

## **Síntesis y caracterización de nanocompositos poliméricos reforzados con nanotubos de carbono químicamente modificados**

Précoma-Rangel A.Y.<sup>β</sup>, Robles-Trejo A.<sup>β</sup>, Martínez-Hernández A.L.<sup>α,β,\*</sup> y Velasco-Santos C.<sup>α,β,#</sup>

<sup>α</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM AP 1-1010, Querétaro, Querétaro 76000, México. E-mail \*: [analaurea@fata.unam.mx](mailto:analaurea@fata.unam.mx)

E-mail#: [carlosv@fata.unam.mx](mailto:carlosv@fata.unam.mx)

<sup>β</sup> Instituto Tecnológico de Querétaro, Av. Tecnológico S/N esq. Gral. Mariano Escobedo, Santiago de Querétaro, Querétaro, 76000, México.

### **1. Resumen**

Los nanotubos de carbono (NTs) debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas y de conductividad eléctrica [1-2] han sido propuestos en diferentes investigaciones como un refuerzo de matrices poliméricas para formar materiales compuestos de alto desarrollo estructural

En este trabajo se presenta un estudio que involucra la síntesis y caracterización de nanocompositos poliméricos. En la investigación se analizan los cambios estructurales en nanotubos de carbono de multipared, cuando son sometidos a modificación química usando oxidación y silanización para generar grupos funcionales en la superficie del nanotubo que sean útiles como sitios de enlace con matrices poliméricas, poli(metilmetakrilato) y resina epóxica.

### **2. Introducción**

Entre las características mas sobresalientes de los nanotubos de carbono destacan su elevado módulo de Young, conductividad eléctrica, propiedades térmicas, ligereza, tamaño y gran área superficial. Debido a lo anterior este tipo de materiales es objeto de diferentes estudios donde son incorporados como refuerzo de matrices poliméricas [1-5]. En este trabajo se presenta un estudio que involucra la síntesis y caracterización de nanocompositos poliméricos. Se analizan los cambios estructurales en nanotubos de carbono de multipared (MWNTs por sus siglas en ingles), cuando son sometidos a modificación química usando oxidación y silanización para generar grupos funcionales en la superficie del nanotubo que sean útiles como sitios de enlace con la matriz polimérica.

### **3. Condiciones Experimentales**

Los reactivos utilizados fueron suministrados por Sigma Aldrich, con excepción de la resina epóxica DGEBA y las aminas curantes, ambas provenientes de Pinturas del Bajío.

Los Nanotubos de Carbono (NTs) fueron obtenidos del proceso de arco eléctrico y suministrados por MER Corporation.

### 3.1 Modificación química de los nanotubos.

#### 3.1.1 Oxidación.

La oxidación efectuada a NTs se realizó usando como agente oxidante  $\text{KMnO}_4$  en un medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El tiempo de la reacción fue de 7hrs utilizando agitación magnética.

#### 3.1.2 Silanización.

Los organosilanos se utilizan como agentes de acoplamiento que permiten la unión entre dos materiales. La representación de las reacciones se muestra en la figura 1 [6].

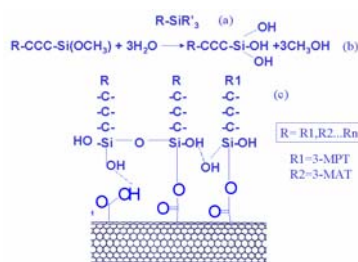


Figura 1. Secuencia de las reacciones de silanización en la superficie de los nanotubos. a) Nomenclatura de organosilanos, b) reacción de silanización, c) representación de la reacción en la superficie de los nanotubos.

### 3.2 Preparación de los Nanocompositos.

Con los tres tipos de nanotubos, oxidados, sin oxidar y silanizados se prepararon nanocompositos mezclando 75% de resina y 25% de endurecedor. En el caso de los nanocompositos de matriz PMMA [7], se utilizó NTs sin modificación y oxidados. La reacción se realizó utilizando monómero de metil metacrilato (MMA) y azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), a  $70^\circ\text{C}$ , posteriormente la mezcla se vacía a los moldes de vidrio.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Caracterización de los nanotubos químicamente modificados.

En las figuras 2 y 3 se presentan fotomicrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanotubos sin oxidar y oxidados respectivamente. Donde se puede observar los cambios de estructura causados por la modificación

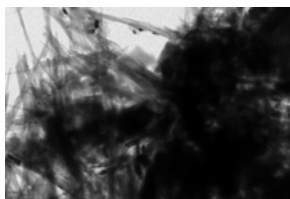


Figura 2. TEM NTs sin oxidar [8]

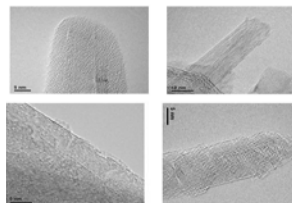


Figura 3. Imágenes TEM de NTs oxidados [8]

En la Figura 4 se presentan las bandas de los espectros IR de nanotubos sin modificar y modificados, las bandas señaladas pertenecen a grupos carboxilos y carboxilatos encontrados en las puntas y en la superficie de este nanomaterial. En los espectros Raman mostrados en la figura 5 es posible notar un incremento en la banda D. Este pico esta relacionado con un desorden encontrado en nanotubos de múltiples capas y aumenta con la presencia de carbono hibridizado  $sp^3$ . Este hecho corrobora la presencia en la superficie de los grupos funcionales

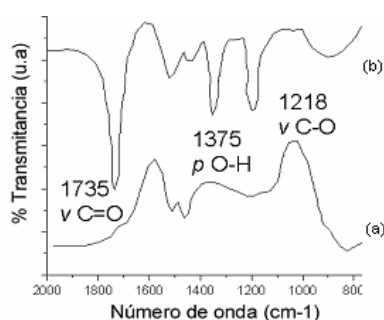


Figura 4. Comparación de espectros IR de a) MWNTS y b) MWNTS oxidados [9].

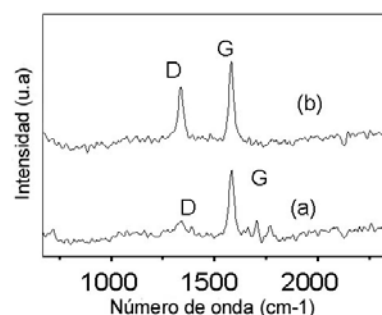


Figura 5. Espectros Raman de, a) MWNTS, b) MWNTS oxidados [9].

#### 4.2. Análisis Dinámico Mecánico de compositos PMMA-nanotubos de carbono.

En la figura 6. se muestra el Análisis Dinámico Mecánico para la matriz polimerica y compositos. Es evidente la influencia de los nanotubos químicamente modificados sobretodo a la temperatura de 90 °C, donde el modulo de almacenamiento de C es mas de 11 veces mas grande que la muestra de PMMA y mas de 3 veces mayor que la muestra B que contiene nanotubos sin modificación.

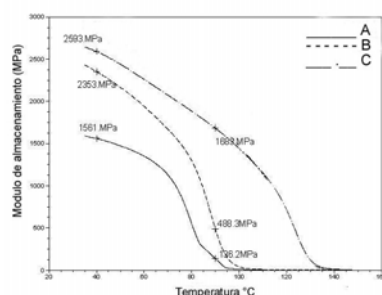


Figura 6. Curvas de Modulo de Almacenamiento ( $E'$ ) vs Temperatura, obtenidas por Análisis Dinámico Mecánico. (A) PMMA, (B) nanocomposito con 1% en peso de nanotubos de carbono de múltiples capas, (C) nanocomposito con 1% en peso de nanotubos de carbono de múltiples capas funcionalizados.

#### 4.3 Caracterización de compositos Epoxy-nanotubos de carbono.

La figura 7 presenta los espectros IR para resina epóxica y nanocompositos a diferentes concentraciones de nanotubos. La banda a  $1663\text{ cm}^{-1}$ , se debe a la vibración

$\nu(\text{C}=\text{O})$  [10] característica en este rango de grupos amido, esto se debe a que los grupos carboxilo y carboxilato encontrados en la superficie de los nanotubos oxidados forman grupos amido con el agente curante, lo cual pudiera facilitar la transferencia de carga entre la matriz entrecruzada y los nanomateriales. La banda presente a  $1726\text{ cm}^{-1}$  es característica del grupo carbonilo en los compuestos carboxílicos.

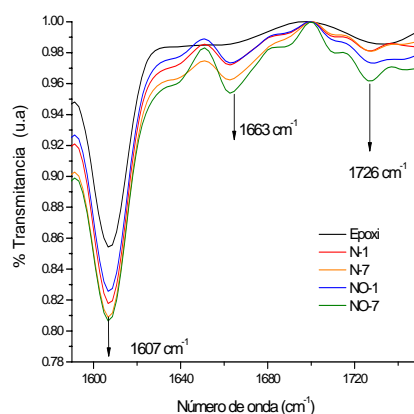


Figura 7. Espectroscopia IR región  $1600$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$  de resina epóxica y nanocompositos reforzados con NTs sin modificar y funcionalizados químicamente. N-1 composito con  $0.1\%$  en peso de nanotubos, N-7 composito con  $0.7\%$  en peso de nanotubos, NO-1 composito con  $0.1\%$  en peso de nanotubos oxidados, N-7 composito con  $0.7\%$  en peso de nanotubos oxidados.

En la figura 8 (espectros IR) se muestra una banda a  $1730\text{ cm}^{-1}$  la cual no se encuentra presente en el espectro de resina epóxica esta banda corresponde a la  $\nu\text{C}=\text{O}$  de los grupos carboxilo presentes en los nanotubos oxidados, que se intensifica con la silanización.

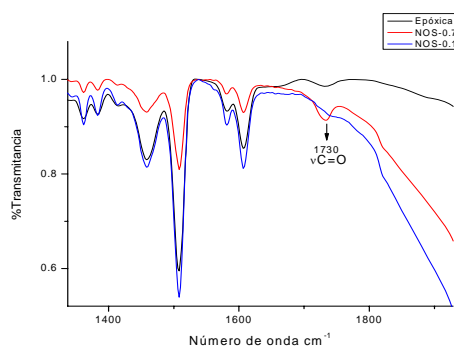


Figura 8. Espectroscopia IR región  $1350$  a  $1850\text{ cm}^{-1}$  de resina epóxica y nanocompositos reforzados con NTs silanizados. NOS-0.1 composito con  $0.1\%$  en peso de nanotubos oxidados silanizados, NOS-0.7 composito con  $0.7\%$  en peso de nanotubos oxidados silanizados,

## 5. Conclusiones

En este trabajo se presenta evidencia de que pequeñas cantidades de nanotubos de carbono cambian de manera significativa las propiedades de matrices poliméricas, esto se

manifiesta aun de manera mas notable en los nanocompositos desarrollados con nanotubos de carbono modificados químicamente formando efectos sinérgicos que permiten formar nanocompositos ligeros con propiedades mecánicas altamente sobresalientes. La modificación química también permite desarrollar interacciones a nivel nanométrico entre los grupos funcionales de los nanotubos modificados y matrices epoxicas.

## 6. Referencias

- [1] Z. Jin, K. P. Pramoda, G. Xu and S. Hong Goh, Chem. Phys. Lett., 337, 43 (2001)
- [2] C. Velasco-Santos, A. L. Martínez-Hernández, F. Fisher, R. S. Rouff and V. M. Castaño, J. Phys. D. Appl. Phys., 36, 1423 (2003)
- [3] M. L. Shofner, F. J. Rodriguez-Macias, R. Vaidyanathan and E. V Barrera, Comp. Part. A., 34, 120 (2003)
- [4] M. Olek, J. Ostrander, S. Jurga, H. Mohwald, N. Kotov, K. Kempa and M. Giersig, Nano Lett., 4, 1889 (2004)
- [5] C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer and H. D. Wagner, Compos. Sci. Technol., 62, 1105 (2002)
- [6] Carlos Velasco Santos, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Ingeniería, (2003)
- [7] C. Velasco-Santos, A. L. Martínez-Hernández, F. T. Fisher, R. Ruoff and V. M. Castaño, Chem. Mater., 15, 4470 (2003).
- [8] Velasco-Santos, Martínez-Hernández and M. Castaño, “Chemical Functionalization on Carbon nanotubes principles and applications”, Trends in Nanotechnology Reseach, Eugene V. Dirote, Nova Science Publishers, 51-78, (2004).
- [9] C. Velasco-Santos, A.L. Martínez-Hernández, M. Lozada-Cassou, A. Alvarez-Castillo and V.M. Castaño, Nanotechnology, 13, 495 (2002).
- [10] J. Coates. En Encyclopedia of Analytical Chemistry, (Ed.) R.A. Meyers, John Wiley and Sons Ltd. Chichester p. 10815 (2000).