CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

CIQA

PROGRAMA DE MAESTRIA EN TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

"MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE NANOFIBRAS DE CARBON MEDIANTE POLIMERIZACIÓN POR PLASMA Y SU EFECTO EN LA DISPERSIÓN Y PROPIEDADES DE TENSIÓN EN NANOCOMPUESTOS DE PS/CNFs Y PA6/CNFs"

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

CENTRE DE INFORMACIÓNAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

1 1 AGO 2008

RECIBIDO

PRESENTA:

I.C.M. ERNESTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

ASESOR: DR. LUIS FRANCISCO RAMOS DE VALLE

ASESORA: DRA. MARIA GUADALUPE NEIRA VELAZQUEZ

Saltillo Coahuila. Noviembre 2007

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Modificación Superficial de Nanofibras de Carbón Mediante Polimerización por Plasma y su Efecto en la Dispersión y Propiedades de Tensión en Nanocompuestos de PS/CNFs y PA6/CNFs

Presentada por:

ERNESTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorado por:

DR. LUIS FRANCISCO RAMOS DE VALLÉ DRA. MA. GUADALUPE NEIRA VELÁZQUEZ

SINODALES

Dr. Eduardo Ramírez Vargas Presidente

M.C. Isaura Gpe. Yáñez Flores Secretario

wiz Ramos M.C. Elia M oca

Saltillo, Coahuila

Noviembre, 2007

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRIA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ERNESTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ FIRMA

TITULO: <u>Modificación Superficial de Nanofibras de Carbón Mediante</u> <u>Polimerización por Plasma y su Efecto en la Dispersión y Propiedades de</u> Tensión en Nanocompuestos de PS/CNFs y PA6/CNFs.

ASESORES: Dr. Luis Francisco Ramos de Valle FIRMA: Tuit Kauro Dra. Ma. Guadalupe Neira Velázquez 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 <u>8</u> de <u>noviembre</u> de <u>2007</u>

flaged

Dr. Juan Àéndez Nonell Director General del CIQA

Sello de la Institución

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 8 de noviembre de 2007

ERNESTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

Nombre y Firma

Emisto - Minindur - Hinonder

PARTE DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DEL PRESENTE TRABAJO HAN SIDO PRESENTADOS EN LOS CONGRESOS QUE SE MENCIONAN A COTINUACION:

Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México (SPM) 2006 con el título:

EFECTO DE LA FUNCIONALIZACION DE NANOFIBRAS DE CARBONO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE NANOCOMPUESTOS DE MATRIZ DE POLIESTIRENO.

Congreso Internacional de Química Industrial 2007. Monterrey NL. Con el título:

COMPATIBILIZACION DE COMPUESTOS PS/CNF POR MODIFICACIÓN DE LA FASE DISPERSA MEDIANTE POLIMERIZACIÓN ASISTIDA POR PLASMA

International Materials Research Congress. Agosto 2007. Cancún. Con el título:

SURFACE MODIFICATION OF CARBON NANOFIBERS (CNFs) BY PLASMA POLYMERIZATION WITH ACRYLIC ACID. PROPERTIES OF NANOCOMPOUNDS OF NYLON 6/CNFs.

➢ Fourth International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology in Monterrey N. L. Noviembre 2007.

SURFACE MODIFICATION OF CARBON NANOFIBRES VIA PLASMA POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID

Ha sido publicado un artículo en el Journal of Applied Polymer Science. Vol. 107. 1893-1899 (2008), titulado:

Surface Modification of CNFs Via Plasma Polymerization of Styrene Monomer and Its Effect on the Properties of PS/CNF Nanocomposites.

L. F. Ramos-de Valle, M. G. Neira-Velázquez and E. Hernández-Hernández

A mis padres y hermanos

AGRADECIMIENTOS

- > A mi familia quien ha sido el soporte moral, económico y siempre han creído en mí.
- > Al CONACYT por apoyarme económicamente por medio de la beca nacional.
- > A CIQA por permitirme la facilidad de realizar mis estudios de maestría.
- A mis asesores de tesis por sus invaluables consejos para desarrollar plenamente el presente trabajo.
- A mis sinodales por sus comentarios constructivos que permitieron realizar un mejor escrito.

> A la coordinación de laboratorio central de instrumentación analítica

- ✓ M. C. Esmeralda Monserrat Saucedo Salazar por su apoyo en las tomas de micrografías de SEM.
- ✓ Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por su apoyo en los análisis de DSC y TGA.
- ✓ Q. F. B. Myriam Lozano Estrada por su apoyo en los difractogramas y tomas de SEM.
- ✓ M. C. Blanca Margarita Huerta Martínez por su apoyo en los DCS y difractogramas.
- ✓ M. C. María Luisa López Quintanilla por su apoyo en las tomas de SEM
- M. C. Silvia Torres Rincón por su apoyo en la determinación de pesos moleculares, espectros de infrarrojo y dispersión de luz dinámica.
- ✓ Lic. Josefina Zamora Rodríguez por su apoyo en algunas tomas de microscopía óptica.

> Al laboratorio de ensayos Físico-mecánicos

- ✓ M. C. Alfredo Cárdenas Quiñones por la facilidad de permitirme realizar los acondicionamientos y las mediciones de tensión de los nanocompuestos.
- M. C. Jesús Guadalupe Quiróz López por su apoyo y facilidad en el entrenamiento de preparación de muestras para ensayos mecánicos.
- ✓ Lic. Hilda Lucia Prado López por su apoyo y entrenamiento para el uso de la máquina Instrun.

> Al departamento de procesos de transformación de plásticos

- ✓ Ing. Jesús Gilberto Rodríguez Velázquez por su apoyo en el uso de la cámara Brabender.
- ✓ Ing. Rodrígo Cedillo García por su apoyo y consejos para el uso de presas y cámara Brabender.
- ✓ Tec. Juan Francisco Zendejo Rodríguez por su apoyo y facilidad en el uso de la cámara Brabender y prensas.
- ✓ Tec. Ma. Concepción González Cantú por su apoyo en el préstamo de material de laboratorio.
- > Sr. Manuel López por su apoyo incondicional en la facilidad de material en general.
- Al Dr. Carlos Alberto Ávila Orta por compartir sus experiencias y mostrar siempre un don de amistad.
- > Al Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa por su invaluable amistad y sus consejos.
- > A la Dra. Leticia Larios López por sus excelentes consejos y comentarios.
- > A la M. C. Rosa Julia Rodríguez por su gran amistad.
- A mis compañeros y amigos: Pablo Gonzales Morones, Lorena Farías, Víctor Cruz Delgado y Carlos Alberto Rodríguez Calzadíaz.
- Un agradecimiento muy especial a mi gran amigo Alfonso Zuñiga Portillo por ser una persona quien me ha inducido al camino de la reflexión y concientización en muchos aspectos de la vida.
- > A Laura Carranza Ramírez por permitirme compartir su gran amistad.

SIGLAS Y ACRÓNIMOS UTILIZADOS

CNFs: Nanofibras de Carbón CNT: Nanotubos de carbón SWCNT: Nanotubos de carbón de pared sencilla MWCNT: Nanotubos de carbón de paredes múltiples TEM: Microscopia Electrónica de Transmisión HRTEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución SEM: Microscopía Electrónica de Barrido FESEM: Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo AFM: Microscopía de Fuerza Atómica CVD: Deposición Química de Vapor TGA: Análisis Termogravimétrico TGA-MS: Análisis Termogravimétrico acoplado a Espectrometría de Masas DLS: Dispersión de Luz Dinámica FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido SAXS: Dispersión de Rayos X en Ángulo Bajos **PS:** Poliestireno PA6: Poliamida 6 Ny6: Nylon 6

AGRADECIMIENTOS	VI
SIGLAS Y ACRÓNIMOS UTILIZADOS	VIII
INDICE DE FIGURAS	XI
INDICE DE TABLAS	XIV
RESUMEN	XV
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1	4
1.1 ANTECENDENTES	4
1.1 ANTECENDENTES.	4
1.1.2 Pasando de una escala micrométrica a una escala nanométrica	6
1.2 NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBÓN	7
1.2.1 Propiedades de las nanoestructuras de carbón	7
1.2.2 ¿Por que utilizar nanofibras de carbón?	10
1.2.3 Diferencia entre nanofibras y nanotubos de carbón	12
1.2.4 Límite máximo en las propiedades de tensión de las nanofibras/nanotubos de carbón	en los
nanocomputes ios	14
1.3 CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBON (CNFS)	X (WAXS)
1.5.1 Caracterización estructural de nanojioras de carbon por medio Difracción de Rayos.	15
1.3.2 Caracterización de nanofibras de carbón por FTIR	16
1.3.3 Caracterización de CNF/CNT mediante TGA	17
1.3.4 Caracterización de nanoestructuras de carbón utilizando pruebas de dispersión en di	solventes
	18
CAPITULO 2	20
2.1 MATERIALES COMPUESTOS	20
2.1.1 Métodos de compatibilización entre nanoestructuras de carbón y polímeros	20
2.1.2 Factores que inciden en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos	23
2.2 APLICACIONES POTENCIALES DE LOS NANOCOMPUESTOS	
CAPITULO 3	27
	27
3.1 ESTADU DEL PLASMA	
3.3 POLIMERIZACIÓN POR PLASMA	29
CAPITULO 4	31
4.1 JUSTIFICACIÓN	31
4.2 HIPÓTESIS	32
4.3 OBJETIVO GENERAL	32
4.4 OBJETIVOS PARTICULARES	32
CAPITULO 5. PARTE EXPERIMENTAL	33
5.1 MATERIALES	22
5.2 METODOLOGÍA	
5.2.1 Parte I. Descripción del reactor de plasma	
5.2.2 Parte II. Caracterización de las CNFs tratadas por plasma	
5.2.2.1 Pruebas de dispersión en disolventes	35
5.2.2.2 Medición de Ángulos de Contacto	36
5.2.2.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	
5.2.2.4 Espectroscopia Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)	

5.2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	
5.2.5 Farle III. Freparación y caracterización de nanocompuestos	
CAPITULO 6. RESULTADOS DE NANOCOMPUESTO	15
PS/CNFs	40
6.1 CARACTERIZACION DE NANOFIBRAS DE CARBÓN TRATADAS EN PLASMA DE	
ESTIRENO	40
6.1.1 Mecanismo propuesto de modificación superficial de las CNFs	40
6.1.2 Pruebas de dispersión en disolventes	
6.1.3 Medición del ángulo de contacto de las CNFs.	
6.1.4 Espectroscopia de Infrarrojo de las CNFs (FTIR)	
6.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA) de las CNFs	
6.1.6 Rayos X de las nanofibras de carbón	
6.1.7 Morfologia superficial de las CNFs posterior al tratamiento por plasma de estireno	
6.2 PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS A BASE DE POLIESTIRENO (PS) CON	()
NANOFIBRAS TRATADAS EN PLASMA DE ESTIRENO	
6.2.1 Resultados SEM nanocompuestos PS/CNFs.	01
6.2.1.1 Dispersion de CNFs en la matriz de PS.	01
6.2.1.2 Evidencia de compatibilidad entre el PS y CNFs	04
6.2.1.3 Evidencia de transferencia de carga de las CNFs a la matriz de PS	00
6.2.1.4 Disminucion de la relación de forma de las CNFs	
6.2.2 Difraccion de rayos X de compuesios de PS/CNFs	
6.2.3 DSC de nanocompuestos PS/CNFs.	
6.2.4 Analisis termogravimetrico (TGA) de los nanocompuestos de PS/CNFs	/3
6.2.5 Propiedades de tension de los nanocompuestos PS/CNPS	01
CADITHLO 7 DESHLTADOS DE NANOCOMPHESTO	26
CALITULO 7. RESULTADOS DE NANOCOMI DESIC	<i>.</i>
PA6/CNFs	87
7.1 CARACTERIZACION DE NANOFIBRAS DE CARBON TRATADAS EN PLASMA DE A	
ACKILICO.	
7.1.1 Pruebas de dispersion en disorventes de Civis modificadas en plasma de acido acritico	07
7.1.2 FIIR de CNFs modificadas en plasma de ácido actúcio	
7.1.5 Dispersion de Luz de CNFs modificadas en plasma de actua acritico	104
7.1.4 Estabilidada termica de CNFS modificadas en plasma de ácido acritico	104
7.1.5 SEM de UNES TETTATATAS EN PLASMA de actao actuico	100
7.2 PROPIEDADES DE LOS NANOCOMPUESTOS PAO/CNFS	109
7.2.1 SEM de nanocompuestos FAO/CNFS	115
7.2.2 Estabiliada termica de nanocompuestos de PAO/CNFS	115
7.2.3 DCS ae nanocompuestos PA/CNFs	11/
7.2.4 Dijraccion al rayos x al nanocompuesios PAO/CNFs	121
7.2.5 Propiedades mecanicas de nanocompuesios PAO/CNFs	123
CONCLUSIONES	.129
	101
TRABAJO FUTURO	.131
DEFEDENCIAS	132

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1. GEOMETRÍAS DE DIFERENTES PARTÍCULAS Y SUS RELACIONES DE ÁREA-VOLUMEN, TOMADO DE
FIGURA 1.2. MÓDULOS DE TENSIÓN PARA DIFERENTES MATERIALES DE INGENIERÍA. TOMADO DE KIN-TAK
(2002) [33]
FIGURA 1. 3. MÓDULO DE YOUNG PARA NANOCOMPUESTOS AMORFOS Y SEMICRISTALINOS COMO FUNCIÓN DE
LA CONCENTRACIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBÓN. TOMADO DE SHAFFER Y SANDLER [7]
FIGURA 1.4. VISTA SUPERIOR EN LOS EXTREMOS DE SCNT, MWCNT AND CNF. TOMADA DE REFERENCIA
[12]. 15 EXTRUCTURE OF CARDÓN DE RADEDES MULTURES (A) VIDIA EXTRUCTURE
FIGURA 1.3. ESTRUCTURA DE UN NANOTUBO DE CARBON DE PAREDES MULTIPLES (A) Y UNA ESTRUCTURA CONTÍNUA FOUTURA ENTE (D) [59]
FIGURA 3 1 ESTADO DEL PLASMA V SUS TEMPERATURAS ASOCIADAS 28
FIGURA 5, 1, REACTOR DE PLASMA I SUS TEMI ERATORAS ASOCIADAS
FIGURA 5. 2. GONIÓMETRO UTILIZADO PARA LA MEDICIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO DE LAS NANOFIBRAS DE
CARBÓN MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE
FIGURA 6. 1. MECANISMO PROPUESTO DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL POLIESTIRENO SINTETIZADO POR
PLASMA SOBRE LA SUPERFICIE DE CNF42
FIGURA 6. 2. DISPERSIÓN DE CNFS EN AGUA. A) CNFS SIN MODIFICAR.B) CNFS MODIFICADAS POR 30 MIN A
50 W. C) CNFs modificadas por 60 min a 150 W43
FIGURA 6. 3. DISPERSIÓN DE CNFS EN ETANOL. A) CNFS SIN TRATAR. B) CNFS 30 MIN A 50 W. C) CNFS 120
MIN A 150 W
FIGURA 6. 4. DISPERSION DE CNFS EN ACETONA: A) SIN TRATAMIENTO. B) 30 MIN A 50 W. C) 120 MIN A 120
MIN. 5 MIN DESPUES
FIGURA 0. 5. DISPERSION DE CINES EN CLOROFORMO, A) CINES SIN TRATAR. B) CINES TRATADAS 50 MIN A 50
FIGURA 6 6 MEDICIONES DE ÁNGULO DE CONTACTO DE CONES EN ELICIÓN DEL TIEMPO Y LA POTENCIA DE
TRATAMIENTO
FIGURA 6. 7. ESPECTROS OBTENIDOS POR FTIR DE NANOFIBRAS DE CARBÓN MODIFICADAS EN PLASMA DE
ESTIRENO. A) CNFS SIN TRATAR. B) CNFS 30 MIN A 50 W. C) CNFS 30 MIN A 100 W. D) CNFS 60 MIN
A 150 W
A 150 W. 47 FIGURA 6. 8. CURVAS OBTENIDAS POR TGA DE NANOFIBRAS DE CARBÓN. 51 FIGURA 6. 9. DERIVADA DE CURVAS OBTENIDAS POR TGA DE NANOFIBRAS DE CARBÓN EN UN INTERVALO DE 30-550 °C. A) CNFS PURAS. B) CNFS 30 MIN A 50 W. C) CNFS 120 MIN A 150 W. 52 FIGURA 6. 10. TGAS DE CNFS EN UN INTERVALO DE 30-600 °C. 53 FIGURA 6. 11. DERIVADA DE CURVAS OBTENIDAS POR TGA DE NANOFIBRAS DE CARBÓN EN UN INTERVALO DE 550-700°C. 54 FIGURA 6. 12. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE NANOFIBRAS DE CARBÓN PYROGRAF III PR-24 GRADO PS. 55 FIGURA 6. 13. MICROGRAFÍA DE SEM DE AGLOMERADOS COMPUESTOS DE CNFS SIN TRATAR. 57 FIGURA 6. 14. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE CNFS A 1000X. 58 FIGURA 6. 15. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE CNFS SIN TRATAMIENTO. 59 FIGURA 6. 16. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE CNFS SIN TRATAMIENTO. 59 FIGURA 6. 17. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE CNFS MODIFICADAS POR PLASMA DE ESTIRENO A 50 W POR 30 MIN. 60 FIGURA 6. 17. MICROGRAFÍAS DE SEM DE CNFS MODIFICADAS POR PLASMA DE ESTIRENO A 100 W POR 60 MIN. 60 FIGURA 6. 18. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE CNFS MODIFICADAS POR PLASMA DE ESTIRENO A 100 W POR 60 MIN. 60 FIGURA 6. 19. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE NANOCOMPUESTOS PS/CNF AL 5% W/W SIN MODIFICAR. 62 FIGURA 6. 19. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE NANOCOMPUESTOS PREPARADOS AL 1% CON MINDENDRA 6. 19. MICROGRAFÍA TOMADAS POR SEM DE NANOCOMPUESTOS PREPARADOS AL 1% CON
A 150 W

FIGURA 6. 24. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE NANOCOMPUESTOS PS/CNF 0.5% WT MODIFICADAS POR 100 W y 1 h
FIGURA 6. 25. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE NANOCOMPUESTOS CON CNF AL 1% MODIFICADAS POR 30 MIN Y 50 W
FIGURA 6. 26. FRAGMENTO DE CNF MODIFICADA INCRUSTADA EN LA MATRIZ Y, SE ASUME QUE SE LE
DESPRENDIERON CAPAS GRAFITICAS
FIGURA 6. 27. MICROGRAFIAS TOMADAS POR SEM DE NANOCOMPUESTOS PS/CNFS AL 5% WT TRATADAS POR 30 MD & 150 W & A) 50 000 X B) 80 000 X
FIGURA 6. 28. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE NANOCOMPLIESTOS PS/CNF SIN MODIFICAR CNF
POSIBLEMENTE CORTADAS DURANTE EL MEZCLADO
FIGURA 6. 29. MICROGRAFÍAS TOMADAS POR SEM DE NANOCOMPUESTOS PS/CNF AL 1% WT MODIFICADAS POR 30 MIN A 50 W
FIGURA 6. 30. MODELO DE FRACTURA PROPUESTO DE PROBETAS PARA COMPUESTOS PS/CNF MODIFICADOS. A)
POSIBLE DISTRIBUCIÓN ALEATORIA DE LAS CNF MODIFICADAS EN LA MATRIZ DE POLIESTIRENO. B)
SUPERFICIE DE FRACTURA CON UNE SOBRESALIENTES
FIGURA 6. 31. PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS A DE NANOCOMPUESTOS DE PS/CINFS,
POLIESTIRENO VIRGEN DE RESIRENE 75
FIGURA 6. 33. GRAFICA DE TGA DE NANOCOMPUESTOS PREPARADOS CON CNFS SIN TRATAR
FIGURA 6. 34. TERMOGRAVIMETRÍA DE NANOCOMPUESTOS PS/CNFS SIN TRATAR EN UN INTERVALO DE
TEMPERATURA DE 30-400°C77
FIGURA 6. 35. CURVAS OBTENIDAS POR TGA DE NANOCOMPUESTOS PREPARADOS AL 0.5% WT79
FIGURA 6. 36. CURVAS DE TGA DE NANOCOMPUESTOS QUE CONTIENEN CNFS AL 0.5% EN UN INTERVALO DE
30-400 °C
FIGURA 0. 57, CURVAS DE LOA DE NANOCOMPUESTOS A DISTINTAS CONCENTRACIONES Y CONDICIONES DE MODIFICACIÓN DE CNES
FIGURA 6. 38. DIAGRAMA ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE NANOCOMPUESTOS PS/CNFS AL 3% WT
FIGURA 6. 39. DIAGRAMA ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE NANOCOMPUESTOS PS/CNFS AL 5% WT
FIGURA 6. 40. MÓDULOS DE YOUNG DE NANOCOMPUESTOS DE PS/CNFS BAJO DISTINTAS CONDICIONES84
FIGURA 7. 1. FOTOGRAFÍAS QUE MUESTRAN LA DISPERSIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBÓN EN AGUA. DE
IZQUIERDA A DERECHA. CNFS SIN TRATAR, CNFS TRATADAS TODAS A 50 W POR 30 MIN, 60 MIN Y 120
MIN. A) SIN AGITACIÓN. B) CON AGITACIÓN. C) DESPUÉS DE 20 H
FIGURA 7. 2. FOTOGRAFIAS QUE MUESTRAN LA DISPERSION DE NANOFIBRAS DE CARBON EN AGUA. DE
IZQUIERDA A DERECHA. UNFS SIN TRATAR, UNFS TRATADAS A 100 W POR 30 MIN, 60 MIN Y 120 MIN.
FIGURA 7 3 FOTOGRAFÍAS QUE MUESTRAN LA DISPERSIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBÓN EN ETANOL. DE
IZQUIERDA A DERECHA. CNFS SIN TRATAR, CNFS TRATADAS POR 30 MIN, 60 MIN Y 120 MIN. A) SIN
AGITACIÓN. B) CON AGITACIÓN. C) 20 H DESPUÉS. D) 20 H DESPUÉS
FIGURA 7. 4. FOTOGRAFÍAS QUE MUESTRAN LA DISPERSIÓN DE NANOFIBRAS DE CARBÓN EN ACETONA. DE
IZQUIERDA A DERECHA. CNFS SIN TRATAR, CNFS TRATADAS POR 30 MIN, 60 MIN Y 120 MIN. B, D) 20 H
DESPUES
IZOUUERDA A DERECHA CNES SIN TRATAR CNES TRATADAS POR 30MIN 60MIN Y 120MIN A) Y C) 5
MINUTOS DESPUÉS DE AGITAR. B) Y D) 24H DESPUÉS DE AGITAR.
FIGURA 7. 6. ESPECTROS DE FTIR DE NANOFIBRAS DE CARBÓN MODIFICADAS EN PLASMA DE ÁCIDO ACRÍLICO.
A) CNF SIN TRATAR. B) CNFS TRATADAS A 50 W POR 30 MIN. C) CNFS TRATADAS A 50 W POR 60 MIN.
FIGURA 7. 7. ESPECTROS DE FTIR DE NANOFIBRAS DE CARBÓN MODIFICADAS EN PLASMA DE ÁCIDO ACRÍLICO.
A) CNF SIN TRATAR. B) CNFS TRATADAS A 100 W POR 30 MIN. C) CNFS TRATADAS A 100 W POR 60
MIN
FIGURA 7, 8, EVOLUCION DE LA DISPERSION DE CINFS SIN IRA IAMIENTO AGITADAS MANUALMENTE.
DIFFRENTES TIEMPOS DE DIFUSIÓN
FIGURA 7. 10. DISPERSIÓN DE CNFS SIN TRATAR VS. CNFS MODIFICADAS A 50 W POR 30 MIN AL TIEMPO
CERO
FIGURA 7. 11. DISPERSIÓN DE CNFS SIN TRATAR VS. CNFS TRATADAS A 50 W POR 30 MIN COMO FUNCIÓN DEL
NÚMERO DE PARTÍCULAS DESPUÉS DE 60 MIN
FIGURA 7. 12. DISPERSIÓN DE CNFS SIN TRATAR VS. CNFS TRATADAS A 50 W POR 30 MIN MEDIDAS EN
FUNCION DEL VOLUMEN DESPUES DE 60 MIN

FIGURA 7. 13. DISPERSIÓN DE CNFS ULTRA-SONIFICADAS MEDIDOS EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE PARTÍCULAS
AL TIEMPO CERO
FIGURA 7. 14. DISPERSIÓN DE CNFS EN AGUA MEDIDOS EN FUNCIÓN DEL VOLUMEN AL TIEMPO CERO102
FIGURA 7. 15. DISPERSIÓN DE CNFS EN AGUA, MEDIDOS EN NÚMERO DESPUÉS DE 180 MINUTOS103
FIGURA 7. 16. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE CNFS TRATADAS EN PLASMA DE ÁCIDO ACRÍLICO104
FIGURA 7. 17. DERIVADA DE LAS CURVAS DE TGA DE CNFS TRATADAS EN PLASMA DE ÁCIDO ACRÍLICO EN UN
INTERVALO DE 30-600°C105
FIGURA 7. 18. DERIVADA DE LAS CURVAS DE TGA DE CNFS TRATADAS EN PLASMA DE ÁCIDO ACRÍLICO EN UN
INTERVALO DE 550-750°C106
FIGURA 7. 19. MICROGRAFÍAS DE SEM DE CNFS TRATADAS EN PLASMA DE ÁCIDO ACRÍLICO A 50 W POR 30
MIN
FIGURA 7. 20. MICROGRAFÍAS DE SEM DE CNFS TRATADAS EN PLASMA DE ÁCIDO ACRÍLICO A 100 W POR 30
MIN
FIGURA 7. 21. MICROGRAFÍAS TOMADAS POR SEM DE CNFS MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE CON PLASMA
DE ÁCIDO ACRÍLICO A UNA POTENCIA DE 100 W POR 1H109
FIGURA 7. 22. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA DEL NYLON 6110
FIGURA 7. 23. MICROGRAFÍA TOMADA POR SEM DE NANOCOMPUESTOS PA6/CNFS SIN TRATAR111
FIGURA 7. 24. MICROGRAFÍAS TOMADAS POR SEM DE NANOCOMPUESTOS DE NYLON6/CNFS MODIFICADAS A
50 W POR 30 MIN. A) 10,000X. B) 20,000X111
FIGURA 7. 25. MICROGRAFIA TOMADA POR SEM DE NANOCOMPUESTOS CON CNFS TRATADAS A 100 W POR
30 MIN A 2,500X
FIGURA 7. 26. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NANOCOMPUESTOS DE NYLON6/CNFS TRATADAS A 100 W POR 30
MINUTOS
FIGURA 7. 27. MICROGRAFÍAS TOMADAS POR SEM DE NANOCOMPUESTOS NYLON6/CNFS MODIFICADAS A 100
W POR 30MIN
FIGURA 7. 28. MICROGRAFÍAS TOMADAS POR SEM DE NANOCOMPUESTOS CON CNFS TRATADAS A 100 W POR
30 MIN114
FIGURA 7. 29. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS OBTENIDAS POR TGA DE NANOCOMPUESTOS DE PA6/CNFS.
FIGURA 7. 30. CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DE NANOCOMPUESTOS PA6/CNFS EN LOS PRIMEROS 5 PUNTOS
PORCENTUALES DE PÉRDIDA EN PESO116
FIGURA 7. 31. TERMOGRAMAS DE LOS NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS DURANTE EL PRIMER CALENTAMIENTO A
UNA VELOCIDAD DE 10 °C/MIN
FIGURA 7. 32. TERMOGRAMAS DE CRISTALIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS ENFRIADOS A 10 °C/MIN119
FIGURA 7. 33. TERMOGRAMAS DE LOS NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS DURANTE EL SEGUNDO CALENTAMIENTO
A 10°C/MIN120
FIGURA 7. 34. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL NYLON 6 Y DE LOS COMPUESTOS NYLON6/CNF. 122
FIGURA 7. 35. DIAGRAMA ESFUERZO-DEFORMACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE NY6/CNFS PREPARADOS AL
3% wt126
FIGURA 7. 36. ESFUERZO MÁXIMO Y MÓDULO DE ELASTICIDAD DE NANOCOMPUESTOS PA6/CNFS
PREPARADOS AL 3% WT. A) NYLON PURO. B) NY/CNFS SIN TRATAR. C) NY/CNFS 50 W-30 MIN. D)
NY/CNFs 100 W-30 MIN. E) NY/CNFs 100 W-60 MIN127

INDICE DE TABLAS

TABLA 1.1. PROPIEDADES MECÁNICAS DE DIFERENTES FORMAS ALOTRÓPICAS DE CARBÓN. TOMADO DE GAO Y
COL. (2000) [8]
TABLA 1. 2. SEÑALES CARACTERÍSTICAS DE NANOFIBRAS DE CARBÓN Y SUS DISTANCIAS ASOCIADAS
TABLA 1. 3. ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE INFRARROJO ENCONTRADAS PARA NANOFIBRAS DE CARBÓN
PARALELAS Y FISHBONE TRATADAS CON ÁCIDOS Y SIN TRATAMIENTO
TABLA 1. 4. ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE NANOFIBRAS FISHBONE TRATADAS CON ÁCIDOS (HNO ₃ /H ₂ SO ₄)
MEDIDAS POR TGA-MS EN ATMÓSFERA DE ARGON. TOMADA DE TIJMEN Y COL. (2002) [70]
TABLA 6. 1. BANDAS IMPORTANTES OBTENIDAS POR FTIR DE NANOFIBRAS DE CARBÓN TRATADAS Y SIN
TRATAR CON SUS POSIBLES GRUPOS FUNCIONALES ASOCIADOS
TABLA 6. 2. PLANOS DE DIFRACCIÓN Y SUS DISTANCIAS CARACTERÍSTICAS DE NANOFIBRAS DE CARBÓN56
TABLA 6.3. TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS DE LAS CURVAS DE TGAS (DERIVADA) DE
NANOCOMPUESTOS PS/CNFs sin tratar. T_0 : Temperatura inicial. T_p : Temperatura del pico y T_p :
TEMPERATURA FINAL DE DEGRADACIÓN
TABLA 6. 4. VALORES PROMEDIOS DE ALGUNAS PROPIEDADES DE TENSIÓN DE NANOCOMPUESTOS PS/CNFS
EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN Y DE LAS CONDICIONES DE MODIFICACIÓN
TABLA 7. 1. RESULTADOS DE MÓDULOS DE YOUNG, ESFUERZOS MÁXIMOS Y DEFORMACIÓN DE LOS
NANOCOMPUESTOS PREPARADOS AL 3% EN PESO126

RESUMEN

Nanotubos y nanofibras de carbón han prometido revolucionar algunos campos de la ciencia de los materiales debido a su combinación excepcional de propiedades como ningún material ha existido. Prueba de ello, es que algunos autores han demostrado que al utilizar nanoestructuras en pequeñas cantidades (1-8%), se obtienen propiedades mecánicas superiores a las presentadas en compuestos poliméricos preparados con materiales micrométricos (30-50%). Un problema fundamental que ha limitado la transferencia de las propiedades mecánicas de las nanofibras/nanotubos de carbón es la baja eficiencia de compatibilización de los métodos existentes hasta el momento, puesto que no se ha aprovechado siquiera el 1% las propiedades que estos materiales pueden proveer.

En este contexto, en el presente trabajo se modificaron nanofibras de carbón (CNFs) mediante polimerización asistida por plasma, utilizando como monómeros al estireno y el ácido acrílico; bajo la hipótesis de que el tratamiento por plasma promoverá la adhesión interfacial debido a la adición de una capa ultrafina afín a la matriz polimérica. Las condiciones de tratamiento para polimerizar cada monómero fueron distintas debido a las propiedades inherentes de éstos. Las nanofibras modificadas fueron caracterizadas mediante pruebas de dispersión en disolventes, ángulo de contacto (solamente aquellas tratadas en plasma de estireno), Dispersión de Luz Dinámica (DLS), Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Análisis termogravimétrico (TGA) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En todos los casos se muestra evidencia de la modificación superficial por la formación de una capa ultrafina en la superficie de las nanofibras de carbón.

Los nanocompuestos fueron preparados en fundido utilizando una cámara Brabender y posteriormente se moldearon por compresión para la medición de las propiedades de tensión. Para los nanocompuestos de poliestireno (PS/CNFs) se encontró una considerable mejora en la dispersión de las nanofibras de carbón modificadas y también se observó evidencia de la transferencia de carga por medio de SEM. La combinación de ambos efectos se reflejó en un incremento de más del 100% en el módulo de Young.

Por lo que respecta a los nanocompuestos de nylon6/CNFs también se observó una mejora en la dispersión y el módulo de Young se mejoró en 46%. Cabe enfatizar que las nanofibras de carbón al igual que los nanotubos de carbón inducen la formación de la fase

XV

más estable del nylon 6 (fase alfa), lo cuál algunos autores han indicado que podría estar relacionado con el incremento en la resistencia del material. Respecto a las propiedades de estabilidad térmica se encontró que, a medida que se mejora la dispersión, se mejora esta propiedad hasta en 50 °C la temperatura inicial de degradación.

Finalmente, se propuso utilizar la difracción de rayos X como una herramienta fundamental para estudiar el grado de dispersión de las nanoestructuras de carbón en distintas matrices poliméricas. Tal propuesta surgió debido a la presencia de la señal de difracción del plano 002 de las CNFs únicamente para los nanocompuestos con nanofibras tratadas y se corroboró posteriormente por SEM que la dispersión fue excelente en los compuestos con nanofibras tratadas. Con estos resultados, es posible extender el uso de esta técnica para evaluar la calidad de insumos y productos terminados a base de nanocompuestos, teniendo en cuenta que la dispersión es un parámetro fundamental que impacta en las propiedades finales de los materiales compuestos.

INTRODUCCION

"There is plenty of room at the bottom". Esta es la frase conocida por Richard Feynman quién enunciara por primera vez la importancia de la nanotecnología en el futuro de la humanidad. El auge de esta nueva rama de la ciencia y la tecnología comienza a partir del descubrimiento de los Fullerenos [1] y consecuentemente con el descubrimiento de los nanotubos de carbón por Iijima en 1991 [2]. Cabe destacar que los primeros reportes de los nanotubos de carbón se remonta a los años 50's ante el problema de remover depósitos de carbón fibrosos. De hecho, el método de arco eléctrico fue utilizado en los años 60's por Roger Bacon [3] para producir whiskers y se especula que los nanotubos de carbón estuvieron presentes en sus experimentos como un subproducto no observado. En 1976 se reportó la síntesis de estructuras de carbón tubulares utilizando la descomposición de hidrocarburos [4].

Debido a las excelentes propiedades de los nanotubos y nanofibras de carbón, inmediatamente se pensó aplicarlos en distintas áreas de la tecnología y han prometido revolucionar algunos campos en la ciencia de los materiales [5], [6]. Prueba de ello es la atención recibida por la comunidad científica dando como resultado la producción de más de 10,000 artículos científicos en los que incluyen una fracción importante de compuestos poliméricos [7] (ver Figura 1). Un área estratégica que ha llamado la atención de científicos, tecnólogos y empresarios, es la fabricación de nanocompuestos utilizando matrices poliméricas que están resultando en materiales ligeros con propiedades multifuncionales. Desafortunadamente, la preparación de estos materiales se complica, debido a que se desconocen las condiciones óptimas de fabricación, sin considerar los distintos parámetros que afectan a las propiedades del nanocompuesto.

Se ha reportado que el módulo de tensión de los nanotubos y nanofibras de carbón oscilan entre 1TPa y 400-600 GPa respectivamente [8]. Por lo que respecta a los polímeros, estos presentan módulos de elasticidad que no sobrepasan los 10 GPa. Considerando que el módulo de Young es una de las propiedades mecánicas más importantes que definen la aplicabilidad de los materiales, se ha intentado transferir parte de la resistencia de las nanofibras y nanotubos a las distintas matrices poliméricas en busca de optimizar el desempeño de los materiales a un bajo costo. Si bien es cierto, que se han mejorado de

1

manera importante las propiedades mecánicas de los nanocompuestos con la introducción de estas nanoestructuras, la eficiencia en transferencia de carga no ha llegado a superar siquiera el 1% la resistencia que dichos materiales pueden proveer. Esto significa que los métodos de compatibilización aún siguen siendo ineficientes y es necesario explorar otras vías que incrementen el aprovechamiento de las propiedades mecánicas de las nanofibras/nanotubos de carbón cuando menos en un 5%.

La dificultad de transferir las propiedades de las nanofibras de carbón a la matriz se debe entre otros factores, a la incompatibilidad que presentan ambas fases debido a sus propiedades superficiales; es decir, presentan una baja adhesión interfacial, que en algunas ocasiones resultan en propiedades antagónicas de los compuestos. A este respecto, se han aplicado exitosamente una serie de métodos de modificación superficial tanto de la fase continua como de la fase dispersa mediante la incorporación de un agente de compatibilización [9, 10].



Figura 1. Numero de artículos publicados y patentes relacionados a nanotubos de carbón en los últimos 13 años. Tomado de Mohammad M. y Karen I. W. (2006) [11].

Otro aspecto de suma importancia a tomar en cuenta, es lograr una buena dispersión de las nanofibras/nanotubos de carbón en la matriz polimérica, y para ello se han aplicado de manera general dos métodos: Altos y bajos esfuerzos de corte [12]. El primer método ha logrado una excelente dispersión, aunque en detrimento de la relación de forma de las nanofibras/nanotubos de carbón. El segundo método incluye la preparación de

2

nanocompuestos en solución ayudado por ultrasonido y polimerización in-situ. Desde el punto de vista práctico, es apropiado preparar compuestos utilizando mezclado en fundido con extrusores doble husillo ya que la producción se puede hacer de manera continua, incrementando con ello la productividad que el mercado demanda.

Un método simple, rápido, seco y ambientalmente amigable para modificar superficies de distintos sustratos es la técnica del plasma. Esta técnica originalmente fue utilizada para la modificación de superficies poliméricas y se ha implementado exitosamente en los últimos años para la modificación de distintas partículas. En base a las ventajas que presenta esta técnica, el presente trabajo está enfocado en modificar superficialmente nanofibras de carbón mediante polimerización asistida por plasma. Para mejor la compatibilidad, se han seleccionado monómeros que presenten afinidad con las matrices (Poliestireno y Nylon6) que se utilizarán para la preparación de los nanocompuestos.

CAPITULO 1.

1.1 ANTECENDENTES

1.1.1 Sustituyendo los materiales compuestos por materiales nanocompuestos

Un material compuesto se define como un sistema que consiste de dos o más fases en una escala macroscópica, cuyo comportamiento mecánico y propiedades están diseñados para ser superiores a aquellos materiales que lo constituyen cuando actúan independientemente. Esta definición es especialmente cierta para aplicaciones estructurales donde se requiere alta resistencia y ligereza. Una de las fases es usualmente discontinua normalmente rígida y la otra fase débil en continuo que es llamada matriz. El ejemplo más común de un material compuesto es el hormigón conocido comúnmente como el concreto. Es importante enfatizar que el concepto anterior excluye discusiones a nivel atómico y molecular y está limitado a extenderse de nivel microscópico a macroscópico [13].

Ahora bien, los nanocompuestos son materiales que consisten de dos o más fases en donde al menos una de ellas tiene un tamaño nanométrico y por convención este debe ser menor a 100 nm [14]. De este modo, los compuestos preparados con nanotubos y nanofibras se les denominan nanocompuestos ya que sus diámetros son menores a los 100 nm. En el caso de las nanoarcillas también conforman materiales nanocompuestos puesto que sus galerías tienen el tamaño indicado. En estos materiales no puede excluirse las discusiones a nivel atómico y molecular como el caso de los compuestos tradicionales, ya que la presencia de estas nanoestructuras en la matriz tiene efecto a estos niveles. Prueba de ello, es que estos materiales son capaces de cambiar las propiedades de cristalización de los polímeros induciendo fases de acuerdo a su estructura. Por ejemplo el nylon 6 en presencia de nanotubos de carbón forma la fase alfa [15, 16], mientras que en presencia de nanoarcillas se induce la fase gamma [17-22].

De acuerdo a esto, los materiales nanocompuestos pueden estar englobados dentro de la nueva rama de la tecnología conocida como: "nanotecnología" referida como la creación de nuevos materiales, aparatos y sistemas a escala molecular asociados con fuertes

interacciones atómicas y moleculares que influyen en las propiedades macroscópicas del material [23].

El creciente desarrollo de la ciencia y la tecnología ha puesto a disposición de la humanidad una serie de materiales con propiedades nunca antes vistas, tal es el caso de los materiales nanoestructurados como; nanoalambres (nanowires), nanotubos y nanofibras de carbón. Estos últimos han sido considerados como los materiales del siglo 21 debido a sus excelentes propiedades mecánicas, conductoras. térmicas. químicas, etc. Desafortunadamente estos materiales no pueden utilizarse como tal, debido a que requieren ser soportados en distintas matrices y en conjunto conformar materiales macroscópicos atractivos para el mercado con propiedades deseables. Es por ello que inmediatamente después de su descubrimiento [2] se pensó en incorporarlos a distintas matrices poliméricas que han dado lugar a compuestos muy ligeros y con propiedades sinergísticas. De este modo, en la actualidad existe la tendencia generalizada de sustituir los materiales micrométricos por materiales nanoestructurados para la preparación de nanocompuestos principalmente para la industria automotriz, aeronáutica, espacial, deportiva, entre otros. Es importante enfatizar que los materiales micrométricos normalmente se les denomina materiales de "relleno" cuyo fin principal ha sido abaratar los costos de producción; mientras que los materiales nanoestructurados además de ser utilizados como rellenos. también tienen la función de reforzar la matriz por lo cuál se les ha denominado como "nanorefuerzos".

El primer reporte de un material nanocompuesto fue realizado a principios de los años 90's en los laboratorios de investigación de Toyota de un compuesto de Nylon-6 con nanoarcilla; el cuál mostró un incremento en la resistencia de 50% y el módulo de elasticidad se duplico con tan sólo un 4.2% en peso [24]. También mostró una mejora en las propiedades térmicas incrementando la temperatura de distorsión térmica (HDT) hasta por 80°C [25].

Recientemente, Poulin y col. en el 2002 [26] demostraron que con sólo utilizar el 1% wt de nanotubos de carbón en una matriz de poliestireno lograron mejorar entre un 36-42% la rigidez y en un 25% el módulo de elasticidad. Estos mismos autores utilizaron 10% wt de fibras de carbón para obtener el mismo incremento en las propiedades de rigidez y del módulo de Young. Así mismo, otros autores han indicado que al utilizar nanoestructuras en

5

pequeñas cantidades (1-8%) se obtienen propiedades mecánicas superiores a las presentadas en compuestos poliméricos preparados con materiales micrométricos (30-50%) [27, 28].

En base a lo expuesto anteriormente, surge la pregunta del por que los materiales nanométricos confieren mejores propiedades que los materiales micrométricos? En la siguiente sección se darán algunos argumentos para responder a esta cuestión.

1.1.2 Pasando de una escala micrométrica a una escala nanométrica

El marcado cambio en las propiedades físicas de los materiales micrométricos con respecto a los materiales nanoestructurados, se debe a que tienen una gran relación de área por unidad de volumen [29]. La alta relación superficial combinada con las distintas propiedades superficiales son las responsables de algunas propiedades físicas y químicas de estos materiales. En el caso de partículas y fibras, el área superficial por unidad de volumen es inversamente proporcional al diámetro del material, es decir, que las partículas con diámetros más pequeños, tienen una relación A/V mayor. Las nanoestructuras más comunes y su geometría se muestran en la Figura 1.1.



Figura 1.1. Geometrías de diferentes partículas y sus relaciones de área-volumen. Tomado de Thostenson y col. (2005) [30].

Debe notarse que el primer término de la relación área-volumen es el de carácter nanométrico mientras que el segundo término tiene poca influencia en esta relación que en algunas ocasiones es omitido. Los materiales comunes utilizados en la preparación de nanocompuestos con estas geometrías incluyen: Nanotubos, nanofibras, nanoalambres, fullerenos y nanoarcillas.

En base a las dimensiones de los materiales nanoestructurados se ha definido un concepto que aporta una idea de la geometría de dichos materiales; es denominado "relación de forma" (aspect ratio) que es definida como la relación existente entre la longitud y el diámetro de la partícula (l/d). En el caso de una partícula esférica tiene una relación de forma de 1, mientras que las nanopartículas fibrosas tienen relaciones de forma que oscilan desde valores de 10 hasta 1000 como es el caso de CNTs y CNFs.

1.2 NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBÓN

1.2.1 Propiedades de las nanoestructuras de carbón

Los nanotubos de carbón son considerados los materiales del siglo 21 debido a la combinación de propiedades como ningún otro material ha existido. Sus propiedades igualan la rigidez del diamante, superan en un 50% el módulo de Young de la fibra de carbón, conductividad térmica anisotrópica 50 veces mayor que la plata (Ag), conductividad eléctrica con 6 órdenes de magnitud mayor que el cobre (Cu) y tiene una movilidad a temperatura ambiente como ningún otro material [31].

La resistencia a la tensión de los nanotubos de carbón y otros materiales de ingeniería se muestra en la Figura 1.2. Los CNT exhiben un extraordinario desempeño comparado con el grafito, el kevlar y el acero inoxidable. De hecho los CNT son 100 veces más resistentes que el acero inoxidable y pesan solamente un sexto del peso del acero. Además de ser un material sumamente resistente, presentan conductividades térmicas y eléctricas mucho mayores que el cobre, y también son capaces de reforzar estructuras delgadas y transmitir señales electrónicas [32].

Resistencia a la tensión (GPa)



Figura 1.2. Módulos de tensión para diferentes materiales de ingeniería. Tomado de Kin-Tak (2002) [33].

El primer reporte experimental del módulo de Young de nanotubos de carbón de paredes múltiples fue realizado por Treacy y col. (1996) [34]. Estos investigadores utilizaron Microscopía Electrónica de Transmisión para medir las amplitudes de vibración mediacuadrática de los nanotubos y dedujeron que el valor promedio del módulo de Young es de 1.8 ± 0.9 TPa. Por otro lado, Wong y col. (1997) [35], Salvetat y col. (1999) [36] utilizaron la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica y determinaron que el módulo de Young de MWCNTs es de 1.28 ± 0.59 TPa y 0.81 ± 0.41 TPa respectivamente. Recientemente Yu y col. (2000) [37] utilizando la misma técnica (AFM) reportó el módulo entre 270-950 GPa que corresponde con el medido por Lu en 1997 [38].

En lo que respecta a la resistencia de los MWCNTs, se ha reportado que presentan valores entre 11 y 200GPa [39]. Otros investigadores han determinado en módulo de nanotubos de pared sencilla desde 640 GPa-1 TPa en el módulo de tensión, mientras que la resistencia máxima va desde 150-180 GPa [40, 41]. Es importante señalar que las propiedades mecánicas de las nanoestructuras de carbón varían dependiendo del método de medición, lo cuál sugiere que los valores deben ser considerados de una manera subjetiva. Sin embargo, en todos los casos, el valor promedio del módulo de Young es de alrededor de 1 TPa. Gao y col. (2000) [8] resumieron las propiedades mecánicas de las nanofibras estructuras de carbón mostrado en la Tabla 1.1, donde puede observarse que las nanofibras de carbón presentan módulos de tensión entre 400 y 600 GPa.

Debido a las dificultades presentadas para realizar las mediciones de las propiedades mecánicas de las nanoestructuras de carbón, se ha recurrido a la simulación computacional como una herramienta poderosa para estimar las propiedades de estos materiales obteniendo resultados cercanos a los determinados experimentalmente [42].

Para concluir esta sección, es importante mencionar que las nanofibras de carbón utilizadas en el presente trabajo pueden ser consideradas como nanotubos de paredes múltiples debido a que sus diámetros oscilan entre 60-150 nm. También deben ser consideradas como MWCNTs debido a que sus propiedades estructurales son similares a las de los nanotubos aunque quizás con mayor número de defectos (ver Figura 6.12 en la sección 6.1.6).

<u> </u>	Densidad	Fuerza de tensión	Módulo de Young E
Material	$\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	(GPa)	(GPa)
Diamante	3.52	0.80-1.4	1054
	3.20 - 3.52		700-1200
Grafito	2.26	0.0138 - 0.069	1060 en el plano
	1.71 - 1.78	0.01-0.08	1020 paralelo
			36.3 perp.
C60	1.72		16
SWCNT		50-200	1000
			900-1700
MWCNT		62.2 - 2.2	1800
Whisker	2.2	20	700
		20	
Fibras de	1.78 - 2.15	2-5	$\sim 80-700$
Carbón		0.3-8	228-724
		1.5 - 4.8	680
		0.6 - 3.7	
Nanofibras	1.8 - 2.1	2.7-7	400-600
	1.9	0.02-0.18	
		30 def. punt.	
		2-3 def vol.	

 Tabla 1.1. Propiedades mecánicas de diferentes formas alotrópicas de carbón. Tomado de Gao y col. (2000)
 [8].

1.2.2 ¿Por que utilizar nanofibras de carbón?

La razón más importante que justifica el uso de nanofibras de carbón es su excelente precio comparado con en de los nanotubos de carbón. De hecho, el Grupo Antolin Carbón Nanofibres [43] está ofreciendo actualmente en el mercado el precio más bajo de este material. Su precio es **1000** veces más barato que el de los nanotubos de carbón comerciales.



* Tomado y traducido de Grupo Antolin Carbon Nanofibres (GANF). http://www.aemac.org/pdf/ganf.pdf Con estos atractivos precios aunados a las excelentes propiedades de estos materiales, son la mejor razón para decidir por nanofibras de carbón en vez de nanotubos de carbón en su uso como materiales reforzantes. Este grupo productor de CNFs ha propuesto algunos campos de aplicación de estos materiales según se muestra en el cuadro sinóptico de la página anterior.

En lo relativo a compuestos con nanofibras de carbón (CNF), se ha estudiado el efecto de la incorporación de éstas en diversas matrices poliméricas. En general se ha encontrado que nanocompuestos de PP [44-47], PC [48, 49], PMMA [50], PET [51], Nylon [52, 53], y Poli(fenilen sulfido) [54] reforzados con 5-10% de CNF muestran un incremento en el módulo de elasticidad, estabilidad dimensional y además, muestran una contracción térmica mucho menor. En la Figura 1.3 se muestra la mejora en el módulo de Young de nanocompuestos con matrices amorfas y semicristalinas.



Figura 1. 3. Módulo de Young para nanocompuestos amorfos y semicristalinos como función de la concentración de nanofibras de carbón. Tomado de Shaffer y Sandler [7].

Oriakhi (1998) [55] indicó que las propiedades de los materiales compuestos no solo dependen de sus características individuales, si no también por su morfología y

características interfaciales. Si es considerado este aspecto y se modifica superficialmente las nanofibras de carbón, entonces se espera mejorar en mayor proporción las propiedades de los nanocompuestos que si estos fueran preparados con nanofibras sin tratar como se ha realizado normalmente.

1.2.3 Diferencia entre nanofibras y nanotubos de carbón

Los nanotubos de carbón presentan diámetros que oscilan desde 1 nm hasta 50 nm y longitudes que van del orden de micras hasta milímetros. Esto significa que su relación de forma llega a ser superior a 1000. Por su parte las nanofibras de carbón tienen típicamente diámetros en un intervalo de 50-200 nm y también son referidas como nanotubos de carbón de paredes multiples (MWCNTs) [56]. Debido a que las nanofibras de carbón tienen diámetros mayores, la relación de forma es menor y por consiguiente la capacidad de reforzamiento sería menor comparado con los nanotubos que presentan una relación mayor, aunque como se indicó en la sección 2.1.1, la capacidad de reforzamiento depende en gran medida de la adhesión interfacial con la matriz polimérica.

Por su parte Rodney y col. (2002) [57] denominaron a los nanotubos de carbón sintetizados por métodos químicos como "altamente defectuosos" mientras que aquellos sintetizados por el método de arco son más "perfectos". Los nanotubos más perfectos son aquellos en el que sus átomos de carbón están enlazados trivalentemente; mientras que los que son defectuosos tienen una mezcla de enlaces trivalentes y tetravalentes. Estos autores se refirieron a estos últimos como "nanofibras de carbón amorfas". La formación de enlaces tetravalentes implica la presencia de grupos funcionales que representan zonas de debilitamiento de las nanofibras o nanotubos de carbón y de ello se puede deducir que las propiedades mecánicas de las nanofibras de carbón sean menores que las de los nanotubos de carbón como se muestra en la Tabla 1.1.

Desde el punto de vista estructural los nanotubos de carbón pueden clasificarse como nanotubos de pared sencilla (SWCNT) y nanotubos de paredes múltiples (MWCNT). Las nanofibras son en realidad nanotubos de paredes múltiples con un mayor número de capas concéntricas mayores que la de los MWCNT (Figura 1.4).



Figura 1.4. Vista superior en los extremos de SCNT, MWCNT and CNF. Tomada de referencia [12].

Yakobson y col. (1996) [58] sugirieron que los nanotubos pueden ser simplificados como cilindros concéntricos cuyo espesor de cada cilindro corresponde aproximadamente a una distancia del enlace pi. Esta distancia corresponde a 0.66 A. La distancia que existe entre cada capa se ha determinado que corresponde a aproximadamente 0.34 nm, según los estudios de difracción de rayos X y corroborados por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) [59].



Figura 1.5. Estructura de un nanotubo de carbón de paredes multiples (A) y una estructura contínua equivalente (B) [58].

1.2.4 Límite máximo en las propiedades de tensión de las nanofibras/nanotubos de carbón en los nanocompuestos.

Si bien es cierto que la resistencia de los nanotubos de carbón supera por un factor de 100 a la resistencia del acero; desafortunadamente trasladar estas propiedades a los materiales compuestos ha sido una tarea complicada y se ha logrado transferir menos del 1% dicha resistencia como se indicó en la parte introductoria. La clave para lograr una mejor transferencia de carga ó de esfuerzo es incrementando la adhesión interfacial entre ambas fases. Sin embargo, aun después de que se logre la máxima adhesión interfacial, existe un límite fomentado por la estructura misma de las nanofibras de carbón. A este respecto, cabe enfatizar que la transferencia de carga solamente ocurre en la última capa de grafeno que conforma a la nanofibra/nanotubo y cuando la fuerza de transferencia de carga supera las fuerzas de interacción van der Walls entre las capas de grafeno de las CNFs, ocurre un fenómeno de deslizamiento intercapas que es conocido como efecto telescópico [60]. Estos investigadores estimaron que el esfuerzo requerido para producir este fenómeno es de 0.5 MPa. Estos resultados fueron corroborados posteriormente por Cumings y Zettl (2000) [61] haciendo mediciones de fricción estática y dinámica donde obtuvieron resultados de 0.66 MPa y 0.43 MPa respectivamente.

En otro trabajo realizado por Rodney y col. (2002) [57] indicaron que las capas externas de los nanotubos de carbón de pared multiple (MWCNT) típicamente se rompen al ser sometidos a altos esfuerzos y la transferencia de carga a las capas internas es baja. En el estudio realizado por estos investigadores sugieren que no precisamente las nanoestructuras de carbón son los mejores candidatos para aplicaciones estructurales. No obstante, plantean que es posible construir nano cuerdas con estos materiales que tendrían propiedades muy superiores a las nanofibras individuales.

Otro factor que incide en una disminución de las propiedades mecánicas de estos materiales es la presencia de defectos que incluyen defectos topológicos tales como pares de pentágonos-heptágonos que pueden amontonarse para formar un mayor defecto, vacancias atómicas, modificaciones químicas y otros defectos [62-66].

14

1.3 CARACTERIZACION DE NANOFIBRAS DE CARBÓN (CNFs)

1.3.1 Caracterización estructural de nanofibras de carbón por medio Difracción de Rayos X (WAXS)

Este método de caracterización es no destructivo y se utiliza para obtener información sobre el espacio intercapa, deformación estructural e impurezas. Los diámetros y distribución de quiralidades son observados así como el número de capas.

Las propiedades estructurales de las nanofibras de carbón son estudiadas por medio de difracción de rayos X. Los patrones de CNFs y CNTs sintetizados por descarga de arco o por CVD son similares [67, 68]. Las señales correspondientes al grafito en los planos corresponden a los siguientes ángulos según se muestra en la Tabla 1.2.

Plano de difracción	Ángulo correspondiente 2θ (°)	Distancia asociada (nm)
(002)	26 (distancia intercapa d)	0.338
(100)	43	0.207
(101)	45	0.201
(004)	54	0.169
(110)	77	0.123

Tabla 1. 2. Señales características de nanofibras de carbón y sus distancias asociadas.

Tomada de Chamssedine y col. (2007) [69]

La señal más intensa del plano (002) está asociado con un promedio del espacio intercapa con 0.338 nm que concuerda con las mediciones de HRTEM. Con el ancho de esta señal es posible determinar el número promedio de capas de carbón y la longitud de coherencia (Lc) a lo largo del eje C. La simetría de los planos (hk0) y la baja intensidad de los planos (hkl) refleja la falta de correlación posicional entre los átomos de carbón en las diferentes capas de cada nanoestructura [69].

En otro trabajo realizado Tijmen y col.(2002) [70] indicaron que el tratamiento ácido (HNO₃/H₂SO₄) de nanofibras de carbón es capaz de disolver a los catalizadores y por consiguiente desaparecer las señales asociadas a estos. Estos autores sugirieron que la señal de difracción d(002) en 2θ =30° corresponde a la señal del grafito. Cabe señalar que no hay discrepancia en las posiciones de las señales del plano (002) de la tabla anterior; lo

que sucede es que la señal de 2θ =30° corresponde a nanofibras de carbón que se le conocen como fishbone (hueso de pescado). Estás CNFs tienen los planos grafíticos orientados a un ángulo al eje de la fibra; mientras que la señal en 2θ =26° corresponde a nanofibras de carbón cuyas capas grafíticas tienen una orientación paralela al eje de la fibra [70]. De este modo, se deduce que la diferencia en el ángulo (30°-26°) corresponde al ángulo de orientación de los planos grafíticos de las nanofibras fishbone. Otras señales para este tipo de CNFs sin tratar pueden ser asignadas al Niquel (Ni) y Alumina (Al₂O₃) provenientes del catalizador utilizado para la síntesis de las CNFs. Por ejemplo, para alumina le corresponde 2θ =38°, 43°, 53°, 80°. Mientras que para el Niquel le corresponde 2θ =51°, 61°, 91° y 105°.

1.3.2 Caracterización de nanofibras de carbón por FTIR

Las señales características por FTIR de las CNFs son aquellas que aparecen en 3430, 1575 y 1230 cm⁻¹. Las dos últimas pueden ser asignadas al esqueleto del carbón [71] mientras que la primera es debida a la presencia de grupos hidroxilo en la superficie de las nanofibras [72]. El tratamiento de los nanotubos de carbón con ácidos promueve la introducción de distintos grupos funcionales sobre la superficie de estos. Principalmente son grupos hidroxilos (3500 cm⁻¹), carboxílicos y carbonilos (1750 cm⁻¹). Una señal observada en 1400 cm⁻¹ esta asociada con la deformación en torsión (bending) del grupo O-H en ácidos carboxílicos y grupos fenólicos [72].

Por medio de FTIR es posible detectar si hay enlaces entre las moléculas de algún polímero y un átomo de carbón sobre la superficie de las nanoestructuras. Previamente Liu y col. (2006) [73] indicaron que la presencia de un doblete ubicado entre 755 y 694 cm⁻¹ está asociado con un anillo aromático monosustituido enlazado de PS-g-(GMA-co_St) a la superficie de los nanotubos. Con un tratamiento ácido a los nanotubos; se logran injertar grupos ácido en su superficie [74]. La señal asociada al enlace C-O del grupo éster se ubica en 1260 cm⁻¹ la cuál se encuentra asociada a un grupo aromático; en este caso a los anillos aromáticos de los nanotubos de carbón.

Tijmen y col. (2002) [70] modificaron superficialmente nanofibras de carbón del tipo fishbone con tratamientos ácidos (HNO_3/H_2SO_4) y resumieron las señales observadas por IR como se muestra en la Tabla 3.

La señal en 1200 cm⁻¹ también se encuentra asociada a vibraciones de torsión de los enlaces C-O y O-H. Las bandas correspondientes a 2947 cm⁻¹, 2912 cm⁻¹ y 2841 cm⁻¹ asociadas al estiramiento CH_2/CH_3 ; cuando disminuye su intensidad significa que algunos hidrógenos han sido sustituidos por otros átomos. Se ha señalado que la formación de grupos carbonilos y carboxilos sobre la superficie de las CNF ocurre en los sitios de defectos de éstas [70].

LONGITUD DE ONDA	ASIGNACIÓN
(cm ⁻¹)	
3012	Estiramiento C-H aromático
2947	CH ₂ /CH ₃ estiramiento
2917-2912	CH ₂ /CH ₃ estiramiento
2846-2841	CH ₂ /CH ₃ estiramiento
1754	C=O estiramiento anhidros y lactonas
1725-1714	C=O estiramiento carbonilo y carboxilos
1633	Agua adsorbida
1581-1578	Estiramiento del anillo aromático
1454	CH ₂ /CH ₃ torción
1384	Nitratos
1217-1188	C-C estiramiento
882-872	Torsión fuera del plano del C-H de un aromático aislado

Tabla 1. 3. Asignación de señales de infrarrojo encontradas para nanofibras de carbón paralelas y *fishbone* tratadas con ácidos y sin tratamiento.

Tomada de Tijmen y col. (2002) [70].

1.3.3 Caracterización de CNF/CNT mediante TGA

La presencia de alto contenido de oxígeno en la superficie de las nanofibras de carbón se manifiesta mediante la pérdida de peso en los termogramas a una temperatura aproximadamente de 300°C [56].

Tijmen y col. (2002) [70] en un estudio de tratamiento de nanofibras de carbón modificadas mediante ácidos, caracterizaron dichos materiales mediante TGA-MS y resumieron algunas temperaturas características asociadas a diferentes especies (ver Tabla 1.4). En otro trabajo similar se determinó que la pérdida de peso de las CNFs es de aproximadamente 1% y solamente pequeñas cantidades de H₂O, CO y CO₂ son formadas

durante el calentamiento, lo cuál significa que las nanofibras de carbón sin tratar contienen pequeñas cantidades de oxígeno térmicamente removible y agua fisisorbida imponiendo la hidrofobicidad de las CNFs [75].

Tabla 1. 4. Asignación de señales de nanofibras fishbone tratadas con ácidos (HNO_3/H_2SO_4) medidas por TGA-MS en atmósfera de Argon. Tomada de Tijmen y col. (2002) [70].

TEMPERATURA DE LA SEÑAL	ASIGNACIÓN
(°C)	
H ₂ O	
150	Agua fisisorbida
230	Formación de anhídridos durante el experimento
> 300	Fenoles
CO ₂	
300	Ácidos carboxílicos
500	Anhídridos carboxilados
>750	Lactonas
СО	
600	Fenoles, carbonilos, quinonas y éteres

1.3.4 Caracterización de nanoestructuras de carbón utilizando pruebas de dispersión en disolventes

Las propiedades superficiales de las nanoestructuras de carbón están regidas por el tipo de grupos funcionales presentes en la superficie y obviamente por la conformación estructural de los átomos de carbón. Ciertamente estos factores contribuyen a que estos materiales tengan una baja energía superficial lo que les confiere un carácter altamente hidrofóbico. Sin embargo, este carácter es cambiado a hidrofílico con la introducción de grupos funcionales que contienen oxígeno [70, 76]. Generalmente se piensa que las superficies ácidas como grupos carboxílicos son los responsables de cambiar la afinidad hacia los líquidos [77].

La interacción de las nanofibras de carbón/nanotubos con el agua se puede entender mejor si se estudia ésta desde un punto de vista molecular. Es decir, se sabe que el agua es el disolvente cuyo índice de polaridad es muy alto y por consiguiente es susceptible de formar fácilmente enlaces tipo puente de hidrógeno con otras moléculas. Tijmen y col. (2002) [70] indicaron que lograr buenas dispersiones de las nanofibras de carbón puede ser útil como soportes catalíticos en reacciones en la fase líquida. Variando el método de oxidación superficial, se puede controlar la hidrofobicidad de las nanofibras de carbón. Consecuentemente, es posible diseñar soportes catalíticos con propiedades óptimas de humectación para un medio de reacción deseado.
CAPITULO 2

2.1 MATERIALES COMPUESTOS

2.1.1 Métodos de compatibilización entre nanoestructuras de carbón y polímeros

La compatibilización en mezclas de polímeros inmiscibles es un proceso de modificación de las propiedades interfaciales para crear una aleación polimérica. El objetivo de la compatibilizacion es disminuir la energía superficial de ambas fases lo que promoverá la adhesión interfacial y, de esta manera, obtener una fase estable y homogénea lo mejor posible. Hay dos parámetros importantes que caracterizan la interfase: El coeficiente de tensión interfacial y la adhesión del dominio. En términos de la primera se sabe que es inversamente proporcional al espesor de la interfase [78].

Desde el punto de vista termodinámico, se ha mostrado que una mezcla de polímeros es miscible si su energía libre de Gibbs es menor o igual a cero ($\Delta G \le 0$), es inmiscible si $\Delta G > 0$. Entiéndase como una mezcla miscible de polímeros aquella que es homogénea hasta nivel molecular [78]. La condición que existe para que la energía libre de Gibbs sea negativa, es que el parámetro de interacción χ_{ab} sea menor a cero.

Otro concepto utilizado comúnmente para la determinación de la miscibilidad entre polímeros se denomina "parámetro de solubilidad" o también llamado "parámetro de cohesión" [79] que se define como la raíz cuadrada de la densidad de energía cohesiva y físicamente describe la energía (fuerza) de atracción entre las moléculas del material [80]. La entalpía de mezclado en términos de los parámetros de solubilidad se encuentra relacionada por la ecuación propuesta por Hildebrand y Scott (1959) [81] y Scatchard (1949) [82] según muestra la ecuación 2.

$$\frac{\Delta H}{V} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \dots 2$$

Donde ΔH es la entalpía de mezclado, V el volumen de la mezcla, δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad y ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones en volumen de cada componente.

De la ecuación 2 se deduce que entre menor la diferencia entre los parámetros de solubilidad el valor de la entalpía de mezclado será pequeño y por consiguiente la energía libre de Gibbs tenderá a ser cero o incluso negativa. Un caso especial es cuando la diferencia de los parámetros de solubilidad es cero, es decir, la energía de atracción de ambos componentes es igual que se traduce en que la mezcla es miscible. Esta condición explica por que un mismo polímero es soluble en sí mismo.

En la mezcla de polímeros se ha recurrido a una serie de métodos de compatibilización con la finalidad de obtener una dispersión reproducible y estable. Utracki (1989) [78] los clasificó de la siguiente manera:

- 1. Adición de polímeros lineales o de bloque.
- 2. Adición de un injerto o un copolímero de bloque
- Co-reacción en la mezcla para generar copolímeros in-situ o interacción entre polímeros
- 4. Utilizando redes de polímeros interpenetrados
- 5. Entrecruzar los ingredientes de la mezcla
- Modificación de homopolímeros mediante la incorporación de grupos ácido/base, grupos enlazados con hidrógeno, complejos de transferencia de carga, grupos iónicos, etc.
- Adición de co-solventes
- 8. Aplicación de altos esfuerzos de corte
- 9. otros medios

En un reporte reciente se intentó exitosamente aplicar el uso del parámetro de Flory-Huggins para la medición de las interacciones en sistemas polímeros-rellenos [83]; los investigadores utilizaron cromatografía de gases inversa con distintos disolventes con el sistema poliéter-uretano (PU) relleno con carbonato–silicato modificado superficialmente a distintas concentraciones. Estos autores concluyeron que la mayoría de los valores del parámetro de Flory-Huggins (χ_{ab}) son menores a 0.5 indicando interacciones relativamente fuertes entre los componentes. Cabe mencionar, que los valores del parámetro χ_{ab} entre ambos componentes fueron relativamente bajos debido a que las partículas de carbonato-silicato fueron modificadas previamente.

Utilizando el mismo criterio en mezclas de polímeros; un número positivo grande del parámetro de Flory-Huggins (χ_{ab}) indica la ausencia de interacciones entre los componentes, un valor bajo indica interacciones favorables y un valor negativo es sinónimo de fuertes interacciones [84].

Con la finalidad de promover la interacción entre las nanoestructuras de carbón y distintas matrices poliméricas, se ha recurrido básicamente a modificar alguna de las dos fases. La facilidad de modificar la fase dispersa ha resultado en que la mayor parte de los trabajos se enfoquen a la modificación superficial de las nanopartículas vía enlaces covalentes de pequeñas moléculas o de polímeros [85-89]. De hecho, en un estudio en el que se modificaron nanotubos de carbón mediante enlaces covalentes, se indicó que las interacciones que gobiernan la eficiencia de transferencia de carga de los nanotubos a la matriz depende directamente de las interacciones interfaciales de ambas fases [74, 90, 91].

La otra ruta sería recurrir a una modificación superficial no covalente de las nanopartículas; mediante el recubrimiento de polímeros en la superficie de dichas partículas preparadas en solución. A este respecto [73] en un trabajo reciente modificaron superficialmente nanotubos de carbón de paredes múltiples con poliestireno injertado con glidicil metacrilato-co-estireno y demostraron la alta estabilidad de estos materiales enlazados no covalentemente ya que presentarón una excelente dispersión en disolventes por varios meses.

Por otro lado, cabe destacar que este método influye primordialmente en la mejora de la dispersión de la fase dispersa en la matriz. El polímero de la capa que recubre a la partícula consiste en dos regiones: Una capa inmóvil inmediata a la superficie de las partículas y otra capa cuya movilidad se incrementa con la distancia de la superficie de la partícula [92]. Evidentemente todas las propiedades de los nanocompuestos son dependientes de esta región interfacial que ha sido sujeto de varios modelos de estudio. Un modelo mecánico molecular de interacción entre el poliestireno con la superficie del grafeno (capa bidimensional no enrrollada del grafito), muestra que la transferencia de carga es mejorada

22

en la región interfacial por deformación inducida mediante fuerzas electrostáticas y van der Walls y por una diferencia en los coeficientes de expansión térmica según indicaron Liao y Li (2001)[93]. Otro modelo del sistema CNT/polímero predice un incremento en la resistencia a la tensión proporcional a la región interfacial [94].

Teniendo en cuenta los conceptos anteriores, el presente trabajo tiene por objetivo promover la transferencia de carga de la fase dispersa (nanofibras de carbón) a la matriz mediante la modificación superficial de las partículas de carbón por medio de polimerización asistida por plasma. Con está técnica se depositará una capa ultrafina de algún polímero (poliestireno y poliácido acrílico) que sea compatible con la matriz utilizada y por consiguiente obtener propiedades sinergísticas en los nanocompuestos.

Se piensa que al utilizar esta técnica de modificación se logrará obtener simultáneamente una modificación covalente y una no covalente. El proceso de polimerización por plasma será capaz en una primera etapa romper enlaces sp2 de la superficie de las nanofibras que actuarán como sitios activos donde se injertarán las moléculas previamente polimerizadas *in-situ*. En la segunda etapa se promoverá una superficie altamente entrecruzada que es afín a la matriz polimérica. De este modo, se espera que la transferencia de carga de las nanofibras a la matriz sea mayor que la lograda por los otros métodos.

2.1.2 Factores que inciden en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos

Se ha mencionado en la sección anterior que para lograr una buena transferencia de carga es necesario mejorar la **adhesión interfacial**. Otros factores que tienen un efecto importante en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos se describen a continuación:

El grado de dispersión: la dispersión de las nanopartículas es quizás el factor más importante después de la adhesión interfacial que influye en las propiedades mecánicas del compuesto. Cuando se presentan aglomerados de la fase dispersa, estos actúan como concentradores de esfuerzo y normalmente el material fallará en donde se encuentra dicho aglomerado. Precisamente por eso es determinante lograr un máximo de dispersión de las

nanoestructuras. En un trabajo reportado por Smith y col. (2003) [95] demostraron mediante simulación de dinámica molecular que cuando las interacciones nanopartículapolímero son relativamente bajas; la matriz polimérica promueve la aglomeración de las nanopartículas, un efecto que se incrementa con el peso molecular según reportan los investigadores. Por el contrario, si se incrementan drásticamente las interacciones nanopartícula-polímero, las cadenas poliméricas son adsorbidas fuertemente a la superficie de las nanopartículas favoreciendo el grado de dispersión de las nanopartículas en la matriz.

La concentración de la fase dispersa: Se ha reportado que a medida que se incrementa la concentración, las propiedades mecánicas se incrementan. Sin embargo, hay un máximo de a partir del cuál las propiedades disminuyen. Este límite depende del umbral de percolación, definido como la fracción de la fase dispersa donde las partículas comienzan tener contacto físico.

La interacción interpartícula: Este factor está íntimamente ligado a la concentración de la fase dispersa ya que debido a las interacciones interpartículas, es complicado romper los aglomerados. Belouschek y col. (1991) [96] calcularón las fuerzas de interacción electrostática entre partículas elipsoidales y concluyeron que la contribución de la fuerza electrostática y las fuerzas van der Walls es mayor para partículas alineadas de manera paralela. Esto significa que romper los aglomerados de las nanofibras de carbón requiere un gran esfuerzo, sin considerar que normalmente éstas se encuentran enmarañadas.

El tipo de matriz: La naturaleza de la matriz juega un papel importante puesto que dependiendo de la polaridad del polímero será la interacción con la partícula. Por ejemplo las poliamidas tiene un carácter polar debido a la presencia de grupos ácido y grupos amina que pueden formar enlaces puentes de hidrógeno o bien interacciones del tipo van der Walls con las nanoestructuras. En contraparte, las poliolefinas que carecen de polaridad presentan baja afinidad con la fase dispersa. De este modo, las propiedades mecánicas se ven mejoradas en mayor proporción en los polímeros polares con respecto a los no polares. Otro factor que esta relacionado es el índice de polimolecularidad (índice de polidispersidad). Si hay una distribución muy amplia del peso molecular, entonces es posible que las propiedades mecánicas sean ligeramente menores ya que las moléculas de bajo peso molecular actuarán como plastificantes.

La morfología de las nanopartículas: El factor de forma es un parámetro importante que puede describir si las partículas son esféricas o fibrilares como nanofibras o nanotubos de carbón. La dispersión de partículas esféricas (L/d=1) se puede lograr más fácilmente con respecto a las nanofibras de carbón que llega a tener relaciones de forma de hasta 1000. Normalmente las propiedades de las partículas con grandes relaciones de forma incrementan en mayor medida las propiedades mecánicas del compuesto debido principalmente a su gran relación área/volumen como se indicó en la sección 1.1.2.

El método de preparación de los nanocompuestos: Bernadette H. (2006) [12] indicó que los métodos de preparación de los nanocompuestos deben dividirse en dos grandes grupos: Altos y bajos esfuerzos de corte. Se obtienen altos esfuerzos de corte mediante mezclado en fundido utilizando un extrusor con doble husillo modificando la configuración del tornillo para controlar el grado de corte a que estará sujeto el material. Con este método se obtiene el mejor grado de dispersión de la nanoestructura en la matriz. Sin embargo, puede afectar la relación de forma de las nanopartículas o provocar una ligera degradación del polímero. Este método es uno de los más prácticos y aplicables en la industria ya que es un método continuo y por consiguiente se pueden fabricar nanocompuestos en grandes cantidades. En el segundo caso se encuentran aquellos compuestos preparados en solución o mediante la polimerización *in-situ* los cuales también han presentado problemas de dispersión aún después de ser ayudado por ultrasonido.

Anisotropía de la muestra: Cuando se preparan los nanocompuestos por inyección normalmente se alinean las partículas y por consiguiente se obtendrán propiedades anisotrópicas. Este efecto es más pronunciado cuando las partículas son fibrilares. Las propiedades mecánicas son favorecidas si la dirección de tensión es la misma que la orientación de las nanopartículas.

Propiedades estructurales inducidas por la nanoestructura: La presencia de las nanoestructuras normalmente tienen una alta efectividad como agentes de nucleación, lo cuál resulta en una distribución estrecha del tamaño de los cristales y más perfectos. Evidentemente el grado de perfecció de dichos cristales está relacionado con un incremento en el módulo de elasticidad.

25

Se ha reportado que la presencia de CNTs induce la formación de la fase α del nylon 6 y se ha sugerido que esto es un factor importante para incrementar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos [15,16]. Por otro lado, la incorporación de nanoarcillas induce la formación de la fase γ del nylon 6 que es considerada una fase metaestable [17-22]. Estos compuestos mostrarían propiedades mecánicas menores que la conferida por los nanotubos de carbón.

Básicamente estos mismos factores son los responsables de mejorar las propiedades térmicas, de estabilidad, permeabilidad, conductividad eléctrica y térmica, etc.

2.2 APLICACIONES POTENCIALES DE LOS NANOCOMPUESTOS

Los nanocompuestos poliméricos han recibido mucha atención en los últimos 20 años por la comunidad científica, quienes buscan arduamente la manera de mejorar las propiedades de los polímeros mientras conservan su facilidad de procesamiento.

Se ha enfatizado en el capítulo anterior que el desarrollo de los materiales nanocompuestos ha puesto de manifiesto una mejora considerable en las diferentes propiedades de estos materiales que van desde el incremento en las propiedades mecánicas, propiedades de barrera a gases, resistencia a la oxidación, resistencia a la radiación, estabilidad térmica, conductividad, propiedades antiestáticas, retardo a la flama, etc. Hay otras propiedades más específicas que pueden desempeñar los nanocompuestos como emisión de campo, propiedades ópticas, electrónicas que son requeridas para aplicaciones aeroespaciales [97].

Los nanocompuestos ya están siendo aplicados en la actualidad principalmente en la industria automotriz. De hecho el primer ejemplo comercial de nanocompuestos poliméricos fue de nylon-6/nanoarcilla utilizada para hacer timing belt cobres para Toyota Motor Company en 1991 [98]. Una particular aplicación de los nanocompuestos, es la exploración espacial donde se requieren estructuras muy ligeras para el lanzamiento de vehículos y sistemas espaciales.

CAPITULO 3

3.1 ESTADO DEL PLASMA

El estado de plasma puede ser considerado como una mezcla de gases con partículas opuestamente (cargas positivas y negativas) cargadas y una carga eléctrica neta igual a cero. El proceso de ionización puede ocurrir cuando las moléculas de gas están sometidas a radiación de alta energía, campos eléctricos o energía calorífica alta [99]. Durante este proceso, hay un incremento en los niveles de energía de las partículas dando como resultado una liberación de los electrones y por consiguiente generación de especies ionizadas.

A presión atmosférica y a temperaturas de alrededor de los 5000 °K, la materia solamente existe en una fase gaseosa. Arriba de los 10,000 °K la materia está constituida de partículas ionizadas. Bajo estas condiciones y más altas temperaturas, la materia es considerada como plasma. A temperaturas más elevadas se induce un alto grado de ionización y cuando la temperatura supera los 1×10^8 °K coexisten núcleos y electrones. Esto se explica gráficamente en la Figura 3.1.

En 1879 Sir William Crooks sugirió el concepto de "cuarto estado de la materia" para la materia eléctricamente cargada y posteriormente Irving Langmuir fue el primero en utilizar el término "plasma" para referirse al estado de gases en tubos de descarga.

Los plasmas pueden ser clasificados en dos categorías: plasmas fríos y plasmas calientes. Los primeros se caracterizan por poseer partículas con temperaturas bajas (especies cargadas, moléculas neutras y especies atómicas) y electrones con temperaturas relativamente altas y están asociados con bajos grados de ionización (10⁴- 10%). En los plasmas calientes, la temperatura de los electrones y partículas pesadas tienen temperaturas altas y su grado de ionización es del 100%. Estos plasmas incluyen arcos eléctricos, motores de reacción para cohetes, plasmas generados por reacción termonuclear, entre otros. Por su parte los plasmas fríos incluyen corrientes directas de baja presión, descargas de radiofrecuencias (RF), descargas de Fluorescencia (neón) iluminando tubos y descargas corona.



Figura 3. 1. Estado del plasma y sus temperaturas asociadas

3.2 Plasmas de radio frecuencia (RF)

Enfatizando en los plasmas de descarga de radiofrecuencia, estas descargas son iniciadas y sostenidas a través del proceso de 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 posteriormente pueden recombinarse. La descarga es iniciada cuando los electrones libres omnipresentes (electrones libres producidos por radiación cósmica o generados artificialmente) en un gas a baja presión son acelerados por un campo electromagnético a niveles de energía al cuál el proceso de ionización y excitación ocurre a través de un mecanismo de colisión inelástica.

Las descargas de radiofrecuencia (RF) emplean intervalos de frecuencia entre 1 KHz-1 GHz. Sin embargo, se han estandarizado los equipos de RF a operar a una frecuencia de

13.56 MHz en orden a evitar interferencia con las redes de comunicación. Estas descargas son caracterizadas por presentar bajos grados de ionización y a operar en ambientes con presiones relativamente altas (10-500 mTorr). Las descargas de RF presentan ciertas ventajas respecto a las descargas de corriente directa (DC) debido a que su mecanismo de ionización es más eficiente y generan plasmas más uniformes espacialmente (por lo tanto superficies de modificación homogénea). Es por ello que la industria electrónica utiliza plasmas de radiofrecuencia.

Los tratamientos por plasma tienen una gran versatilidad ya que dependiendo de las propiedades buscadas será el gas empleado. Por ejemplo, se utiliza oxígeno, CO₂ o CO para inducir la oxidación o funcionalización, mientras que si se utilizan gases nobles, el proceso impartido al sustrato es el sputtering promoviendo el entrecruzamiento superficial. Por otro lado, si se introduce un gas polimerizable como el estireno, entonces se depositarán capas ultrafinas del polímero en la superficie del sustrato. A este último proceso se le denomina "polimerización por plasma".

3.3 Polimerización por plasma

La polimerización por plasma comenzó a ser investigada de manera sistemática a partir de los años 60's y ha sido aplicada para recubrimientos, propiedades de barrera y permeabilidad selectiva, membranas de osmosis inversa, entre otros [100].

Existe una dependencia entre la estructura final del polímero con el tipo de monómero utilizado, el flujo de monómero, la potencia, la presión y la geometría del reactor. En este sentido, la relación de parámetros más importante utilizada para asegurar y mantener constante las propiedades físicas del polímero sintetizado por plasma es la relación que hay entre la potencia utilizada con la velocidad de Flujo (W/F). Esto implica que también la presión se mantiene constante, así como la geometría del reactor y el tipo de monómero [100].

En otro aspecto, esta técnica fue originalmente implementada para modificar sustratos de superficies poliméricas [101, 102]. Sin embargo, en los últimos 10 años ha comenzado a

ser utilizada para modificar diferentes partículas tales como: zinc, fierro, alumina, nanoarcillas nanofibras y nanotubos de carbón [59, 103-106].

Se ha demostrado que la modificación superficial tiene un efecto importante sobre la dispersión de las nanofibras de carbón y por consiguiente una mejora en las propiedades de tensión. Precisamente Shi y col. (2003) [107] encontraron un incremento en el módulo de Young de nanocompuestos de poliestireno con nanofibras de carbón preparados en solución. Por su parte Peng He y col. (2006) [108] mejoraron la resistencia y el módulo de elasticidad en nanocompuestos de policarbonato con nanofibras de carbón modificadas superficialmente por plasma de estireno.

CAPITULO 4

4.1 JUSTIFICACIÓN

Un problema fundamental para aprovechar las distintas propiedades mecánicas de las nanofibras de carbón ha sido lograr una buena adhesión interfacial, así como un excelente grado de dispersión de éstas en la matriz. Los métodos que permiten obtenerlo son: la polimerización *in-situ* y el mezclado con altos esfuerzos de corte. El primer método tiene la desventaja de obtener cantidades muy pequeñas de material y el segundo provoca una reducción de la relación de forma de las nanofibras de carbón.

En el presente trabajo se propuso estudiar la incorporación de CNF modificadas superficialmente a dos matrices poliméricas de distinta naturaleza. El poliestireno (PS), un polímero de alto tonelaje carente de cristalinidad (amorfo), altamente quebradizo y el Nylon 6 (PA6) un material de ingeniería, semicristalino, altamente deformable.

Con la finalidad de incrementar la compatibilidad entre la matriz y la fase dispersa, las nanofibras de carbón se modificaron superficialmente con distintos plasmas. En el caso de las fibras incorporadas a la matriz de poliestireno, éstas se modificaron utilizando un plasma de monómero de estireno el cuál recubrirá la superficie de las nanofibras lo que favorecerá que la diferencia en los parámetros de solubilidad tienda a ser cero y, por consiguiente, se promoverá una fuerte adhesión interfacial que incrementará la transferencia de carga a la matriz de PS resultando en propiedades mejoradas.

Por otro lado, teniendo en cuenta la naturaleza polar del Nylon se utilizó un monómero con grupos funcionales afines a los del nylon 6 (grupos ácido carboxílicos y grupos amida). Se polimerizó ácido acrílico sobre la superficie de las CNFs. Un incremento en la concentración de grupos ácido sobre la superficie de las CNFs favorecerá la interacción entre los grupos amida y ácido del Nylon 6 con los grupos funcionales injertados a las CNFs.

El tratamiento superficial de nanofibras de carbón mediante la polimerización asistida por plasma, puede promover la adhesión interfacial en mayor grado que otros métodos ya que el tratamiento es homogéneo depositándose una capa ultrafina en gran parte de la superficie de las CNFs; De este modo se aprovecha más eficientemente la alta relación área/volumen de éstas. Polimerizando monómeros cuya afinidad sea alta hacia la matriz polimérica, es posible que se promueva más aun la compatibilización entre ambas fases, lo cuál incidirá positivamente en las propiedades de los nanocompuestos.

4.3 Objetivo general

Promover la compatibilización entre nanofibras de carbón con polímeros de distinta naturaleza mediante polimerización asistida por plasma para mejorar la adhesión interfacial y, lograr una mejor transferencia de carga (esfuerzo) lo cuál se verá reflejado en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

4.4 Objetivos particulares

- Establecer las condiciones óptimas de modificación superficial de nanofibras de carbón en plasma de estireno.
- Establecer las condiciones óptimas de modificación de nanofibras de carbón modificadas superficialmente mediante plasma de ácido acrílico.
- Estudiar las propiedades de tensión de los nanocompuestos y su correlación con el grado de dispersión y modificación de las nanofibras.

32

CAPITULO 5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materiales

Se utilizaron nanofibras de carbón proveídas por Pyrograf III tipo PR-24 y grado PS con diámetros entre 60-150 nm, densidad de 1.95 g/cm³ y un área superficial de 55 m²/g. La matriz amorfa utilizada fue poliestireno (PS) de la compañía de Resirene con Mw de 168,000 y Mw/Mn igual a 4.3. El Nylon 6 fue adquirido por la compañía BASF con el nombre comercial de Ultramid[®] B3 Nylon 6., cuya densidad es de 1.13 g/cm³, Tg= 60 °C, y Tm= 220 °C. Los monómeros utilizados para modificar superficialmente las nanofibras fueron estireno y ácido acrílico proveídos por Sigma-Aldrich.

5.2 Metodología

5.2.1 Parte I. Descripción del reactor de plasma

Existe una amplia variedad de reactores de plasma cuyas geometrías difieren según el tipo de materiales que se desea tratar. Sin embargo, los componentes de estos reactores son similares. Los componentes básicamente son: El sistema de vacío, medidor de presión (transductor), reactor, contenedor de gas o monómero y generador de radio frecuencia.

El reactor de plasma utilizado en el presente trabajo se construyó en base al usado por Zapata I [109]. y Pérez E.[109, 110]. Sin embargo, el sistema utilizado por los autores mencionados anteriormente presentaba algunos problemas de inestabilidad y por ello se procedió a optimizar el reactor de plasma para la modificación de nanoestructuras. Básicamente se sustituyó el adaptador 24/20 que conecta la entrada de monómero y salida al vacío. Así mismo, se instaló una válvula de aguja para tener un mejor control del flujo de monómero a la cantidad deseada (Figura 5.1). La bobina externa que rodea al reactor está hecha de alambre de cobre de calibre 8 con 7 vueltas espaciadas a 2 cm entre una y otra. Con la finalidad de mantener esta distancia constante; el alambre de cobre está soportado con 5 placas de polipropileno (PP). El extremo inferior de éste se encuentra conectado con el cable emisor de la radiación de radiofrecuencia (RF) con una consola Advance Energy RFX600 de 13.56 MHz. El contenedor del monómero se ubica a una distancia de aproximadamente 40 cm y cubierto con aluminio con la finalidad de evitar que el monómero sea polimerizado dentro del contenedor promovido por la radiación UV emitida por el plasma. Con la finalidad de realizar tratamientos homogéneos se introdujeron 4 propelas hechas de PVC con dimensiones de 0.3x1.5 cm, 0.3x2.5 cm, 0.3x3 cm, 0.3x4 cm respectivamente. Estas propelas eran movidas por la barra magnética generando un movimiento caótico de las CNFs dentro del matraz.

La polimerización por plasma fue llevada a cabo como sigue: Se introdujeron 1.5g de nanofibras de carbón en el matraz de 500 mL y posteriormente se encendió la bomba para hacer vacío. Se logró el mínimo de vacío utilizando nitrógeno líquido en la trampa de monómero residual de modo que el vacío inicial llegó hasta $3x10^{-3}$ mbar. Luego, se abrió la válvula del contador del monómero fijando su valor según el tipo de monómero. Posteriormente se encendió el plasma de acuerdo a la potencia y tiempo establecidos cuidando que la potencia reflejada fuese lo menor posible para no tener una variación de la potencia neta aplicada.

La presión de salida de monómero depende de la presión de vapor de cada monómero y por consiguiente el valor de la presión de los monómeros utilizados fue distinto. Para el caso del monómero de estireno se fijó el valor de la presión de salida en 2.5×10^{-2} mbar mientras que la presión del ácido acrílico fue de 1.2×10^{-1} mbar.

Las condiciones de modificación para las CNFs tratadas con estireno fueron: 30, 60 y 120 min a potencias de 50, 100 y 150 W respectivamente. Para el caso de las nanofibras modificadas en plasma de ácido acrílico las condiciones fueron: 30, 60 y 120 min a potencias de 50 y 100 W respectivamente.

Cabe mencionar que la configuración de este sistema es un factor importante que afecta las especies formadas durante la polimerización, pero estos factores no son tomados en cuenta en el presente trabajo. A este respecto, se muestra solamente que este sistema es eficaz para modificación superficial de las nanofibras de carbón en base a los resultados de caracterización superficial de estos materiales.

34



Figura 5. 1. Reactor de plasma utilizado para modificar nanofibras de carbón

5.2.2 Parte II. Caracterización de las CNFs tratadas por plasma

Las nanofibras de carbón tratadas en el reactor de plasma fueron analizadas con las técnicas de caracterización que se describen a continuación.

5.2.2.1 Pruebas de dispersión en disolventes

Los disolventes utilizados para estudiar la dispersión de las CNFs modificadas fueron: Agua desionizada, Etanol, Acetona, Cloroformo y Tetrahidrofurano (THF) cuyos índices de polaridad relativa son: 1, 0.654, 0.355, 0.259 y 0.207 respectivamente [111]. Se dispersaron 3 mg en 10 mL de cada solvente y con una ligera agitación. Después de un tiempo, se tomaron fotografías para establecer el grado de dispersión y su relación con el tratamiento dado a la muestra. Para nanofibras tratadas en plasma de estireno y plasma de ácido acrílico se utilizaron los mismos disolventes.

5.2.2.2 Medición de Ángulos de Contacto

El ángulo de contacto es definido como el ángulo formado entre la superficie sólida y la tangente de la interfase líquido-vapor de una gota líquida. Con mediciones de ángulo de contacto en agua se puede determinar si una superficie es hidrofóbica o hidrofílica. La hidrofobicidad es caracterizada por tener ángulos de contacto altos mientras que la hidrofilicidad presenta ángulos de contacto bajos. El ángulo de contacto de una superficie depende de la rugosidad, heterogeneidad y de la movilidad superficial de grupos funcionales. De este modo, la medición de ángulo de contacto es una herramienta simple para estudiar los cambios en la composición superficial de polímeros tratados superficialmente, envejecidos o bien para estudiar la migración de grupos funcionales en ciertos ambientes [112].

Se realizaron mediciones de ángulo de contacto con la finalidad de establecer el grado de modificación de las nanofibras de carbón tratadas en plasma de estireno. En el presente trabajo se propone una metodología para hacer esta determinación ya que no se encuentra reportada la medición de ángulo de contacto en polvo. Se colocó una capa uniforme de CNFs sobre un portaobjetos y se prensó ligeramente con la finalidad de tener una superficie uniforme. Las dimensiones de la capa del polvo son 1.5 x 3 cm y 1 mm de espesor aproximadamente. El espesor debe ser bien controlado para evitar la posible interacción de la gota de agua con la superficie de vidrio. Así mismo, se tuvo la precaución suficiente para evitar efectos de corrientes de aire que pudiesen interferir en las mediciones. Cuidadosamente se depositó una gota de agua con un volumen de 5 μ L sobre la superficie de CNFs. Inmediatamente se tomaron las mediciones de ángulo de contacto. Se hicieron determinaciones en tres distintas zonas de la superficie para tomar un promedio. El goniómetro utilizado fue un Rame-Hart como se muestra en la Figura 5.2.



Figura 5. 2. Goniómetro utilizado para la medición de ángulos de contacto de las nanofibras de carbón modificadas superficialmente.

5.2.2.3 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

Esta técnica fue aplicada para estudiar de manera sistemática el grado de dispersión asociado con el tratamiento dado a nanofibras tratadas en plasma de ácido acrílico. Cabe destacar que no fue posible hacer mediciones de ángulo de contacto para estas fibras debido a una rápida absorción de la gota de agua. Esto debido a la gran afinidad al agua producida por el tratamiento en plasma de ácido acrílico.

Las mediciones se realizaron en un equipo Marlven a ángulos de 90° tomando mediciones cada 2 minutos durante 2 h. Las muestras se prepararón dispersando 1mg de CNFs en 5 mL de agua agitando manualmente durante 30 segundos. De esta dispersión se tomaron 3 porciones con una pipeta pasteur para llenar la celda. Se considera el tiempo cero como el tiempo en el que se realizó la primera medición. Es importante señalar que el tiempo medido es en realidad un tiempo de difusión de las partículas suspendidas en la dispersión coloidal; y que debido al movimiento Browniano y las propiedades de las partículas, las mediciones cambiarán a medida que pase el tiempo. Se explicó en términos de las condiciones de tratamiento de las nanofibras su comportamiento en la dispersión como función del tiempo.

5.2.2.4 Espectroscopia Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un equipo NICOLET modelo 550 para identificar los grupos funcionales presentes en las nanofibras de carbón después del tratamiento. Las muestras fueron soportadas en pastillas de KBr previamente secadas por 12 h a una temperatura de 100 °C. Los espectros se obtuvieron en transmitancia y tratados con el software del equipo para restarle el blanco.

5.2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La textura superficial de las nanofibras fue estudiada mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM marca Jeol JSM7401F) a distintas magnificaciones variando el voltaje entre 1.5-3 KeV. Debido a las propiedades inherentes de las CNFs (son conductoras) no fue necesario recubrirlas.

5.2.3 Parte III. Preparación y caracterización de nanocompuestos

Los nanocompuestos de PS/CNF se prepararon en una cámara Brabender utilizando rotores tipo CAM a una temperatura de 190 °C y 85 rpm durante 15 minutos según el método utilizado por Morales [113]. En todos los casos la cámara de 75 cm³ fue llenada a un 93% de su capacidad (70 cm³). Estos nanocompuestos fueron preparados a concentraciones de 0.5, 1.0, 3.0 y 5% en peso de CNFs respecto del PS. El procedimiento de mezclado se realizó como sigue: El poliestireno se introdujo en la cámara de mezclado hasta que se reblandeciera completamente y a los dos minutos aproximadamente se agregaron paulatinamente las CNFs. Una vez agregadas las nanofibras, se dejó mezclar por un período de 10 minutos. Finalmente los nanocompuestos fueron extraídos de la cámara y posteriormente fueron moldeados por compresión en prensas hidráulicas utilizando placas de 150x150x1 mm³. El moldeo por compresión fue realizado a 190 °C con una presión de 25 Toneladas y enfriadas rápidamente a una velocidad entre 30-40 °C/min.

Por otra parte, los nanocompuestos de Nylon6/CNF fueron preparados a una concentración del 3% en peso en una cámara de 375 cm³ utilizando rotores CAM. El factor de llenado utilizado fue de 96% a 60 rpm durante 10 minutos una vez que se adicionaron las nanofibras de carbón. La temperatura de mezclado programada en la cámara fue de 240 °C. Las placas fueron preparadas a 270 °C con una presión de 20 toneladas y enfriadas rápidamente a una velocidad promedio entre 30-40 °C/min.

De las placas obtenidas por compresión se prepararon probetas tipo I de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM D-638 [114]. Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos fueron medidas en una máquina United modelo 3M-10 equipada con una celda de carga de 10,000 lb y un extensíometro de cruceta a una velocidad de 0.2 in/min. Antes de realizar las mediciones de tensión, las probetas fueron acondicionadas a una temperatura de 23 ± 2 °C durante 40 h y a un porcentaje de humedad relativa de $50 \pm 5\%$. De las 5 repeticiones realizadas para cada muestra bajo las mismas condiciones de acondicionamiento, se reportó el promedio.

Las muestras fracturadas por tensión se seleccionaron aleatoriamente para ser observadas por SEM. De este modo fue posible estudiar la dispersión y adhesión interfacial entre las nanofibras y la matriz polimérica, así como el tipo de fractura presentada. Para hacer las mediciones no fue necesario recubrir las superficies ya que los compuestos presentan cierto grado de conductividad. Las mediciones de Difracción de Rayos X en Ángulos Amplios (WAXS) fueron realizados de placas de nanocompuestos obtenidas por prensado, en un intervalo de 10 a 60° a un voltaje de 20KV con una lámpara de tungsteno y ánodo de Cu con λ =1.5406 A. El tiempo de paso fue cada 1.5 seg cada 0.02°.

Por otro lado las mediciones de las propiedades térmicas fueron medidas en un MDSC modelo 2920. Se utilizó el siguiente programa de calentamiento: Calentamiento desde 30°C hasta 260°C, isotérmico por 3 min para borrar memoria térmica, enfriamiento hasta 30°C y segundo calentamiento hasta 130°C. La velocidad de calentamiento utilizada en todos los casos fue de 10°C/min. Finalmente las mediciones de estabilidad térmica de los nanocompuestos se realizaron en un TGA (TA instrument) con un flujo de nitrógeno a 10 ml/min en un intervalo de 30 hasta 800 °C. El aire fue introducido automáticamente al equipo en una temperatura de 600 °C.

39

CAPITULO 6. RESULTADOS DE NANOCOMPUESTOS PS/CNFs.

6.1 CARACTERIZACION DE NANOFIBRAS DE CARBÓN TRATADAS EN PLASMA DE ESTIRENO

6.1.1 Mecanismo propuesto de modificación superficial de las CNFs

En el presente trabajo se propone un mecanismo de modificación superficial de las nanofibras de carbón mediante la polimerización asistida por plasma, en tres etapas:

Etapa 1.

En la primer etapa el sistema se encuentra en bajo vacío (3x10⁻³ mBar) provocando que parte de la humedad adsorbida por las CNFs se haya eliminado. Al momento de activar el plasma, inmediatamente se forman especies ionizadas provenientes del aire residual que no fue evacuado durante el vacío. Estas especies junto con los electrones de alta energía golpean la superficie de las nanofibras de carbón resultando en remoción (leaching) de carbón amorfo enlazado tetravalentemente [57] y, al mismo tiempo, funcionalización con los iones residuales. Durante este proceso se pueden porceder interacciones inestables entre moléculas ionizadas y átomos de carbón de las fibras que después pueden ser sitios altamente reactivos donde pueden enlazarse otras moléculas más estables.

Etapa 2.

Considerando que esta etapa inicia justamente al momento de abrir la válvula de paso que permite la entrada del monómero al sistema; como el plasma se encuentra encendido, rápidamente las moléculas del monómero se ionizan y colisionan unas con otras obteniendo en determinado momento oligomeros ionizados. Los sitios reactivos del grafeno son ávidos receptores de estas moléculas ionizadas que pueden formar enlaces más estables. Esto sucede en gran parte de los sitios reactivos y al cabo de un determinado tiempo la nanofibra queda recubierta de estas moléculas que de igual manera representan sitios activos donde posteriormente se siguen depositando las demás moléculas. La

morfología granular observada por SEM (Ver sección 6.1.7 y 7.1.5) puede ser un indicativo de que el monómero polimerizado se deposita predominantemente en los sitios activados inicialmente, y que a medida que pasa el tiempo la reactividad sigue predominando en estos sitios debido a que las moléculas de los radicales poliméricos son menos estables que las de las CNFs, resultando en una morfología granular como la mostrada por SEM.

Etapa 3.

En esta última etapa ocurren reacciones ajenas al plasma debido a que cuando se interrumpe el plasma para terminar el proceso de modificación; se procede a ventilar el sistema y justamente en ese momento las moléculas del medio ambiente reaccionan con la superficie de las CNFs que aun conservan átomos ionizados en busca de adquirir un estado de mínima energía. De este modo, es normal observar en los espectros de FTIR señales asociadas a grupos alcoholes, ácidos carboxílicos y/ó grupos amino, aunque claro, en baja proporción.

Considerando las trabajos previos realizados por algunos investigadores [115-117] y tomando en cuenta que las potencias aplicadas en el presente trabajo son altas (50, 100 y 150 W) con respecto a otros trabajo donde usualmente se utilizan entre 10 y 50 W; entonces se propone que se induce una polimerización radicálica obteniendo un polímero con un alto grado de entrecruzamiento debido a la presencia de especies complejas que son susceptibles a reaccionar entre sí, formando una estructura compleja. La posible conformación estructural del polímero resultante que recubre a las CNFs se muestra en la Figura 6.1.



Figura 6. 1. Mecanismo propuesto de modificación superficial del poliestireno sintetizado por plasma sobre la superficie de CNF.

Plantear el mecanismo de reacción para este sistema sería de gran interés aunque eso significaría realizar mediciones in-situ con espectrometría de masas o FTIR en tiempo real, lo cuál podría ser de interés para trabajos futuros.

6.1.2 Pruebas de dispersión en disolventes

En la Figura 6.2 se muestra la dispersión en agua de nanofibras de carbón modificadas por 30 min a 50 W y por 60 min a 150 W. En cada uno de los viales las fibras no se dispersan, lo cual indica que las propiedades superficiales de las nanofibras permanecen aparentemente sin cambio aun después del tratamiento impartido. Este fenómeno sugiere que las nanofibras tienen un carácter hidrofóbico promovido por la presencia de grupos funcionales cuya afinidad con el agua es prácticamente nula.



Figura 6. 2. Dispersión de CNFs en agua. a) CNFs sin modificar.b) CNFs modificadas por 30 min a 50 W. c) CNFs modificadas por 60 min a 150 W.

En la Figura 6.3 se muestra la dispersión de CNFs en etanol en donde se puede apreciar que las fibras sin tratar se sedimentan rápidamente, a los 5 minutos después de haber preparado la dispersión; mientras que aquellas que están tratadas permanecen dispersas en el etanol por más tiempo. Lo cual indica que el tratamiento superficial contribuye a una mejora en la dispersión de las nanofibras de carbón debido a un cambio de sus propiedades superficiales. 24 h después hay una cierta cantidad de fibras modificadas que aun permanecen suspendidas. Es posible que las fibras suspendidas a este tiempo sean aquellas cuyas longitudes son de tamaño nanométrico.

La sedimentación de las CNFs se debe posiblemente a la diferencia de densidades que hay entre ambas fases. La densidad de las CNFs (1.95 g/cm^3) es más del doble que la densidad del etanol (0.81 g/cm^3) y además su polaridad es casi la mitad que la del agua. Además de estos factores, es posible que la tensión superficial sea un factor importante que contribuya a la sedimentación de las fibras.



Figura 6. 3. Dispersión de CNFs en etanol. a) CNFs sin tratar. b) CNFs 30 min a 50 W. c) CNFs 120 min a 150 W.

Por otro lado, la dispersión en acetona es mejor que la observada en etanol como se muestra en la Figura 6.4. Este efecto puede ser debido a que la polaridad de la acetona es menor con respecto al etanol a pesar de que su densidad es menor (0.79 g/cm^3) .



Figura 6. 4. Dispersión de CNFs en acetona: a) sin tratamiento. b) 30 min a 50 W. c) 120 min a 120 min. 5 min después.

La dispersión en cloroformo se muestra en la Figura 6.5 y se observa cierto grado de dispersión para las muestras modificadas 24 h después. La dispersión se muestra mejor para la muestra modificada por 120 min a 150 W. Es posible que este fenómeno sea debido a un mayor grado de modificación superficial asociado con la alta potencia aplicada. Considerando la alta densidad del cloroformo (1.478 g/cm³) y su baja polaridad (0.259) se puede explicar la estabilidad de la dispersión de las nanofibras a largos tiempos (Figura 6.5). Finalmente la dispersión de CNFs modificadas en THF es buena a tiempos cortos a excepción de las fibras sin tratar que inmediatamente sedimentan al fondo del vial.

Considerando el efecto de la polaridad de cada solvente sobre el grado de dispersión, se puede concluir de manera general, que la dispersión es pobre o nula en solventes de alta polaridad (como el agua) mientras que en solventes de baja polaridad se mostró una buena dispersión (como el caso de la acetona y cloroformo). Así mismo, se observó una mejora en la estabilidad de la dispersión promovida por la modificación superficial de las CNFs.

Desafortunadamente, las pruebas de dispersión no pueden utilizarse para medir el grado de modificación de las CNFs. Sin embargo, estas mediciones pueden ser utilizadas para saber si la modificación por plasma ha cambiado las propiedades superficiales de las nanofibras de carbón.



Figura 6. 5. Dispersión de CNFs en cloroformo. a) CNFs sin tratar. b) CNFs tratadas 30 min a 50 W. c) CNFs 30 min a 100 W. d) CNFs 60 min a 150 W. e) CNFs 120 min a 150 W.

6.1.3 Medición del ángulo de contacto de las CNFs.

La Figura 6.6 se muestra la gráfica de ángulos de contacto con agua de las CNFs tratadas a las diferentes potencias (energías) de plasma. El ángulo de contacto de las nanofibras no tratadas es de aproximadamente 140 grados mientras que las nanofibras cubiertas con poliestireno tienen ángulos menores. Esto sugiere que el tratamiento por plasma cambió el carácter hidrofóbico de las CNFs a ligeramente hidrofílico. Esto puede ser explicado asumiendo que los grupos aromáticos del poliestireno que están sobre las nanofibras, interaccionan más fácilmente con el agua, disminuyendo el ángulo de contacto. Adicionalmente se observa que cuando el tiempo e intensidad de potencia son de 30 min y 50 W, el ángulo de contacto es más bajo (87º aproximadamente). Sin embargo, cuando se incrementa el tiempo y potencia de modificación, los ángulos de contacto se incrementan pero sin superar el ángulo de contacto de las nanofibras sin tratar. Este fenómeno puede ser explicado considerando que a 30 min y 50 W el polímero resultante tiene un bajo grado de entrecruzamiento, el cuál permite que las moléculas de agua difundan más fácilmente a través de la película de poliestireno.



Figura 6. 6. Mediciones de ángulo de contacto de CNFs en función del tiempo y la potencia de tratamiento.

Cuando el tiempo y la potencia de modificación son mayores, el polímero depositado tenderá a tener un mayor grado de entrecruzamiento debido a un incremento en la densidad de electrones energéticos [118-120]. Este recubrimiento entrecruzado es suficientemente impermeable que evitará la difusión de agua y por consiguiente, la interacción entre la fase acuosa y las nanofibras tratadas es disminuida, provocando un incremento en el ángulo de contacto. Los ángulos de contacto medidos para los distintos tratamientos explican claramente el por que aparentemente no cambian las propiedades de dispersión en agua (Figura 6.2) a excepción del tratamiento de 30 min a 50 W.

6.1.4 Espectroscopia de Infrarrojo de las CNFs (FTIR)

El espectro de infrarrojo del poliestireno presenta bandas similares a las del monómero de estireno. El anillo aromático da un grupo de bandas por arriba de 3010 cm⁻¹, mientras que las bandas ubicadas por debajo de esta señal provienen de enlaces CH saturadas. Los dobles enlaces pertenecientes al grupo aromático se identifica en 1600 cm⁻¹ asociado al

estiramiento C=C que en combinación con señales de estiramiento C-H insaturados se observa una señal superior a los 3000 cm^{-1} que identifica a los polímeros que contienen grupos aromáticos.



Figura 6. 7. Espectros obtenidos por FTIR de nanofibras de carbón modificadas en plasma de estireno. A) CNFs sin tratar. B) CNFs 30 min a 50 W. C) CNFs 30 min a 100 W. D) CNFs 60 min a 150 W.

En la Figura 6.7 se muestran los espectros de IR de las nanofibras puras y modificadas y se especifican las bandas en tabla 6.1. Particularmente la curva denotada con A correspondiente a las CNFs puras, presenta una banda muy intensa en 3435 cm⁻¹ característica de grupos hidroxilo que se encuentran sobre la superficie de las CNFs [72]. El doblete ubicado en 2924 y 2848 cm⁻¹ es una señal importante que está asociado al estiramiento de CH₂/CH₃ de acuerdo a Tijmen y Col. (2002) [70]. La banda en 1723 cm⁻¹ cuya intensidad es muy baja pero apreciable puede estar asociada al estiramiento del grupo carbonilo C=O o el grupo carbonilo del ácido carboxílico. Posteriormente aparece una banda muy marcada en 1587 cm⁻¹ relacionada al estiramiento del anillo aromático de la estructura de grafeno de las CNFs. El doblete ubicado en 1380 cm⁻¹ es generado posiblemente por la presencia de nitratos. La señal en 1260 cm⁻¹ puede corresponder según Eitan y col. (2003) [74] al enlace CO del grupo éster unido a un grupo aromático de la

nanofibra. La señales en 1118 cm⁻¹ y en 1026 cm⁻¹ pueden corresponder al estiramiento C-C, C-O o bien C-N.

Por otra parte, las CNFs tratadas presentan bandas que muestran la modificación superficial éstas. Por ejemplo la banda en 3431 cm⁻¹ cambia drásticamente su intensidad que se puede explicar debido a que durante el tratamiento por plasma fueron removidos parte de los grupos alcoholes de la superficie de las nanofibras. Sin embargo, el aire residual que permaneció en el sistema antes de encender el plasma pudo haber formado especies que reaccionaran con la superficie de las fibras de modo que la señal aun persistiera. Otra posibilidad es que estos grupos observados fueron adsorbidos después de haber realizado el tratamiento por la exposición de las muestras al medio ambiente.

Otra diferencia muy importante observada en los espectros de FTIR ocurre en las bandas ubicadas en 2924 y 2848 cm⁻¹ que como se explicó anteriormente están asociadas a estiramientos CH_3/CH_2 . La intensidad de estas bandas se ve disminuidas en las fibras que están tratadas; lo cuál significa que algunos de los hidrógenos unidos a los átomos de carbón han sido sustituidos por otros átomos ya que representan sitios susceptibles a ser sustituidos [70]. Este efecto es más claro en las curvas B y C de la Figura 6.7.

La banda situada en 2194 cm⁻¹ que aparece solamente en las muestras tratadas puede estar asociada al estiramiento C=C de la estructura de grafeno debido a un proceso de purificación de las nanofibras inducido por el tratamiento por plasma. El proceso de purificación (eliminación de carbón amorfo) de CNFs se refiere principalmente a la eliminación de carbón amorfo que está enlazado tetravalentemente en la estructura.

Por otro lado, la banda localizada en 1747 cm⁻¹ que corresponde al enlace C=O se incrementó a medida que se aumentó el tiempo y potencia de tratamiento, además de que se ubicó en promedio 20 número de ondas mayor que las de CNFs sin tratar. Este desplazamiento sugiere que el enlace C=O de las CNFs tratadas es más energético con respecto a aquellas sin tratar. La posible razón asociada a valores energéticos mayores de los enlaces C=O de las fibras tratadas puede ser debido a que estos enlaces están rodeados por moléculas entrecruzadas y por consiguiente su movilidad es menor que si estuviesen en la superficie. El incremento en la señal a medida que se aumenta el tiempo y potencia de tratamiento explican muy bien los resultados de ángulos de contacto a largos tiempos y altas potencias (Figura 6.6).

CNFs sin tratamiento		
Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional asociado	Característica de la banda
3435	ОН	Intensa
2924, 2848	CH ₂ /CH ₃	Doblete
1723	C=O	Baja intensidad
1587	C=C estiramiento	Doblete
	aromático	
1380	N-H	Doblete
1260	C-0	Ancha de baja intensidad
1118	С-С, С-О, С-Н	Intensidad media ancha
1026	С-Н, С-О, С-Н	Ancha
520		doblete

Tabla 6. 1. Bandas importantes obtenidas por FTIR de nanofibras de carbón tratadas y sin tratar con sus posibles grupos funcionales asociados.

CNFs tratadas por 30min a 50W			
Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional asociado	Característica de la banda	
3431		Media intensidad	
2918, 2849		Doblete	
2194	C=C	Ancha y pequeña	
1747	C=O	Baja intensidad	
1636		Ancha y media intensidad	
1112		Baja intensidad y estrecha	
1007		Ancha y baja intensidad	
634		Baja intensidad y estrecha	
490	Torcimiento fuera del plano del anillo C=C	Intensa	

CNFs tratadas por 30min a 100W			
Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional asociado	Característica de la banda	
3431		Media intensidad	
2917, 2854		Doblete	
2194	C=C	Ancha y pequeña	
1748		Ancha y pequeña	
1633		Ancha y media intensidad	
1116		Baja intensidad y estrecha	
1019		Ancha y media intensidad	
630		Baja intensidad y estrecha	
480, 495, 528	Torcimiento fuera del plano del anillo C=C	Grupo de bandas pequeñas	

CNFs tratadas por 60min a 150W			
Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional asociado	Característica de la banda	
3431		Media intensidad y ancha	

2977, 2917, 2850		Grupo de bandas medianas
2194		Ancha y pequeña
2725, 2680, 2582		Pequeñas
1743		Ancha y pequeña
1660, 1636		Doblete pequeñas
1442, 1458	Bend CH2, CH3	Doblete intenso
1377		Intenso
1300		Intensidad media
1254		Medio
1164		Intenso
1107		Intensidad media definida
998, 974	Bending dentro del plano	Doblete media intensidad
893	Bending fuera del plano	Intensidad media ancha
841	CH ₂	Intensidad media
762	"	Baja intensidad ancha
701	Bending fuera del plano	Intensidad media
629		Intensidad baja estrecha
528, 492, 473	Torcimiento fuera del plano del anillo C=C	Grupo media intensidad

La intensidad de la banda centrada en 1587 cm⁻¹ disminuye drásticamente con el tratamiento y aparece a números de onda mayores (1636 cm⁻¹). Esta disminución puede atribuirse a una destrucción parcial de la estructura superficial de las CNFs, o también que las moléculas del polímero depositado en la superficie de las CNFs absorben gran cantidad de la energía utilizada para irradiar a la muestra. El resultado es que la banda de numero de onda 1636 cm⁻¹ puede corresponder al estiramiento C=C de los grupos aromáticos del poliestireno sintetizado en la superficie de las CNFs y debido al entrecruzamiento tiene valores de energía de vibración mayores.

La banda común que aparece en aproximadamente 1000 cm⁻¹ para las muestras tratadas indica el estiramiento C-C de la estructura del poliestireno. Y finalmente el surgimiento de la banda intensa en 490 cm⁻¹ para las nanofibras tratadas superficialmente puede estar asociado a un torcimiento del anillo bencénico fuera del plano [121].

6.1.5 Análisis termogravimétrico (TGA) de las CNFs

Las curvas obtenidas por análisis termogravimétrico no aportan mucha información de las posibles especies depositadas sobre la superficie de las nanofibras de carbón. Precisamente, en la gráfica de la Figura 6.8 no es posible distinguir las curvas entre las

nanofibras modificadas y aquellas sin tratar. Solamente a temperaturas por arriba de 600 °C se observa una pequeña desviación de las muestras que fueron modificadas con respecto al blanco. Sin embargo, cuando se grafica la derivada de estas curvas y se magnifica la escala, se observa una serie de eventos que seguramente están relacionados con las especies depositadas en la superficie de las nanofibras durante el tratamiento por plasma.



Figura 6.8. Curvas obtenidas por TGA de nanofibras de carbón.

La Figura 6.9 muestra la derivada de la pérdida de peso en un intervalo de temperatura entre 30-550 °C. Para las nanofibras de carbón sin tratar (Figura 6.9A) muestra 3 señales en 160, 256 y 490°C. El máximo en 160 °C está asociado [70, 75] con la pérdida de agua fisisorbida en la superficie de las nanofibras de carbón, mientras que los máximos a 256 °C y 490 °C pueden ser atribuidos a la liberación de CO₂ y CO respectivamente. Las muestras tratadas por 30 min a 50 W presentan una pérdida promedio de agua fisisorbida en 146 °C mientras que aquellas tratadas por 120 min a 150 W, lo presentan a 137 °C. Esta diferencia de temperaturas asociadas con la pérdida de agua puede ser explicada en términos de fuerzas de enlaces de van der Walls y fuerzas electrostáticas. De modo que el agua se encontraba mas fuertemente enlazada en la superficie de las nanofibras sin tratar que en aquellas que fueron modificadas. Se puede presumir que a medida que se incremente el espesor de la capa de poliestireno que recubre a las CNFs, el agua adsorbida

está más débilmente enlazada. La estructura entrecruzada del poliestireno junto con los anillos bencénicos disminuyen las interacciones electrostáticas con las moléculas de agua de modo que es más fácil remover el agua sobre nanofibras tratadas.



Figura 6. 9. Derivada de curvas obtenidas por TGA de nanofibras de carbón en un intervalo de 30-550 °C. A) CNFs puras. B) CNFs 30 min a 50 W. C) CNFs 120 min a 150 W.

Se indicó en la sección 1.3.3 que el CO_2 liberado de nanofibras de carbón puede provenir de ácidos carboxílicos destruidos durante el calentamiento [70] y se observa que este gas posiblemente es emitido a 256 °C para las nanofibras sin tratar y a 300 °C para nanofibras tratadas, como se observa en la Figura 6.9. El incremento de esta señal para las fibras tratadas, puede ser explicado debido a la estabilidad que presenta la capa ultrafina de poliestireno por estar entrecruzada.

También es posible que durante los primeros segundos del tratamiento, el plasma haya sido capaz de remover parte del carbón amorfo, y por consiguiente no hay carbón que pueda desprenderse de la estructura de las fibras de carbón que liberen CO_2 . Esta hipótesis concuerda con los resultados de FTIR ya que la señal asociada con el estiramiento CH_2 y CH_3 disminuye de manera importante cuando las nanofibras son tratadas. Otra posibilidad que se plantea es que la capa ultrafina de poliestireno que recubre a las nanofibras impida la difusión del CO_2 de modo que este gas queda atrapado en la interfase. Esta suposición

está sustentada considerando que los polímeros sintetizados por plasma son impermeables a una gran cantidad de gases como se ha demostrado en trabajos previos.

En base a la información de la Figura 6.9 se plantea dividir las curvas de TGAs de las nanofibras tratadas y sin tratar en 4 zonas. La zona 1, que corresponde a la eliminación de agua adsorbida (Figura 6.10), que representa el 1% del peso aproximadamente.



Figura 6. 10. TGAs de CNFs en un intervalo de 30-600 °C.

La zona 2, donde se produce CO y CO₂ producto de la degradación de algunos ácidos carboxílicos, anhídridos, fenoles y éteres representa el 3% de peso de las nanofibras de carbón. La zona 3 (no mostrada) que corresponde a la temperatura de 600 °C a 630 °C donde prácticamente se destruye completamente la estructura de las nanofibras por la desintegración de lactonas, fenoles, carbonilos, quinonas y éteres [70]. En esta zona 3 se pierde un 96% del peso total de las nanofibras de carbón. Finalmente, la zona 4 (no mostrada) que representa 0.5 a 1% del peso, que posiblemente corresponde al peso de los catalizadores utilizados para la síntesis de las nanofibras.

Por otro lado, en la Figura 6.11 se muestra la curva de TGA en el intervalo de temperatura de 550-700 °C. En estas gráficas se observa que la temperatura inicial de degradación es prácticamente igual en todos los casos, excepto que la temperatura media de degradación se encuentra recorrida en aproximadamente 5 °C para las muestras que están modificadas. Este ligero incremento también es mostrado en la temperatura final de degradación.



Figura 6. 11. Derivada de curvas obtenidas por TGA de nanofibras de carbón en un intervalo de 550-700°C.

Otra característica importante que puede apreciarse en las curvas de la Figura 6.11 es la forma que presentan las señales de la derivada. Mientras que para las nanofibras sin tratar presentan una señal muy aguda indicativo de una degradación media rápida; las curvas presentadas por las fibras tratadas son anchas.

Esto indica que la degradación de las nanofibras tratadas fue ligeramente retardada quizás por un perfeccionamiento de la estructura. No es posible que la capa ultrafina de poliestireno tenga un efecto sobre el ensanchamiento de la temperatura de degradación ya que este material debió haberse degradado alrededor de los 400 °C como indica el ascenso de la curva en la Figura 6.9C.

6.1.6 Rayos X de las nanofibras de carbón

El patrón de difracción de rayos X de las nanofibras de carbón muestra la presencia de 4 señales características de las nanofibras y nanotubos de carbón (Figura 6.12). La primera señal ubicada en $2\theta = 19^{\circ}$ ha sido atribuida al carbón amorfo atrapado entre las capas de las nanofibras. La señal del plano (002) en $2\theta = 26^{\circ}$ es la señal más característica de las nanofibras y nanotubos de carbón relacionada al espaciamiento entre las capas que conforman a éstas [69].



Figura 6. 12. Patrón de difracción de rayos X de nanofibras de carbón Pyrograf III PR-24 grado PS.

Utilizando la ley de Bragg se puede calcular la distancia entre las capas y para el ángulo de 26° le corresponde una distancia de 3.42 A equivalente a 0.342 nm. Esta distancia ha sido corroborada mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) por Shi y col. (2002) [59] y se ha encontrado una distancia de 0.34 nm que corresponde justamente a la distancia calculada. Esta señal es muy estrecha para los nanotubos de carbón, lo que indica que tienen una distancia intercapa más homogénea que
las nanofibras de carbón. Respecto a la señal ubicada en $2\theta = 37.9^{\circ}$ y $2\theta = 44^{\circ}$ corresponden al panal de las nanofibras de carbón como lo han indicado algunos autores [122-125].

En la Tabla 6.2 se muestran las señales asociadas a sus distancias correspondientes y se puede afirmar que precisamente la señal de mayor intensidad está asociada al espaciamiento entre átomos de carbón no adyacentes de una celda bencénica como lo mostraron Stephan y col. (2003) [126]. En el trabajo realizado por estos investigadores indican que la distancia de estos átomos es de 2.64 A, el cuál es ligeramente mayor al calculado (2.37 A) debido a que el presentado por los autores ha sido abierto por la reacción de uno de estos átomos con dinitrofenilhidrazina.

Por otro lado, el valor de 2.056 A puede ser atribuido a la distancia entre átomos de carbón adyacentes y debido a la curvatura de las capas de grafeno, la intensidad de esta señal no es más intensa que la del plano (011).

18.95

22

3.42

2.37

2.05

Plano	2 0	θ	Distancia (A)
xx	19	9.5	4.66
002	26	13	3.42

Tabla 6. 2. Planos de difracción y sus distancias características de nanofibras de carbón.

37.9

44

011

XX

* Los cálculos fueron realizados utilizando la longitud de onda del cobre que es de 1.5406 A.

En otro orden de ideas, cuando las nanofibras son modificadas por plasma, se muestra una disminución en la intensidad de las señales en 37.9 y 44°; lo cuál puede ser debido a la presencia de la capa ultrafina que disminuye la dispersión de rayos X. También es posible que la capa ultrafina del polímero absorba parte de la radiación y por consiguiente disminuya la difracción de esos planos en específico. Por lo que respecta a la intensidad de la señal del plano (002), no cambia al modificar las nanofibras lo que indica que la modificación de las nanofibras se realiza única y exclusivamente en la capa externa de estas y no se alteran las capas internas, de modo que el tratamiento por plasma no altera la integridad de las nanofibras y el tratamiento es solamente superficial.

6.1.7 Morfología superficial de las CNFs posterior al tratamiento por plasma de estireno.

Las nanofibras de carbón utilizadas en el presente trabajo tienen una distribución amplia de diámetros y longitudes que van desde los 50-100 nm y 50-150 μ m según reporta el proveedor (Pyrograf III). Estas dimensiones dan como resultados relaciones de forma (aspect ratio; *longitud/diámetro*) desde 100 a 1000 aproximadamente. La Figura 6.13 muestra una imagen de SEM obtenida a bajas magnificaciones en la cuál se pueden apreciar los aglomerados formados por una gran cantidad de nanofibras. Estos aglomerados tienen tamaños desde 10 hasta 50 μ m. Precisamente disgregar estos aglomerados en las distintas matrices poliméricas ha representado uno de los mayores problemas en la preparación de los nanocompuestos, y es muy importante, ya que de esto dependen gran parte las propiedades finales de los nanocompuestos.



Figura 6. 13. Micrografía de SEM de aglomerados compuestos de CNFs sin tratar.

La Figura 6.14 muestra una micrografía de CNFs sin tratar a 1000X donde se pueden apreciar los distintos diámetros y longitudes de las fibras. Así mismo, se observan aglomerados (encerrado en las elipses) que pueden ser restos de catalizador con carbón que no crecieron durante la síntesis de las CNFs. Las flechas indican fibras con longitudes y diámetros grandes respecto del resto de nanofibras.



Figura 6. 14. Micrografía tomada por SEM de CNFs a 1000X.

Por otro lado, la Figura 6.15 muestra una micrografía de CNFs a 100,000X en donde se pueden apreciar la textura superficial de las nanofibras. La superficie de las nanofibras mostradas es prácticamente lisa con algunas imperfecciones visibles escasamente. Cabe destacar que los extremos de algunas fibras son huecas mientras que otras son sólidas completamente a diferencia de los nanotubos de carbón son completamente huecos. Evidentemente esta característica está regida por el tipo, tamaño y propiedades del catalizador utilizado en la síntesis de dichas nanoestructuras.



Figura 6. 15. Micrografias tomadas por SEM de CNFs sin tratamiento.

La morfología superficial resultante de una modificación superficial por plasma depende de los parámetros de tratamiento tales como la potencia, el flujo de monómero, la presión y el tiempo de modificación. A este respecto, la Figura 6.16 muestra la morfología de nanofibras de carbón tratadas a 50 W por media hora en plasma de estireno. La nanofibra enfocada presenta cierta rugosidad a diferencia de las nanofibras de la Figura 6.15, lo cuál es evidencia de la modificación superficial. Este efecto se muestra más pronunciado a medida que se incrementa la potencia y el tiempo de modificación tal y como muestra la Figura 6.17. Es importante mencionar que el tratamiento por plasma conserva completamente la estructura de las CNFs lo cuál es una gran ventaja a diferencia de otros métodos químicos drásticos como el tratamiento con ácidos, los cuáles pueden destruir la estructura de las nanofibras y afectar directamente sus propiedades intrínsecas.



Figura 6. 16. Micrografía tomada por SEM de CNFs modificadas por plasma de estireno a 50 W por 30 min.



Figura 6. 17. Micrografías de SEM de CNFs modificadas por plasma de estireno a 100 W por 60 min.

Resumiendo los resultados expuestos anteriormente, se ha mostrado de manera gráfica que la modificación superficial de las nanofibras de carbón se ve manifestada en el grado de rugosidad superficial como una función del tiempo y potencia de tratamiento de éstas. Así mismo, hay una tendencia a la formación de una morfología granular de tamaño nanoscópico, que es gobernado por las condiciones de tratamiento según han explicado algunos autores [120, 127]. Evidentemente, el cambio en la textura superficial incluyendo al tipo de polímero depositado en la superficie, son los responsables del cambio observado en las propiedades de dispersión en disolventes, en los ángulos de contacto y, por supuesto, en los grupos funcionales presentes como se ha demostrado en las secciones anteriores. En este sentido, se ha reunido evidencia clara y fehaciente de la modificación superficial de las nanofibras mediante polimerización asistida por plasma de estireno.

6.2 PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS A BASE DE POLIESTIRENO (PS) CON NANOFIBRAS TRATADAS EN PLASMA DE ESTIRENO

6.2.1 Resultados SEM nanocompuestos PS/CNFs.

6.2.1.1 Dispersión de CNFs en la matriz de PS

La Figura 6.18 muestra una micrografía de compuestos preparados al 5% con nanofibras sin tratar. En dicha micrografía se muestra claramente la presencia de aglomerados que no pudieron ser dispersados en la matriz durante el mezclado. Evidentemente, este fenómeno es reflejo de la alta incompatibilidad que hay entre la fase orgánica e inorgánica y concuerda con los resultados de simulación realizados por Smith y col. (2003) quienes explicaron en términos de interacciones la dispersión de nanopartículas en compuestos [95]. Así mismo, es posible apreciar un tipo de fractura frágil que es característica del poliestireno puro.



Figura 6. 18. Micrografia tomada por SEM de nanocompuestos PS/CNF al 5% w/w sin modificar.

La presencia de estos aglomerados seguramente tiene un efecto negativo en las propiedades de tensión en los nanocompuestos, debido a que estos actuarán como concentradores de esfuerzos que inducirán a una falla temprana del material durante la deformación tal y como se describe en la sección 6.2.5.

Por otro lado, en la Figura 6.19 se muestra un par micrografías de nanocompuestos preparados al 1% con nanofibras tratadas. En ambas figuras se muestra una buena dispersión de las nanofibras de carbón en la matriz. Es importante mencionar que se considera buena la dispersión ya que el contenido de nanofibras de carbón en la matriz es solamente del 1% en peso. Se enfatiza que el tipo de fractura en estos nanocompuestos parece ser ligeramente dúctil por la morfología observada en ambas fotos. La superficie de fractura presenta una forma de red bidimensional que posiblemente sea debido a que las nanofibras de carbón se encuentran distribuidas de una manera aleatoria dentro de la matriz. Es decir, el material es isotrópico o tendiente a serlo. Lo anterior es sustentado debido a que las fibras que sobresalen en la superficie de la Figura 6.19B se encuentran orientadas en distintas direcciones.



Figura 6. 19. Micrografías tomadas por SEM de nanocompuestos preparados al 1% con nanofibras modificadas a 50 W por 30 min.

Para corroborar que el tratamiento por plasma promueve de manera muy importante la dispersión de las CNFs, la Figura 6.20 muestra micrografías de SEM de nanocompuestos tratados por 1 h a 150 W a una concentración del 5%. Precisamente al comparar la dispersión de CNFs de la Figura 6.20 A con la Figura 6.18 no queda duda alguna de la efectividad del tratamiento por plasma sobre la dispersión en la matriz.

La estructura de red superficial ahora muestra ser tridimiensional y no bidimensional como parece en los compuestos preparados con nanofibras preparados al 1% en peso, el cuál tiene implicaciones importantes para la fabricación de compuestos para aplicaciones electrónicas tal y como sugirió Bernadette H. en su tesis doctoral [12].



Figura 6. 20. Micrografías de SEM de nanocompuestos PS/CNF al 5% wt tratadas por 1 h a 150 W. A) 5,000X. B) 20,000X.

6.2.1.2 Evidencia de compatibilidad entre el PS y CNFs

Con la finalidad de estudiar la compatibilidad de las fases se tomaron fotografías a mayores aumentos que mostraran la interfase para determinar si el tratamiento promueve este fenómeno. En la Figura 6.21 se muestra una micrografía donde la nanofibra mostrada se encuentra prácticamente suelta sobre la superficie de poliestireno, lo cuál es un indicativo claro de la falta de interacción entre ambas fases. De hecho, la incompatibilidad en la fase orgánica e inorgánica es una consecuencia de la presencia de aglomerados en la matriz que evita aprovechar las propiedades de refuerzo de las CNFs.



Figura 6. 21. Micrografias tomadas por SEM de nanocompuestos PS/CNF al 5% w/w sin modificar.

Contrariamente a lo observado en la Figura 6.21; en la Figura 6.22 se muestra como las nanofibras están embebidas en la matriz e incluso forman especies de hombros (indicados por la flechas) que indican que la matriz se encuentra fuertemente adherida a la nanofibra de carbón.



Figura 6. 22. Micrografía tomada por SEM de nanocompuestos con CNF al 1% modificadas por 30 min y 50W.

La compatibilidad también puede ser atribuida a la alta rugosidad superficial de las nanofibras en los compuestos. La Figura 6.23A y 6.23B presentan nanofibras con una superficie rugosa con zonas en donde posiblemente quedó PS adherido a la superficie durante las pruebas de tensión.



Figura 6. 23. Micrografías tomadas por SEM de nanofibras en compuestos PS/CNF modificadas por 1 h a 100 W de potencia. A) 50, 000X. B) 40,000X.

Una observación interesante en la que se corrobora la afinidad posterior a la modificación de las CNF es presentada en la Figura 6.24. Estos compuestos que contienen CNFs modificadas por 1 h a 100 W de potencia y una concentración del 0.5% wt; se observa la

huella dejada por una fibra que fue desprendida de la matriz. Este fenómeno es caracterizado por la presencia de un hueco deforme en el interior y con una pequeña fluencia de la matriz que indica rotundamente la adhesión interfacial de la matriz con la fibra de carbón.





6.2.1.3 Evidencia de transferencia de carga de las CNFs a la matriz de PS.

Quizás la prueba más evidente de transferencia de carga se observa en la Figura 6.25 donde la fibra ubicada en la parte superior muestra un "efecto telescópico". Este fenómeno ocurre debido al desprendimiento de capas de grafeno que conforman a la nanofibra de carbón. Dicho desprendimiento pudo ser provocado por los altos esfuerzos de corte absorbidos por la nanofibra durante la prueba de tensión del nanocompuesto. Esto indica que la fuerza de adhesión interfacial fue mayor que las fuerzas van der Walls que mantienen unidas a las capas concéntricas de grafeno.



Figura 6. 25. Micrografía tomada por SEM de nanocompuestos con CNF al 1% modificadas por 30 min y 50 W.

Considerando la escala de la micrografía y calculando la diferencia en los diámetros final e inicial, se estima que se desprendieron unas 100 capas de grafeno (Figura 6.26). Este cálculo está basado tomando en cuenta que la distancia promedio entre capas concéntricas de las fibras es 0.34 nm [107, 108].

Rodney y col. (2002) [57] indicaron que las capas externas de los nanotubos de carbón de pared multiple (MWCNT) típicamente se rompen al ser sometidos a altos esfuerzos y la transferencia de carga a las capas internas es poca. Esto limita el potencial de transferencia de carga para las aplicaciones mecánicas de las CNF debido a que presentan mayores defectos de enlace comparado con los MWCNT.



Figura 6. 26. Fragmento de CNF modificada incrustada en la matriz y, se asume que se le desprendieron capas grafíticas.

La transferencia de carga también se ve manifestada en la textura superficial de la matriz como muestra la Figura 6.27. Dicha textura desgarrada alrededor de las nanofibras aparece en todos los campos observados. Este fenómeno indica que hay una buena distribución de los esfuerzos generados en el material durante la aplicación de la carga, el cuál es promovido por la excelente dispersión y transferencia de carga de las CNFs a la matriz de PS.



Figura 6. 27. Micrografías tomadas por SEM de nanocompuestos PS/CNFs al 5% wt tratadas por 30 min a 150 W. A) 50,000X. B) 80,000X.

6.2.1.4 Disminución de la relación de forma de las CNFs

Se reportado comúnmente que la preparación de compuestos por medio de métodos de altos esfuerzos de corte tiene un efecto de disminuir la relación de forma de las nanofibras/nanotubos de carbón [12]. A este respecto, en el presente trabajo se observaron algunas nanofibras cuyas longitudes son menores a 2 µm, lo cuál hace suponer que fueron fracturadas durante el mezclado en la cámara Brabender. La Figura 6.28 y en otras micrografías no mostradas se observaron nanofibras de carbón que posiblemente sufrieron este efecto. Cabe señalar que dicho fenómeno solamente se observó en los compuestos con nanofibras sin modificar; lo cuál a su vez permitió suponer que la modificación superficial reduce la fracción de nanofibras que pueden llegar a fracturarse.

Bajo el supuesto de que la modificación superficial de las fibras tenga un efecto inhibidor en la reducción de forma; el posible mecanismo de mezclado que evita dicho efecto puede ser debido a que el tratamiento por plasma compatibiliza ambas fases haciendo que la energía libre de Gibbs tienda a cero. De este modo, las CNFs al ser sometidas a esfuerzos de corte pueden fluir más fácilmente en la matriz. Una buena dispersión, resulta en una distribución más homogénea de los esfuerzos de corte que las fibras son capaces de soportar antes de romperse y por consiguiente no ser susceptibles a fracturarse.



Figura 6. 28. Micrografía tomada por SEM de nanocompuestos PS/CNF sin modificar. CNF posiblemente cortadas durante el mezclado.

Contrariamente a lo que ocurre con los nanocompuestos preparados con fibras sin tratar, debido a la gran cantidad de aglomerados que al no haberse dispersado (por las altas energías superficiales y enmarañadas) fueron sometidos a grandes esfuerzos de corte y por consiguiente fracturados. Desafortunadamente con las micrografías mostradas por SEM no puede observarse evidencia de la zona de corte. Sin embargo, el hecho de observar una cantidad importante de fibras con tamaños entre 1 y 10 µm puede ser un indicativo de su reducción de longitud.

Para corroborar esta suposición, sería necesario disolver el nanocompuesto en un disolvente adecuado y posteriormente filtrar las nanofibras para estudiar su relación de forma utilizando SEM. Esta parte no fue realizada en el presente trabajo aunque sería interesante abordarlo en futuros trabajos.

Otra característica notable que es señalada por las flechas de la Figura 6.29 es la presencia de huecos redondeados que pueden ser rastros de huellas dejadas por fibras que quedaron en el otro extremo de la probeta. Esto es posible ya que el diámetro de las fibras oscila entre los 50 y 150 nm. También el diámetro de los orificios se hace ligeramente más grande debido al esfuerzo resentido por la matriz. Pensando en que al momento de aplicar la fuerza de tensión las CNF tienden a alinearse en la dirección de la fuerza. Entonces las fibras que no se encuentran alineadas deforman la matriz de poliestireno dejando orificios más grandes y algunos ovalados (Figura 6.29).



Figura 6. 29. Micrografías tomadas por SEM de nanocompuestos PS/CNF al 1% wt modificadas por 30 min a 50 W.

Por otro lado, se hizo una observación detallada de todas las micrografías tomadas de los compuestos con fibras modificadas y se apreció que en ningún caso la longitud de las nanofibras que sobresalen sobre la matriz es mayor a los 5 μ m. Esto nos hace suponer que la fractura de las probetas sucede justamente donde hay una concentración máxima de extremos cuya longitud no es mayor de 5 μ m. A este respecto, la Figura 6.30 muestra una propuesta del modelo de fractura para estos nanocompuestos. En dicho modelo se indica una distribución aleatoria de las nanofibras sin la presencia de agregados. En la superficie de fractura del material hay una tendencia de orientación de las fibras promovido por el esfuerzo de tensión a que fue sometida la probeta y la longitud de las fibras que sobresalen de la superficie de fractura no rebasa los 5 μ m.



Figura 6. 30. Modelo de fractura propuesto de probetas para compuestos PS/CNF modificados. a) Posible distribución aleatoria de las CNF modificadas en la matriz de poliestireno. b) Superficie de fractura con CNF sobresalientes.

En un trabajo realizado por Qian y col. (2000) [128] propusieron un mecanismo de fractura de nanocompuestos PS/CNTs utilizando HRTEM e indicaron que algunos nanotubos son fracturados cuando el material es sometido a tensión. Considerando que el método de preparación que utilizaron estos investigadores fue en solución ayudado por ultrasonido, entonces es posible que este último genere una gran cantidad de defectos en la

estructura de los nanotubos que los hace susceptibles a soportar menores esfuerzos de tensión; ya que estos son capaces de soportar cargas de hasta 200 GPa [39].

Por otro lado, estos autores también indicaron que la fractura comienza justamente donde hay una baja densidad de nanotubos y luego ésta se propaga a lo largo de la interfase PS-CNTs. La baja densidad de nanotubos puede interpretarse como una distribución no homogénea de los CNTs en la matriz y el hecho de la fractura se propague en la interfaz es resultado de la incompatibilidad entre ambas fases. Por el contrario, si la adhesión interfacial es lo suficientemente fuerte, posiblemente la fractura no se desarrolle en la interfase como se muestra en las Figuras 6.22, 6.23 y 6.25.

6.2.2 Difracción de rayos X de compuestos de PS/CNFs

Se tomaron los patrones de difracción de rayos X de los compuestos con la finalidad de evaluar el efecto de la modificación superficial de las nanofibras de carbón. Precisamente en la Figura 6.31 se muestran los patrones de difracción de los compuestos que contienen 5 y 3% en peso de CNFs. Para el caso de compuestos preparados al 5% en peso de fibras sin tratar, el patrón muestra solamente el halo amorfo correspondiente al poliestireno cuyo punto máximo del halo se ubica en 2θ = 19.18° aproximadamente. Respecto al compuesto que contiene 3% de nanofibras modificadas por 30 min a 50 W, se presenta también el halo amorfo del poliestireno aunque a un ángulo de 19.51° aprox. Además de esta señal se observa la presencia de una pequeña señal en 2θ =26.35°. Esta misma señal aparece con mayor intensidad en los compuestos preparados al 5% de CNFs modificadas por 60 min a 100 W pero a un ángulo 2θ =26.08°.

El incremento de la señal del halo amorfo de los compuestos que contienen nanofibras modificadas ($\approx 0.3^{\circ}$) puede ser explicado mediante una ligera disminución de la estructura amorfa del poliestireno debido a la interacción que hay con las nanofibras de carbón. Es decir, el empaquetamiento de las cadenas de poliestireno pudo haber sido más denso por la presencia de nanofibras modificadas.



Figura 6. 31. Patrones de difracción de rayos X de nanocompuestos de PS/CNFs.

Por otro lado, la presencia de la señal en 2θ = 26.08° es la señal de difracción del plano (002) correspondiente a la distancia entre capas de grafeno que conforman a las nanofibras de carbón [103] (ver Figura 6.12 en la sección 6.1.6). La aparición de esta señal en los compuestos que contienen nanofibras modificadas puede ser un indicativo de la excelente dispersión de éstas en la matriz tal y como se muestra en las micrografías de SEM (Figura 6.20). Por el contrario, la ausencia de esta señal puede ser debido a la presencia de aglomerados en la matriz (Ver Figura 6.18).

Finalmente el incremento en la señal de difracción del plano (002) (0.3° aprox.) para compuestos con 3% de nanofibras modificadas con respecto a aquellas que contienen 5% se puede explicar de la siguiente manera. Este incremento sugiere que la distancia intercapa de las nanofibras disminuyó ligeramente; lo cuál puede ser debido a que las probetas fueron sometidas al moldeo por prensado y enfriadas rápidamente. Durante esta

compresión las nanofibras también resienten dicha fuerza y por consiguiente su distancia intarcapa se disminuye. Este esfuerzo de compresión no se libera debido a que el enfriado se realiza rápidamente y la matriz de poliestireno las mantiene embebidas.

Cuando la concentración es del 5% de nanofibras modificadas; el esfuerzo de compresión es liberado fácilmente debido a la formación de una estructura de red provocada por la alta concentración y excelente dispersión de las CNFs.

6.2.3 DSC de nanocompuestos PS/CNFs

Las propiedades térmicas medidas por DSC no se ven afectadas por la presencia de las CNFs ya que la temperatura de transición vítrea no cambia en los nanocompuestos ni aun con el incremento en la concentración. Sin embargo, se observa que el calor específico del poliestireno puro cambia drásticamente con respecto a los nanocompuestos según se muestra en la Figura 6.32. Este cambio es producido por un incremento en el calor que absorbe el material, lo cuál significa que en términos energéticos, requiere suministrar mucho más calor al poliestireno puro para incrementar la movilidad molecular y el material pase de un estado vítreo a un estado de reblandecimiento. Esto sugiere entonces que la presencia de las CNFs influye para que el flujo de calor absorbido sea mínimo indistintamente de la concentración y de la modificación superficial. Dicho fenómeno posiblemente sea debido a las excelentes propiedades de conductividad de las CNFs y su alta relación área/volumen que rápidamente transfieren el calor a la gran mayoría de las moléculas de poliestireno y por consiguiente el calor absorbido es menor.



Figura 6. 32. Termogramas de nanocompuestos a distintas concentraciones comparado con el poliestireno virgen de Resirene.

6.2.4 Análisis termogravimétrico (TGA) de los nanocompuestos de PS/CNFs

Los nanocompuestos preparados con CNFs sin tratar presentan una mejora considerable en la temperatura media de degradación entre 15 y 20 °C aproximadamente respecto del poliestireno puro (ver tabla 6.3). Esta mejora en la temperatura de degradación es función de la concentración de la fase dispersa tal y como muestra la Figura 6.33. Una manera de determinar la concentración aproximada de CNFs en el compuesto; es medir el peso de la muestra a una temperatura de 500 °C. En la Figura 6.33 se muestra que el peso correspondiente a los compuestos con 0.5% y 5% de CNFs sin tratar es de 0.3 y 6.2% aproximadamente.



Figura 6. 33. Grafica de TGA de nanocompuestos preparados con CNFs sin tratar.

En la Figura anterior se puede apreciar ligeramente que el poliestireno puro comienza a perder peso a temperaturas bajas. Ampliando a escala apropiada (Figura 6.34) se observa que dicho material tiene una disminución de su peso a partir de 76 °C aproximadamente, lo cual posiblemente se deba a la evaporación de agua adsorbida en la superficie de este.

Para el caso de los nanocompuestos, estos comienzan a perder peso a una temperatura de aproximadamente en 140 °C, lo cuál indica que adsorben una mínima cantidad de agua respecto del poliestireno puro. Esto puede indicar que la presencia de las nanofibras de carbón evita la adsorción de humedad actuando como barrera contra el agua en los nanocompuestos. Más aún las fibras impiden, de alguna manera, la difusión de oxígeno hasta estas temperaturas y por consiguiente el material no logra comenzar a degradarse por encima de estas temperaturas. Esta mejora de aproximadamente 100 °C en la estabilidad "térmica" de los compuestos es de suma importancia debido a que la temperatura inicial de degradación es la temperatura más importante que describe la estabilidad de un material;

ya que a partir de esta temperatura el material pierde de manera importante sus propiedades mecánicas.



Figura 6. 34. Termogravimetría de nanocompuestos PS/CNFs sin tratar en un intervalo de temperatura de 30-400°C.

De la Figura 6.34 se desprende que a una temperatura de 215 °C se pierde el 0.5% de peso para el poliestireno puro; mientras que se pierde la misma cantidad de peso para los nanocompuestos con CNFs sin tratar pero a una temperatura de 300 y 318 °C para 0.5% wt y 5% wt respectivamente.

Tabla 6. 3. Temperaturas características obtenidas de las curvas de TGAs (derivada) de nanocompuestos PS/CNFs sin tratar. T_0 : Temperatura inicial. T_p : Temperatura del pico y T_f : Temperatura final de degradación

	concentración			
Muestra	(%wt)	T _o (°C)	T₀(°C)	T _f (℃)
PS	0	76	409.83	451.5
PS/CNFs sin tratar	0.5	140	426	462.3
PS/CNFS sin tratar	5.0%	200	428	462.3

En cuestiones de procesado es importante tomar en cuenta las temperaturas iniciales de degradación para evitar una disminución en las propiedades; de hecho, en base a las curvas de la Figura 6.34 se observa que los nanocompuestos se pueden procesar a una temperatura de hasta 250 °C con la seguridad de que no se degradaría el polímero; mientras que para el poliestireno puro no sería recomendable sobrepasar los 200 °C. Es por ello que durante la preparación de los nanocompuestos, el poliestireno puro se preparó a una temperatura de 190 °C mientras que los compuestos a 200 °C.

Por otro lado, el comportamiento de los nanocompuestos que contienen CNFs tratadas se muestra en la Figura 6.35 y se observa claramente el efecto de la modificación superficial de las nanofibras de carbón al compararlo con los compuestos sin modificar en un intervalo de 200-400 °C.

La curva correspondiente a compuestos de PS/CNFs con nanofibras modificadas por 30 min a 100 W se ve desplazada a la derecha; pero posteriormente se sobrepone con la del PS puro. Esta superposición sugiere que la excelente conductividad térmica de las CNFs y la buena dispersión promueven la degradación de la fase continua a partir de los 400 °C aproximadamente.

En realidad, el factor más importante que hace que se mejore la estabilidad de los nanocompuestos en el intervalo de 30-400 °C es la buena dispersión de las nanofibras en la matriz como consecuencia del tratamiento superficial por plasma.



Figura 6. 35. Curvas obtenidas por TGA de nanocompuestos preparados al 0.5% wt.

Es importante señalar que la buena dispersión de CNFs a 0.5% wt mejora entre 20 y 25 °C la estabilidad térmica de los nanocompuestos comparado con aquellos que no se encuentran modificados (Ver Figura 6.36). Esta mejora es similar a los compuestos que contienen 10 veces más la concentración de nanofibras sin tratar; es decir aquellos que tienen el 5% wt.



Figura 6. 36. Curvas de TGA de nanocompuestos que contienen CNFs al 0.5% en un intervalo de 30-400 °C.

Finalmente debe notarse que la curva resultante de nanocompuestos con 3% de CNFs modificados a 100 W por 1 h es muy similar a aquellos preparados con el 5% de CNFs sin tratar (Figura 6.37). Nuevamente entra en juego el grado de dispersión de las CNFs que hace que el comportamiento de ambas curvas sea similar. Cabe destacar que la presencia de nanofibras de carbón independientemente de sus naturalezas (tratadas o no tratadas) tiene un efecto importante en la temperatura de inicio de degradación como se indico en la Figura 6.33. La temperatura media de degradación es función de la concentración de CNFs, así como del grado de dispersión de éstas. De modo, que se estima que para nanocompuestos preparados con CNFs modificadas al 5% mejorará la temperatura media de degradación quizás en un intervalo de 10-15 °C más que aquellos que no se encuentran modificados.



Figura 6. 37. Curvas de TGA de nanocompuestos a distintas concentraciones y condiciones de modificación de CNFs.

No es posible correlacionar la estabilidad de los nanocompuestos con el grado de modificación de las CNFs. Sin embargo, se demostró por medio de SEM que los compuestos que contienen CNFs modificadas a las diferentes condiciones presentan excelentes dispersiones, de modo que se observa que se modifica la estabilidad térmica de los nanocompuestos, al parecer ésta propiedad depende más de la concentración de las CNFs modificadas y de su dispersión que del grado de modificación.

6.2.5 Propiedades de tensión de los nanocompuestos PS/CNFs

Se ha mostrado en las secciones anteriores que la dispersión y compatibilidad de las nanofibras de carbón en la matriz de poliestireno se ve mejorada drásticamente con la modificación superficial por plasma de estireno. El grado de dispersión está íntimamente relacionado con las propiedades de tensión; de hecho, en la Figura 6.38 se muestra el

diagrama esfuerzo-deformación de nanocompuestos que contienen 3% wt de CNFs, donde el comportamiento de los compuestos durante la tensión es completamente distinta entre compuestos que contienen nanofibras modificadas y sin modificar.



Figura 6. 38. Diagrama esfuerzo-deformación de nanocompuestos PS/CNFs al 3% wt.

De manera general se observa que el comportamiento a la deformación de todos los compuestos es característico de un material quebradizo, es decir, aparentemente no presentan zona de fluencia. Se presenta una disminución en la deformación unitaria con la introducción de las CNFs y más pronunciado para aquellas modificadas. Sin embargo, el cambió de pendiente pronunciado es un indicativo de una mejora importante del módulo el cuál es reflejado por la alta resistencia del material a una deformación unitaria menor al 1%.

Para el caso de los nanocompuestos preparados al 5% en wt, el diagrama esfuerzodeformación es similar aunque se observa que los esfuerzos de resistencia a bajas deformaciones es más pronunciado que aquellos que contienen 3% (Figura 6.39). Este efecto es debido al incremento de la concentración de CNFs que se encuentran bien dispersas en la matriz.



Figura 6. 39. Diagrama esfuerzo-deformación de nanocompuestos PS/CNFs al 5% wt.

De modo resumido, la Figura 6.40 muestra los módulos de elasticidad (módulos de Young) en función de la concentración y de algunas condiciones de tratamiento dados a las CNFs. Para los compuestos que contienen CNFs sin modificar se observa que el módulo prácticamente no se mejora significativamente ni aún en concentraciones del 5% en wt. De hecho, más bien disminuye cuando la concentración es del 1% wt. Este efecto posiblemente es debido a la presencia de aglomerados en la matriz tal y como se mostró en las micrografías de SEM en la sección 6.2.1. Por otro lado, cuando las nanofibras fueron modificadas se observa un incremento importante en el módulo principalmente cuando las concentraciones son del 3 y 5% wt. En términos numéricos esta mejora del módulo va desde 1.25 GPa para PS/CNFs hasta 2.52 GPa PS/CNFs modificadas a concentraciones del 3%. Mientras que 1.4 GPa para PS/CNFs hasta 2.88 GPa para PS/CNFs modificadas al 5%. De modo que el módulo de elasticidad se mejora en un 100%.



Figura 6. 40. Módulos de Young de nanocompuestos de PS/CNFs bajo distintas condiciones.

Doungli Shi (2003) [129] reportó una tendencia similar en los mismos nanocompuestos preparados en solución utilizando ultrasonido para incrementar la dispersión de CNFs modificadas, pero mejoró el módulo solamente en un 20%, mientras que en el presente trabajo fue del 100%.

En la tabla 6.4 se reportan los valores promedios de las propiedades características arrojadas por las mediciones de tensión. Se enfatiza principalmente en el módulo de Young por ser la propiedad de mayor interés con fines prácticos.

El módulo de Young para los nanocompuestos que contienen CNFs modificadas a distintas concentraciones es prácticamente duplicado independientemente de las condiciones de tratamiento. Cabe destacar que para compuestos preparados con CNFs al 1% modificadas a 100 W por 60 min, la mejora en el módulo es casi el doble que el del homopolímero. Este

resultado es superior comparado con el obtenido por Qian y col. (2000) [128] quienes obtuvieron una mejora entre 38% y 42% en el módulo en compuestos PS/CNTs al 1% wt.

 Tabla 6. 4. Valores promedios de algunas propiedades de tensión de nanocompuestos PS/CNFs en función de la concentración y de las condiciones de modificación.

Módulos de Young (GPa)							
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Condiciones de tratamiento de CNFs						
Concentración (wt)	0W, 0h	50W,1/2h	100W, 1/2h	100W, 1h	150W, 1h		
0	1.23	1.23	1.23	1.23	1.23		
0.5	1.25						
	1.22		n an faig that and the second s	2,31			
3	1.29	2.51		2.49	2.54		
5	1.41	2.72	2.88	х	2.88		

Esfuerzo de rotura (MPa)					
Concentración (w/w)	0W, 0h	50W,1/2h	100W, 1/2h	100W, 1h	150W, 1h
0	33.65	33.65	33.65	33.65	33.65
0.5	30.34				
1	32.68			21.97	
3	27.83	24.60		29.24	25.56
5	22.90	31.40	27.09		30.10

Esfuerzo máxi	mo (Mpa)				
Concentración	0W, 0h	50W,1/2h	100W, 1/2h	100W, 1h	150W, 1h
0	33.76	33.76	33.76	33.76	33.76
0.5	30.42				
1	32.77			21.99	
3	27.87	24.64		29.32	25.61
5	22.98	31.50	27.87		30.15

% de deformación					
Concentración (w/w)	0W, 0h	50W,1/2h	100W, 1/2h	100W, 1h	150W, 1h
0	2.89	2.89	2.89	2.89	2.89
0.5	2.65				
1	2.77			0.90	
3	2.16	0.89		1.10	1.01
5	1.73	1.2	1.24		1.10

La mejora del módulo de elasticidad puede ser atribuida a la modificación superficial de las nanofibras de carbón ya que además de compatibillizar ambas fases, se mejora la dispersión. El uso de la cámara Brabender con rotores tipo CAM sugiere que no se requieren aplicar altos esfuerzos de corte para promover la dispersión de las nanofibras de carbón; de modo que utilizar un extrusor monohusillo seria suficiente para mezclar los nanocompuestos. Es decir, no se requieren configuraciones complejas de dobles husillos para mezclar estos materiales, ni tampoco el uso de aditamentos en el extrusor como sondas de ultrasonido, que si bien mejoran la dispersión en la matriz, disminuyen la relación de forma de las nanoestructuras que traen consigo un efecto antagónico en las propiedades finales de los nanocompuestos.

Estos resultados se ajustan bastante bien con los resultados de dispersión y compatibilidad observados por SEM, de modo que si hay una relación directa del módulo de elasticidad con el grado de dispersión de las CNFs y su compatibilidad. Obviamente la compatibilidad caracterizada por la fuerte interacción en la interfase es la responsable de incrementar el módulo de Young de los nanocompuestos.

Finalmente cabe destacar que tanto la potencia como el tiempo de tratamiento de las CNFs no tienen un efecto significativo en las propiedades de tensión en los nanocompuestos; lo cuál representa una gran ventaja desde el punto de vista práctico, ya que si se desea modificar CNFs en grandes cantidades se utilizarían bajas potencias y tiempos de tratamiento con resultados similares pero con un gran ahorro de energía y tiempo que es atractivo para el industrial.

CAPITULO 7. RESULTADOS DE NANOCOMPUESTOS PA6/CNFs

7.1 CARACTERIZACION DE NANOFIBRAS DE CARBÓN TRATADAS EN PLASMA DE ÁCIDO ACRÍLICO.

7.1.1 Pruebas de dispersión en disolventes de CNFs modificadas en plasma de ácido acrílico

En la Figura 7.1 se muestra la dispersión en agua de CNFs tratadas en plasma de ácido acrílico a 50 W a distintos tiempos. Claramente se puede distinguir las nanofibras que no tienen tratamiento por su alta hidrofobicidad. Sin embargo, cuando las CNFs son tratadas su carácter hidrofóbico cambia a hidrofílico. Esta hidrofilicidad parece ser dependiente del tiempo de tratamiento; es decir, a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento se incrementa la hidrofilicidad, lo cuál es mostrado en la Figura 7.1A y 7.1C.





Figura 7. 1. Fotografías que muestran la dispersión de nanofibras de carbón en agua. De izquierda a derecha. CNFs sin tratar, CNFs tratadas todas a 50 W por 30 min, 60 min y 120 min. A) Sin agitación. B) Con agitación. C) Después de 20 h.

Así mismo, se aprecia que la estabilidad de la dispersión después de 20 h es mejor para aquellas nanofibras que fueron modificadas por tiempos largos (60 y 120 minutos).

El cambio de este carácter hidrofóbico a hidrofílico es debido a la presencia de grupos que contienen oxígeno como lo han sugerido algunos autores [70, 76]. Precisamente la estructura del ácido acrílico contiene grupos carbonilo y grupos hidroxilo que son los responsables del cambio en las propiedades superficiales de las nanofibras de carbón. La posible interacción que se da entre las moléculas de agua con la superficie modificada de las fibras ocurre quizás mediante un proceso de solvatación ayudado por la formación de enlaces puentes de hidrógeno y enlaces van der Walls. Es posible que a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento, la inserción de estos grupos sea mayor y por consiguiente se incremente la estabilidad de la dispersión.



Figura 7. 2. Fotografías que muestran la dispersión de nanofibras de carbón en agua. De izquierda a derecha. CNFs sin tratar, CNFs tratadas a 100 W por 30 min, 60 min y 120 min. A) Sin agitación. B) Con agitación. C) Después de 20 h.

Cuando la potencia de tratamiento se incrementa a 100 W las propiedades de dispersión son similares a aquellas que recibieron un tratamiento a 50 W. En la Figura 7.2 se muestran

fotografías en las que se aprecia la alta hidrofilicidad de las nanofibras de carbón tratadas por 60 min y 120 min cuando los viales no han sido agitados (Figura 7.2A). Debido a este cambió drástico en la hidrofobicidad no fue posible hacer mediciones de ángulo de contacto ya que inmediatamente la gota de agua era absorbida por las nanofibras de carbón, lo cual indica que las nanofibras tratadas son altamente hidrofílicas con ángulos de contacto en agua muy bajos.

Los resultados mostraron que la dispersión de nanofibras tratadas por 100 W después de 20 h es menor que aquellas modificadas a 50 W. Esto puede ser debido a que a potencias altas, el poli ácido acrílico depositado en la superficie de las nanofibras tenga un grado de entrecruzamiento mayor y esto evita que las moléculas de agua puedan interaccionar con los átomos de oxígeno al interior de la última capa superficial y por consiguiente sean menos estables. Por el contrario a una potencia de 50 W el grado de entrecruzamiento es menor, lo cuál permite que haya una difusión de las moléculas de agua y de esta manera haya más átomos de oxígeno interaccionando con las moléculas de agua que resulta en una mejor estabilidad de la dispersión.

El incremento del grado de entrecruzamiento es mayor a medida que se incrementa la potencia debido a que la densidad del plasma es mayor ([119, 120, 130] y por lo tanto el número de colisiones de las especias reactivas provoca un aumento de sitios activos resultando un polímero altamente entrecruzado.

En lo que compete a la dispersión de nanofibras en etanol, las nanofibras sin tratar inmediatamente se sedimentan al fondo del vial, mientras que las que están modificadas se mantienen dispersas por más tiempo (Figura 7.3A). Se explicó en la sección 5.2.2.1 que la sedimentación inmediata tiene que ver con una mayor diferencia en la densidad entre el disolvente y las CNFs. Cuando se agitan los viales se observa una buena dispersión aunque nuevamente las fibras no tratadas sedimentan rápidamente. Después de 20 h se observa que en todos los viales las nanofibras se sedimentaron a excepción de aquellas tratadas por media hora.

Un comportamiento similar en la dispersión es para las CNFs modificadas a 100 W cuando se agitan los viales, pero su dispersión es mejor después de 20 h que aquellas modificadas

89

a 50 W. Este comportamiento parece contradecir los resultados de dispersión en agua aunque hay que tomar en cuenta que se trata de una interacción completamente distinta.





Por lo que respecta a la dispersión en acetona se observa una sedimentación rápida a cortos tiempos y parece no haber un efecto de la potencia de tratamiento en la dispersión puesto que después de 15 h prácticamente las fibras se han sedimentado (Figura 7.4). Esta sedimentación rápida significa que hay muy poca interacción entre las moléculas de acetona y la superficie de las CNFs modificadas. El bajo índice de polaridad explica la baja estabilidad de las nanofibras suspendidas en acetona.

Finalmente la dispersión de las CNFs en cloroformo es completamente diferente que con los solventes descritos anteriormente; es decir, las nanofibras sin tratar se dispersan mejor que aquellas tratadas.



Figura 7. 4. Fotografías que muestran la dispersión de nanofibras de carbón en acetona. De izquierda a derecha. CNFs sin tratar, CNFs tratadas por 30 min, 60 min y 120 min. **B**, **D**) 20 h después.

Este fenómeno fue explicado con detalle por Hyeong y col. (2005) [131] quienes indicaron que el parámetro de dispersabilidad junto con la baja polaridad son los responsables de mantener dispersas a los nanotubos de carbón en cloroformo. Este efecto se ve más pronunciado después de 24 h en donde las fibras modificadas están completamente sedimentadas mientras una fracción de las que no fueron tratadas se encuentran suspendidas tal y como se muestra en la Figura 7.5B y 7.5D. Esto sugiere entonces que la presencia de grupos que contienen oxígeno son repelidos completamente por el cloroformo. Entonces debido a la diferencia de densidades, las nanofibras modificadas sedimentan rápidamente.


Figura 7. 5. Fotografías que muestran la dispersión de nanofibras de carbón en cloroformo. De izquierda a derecha. CNFs sin tratar, CNFs tratadas por 30min, 60min y 120min. A) y C) 5 minutos después de agitar. B) y D) 24h después de agitar.

En base a los resultados anteriores se puede concluir que las pruebas de dispersión son muy útiles para estudiar el cambio en las propiedades superficiales de las CNFs aunque de un modo empírico. También es posible identificar "grosso modo" si una muestra presenta una cantidad apropiada de grupos que imparte la estabilidad de la suspensión.

7.1.2 FTIR de CNFs modificadas en plasma de ácido acrílico

Los espectros de FTIR de las nanofibras tratadas y no tratadas bajo distintas condiciones son mostrados en la Figura 7.6 y Figura 7.7. En la sección 1.3.2 ya se discutieron las señales más importantes asociadas a las CNFs, por lo que en esta parte solamente se indicarán las señales más importantes pertenecientes a la modificación por plasma de ácido acrílico.

La disminución en intensidad del par de bandas ubicadas en 1900 cm⁻¹ relacionadas al estiramiento de CH₃ y CH₂ indica cierto grado de sustitución de átomos de hidrógeno por

otros átomos, durante el tratamiento. Se observa que hay un incremento en la intensidad de la banda en 1710 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento C=O. Esto quiere decir entonces que se han injertado una mayor cantidad de grupos carbonilos provenientes de la estructura del ácido acrílico. Otro cambio interesante que se puede apreciar es un incremento en la intensidad de la señal en 1621 cm⁻¹ y una disminución en la intensidad de la señal en 1586 cm⁻¹ que puede indicar la perfección de la estructura de las CNFs mediante la eliminación de carbón amorfo durante la primera etapa de tratamiento (ver sección 6.1.1).

El estiramiento C-O y de C-C puede observarse por una mejor definición de las bandas que se encuentran entre 1300 cm⁻¹ y 1000 cm⁻¹. Estas bandas confirman la deposición de poli ácido acrílico en la superficie de las CNFs y ajustan bastante bien con los resultados de dispersión en agua ya que se indicó que la inserción de grupos que contienen átomos de oxígeno son los responsables de cambiar el carácter hidrofóbico de las CNFs a hidrofílico.

En cuanto a las muestras tratadas a 100 W por 30 min y 60 min respectivamente, los espectros resultantes son similares a los mostrados por fibras tratadas por 50 W a excepción de la intensidad de la banda en 1625 cm⁻¹ cuya intensidad es mayor. Se indicó anteriormente que esta señal puede indicar un incremento en la concentración de enlaces C=C debido a un perfeccionamiento de la estructura de las CNFs. Dicho perfeccionamiento de la estructura es más pronunciado a altas potencias debido a un incremento en la energía de los electrones que son capaces de desprender átomos de hidrógeno en la superficie de las CNFs y por consiguiente recuperar los dobles enlaces de los C=C que le dan estabilidad a la nanoestructura. A este respecto, es posible que esto explique el por que la estabilidad de las nanofibras se mejora hasta en 100 °C como lo muestran las curvas de TGA de la Figura 7.16 en la sección 7.1.4.

Si la suposición anterior es cierta, entonces el plasma puede ser una herramienta potencialmente aplicada para la purificación de nanoestructuras de carbón utilizando los gases apropiados para no polimerizarlos superficialmente, lo cuál abriría una brecha en la investigación de esta técnica para tales fines. Utilizando las condiciones adecuadas quizás sea posible injertar átomos en sitios donde hay defectos que al final perfeccione aun más las nanoestructuras. Más aun sería posible enlazar covalentemente nanotubos o nanofibras de carbón que evidentemente sería un gran avance en nanotecnología.



Figura 7. 6. Espectros de FTIR de nanofibras de carbón modificadas en plasma de ácido acrílico. A) CNF sin tratar. B) CNFs tratadas a 50 W por 30 min. C) CNFs tratadas a 50 W por 60 min.



Figura 7. 7. Espectros de FTIR de nanofibras de carbón modificadas en plasma de ácido acrílico. **A**) CNF sin tratar. **B**) CNFs tratadas a 100 W por 30 min. **C**) CNFs tratadas a 100 W por 60 min.

A todo esto, surge una pregunta al comparar los espectros de CNFs modificadas en plasma de estireno y ácido acrílico. ¿Por qué la estabilidad de las CNFs son distintas si la intensidad de las señales C=C son similares? Primeramente las condiciones de modificación son diferentes tales como la presión del sistema y por consiguiente la velocidad del flujo de monómero, el tipo de monómero que genera especies distintas y es posible que algunas de ellas sean más aptas para la remoción de material, la densidad del plasma que depende de la potencia utilizada y también el tipo de interacción que tengan las CNFs con el polímero depositado.

7.1.3 Dispersión de Luz de CNFs modificadas en plasma de ácido acrílico

Los resultados arrojados por el equipo de dispersión de luz dinámica se obtienen en tres maneras: En intensidad, en volumen y en número de partículas. Los resultados mostrados en el presente trabajo se muestras principalmente en número de partículas y en algunos casos también en volumen de partículas.

En los primeros análisis se realizaron las mediciones sin utilizar ultrasonido, tanto para CNFs tratadas como aquellas no tratadas. En la Figura 7.8 se muestra la evolución de dispersión de CNFs sin tratar como función del tiempo de difusión; en la que se observa una distribución amplia del número de partículas en un intervalo de 5-25 µm. A medida que pasa el tiempo, dicha distribución se desplaza a tamaños más grandes dando lugar a una distribución trimodal en 60 min. Este incremento de los tamaños de partícula puede ser un indicativo de su agregación que posteriormente pueden sedimentar o flotar en la superficie del agua.



Figura 7.8. Evolución de la dispersión de CNFs sin tratamiento agitadas manualmente.

En la Figura 7.9 se muestra la evolución de dispersión de CNFs tratadas a 50 W por 30 min y se aprecia una distribución bimodal de las CNFs al tiempo cero en 37 y 150 μ m aproximadamente. Cuando el tiempo ha transcurrido 60min, hay una disminución drástica del tamaño de las partículas hasta 668 nm; y 7 μ m a los 120 minutos. Los tamaños mostrados al tiempo cero posiblemente sean aglomerados que no fueron disgregados durante la agitación manual. Obviamente estos aglomerados tienden a sedimentar más rápidamente por la diferencia de densidades y después de los 60 min solamente quedan partículas de 668 nm aproximadamente. Estas partículas parecen coalescer para formar aglomerados con tamaños de alrededor de 7 μ m que pueden sedimentar cuando alcancen un tamaño crítico.



Figura 7. 9. Dispersión de CNFs modificadas a 50 W por 30 min agitadas manualmente a diferentes tiempos de difusión.

Al comparar las curvas obtenidas de las Figuras 7.8 y 7.9, se observan diferencias muy marcadas comenzando con los tamaños de partícula al tiempo cero. De hecho, en la Figura 7.10 se muestra la dispersión de ambas muestras para evaluar el efecto de la modificación superficial sobre su dispersión en agua. En esta Figura 7.10 se muestra claramente que partículas que fueron modificadas, son 10 veces más grandes que aquellas no tratadas.



Figura 7. 10. Dispersión de CNFs sin tratar Vs. CNFs modificadas a 50 W por 30 min al tiempo cero.

Después de 60 min, el comportamiento de la dispersión indica que los aglomerados grandes de las CNFs modificadas sedimentaron, pero una gran porción de partículas con tamaños de 790 nm permanecen suspendidas en el agua (ver Figura 7.11). Contrariamente las CNFs sin tratar se mantienen dispersas en poblaciones medias de 10 μ m, 15 μ m y 22 μ m aproximadamente.



Figura 7. 11. Dispersión de CNFs sin tratar vs. CNFs tratadas a 50 W por 30 min como función del número de partículas después de 60 min.

La misma dispersión en función del volumen sugiere que hay una población de CNFs tratadas que es más amplia y permanece dispersa con tamaños de 13 y 25 μ m (Figura 7.12). Es decir, el volumen promedio que representan partículas entre 13 y 25 μ m es de 35 y 3 u³ mientras que el volumen de las partículas no tratadas es de 32 y 6 u³ respectivamente.



Figura 7. 12. Dispersión de CNFs sin tratar vs. CNFs tratadas a 50 W por 30 min medidas en función del volumen después de 60 min.

Debe recordarse que la dispersión de una suspensión coloidal es un proceso dinámico regido por el movimiento Browniano, el volumen hidrodinámico, y la densidad del disolvente, entre otros factores.

Los tamaños de partícula anteriores oscilaban en un intervalo desde 250 µm hasta 790 nm en diferentes tiempos de difusión y condiciones de las CNFs. De acuerdo al proveedor, las nanofibras de carbón tienen longitudes de entre 150 y 200 µm que casualmente pueden corresponder a las dimensiones obtenidas de este estudio. No obstante, las mediciones de SEM a bajas magnificaciones indican que las CNFs se mantienen aglomeradas y enmarañadas, que resulta difícil creer que con la agitación manual se hayan dispersado.

Ahora bien, para asegurar la disgregación de las CNFs, se utilizó ultrasonido para dispersarlas mejor y se obtuvieron los resultados mostrados a continuación.

En la Figura 7.13 se muestra la dispersión de CNFs que fueron sonificadas previamente antes de realizar las mediciones, y se observa claramente el efecto de modificación mediante la observación de tamaños de partículas en un intervalo entre 67-100 nm aproximadamente. Es posible que estos tamaños correspondan a los diámetros promedios de las CNFs dispersadas. Evidentemente, la observación de estos resultados indica también que el proceso de sonificado logra disgregar y dispersar completamente las nanofibras de carbón modificadas. En contraparte, las CNFs sin tratar no se logran dispersar completamente con el ultrasonido y es posible que la moda situada en 3000 nm corresponda a pequeños aglomerados como los mostrados por SEM en la Figura 6.13 de la sección 6.1.7.



Figura 7. 13. Dispersión de CNFs ultra-sonificadas medidos en función del número de partículas al tiempo cero.

La dispersión de las partículas en función del volumen (ver Figura 7.14) cambia ligeramente y se observa que hay una fracción que ocupa gran parte del volumen neto que comprende partículas no tratadas cuyos tamaños oscilan entre 6 y16 μ m. Una fracción más homogénea ubicada en 3 μ m es la misma observada en la Figura 7.13. Por otro lado, las CNFs modificadas presenta una distribución trimodal en 70 nm, 1 μ m y 2.5 μ m. Estas dos últimas son insignificantes en número pero en volumen representan una fracción mayoritaria.



Figura 7. 14. Dispersión de CNFs en agua medidos en función del volumen al tiempo cero.

Considerando que el proceso de dispersión de las CNFs es un proceso dinámico regido por el movimiento Browniano, es posible que una vez que se haya suspendido el ultrasonido, las CNFs sin tratar inmediatamente se aglomeren ya que la probabilidad de colisión de las partículas en el medio acuoso es muy alto. A diferencia de lo que ocurre con las CNFs tratadas, dichas partículas tienen las misma probabilidad de colisión respecto a las no tratadas, pero la interacción ínter partícula es completamente distinta debido a sus nuevas propiedades superficiales. De este modo, las nanofibras modificadas logran una excelente dispersión como se ha mostrado en las pruebas de dispersión en agua.

Se ha tenido la idea errónea de que en la preparación de nanocompuestos en solución se obtiene las mejores dispersiones utilizando ultrasonido; lo cuál es cierto siempre y cuando se mantiene activo este dispositivo dispersor. Sin embargo, una vez que se suspende la sonificación, las nanopartículas tienden a aglomerarse nuevamente provocando que el material no sea homogéneo completamente. Estos efectos han sido sugeridos por Doungli Shi y col. (2002) [59] en nanocompuestos de PS/CNFs.

Finalmente, la estabilidad de la dispersión después de los 180 min se muestra en la Figura 7.15. Las partículas observadas en la Figura 7.13 son de aproximadamente 3 µm, mientras que después de los 180 min los tamaños promedios observados son de 500 nm. Esto indica que a medida que pasa el tiempo, las partículas grandes se van sedimentando al fondo del vial. Respecto a las CNFs tratadas, prácticamente permanece invariable su dispersión al inicio de la medición y después de las 3 h.



Figura 7. 15. Dispersión de CNFs en agua, medidos en número después de 180 minutos.

Es importante señalar que los estudios de dispersión de luz aportan información en tiempo real del sistema coloidal y es deseable conocer su comportamiento en el disolvente puesto que de ello dependerán las propiedades finales del componente.

La dispersión y estabilidad en agua de las nanofibras de carbón tratadas, puede ser de gran importancia para aplicaciones en pinturas a base de agua, catalizadores, membranas, etc.

7.1.4 Estabilidad térmica de CNFs modificadas en plasma de ácido acrílico

En la Figura 7.16 se muestra la curva de análisis termogravimétrico de las nanofibras de carbón tratadas en plasma de ácido acrílico, donde se observa que las CNFs tratadas a 50 W por 30 minutos presentan una mejor estabilidad con respecto a las tratadas a 100 W por 30 min y aquellas no tratadas. La mejora en la estabilidad puede deberse primeramente a un perfeccionamiento en la estructura de las CNFs durante la primera etapa de modificación como se indicó en la sección 6.1.1. Es claro que el poli ácido acrílico depositado en la superficie de las nanofibras no puede ser el responsable de este incremento en la estabilidad de este material; debido a que la temperatura de degradación comienza arriba de los 400 °C aun después de que se encuentre entrecruzado. Resultados similares fueron obtenidos por Zapata I. (2006) [109] en plasma de metil metacrilato aunque explicó que posiblemente la mejora en la estabilidad de las CNFs se debía al recubrimiento del polímero depositado.



Figura 7. 16. Comportamiento térmico de CNFs tratadas en plasma de ácido acrílico.

Otra posibilidad que puede explicar dicho fenómeno es que a esta potencia, se le aplica la energía necesaria a las moléculas del ácido acrílico para generar entre tantas especies, iones de carbón puro que al chocar con la superficie de la nanofibra puede desplazar un átomo de hidrógeno y eventualmente puede ocupar un sitio que inicialmente era un defecto en la estructura. De este modo, puede ser perfeccionada no solamente eliminando el carbón amorfo, sino también injertando átomos de carbón en los espacios vacíos que estarán enlazados doblemente. Los resultados de FTIR más o menos pueden corroborar esta hipótesis aunque obviamente sería necesario realizar una caracterización detallada de las CNFs modificadas para comprobar lo supuesto.

En otro orden de ideas, la Figura 7.17 muestra la derivada de la pérdida de peso y se observa un comportamiento similar en ambas curvas. La pérdida de agua fisisorbida comienza a la misma temperatura aproximadamente, aunque el máximo de pérdida de agua para las nanofibras modificadas es de aproximadamente 154 °C, mientras que para las nanofibras sin tratar la pierde en 138 °C. Esta diferencia indica que la presencia del poli ácido acrílico que contiene grupos carbonilo y grupos hidroxilo mantiene una mayor fuerza de enlace con las moléculas de agua.



Figura 7. 17. Derivada de las curvas de TGA de CNFs tratadas en plasma de ácido acrílico en un intervalo de 30-600°C.

Las muestras tratadas comienzan a perder peso de una manera abrupta por arriba de 400 °C al igual que las no tratadas aunque en menor proporción. Esta pérdida importante de peso indica que el polímero depositado en la superficie se esta degradando y a los 600 °C pierde aproximadamente el 20% del peso neto.

Finalmente en la Figura 7.18 se muestra la derivada en un intervalo de 550 °C-750 °C en la que se puede apreciar las temperaturas medias de degradación de cada muestra. Las CNFs sin tratar presentan una temperatura media de degradación en 605 °C mientras que aquellas que están tratadas a 50 W por 30 min presentan una temperatura de degradación de 710 °C.



Figura 7. 18. Derivada de las curvas de TGA de CNFs tratadas en plasma de ácido acrílico en un intervalo de 550-750°C.

Esta mejora en la temperatura media de degradación de las CNFs podría tener implicaciones importantes en la nanotecnología ya que si se demuestra que se pueden introducir átomos de carbón en la estructura por esta técnica, entonces sería posible unir nanofibras y nanotubos de carbón para formar estructuras complejas como lo han demostrado teóricamente algunos investigadores que evidentemente tendrían propiedades interesantes.

7.1.5 SEM de CNFs tratadas en plasma de ácido acrílico

La morfología de las CNFs tratadas en plasma de ácido acrílico es similar a la observada en las CNFs tratadas en plasma de estireno. En la Figura 7.19 se muestra una micrografía de SEM de CNFs tratadas a 50 W por 30 minutos en la que puede apreciarse una textura ligeramente rugosa que posiblemente es el poli ácido acrílico depositado en la superficie de las CNFs.



Figura 7. 19. Micrografías de SEM de CNFs tratadas en plasma de ácido acrílico a 50 W por 30 min.

A medida que se incrementa la potencia de tratamiento, la superficie de las CNFs se observa más rugosa. Precisamente la Figura 7.20 muestra la textura superficial de CNFs tratadas a 100 W por 30 min. El incremento de la potencia de tratamiento significa un incremento en la densidad del plasma, caracterizado por la ionización de mayor cantidad de especies; las cuales se depositarán más rápidamente en la superficie de las CNFs.

107



Figura 7. 20. Micrografías de SEM de CNFs tratadas en plasma de ácido acrílico a 100 W por 30 min.

Al incrementar en el tiempo de exposición de las nanofibras al plasma, la textura superficial es más evidente, ya que el poli ácido acrílico se deposita de manera más uniforme en la superficie de las CNFs tal y como se observa en la Figura 7.21. Esta textura comparada con la de la Figura 6.17 de la sección 6.1.7 parece ser más uniforme, lo cuál puede ser debido a que la presión de entrada del monómero fue mayor y por tanto la velocidad de deposición se incrementa.

La rugosidad superficial de las CNFs es un efecto importante que puede dictar la eficiencia de adherencia con las moléculas de un polímero. De hecho, el ángulo de contacto es sensible a la rugosidad superficial del sustrato como lo han sugerido Jung y Bhushan (2006) [132].





Con la evidencia de deposición superficial del poli ácido acrílico sobre las CNFs, los espectros de FTIR que muestran bandas asociadas al polímero y las pruebas de dispersión en disolventes que muestran un cambió en la hidrofobicidad de las CNFs; no queda duda alguna de que la modificación superficial por plasma se ha realizado exitosamente.

7.2 PROPIEDADES DE LOS NANOCOMPUESTOS PA6/CNFs

7.2.1 SEM de nanocompuestos PA6/CNFs

La superficie de fractura del nylon 6 presenta zonas de ductilidad formando especies de puentes; también pueden apreciarse zonas a distintas profundidades que caracterizan la superficie de fractura dúctil en cualquier material. La ductilidad del material es tal que se

deforma hasta un 150% su tamaño original lo cual puede corroborarse con el tipo de fractura observado en la Figura 7.22.



Figura 7. 22. Micrografía tomada por SEM de la superficie de fractura del Nylon 6.

Para el caso de nanocompuestos preparados con CNFs sin tratar, presentan una morfología granular en la superficie y solamente se aprecian unas cuantas nanofibras dispersas en la matriz del nylon 6 (Figura 7.23). Los gránulos observados en la superficie de fractura, pueden ser esferulitas formadas por la presencia de las nanofibras de carbón. El efecto de agente de nucleación de las CNFs puede ser predominante en sitios bien definidos donde las moléculas de Nylon comienzan a formar lamelas y posteriormente alrededor de ellas se acomodan otras dando lugar a la formación de esferulitas. La distribución de tamaños de estos gránulos oscila en tamaños desde 50 nm hasta 300 nm aproximadamente. Esta distribución cerrada de tamaños puede estar relacionada directamente con las propiedades térmicas de los nanocompuestos. De hecho, las curvas de cristalización de DSC muestran una distribución muy angosta (ver sección 7.2.3) en la exoterma de cristalización, lo cuál indica que el crecimiento de las esferulitas fue llevada a cabo al mismo tiempo y por consiguiente su distribución de tamaños es estrecha. Tianxi Liu y col. (2004) [15] reportaron una morfología "bead-like" e indicaron que dicha morfología posiblemente sea conformada de cadenas de polímero depositadas alrededor de los sitios de defectos de los nanotubos de carbón. La morfología reportada por los autores anteriores es diferente de la observada en la Figura 7.23 y es posible que esta diferencia sea debido a los diámetros mayores de las nanofibras de carbón junto con la cantidad de defectos.



Figura 7. 23. Micrografia tomada por SEM de nanocompuestos PA6/CNFs sin tratar.

Por otra parte, los nanocompuestos con nanofibras modificadas a 50 W por 30 min presentan una morfología similar respecto de aquellos que contienen CNFs no tratadas; aunque esta morfología granular parece ser más fina debido a que tiene tamaños más pequeños que no fácilmente pueden ser definidos. Este efecto puede apreciarse ligeramente en la Figura 7.24B. En general la dispersión de las nanofibras es mejor comparada con los nanocompuestos que contienen CNFs sin tratar tal y como se muestra en la Figura 7.24A. Así mismo, las fibras presentan una mejor adherencia a la matriz, lo cuál significa que se mejoró la compatibilidad debido a la introducción de grupos polares en la superficie de éstas. Como se dijo en la introducción, la interacción entre ambas fases se promueve si se introducen ciertos grupos que puedan formar enlaces o puentes de hidrógeno y también interacciones electrostáticas.



Figura 7. 24. Micrografías tomadas por SEM de nanocompuestos de nylon6/CNFs modificadas a 50 W por 30 min. A) 10,000X. B) 20,000X.

Cuando las nanofibras fueron modificadas a 100 W por 30 minutos, se mejora de manera aimportante la dispersión de éstas en la matriz. En la Figura 7.25 puede apreciarse claramente este efecto de la potencia sobre la dispersión donde a bajos aumentos se observa una excelente dispersión. Otro aspecto interesante que cambia es la morfología del polímero ya que no se presenta la morfología granular de los nanocompuestos con CNFs sin tratar. Esta diferencia en la morfología puede ser debido a un cambió en las propiedades superficiales de las nanofibras de carbón que eventualmente cambia el mecanismo de cristalización de las moléculas del Nylon 6.



Figura 7. 25. Micrografía tomada por SEM de nanocompuestos con CNFs tratadas a 100 W por 30 min a 2,500X.

Hay zonas donde el material se desgarro dejando al descubierto nanofibras cubiertas de nylon las cuales obviamente permanecieron intactas debido a su mayor resistencia (Figura 7.26). Estas nanofibras prácticamente están inmersas en la matriz de nylon y la manera de adherirse a la matriz indica su efecto de reforzamiento, el cuál debe reflejarse en un incremento en las propiedades de tensión.



Figura 7. 26. Micrografías de SEM de nanocompuestos de Nylon6/CNFs tratadas a 100 W por 30 minutos.

Por otra parte, en la Figura 7.27 y Figura 7.28 se muestra un par de micrografías donde además de mostrar una buena dispersión de las CNFs, se observa la presencia de partículas formando "cúmulos globulares" que están distribuidas aleatoriamente en la superficie de la muestra, las cuales podrían pertenecer a una morfología del nylon provocado por una buena dispersión de las nanofibras de carbón.



Figura 7. 27. Micrografías tomadas por SEM de nanocompuestos nylon6/CNFs modificadas a 100 W por 30min.

La evidencia de mejora en la adhesión interfacial se muestra en la Figura 7.28, donde las nanofibras que resaltan sobre la superficie de fractura presentan una forma de "cono invertido", que posiblemente se hayan formado debido a que las moléculas depositadas en la periferia de las CNFs están unidas más fuertemente a la matriz. Una condición necesaria para incrementar la adhesión interfacial es que el empaquetamiento molecular sea más denso lo cuál puede ser corroborado con mediciones de rayos X en ángulo bajo (SAXS).





Finalmente se ha demostrado que el tratamiento superficial de las nanofibras de carbón por plasma promueve una mejor dispersión de las CNFs en la matriz, especialmente aquellas nanofibras modificadas a 100W por 30 minutos. A estas condiciones de tratamiento superficial de las CNFs, posiblemente se incrementa la cantidad de grupos funcionales que pueden interaccionar con los grupos ácidos y grupos amidas del nylon 6. Este efecto se corrobora con los resultados de FTIR ya que se observa un incremento en las señales de enlaces C=O para las nanofibras tratadas a 100W por 30 minutos.

7.2.2 Estabilidad térmica de nanocompuestos de PA6/CNFs

En la Figura 7.29 se muestran las curvas termogravimétricas de los nanocompuestos de Nylon6/CNFs en donde se puede observar que la estabilidad térmica de todos los compuestos, incluido el nylon, son similares. La temperatura media de degradación se da en 461| °C aproximadamente en todos los componentes con una variación de \pm 5°C. Sin embargo, al amplificar la escala en el eje de pérdida de peso y examinar los primeros 5 puntos porcentuales de pérdida de peso, se observan diferencias importantes. En la Figura 7.30 se muestran claramente la diferencia entre en Nylon 6 puro y los compuestos con CNFs bajo distintos tratamientos.

En Nylon 6 puro tiene una pérdida de peso de hasta el 2% a una temperatura de 250 °C, lo cuál significa que a esta temperatura ha liberado el agua absorbida; en los próximos 100 °C, es decir, de 250 °C - 350 °C tiene otra pérdida del 1% que posiblemente pueda ser debido a la evaporación de agua que había difundido a una profundidad mayor en el nylon.



Figura 7. 29. Curvas termogravimétricas obtenidas por TGA de nanocompuestos de PA6/CNFs.

La temperatura de fusión en equilibrio del Nylon 6 es de aproximadamente 260 °C y a esta temperatura el material presenta un estado completamente isotrópico donde no hay lugar a un posible ordenamiento de las moléculas del nylon. De este modo, con esta isotropía en el material y la alta energía cinética de las moléculas, es posible que se libere toda el agua absorbida a esta temperatura. Es posible que a estas temperaturas el material comience a oxidarse y comienza la degradación del material por la presencia del agua, sufriendo una reacción de hidrólisis.



Figura 7. 30. Curvas termogravimétricas de nanocompuestos PA6/CNFs en los primeros 5 puntos porcentuales de pérdida en peso.

En el caso de los nanocompuestos de PA6/CNFs sin tratar, tienen un comportamiento similar al del Nylon puro hasta una temperatura de 250 °C, lo cuál puede sugerir que la difusión de moléculas de agua pudo haber sido menor en comparación con el nylon puro. De hecho, en todos los nanocompuestos hay una zona casi lineal ubicada entre 250 y 300 °C donde prácticamente no se pierde peso en las muestras. La absorción de agua por los nanocompuestos disminuyen a medida que se incrementa la potencia de tratamiento en las CNFs, lo cuál puede ser interpretado como un incremento en la dispersión de las CNFs en

la matriz como una función de la potencia. Esto concuerda claramente con los resultados de SEM en los nanocompuestos que contienen CNFs tratadas a 100 W por 30 min que muestran una excelente dispersión de la fase dispersa (ver Figura 7.25).

Esta buena dispersión de las nanofibras en la matriz entonces disminuye la higroscopicidad del nylon y la reduce hasta en un 80% para nanofibras tratadas a 100 W por 30 min; considerando que el nylon 6 absorbe hasta un 3% de humedad. Esta disminución de absorción de agua puede ser debido a que las nanofibras de carbón evitan la difusión de agua en la matriz de nylon, teniendo un efecto barrera. También la disminución puede ser debido a un incremento en la cristalinidad del nylon. Evidentemente, la eficiencia contra la difusión de agua se incrementa en función de la dispersión de las CNFs y sería aún más este efecto si las nanofibras de carbón estuviesen alineadas. Ya se ha demostrado en las secciones anteriores que el tratamiento por plasma, ayuda a incrementar de manera muy importante la dispersión de las CNFs tanto en la matriz de poliestireno como en nylon 6 y consideramos que estos resultados pueden ser extendidos para cualquier matriz polimérica.

Si se puede disminuir la permeabilidad del agua, entonces se puede evitar la permeabilidad a una serie de solventes en los que incluyen los combustibles. En este sentido, estos nanocompuestos pueden ser utilizados en la industria automotriz para la fabricación de tanques de combustible, ductos de gases y líquidos entre otros componentes.

7.2.3 DCS de nanocompuestos PA/CNFs

En la Figura 7.31 se muestran los termogramas de fusión de los compuestos durante el primer calentamiento. El comportamiento a la fusión de los nanocompuestos es similar, puesto que esta temperatura prácticamente se mantiene igual en cada uno de los casos, a excepción del compuesto que contiene CNFs modificadas por 60 min a 100 W. En esta curva se aprecia ligeramente una endoterma alrededor de 214 °C, que indica la presencia de la fase cristalina gama del nylon [19, 133, 134] misma que no se observa en los resultados obtenidos por rayos X. La presencia de la endoterma de fusión alrededor de 222 °C, sugiere solamente la presencia de cristales α y corresponde perfectamente con los patrones de difracción de rayos X de la Figura 7.34.

Por el contrario, el patrón de difracción del Nylon 6 (Figura 7.34) indica la coexistencia de ambas fases, pero la curva de DSC de la Figura 7.31 muestra solamente la presencia de la fase α . Este fenómeno se puede explicar debido a que durante el calentamiento, los cristales de la fase γ que son metaestables se transforman en cristales α que son termodinámicamente más estables [16].



Figura 7. 31. Termogramas de los nanocompuestos obtenidos durante el primer calentamiento a una velocidad de 10 °C/min.

Por otra parte, la Figura 7.32 muestra los termogramas de cristalización de los compuestos en donde se puede apreciar claramente el efecto de nucleación de las CNF sobre la cristalización del Nylon. De hecho, la temperatura de cristalización del nylon 6 aparece a los 175 °C, mientras que para el nanocompuesto con nanofibras de carbón sin modificar es de 188 °C. Normalmente se ha reportado una diferencia de 10 °C en la temperatura de cristalización entre el homopolímero y el compuesto con nanoestructuras de carbón. De manera interesante las CNF aceleran la temperatura de cristalización hasta 13 °C, lo que demuestra su eficiencia como agentes de nucleación similar e incluso mayor al de los nanotubos de carbón [16, 135].



Figura 7. 32. Termogramas de cristalización de los nanocompuestos enfriados a 10 °C/min.

Para los nanocompuestos con CNF modificadas por 100 W por media y una hora respectivamente, la temperatura de cristalización aparece en 2 °C más abajo que aquellos compuestos con CNF sin tratar. Esta disminución casi insignificante de la temperatura de cristalización es una prueba clara del cambio en las propiedades superficiales de las CNF modificadas por la presencia de grupos funcionales distintos en la superficie.

Analizando la forma de las exotermas de cristalización de los nanocompuestos, se observa que la endoterma en cada uno de los compuestos que contienen nanofibras es muy estrecha, lo que significa que hay un perfeccionamiento y una distribución mas angosta de los tamaños en los cristales de la fase alfa. A diferencia de la exoterma del nylon 6 que es muy ancha y por lo tanto indica una distribución amplia del tamaño de los cristales. Esto puede explicar la morfología observada en las micrografías de SEM de la Figura 7.23.

Por otro lado, durante el segundo calentamiento las propiedades térmicas de los compuestos difieren de las del primer calentamiento (Figura 7.33). Para el Nylon 6 no

varia en lo absoluto la temperatura de fusión puesto que presenta solamente una endoterma de fusión correspondiente a la fase alfa de la poliamida 6 tal y como se muestra en la Figura 7.31. Contrariamente ocurre para los nanocompuestos en los que presentan una pequeña endoterma en 214 °C que corresponde a la fase γ del nylon 6. Este comportamiento fue inesperado puesto que parece contradecir los resultados de rayos X y de DSC durante el primer calentamiento. Así mismo, es curioso que durante este segundo calentamiento, el Nylon 6 no presente la primer endoterma correspondiente a la fase gamma. Respecto a esto, es posible que el alto peso molecular de la poliamida 6, combinado con una distribución estrecha del índice de polidispersidad, no permitan la formación de esta fase.



Figura 7. 33. Termogramas de los nanocompuestos obtenidos durante el segundo calentamiento a 10°C/min.

La intensidad de la endoterma de bajo punto de fusión es más pronunciada para los compuestos que contienen CNF sin tratar y las que están modificadas por 50 W por media hora y menos intensas para CNF tratadas a 100 W por media y una hora respectivamente. Evidentemente la presencia de esta señal (214 °C) en las curvas de los materiales compuestos es debido a la presencia de las CNF tratadas y no tratadas. Este fenómeno se puede explicar como un proceso de cristalización por etapas tal y como lo han propuesto

algunos autores [134]. En las hipótesis de cristalización secundaria se proponen que los cristales que se forman primero (cristales primarios) presentan puntos de fusión mayores que los cristales que se forman después (cristales secundarios).

Estos autores indicaron que la endoterma de alta temperatura (220 °C) es debida a la fusión de cristales que se formaron en una primer etapa y por lo tanto son más estables (más perfectos); mientras que la endoterma de bajo punto de fusión (en nuestro caso 214 °C) es debida a la cristalización en una segunda etapa, y que es menos estable debido a que los cristales no tuvieron tiempo de perfeccionarse. Esta misma explicación puede ayudar a entender por qué durante el primer calentamiento, solamente se observa una endoterma de fusión. Dado que las placas fueron enfriadas a 60 °C/min, quizás la alta velocidad de cristalización no permitió que surgiera la segunda etapa de cristalización y por consiguiente solamente los nanocompuestos presentarán una endoterma de fusión.

Respecto del segundo calentamiento, la velocidad de 10 °C por min es suficientemente baja que permite la cristalización secundaria en los nanocompuestos, de modo que aparezca la endoterma de baja temperatura. Es importante enfatizar que este comportamiento de cristalización del sistema nylon 6/CNF es útil en la práctica, ya que es deseable tener tiempos cortos de procesado y además se induce la fase más estable del polímero que esta asociado con el mejor desempeño en las propiedades mecánicas del nylon 6.

7.2.4 Difracción de rayos X de nanocompuestos PA6/CNFs

En la Figura 7.34 se muestran los patrones de difracción de rayos X del Nylon puro y de los nanocompuestos. El Nylon presenta una combinación de las estructuras α y γ , indicado por los planos (200), (002) y (220), y (002), (100) y (010) respectivamente. La combinación de ambas estructuras es debido a la alta velocidad de enfriamiento a que fue sometida la placa durante el moldeo por compresión (60 °C/min). Contrariamente, en los patrones de difracción de rayos X de los compuestos se observa únicamente la presencia de la estructura α del Nylon (200), (002) y (220). Lo cuál sugiere que la presencia de las CNFs induce la formación de la fase estable del nylon (la fase cristalina α) sin importar la alta velocidad de enfriamiento. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Phang y

col. (2006) [16] quienes utilizaron nanotubos de carbón de paredes multiples (MWCNTs) como fase dispersa. La similitud en estos resultados (comparando el efecto de los CNT y las CNF) parece indicar que la disparidad en diámetro y longitud de las CNFs, en comparación con los CNT, no modifican el efecto sobre la estructura final del nylon 6.



Figura 7. 34. Patrones de difracción de rayos X del Nylon 6 y de los compuestos nylon6/CNF.

La presencia de la fase gamma del nylon es producida por la alta velocidad de enfriamiento a que fue sujeto el material durante la preparación de las placas por compresión. Esta estructura cristalina se contrapone con la estructura mostrada por DSC (Figura 7.31) ya que en este último solamente se aprecia la endoterma de alta temperatura que corresponde a la fase alfa. Sin embargo, ya se ha explicado que la fase gamma es una fase meta-estable y es posible que durante el calentamiento en la celda del DSC, esta fase se transforme en la fase alfa; lo cuál explica la inconsistencia de resultados.

En el caso de los nanocompuestos, los patrones de difracción están de acuerdo con los resultados de DSC durante el primer calentamiento ya que se observa la endoterma de alta temperatura asociada a la fase alfa del nylon 6 (ver Figura 7.31). Es importante enfatizar que la inducción de la estructura α del nylon por la presencia de CNFs, impactará en una

122

mejora en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos como lo han sugerido algunos autores [136, 137].

La pregunta obligada que surge de los patrones de difracción es la siguiente: ¿Por qué las nanofibras de carbón inducen la formación de la fase alfa del nylon 6?

Phang y col. (2006) [16]explicaron que este fenómeno es probablemente debido a que los cristales alfa son termodinámicamente más estables que los de la fase gamma y posiblemente los primeros son los cristales que subsisten cuando la cristalización comienza. También argumentaron que los nanotubos pueden ser considerados tubos flexibles largos de una dimensión, los cuáles imponen menos restricción a las cadenas poliméricas y minimizan la distorsión de enlaces de hidrógeno durante la cristalización.

La explicación propuesta por estos investigadores posiblemente no sea del todo cierta, por que si bien es cierto que la fase alfa es la más estable, y los cristales de esta fase aun permanecen durante el inicio de la cristalización, entonces quiere decir que el material no fundió completamente; es decir, no se llevo hasta su temperatura de fusión en equilibrio. Supóngase que el material se lleva hasta esta temperatura, entonces existe un estado isotrópico de las moléculas de nylon que incluso pueden estar reptando en la masa del material; por lo que se supone que las moléculas tienen un orden aleatorio, de modo que existe la probabilidad de un acomodo molecular que favorezca la formación de ambas fases, como es el caso del nylon puro. Una vez que se enfría rápidamente el material, las moléculas poliméricas no tienen el tiempo suficiente para acomodarse en el estado más estable, por lo que hay una combinación de ambas estructuras.

Ahora bien, con la presencia de las nanofibras de carbón, es claro que actúan como agentes de nucleación y las moléculas más cercanas a las nanofibras son las primeras en acomodarse de manera anti-paralela quizás debido a la estructura del grafeno. Esta primera capa de moléculas de polímero es crítica puesto que de ella depende el acomodo de las siguientes lamelas dando lugar a la fase alfa del nylon. De este modo, puede pensarse que la inducción de la fase alfa puede ser debido a la estructura misma de las nanofibras/nanotubos de carbón proporcionando la energía necesaria para provocar la formación de la fase alfa.

Otro aspecto importante que debe contemplarse en la cristalización son las propiedades superficiales de las nanofibras de carbón ya que se ha mostrado una estructura morfológica granular para las nanofibras sin tratar una estructura más fina para aquellas que han sido tratadas. Aunque este efecto no se vea manifestado en los patrones de difracción de rayos X, es posible que también deba ser considerado en la manera de cristalizar del nanocompuesto.

Por otro lado, si las nanofibras y nanotubos de carbón inducen la fase α del nylon, ¿por que el plano (002) y (220) crece en mayor proporción que el plano (200)?

El que un plano crezca en mayor proporción indica que el promedio de dispersión de ese plano se ha incrementado, lo cuál sugiere que la periodicidad de la distancia de esa dirección se ha perfeccionado. Este efecto puede ser el resultado de un mejor acomodo de las primeras capas moleculares que hacen que las siguientes tengan la misma regularidad.

De modo comparativo, las señales entre los nanocompuestos con CNFs tratadas y no tratadas, no se observa prácticamente ninguna diferencia e incluso en las intensidades de las señales de la fase α son similares. No obstante, los nanocompuestos con CNF tratadas se logra observar la presencia de una señal adicional en 2θ =26.2°; la cuál es ligeramente más intensa para compuestos con fibras tratadas a 100 W por media hora y una hora respectivamente. A este respecto, surge la cuestión del por que no se observa esta señal en los compuestos de PS/CNFs; es decir, observamos esta señal en los nanocompuestos de PS/CNFs; es decir, observamos esta señal en los nanocompuestos por una simple razón: la dispersión. Se ha mostrado en las micrografías de la Figura 7.25 que se mejora la dispersión con el tratamiento de las CNFs y este efecto es más pronunciado para las nanofibras tratadas a 100 W por 30 minutos. Justamente la intensidad de la señal de difracción en 26.1° es mayor para los compuestos que tienen este tratamiento. La concordancia en la aparición de la señal en ambas matrices con nanofibras modificadas confirma que esta señal es atribuida a la excelente dispersión, y se descarta la posibilidad de que esta señal corresponda a alguna fase cristalina del nylon.

La presencia o ausencia de la señal de las CNFs/CNTs en las distintas matrices poliméricas (y puede extenderse a matrices ferrosas, no ferrosas y hasta matrices cerámicas) indica entonces si las nanopartículas se encuentran debidamente dispersas o aglomeradas. Por lo

124

tanto, estos resultados tienen implicaciones muy importantes en el desarrollo de materiales nanocompuestos debido a que la dispersión es un parámetro fundamental que impactará en las propiedades finales de estos materiales. Para asegurarse de proveer materiales homogéneos (bien dispersos), la técnica de rayos X es y será una herramienta fundamental para el control de calidad de los insumos y productos terminados.

7.2.5 Propiedades mecánicas de nanocompuestos PA6/CNFs

En la Figura 7.35 se muestra el diagrama esfuerzo-deformación de los nanocompuestos de Ny6/CNFs en donde se apreciar que el nylon puro presenta una gran deformación, mientras que los nanocompuestos presentan una deformación muy baja respecto al homopolímero. Un relleno o carga generalmente disminuye la elasticidad de un polímero, entre mayor sea la cantidad de carga añadida menor será la deformación que experimente el polímero al ser sometido a un esfuerzo constante. Sin embargo, el esfuerzo que soportan los nanocompuestos se incrementa de manera importante hasta en un 16.5 % para aquellos que contienen nanofibras de carbón tratadas a 100 W por 60 min. Así mismo, puede observarse un ligero incremento en la pendiente de la curva a bajas deformaciones, lo que indica que el módulo de elasticidad o de Young es mejorado.

Ambos efectos en la mejora en la resistencia máxima y del módulo de elasticidad se muestran en la Figura 7.36. Para el caso del módulo de elasticidad se mejora en un 46.5% para compuestos que contienen CNFs tratadas a 100 W por 60 min y en un 30% para compuestos con CNFs tratadas a 100 W por 30 min. En la Tabla 7.1 se resume con detalle los valores promedio obtenidos de los compuestos. Cabe destacar que en aquellos nanocompuestos que contienen CNFs sin tratar, el módulo es ligeramente menor que el del nylon puro, lo cuál puede ser debido a la presencia de aglomerados en la matriz. Contrariamente, el incremento en el módulo de elasticidad puede ser debido a una mejora considerable en la dispersión de las CNFs en la matriz (ver sección 7.2.1.). Esta mismo efecto puede explicar la mejora en la resistencia máxima del material como se muestra en la Figura 7.36.



Figura 7. 35. Diagrama Esfuerzo-deformación de nanocompuestos de Ny6/CNFs preparados al 3% wt.

 Tabla 7. 1. Resultados de módulos de Young, esfuerzos máximos y deformación de los nanocompuestos preparados al 3% en peso.

Muestra	Módulo de Young (GPa)	%mejora	Esfuerzo max. (MPa)	% mejora	Deformación max.(%)
Nylon	1.23		48.52		123.00
Ny/CNFs	1.19	-3.89	52.59	8.38	41.66
Ny/CNFs 50W-30min	1.39	12.22	53.49	10.26	20.25
Ny/CNFs 100W30min	1.61	30.32	54.86	13.08	29.29
Ny/CNFs 100W60min	1.82	46.58	56.52	16.49	24.50

Se cree que puede incrementarse aun más las propiedades de tensión de los nanocompuestos debido a que en las zonas de fractura de las probetas se observaron defectos (poros) que inciden directamente en las propiedades mecánicas de dichos materiales. De hecho, se repitieron las mediciones de tensión bajo otras condiciones de

preparación de las placas (260 °C) con la finalidad de evitar la presencia de estos defectos, aunque no fue exitoso. Esto indica que las propiedades reológicas de los nanocompuestos cambian drásticamente, por lo que es importante estudiar el comportamiento reológico a fin de evitar los problemas de procesado de estos nanocompuestos. Desafortunadamente, estas propiedades no son de interés del presente trabajo y se propone abordarlo en un trabajo futuro.

Por otro lado, tanto el módulo de Young como la resistencia de los nanocompuestos son dependientes de la potencia y tiempo de tratamiento; de modo, que a medida que se incrementa el tiempo y potencia de tratamiento, el módulo aumenta. Se indicó en la sección 7.1.5 que el grado de rugosidad de las nanofibras de carbón se incrementa en función de la potencia y tiempo de tratamiento. Entonces, el grado de compatibilización entre ambas fases se mejora con un incremento en estos dos parámetros; que puede correlacionarse con la cantidad de grupos carbonilo/hidroxilo que tienen las CNFs y que incrementan la interacción con los grupos terminales de las moléculas del nylon 6.



Figura 7. 36. Esfuerzo máximo y módulo de elasticidad de nanocompuestos PA6/CNFs preparados al 3% wt. A) Nylon puro. B) Ny/CNFs sin tratar. C) Ny/CNFs 50 W-30 min. D) Ny/CNFs 100 W-30 min. E) Ny/CNFs 100 W-60 min.
Otro aspecto que también influye en la mejora en las propiedades mecánicas, es la presencia de la fase alfa del nylon inducido por la presencia de las nanofibras de carbón (ver Figura 7.34), tal y como lo han sugerido algunos autores [15, 16]. Este efecto no ha sido evaluado en el presente trabajo, aunque seguramente está implícito en los resultados finales mostrados en la Tabla 7.1.

En los resultados anteriores, se ha puesto de manifiesto que las propiedades de tensión de los nanocompuestos, pueden ser mejoradas de manera importante con la modificación superficial de las nanofibras de carbón, ya que se incrementa la adhesión interfacial y también la dispersión de éstas en la matriz. Esta metodología puede ser aplicada para la preparación de nanocompuestos con nanotubos de carbón en baja concentración y con resultados similares que si se utilizarán mayores concentraciones (puesto que la relación de forma de los CNTs es mayor que la de las CNFs.), lo cuál reduciría el costo de fabricación de estos nanocompuestos.

CONCLUSIONES

El tratamiento por plasma cambia completamente las propiedades superficiales de las nanofibras de carbón. En plasma de estireno se cambia el carácter hidrofóbico a ligeramente hidrofílico observado mediante la medición de ángulos de contacto. Este cambió en las propiedades superficiales se ve manifestado en la dispersión en disolventes, donde se encontró de manera general que las CNFs tratadas presentan pobre dispersión en disolventes de alta polaridad, y buena dispersión en disolventes de baja polaridad.

En cuanto a la dispersión de las CNFs en los compuestos, se encontró que el tratamiento por plasma promueve de manera abrupta la dispersión de las nanofibras en la matriz de PS. Adicionalmente, el tratamiento ayuda claramente a compatibilizar ambas fases, de modo que las nanofibras tratadas se encuentran prácticamente embebidas en la matriz de PS. Consecuentemente, se mostró una excelente adhesión interfacial entre ambas fases a tal grado que se observó un efecto telescópico de una muestra sujeta a tensión; lo cuál es un indicio de que la fuerza de adhesión interfacial fue superior que la fuerza que mantienen unidas las capas de grafeno para aquella fibra en particular. La transferencia de carga también se observó a altas concentraciones de CNFs (5%) donde se encontró una textura rasgada en la matriz de poliestireno. Esta adhesión interfacial junto con la buena dispersión se reflejaron mejorando el módulo de Young en poco más del 100% en los compuestos comparado con el poliestireno puro.

Es importante indicar que los patrones de difracción de rayos X solamente mostraron la señal del plano (002) para aquellos compuestos que contienen CNFs tratadas; lo cuál seguramente está relacionado con un excelente grado de dispersión de las nanofibras en la matriz.

No se encontró una dependencia significativa con las propiedades de tensión, de modo que para trabajos futuros se recomienda utilizar bajos tiempos de tratamiento y bajas energías del plasma.

En lo que concierne a las nanofibras de carbón modificadas en plasma de ácido acrílico, estás cambian su carácter hidrofóbico a completamente hidrofílico a tal grado que no es posible medirles el ángulo de contacto. Este fenómeno se corrobora con las pruebas de dispersión en disolventes y especialmente en agua. La depositación de una capa ultrafina se muestra por un incremento marcado en la pérdida de peso a partir de los 400 °C mientras que la pérdida es mucho menor para las nanofibras sin tratar según las mediciones por TGA. Cabe destacar que la estabilidad térmica de las nanofibras tratadas a 50 W por 30 min en plasma de ácido acrílico se mejora hasta en 100 °C. La capa ultrafina depositada puede observarse con SEM en donde a medida que se incrementa el tiempo y la potencia de tratamiento, se incrementa la rugosidad superficial.

De igual manera que en los compuestos de PS/CNFs, se observó una mejora importante en la dispersión de las nanofibras tratadas en plasma de ácido acrílico en la matriz de nylon 6 principalmente para aquellos compuestos que contenían CNFs tratadas a 100 W por 30 min. Esto fue corroborado con las micrografías de SEM e incluso se mostró por rayos X que aparece la señal del plano (002) para aquellos nanocompuestos que contenían nanofibras modificadas solamente; que de igual manera se asoció esta señal con el excelente grado de dispersión de las CNFs en la matriz de nylon 6.

Por otro lado, las nanofibras de carbón inducen la formación de la fase alfa del nylon 6 y se pudo comprobar con las mediciones de DSC durante el primer calentamiento.

Finalmente se mostró un incremento en las propiedades de tensión de los compuestos de nylon 6/CNFs hasta de un 46% en el módulo y un 16 % en la resistencia máxima para compuestos con CNFs tratadas a 100 W por 60 min.

En ambos nanocompuestos, se encontró que el tratamiento superficial de las nanofibras mejora la dispersión y la adhesión interfacial con la matriz. De este modo, se ha dado un paso más para explotar las propiedades mecánicas de las nanofibras de carbón mediante la transferencia de carga. Sin embargo, aun seguimos estando lejos de explotar el 5% de dichas propiedades.

TRABAJO FUTURO

Para el caso de las CNFs tratadas se propone caracterizarlas por: XPS, TEM, AFM, espectroscopia Raman, espectrometría de masas, entre otros.

Por lo que respecta a los nanocompuestos, queda como trabajo pendiente establecer las mejores condiciones de preparación de las placas para evitar la presencia de defectos, para lo cuál es importante estudiar las propiedades reológicas. En el caso de los compuestos PA6/CNFs aseverar si realmente la fase alfa tiene un efecto significativo en las propiedades mecánicas, y queda explicar de manera sistemática por que el plano (001) del nylon 6 se incrementa su señal con respecto al plano (110). Así mismo, sería conveniente hacer un estudio de cristalización completo para aclarar algunas inconsistencias en las endotermas de fusión. Para estudiar el espesor de la interfase sería conveniente hacer mediciones de TEM de alta resolución, así como SAXS.

Sería conveniente estudiar otras propiedades de estos nanocompuestos como: resistencia a la corrosión, propiedades eléctricas, propiedades de barreras a gases y líquidos, propiedades de resistencia a la flama, etc.

Finalmente sería interesante aplicar esta metodología para la preparación de nanocompuestos a base de polímeros de alto consumo, donde se espera mejorar la compatibilidad y la adhesión interfacial resultando en nanocompuestos con alto valor agregado.

REFERENCIAS

- 1. H. W. Kroto, J.R.H., S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene. Nature, 1985. 318: p. 162-163.
- 2. Iijima, S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon. Nature, 1991. 354: p. 56-58.
- 3. Bacon, R., Growth, structure, and properties of graphite whiskers. J. Appl. Phys., 1960. 31(2).
- 4. A. Oberlin, M.E., T. Koyama, *Filamentous growth of carbon through bezene decomposition*. J. Cryst. Growth, 1976. **32**(3): p. 335-349.
- 5. E. Hammel, X.T., M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Pötschke, *Carbon nanofibres for composites applications*. Carbon, 2004. **42**: p. 1153-1158.
- 6. Jonathan N. Coleman, U.K., Werner J. Blau, Yurii K. Gun'ko, Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. Carbon, 2006. 44 p. 1624-1652.
- 7. Sandler, M.S.P.S.a.J.K.W., Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites. (unpublisher).
- 8. R.P. Gao, Z.L.W., Z.G. BAi, W.A. de Heer, L.M. Dai, M. Gao, *Nanomechanics of Individual Carbon Nanotubes from Pyrolytically Grown Arrays.* Phys. Rev. Lett., 2000. **85**: p. 622.
- 9. Xiu-yong Shang, Z.-k.Z., Jie Yin, and Xiao-dong Ma., Chem. Mater., 2002. 14: p. 71.
- 10. Min Xu, T.Z., Bing Gu, Jieli Wu, and Qun Chen., Macromolecules, 2006. **39**: p. 3540-3545.
- 11. Winey, M.M.a.K.I., Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes: Review. Macromolecules, 2006. 39: p. 5194-5205.
- 12. Higgins, B.A., Carbon Nanofibre-polymer composites for electronic applications. 2006, University of Akron.
- 13. Colangelo, P.A.T.a.V.J., *Fundamentals of Engineering Materials*. 1985, Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall. 576.
- 14. Mamalis, A.G., *Recend Advances in Nanotechnology*. Journal of Materials Processing Technology 2007. **181**: p. 52-58.
- 15. Tianxi Liu, I.Y.P., Lu Shen, Shue Yin Chow and Wei-De Zhang, Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites. Macromolecules, 2004. 37: p. 7214-7222.
- 16. In Yee Phang, J.M., Lu Shen, Tianxi Liu and Wei-De Zhang, Crystallization and meting behavior of multi-walled carbon nanotibe-reinforced nylon-6 composites. Polym Int., 2006. 55: p. 71-79.
- 17. Lincoln, D.M.V., R. A.; Wang, Z.-G.; Hsiao, B. S., Polymer, 2001. 42: p. 1621-1631.
- Liu, T.X.L., Z. H.; Ma, K. X.; Shen, L.; Zeng, K. Y.; He, C. B. 2003, 63, 331-337., Compos. Sci. Technol., 2003. 63: p. 331-337.
- 19. Liu, T.X.T., W. C.; He, C. B.; Na, S. S.; Cheng, T. S., Polym. Int., 2004. 53: p. 392-399.
- 20. Lincoln, D.M.V., R. A.; Wang, Z.-G.; Hsiao, B. S.; Krishnamoorti, R., Polymer, 2001. 42: p. 9975-9985.
- 21. Medellín-Rodriguez, F.J.B., C.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Vaia, R. A.; Phillips, S., Polymer, 2001. 42: p. 9015-9023.
- 22. Krishnamoorti, D.M.L.a.R.A.V.R., Macromolecules, 2004. 37: p. 4554-4561.

- 23. Chong, K.P., *Nanoscience and engineering in mechanics and materials*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004. **65**: p. 1501–1506.
- 24. Kozima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.J., *Mechanical Properties of Nylon-6 Clay Hybrid*. Journal of Material Research., 1993. 8: p. 1185-1189.
- 25. Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., Okada, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.J., Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for V-amino Acids by E-caprolactam. Mater. Res., 1993. 8(5): p. 1174.
- 26. Philippe Poulin, B.V.a.P.L., Carbon, 2002. 40(10): p. 1741-1749.
- 27. Mulhaupt., D.K.R.T.R., Polymer, 2002. 43(10): p. 2909-2916.
- C. M. Koo; Kim, M.J.C., M. H. Kim; Chung, IJ., J. Appl. Polym. Sci., 2003. 88(6): p. 1526-1535.
- 29. Luo, J.J.a.D., I.M., Characterization and Modeling of Mechanical Behavior of Polymer/Clay Nanocomposites. Compos. Sci. Technol., 2003. 63(11): p. 1607-1616.
- 30. Thostenson, E., Li, C. and Chou, T., Review Nanocomposites in Context, Journal of Composites Science & Technology, 2005. 65: p. 491-516.
- 31. <u>http://www.crgrp.net/nanomaterials.shtml</u>, C.R.G.C.
- 32. Files, B.S. Processing of carbon nanotubes for revolutionary space applications in AIAA-2000-5345. 2000.
- 33. Kin-Tak Lau, D.H., *The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotubos composites*. Composites: Part B engineering, 2002. **33**: p. 263-277.
- 34. Treacy MMJ, E.T., Gibson TM., *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. Nature, 1996. **381**: p. 980-687.
- 35. Wong EW, S.P., Lieber CM., Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. Science, 1997. 277: p. 1971-1975.
- 36. Salvetat JP, B.J., Thomson NH, Kulik AJ, Farro L, Bennit W, Zuppiroli L., *Mechanical properties of carbon nanotubes*. J Appl Phys A, 1999. **69**: p. 255-260.
- 37. Yu MF, L.O., Dyer M, Moloni K, Kelly T., Strength and breaking mechanism of multi-walled carbon nanotubes under tensile load. Science, 2000. 287: p. 637-640.
- 38. JP., L., *Elastic Properties of Single and multilayered nanotubes*. J. Phys. Chem. Solids, 1997. 58: p. 1649-1652.
- Li F, C.B., Su G, Dresselhaus MS, Tensil Strength of Single Walled Carbon Nanotubes Directly Measured for their Macroscopic ropes. App. Phys. Lett., 2000. 77: p. 3161-3163.
- 40. Uchida, T.K., S., J. Appl. Polym. Sci., 2005. 98: p. 985-989.
- 41. De Heer Walt, A.M.B., 29, 281-285, MRS Bull, 2004. 29: p. 281-285.
- 42. Chunyu Li, T.-W.C., *Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces.* Composites Science and Technology, 2003. 63: p. 1517-1524.
- 43. <u>http://www.aemac.org/pdf/ganf.pdf</u>, G.A.C.n.G. [cited.
- 44. McHugh, G.G.T.a.J.J., J. Mater. Res., 1999. 14(7): p. 2871.
- 45. Barrera, K.L.a.E.V., J. Appl. Polym. Sci., 2000. 79(1): p. 125.
- 46. R. J. Kuriger, M.K.A., D. P. Anderson, and R. L. Jacobsen, Composites: Part A, 2002. 33: p. 53.
- S. Kumar, H.D., M. Srinivasarao, J. O. Park, and D. A. Schiraldi, Polymer, 2002.
 43: p. 1701.
- 48. G. Caldeira, J.M.M., O. S. Carneiro, J. A. Covas, and C. A. Bernardo, Polymer Composites, 1998. 19(2): p. 147.
- 49. Maia, O.S.C.a.J.M., Polymer Composites, 2000. 21(6): p. 970.

- 50. C. A. Cooper, D.R., D. Lips, J. Mayer, and H. D. Wagner, Composites Science and Technology, 2002. 62: p. 1105.
- 51. H. Ma, J.Z., M. L. Realff, S. Kumar, and D. A. Schiraldi, Composites Science and Technology, 2003. 63: p. 1617.
- 52. R. T. Pogue, J.Y., D. A. Klosterman, A. S. Glass, and R. P. Chartoff, Composites: Part A, 1998. 29: p. 1273.
- 53. M. Cadek, B.L.F., J. N. Coleman, V. Barron, J. Sandler, M. S. P. Shaffer, A. Fonseca, M. van Es., K. Schulte, and W. J. Blau, AIP *Conference Proceedings: Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures*. 2002.
- 54. R. D. Patton, C.U.P., L. Wang, and J. R. Hill, Composites: Part A, 1999. 30: p. 1081.
- 55. Oriakhi, C.O., Nano Sandwiches. Chem. Br., 1998. 34: p. 59-62.
- 56. Hongming Ma, J.Z., Mary Lynn Realff, SatishKumar, David A. Schiraldi., Composites Science and Technology., 2003. 63: p. 1617–1628.
- 57. Rodney S. Rufo., D.Q., Wing Kam Liu., Weiqiang Ding., Xinqi Chen., Dimitry Dikin. . WHAT KIND OF CARBON NANOFIBRE IS IDEAL FOR STRUCTURAL APPLICATIONS? in 43RD AIAA/ASME/AHS STRUCTURES, STRUCTURAL DYNAMICS, AND MATERIALS CONFERENCE, Denver, Colorado. 2002: American Institute of Aeronautics and Astronautics
- 58. Yakobson, B.I., C.J. Brabec and J. Bernholc, Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response. Physical Review Letters, 1996. 76(14): p. 2511-2514.
- 59. D. L. Shi, P.H., J. Lian, L. M. Wang and W. J. Ooij, *Plasma Deposition and Characterization of Acrylic Acid Thin film on ZnO nanoparticles*. J. Mater. Res., 2002. **17**(10): p. 2555-2560.
- 60. M.-F. Yu, B.I.Y., R. S. Ruoff, J. Phys. Chem. B, 2000. 104: p. 8764.
- 61. A., C.J.a.Z., Science, 2000. 289(5479): p. 602-604.
- 62. Wagner, H.D., Chemical Physics Letters 2002. 361: p. 57-61.
- 63. B. I. Yakobson, P.A., in: M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds), Carbon Nanotubes., Top. Appl. Phys., 2001. 80: p. 281.
- 64. Rubio, A., Appl. Phys. A 1999. 68: p. 275.
- 65. P. M. Ajayan, V.R., J.-C. Charlier, Phys. Rev. Lett., 1998. 81(7): p. 1437.
- 66. M. Bockrath, W.L., D. Bozovic, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Tinkham, H. Park, Science, 2001. 291: p. 283.
- 67. Nakajima, T.K., S.; Matsuno, Y., Eur. J. Solid. State Inorg. Chem., 1996. 33: p. 831.
- 68. Okotrub, A.V.Y., N. F.; Chuvilin, A. L.; Asanov, I. P.; Shubin, Y. V.; Bulusheva, L. G.; Gusel'nikov, A. V.; Fyodorov, I. S., Chem. Phys. Lett., 2000. 323: p. 231.
- 69. F. Chamssedine, M.D., K. Guerin, J. Giraudet, F. Masin, D. A. Ivanov, L. Vidal, R. Yazami, and A. Hamwi, Chem. Mater., 2007. 19: p. 161-172.
- 70. Tijmen G. Ros, A.J.v.P., John W. Geus and Diederik C. Koningsberger, Chem. Eur. J., 2002. 8(5).
- 71. Shaffer MS, F.X., Windle AH, Dispersion and packing of carbon nanotubes. Carbon, 1998. 36(11): p. 1603-1612.
- 72. Li YH, X.C., Wei B, Zhang X, Zheng M, Wu D, Ajayan PM., Self-organized ribbons of aligned carbon nanotubes. Chem Mater., 2002. 14(2): p. 483-5.
- 73. Yi-Tao Liu, W.Z., Zhen-Yu Huang, Yang-Fang Gao, Xu-Ming Xie, Xiao-Hao Wang and Xiong-Ying Ye, Letters to the Editor/Carbon, 2006. 44: p. 1581-1616.
- 74. Ami Eitan, K.J., Doug Dukes, Rodney Andrews and Linda S. Schadler., Chem. Mater., 2003. 15: p. 3198-3201.

- 75. Marjolein L. Toebes, J.M.P.v.H., Johannes H. Bitter, A. Jos van Dillen and Krijn P. de Jong, *The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers*. Carbon, 2004. **42**(2): p. 307-315.
- 76. Boehm, H.P., Carbon, 1994. **32**(5): p. 759-769.
- 77. S. S. Barton, M.J.B.E., E. Halliop, J. A. F. MacDonald, Carbon 1997. 35(9): p. 1361-1366.
- 78. Utracki., A.L.A., Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology. 1989, New York.: Hanser.
- 79. Barton, A.F.M., Pure Appl. Chem., 1985. 57(7): p. 905.
- 80. J. Brandrup, E.H.I., E. A. Grulke. , *Polymer Handbook*. Fourth Edition ed.Vol. 2. 1999: Wiley-Interscience. 676.
- 81. J. H. Hildebrand, R.L.S., *The Solubility of Nonelectrolytes*. 3rd edition ed. 1959, New York: Reinhold.
- 82. Scatchard, G., Chem. Rev., 1949. 44(7).
- Voelkel., B.C.M.y.A., Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2006.
 44: p. 1853-1862.
- 84. Olabisi, O., 8, 316., Macromolecules, 1975. 8: p. 316.
- 85. Sternstein, S.S.Z., A., Macromolecules 2002. 35(7262-7273).
- 86. Mitchell, C.A.B., J. L.; Arepalli, S.; Tour, J. M.; Krishnamoorti, R. . Macromolecules, 2002. 35: p. 8825-8830.
- 87. Vaia, R.A.G., E. P., Macromolecules 1997. 30: p. 8000-8009.
- Usuki, A.K., A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., J Appl Polym Sci, 1995. 55: p. 119-123.
- 89. Krishnamoorti, R.G., E. P., Macromolecules 1997. 30: p. 4097-4102.
- 90. Thostenson E, R.Z., Chou T., Advances on the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Composites Sci Tech 2001. 61(13).
- 91. Barber AH, C.S., Wagner HD. 2003;82(23):4140-2., Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength. Appl Phys Lett, 2003. 82(23): p. 4140-2.
- 92. D. Rivin and Y. Suzin. Vol 44, -. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2006. 44: p. 1821-1834.
- 93. Liao, K.L., S., Appl Phys lett, 2001. 79: p. 4225-4227.
- 94. Coleman, J.N.C., M.; Blake, R.; Nicolosi, V.; Ryan, K. P.; Belton, C.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Gun'ko, Y. K.; Blau, W., J. Adv Funct Mater, 2004. 14: p. 791-798.
- 95. James S. Smith, D.B., Grant D. Smith, A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite. Composites Science and Technology 63 (2003) 1599–1605, 2003. 63: p. 1599-1605.
- 96. P. Belouschek, D.L.a.Z.A., Colloid and Polymer Science, 1991. 269(5).
- 97. Pielichowski, J.N.a.K., Advanced Engineering Materials, 2003. 5(11).
- 98. Gao, F., Clay/Polymer Composites: the Story. Materials Today, 2004. 7(11): p. 50-55.
- 99. Manolache, F.S.D.a.S., Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 815-885, 2004. 29: p. 815-885.
- 100. d'Agostino, R., Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers. 1990: Academic Press.
- 101. Westerdahl, C.A.L., Hall, J. R., Schramm, E. C., and Levi, D. W., Gas plasma effects on polymer surfaces. J. Colloid and Interface Sci., 1974. 47(3): p. 610-620.
- 102. Kogoma, M., Kasai, H., Takahashi, K., Moriwaki, T., and Olazaki, S., Wettability control of plastic surface by CF4-O2 plasma and its etching effect. J. Phys. D: Appl. Phys., 1987. 20(1): p. 147-149.

- 103. D.S.a.P.H., Surface Modifications of Nanoparticles and Nanotubes by Plasma Polymerization. Rev. Adv. Mater. Sci., 2004. 7: p. 97-107.
- 104. D. H. Weinkauf, D.H.-N., J. Wyatt and H. S. Jeon. in Abstr. Am. Chem. Soc. 2002.
- 105. Weinkauf, D.H.-N.a.D.H. in Abstr. Am. Chem. Soc. 2002.
- 106. D. L. Shi, S.X.W., W. J. Ooij, L. M. Wang, J. G. Zhao and Z. Yu, Appl. Phys. Lett., 2001. 78: p. 1243.
- 107. D. Shi, J.L., P. He, L. M. Wang, F. Xiao, L. Yang, M. J. Schulz y D. B. Mast., Plasma Coating of Carbon Nanofibers for enchance Dispersion and Interfacial Bonding in Polymer Composites. App. Phys. Lett., 2003. 83(25): p. 1-4.
- 108. Peng He, Y.G., Jie Lian, Lumin Wang, Dong Qian, Jian Zhao, Wei Wang, Mark J. Schulz, Xing Ping Zhou and Donglu Shi., Surface Modification and Ultrasonication Effect on the Machanical Properties of Carbon Nanofibres/Polycarbonate Composites. composites: Part A, 2006. 37: p. 1270-1275.
- González, I.d.J.Z., Modificación Superficial de Nanofibras de Carbón por Plasma. 2006, Universidad Autónoma de Coahuila: Saltillo, Coahuila. p. 115.
- 110. Cervellón, E.J.P., Estudio del efecto de la funcionalización de nanofibras de carbono en las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos nanoestructurados, in Facultad de Tecnología de la Industria. 2006, Universidad Nacional de Igeniería. : Nicaragua.
- 111. Reichardt, C., Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 2nd ed. 1988: VCH Publishers.
- 112. Os, M.T.v., Surface Modification by Plasma Polymerization: Film Deposition, Tailoring of Surface Properties and Biocompatibility. 2000, Thesis University of Twente, Enschede: Enshede, The Netherlands.
- 113. Teyssier, O.M., Estudio del Efecto de la funcionalización de nanofibras de carbono en las propiedades mecánicas de compuestos poliméricos nanoestructurados. 2006, Centro de Investigacion en Química Aplicada: Saltillo.
- 114. Annual Book of ASTM Standards. Section eight Pastics. D256-D3159. 2006, Internationals Standarts Wordwide: Baltimore. USA. p. 50-64.
- 115. Bilge Özden (Orhan), J.H.a.G.A., Eur. Polym. J., 1991. 27(12): p. 1405-1410.
- 116. Yasuda, C.H., Plasma Polymerisation. 1985, London: Academic Press.
- 117. Alison J. Beck, F.R.J.a.R.D.S., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998. 94(4): p. 559-565.
- 118. Lam, D.K., Baddour, R. F. And Stancell, A. F., J. Macromol. Sci., Chem., 1976. 10: p. 421.
- 119. Tibbit, J.M., Shen, M., and Bell, A. T., J. Macromol. Sci. Chem., 1976. 10(8): p. 1623.
- 120. Kobayashi, H., Shen, M., and Bell, A. T., J. Macromol. Sci. Chem., 1974(8): p. 373.
- 121. Robert M. Silverstein, G.C.B.y.T.C.M., *Identificacion Espectroscopic de Compuestos Orgánicos*. 1980, Mexico: Diana.
- 122. T. Belin, F.E., Characterization methods of carbon nanotubes: a review. Materials Science and Engineering B 2005. 119: p. 105-118.
- 123. W. Z. Zhu, D.E.M., W. G. Chan, M. R. Hajaligol, Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes Prepared by Carbon Arc Cathode Deposit. Materials Chemistry and Physics, 2003. 82: p. 638-647.
- 124. Yue Ying Fan, F.L., Hui Ming Cheng, Ge Su, Ying Da Yu, Zu Hong Shen, Preparation, Morphology, and microstructure of diameter – controllable vapor – grown carbon nanofibers. J. Mater. Res., 1998. 13(8): p. 2342-2346.
- 125. L. Jin, C.B., O. Zhou, Alignement of carbon nanotubos in a polymer matrix by mechanical stretching. App. Phys. Lett., 1998. 73(9): p. 1197-1199.

- 126. Stephan Haiber, X.A., Heinning Bubert, Moritz Heintze, Volker Brüser, Waltraud Brandl and Gabriela Marginean, *Analysis of functional groups on the surface of plasma-treated carbon nanofibres*. Anal. Bioanal. Chem, 2003. **375**: p. 875-883.
- 127. H. Nagai, Y.N., M. Suzuki, T. Okutani, Journal of Materials Science, 1998. 33: p. 1897-1905.
- 128. D. Qian, E.C.D., R. Andrews and T. Rantell., Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. Applied Physics Letters. American Institute of physis, 2000. 76(20): p. 2868-2870.
- 129. D. Shi, J.L., P. He, L. M. Wang, F. Xiao, L. Yang, M. J. Schulz y D. B. Mast., Applied Physics Letters. American Institute of physis, 2003. 83(25).
- 130. Lam, D.K., Baddour, R. F. and Stancell, A. F., J. Macromol. Sci., Chem., 1976. 10: p. 421.
- 131. Hyeong Taek Ham, Y.S.C., In Jae Chung, An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. 286: p. 216-223.
- 132. Bhushan, Y.C.J.a.B., Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. Nanotechnology, 2006. 17: p. 4970-4980.
- 133. E., R.C.a.B.G., Macromolecules, 2001. 34: p. 3308.
- Medellin-Rodriguez FJ. Larios-López L, Z.-E.A., Davalos-Montoya O, Phillips PJ and Lin JS., Macromolecules, 2004. 37: p. 1799.
- 135. S. Vaaben, A.A., F. Avalos, L. F. Ramos-deValle, *Carbon Nanoparticles as effective nucleating Agents for Polyproplylene.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007: p. En proceso de publicacion.
- 136. López, L.L., Cristalización, fusión y su efecto en las propiedades de tensión del nylon 6. 1997, Universidad Autónoma de San Luis Potosí: San Luis Potosi.
- 137. Zhang WD, S.L., Phang IY and Liu TX, Macromolecules, 2004. 37: p. 256.