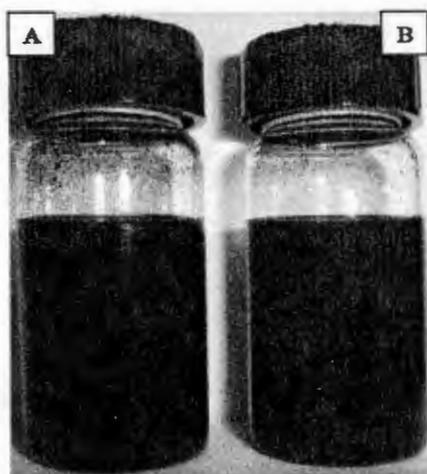
**Figura 6.3.** Dispersión en etanol de NFC sin tratamiento (A) y NFC tratadas con plasmas de EG 30 (B), EG 60 (C), AG 30 (D) y AG 60 (E) después de la sonicación por 15 minutos.

Transcurridas 24 horas de haber preparado las dispersiones se observó que las partículas tratadas con plasma de etilenglicol presentaban casi una total sedimentación, las NFC modificadas con plasma de agua continuaban presentando una buena dispersión (figura 6.4 D y E). En lo que respecta al fenómeno de las fibras modificadas con plasma de etilenglicol, éste puede corresponder al efecto de una mínima modificación superficial de las partículas, siendo la mejor modificada la correspondiente al tratamiento por 30 minutos, ya que es ésta la que presenta NFC dispersas en el medio después de transcurridas 24 horas (figura 6.4 B).



**Figura 6.4.** Dispersión en etanol de NFC sin tratamiento (A) y NFC tratadas con plasmas de EG 30 (B), EG 60 (C), AG 30 (D) y AG 60 (E) 24 horas después.

Por otro lado, las fibras tratadas con plasma de agua permanecen dispersas en el etanol por más tiempo, en la figura 6.5 se presentan las fotografías de dichas dispersiones después de 96 horas. Se puede apreciar cierta estabilidad de las NFC dispersas en el medio, pues aún no se puede distinguir un cambio con respecto a un estado inicial (figuras 6.3 D y E arriba).

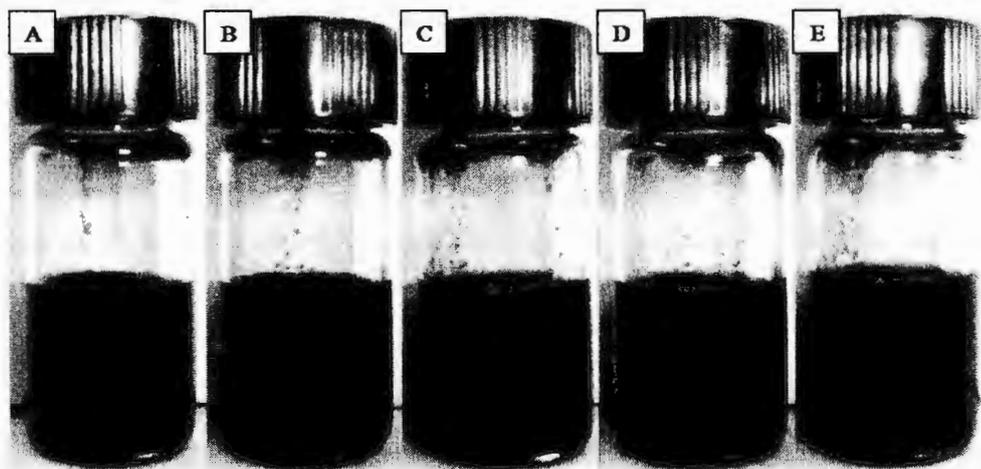


**Figura 6.5.** Dispersión en etanol de NFC tratadas con plasma de AG 30 (A) y 60 (B) después de 96 horas.

Este tipo de comportamiento ha sido reportado anteriormente por Zhang y col. quienes funcionalizaron la superficie de NTC con grupos hidroxilo a partir de un diol o un glicerol en presencia de hidróxidos metálicos, con ello mejoraron la dispersión de los nanotubos en solventes como el agua y etanol, observando tiempos de estabilidad de las dispersiones superiores a las 2 semanas<sup>[68]</sup>. Por otra parte, Tsubokawa logró promover la dispersión de NTC en solventes polares mediante la modificación superficial por injerto de polímeros con grupos polares en su estructura como el alcohol polivinílico y dendrímeros de polietilenglicol<sup>[69]</sup>. Con la utilización de plasma de agua se pueden obtener modificaciones similares a la reportada por Zhang y col., mientras que con el plasma de etilenglicol se tiene la posibilidad de obtener resultados similares a los reportados por Tsubokawa y Ávila-Orta y col., quienes lograron depositar capas ultra-delgadas de polietilenglicol en NTC de paredes múltiples a partir del plasma de etilenglicol debido a que se trata de una sustancia con capacidad de ser polimerizada, y observaron un incremento en la dispersión de los nanotubos en agua, metanol y etilenglicol<sup>[52]</sup>.

Para analizar la estabilidad de las NFC en poliol se realizaron dispersiones de estas en dicho medio, debido a que este es uno de los dos principales componentes en la preparación de las espumas de poliuretano elaboradas en este trabajo de tesis, y principalmente porque en este medio se mezclan todos los reactivos que toman parte en las diferentes reacciones involucradas y las diferentes cargas que se desean agregar al producto final. En la figura 6.6

se muestran dichas dispersiones y corresponden a un período de evaluación de 11 meses. En ellas no es posible observar una diferencia significativa entre el estado de las dispersiones correspondientes a las NFC sin tratamiento (figura 6.6 A) y las NFC tratadas (figura 6.6 B, C, D y E).



**Figura 6.6.** Dispersión en poliol de NFC sin tratamiento (A) y NFC tratadas con plasmas de EG 30 (B), EG 60 (C), AG 30 (D) y AG 60 (E) 11 meses después.

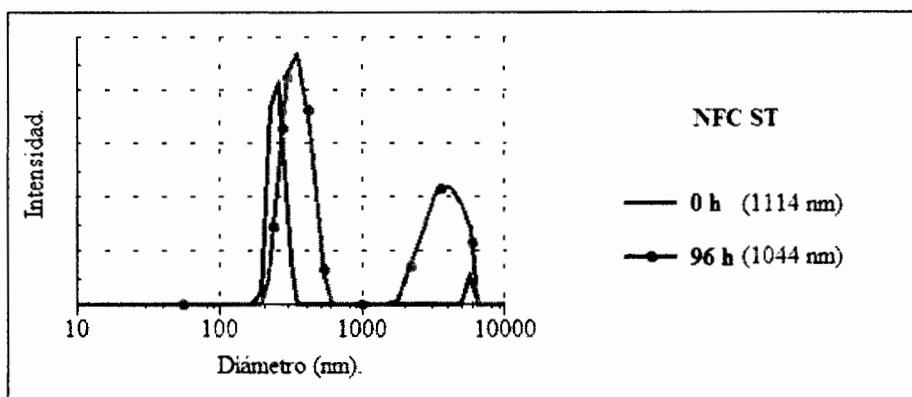
Lo anterior se puede explicar con base en que la densidad y viscosidad del poliol son mayores que las del agua y etanol, por lo que la difusión de las NFC es mucho más lenta. Debido a que la movilidad de las partículas está limitada principalmente por las propiedades físicas del medio en el cual se lleva a cabo la dispersión (densidad, viscosidad, polaridad, etc.), y debido al tiempo en el cual fueron realizadas estas pruebas, se puede decir que en este líquido las dispersiones son estables por períodos de tiempo relativamente largos, por lo que el grado de dispersión de las nanofibras quedaría limitada en función de la técnica de dispersión y la difusión de las NFC durante esta etapa, lo que es difícil de evaluar.

Con los resultados presentados en este apartado, podemos concluir que el tratamiento superficial contribuye a una mejora en la dispersión de las NFC en medios de carácter polar, principalmente aquellas modificadas con plasma de agua, lo cual se puede atribuir a mayor afinidad de las fibras con el medio debido principalmente a la formación de grupos funcionales con un alto contenido de oxígeno e hidrógeno durante el tratamiento.

### 6.1.2. Dispersión de Luz Dinámica.

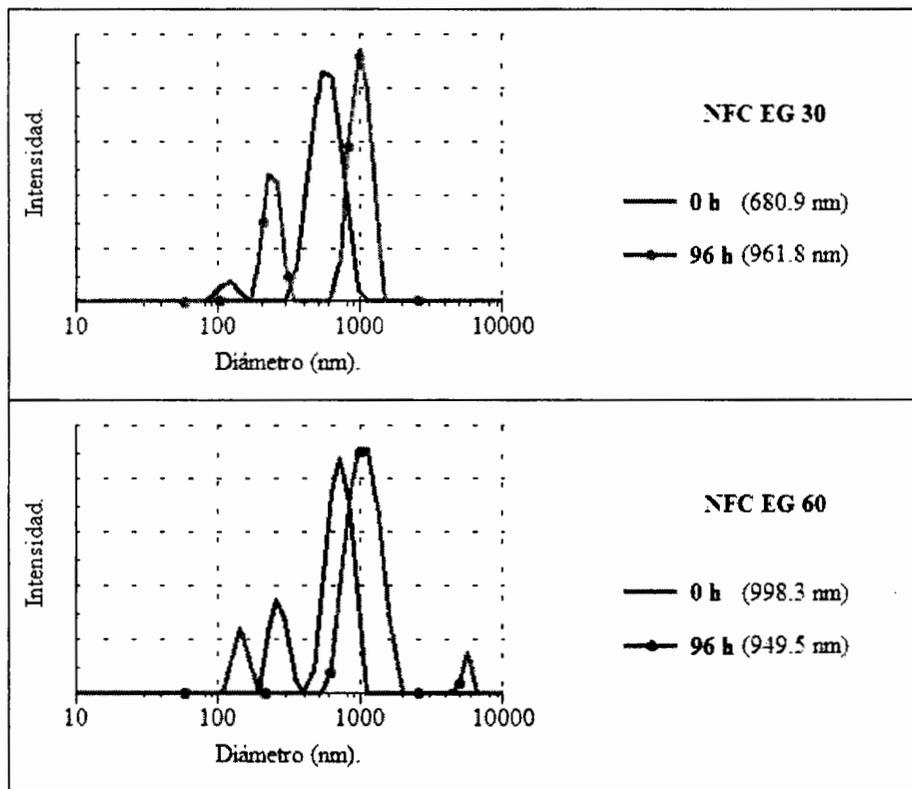
En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de la dispersión de NFC en agua mediante la técnica de dispersión de luz dinámica, analizando las muestras en un tiempo inicial y transcurridas 96 horas de comenzado el estudio. Dichos resultados se presentan como el diámetro promedio en nanómetros de las partículas dispersas (en este caso NFC o aglomerados de estas) y las curvas de distribución de tamaños identificadas por el equipo en función de la intensidad detectada de luz dispersa.

En la figura 6.7 se puede observar el comportamiento de las dispersiones de NFC sin tratamiento superficial, en donde se pueden observar en ambas curvas la presencia de dos máximos de distribución de tamaños. En el caso de la curva correspondiente al análisis inicial dichos máximos corresponden a diámetros de 245.6 nm y 5.56  $\mu\text{m}$ , y un diámetro promedio de 1.1  $\mu\text{m}$ . Después de 96 horas de realizada la primera medición, se analizó nuevamente la dispersión y se obtuvo un comportamiento similar, con una distribución de tamaños bimodal con máximos en los 344.2 nm y 3.72  $\mu\text{m}$  y un diámetro promedio de 1.04  $\mu\text{m}$ . Con lo que podemos señalar que con el transcurso del tiempo, las fibras tienden a formar aglomerados y la desaparición del máximo correspondiente a un diámetro de partículas de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  y la aparición de un máximo de un tamaño aproximado de 3  $\mu\text{m}$  puede suponer que por arriba de los 3  $\mu\text{m}$  los aglomerados precipitan o flotan en la superficie debido a su carácter hidrofóbico.



**Figura 6.7.** Distribución de diámetros de partículas para dispersiones de NFC sin tratamiento en agua, evaluados a un tiempo inicial y 96 horas.

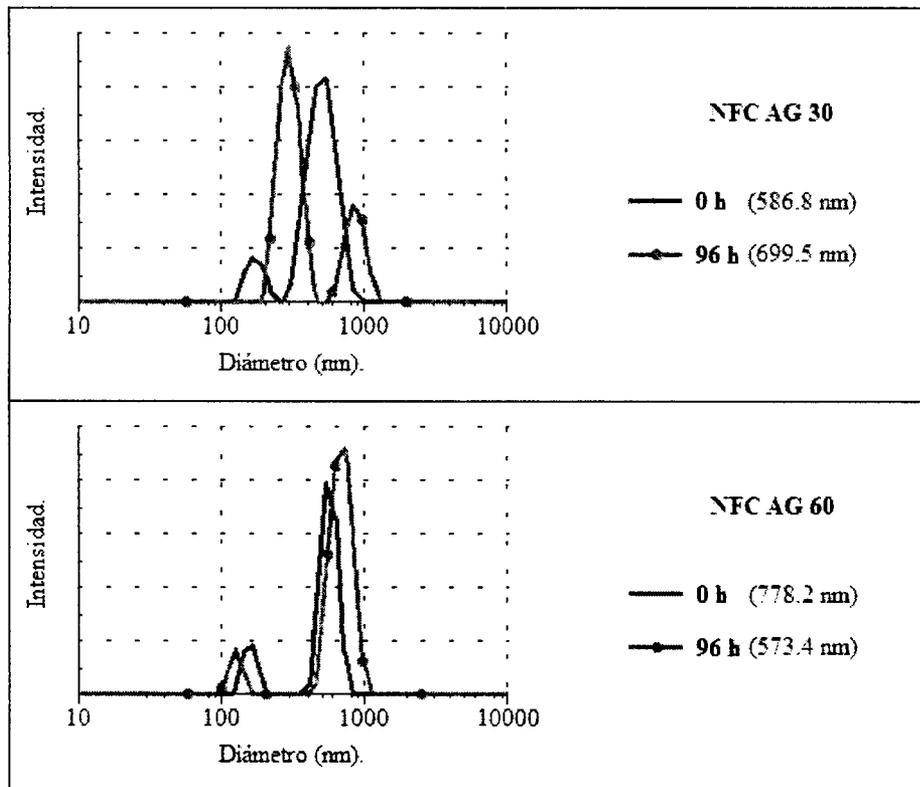
Para las dispersiones con NFC tratadas con plasmas de etilenglicol por 30 minutos (figura 6.8), se observa un comportamiento bimodal, con un diámetro promedio de 680.9 nm en el estado inicial y máximos en 576.5 y 115.6 nm. Después de 96 horas, el diámetro promedio se incrementó a 961.8 nm y los máximos se desplazaron a diámetros de partículas de 992.8 y 237.7 nm. En la figura 6.8 también se presenta el comportamiento de las dispersiones correspondientes a las NFC tratadas por 60 minutos con etilenglicol. En ella se puede observar que al transcurrir el tiempo de evaluación, la distribución cambia de un comportamiento bimodal, con un promedio de 998.3 nm y máximos en los 707.6 y 265 nm, a un comportamiento trimodal con un promedio de diámetro de 949.5 nm y máximos para los 142.5 nm, 1.07 y 5.4  $\mu\text{m}$ , sugiriendo que para el caso particular de este tratamiento la tendencia a formar aglomerados es mucho mayor que para el caso del tratamiento por 30 minutos, lo cual es consistente con el comportamiento observado en las pruebas de dispersión discutidas en la sección anterior.



**Figura 6.8.** Distribución de diámetros de partículas para dispersiones en agua de NFC tratadas con plasma de etilenglicol (30 y 60 minutos), evaluados a un tiempo inicial y 96 horas.

En la figura 6.9 se presentan los resultados para las dispersiones de NFC tratadas con agua. Para las muestras con fibras tratadas por 30 minutos se obtuvo un diámetro promedio de 586.8 nm y una curva de distribución bimodal con máximos en 172.3 y 512.3 nm para el análisis inicial, y se observa que con el transcurso del período de evaluación se mantiene el comportamiento, aunque se presenta un ligero incremento en el diámetro promedio para alcanzar un valor de 699.5 nm, y los máximos se recorren a valores ligeramente superiores, 295.7 y 853.4 nm. Es importante resaltar el cambio en la intensidad correspondiente a la distribución de tamaños para diámetros de partículas de 295.7 nm, por lo que se puede señalar que se presenta la posibilidad para la formación de aglomerados pequeños (300–900 nm) y que estos a su vez presentan una buena estabilidad al mantenerse dispersos una vez transcurrido el tiempo de evaluación.

Por otro lado, el comportamiento de las dispersiones elaboradas con NFC tratadas con plasma de agua por 60 minutos no cambia significativamente, en la valoración inicial se observa un diámetro promedio de 778.2 nm, con máximos de distribución para 156.6 y 554.7 nm, mientras que para la evaluación del estado final de la dispersión los máximos corresponden a los valores de 124.8 y 686.1 nm y el promedio general del diámetro es de 573.4 nm. Con lo anterior, se puede considerar que esta dispersión presenta la mayor estabilidad una vez transcurrido un tiempo de 96 horas, sugiriendo así una influencia directa del tiempo de tratamiento con plasma de agua sobre la estabilidad de las dispersiones de las NFC en agua.



**Figura 6.9.** Distribución de diámetros de partículas para dispersiones en agua de NFC tratadas con plasma de agua (30 y 60 minutos), evaluados a un tiempo inicial y 96 horas.

Como se había observado anteriormente en las pruebas de dispersión, las muestras correspondientes a las dispersiones de agua y NFC tratadas por 30 minutos con etilenglicol presentaban cierta estabilidad en períodos de hasta 2 semanas, y esto se puede relacionar con los resultados señalados, ya que en el transcurso de una semana (96 h) la distribución de tamaños de dichas NFC en agua se mantiene en tamaños relativamente pequeños en comparación con los resultados para las NFC sin tratamiento, sin embargo, también se puede señalar la tendencia para formar aglomerados de mayor tamaño aunque esto puede tomar un mayor tiempo.

Con lo anterior, y debido a que el proceso de dispersión de las NFC es un proceso dinámico, es posible que una vez que se suspende el ultrasonido, las nanofibras sin tratamiento se aglomeren rápidamente ya que la difusión en el medio acuoso es elevada y la probabilidad de colisión de las partículas es alta, y debido a su naturaleza hidrofóbica, estas se mantienen agregadas y pueden sedimentar o flotar. Por el contrario, las NFC tratadas,

aunque tienen la misma probabilidad de colisión con respecto a las fibras sin tratamiento, la interacción entre las partículas y el medio acuoso es completamente distinta debido a sus nuevas propiedades superficiales, por lo que logran una mejor dispersión y una mayor estabilidad como se ha visto anteriormente, principalmente aquellas tratadas con plasma de agua.

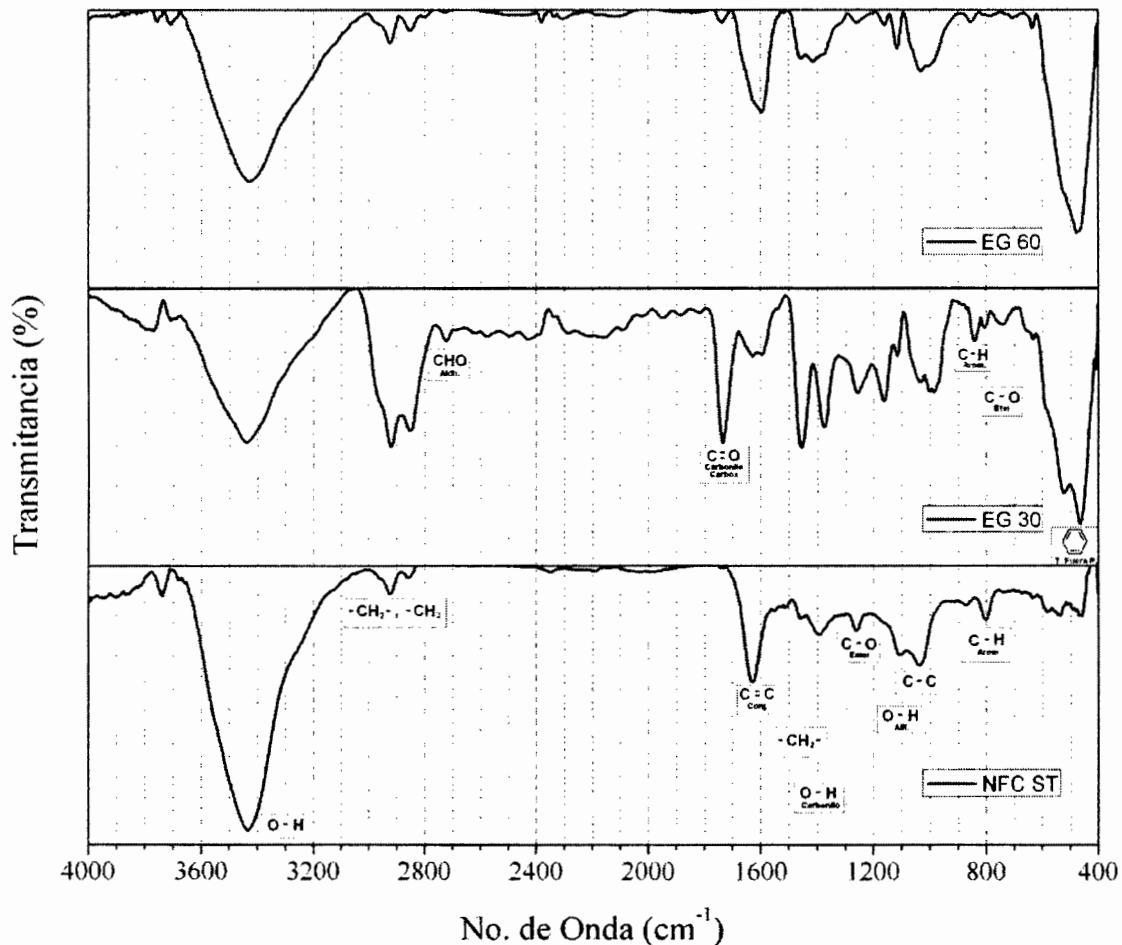
### 6.1.3. *Espectroscopia de Infrarrojo.*

Para la caracterización de NFC mediante la espectroscopia de infrarrojo se han reportado que las señales características son aquellas que aparecen en  $3500$ ,  $1610$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$ , las cuales pueden ser atribuidas a la presencia de grupos  $\text{-OH}$  en la superficie de las nanofibras y al esqueleto de carbono, respectivamente. También se han reportado aunque con una menor intensidad, la presencia de las bandas correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace  $\text{C-H}$  relacionado con grupos metilos y metilenos<sup>[70]</sup>. En la figura 6.10 se presentan los espectros de infrarrojo de las NFC sin tratamiento superficial y las NFC tratadas con plasma de etilenglicol por 30 y 60 minutos. Para las fibras sin tratamiento (ST) se pueden observar las bandas características antes mencionadas, además de una serie de señales adicionales dentro de la región de los  $1600$  a  $450\text{ cm}^{-1}$ , los cuales corresponden a diferentes movimientos de flexión y torsión de los enlaces  $\text{C-H}$ ,  $\text{O-H}$  y  $\text{C-C}$ <sup>[41, 59]</sup>.

Para el caso del espectro correspondiente a las nanofibras modificadas con etilenglicol por 30 minutos (EG 30), se pueden observar algunos cambios con respecto al espectro de las fibras sin tratamiento, el más significativo se presenta en la disminución de la intensidad de absorción para la banda ancha en los  $3440\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ , sugiriendo un efecto de “purificación” al remover moléculas de agua fisisorbida en las capas externas de las fibras por un proceso de erosión y remoción durante el tratamiento con plasma<sup>[71]</sup>. Otro cambio notorio es el incremento en intensidad relativa de las bandas características de los estiramientos de los grupos metilenos en  $2920$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , lo cual puede deberse en parte a la disminución de la intensidad de la banda alrededor de los  $3420\text{ cm}^{-1}$ , y también puede corresponder a la presencia de estos grupos (metilos y metilenos) en el etilenglicol y el polietilenglicol que se pretendía injertar en la superficie de las fibras<sup>[52]</sup>. Otro de los cambios que se pueden resaltar, es la casi total desaparición de la señal atribuible al movimiento de flexión de los enlaces  $\text{C=C}$  conjugados y asociados a anillos aromáticos en

1630  $\text{cm}^{-1}$  para dar paso a la aparición de una señal en 1736  $\text{cm}^{-1}$ , la cual puede ser asignada a los estiramientos característicos del enlace C=O de los grupos carboxílicos o carbonilos<sup>[29, 39]</sup>. Por último, es evidente la aparición de un conjunto de señales alrededor de los 600 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden ser asignadas a los movimientos de torsión fuera del plano de enlaces relacionados a los anillos bencénicos de la superficie de las fibras<sup>[59]</sup>.

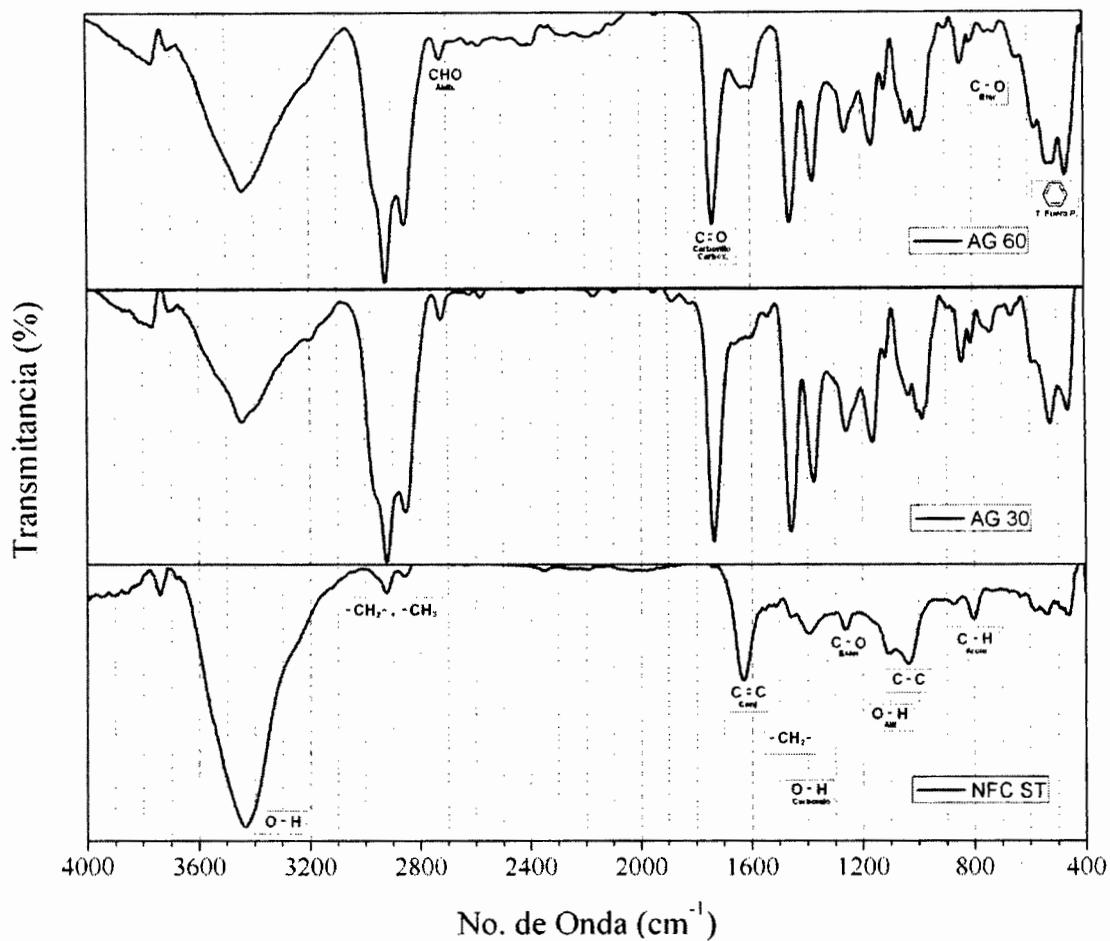
Para el caso de las fibras tratadas con etilenglicol por 60 minutos, el cambio más evidente es la aparición del mismo conjunto de bandas descritas entre los 600 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para las fibras tratadas por 30 minutos, y es posible percibir un cambio en la intensidad de la banda ancha en 3440–3420  $\text{cm}^{-1}$  pero sin llegar a ser tan importante en magnitud con respecto a lo observado para las fibras tratadas por 30 minutos.



**Figura 6.10.** Espectros de infrarrojo de las NFC sin tratamiento (NFC ST) y NFC tratadas con plasmas de etilenglicol por 30 min (EG 30) y 60 min (EG 60).

En la figura 6.11 se muestran los espectros de IR correspondientes a las NFC tratadas con plasma de agua por 30 y 60 minutos (AG 30 y AG 60, respectivamente) y son comparadas con el espectro de las fibras sin tratamiento. En los espectros de las fibras tratadas (AG 30 y AG 60) se observa un comportamiento similar al descrito anteriormente para las fibras tratadas con plasma de etilenglicol por 30 minutos con la disminución de la intensidad de absorción para la banda ancha en los  $3440\text{--}3420\text{ cm}^{-1}$  y el cambio en intensidad de las bandas características de los estiramientos de los grupos metilos y metilenos en  $2920$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Debido a la naturaleza del plasma utilizado, para este caso, además de la relación existente con el cambio intensidad de la banda de los grupos  $\text{--OH}$ , el cambio en intensidad de estas señales se puede deber también a la inserción de átomos de Hidrógeno a lo largo de la estructura superficial de la fibra, dando lugar a la formación de grupos metilenos, que influyen en la definición de estas bandas.

También se observa la desaparición de la señal atribuible de los enlaces  $\text{C=C}$  asociados a anillos aromáticos en  $1630\text{ cm}^{-1}$  y la aparición de la señal en  $1736\text{ cm}^{-1}$  asignada a los estiramientos del enlace  $\text{C=O}$  de los grupos carboxílicos o carbonilos resultantes del proceso de modificación por plasma. De igual forma se presenta el conjunto de señales alrededor de los  $600$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los movimientos de torsión de enlaces en la superficie de las fibras. Aunado a lo anterior, es posible observar una pequeña señal alrededor de los  $2700\text{ cm}^{-1}$  para enlaces  $\text{C-H}$  de grupos aldeídos que pudieron ser formados durante el tratamiento, aunque por la intensidad de la señal, estos se presentan en una pequeña concentración<sup>[58]</sup>.



**Figura 6.11.** Espectros de infrarrojo de las NFC sin tratamiento (NFC ST) y NFC tratadas con plasmas de agua por 30 min (AG 30) y 60 min (AG 60).

De lo anterior, cabe resaltar la similitud que existe entre los espectros resultantes en cada tipo de tratamiento (etilenglicol y agua), sin importar las diferencias estructurales entre las sustancias utilizadas. Una explicación plausible es que aunque en el tratamiento con plasma de agua genera exclusivamente iones basados en Oxígeno e Hidrógeno, los compuestos formados en combinación con las NFC son similares a los generados con el tratamiento con etilenglicol, pues en este último se generan iones de estructura “sencilla” basados en Oxígeno, Hidrógeno y Carbono, con lo que el sistema resultante en ambos procesos puede ser muy parecido en cuanto a “tipos” de enlace formados.

Aunque es latente la posibilidad de que las fibras utilizadas para los análisis correspondan a un porcentaje que no fue modificado por las condiciones de este tipo de sistemas donde no

todas las fibras son expuestas a la atmósfera de plasma<sup>[52]</sup>, con los resultados correspondientes a la espectroscopia de IR, en particular lo analizado para el tratamiento con plasma de etilenglicol por 60 minutos, aunados a la evidencia recopilada durante las pruebas de dispersión, es posible señalar la deficiencia general de dicho tratamiento, ya sea que esta se deba a algún defecto en el equipo utilizado o en la técnica de control desarrollada durante este proceso en particular.

Igualmente, se pueden relacionar los resultados previos en las pruebas de dispersión con lo analizado en este apartado, pues las fibras que mejor resultados presentaron fueron aquellas modificadas con plasma de agua, y se pueden atribuir estos a la mayor presencia de grupos carbonilos, carboxilos e hidroxilos en la superficie de las fibras debido a la naturaleza del plasma utilizado. La presencia de estos grupos, permitirían una mayor interacción de las moléculas del medio (agua, etanol y poliol) con las fibras, debido a la afinidad con los grupos en la superficie de estas, lo que eventualmente evitaría la “repulsión” entre las fases, reduciendo la posibilidad de formar aglomerados, promoviendo la dispersión<sup>[72]</sup>.

Con base en los resultados de esta sección, se seleccionaron las NFC tratadas con plasma de agua para elaborar los materiales compuestos, y poder evaluar las propiedades mecánicas, térmicas y electromagnéticas.

## **6.2. Compuestos de Espumas de Poliuretano con Nanofibras de Carbono.**

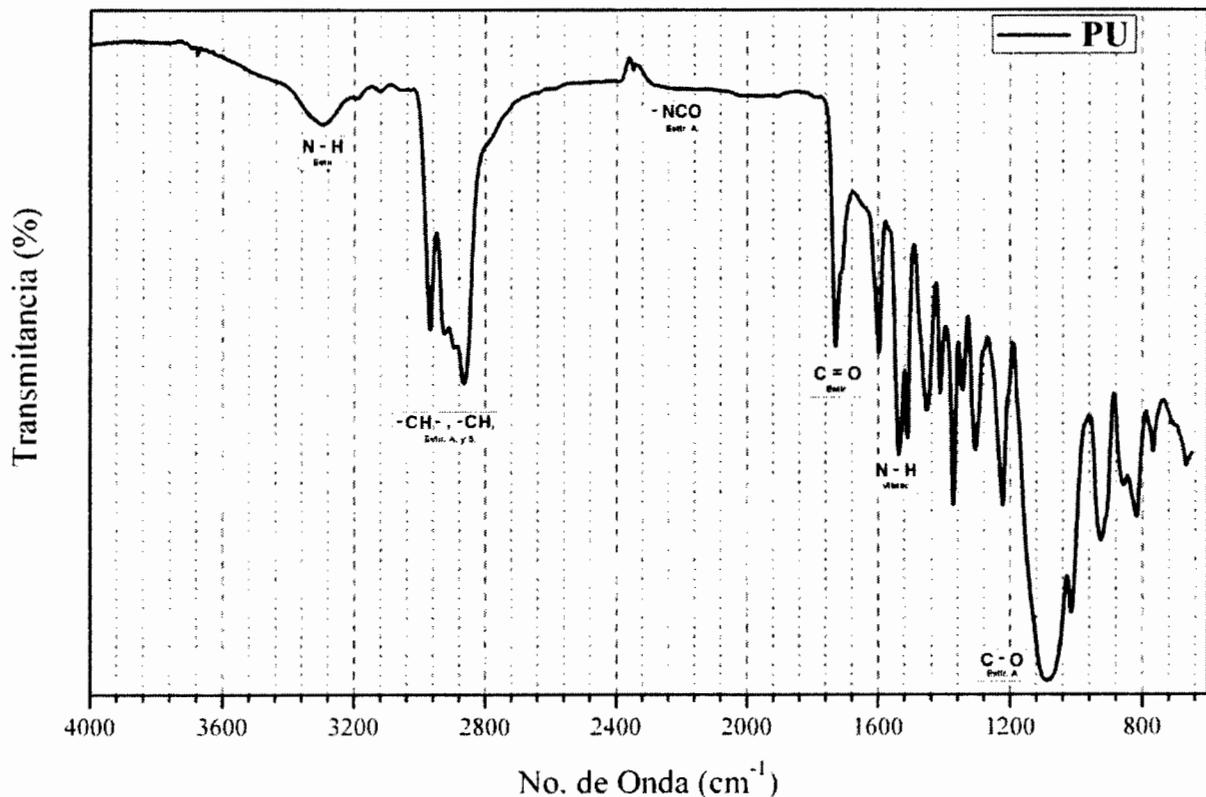
Como se explicó anteriormente, se elaboraron espumas de poliuretano con 1, 2 y 3% en peso de contenido de NFC sin tratar y con modificación superficial mediante la tecnología de plasma, dichos compuestos poliméricos fueron evaluados mediante técnicas de caracterización químicas y físicas y en este apartado son comparados con las propiedades de la espuma de PU puro. A continuación se discuten los resultados obtenidos.

### *6.2.1. Espectroscopia de Infrarrojo.*

El espectro de infrarrojo presentado en la figura 6.12 corresponde a la espuma de PU puro, en dicho espectro, se pueden señalar las bandas características del grupo uretano, las cuales corresponden a las bandas de absorción presentes en 3296 y 1729  $\text{cm}^{-1}$  que representan el estiramiento del enlace N-H y del enlace C=O respectivamente, así mismo, el estiramiento

del enlace C-O asignado al grupo uretano se encuentra en  $1086\text{ cm}^{-1}$ . Es posible también observar alrededor de los  $1540\text{ cm}^{-1}$  una banda angosta de absorción que corresponde a los movimientos de flexión simétrica del mismo enlace N-H mencionado anteriormente<sup>[14]</sup>.

Las múltiples bandas observadas en la región de  $2800\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a la parte alifática correspondientes al poli-éter-poliol que fue usado como reactivo en la síntesis de las espumas de poliuretano, principalmente aquellas bandas presentes en  $2866\text{ y }2969\text{ cm}^{-1}$ .

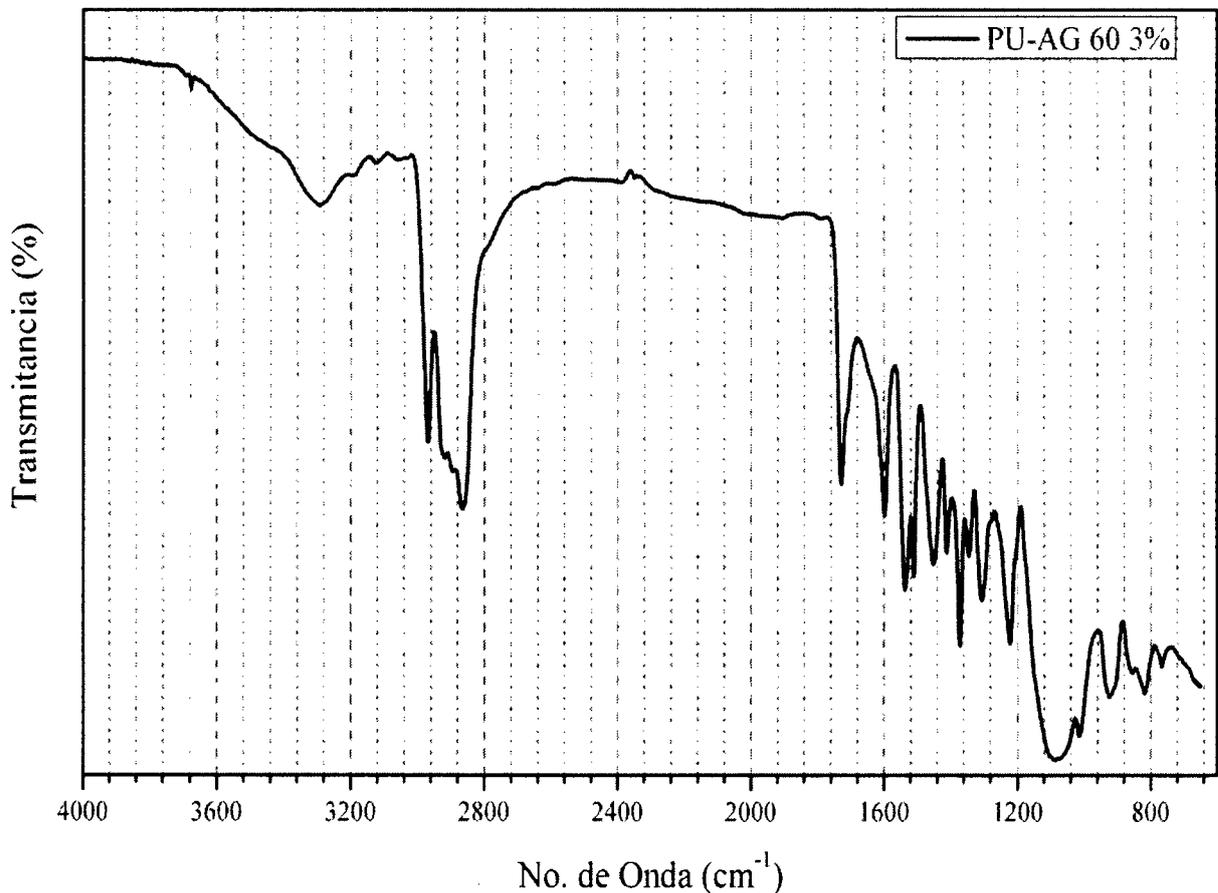


**Figura 6.12.** Espectro de infrarrojo de la espuma de PU puro.

La figura 6.13 muestra el espectro de infrarrojo correspondiente al nanocompuesto polimérico con 3% de NFC modificadas con plasma de agua por 60 minutos (AG 60), donde se puede observar el mismo patrón de bandas de absorción relacionado con la estructura química del poliuretano puro analizado anteriormente. Sin importar la cantidad (1, 2 y 3 % en peso de NFC) o el tipo de tratamiento (plasma de agua y etilenglicol), este espectro se repite a lo largo del estudio realizado para todos los compuestos, por lo que se

puede decir que la adición de las NFC con y sin modificación superficial no afecta la reacción para la obtención de la espuma de poliuretano y al no aparecer la banda de  $2270\text{ cm}^{-1}$  del estiramiento asimétrico del grupo isocianato ( $\text{-NCO}$ ), se puede considerar que la reacción se realiza en su totalidad.

Cabe también mencionar que las bandas características de las partículas añadidas pueden estar traslapadas con las señales antes mencionadas correspondientes al PU, por tanto no es posible asegurar ni descartar la existencia de enlaces químicos entre ambas fases. Y debido a que la modalidad de reflectancia total atenuada en la espectroscopia de infrarrojo es una técnica que analiza la superficie de la muestra, no se puede contemplar el análisis de una cantidad importante de nanofibras y su efecto en la caracterización química de los nanocompuestos<sup>[15, 59]</sup>.

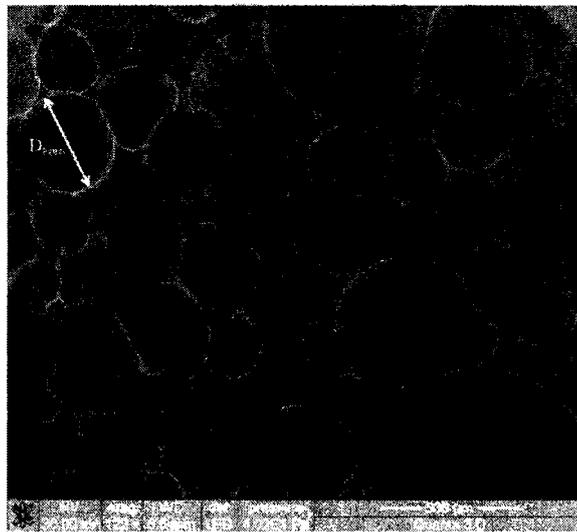


**Figura 6.13.** Espectro de infrarrojo del nanocompuesto polimérico PU-NFC con 3% de NFC tratadas con plasma de agua por 60 min (AG 60).

### 6.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

En este apartado se presentan las micrografías de algunos de los nanocompuestos de PU-NFC. Se evaluó el tamaño de poro ya que se puede considerar como la principal característica estructural que puede afectar de manera significativa las propiedades finales de las espumas. También se pretendía observar el tipo de interacción entre las partículas y la matriz polimérica, por lo que este estudio se realizó mediante el análisis de fracturas criogénicas en las diversas muestras.

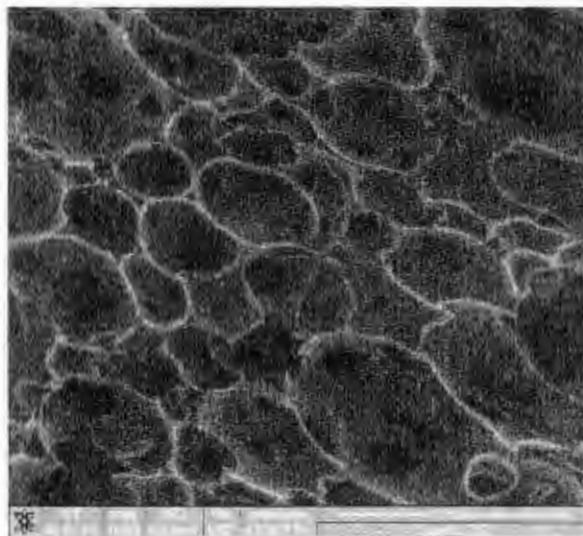
En la figura 6.14 se puede observar la estructura de la espuma de PU puro que consiste de poros esféricos con ventanas abiertas, y se repite para cada uno de los casos de los nanocompuestos de espumas de PU y NFC presentados en este apartado. Además se puede notar una variación importante en los tamaños de los poros, con diámetros desde los 150 hasta los 800  $\mu\text{m}$  aproximadamente, posteriormente esto será analizado de manera estadística y se hará un comparativo con la distribución de tamaños de poro para la espuma de PU y las espumas compuestas con NFC.



**Figura 6.14.** Imágenes de MEB de la espuma de PU. La escala corresponde a 500  $\mu\text{m}$ .

En la figura 6.15 se presenta la micrografía correspondiente al nanocompuesto de espuma de PU y nanofibras de carbono sin tratamiento, en este caso la escala corresponde a 1 mm de distancia, y se puede observar el mismo comportamiento que en la espuma de PU sin carga, con poros esféricos de ventanas abiertas.

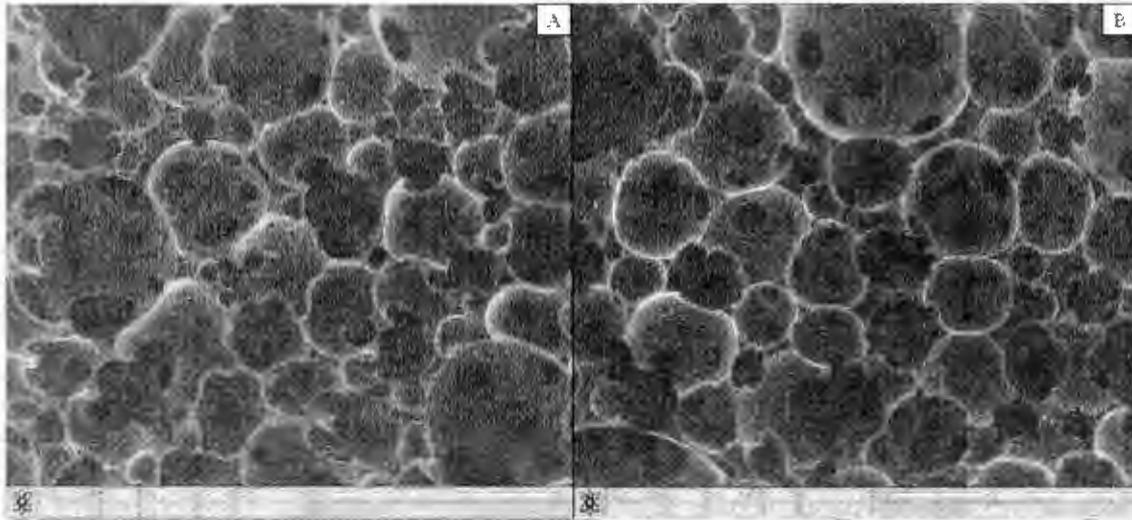
Aparentemente se pueden observar poros de un mayor tamaño (aproximadamente 1.2 mm) con respecto a los observados en las espumas de PU puro, esto se puede explicar con la presencia de una “alta” concentración de moléculas de agua fisisorbida en la superficie de las fibras, como se explicó en la sección de análisis por infrarojo de las nanoestructuras. Lo cual podría contribuir a la formación de burbujas de CO<sub>2</sub> (generadas en la reacción de espumado) más grandes, respecto a las que se forman en la formulación de la espuma sin carga. Otra posible explicación es que las nanofibras actúen como agentes de nucleación, es decir que sean punto de origen para la formación de burbujas, como se ha reportado para casos de nanopartículas de magnetita y nanoracillas en este tipo de materiales espumados<sup>[15, 73]</sup>.



**Figura 6.15.** Imágenes de MEB de la espuma compuesta de PU–NFC ST al 1% en peso. La escala corresponde a 1 mm.

En la figura 6.16 se muestran las micrografías correspondientes a las espumas compuestas con NFC tratadas con plasma de agua al 1% en peso con la finalidad de observar la morfología microestructural y el comportamiento de esta debido al tratamiento de las fibras. En el caso de los compuestos con NFC tratadas por 30 minutos se tiene una variación en el tamaño de poro de entre 200 y 800  $\mu\text{m}$ , mientras que para las espumas compuestas con fibras tratadas por 60 minutos se pueden observar tamaños de hasta 1.2 mm, teniendo un comportamiento similar que la espuma con fibras de carbono sin tratamiento.

Considerando que la concentración de grupos OH es mayor cuanto mayor es el tiempo de tratamiento, se puede entonces considerar una mayor influencia de este factor sobre la generación de burbujas de mayor tamaño, en comparación con los compuestos elaborados con nanofibras de carbono con menos tiempo de tratamiento, y tampoco se puede descartar el efecto de nucleación de burbujas de CO<sub>2</sub> en torno a las fibras de carbono en los compuestos poliméricos analizados.



**Figura 6.16.** Imágenes de MEB de la espuma compuesta de PU–NFC tratadas con plasma de agua por 30 minutos (A) y por 60 minutos (B) al 1% en peso.

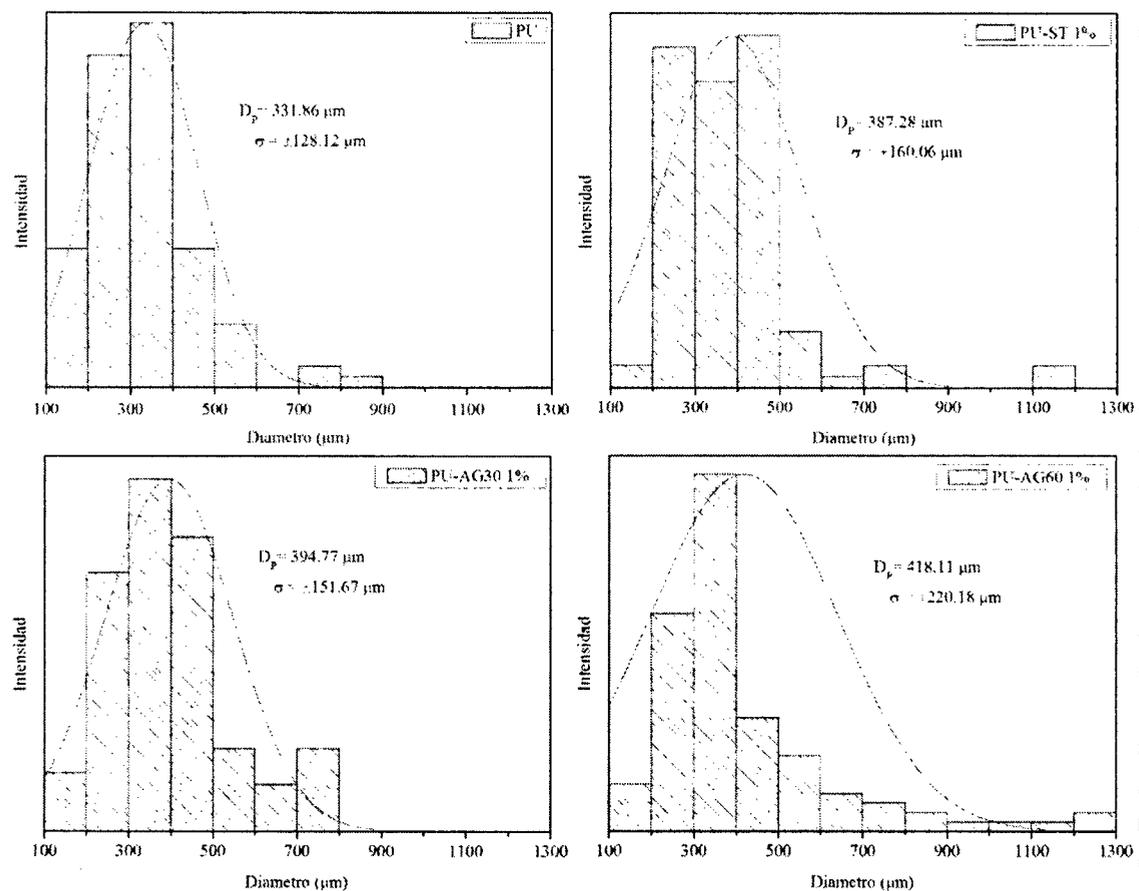
#### 6.2.2.1. *Distribución de tamaños de poro.*

A continuación se discute la distribución de los tamaños de poros, los cuales fueron medidos en una serie de micrografías como las que se presentaron en la sección anterior. En la tabla 6.1 se reportan los parámetros de diámetro promedio y desviación estándar para el PU y los nanocompuestos con 1% en peso de NFC.

En la figura 6.17 se muestran las curvas resultantes del análisis estadístico para la distribución de tamaños de poro en la espuma sin carga (PU), para los compuestos con 1% de NFC sin tratamiento (ST) y tratadas por 30 y 60 minutos con plasma de agua (AG 30 y AG 60, respectivamente). En la imagen se puede observar que la distribución de tamaños es similar entre la espuma de PU sin carga y la espuma compuesta de PU con NFC tratadas

por 30 minutos, mientras que la distribución es más amplia en los casos de las espumas compuestas con fibras sin tratamiento y con fibras tratadas por 60 minutos. La presencia de poros de mayor tamaño ( $1.2 \mu\text{m}$ ) es lo que provoca dicho incremento en la distribución de tamaños, en el caso particular de los compuestos elaborados con fibras tratadas por 60 minutos, este fenómeno puede corresponder a una combinación de un efecto de nucleación y una mayor afinidad de las moléculas de agua presentes en la formulación con las nanofibras, lo que permitiría la generación de burbujas de mayor tamaño en torno a un punto de origen, posiblemente la conjunción de fibras en el medio donde se lleva a cabo la reacción, mientras que para las tratadas por 30 minutos este efecto puede ser menor.

Por otro lado, para el caso de las fibras sin tratamiento, se debe considerar el efecto por el contenido de agua fisisorbida en la superficie, lo cual sería congruente con lo analizado en la sección de espectroscopia de infrarrojo para el tratamiento superficial.



**Figura 6.17.** Curvas de distribución de tamaños de poro para la espuma de PU y las espumas compuestas de PU–NFC sin tratamiento (ST) y tratadas con plasma de agua por 30 minutos (AG 30) y por 60 minutos (AG 60) al 1% en peso.

En la tabla 6.1 muestra los parámetros de diámetro promedio, desviación estándar y los valores máximos y mínimos de los diámetros de poro determinados a partir de la MEB. Anteriormente se había comparado la distribución de diámetros de poro para los contenidos de 1%, y en la tabla podemos observar los valores promedio para las espumas con 2 y 3% de fibras de carbono tratadas con plasma de agua por 30 minutos, con lo que podemos complementar la comparación entre los comportamientos estructurales en función del contenido de NFC para un tratamiento.

**Tabla 6.1.** Diámetro de poro promedio de la espuma de PU y las espumas compuestas de PU-NFC.

	PU	PU-ST 1%	PU-AG30 1%	PU-AG30 2%	PU-AG30 3%	PU-AG60 1%
<b>D<sub>p</sub></b>	331.87	387.28	394.78	343.85	431.45	418.11
<b>σ</b>	128.12	160.06	151.67	132.62	134.19	220.18
<b>Max</b>	819.93	1188.62	785.31	742.77	1023.33	1225.64
<b>Min.</b>	138.67	120.85	175.88	120.18	180.14	148.88

**D<sub>p</sub>**: Diámetro de poro promedio ( $\mu\text{m}$ ). **σ**: Desviación estándar. **Max**: Diámetro máximo de poro ( $\mu\text{m}$ ). **Min**: Diámetro mínimo de poro ( $\mu\text{m}$ ).

Para el caso de los compuestos con 2% en peso de NFC, el diámetro de poro disminuye a 343.85  $\mu\text{m}$ , mientras que en el caso de los compuestos con 3% este parámetro incrementa a 431.45  $\mu\text{m}$ , tomando como referencia el valor para la espuma compuesta con 1% de fibras tratadas (394.78  $\mu\text{m}$ ). Mientras que los valores máximos para los contenidos de 1 y 2 % son muy cercanos (785.3 y 742.77  $\mu\text{m}$ ), para el caso de 3% de NFC se observa un valor muy superior (1023.33  $\mu\text{m}$ ).

Sí consideramos la idea de que las fibras pudieran actuar como puntos de nucleación<sup>[15]</sup>, podemos suponer que la presencia de un mayor número de partículas (o en su defecto de aglomerados de mayor tamaño, por la cantidad de fibras) puede contribuir a la formación de burbujas de CO<sub>2</sub> de mayor tamaño, y también existe la posibilidad que esté presente un mayor número de moléculas de agua debido a una mayor afinidad con las NFC después del tratamiento.

Con lo anterior podemos corroborar la influencia de las NFC en el comportamiento estructural de las espumas, pero cabe resaltar en todos los casos la amplia distribución de tamaños de poro, presentándose tamaños de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ , hasta valores de 800–900  $\mu\text{m}$  y en casos extremos hasta los 1.2 mm.

Por otro lado, dicho comportamiento estructural parece tener una relación directa en función del tiempo de tratamiento, es decir, cuanto mayor es el tiempo de tratamiento, el tamaño de poro se incrementa de manera significativa, reflejándose esto en el valor promedio principalmente. Lo anterior afecta las características estructurales principalmente por el contenido de grupos OH en la superficie de las fibras o por una mayor afinidad de estas para absorber humedad del ambiente, lo cual afecta las reacciones involucradas en el proceso de obtención de las espumas de PU.

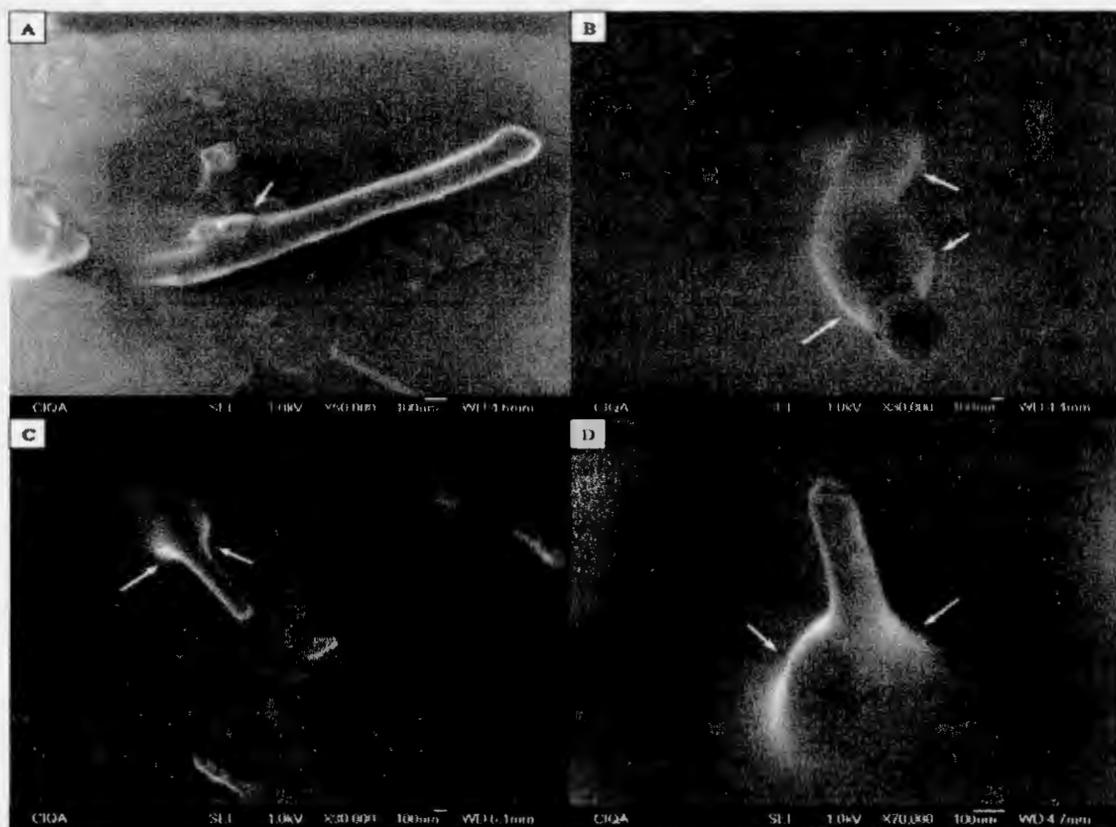
#### 6.2.2.2. *Interacción PU–NFC.*

Se utilizó la microscopia electrónica de barrido a mayores magnificaciones con la finalidad de observar el efecto del tratamiento superficial en la interacción entre las fases presentes en los nanocompuestos poliméricos, para tal efecto, se analizaron las superficies generadas por fractura criogénica. En la figura 6.18 se observan las imágenes correspondientes a los compuestos elaborados con NFC sin tratamiento, donde se alcanzan a observar algunas fibras embebidas en la matriz de PU.



**Figura 6.18.** Imágenes de MEB de los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con NFC sin tratamiento.

En la figura 6.19 se presentan las imágenes de los compuestos preparados con fibras tratadas con plasma de agua por 30 minutos (figuras 6.19 A y B) y por 60 minutos (figuras 6.19 C y D), en ellos se nota cierta adhesión entre las fases, tal es el caso de lo señalado por las flechas en la figura 6.19 A, donde se puede observar el recubrimiento de poliuretano formado en la superficie de la fibra y la presencia de un hombro característico, resultado del desplazamiento de la fibra al efectuarse la fractura, lo mismo se presenta para la figura 6.19 C, donde una de las fibras tratadas con plasma de agua por 60 minutos presenta esta misma interacción con la matriz polimérica, haciéndose evidente alrededor de la misma. Así mismo, en la figura 6.19 B se observa lo que se podría interpretar como el recubrimiento parcial de una fibra, lo que puede sugerir la idea de que la modificación superficial a lo largo de fibra se puede presentar por pequeñas zonas, donde el PU puede presentar una mejor afinidad, permitiendo la formación de este tipo de acumulaciones. Lo mismo podría señalarse para el caso de la figura 6.19 D, para compuestos elaborados con fibras tratadas por 60 minutos con plasma de agua.



**Figura 6.19.** Imágenes de MEB de los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con NFC tratadas con plasmas de agua por 30 min (A y B) y 60 min (C y D).

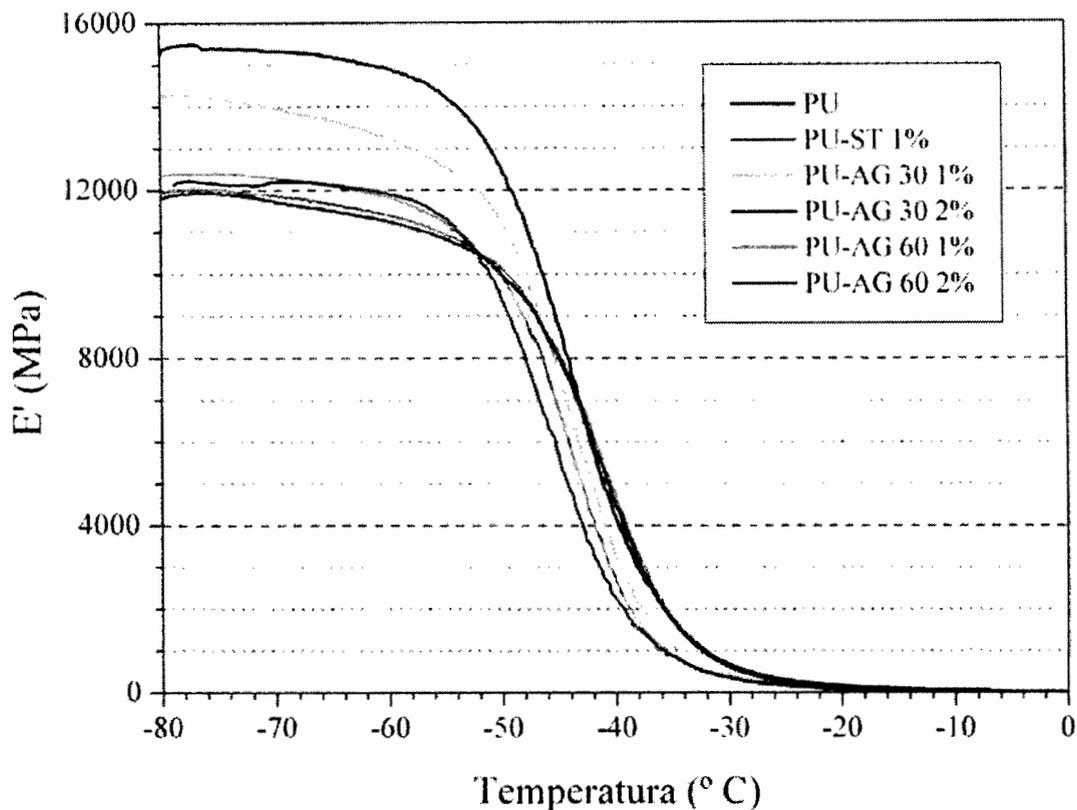
### 6.2.3. *Análisis Dinámico-Mecánico.*

El incremento de propiedades mecánicas es uno de los objetivos principales a conseguir en la elaboración de materiales compuestos, en este caso la espuma de PU con NFC. Para observar el efecto del contenido y la modificación superficial de las nanofibras añadidas en este tipo de propiedades se realizaron estudios del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y la razón entre los módulos de almacenamiento y pérdida ( $\tan \delta$ ).

A continuación se presentan los resultados más significativos del Análisis Dinámico-Mecánico, los cuales se enfocaron en el estudio de los nanocompuestos con partículas tratadas con plasma de agua, debido a que se esperaba que con la ausencia del recubrimiento polimérico por el tratamiento de etilenglicol y la mejor modificación de las nanofibras tratadas con agua (como se mostró mediante el análisis de infrarrojo), fueran éstas las que presentaran mejores propiedades electromagnéticas y buenas propiedades mecánicas.

Se estudió el comportamiento de las propiedades mecánicas en función del contenido de NFC, en las figuras 6.20 se presentan las comparaciones de la espuma de PU puro y las espumas compuestas con 1 y 2 % de contenido de NFC con y sin modificación superficial. Ahí se puede observar que con un 2% de contenido de fibras tratadas por 30 minutos el módulo se eleva a un máximo de 15,497 MPa, que representa un aumento de casi 30% respecto al módulo de almacenamiento de la espuma de PU sin carga alguna, mientras que la espuma con NFC tratadas por 60 minutos no mostró un cambio significativo por la adición de más carga, pues el módulo elástico de ambas muestras se comportó de manera similar entre ellas, ligeramente superior a la espuma de PU hasta los 50 °C bajo cero, y ligeramente inferior por encima de esta temperatura.

De igual forma, la adición de 1 % de NFC sin tratamiento no representó un cambio significativo con respecto al comportamiento del módulo elástico presentado por la espuma de PU sin carga, y no se evaluó el módulo del compuesto con 2 % fibras sin tratar.

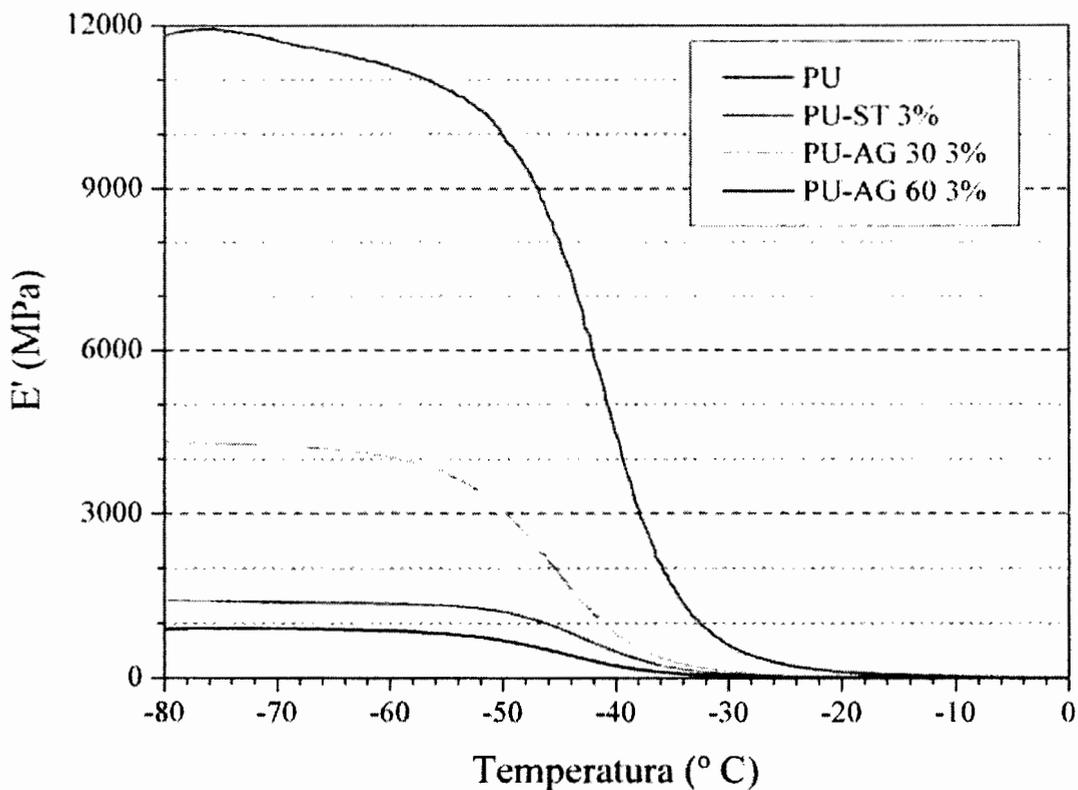


**Figura 6.20.** Curvas de ADM de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1 y 2% en peso de NFC ST y NFC tratadas AG 30 y AG 60.

Una posible explicación para el caso de los compuestos de PU y NFC tratadas por 30 minutos es que el incremento en el módulo supone una mayor influencia del efecto sinérgico por la una mayor adhesión de las NFC con el polímero y a la posibilidad de una buena dispersión de estas<sup>[4, 39]</sup>, superando la influencia del comportamiento estructural de las espumas por la presencia de las fibras, ya que en el análisis estructural presentado anteriormente, se observó un incremento en el diámetro promedio del poro en estos compuestos comparados con la espuma de PU, lo cual implicaría una disminución en la estabilidad estructural y por tanto la disminución de propiedades mecánicas. Con el mismo orden de ideas se puede entender el comportamiento del módulo obtenido para el caso de los compuestos elaborados con NFC sin tratamiento, que por presentar posiblemente un menor grado de dispersión de las fibras en la matriz polimérica y por la falta de adhesión entre las fases, aunado a un incremento significativo en los diámetros de poro con respecto a las espuma de PU puro, no es posible obtener una variación importante en el módulo

elástico. De manera similar se puede considerar el fenómeno observado con las fibras tratadas por 60 minutos, puesto que la presencia de las fibras provocó un incremento significativo en la distribución de tamaños de poro, pero el efecto de refuerzo por la presencia y la dispersión de las fibras puede contribuir a un equilibrio entre la estructura y el comportamiento mecánico, evitando así el abatimiento de las propiedades.

Para el caso de las espumas de poliuretano cargadas con 3% de NFC (figura 6.21), el módulo se presenta muy por debajo del referido para la espuma de PU puro, este fenómeno puede deberse principalmente a un límite de dispersión/distribución de partículas y aglomerados de las mismas como se mencionaba anteriormente. Cabe resaltar la amplia diferencia que hay entre la espuma con 3% de NFC tratadas por 30 minutos y la espuma que contiene fibras tratadas por 60 minutos, encontrándose el módulo de esta última incluso por debajo del módulo presentado para las nanofibras sin tratar. Los módulos de estos compuestos poliméricos corresponden a 1429, 4324 y 905 MPa para las NFC sin tratamiento y con 30 y 60 minutos de tratamiento, lo cual representa una fracción del módulo referente al PU puro de 12, 36.2 y 7.6% respectivamente.



**Figura 6.21.** Curvas de ADM de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 3% de NFC ST y NFC AG 30 y AG 60.

Resultados similares fueron reportados por Ryszkowska y col. quienes encontraron una disminución de las propiedades mecánicas en nanocompuestos poliméricos de PU-NTC, atribuibles a la formación de aglomerados y la mayor presencia de estos al agregarse una mayor cantidad de nanotubos (5 y 10%)<sup>[45]</sup>, por lo que las cargas se comportan como un punto de falla en vez de un refuerzo como se esperaría.

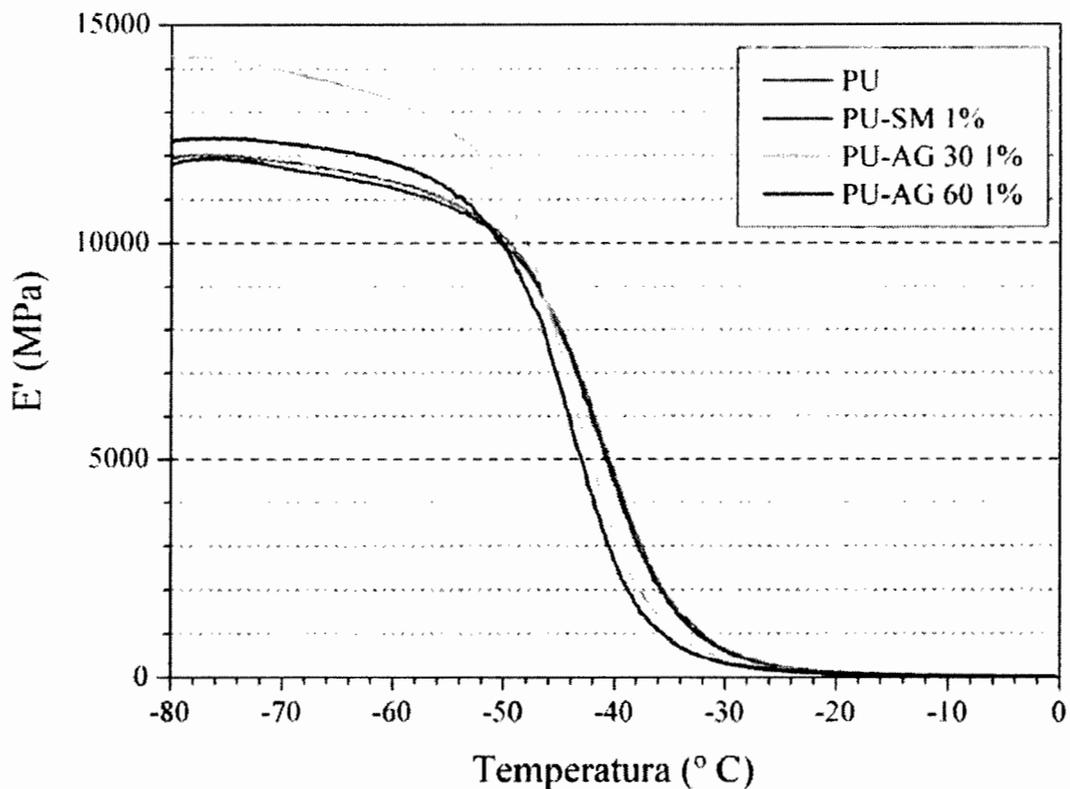
El hecho de que el mayor abatimiento del módulo se presente en un compuesto elaborado con fibras tratadas es difícil de esclarecer, pero se pueden considerar diferentes argumentos, como la existencia de enmarañamientos de fibras previos al proceso de dispersión por ultrasonido, los cuales no fueron adecuadamente dispersados durante el proceso, generando así un alto contenido de aglomerados en la matriz polimérica que contribuyó al aumento de puntos de falla en el material compuesto. Así mismo, existe la posibilidad que siendo estas fibras las que en teoría presentan una mayor concentración de grupos -OH en su superficie, las reacciones involucradas en la formación de grupos uretano se vean afectadas significativamente, promoviendo la formación de cadenas poliméricas de menor peso molecular, resultando en un menor módulo elástico, lo cual podría explicar también el comportamiento de los compuestos correspondientes a 1 y 2% de NFC, los cuales no presentan un cambio significativo en el módulo con la adición de más carga.

Otra causa puede ser atribuida a una reducción significativa en la densidad de entrecruzamientos debido a la presencia de grandes cantidades de NFC, ya sea que estas estuvieran dispersas o en forma de aglomerados, como lo reportaron Xiong y col. al usar hasta 5% en peso de NTC para reforzar una matriz de PU<sup>[39]</sup>.

También se analizó el efecto por el tipo de modificación superficial, principalmente con 1% de contenido de NFC. En la figura 6.22 se muestran las curvas correspondientes al comportamiento del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) de la espuma de PU puro y los nanocompuestos de PU-NFC con los diferentes tratamientos, se puede observar que el nanocompuesto que mayor módulo presentó es el que contiene las nanofibras tratadas por 30 minutos (14,278 MPa), que es aproximadamente un 20 % mayor que la espuma sin nanofibras. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Wu y col. quienes observaron un incremento significativo en las propiedades mecánicas de matrices de PU reforzadas con NTC modificados con ácido y anhídrido maléico<sup>[46]</sup>, justificando dicho

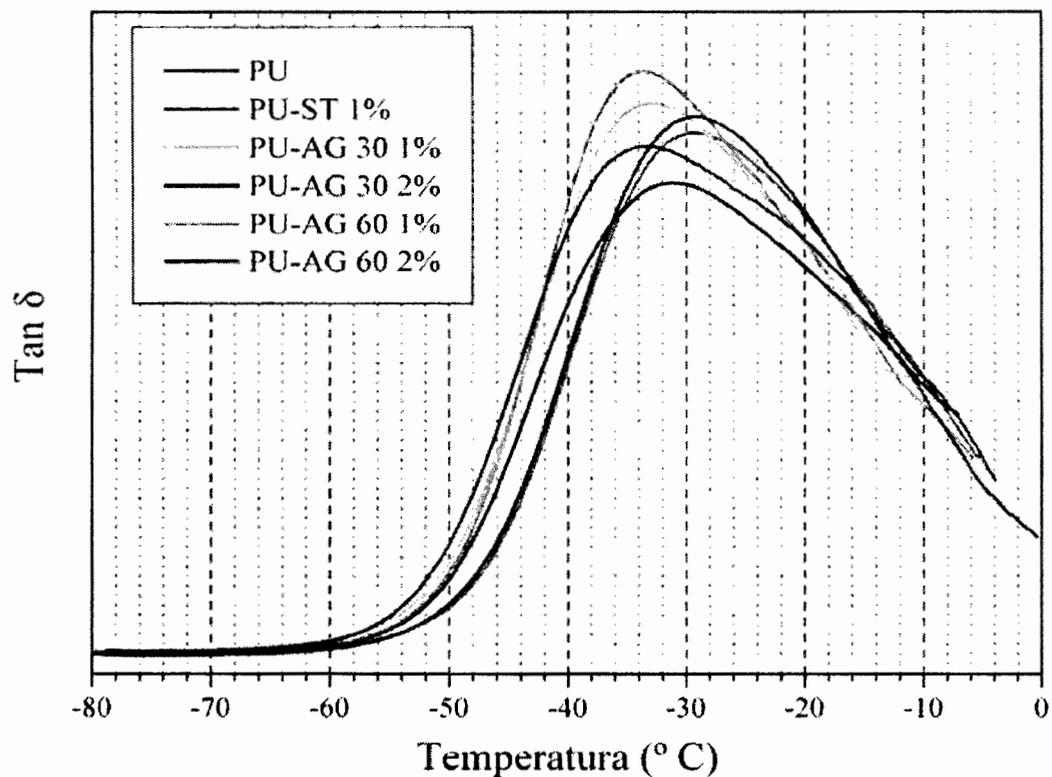
incremento por una mayor adhesión interfacial entre las nanopartículas modificadas y los grupos uretano de la matriz polimérica. En este trabajo se pretendía incrementar de igual forma la interacción entre la matriz y las NFC, y según lo observado mediante MEB, es posible que un fenómeno similar este ocurriendo en las espumas compuestas de PU y nanofibras de carbono tratadas.

La muestra elaborada con NFC tratadas por 60 minutos muestra un comportamiento ligeramente superior al del nanocompuesto con fibras sin tratamiento y a la espuma de PU puro (12,226 MPa, 12,041 Mpa y 11,944 MPa respectivamente), y éstas últimas a su vez presentan un comportamiento prácticamente igual respecto uno del otro. Como se discutía anteriormente, la microestructura de la espuma ha sido afectada en función de la adición de NFC, así como por la modificación superficial de estas, por lo que la justificación de dicho comportamiento puede deberse a la conjunción de varias razones mencionadas anteriormente.



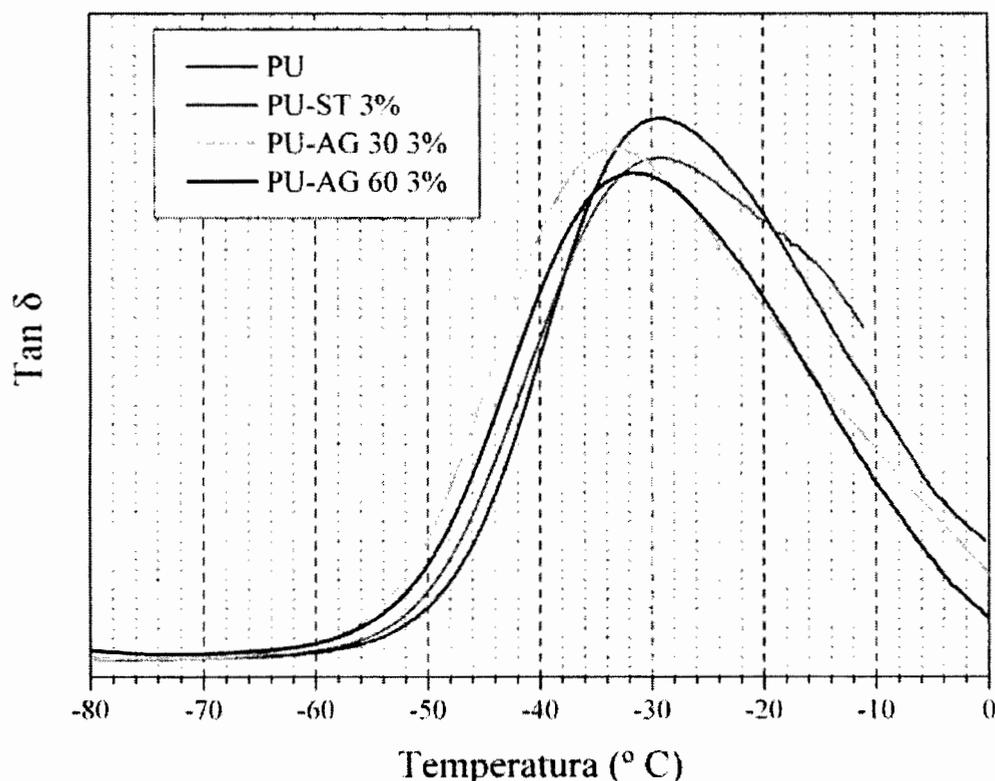
**Figura 6.22.** Curvas de ADM de la espuma de PU puro y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1% de NFC sin tratamiento (NFC ST) y NFC tratadas con plasma de agua por 30 min (AG 30) y 60 min (AG 60).

Uno de los parámetros más importantes en el estudio de propiedades mecánicas es la  $\tan \delta$ , que se define como la relación directa entre el módulo de pérdida y el módulo elástico, con la cual es posible determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) que es la temperatura en la cual se comienzan a presentar los movimientos de las cadenas poliméricas al cambiar de un estado estático hacia un estado de mayor movimiento molecular. En la figura 6.23 se muestran las curvas de  $\tan \delta$  para los compuestos analizados previamente, en ellas se puede observar el desplazamiento del máximo hacia una menor temperatura, siendo que este máximo es considerado por convención como la  $T_g$ , podemos señalar que la adición de las partículas en la totalidad de los casos favorece la disminución de dicha temperatura, lo cual puede deberse a un menor grado de entrecruzamientos debido a la presencia de las partículas entre las cadenas poliméricas, como se comentaba anteriormente. En dicha figura se puede ver que la máxima diferencia es de aproximadamente 5 °C, siendo las temperaturas de transición vítrea de -29 °C para la espuma de PU con 1% de fibras sin modificación superficial, -33 y -31 °C para las espumas con 1 y 2% de NFC con 30 minutos de tratamiento, y de -34 °C para 1 y 2% de fibras tratadas por 60 minutos.



**Figura 6.23.** Curvas de  $\tan \delta$  de las espumas de PU y PU-NFC con 1 y 2% de NFC ST y NFC AG 30 y AG 60.

Mientras que en la figura 6.24 se presentan las curvas de  $\tan \delta$  para los nanocompuestos con un contenido de 3% de NFC, en ella se puede distinguir el mismo comportamiento que se mencionó anteriormente, donde la  $T_g$  se ve disminuida con la adición de las fibras con tratamiento, mientras que para las fibras sin tratamiento se presenta prácticamente el mismo valor que para la espuma sin carga. Las temperaturas encontradas para estos compuestos son de -29, -34 y -32 °C para las fibras sin modificación y con 30 y 60 minutos de tratamiento, respectivamente.



**Figura 6.24.** Curvas de  $\tan \delta$  de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 3% de NFC ST y NFC AG 30 y AG 60.

También se debe contemplar la conductividad térmica de las NFC, ya que diversos investigadores han encontrado que este tipo de estructuras promueven la estabilidad térmica de la matriz polimérica en la que se encuentran dispersas<sup>[4, 25, 29]</sup>, pero debido al carácter conductivo de las NFC, debería esperarse un efecto contrario en caso de tener una buena dispersión. En el caso de Xia y Song, encontraron un corrimiento del pico máximo de la  $\tan \delta$  hacia temperaturas menores, explicaron dicho fenómeno por un incremento en el grado de separación de fases, que explican como la disminución de segmentos rígidos que

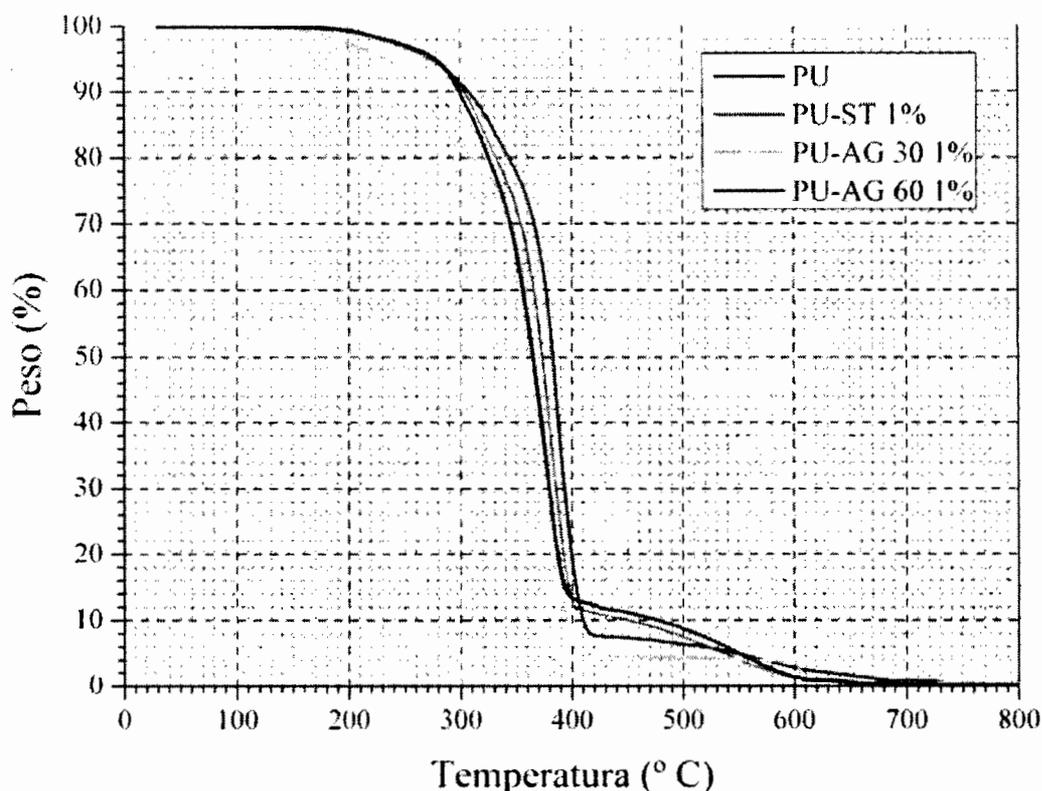
interactúan con los segmentos suaves y limitan en gran medida la movilidad de estos segmentos<sup>[67]</sup>.

#### 6.2.4. *Análisis Termo-Gravimétrico.*

La degradación térmica del PU es un proceso complicado debido a que se presentan diversas reacciones que involucran a los diferentes grupos que conforman la estructura de este polímero. Generalmente, la degradación térmica del PU se realiza en dos etapas, la primera está relacionada con la descomposición de los segmentos rígidos, involucrando la disociación del grupo uretano en sus componentes originales, el polioliol y el isocianato. En una segunda etapa, se presenta un proceso de reacción inversa a la policondensación que dio origen al PU y la degradación del polioliol que componen los segmentos suaves del polímero<sup>[67]</sup>.

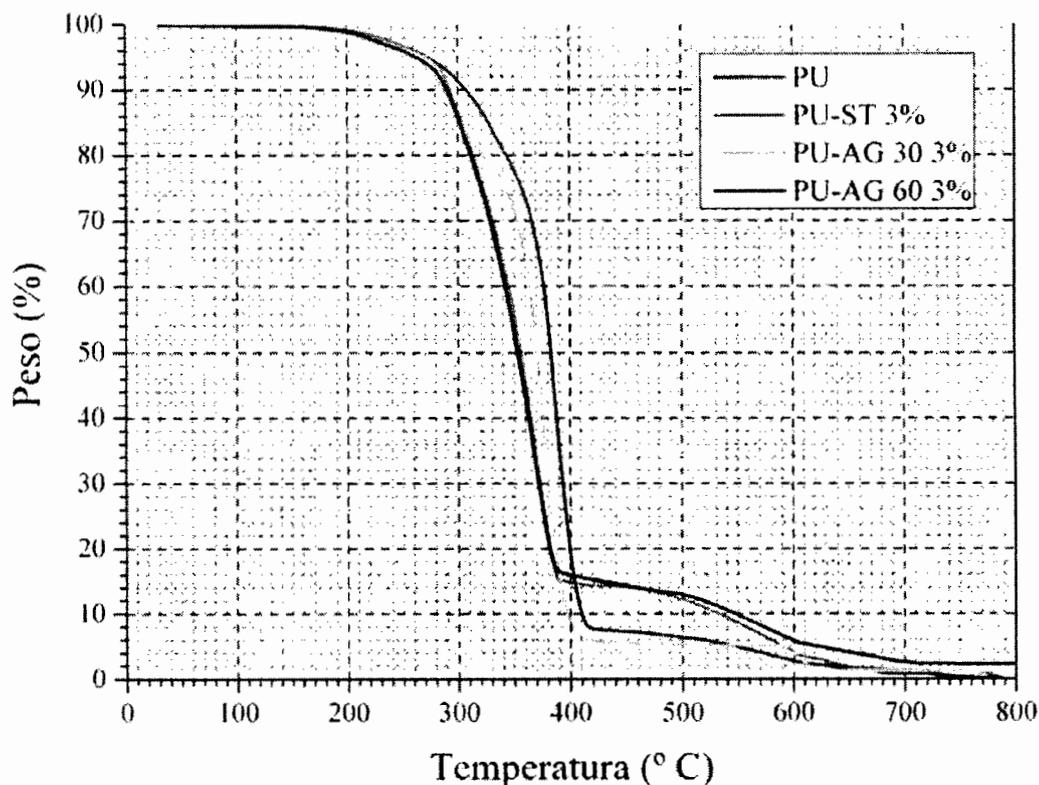
En la figura 6.25 se muestran los termogramas correspondientes a la espuma de PU y a los nanocompuestos con 1% de contenido de fibras. Se puede observar que hasta los 400 °C la espuma de PU puro presenta una mayor estabilidad, mostrando una diferencia de hasta 50 °C, las espumas con NFC dispersas en el medio presentan una mayor velocidad de descomposición y es aun mayor para el caso de las NFC tratadas por 30 minutos, recordando que éstas son las nanofibras que presentaron mejores resultados en las pruebas de dispersión, podemos entonces considerar que la buena dispersión y la alta conductividad térmica de las fibras pueden ayudar a promover la energía calorífica de una manera más homogénea lo cual resulta en una mayor descomposición del compuesto polimérico.

Llama la atención que para los compuestos con fibras tratadas con plasma de agua por 30 minutos se presenta una mayor velocidad de degradación de los segmentos rígidos, suponiendo una mayor interacción de las fibras con este tipo de fase en la matriz polimérica, mientras que en el caso de los nanocompuestos con fibras sin tratamiento y fibras tratadas por 60 minutos se promueve la velocidad de degradación de la segunda etapa relacionada con los segmentos suaves del PU, sugiriendo así que la mayor interacción de las cargas se presenta en esta fase de la matriz.



**Figura 6.25.** Curvas de ATG de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1% de NFC ST y NFC tratadas AG 30 y AG 60.

También se estudiaron los termogramas referentes a los nanocompuestos de PU-NFC con 3% de carga, en este caso, el compuesto polimérico con fibras tratadas por 30 minutos presentó un comportamiento diferente al discutido anteriormente, pues su velocidad de descomposición fue más lenta respecto a los compuestos con NFC sin tratamiento y con 60 minutos de tratamiento superficial hasta cerca de los 400 °C, correspondiendo esta velocidad con la degradación del polioli, que está relacionado con los segmentos flexibles del PU. En ambas figuras (6.25 y 6.26) es posible observar que las curvas correspondientes a las fibras tratadas por 30 minutos con plasma de agua presentan la degradación de la matriz polimérica hasta los 400 °C y posteriormente se presenta en los 600 °C la pérdida en peso correspondiente a la descomposición térmica de las fibras presentes en la formulación, la cual no es evidente en las curvas de los demás nanocompuestos, posiblemente por una mayor presencia de aglomerados compuestos por residuos de material degradado y nanofibras, que no permiten observar mejor cada proceso de degradación.

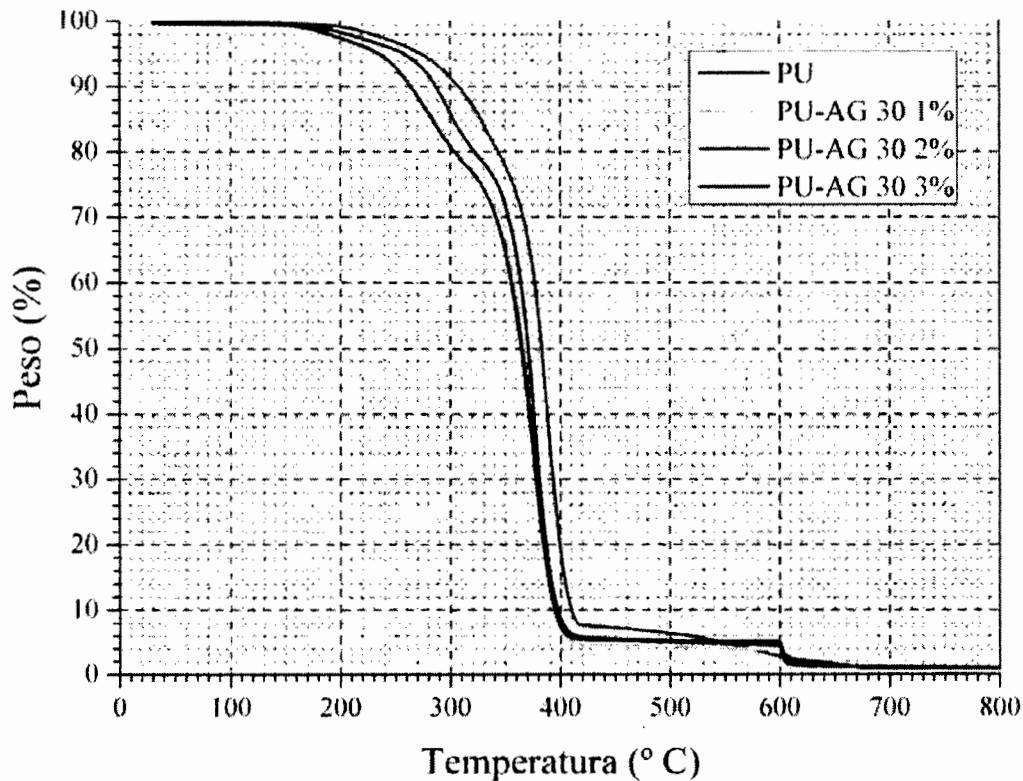


**Figura 6.26.** Curvas de ATG de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 3% de NFC ST y NFC tratadas AG 30 y AG 60.

De manera complementaria, se estudió el efecto de la cantidad de carga añadida a la matriz polimérica en la estabilidad térmica, en este caso se evaluó la influencia de las fibras modificadas con plasma de agua por 30 minutos, ya que fueron las que mejores resultados mecánicos y de dispersión presentaron. En la figura 6.27 se puede observar que las mayores velocidades de degradación las presentaron los nanocompuestos con 1 y 2% de contenido de NFC, lo anterior es congruente con los resultados arrojados en las pruebas de dispersión y con el comportamiento del módulo de almacenamiento obtenido en el ADM, pues las mejores propiedades mecánicas se presentaron con una carga de 2% de NFC-AG30, suponiendo con ello una mejor dispersión de las fibras y, al tener un mayor contenido de fibras, una mejor interacción de las nanopartículas con la matriz polimérica. Si a lo anterior añadimos el alto carácter conductivo de las NFC térmicamente, podemos justificar la mayor degradación del nanocompuesto respecto al PU sin carga. Y nuevamente se puede observar una mayor interacción de las cargas con la degradación de los segmentos rígidos, la cual se

ve disminuida con la adición de 3% de NFC tratadas, por lo que se sugiere la presencia de aglomerados que interactúan en mayor medida con los segmentos flexibles, en lugar de interactuar con los segmentos rígidos como en el caso de la adición de 1 y 2% de fibras.

En este caso se hace más evidente la degradación térmica de las NFC alrededor de los 600 °C, y este se presenta en todos los compuestos poliméricos, siendo el residuo de estos alrededor del 2% en peso, lo cual es congruente con la carga agregada, pues se pueden considerar pérdidas por la corriente del gas de oxidación.



**Figura 6.27.** Curvas de ATG de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1, 2 y 3% de NFC AG 30.

Como se mencionó anteriormente en la sección de análisis dinámico-mecánico, diversos autores han reportado un incremento en la estabilidad térmica de los nanocompuestos de PU y NFC, sin embargo la mayoría de los casos han sido reportados para PU sólido, y en el caso de Saha y col.<sup>[25]</sup> reportaron dicho incremento en espumas rígidas de poliuretano, las cuales se caracterizan por ser aislantes térmicos, con lo que se puede debatir el balance entre el funcionamiento de la matriz y las propiedades térmicas de las NFC. Es decir, mientras que la principal característica estructural de las espumas rígidas de PU es el

contenido de celdas cerradas, en las espumas flexibles las celdas son abiertas y están intercomunicadas entre ellas mediante ventanas que permiten una mayor radiación térmica por la circulación de aire entre ellas. Con lo anterior se puede explicar un incremento en la velocidad de degradación de las matrices de espumas flexibles de PU reforzadas con NFC, las cuales presentan una alta conductividad térmica.

#### *6.2.5. Espectroscopia de Impedancias y Propiedades Magnéticas.*

En esta sección se discuten los resultados obtenidos por la espectroscopia de impedancias, y complementariamente se realizaron pruebas de magnetización DC a las NFC y a los nanocompuestos poliméricos con cargas de NFC sin tratamiento y con tratamiento superficial por plasma de agua por 30 y 60 minutos, ya que estas presentaron una mejor modificación superficial y mejores propiedades mecánicas.

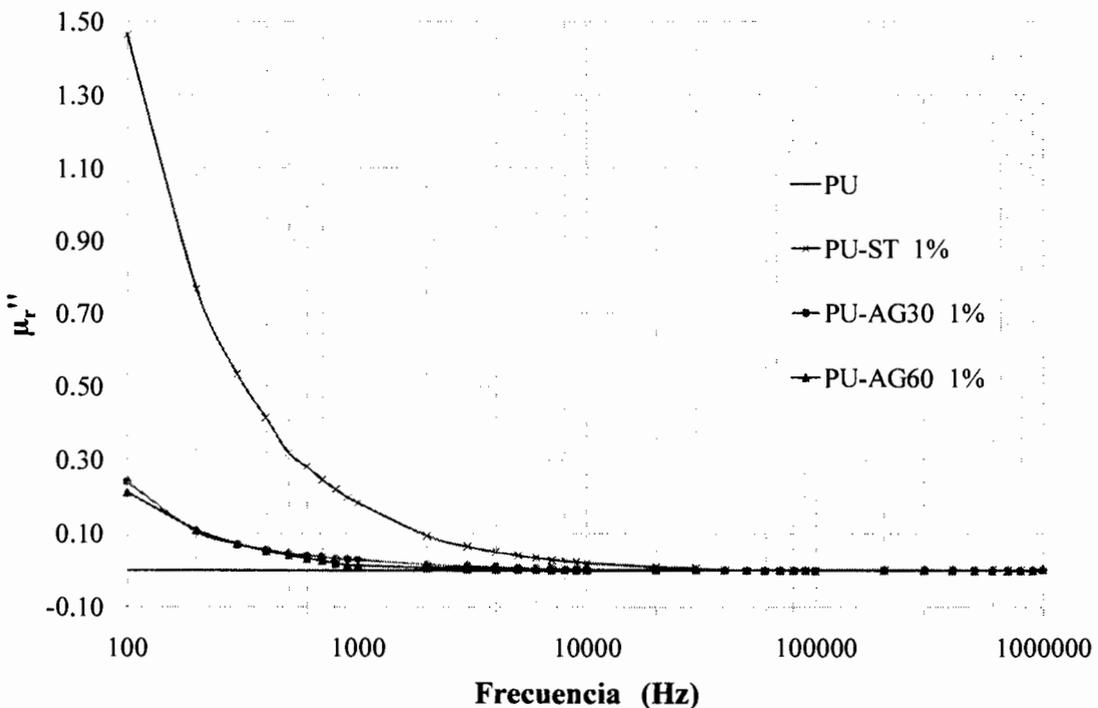
El objetivo principal de estas pruebas es el de evaluar de manera breve y general las posibilidades para que estos compuestos poliméricos puedan ser utilizados como materiales para escudos a la interferencia electromagnética. El escudo a la interferencia electromagnética se puede referir a un material que tiene la capacidad para evitar el paso de radiación electromagnética, y los principales mecanismos de bloqueo son mediante reflexión y absorción de las ondas. Ha sido ampliamente reportado que para conductores eléctricos el mecanismo principal es la reflexión de las ondas, mientras que para materiales magnéticos se presentan efectos de absorción<sup>[74]</sup>.

De la espectroscopia de impedancia se obtuvieron las componentes real e imaginaria de la permeabilidad relativa compleja, con las cuales es posible observar la respuesta del material en presencia de un campo magnético inducido y analizar cualitativamente el coeficiente de pérdidas por absorción de la componente magnética en una onda electromagnética.

El principal objetivo de esta sección es analizar los resultados de la parte de permeabilidad relativa compleja correspondiente a las pérdidas (componente imaginaria,  $\mu_r''$ ) que se presentan en la figura 6.28, se puede observar una gran influencia respecto a la modificación superficial de las NFC, en la gráfica se observa que el mayor coeficiente de pérdida se presenta en el nanocompuesto de PU con NFC sin tratamiento. Una posibilidad que las pérdidas se presenten en los compuestos con NFC sin tratamiento es que estas se

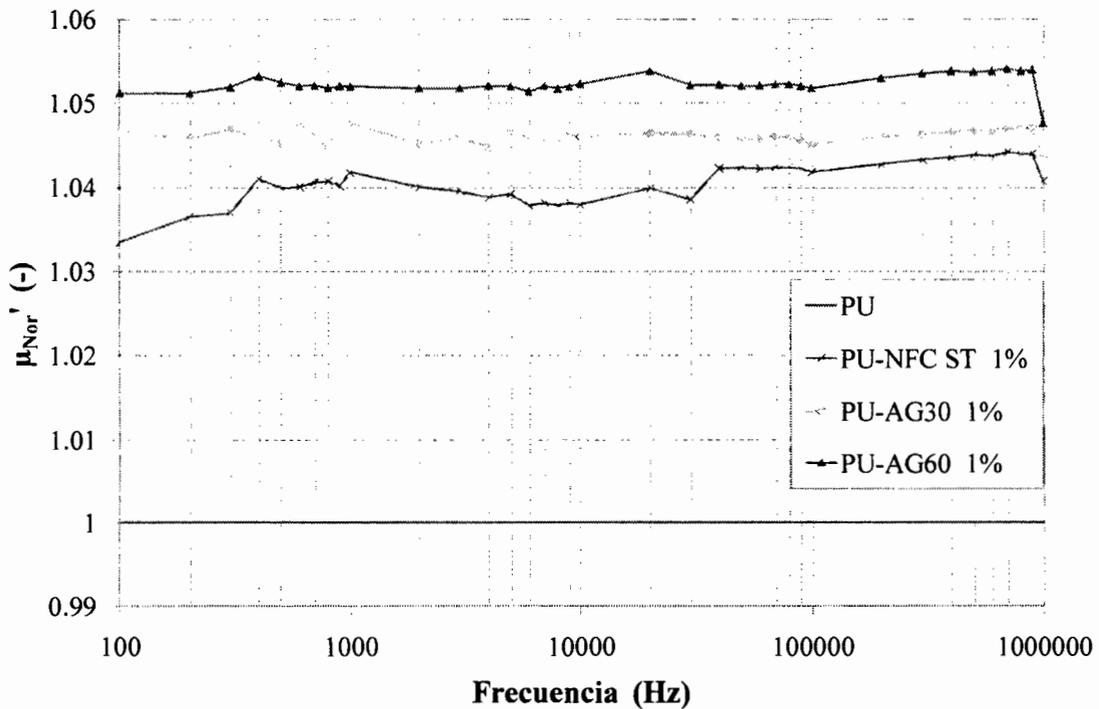
deban a la generación de “torbellinos de corriente” a lo largo de la estructura de las fibras, y que esta característica se ve disminuida una vez que las fibras son tratadas con plasma ya que se pueden reducir el número de dobles enlaces conjugados, modificando la estructura que permite a las NFC ser altamente conductivas. Esta posibilidad es poco probable, pues para considerar la generación de corrientes a lo largo de las estructuras de las fibras como mecanismo de absorción o reflexión de las ondas electromagnéticas, debería observarse un incremento del coeficiente de pérdidas conforme se incrementa la frecuencia, ya que con el incremento en la frecuencia se incrementa la corriente generada. Otra posibilidad es un cambio en el comportamiento magnético de las NFC debido al tratamiento por plasma, el cual puede provocar un reordenamiento en la estructura superficial de las fibras ya sea por la erosión del material o por la modificación química de la superficie<sup>[53]</sup>.

También se puede observar que estos materiales presentarían la capacidad de disipación de ondas electromagnéticas en bajas frecuencias, pues para frecuencias superiores a los 10 kHz la respuesta del material es prácticamente nula, y no se ve afectada por la variación del campo aplicado.



**Figura 6.28.** Curvas de la componente imaginaria de permeabilidad magnética relativa de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1% de NFC AG30 y AG60.

Para mayor practicidad en la interpretación de los resultados de la componente real de la permeabilidad relativa, se normalizaron los valores en función de la espuma de PU sin carga, los resultados se muestran en la figura 6.29, donde se puede observar que los compuestos poliméricos presentan un incremento en la parte real de la permeabilidad magnética, y la diferencia entre los diferentes tipos de fibras utilizadas se puede considerar poco significativa, sin embargo, nos sugiere la posible presencia de material magnético en los materiales compuestos, lo anterior puede explicarse por el contenido de hierro o compuestos de hierro en las NFC. Como se señaló en la sección de antecedentes, el hierro, el cobalto y el níquel son ampliamente usados como catalizadores para la obtención de nanofibras y nanotubos de carbono, y son materiales que poseen características magnéticas excepcionales<sup>[75]</sup>.

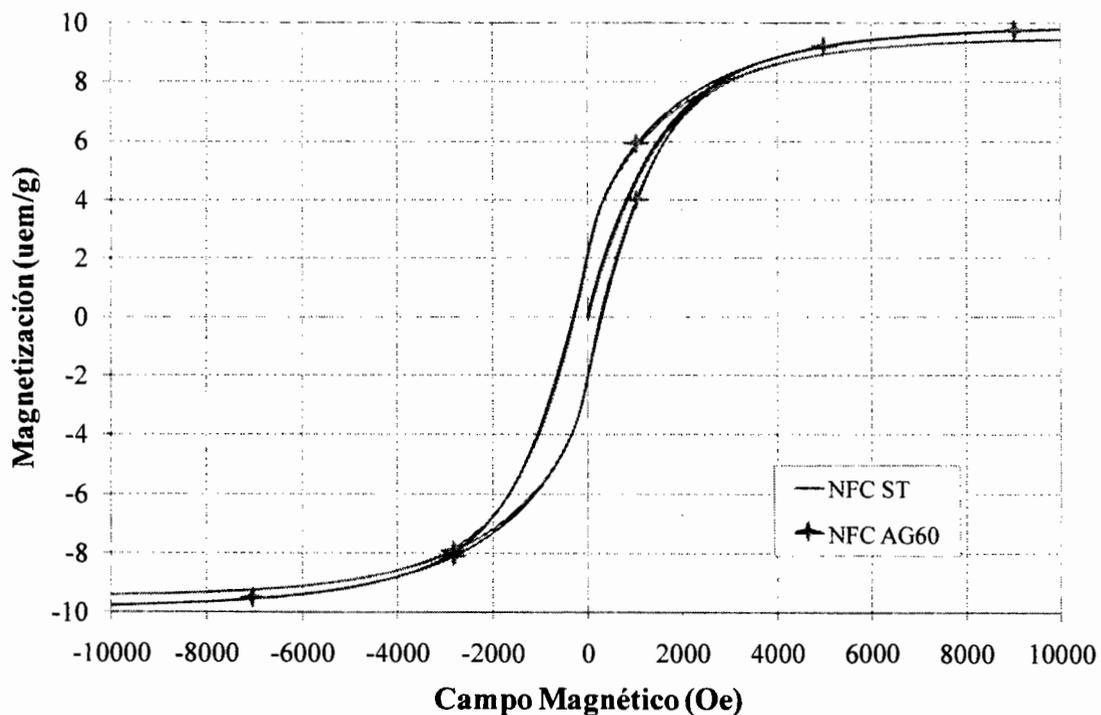


**Figura 6.29.** Curvas de la componente real de permeabilidad magnética relativa normalizada de la espuma de PU y los nanocompuestos poliméricos PU-NFC con 1% de NFC AG30 y AG60.

El hecho de que la permeabilidad del material se incremente conforme se incrementa el tiempo de tratamiento podría sugerir la dependencia que existe en el comportamiento magnético de las NFC en función del tiempo de tratamiento como se mencionaba

anteriormente, sin embargo, la complejidad de los sistemas involucrados, desde la composición química y las características estructurales de las fibras, hasta la composición resultante debido al tratamiento por plasma, es tal que se necesitaría una serie de evaluaciones enfocadas exclusivamente para determinar la correlación existente entre los posibles parámetros involucrados y el comportamiento magnético de las fibras y de los nanocompuestos<sup>[76]</sup>.

Como consecuencia de los resultados obtenidos anteriormente, se realizaron mediciones de magnetización DC, con la finalidad de estudiar la presencia de material magnético en las NFC y de los nanocompuestos poliméricos. Los resultados correspondientes a las NFC se muestran en la figura 6.30, donde se puede observar una magnetización de saturación de aproximadamente 10 uem/g y un campo coercitivo de 500 Oe. Este es un comportamiento atípico en las NFC si consideráramos solo la presencia de carbono, sin embargo, este fenómeno particularmente se puede atribuir a la presencia de material férrico en las nanofibras, y esto se justifica con la utilización de nanopartículas de hierro para la catálisis en el proceso de obtención de NFC y NTC, como se explicó al principio de este documento.



**Figura 6.30.** Curvas de magnetización DC a temperatura ambiente de NFC ST y NFC AG60.

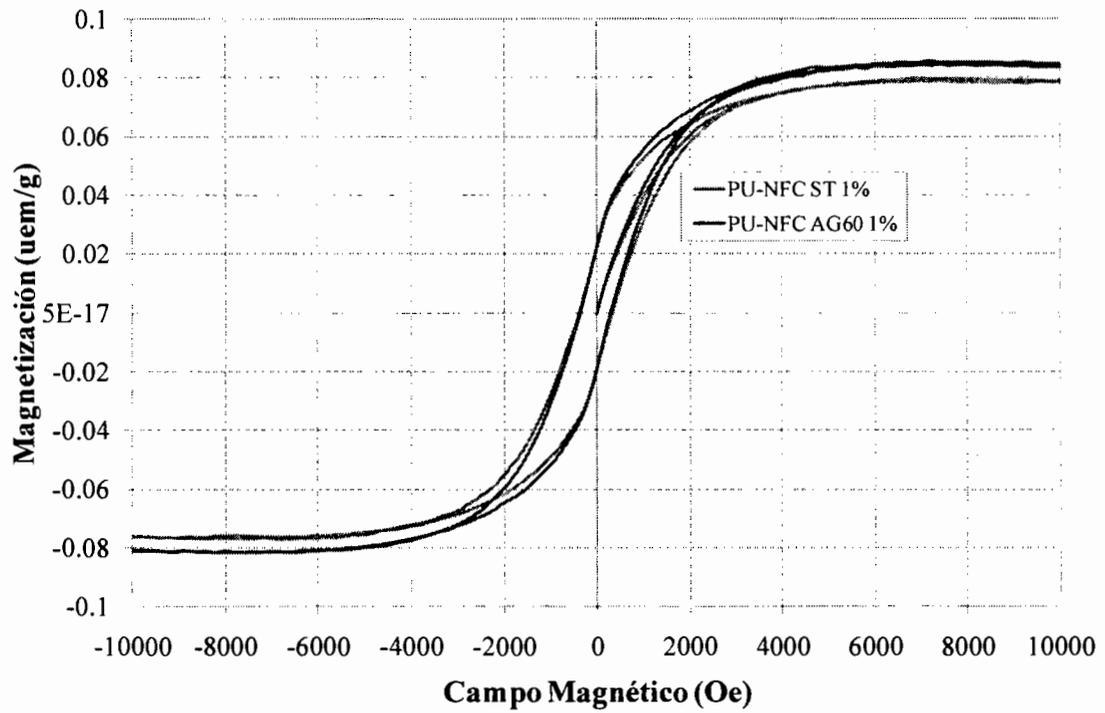
Aunque es posible considerar que el cambio en los valores de magnetización de saturación cambia significativamente, no es posible concluir que este cambio se deba únicamente por el tratamiento con plasma al que fueron sometidas las fibras, ya que como se mencionaba anteriormente, la composición de las nanofibras de carbono puede ser demasiado compleja y variable de una muestra a otra, y debido a que en este caso sólo se pretendía tener una idea generalizada del comportamiento magnético de estas no se tienen los resultados necesarios para poder descartar cualquiera de las posibilidades, entre las cuales se puede contemplar que el cambio se deba por el tratamiento de plasma o por un cambio en la composición de “impurezas” contenidas entre las diferentes muestras de fibras utilizadas.

También se evaluaron las propiedades magnéticas de los nanocompuestos poliméricos, y se obtuvieron resultados de magnetización total proporcionales al contenido de NFC como se observa en la figura 6.31. Con la finalidad de comprobar que el comportamiento magnético en los nanocompuestos correspondía a la aportación magnética por la presencia de las NFC, se analizó la relación porcentual existente entre los valores de magnetización de saturación de los nanocompuestos y los de las NFC según la siguiente relación.

$$\%NFC \cong \frac{\text{Magnetización de Saturación del Nanocompuesto}}{\text{Magnetización de Saturación de las NFC correspondiente}} \times 100 \cong 1\%$$

Los valores utilizados son de 0.078 y 9.41 uem/g para el nanocompuesto y las NFC sin tratamiento y de 0.084 y 9.78 uem/g para las fibras tratadas con plasma de agua. Con esto se encontró que, la magnetización de los compuestos corresponde a 0.84 y 0.87 % de la magnetización de saturación de las NFC correspondientes, lo cual es consistente con el contenido de 1% de NFC correspondiente a la formulación que se utilizó para la elaboración de los compuestos analizados.

Por lo que es posible señalar que la aportación magnética en los materiales compuestos se debe principalmente al contenido de material magnético en las NFC (en este caso fierro, según lo reporta el proveedor de las NFC), y a su vez, estas proveen el mismo efecto en los materiales nanocompuestos, y no es un comportamiento atribuible a la matriz de PU, o al proceso de elaboración de estos materiales.



**Figura 6.31.** Curvas de magnetización DC a temperatura ambiente de los nanocompuestos PU-NFC ST y PU-NFC AG60 con 1% en peso de nanofibras.

## 7. CONCLUSIONES.

1. Se logró la modificación superficial de las NFC mediante el uso de la técnica de funcionalización y polimerización por plasma generado por radiofrecuencia. Con dicha modificación se consiguió cambiar el carácter hidrofóbico de las nanofibras por un carácter hidrofílico.
2. Fue posible dispersar nanofibras de carbono modificadas en solventes polares como el agua, etanol y poliol. En el caso de las fibras con tratamiento superficial por plasma de agua, se logró incrementar por varias semanas la estabilidad de las dispersiones en agua y etanol, y el comportamiento de estas dispersiones se comprobó mediante análisis de dispersión de luz dinámica.
3. Mediante la espectroscopia de infrarrojo se demostró la funcionalización de las nanofibras de carbono, lográndose observar la aparición de bandas características correspondientes al carácter del plasma utilizado para las diferentes modificaciones. Sin embargo, la misma técnica en la modalidad de reflectancia total atenuada, no fue suficiente para establecer la presencia o ausencia de enlaces covalentes entre la matriz de poliuretano y las NFC modificadas por tratarse de un técnica de análisis de superficies.
4. Se obtuvo un incremento en la interacción entre el PU y las NFC tratadas con plasma de agua, el cual fue observado por microscopia electrónica de barrido.
5. La adición de 2% de NFC tratadas por 30 minutos con plasma de agua incrementó el valor del módulo elástico de la matriz de espuma flexible de PU hasta en un 30%. Con la adición de 3% en peso de NFC, el módulo disminuyó drásticamente (hasta en un 80%). El comportamiento anterior es debido una serie de factores, como un cambio en la microestructura de la espuma por la presencia de las fibras, un incremento en la adhesión interfacial entre las NFC y el PU y para el caso de la disminución del módulo, a la posible formación de un mayor número de aglomerados promoviendo la creación de puntos falla.

6. Los datos térmicos mostraron que la estabilidad térmica de los materiales compuestos fue menor que la correspondiente al PU puro. Esta observación concuerda con resultados reportados que sugieren que la interacción de las NFC es con los segmentos rígidos en lugar de los segmentos flexibles del PU.
7. Los datos de permeabilidad magnética y de magnetización sugieren que los nanocompuestos pueden ser usados como material para escudo a la interferencia electromagnética en frecuencias por debajo de los 10 kHz, en frecuencias superiores a los 10 kHz no se observaron pérdidas. No fue posible concluir el mecanismo por el cual se presenta el efecto de absorción de ondas electromagnéticas, aunque los datos de la permeabilidad magnética compleja relativa y los datos de magnetización DC, sugieren una marcada influencia por la presencia de material magnético en las NFC.
8. Para el caso particular de los materiales compuestos presentados en este trabajo, con la caracterización de propiedades físicas como la magnetización DC es posible comprobar la cantidad de carga utilizada para la elaboración de los materiales compuestos.

## 8. REFERENCIAS.

1. Fischer, H., *Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications*. Material Science & Engineering C, 2003. **23**: p. 763-772.
2. Lozano, K., J. Bonilla, and E. Barrera, *A study on nanofiber-reinforced thermoplastic composites (II): investigation of the mixing rheology and conduction properties*. Applied Polymer Science, 2001. **80**: p. 1162-1172.
3. Xu, J., J. Donohoe, and C. Pittman, *Preparation, electrical and mechanical properties of vapor grown carbon fiber (VGCF)/vinyl ester composites*. Carbon A, 2004. **35**: p. 693-701.
4. Jimenez, G.A. and S.C. Jana, *Oxidized carbon nanofiber/polymer composites prepared by chaotic mixing*. Carbon, 2007. **45**: p. 2079-2091.
5. Shi, D., et al., *Plasma deposition and characterization of acrylic acid thin film on ZnO Nanoparticles*. Material Research, 2002. **17**: p. 2555-2560.
6. Kabir, M.E., M.C. Saha, and S. Jeelani, *Effect of ultrasound sonication in carbon nanofibers/polyurethane foam composite*. Material Science & Engineering A, 2007. **459**: p. 111-116.
7. Billmaeyer, F.W., *Textbook of Polymer Science*. 3rd. Ed. ed, ed. W. Sons. 1984, New York.
8. Champetier, G. and L. Monnerie, *Introducción a la Química Macromolecular.*, ed. S.A. Espasa-Calpe. 1973, España.
9. Velasco, M.U., *Los Polímeros: Síntesis, Caracterización y Reología*. 4ª. ed, ed. E. Edicupes. 2007, México D. F.: Instituto Politécnico Nacional.
10. Papas, S.P., in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.*, I. John Wiley & Sons, Editor. 1998. p. 55-58.
11. Werner, E., et al., in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley-Interscience, Editor. 1985: New York. p. 34-37.
12. *Enciclopedia del Plástico*, C.E.d. Plástico, Editor. 2000.
13. Odian, G., *Principles of Polymerization*, ed. J.W. Sons. 2004, New York.
14. Oertel, G., *Polyurethane Handbook*, ed. H. Publishers. 1994, New York.
15. Cámara-Hinojosa, A., *Tesis Doctroal, Síntesis y Caracterización de Nanocompositos Magnéticos de Espuma de Poliuretano*. 2010, CIQA: Saltillo, Coah., Mexico.
16. Randall, D., S. Lee, and A. Hac, *The Poliurethanes Book*, ed. I. John Wiley & Sons. 2002, New York.
17. Vilar, W. *Química e tecnologia dos poliuretanos*. [cited; Available from: <http://www.poliuretanos.com.br>].
18. Buist, J.M. and H. Gudgeon, *Advances in polyurethane technology.*, ed. Willey. 1968, London.
19. *Anuario estadístico de la industria petroquímica 2007*. 2008, Secretaria de Energía: Mexico, D. F.
20. Gibson, L.J. and M.F. Ashby, *Cellular Solids. Structure and Properties*. 1997, Cambridge, England: Cambridge University Press.
21. Luo, J.J. and I.M. Daniel, *Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocpmposite*. Composites Science and Technology, 2003. **63**: p. 1607-1616.
22. Thostenson, E., C. Li, and T.W. Chou, *Nanocomposites in context*. Composites Science and Technology, 2005. **65**: p. 491-516.
23. Gao, R., et al., *Nanomechanics of individual carbon nanotubes from pyrolytically grown arrays*. Physical Review Letters, 2000. **85**: p. 622-625.

24. Meng, Q., J. Hu, and S. Mondal, *Thermal sensitive shape recovery and mass transfer properties of polyurethane/modified MWNT composite membranes synthesized via in situ solution pre-polymerization*. Membrane Science, 2008. **319**: p. 102-110.
25. Saha, M.C., M.E. Kabir, and S. Jeelani, *Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles*. Material Science & Engineering A, 2008. **479**: p. 213-222.
26. Zhang, Z.Z., et al., *Effect of carbon fibers surface treatment on tribological performance of polyurethane (PU) composite coating*. Wear, 2008. **264**: p. 599-605.
27. Lau, A.K.T. and D. Hui, *The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotube composites*. Composites B, 2002. **33**: p. 263-277.
28. Salvetat, J.P., et al., *Mechanical properties of carbon nanotubes*. Applied Physics A, 1999. **69**: p. 255-260.
29. Rhodes, S.M., et al., *Hyperbranched polyol/carbon nanofiber composites*. Polymer, 2007. **48**: p. 1500-1509.
30. Ajayan, P.M., *Nanotubes from carbon*. Chemical Reviews, 1999. **99**: p. 1787-1800.
31. Yakobson, B. and R. Smalley, *Fullerene nanotubes: C1,000,000 and beyond.*, in *American Scientist*. 1997. p. 324-337.
32. Dai, H., *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*. Surface Science, 2002. **500**: p. 218-241.
33. Breuer, O. and U. Sundararaj, *Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites*. Polymer Composites, 2004. **25**: p. 630-645.
34. Shim, M., et al., *Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition*. Nano Letters, 2002. **2**: p. 285-288.
35. Webster, T.J., et al., *Nano-biotechnology: carbon nanofibres as improved neural and orthopaedic implants*. Nanotechnology, 2004. **15**: p. 48-54.
36. Kim, H.M., et al., *Charge transport properties of composites of multiwalled carbon nanotube with metal catalyst and polymer: application to electromagnetic interference shielding*. Current Applied Physics, 2004. **4**: p. 577-580.
37. Yang, S., et al., *Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites*. Composites A, 2005. **36**: p. 691-697.
38. Yuen, S.M., C.C.M. Ma, and C.L. Chiang, *Silane grafted MWCNT/polyimide composites: Preparation, morphological and electrical properties*. Composites Science and Technology, 2008. **68**: p. 2842-2848.
39. Xiong, J., et al., *Microstructure and properties of polyurethane nanocomposites reinforced with methylene-bis-ortho-chloroaniline-grafted multi-walled carbon nanotubes*. Composites A, 2008. **39**: p. 904-910.
40. Xu, M., et al., *Synthesis and properties of novel Polyurethane-urea/multiwalled carbon nanotube composites*. Macromolecules, 2006. **39**: p. 3540-3545.
41. Zhao, C., et al., *Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups*. Solid State Chemistry, 2004. **177**: p. 4394-4398.
42. Bujans, F.B., et al., *Degree of functionalization of carbon nanofibers with benzenesulfonic groups in an acid medium*. Carbon, 2007. **45**: p. 1669-1678.
43. Nishikiori, H., et al., *In situ probing of acidic groups on acid-treated carbon nanofibers using 1-aminopyrene*. Photochemistry and Photobiology A, 2008. **193**: p. 161-165.
44. Wei, G., et al., *Surface grafting of polyesters onto carbon nanofibers and electric properties of conductive composites prepared from polyester-grafted carbon nanofibers*. Polymer, 2004. **36**: p. 316-322.

45. Ryszkowska, J., et al., *Dispersion of carbon nanotubes in polyurethane matrix*. Physica E, 2007. **39**: p. 124-127.
46. Wu, H.L., et al., *Preparations and properties of maleic acid and maleic anhydride functionalized multiwall carbon nanotube/poly(urea urethane) nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2007. **67**: p. 1854-1860.
47. Barber, A.H., S.R. Cohen, and H.D. Wagner, *Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength*. Applied Physics Letters, 2003. **82**: p. 4140-4142.
48. Utracki, L.A., *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology.*, ed. H.G. Pabuns. 1990, New York.
49. Kubota, S., et al., *Dispersion of acid-treated carbon nanofibers into gel matrices prepared by the sol-gel method*. Physical Chemistry B, 2005. **109**: p. 23170-23174.
50. Zhao, J., et al., *How does surface modification aid in the dispersion of carbon nanofibers?* Physical Chemistry B, 2005. **109**: p. 23351-23357.
51. deValle, L.F.R., M.G.N. Velázquez, and E.H. Hernández, *Surface modification of CNF's via plasma polymerization of styrene monomer and its effect on the properties of PS/CNF nanocomposites*. Applied Polymer Science, 2008. **107**: p. 1893-1899.
52. Orta, C.A.A., et al., *Surface modification of carbon nanotubes with ethylene glycol plasma*. Carbon, 2009. **47**: p. 1916-1921.
53. Denes, F.S. and S. Manolache, *Macromolecular plasma-chemistry: An emerging field of polymer science*. 2004. **29**: p. 815-885.
54. Meeks, E. and P. Ho, *Modeling plasma chemistry for microelectronics manufacturing*. Thin Solid Films, 2000. **365**: p. 334-347.
55. D'Agostino, R., *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers.*, ed. A. Press. 1990.
56. He, P., et al., *Surface modification and ultrasonication effect on the mechanical properties of carbon nanofiber/polycarbonate composites*. Composites A, 2006. **37**: p. 1270-1275.
57. Shi, D. and P. He, *Surface modifications of nanoparticles and nanotubes by plasma polymerization*. Review on Advanced Materials Science, 2004. **7**: p. 97-107.
58. Smith, A.L., *Applied Infrared Spectroscopy. Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-solving*, ed. I. John Wiley & Sons. 1979, New York.
59. Silverstein, R.M. and F.X. Webster, *Spectrometric identification of organic compounds*. 6<sup>a</sup> Ed. ed, ed. I. John Wiley & Sons. 1998.
60. Perkin Elmer, I., *Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*. I. Perkin Elmer, Editor. 2008: Waltham, MA.
61. Price, D., *Dynamic Mechanical Analysis*. 2006, Loughborough University.
62. Foreman, J., *Dynamic Mechanical Analysis of Polymers.*, in *American Laboratory*. 1997.
63. Menard, K.P., *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction.*, ed. C. Press. 2008, Boca Raton, U. S. A.
64. *Use of TGA to Distinguish Flame-Retarded Polymers from Standard Polymers.*, in *Thermal Analysis and Rheology*, TA Instrument.
65. Poole, C.P. and F.J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*. 2003, New Jersey, USA.: John Wiley and Sons, Inc.
66. Schärfl, W., *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*. 2007, Leipzig, Alemania.: Springer.
67. Xia, H. and M. Song, *Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites*. Soft Matter, 2005. **1**: p. 386-394.
68. Zhang, L., et al., *Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with hydroxyl group-terminated moieties*. Chemistry of Materials, 2004. **16**: p. 2055-2061.

69. Tsubokawa, N., *Preparation and properties of polymer-grafted carbon nanotubes and nanofibers*. *Polymer*, 2005. **37**: p. 637-655.
70. Li, Y.H., et al., *Self-organized ribbons of aligned carbon nanotubes*. *Chemistry of Materials*, 2002. **14**: p. 483-485.
71. Cruz-Delgado, V.J., et al., *Nanocompuestos Poliméricos Semiconductores de PET/MWCNT: Preparación y Caracterización*. *Superficies y Vacío.*, 2007. **20**: p. 6-11.
72. Liu, Y.T., et al., *Noncovalent surface modification of carbon nanotubes for solubility in organic solvents*. *Carbon*, 2006. **44**: p. 1613-1616.
73. Mondal, P. and D.V. Khakhar, *Rigid Polyurethane-Clay Nanocomposite Foam: Preparation and Properties*. *Applied Polymer Science*, 2007. **103**: p. 2802-2809.
74. Guo, Z., et al., *Magnetic and electromagnetic evaluation of the magnetic nanoparticle filled polyurethane nanocomposites*. *Applied Physics*, 2007. **101**: p. 5111-5113.
75. Wu, J. and D.D.L. Chung, *Combined use of magnetic and electrically conductive fillers in a polymer matrix for electromagnetic interference shielding*. *Electronic Materials*, 2008. **37**: p. 1088-1094.
76. Liu, Z., et al., *Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites*. *Carbon*, 2007. **45**: p. 821-827.

## NOMENCLATURA.

PET	Polietilen-tereftalato.
PE	Polietileno.
PP	Polipropileno.
PU	Poliuretano.
PC	Policarbonato.
PUT	Poliuretano Termo-plástico.
NTC	Nanotubos de Carbono.
NFC	Nanofibras de Carbono.
DQV	Deposición Química de Vapor.
IR	Infrarrojo.
RTA	Reflectancia Total Atenuada.
ADM	Análisis Dinámico-Mecánico.
ATG	Análisis Termo-Gravimétrico.
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido.
ST	NFC Sin Tratamiento.
EG 30	NFC Tratadas con Plasma de Etilenglicol por 30 minutos.
AG 30	NFC Tratadas con Plasma de Agua por 30 minutos.
EG 60	NFC Tratadas con Plasma de Etilenglicol por 60 minutos.
AG 60	NFC Tratadas con Plasma de Agua por 60 minutos.
PU-ST	Nanocompuestos de PU con NFC Sin Tratamiento.
PU-EG 30	Nanocompuestos de PU con NFC Tratadas con plasma de Etilenglicol por 30 minutos.
PU-AG30	Nanocompuestos de PU con NFC Tratadas con plasma de Agua por 30 minutos.
PU-EG 60	Nanocompuestos de PU con NFC Tratadas con plasma de Etilenglicol por 60 minutos.
PU-AG 60	Nanocompuestos de PU con NFC Tratadas con plasma de Agua por 60 minutos.

