



UNIVERSIDAD DE CHILE

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas
Departamento de Química Orgánica y Fisicoquímica
Laboratorio de Polímeros

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO
HETEROFÁSICO Y NANOTUBOS DE CARBONO MULTIPARED

Memoria para optar al Título Profesional de Químico.
JHONNY EDUARD MIRANDA MIERES.

Profesor Patrocinante
Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Z.

Director de Memoria
Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Z.

Santiago, Chile
Noviembre 2010

Dedicatoria

Esta memoria de tesis va esta dedicada a la única familia que tengo quienes me han apoyado incondicionalmente durante mi vida especialmente en los momentos más difíciles, siempre han sido mi ejemplo a seguir , agradeciéndoles especialmente a mis padres, Irene del Carmen Mieres Inostroza y Juan Manuel Miranda Ulloa.

Agradecimientos

Mi especial agradecimiento al Dr. Profesor Mehrdad Yazdani-Pedram por su disposición a aceptarme como su aprendiz, en el desarrollo de esta investigación en su área y laboratorio, además de la paciencia que me tuvo, no solo me entregó el conocimiento para proceder, me otorgó las habilidades, aptitudes y conciencia necesaria para desenvolverse en todo ambiente, especialmente académico y humano.

A mis amigos, personal del laboratorio de ingeniería de polímeros, Dr. Profesor Patricio Toro, Sr. Alejandro Munizaga jefe del servicio de microscopía electrónica de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Pontificia Universidad Católica de Chile. y amigos de la Universidad de Chile.

Exposición de Resultados y Financiamiento

Esta memoria ha sido financiada por CONICYT, a través de proyecto FONDECYT 1090260.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de ésta tesis han sido presentado en:

“Nanocompositos de PP y PET y nanotubos de carbono multipared: propiedades mecánicas”
M. Yazdani-Pedram, **J. Miranda**, P. Toro, A. May-Pat, F. Avilés y J. V. Cauich-Rodríguez,
XI Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales “IBEROMET CONAMET / SAM 2010”,
2 - 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, Chile.

RESUMEN

El presente trabajo va dirigido a la investigación y desarrollo de las potenciales propiedades que poseen los nanotubos de carbono para modificar las propiedades físicas y mecánicas de una matriz polimérica como el polipropileno. El polipropileno heterofásico (PPH), es uno de los polímeros más conocidos y de bajo costo producidos por la industria petroquímica. Los usos y aplicaciones del PPH son variados debido a su buen balance de propiedades físicas y mecánicas. Sin embargo, su aplicación en campos que exige el uso de materiales de alta resistencia térmica y mecánica es limitada. Las propiedades físicas y mecánicas de PPH pueden ser mejorada mediante la introducción de cargas de tamaño nanométricos como son los nanotubos de carbono multipared.

Los nanotubos de carbono son estructuras fibrilales sintéticas más resistentes producidos por el hombre. Poseen características que pueden competir con los metales en cuanto resistencia, durabilidad y conducción eléctrica pero su síntesis aún es costosa. La combinación de polímeros y nanotubos de carbono recibe el nombre de nanocompositos poliméricos que poseen características y una combinación de propiedades de ambos materiales. La distribución de los nanotubos en la matriz polimérica determina sus propiedades térmicas y mecánicas. Un aspecto interesante de los nanocompositos a base de nanotubos de carbono es la baja concentración de los nanotubos necesarios para modificar sustancialmente las propiedades de los polímeros.

En esta tesis se ha investigado la modificación de los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) mediante reacciones de oxidación y posterior funcionalización con ácido itacónico (AI) y su derivado monometilitaconato (MMI) con el fin de reducir su grado de aglomeración y facilitar su dispersión en la matriz de polipropileno heterofásico (PPH) mediante el método de mezclado en fundido. Los nanotubos modificados mediante su oxidación y posterior funcionalización con AI o MMI se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (FTIR), ensayos de sedimentación, análisis termogravimétrico (TGA) y microscopia electrónico de transmisión (TEM). Los análisis efectuados por FTIR confirmaron que se logró introducir grupos funcionales carboxilos y mayormente hidroxilos en la superficies de los MWCNT, además de reducir su grado de aglomeración como fue revelado por la microscopia electrónica de transmisión.

Los nanocompositos a base de PPH y nanotubos de carbono se prepararon por el método de mezclado en fundido. Las propiedades mecánicas de PPH mejoran al incorporar 0,5% de nanotubos de carbono, especialmente nanotubos funcionalizados con ácido itacónico, donde existe un aumento de hasta 40% del módulo elástico. Todos los nanocompositos mostraron estabilidad térmica mayor que el polipropileno debido a presencia de nanotubos de carbono. Esta mayor estabilidad se atribuyó a la capacidad de los nanotubos de restringir la agitación térmica del polímero como también a la mayor estabilidad y conductividad térmica de los nanotubos.

SUMMARY

Synthesis and Characterization of Heterophasic Polypropylene and Multiwalled Carbon Nanotubes

The present work is aimed at the research and development of the potential properties that possess the carbon nanotubes to modify the physical and mechanical properties of a polyolefin such as heterophasic polypropylene (HPP). Polypropylene is one of the most known and of low cost polyolefin produced by the petrochemical industry. The uses and applications of the HPP are vast due to its good balance of physical and mechanical properties. Nevertheless, its application in fields that demand the use of materials of high thermal and mechanical resistance is limited. The physical and mechanical properties of HPP can be improved by means of the introduction of nanometric reinforcing particles such as multiwalled carbon nanotubes.

Carbon nanotubes are the most resistant synthetic materials. They possess characteristics that they can compete with metals in resistance, durability and electrical conduction but their synthesis is still costly. The combination of polymers and carbon nanotubes are denominated polymeric nanocomposites. These nanocomposites possess characteristics and a combination of properties of both materials. The distribution of the nanotubes in the polymeric matrix determines its thermal and mechanical properties. An interesting aspect of the nanocomposites based on carbon nanotubes is the low concentration of the necessary nanotubes to modify substantially the properties of the polymers.

The modification of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) by means of oxidation reactions and or functionalization with itaconic acid (IA) and its derivative monomethylitaconate (MMI) were studied in this thesis in order to investigate their performance and use as reinforcing nanoparticles for the preparation of polypropylene nanocomposites. The oxidation as well as the functionalization of the nanotubes should facilitate their dispersion in the polymeric matrix. The nanocomposites were prepared by the method of melt mixing. The nanotubes modified by means of their oxidation and further functionalization with IA or MMI were characterized by means of infrared spectroscopy (FTIR), sedimentation tests, thermogravimetric analysis (TGA) and transmission electron microscopy (TEM). The insertion of carboxyl and mainly hydroxyl groups, on the surface of the nanotubes, was confirmed by FTIR analyses. The extent of the agglomeration of the oxidized as well as functionalized carbon nanotubes with IA or MMI was observed by TEM analysis, where oxidized and functionalized nanotubes with IA or MMI showed less degree of agglomeration.

The nanocomposites based on PPH and multiwalled carbon nanotubes were prepared by the method of melt mixing. The mechanical properties of PPH improved on having incorporated 0,5 % of carbon nanotubes, specially nanotubes functionalized with itaconic acid, where an increase of up to 40 % of the elastic modulus was observed. All nanocomposites showed better thermal stability than polypropylene due to presence of carbon nanotubes. This major stability was attributed to the capacity of the nanotubes to restrict the thermal agitation of the polymer as well as to the major stability and thermal conductivity of the carbon nanotubes.

TABLA DE CONTENIDOS

	Página
TABLA DE ABREVIATURAS.....	9
ÍNDICE DE FIGURAS	10
ÍNDICE DE TABLAS.....	12
1. NTRODUCCIÓN.....	13
1.1. Nanocompósitos.....	13
1.2. Propiedades de los nanotubos de carbono.....	13
1.3. Nanocompósitos poliméricos basados en nanotubos de carbono.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
3. MATERIALES Y EQUIPOS.....	20
3.1. Materiales.....	20
3.2. Equipos.....	21
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	22
4.1. Oxidación de nanotubos de carbono.....	22
4.2. Funcionalización de nanotubos de carbono.....	23
4.3. Preparación de nanocompósitos.....	23
4.4. Caracterización de los nanotubos de carbono.....	25
4.4.1. Espectroscopia FTIR.....	25
4.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	25
4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	25
4.4.4. Ensayo de sedimentación.....	26
4.5. Caracterización de los nanocompositos.....	26
4.5.1. Determinación de las propiedades mecánicas.....	26
4.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	27
4.5.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	27

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
5.1. Caracterización de nanotubos de carbono oxidados.....	28
5.1.1. Espectroscopia FTIR.....	28
5.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	29
5.2. Caracterización de nanotubos de carbono funcionalizados.....	30
5.2.1. Espectroscopia FTIR.....	30
5.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA) de nanotubos funcionalizados.....	32
5.2.3. Ensayo de sedimentación.....	33
5.3. Caracterización de nanocompositos.....	34
5.3.1. Propiedades mecánicas.....	34
5.3.2. Análisis termogravimétrico de los nanocompósitos (TGA).....	37
5.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	38
5.4.1. TEM de los nanotubos de carbono.....	38
5.4.2. TEM de los nanocompositos.....	40
6. CONCLUSIONES.....	44
7. BIBLIOGRAFÍA.....	45

TABLA DE ABREVIATURAS.

Abreviatura	Significado.
PPH	Polipropileno heterofásico.
AI	Acido itacónico.
MMI	Monometilitaconato.
MWCNT	Nanotubos de carbono.
MWCNT	Nanotubos de carbono multipared.
MWCNT-OX	Nanotubos de carbono multipared oxidados.
MWCNT-OX-AI	Nanotubos de carbono funcionalizados con ácido itacónico.
MWCNT-OX-MMI	Nanotubos de carbono funcionalizados con monometilitaconato.
TEM	Micrografía electrónica de transmisión.
SEM	Micrografía electrónica de barrido.
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.
TGA	Análisis termogravimétrico.
C_h	Vector circunferencia de un nanotubo de carbono.
% v/v	Porcentaje volumen-volumen.
nm	Nanómetro.
µm	Micrómetro.
°C	Grado Celsius.
T_i	Temperatura de inicio de la descomposición.
T_f	Temperatura a la cual ocurre la máxima descomposición.
T₅₀	Temperatura del 50% de descomposición.

INDICE DE FIGURAS.

Figura	Descripción de la figura	Página
1.	Nano-perspectiva: mucho más diminuta que los granos de arena, la nano-región se extiende a la escala de las moléculas grandes, los virus y las pequeñas bacterias.	14
2.	Imagen estructural de los nanotubos de carbono de los modelos a) armchair, b) zigzag, y (c) nanotubos quirales.	14
3.	Caracterización quiral de los nanotubos	15
4.	(a) Emisión campo del extremo de un MWCNT. Las líneas brillantes dan cuenta de un modelo centrado en la que aparecen entre pentágonos adyacentes, (b) esquema del patrón de interferencia con las líneas representadas.	15
5.	Propiedades de los nanotubos de carbono.	16
6.	(a) Microscopia de electrónica de transmisión (TEM) de un MWCNT enrollado, (b) TEM de un MWCNT donde se puede apreciar sus múltiples capas, y en su modelamiento teórico en la parte inferior.	17
7.	Imágenes SEM de los nanotubos de carbono multipared (Baytubes).	20
8.	Dimensiones de la probeta utilizada en los ensayos de esfuerzo-deformación de los nanocompositos.	27
9.	Espectro FTIR de nanotubos de carbono sin oxidar (MWCNT) (a) y nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-OX) (b).	28
10.	Análisis termogravimétrico (TGA) de nanotubos de carbono (MWCNT) (a) y nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-OX) (b).	30
11.	Espectro FTIR de nanotubos de carbono funcionalizados con MMI.	31
12.	Espectro FTIR de nanotubos de carbono funcionalizados con AI.	32
13.	Análisis termogravimétrico en atmósfera de N ₂ de nanotubos de carbono sin oxidar, oxidado, y funcionalizados con AI y MMI.	33
14.	Ensayo de sedimentación para nanotubos de carbono en etanol desde los 10 min hasta 5 meses, (a) MWCNT-OX-AI, (b) MWCNT-OX-MMI, (c) MWCNT-OX, (d) MWCNT.	34
15.	Ensayo de sedimentación para nanotubos de carbono en agua desde los 10 min hasta los 5 meses, (a) MWCNT-OX-AI, (b) MWCNT-OX-MMI, (c) MWCNT-OX, (d) MWCNT.	34
16.	Diagrama de tensión-deformación de nanocompositos preparados en fundido. (a) representa el diagrama general y (b) una amplificación de la zona de baja deformación.	37
17.	Análisis termogravimétrico de nanocompositos de PPH y nanotubos de carbono sin	38

	oxidar, oxidados y funcionalizados con (Al) y (MMI), en la figura (a) es una termogravimetría (TGA) y (b) curvas derivadas de TGA (DTGA).	
18.	Imágenes TEM de MWCNT.	38
19.	Imágenes TEM de MWCNT-OX.	39
20.	Imágenes TEM de MWCNT-OX-Al.	39
21.	Imágenes TEM de MWCNT-OX-MMI.	40
22.	Imágenes TEM del nanocomposito PPH-MWCNT.	41
23.	Imágenes TEM del nanocomposito PPH-MWCNT-OX.	41
24.	Imágenes TEM del nanocomposito PPH-MWCNT-OX-Al.	42
25.	Imágenes TEM del nanocomposito PPH-MWCNT-OX-MMI.	43

INDICE DE TABLAS

Numero	Descripción de la tabla	Pagina
1.	Especificaciones técnicas de nanotubos de carbono (Baytubes®).	20
2.	Composición de los nanocompuestos preparados en fundido.	24
3.	Bandas de absorción en el espectro FTIR de los MWCNT.	28
4.	Bandas de absorción en el espectro FTIR de los nanotubos oxidados (MWCNT-OX).	29
5.	Bandas de absorción en el espectro FTIR de los nanotubos de carbono funcionalizados con monometilitaconato (MWCNT-OX-MMI).	31
6.	Bandas de absorción en el espectro FTIR de los nanotubos de carbono funcionalizados con monometilitaconato (MWCNT-OX-AI).	32
7.	Propiedades mecánicas del polipropileno.	36
8.	Propiedades mecánicas de nanocompositos de PPH/nanotubos de carbono.	36
9.	Propiedades mecánicas de nanocompositos de PPH/nanotubos de carbono oxidados.	36
10.	Propiedades mecánicas de nanocompositos de PPH/nanotubos de carbono oxidados y funcionalizados con ácido itacónico.	37
11.	Propiedades mecánicas de nanocompositos de PPH/nanotubos de carbono oxidados y funcionalizados con monometilitaconato.	37

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Nanocompositos

Los nanocompositos son materiales formados por dos o más componentes donde al menos uno de ellos posee tamaño menor que 100 nm en una de sus tres dimensiones. La incorporación de nanopartículas (nanocargas) en polímeros es una práctica utilizada en la actualidad para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de estos materiales, especialmente sus propiedades, eléctricas, térmicas y mecánicas, entre otros. Partículas de dimensiones nanométricas tales como arcillas naturales [1] y nanotubos de carbono [2-9] poseen elevada rigidez y resistencia, por lo que cuando se dispersan homogéneamente en una matriz polimérica se pueden conseguir mejoras significativas en sus propiedades térmicas y mecánicas. El uso de los nanotubos de carbono para reforzar diferentes tipos de polímeros ha experimentado un aumento importante en los últimos años debido a las propiedades de estos materiales.

1.2. Propiedades de los nanotubos de carbono

El descubrimiento de los nanotubos de carbono se adjudica a Iijima en 1991 [10], sin embargo su descubrimiento parece tener un origen más antiguo, la primera evidencia se obtuvo cerca del año 1939 con la invención de la microscopia electrónica de transmisión, la cual mostró una evidencia empírica de su naturaleza tubular que se registró en 1952 [11] por Radushkevich, pero la publicación de su descubrimiento se retrasó por un tiempo debido a la guerra fría. La primera mención de la posibilidad de formación de nanotubos de carbono por la descomposición de un hidrocarburo gaseoso como metano fue mencionado en una patente en 1889 que propuso la formación de los nanotubos. Edison a su vez había propuesto el uso de los nanotubos de carbono así obtenido como filamento de ampollitas en la exposición universal de París en ese año. Sin embargo, este trabajo fue duramente criticado por no tener evidencia clara de la formación de los nanotubos debido a la inexistencia de un microscopio capaz de visualizar entidades de tamaño nanométrico [12].

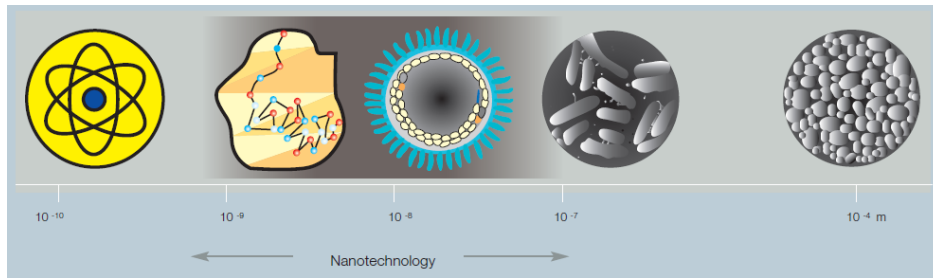


Figura 1. Nano-perspectiva: mucho más diminuta que los granos de arena, la nano-región se extiende a la escala de las moléculas grandes, los virus y las pequeñas bacterias [13].

Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, aunque no se encuentra en forma libre en la naturaleza, es creada sintéticamente por el hombre. Esta particular estructura básicamente es una lámina de grafito enrollada sobre sí misma, la cual posee dos ejes dentro de la escala nanométrica y una tercera escala que puede superar la micrométrica [6].

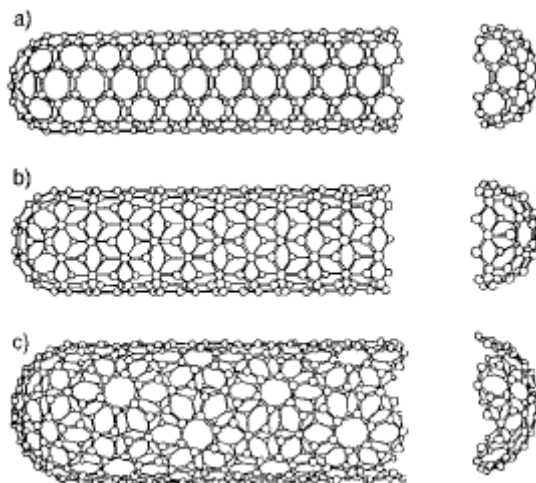


Figura 2. Imagen estructural de los nanotubos de carbono de los modelos a) armchair, b) zigzag y (c) nanotubos quirales [14].

Un nanotubo de carbono de pared simple puede ser descrito como una lámina de grafito cristalino enrollado hasta formar un cilindro y, usualmente con un pequeño número de átomos alrededor de la circunferencia y una gran longitud a lo largo del eje del cilindro. Los nanotubos de carbono multipared poseen las mismas características pero están formados por más de una capa.

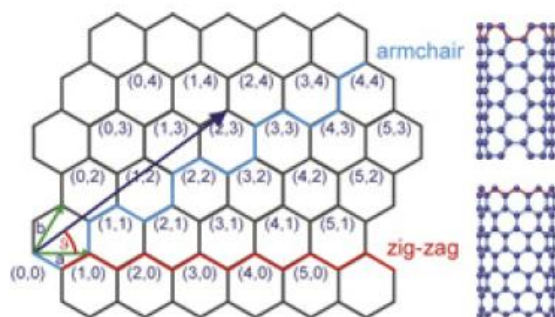


Figura 3. Caracterización quiral de los nanotubos [9].

Los nanotubos se pueden especificar de acuerdo a la dirección en que esta hoja de grafito sea enrollada, el vector R determina la dirección de enrollado y se denomina vector de quiralidad, a y b son la base de vectores en el plano de grafito y esta dado por: $[R = ma + nb (m,n \in \mathbb{N})]$.

El vector quiral conecta dos puntos cristalográficos equivalentes sobre la estructura bidimensional de la hoja de grafeno, donde un átomo esta localizado en cada vértice de la estructura hexagonal plana. Los nanotubos tipo zigzag tienen un ángulo quiral de 0° , en tanto que los armchair o silla tienen un ángulo quiral de 30° , el resto de nanotubos con ángulos de quiralidad entre 0° y 30° se denominan quirales[6,9].

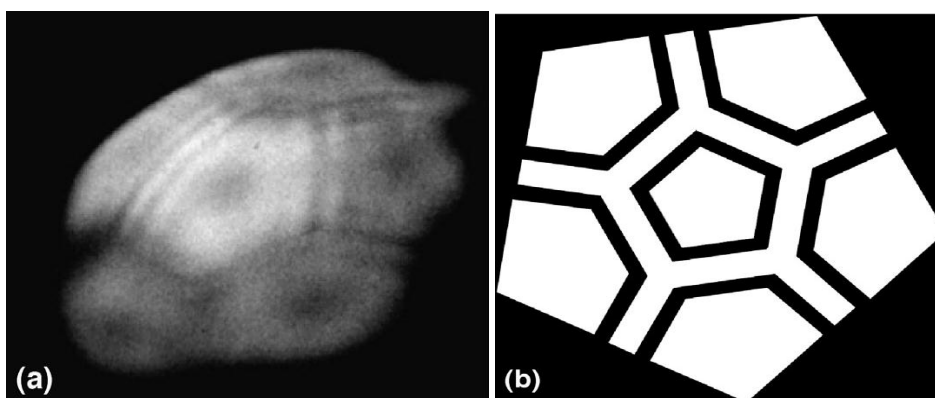


Figura 4. (a) Emisión campo del extremo de un MWCNT. Las líneas brillantes dan cuenta de un modelo centrado en la que aparecen entre pentágonos adyacentes, (b) esquema del patrón de interferencia con las líneas representadas [15].

Las características más notorias y sobresalientes de los nanotubos son las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. En cuanto al módulo de Young, su valor podría llegar a oscilar entre 1,3 y 1,8 terapascales (TPa), si bien hasta la fecha sólo se han podido obtener experimentalmente hasta los 1 TPa [9].

En cuanto a su segunda propiedad, los nanotubos se caracterizan por presentar una gran complejidad electrónica. Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT) pueden comportarse como un metal o un semiconductor en función de su envoltura, quiralidad y diámetro, mientras que para los nanotubos de carbono multipared se ha informado que siempre poseen conductividad eléctrica cercana a $1,85 \times 10^3$ S/cm [16].

La conductividad térmica de los nanocompuestos a base de nanotubos de carbono, en la mayoría de los estudios, presenta una mejora significativa cuando existe una buena dispersión de ellos en la matriz polimérica. Así mismo, la funcionalización previa de los nanotubos como también su concentración influye en la estabilidad térmica [17] y flamabilidad del polímero [18].

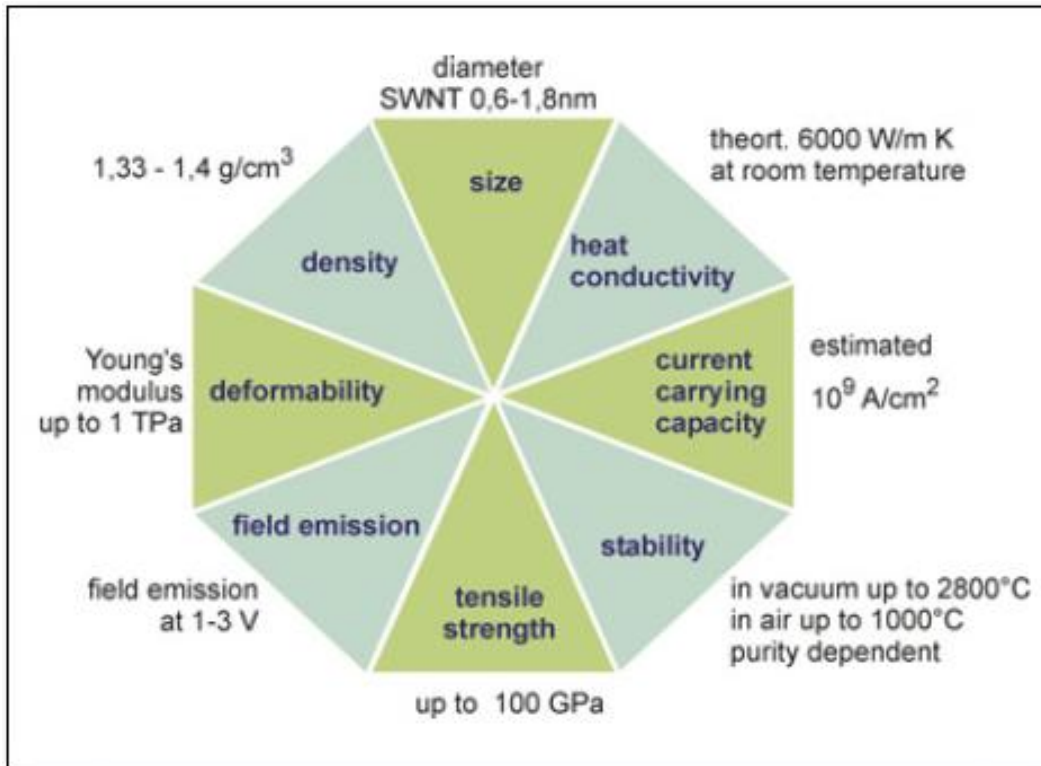


Figura 5. Propiedades de los nanotubos de carbono [9].

Las propiedades extraordinarias de los nanotubos de carbono han motivado su uso como material de refuerzo para diferentes clases de polímeros, sin embargo, el principal desafío al momento de producir un nanocompósito es lograr una adecuada dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz polimérica. Para ello es imprescindible disminuir el grado de aglomeración de los nanotubos, ya que éstos, debido a su estructura química y gran área superficial, presentan fuertes interacciones entre sus orbitales π lo que genera aglomeraciones micrométricas difíciles de separar. Generalmente la oxidación y posterior funcionalización de los nanotubos de carbono permite disminuir su aglomeración. Además, la interacción entre los nanotubos y la matriz polimérica dependerá del método utilizado para dispersar los nanotubos en el polímero.

Con el objeto de lograr una buena dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica y disminuir las aglomeraciones producidas, los investigadores han desarrollado técnicas que buscan tanto la modificación de la superficie de los nanotubos, como de la matriz polimérica, para permitir la formación de un nanocomposito con una dispersión homogénea de los nanotubos [5,8].

1.3. Nanocompositos poliméricos basados en nanotubos de carbono

La interfase tiene una especial importancia en los nanocompositos y las nanopartículas actúan modificando las propiedades del material, no sólo por sus propias características mecánicas y morfológicas, sino porque pueden llegar a inducir cambios relevantes en la estructura y orientación del polímero en la interfase debido a su gran área superficial. Las nanopartículas son capaces de dispersar las fuerzas mecánicas de tensión o compresión al polímero [19].

En cuanto a los nanocompósitos a base de nanotubos de carbono, estos pueden presentar propiedades mecánicas excepcionales con valores del modulo de elasticidad que podrían llegar incluso al orden de los TPa [9]. Estas propiedades extraordinarias son exigidas para aplicaciones específicas y dependerá de cuán bien se dispersan los nanotubos de carbono en una matriz polimérica.

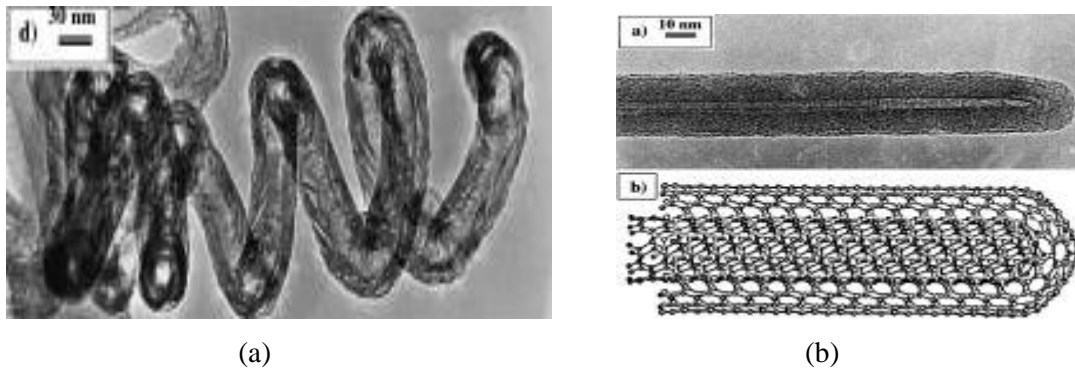


Figura 6. (a) Microscopía de electrónica de transmisión (TEM) de un MWCNT, (b) TEM de un MWCNT donde se puede apreciar sus múltiples capas, y en su modelamiento teórico en la parte inferior [6].

Como se mencionó anteriormente, una de las principales limitantes que surge al preparar nanocompositos poliméricos a base de nanotubos de carbono es la dificultad de dispersarlos homogéneamente en la matriz polimérica debido a la presencia de electrones altamente deslocalizados en su superficie. Además, otros factores como el método de síntesis para producir nanotubos, el proceso de purificación, tipo de impurezas, diámetro, longitud, cantidad y orientación de los nanotubos en la matriz polimérica determinan su efecto como reforzante.

A continuación se muestran las diferentes técnicas de fabricación de nanocompositos dirigidas a la buena dispersión de nanotubos y la alineación de los mismos en la matriz polimérica.

El método de preparación en solución [20] para fabricación de nanocompósitos es relativamente sencillo. En este método los nanotubos de carbono se dispersan en la solución de un polímero en un solvente apropiado para el polímero mediante una agitación energética a temperatura ambiente o temperaturas elevadas y luego se obtiene el compuesto por precipitación, evaporación del solvente o la formación de una

película. Generalmente la baja viscosidad del medio favorece una buena dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica.

La obtención de nanocompositos mediante el método de polimerización in situ [21] comienza con la dispersión de los nanotubos en un monómero seguida por polimerización del monómero. Al igual que en el método de solución, generalmente se logra una buena dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica debido principalmente a baja viscosidad del medio antes de comienzo de la polimerización que facilita su reparto más homogéneo en la matriz polimérica.

El método de mezclado en fundido [22] es un procedimiento que utiliza generalmente alta temperatura necesaria para fundir el polímero. La temperatura usada para procesar el polímero no debe ser muy alta para prevenir la degradación del polímero y al mismo tiempo para proteger la nanocarga contra reacciones de descomposición. Las fuerzas de cizalla que se produce a dispersar los nanotubos a diferentes velocidades afectan tanto al polímero como a los nanotubos, por lo que tanto el polímero como la nanocarga sufren cierto grado de degradación. Para disminuir la oxidación y degradación de los polímeros se utiliza un antioxidante. En el caso de los nanotubos, estos sufren defectos estructurales y disminución de su longitud, lo que se traduce en un cambio en su morfología, propiedades mecánicas [23]. Este método presenta varias ventajas sobre los demás, principalmente en lo que se refiere al posterior procesamiento del nanocomposito. Este método es compatible con técnicas de procesamiento como extrusión, moldeo por inyección y moldeo por compresión, lo que hace de éste método una alternativa viable de ser escalada a nivel industrial, por lo que en esta tesis se utilizará este método para la obtención de nanocompositos de polipropileno (PP) y nanotubos de carbono multipared (MWCNT).

Una revisión bibliográfica reveló que no existen trabajos publicados sobre la obtención y caracterización de nanocompósitos a base de polipropileno y nanotubos de carbono multipared funcionalizados con el ácido itacónico o monometilitaconato. Por lo tanto, en esta tesis se abordó un estudio sistemático sobre la funcionalización de los nanotubos de carbono multipared con ácido itacónico o monometilitaconato y su uso como nanocarga para obtener nanocompositos a base de este polímero. Los nanocompositos se obtuvieron mediante el método de mezclado en fundido y se determinaron sus propiedades térmicas y mecánicas [24].

2. OBJETIVOS

General:

- Preparar nanocompuestos de polipropileno con nanotubos de carbono (MWCNT), nanotubos oxidados y/o funcionalizados con ácido itacónico y/o monometilitaconato mediante mezclado en fundido y estudiar sus propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas.

Específicos:

- Oxidar los nanotubos de carbono mediante diferentes métodos de tratamiento con ácidos para introducir grupos funcionales hidroxilos y carboxilos en sus superficies.
- Funcionalizar los nanotubos de carbono oxidados con ácido itacónico o su derivado monometilitaconato con el fin de reducir las interacciones entre los nanotubos y así evitar su aglomeración y facilitar su posterior dispersión en la matriz de polipropileno.
- Caracterizar los nanotubos de carbonos sin oxidar, oxidados y funcionalizados con ácido itacónico o monometilitaconato mediante la espectroscopia infrarroja (FTIR).
- Caracterizar los nanotubos de carbonos sin oxidar, oxidados y funcionalizados con ácido itacónico o monometilitaconato mediante la microscopia electrónico de transmisión (TEM).
- Caracterizar los nanotubos de carbonos sin oxidar, oxidados y funcionalizados con ácido itacónico o monometilitaconato mediante análisis termogravimétrico (TGA).
- Preparar nanocompositos de polipropileno y nanotubos de carbono mediante el método de mezclado en fundido a 190° C.
- Determinar las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de los nanocompositos a través de los ensayos de tensión- deformación, análisis termogravimétrico (TGA) y microscopia electrónica de transmisión (TEM), respectivamente.

3. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1. Materiales

- Nanotubos de carbono MWCNT, Baytubes®150 CP, Bayer, Alemania (Figura 7 y Tabla 1).

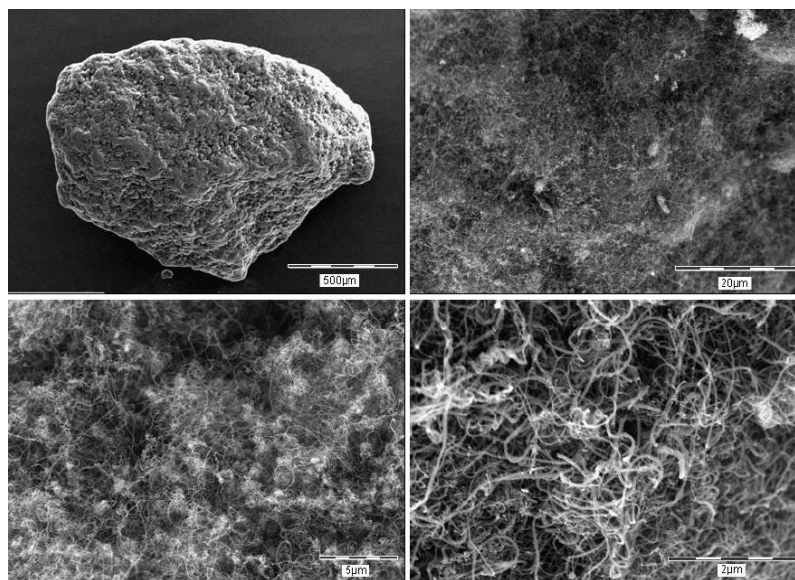


Figura 7. Imágenes SEM de los nanotubos de carbono (Baytubes® 150 CP) de Bayer, Alemania [25].

Tabla 1. Especificaciones técnicas de nanotubos de carbono (Baytubes®).

Propiedad	Valor
Pureza	> 95%
Carbón amorfo libre	No detectado
Número de paredes	3-15
Diámetro exterior promedio	13-16 nm
Diámetro interior promedio	4 nm
Longitud	> 1 μm
Tamaño aglomeraciones	0.1-1 mm

- Ácido Itacónico (ácido 3-carboxy-3-butenoico) p.a. (Sigma).
- Monometilitaconato (ácido 2-metilen-3-metoxicarbonilpropanoico), sintetizado en el laboratorio.
- Polipropileno Heterofásico, Petroquímica Cuyo, Mendoza, Argentina.
- Mezcla de antioxidantes (1/1): Irganox 1010 [Propionato de pentaeritritiltetrakis-3-(3,5-ditertbutil-4-hidroxifenilo) e Irgafos 168 [tris(2,4-di-tertbutilfenil)fosfito].
- Acetona grado técnico.
- Etanol grado técnico.
- Ácido sulfúrico grado técnico 98% v/v.
- Ácido nítrico grado técnico 58 % v/v.

3.2. Equipos.

- Mezclador Brabender-Plasticorder modelo PLE 331.
- Prensa de laboratorio con placas calefaccionadas marca HP.
- Dinamómetro marca HP modelo D 500.
- Analizador termogravimétrico marca Netzsch modelo 209-F1.
- Balanza analítica marca Precisa modelo 100A-300M.
- Estufa de vacío marca Heraeus modelo VTR5036.
- Espectrofotómetro infrarrojo marca Brucker modelo Vector 22.
- Equipos de calefacción y agitación magnética.
- Centrífuga marca Eppendorff modelo MiniSpin.
- Baño de ultrasonido marca Elma modelo Transsonic Digital.
- Microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca Philips Tecnai 12 Bio Twin 120 KV.
- Ultramicrotomo marca Leica modelo S-52.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Oxidación de nanotubos de carbono

Se ha informado en la literatura diferentes métodos para oxidar los nanotubos de carbono [26-30]. En este trabajo se probaron tres diferentes métodos los que se describen a continuación.

Método 1. En este método el primer paso consistió en el lavado de 2 g de nanotubos de carbono con un litro de metanol a temperatura ambiente y luego filtrados al vacío usando un embudo Büchner. Este proceso permitió remover restos de catalizador que podrían estar presentes en los nanotubos. Los nanotubos lavados fueron introducidos en un balón de fondo redondo de 1000 mL y se mezclaron con 750 mL de HNO_3 al 12% v/v. La suspensión resultante se llevó a reflujo por 4 h. Luego de terminada esta reacción, el contenido se filtró al vacío y el sólido obtenido se sometió a una segunda etapa de oxidación en un balón de fondo redondo con 750 mL de H_2O_2 al 12% v/v a temperatura de reflujo por 4 h. Una vez completada la segunda etapa de reacción, los nanotubos fueron recuperados por filtración, lavados con abundante agua destilada para eliminar restos de reactivos y secados en una estufa al vacío por 24 h. a 60°C , [31,32].

Método 2. El segundo método utilizado para la oxidación de los nanotubos multipared consiste en tomar 0,3 g de nanotubos aglomerados a los cuales se agregó 70 mL de HNO_3 3,0 M y se agitó mecánicamente por 15 min. a 60° . Posteriormente, la reacción se mantuvo en un baño de ultrasonido por 2 h. Una vez terminada esta etapa, el producto se filtró y se lavó con abundante agua destilada hasta pH neutro. Posteriormente, a los nanotubos filtrados se agregaron 70 ml de agua oxigenada (30% v/v) y se mantuvo en baño ultrasonido por 2 h. Terminado el sonicado se aislaron los nanotubos por filtración, lavado con abundante agua destilada y se aislaron por filtración y finalmente se lavaron con abundante agua destilada hasta pH neutro y posterior secado a 60°C al vacío hasta peso constante [30].

Método 3. El tercer método usado para oxidar los nanotubos de carbono consistió en el tratamiento de 0.5g de nanotubos de carbono aglomerados, los cuales se agregaron a una mezcla de 20 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%) y 40 mL de ácido nítrico (58%) en un balón de fondo redondo de 500 mL y se llevó a reflujo por 1 h. Al término de la reacción, se agregó 500 mL de agua destilada. Los nanotubos oxidados se obtuvieron por filtración al vacío y posterior secado a 60°C al vacío por 24 horas [33-35].

Los nanotubos oxidados por diferentes métodos fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja (FTIR).

4.2. Funcionalización de nanotubos de carbono

Uno de los objetivos importantes de esta investigación es estudiar el efecto de la funcionalización de los nanotubos de carbono oxidados con el ácido itacónico o su derivado, monometilitaconato, sobre las propiedades mecánicas y térmicas de nanocompositos a base de polipropileno. Se ha informado en la literatura trabajos relacionados con la funcionalización de los nanotubos de carbono con la finalidad de introducir diferentes grupos funcionales en su superficie y a su vez lograr disminuir el grado de aglomeración que ellos presentan. Este último con el fin de facilitar y mejorar su posterior dispersión en una matriz polimérica [36-41].

La funcionalización de los nanotubos de carbono con ácido itacónico (AI) o monometilitaconato (MMI) se llevó a cabo mediante la dispersión de 0.2 g de nanotubos de carbono oxidado por el método 3 (MWCNT-OX) en 20 mL de acetona en un baño de ultrasonido por 5 min. Posteriormente se introdujo esta dispersión en un balón de fondo redondo de 500 mL al cual se le agregó 2 g de AI o MMI y 80 mL de acetona, a los que finalmente se agregó 0.3 g de ácido p-toluenosulfónico como catalizador y la mezcla resultante se llevó a reflujo por 3 h. Terminado el tiempo de reflujo, los nanotubos funcionalizados fueron separados por filtración al vacío y lavados con abundante acetona hasta remover el exceso de MMI o AI no reaccionado y seguido por secado al vacío a 70° C por 24 horas.

El producto obtenido a partir de nanotubos oxidados y ácido itacónico (AI) se nombró como MWCNT-OX-AI y con monometilitaconato como MWCNT-OX-MMI y se caracterizaron por espectroscopia infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA).

4.3. Preparación de nanocompositos

La cantidad de nanotubos de carbono necesaria para producir un nanocomposito que represente las propiedades físicas y mecánicas esperadas es muy difícil de acertar en una primera instancia, sin embargo, muchos estudios concluyen que la cantidad apropiada de nanotubos de carbono es alrededor del 1% en peso, [23,24] ya que superando esta cantidad, aunque el nuevo material puede alcanzar un módulo elástico alto esto conlleva una disminución de la tenacidad, lo que se traduce en obtener un nanocomposito más frágil y quebradizo.

Las mezclas de PP y los nanotubos de carbono en fundido para obtener los nanocompositos se realizaron en un mezclador Brabender-Plasticorder, en atmósfera de nitrógeno, a 190° C, por un período de 15 minutos a 75 rpm. Se introdujo en el mezclador la cantidad predeterminada de PP y cantidades variables de nanotubos de carbono (MWCNT) según la composición de nanocomposito a obtener, detallada en la Tabla 2, junto con aproximadamente 0.006 g de una mezcla de antioxidantes Irganox 1010-Irgafos 168 para cada nanocomposito.

Luego de transcurridos tres minutos de proceso de mezclado y cuando el PPH se encontró perfectamente fundido, se adicionó la cantidad necesaria de nanotubos de carbono sin modificar, oxidados o funcionalizados. Luego de transcurrido el tiempo total de mezclado, los nanocompositos fueron extraídos del mezclador, prensados, enfriados y cortados para su caracterización.

Tabla 2. Composición de los nanocompositos preparados.

Nanocomposito	PPH (g)	MWCNT (g)	MWCNT -OX (g)	MWCNT- OX-MMI (g)	MWCNT- OX-AI (g)
PP	35	-	-	-	-
PPH + MWCNT (%)					
(0,25)	34,91	0,087	-	-	-
(0,50)	34,83	0,175	-	-	-
(0,75)	34,74	0,263	-	-	-
(1,0)	34,65	0,35	-	-	-
PPH + MWCNT-OX (%)					
(0,25)	34,91	-	0,087	-	-
(0,50)	34,83	-	0,175	-	-
(0,75)	34,74	-	0,263	-	-
(1,0)	34,65	-	0,35	-	-
PPH+MWCNT-OX-MMI (%)					
(0,25)	34,91	-	-	0,087	-
(0,50)	34,83	-	-	0,175	-
(0,75)	34,74	-	-	0,263	-
(1,0)	34,65	-	-	0,35	-
PPH + MWCNT-OX-AI (%)					
(0,25)	34,91	-	-	-	0,087
(0,50)	34,83	-	-	-	0,175
(0,75)	34,74	-	-	-	0,263
(1,0)	34,65	-	-	-	0,35

4.4. Caracterización de los nanotubos de carbono

4.4.1. Espectroscopia FTIR

Una de las herramientas más importante en este estudio es la espectroscopia infrarroja (FTIR) para comprobar la ocurrencia de reacciones de oxidación y funcionalización de los nanotubos de carbono. Los espectros fueron obtenidos usando espectrofotómetro infrarrojo Brucker modelo Vector 22. Para la preparación de la muestra, se extrajo una pequeña cantidad de nanotubos de carbono, aproximadamente 0.1g, de cada muestra los que fueron homogeneizados en un mortero junto con aproximadamente 10 mg de bromuro de potasio bajo una lámpara infrarroja para evitar que se humedezca la muestra. Esta mezcla fue molida hasta obtener un polvo impalpable del cual se extrajo una porción suficiente para llenar el molde para su compresión. Se sometió a 15 bares de presión hasta formar una pastilla compacta, la que fue introducida en el equipo para su medición.

4.4.2. Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en un equipo termogravimétrico marca Netzsch modelo 209-F1 con una velocidad de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de N₂. El análisis se realizó usando aproximadamente 10 mg de cada una de las muestras las que fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 900° C.

4.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El grado de desagregación de los nanotubos de carbono así como su morfología fue observado en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips modelo Tecnai 12 Bio Twin con un potencial máximo de aceleración de 120 KV y provisto de un sistema de registro de imágenes con cámara análoga. Para su observación los nanotubos fueron suspendidos en etanol (0.01 % p/p) y posteriormente fueron sometidos a ultrasonido por 10 minutos. La suspensión resultante fue centrifugada a 4000 rpm por diez segundos con el fin de precipitar las partículas de mayor tamaño. Luego, se extrajo una gota de cada muestra la que se depositó sobre una grilla de cobre de malla 300 recubierta con grafito. Luego, se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente sobre un papel filtro.

4.4.4. Ensayos de sedimentación

Este ensayo sirve como un apoyo al análisis FTIR en la detección de los grupos funcionales polares como carboxilos, hidroxilos, ester, etc. introducidas en la superficie de los nanotubos de carbono como consecuencia de reacciones de oxidación y/o funcionalización. Esta técnica consistió en dispersar 0.2 g de nanotubos de carbono sin oxidar (MWCNT), nanotubos oxidados (MWCNT-OX), nanotubos funcionalizado con ácido itacónico (MWCNT-OX-AI) y nanotubos funcionalizados con MMI (MWCNT-OX-MMI) en 20 mL de agua o etanol en viales de vidrio de 20 mL, los que fueron sometidos a ultrasonido por 10 minutos. Se procedió a fotografiar las muestras después de 30 minutos, un día, una semana y tres meses más tarde después de su preparación, manteniendo los viales a temperatura ambiente y en reposo [30].

4.5. Caracterización de los nanocompositos

4.5.1. Determinación de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los nanocompósitos se determinaron mediante ensayos de tensión-deformación para cada muestra. Para ello, se utilizó un dinamómetro HP modelo D-500 con una velocidad de elongación de 50 mm/min a 25 °C y humedad relativa de 40%. Los materiales obtenidos en el mezclador Brabender-Plasticorder se cortaron en pequeños trozos, los que se introdujeron en un molde de 12 x 12cm de área con 1,5 mm de espesor, con el fin de obtener las placas. Para ello se utilizó una prensa equipada con platos calefaccionados. El prensado se efectuó a 190° C durante 3 minutos. Una vez fundido el material, se sometió a una presión de 50 bares por un período de 1 minuto para eliminar el exceso de material del molde. Las placas obtenidas fueron enfriadas utilizando el dispositivo de refrigeración acoplado a la prensa. Los ensayos de tensión-deformación se realizaron bajo la norma ASTM D 638, lo que permite determinar el valor del módulo elástico, resistencia máxima a la tensión y elongación máxima a la rotura en función de la composición de la mezcla. Se ensayaron cinco probetas de cada muestra de nanocomposito, las que poseen las dimensiones especificadas en la Figura 8.

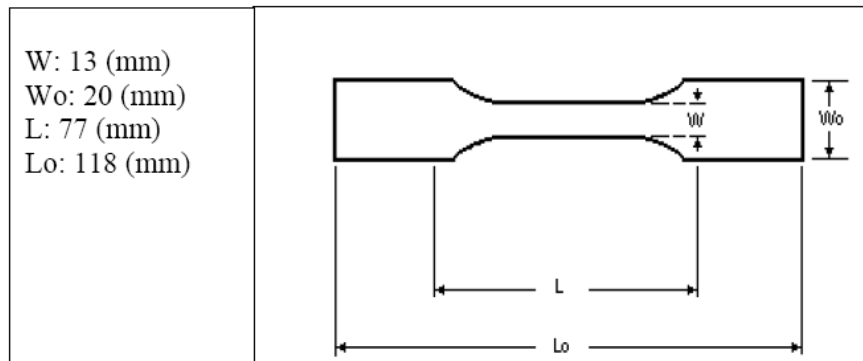


Figura 8. Dimensiones de la probeta utilizada en los ensayos de esfuerzo-deformación de los nanocompositos.

4.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en un equipo Netzsch modelo 209-F1 con una velocidad de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de N₂. El análisis se realizó usando aproximadamente 10 mg de cada una de las muestras las que fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 900° C.

4.5.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

El grado de dispersión y la morfología de los nanotubos de carbono en los nanocomposito fueron observados en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Philips Modelo Tecnai 12 Bio Twin con un potencial máximo de aceleración de 120 KV y provisto de un sistema de registro de imágenes con cámara analógica. Para la observación de las muestras se depositó una película de 0.5 μm de espesor sobre las grillas de cobre de 300 mesh. Las películas se obtuvieron usando un ultramicrotomo Leica, modelo S-52.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de nanotubos de carbono oxidados

5.1.1. Espectroscopia FTIR

La espectroscopia FTIR es una herramienta muy importante para comprobar la efectividad de la reacción de oxidación al que fue sometido los nanotubos de carbono y permite detectar la presencia de grupos funcionales tales como hidroxilos y carboxilos en la superficie de los nanotubos de carbono. De acuerdo a la literatura [26,30], una vez realizado el procedimiento de oxidación, se esperaría encontrar predominantemente señales correspondientes a los grupos hidroxilos y en menor grado carboxilos, en el espectro FTIR realizado a los nanotubos oxidados. La Figura 9 muestra los espectros correspondientes a los nanotubos de carbono sin modificar (MWCNT) y los nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-OX) utilizando el método 3 (ver sección 4.1). Las bandas de absorción correspondientes a los MWCNT y MWCNT-OX se resumen en las tablas 3 y 4, respectivamente.

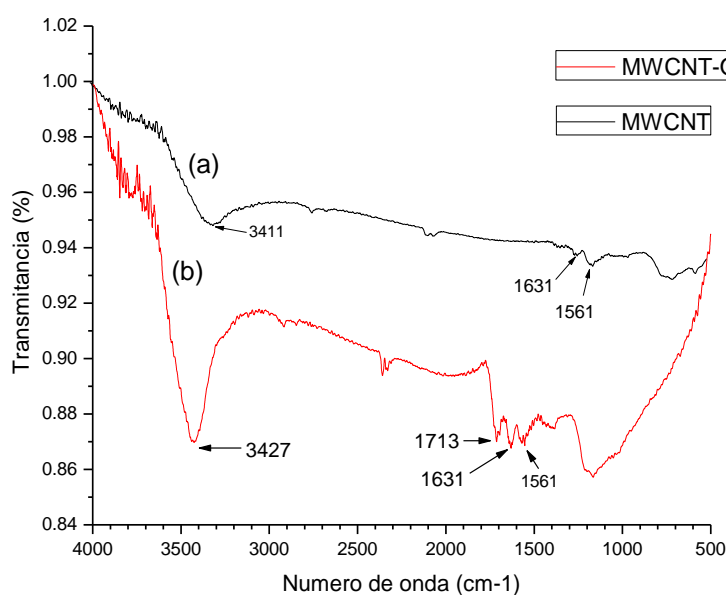


Figura 9. Espectro FTIR de nanotubos de carbono sin oxidar (MWCNT) (a) y nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-OX) (b).

Tabla 3. Bandas de absorción en el espectro FTIR de los MWCNT

Grupo funcional	Banda de absorción (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
O-H	3403	Estiramiento
C=C	1631	Estiramiento
C=C	1559	Estiramiento
*MWCNT-OH	1170	Deformación

Tabla 4. Bandas de absorción en el espectro FTIR de los nanotubos oxidados (MWCNT-OX).

Grupo funcional	Banda de absorción (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
O-H	3427	Estiramiento
COOH *	1725	Estiramiento (Puente de hidrógeno inter-carboxílico)
COOH	1713	Estiramiento (antisimétrico)
COOH	1695	Estiramiento
**HO-C=C-C=O (α -hidroxi-quinona)	1642	Estiramiento
MWCNT-OH	1162	Deformación

*L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kover, J. Toth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judea, Journal of Alloys and Compounds 501 (2010) 77–84.

**http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi: Spectral Data Base for Organic Compounds 7167 and 6138.

En la Figura 7a se observan las vibraciones correspondientes al estiramiento del enlace C=C perteneciente a la estructura de los nanotubos de carbono en 1631 y 1559 cm⁻¹. Las bandas de absorción centradas en 3403 y 1170 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones del grupo OH del agua absorbida por los nanotubos y absorción debido a vibraciones de deformación del esqueleto propio de los nanotubos de carbono (MWCNT-OH), respectivamente.

En la Figura 7b se observa que la vibración correspondiente al estiramiento del enlace OH en 3427 cm⁻¹ aumenta en intensidad a raíz de la oxidación de los nanotubos de carbono multipared comparado con la intensidad de esta banda en el espectro de los nanotubos de carbono sin oxidar. Nuevas bandas de absorción pertenecientes al grupo carboxilo aparecen en 1725, 1713 y 1695 cm⁻¹. Además, se observa una banda de absorción característica del grupo funcional α -hidroxi-quinona en 1642 cm⁻¹. Respecto a esta nueva banda de absorción se ha reportado que los compuestos de la familia 2,4-dihydroxy-benzofenona y 2,4-dihydroxy-acetophenona absorben en esta región (**http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi: Spectral Data Base for Organic Compounds 7167 and 6138). La banda respectiva a la deformación del esqueleto de los nanotubos de carbono se encuentra en 1162 cm⁻¹.

5.1.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

La aparición de defectos en la superficie de los nanotubos de carbono como consecuencia de reacción de oxidación es también evidenciada a través de su estabilidad térmica. De acuerdo con la estructura de los nanotubos de carbono, estos presentan una gran estabilidad térmica [36,37]. Sin embargo, a medida que aumenta el grado de modificación de los nanotubos, aumenta el número de sitios defectuosos y por tanto se generan estructuras menos estables los que en condiciones de calentamiento extremo se convierten en compuestos volátiles. En la Figura 10, se observan los termogramas correspondientes al análisis termogravimétrico de muestras de nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-OX) y no oxidados (MWCNT). La temperatura a la cual comienza la primera pérdida de peso en los nanotubos oxidados puede corresponder a la pérdida de agua absorbida por su carácter hidrofílico debido a presencia de grupos polares

en su estructura. Se observa además dos pérdidas de pesos aproximadamente a los 200 °C y 400 °C debido a la degradación de grupos funcionales de los nanotubos oxidados.

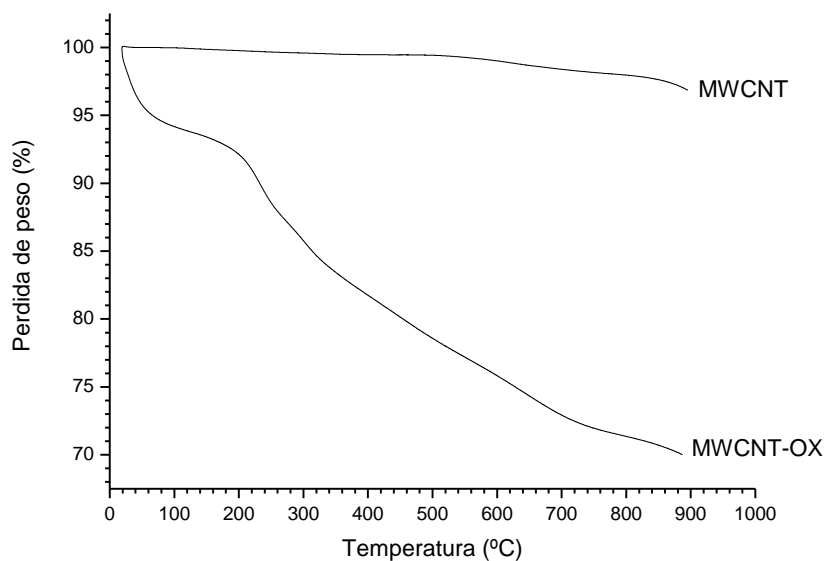


Figura 10. Análisis termogravimétrico (TGA) de nanotubos de carbono (MWCNT) (a) y nanotubos de carbono oxidados (MWCNT-OX) (b).

5. 2. Caracterización de nanotubos de carbono funcionalizados

5.2.1. Espectroscopia FTIR

Se empleó espectroscopia FTIR con el objeto de comprobar la existencia de MMI sobre la superficie de los nanotubos de carbono. En el espectro FTIR de los nanotubos funcionalizados con MMI se presenta en la Figura 11 y sus respectivas bandas de absorción en la Tabla 5. La vibración correspondiente al estiramiento del grupo hidroxilo (OH) aparece en 3414 cm^{-1} y además se puede observar su notable disminución en intensidad como resultado de reacción con MMI. La banda respectiva de los nanotubos de carbono MWCNT-OH se centra en 1195 cm^{-1} . En 1729 , 1713 y 1695 cm^{-1} se encuentran las bandas de absorción correspondientes a los grupos carboxilos debido a la reacción de funcionalización de los nanotubos oxidados con monometilataconato.

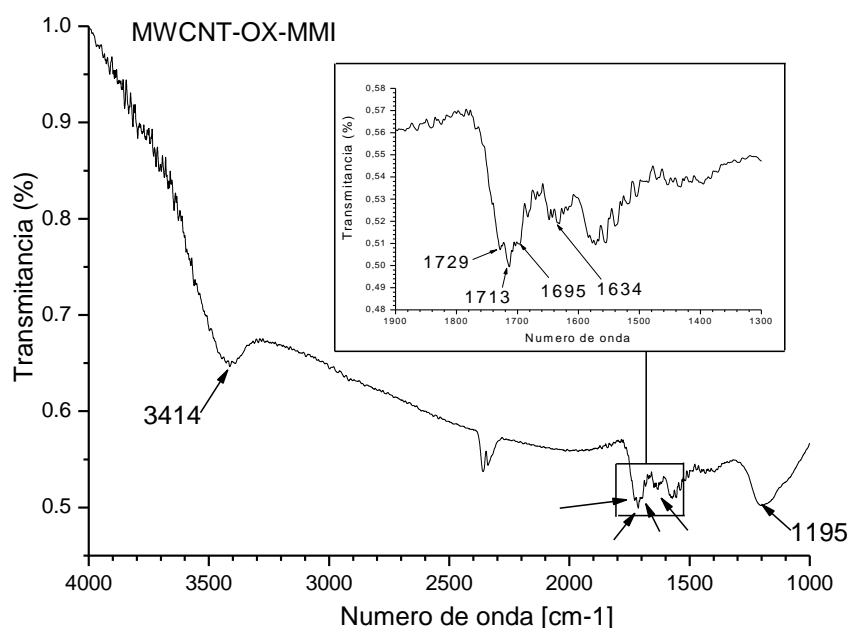


Figura 11. Espectro FTIR de nanotubos de carbono multipared funcionalizados con MMI.

Tabla 5. Bandas de absorción en el espectro FTIR de los nanotubos de carbono funcionalizados con monometilitaonato (MWCNT-OX-MMI)

Grupo funcional	Banda de absorción (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
O-H	3414	Estiramiento
COOR	1729	Estiramiento
COOH	1713	Estiramiento (antisimétrico)
COOH	1695	Estiramiento
MWCNT-OH	1195	Deformación

La caracterización de los nanotubos de carbono funcionalizados con el ácido itacónico también se realizó mediante FTIR. El espectro infrarrojo de los nanotubos de carbono funcionalizados con ácido itacónico (MWCNT-OX-AI) se presenta en la Figura 12. Se puede observar en el espectro de MWCNT-OX-AI una disminución importante de la intensidad del grupo hidroxilo (OH) que aparece en 3404 cm⁻¹ debido a la reacción con el ácido itacónico.

La banda respectiva de los nanotubos de carbono MWCNT-OH se centra en 1195 cm⁻¹. En 1729, 1713 y 1695 cm⁻¹ se encuentran las bandas de absorción correspondientes a los grupos carboxilos debido a la reacción de funcionalización de los nanotubos oxidados con ácido itacónico.

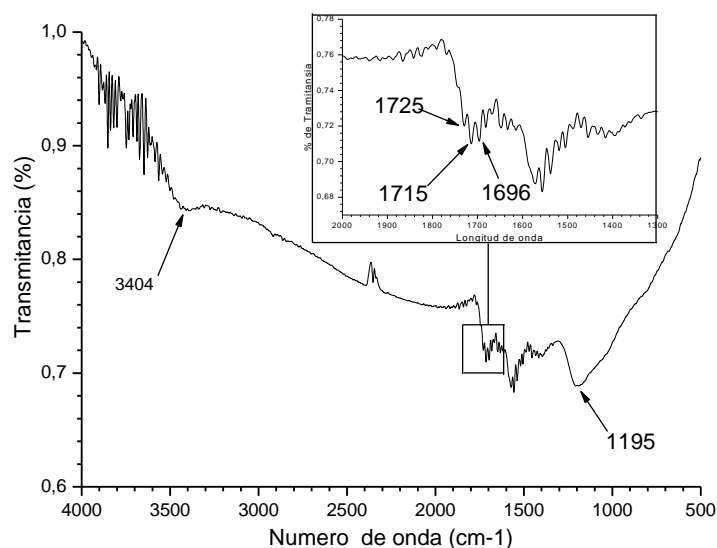


Figura 12. Espectro FTIR de nanotubos de carbono multipared funcionalizados con AI.

Tabla 6. Bandas de absorción en el espectro FTIR de los nanotubos de carbono funcionalizados con monometilitaconato (MWCNT-OX-AI)

Grupo funcional	Banda de absorción (cm ⁻¹)	Tipo de vibración
O-H	3404	Estiramiento
COOR	1725	Estiramiento
COOH	1715	Estiramiento (antisimétrico)
COOH	1696	Estiramiento
MWCNT-OH	1195	Deformación

5.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA) de nanotubos funcionalizados.

En la Figura 12 se observan los termogramas correspondientes al análisis termogravimétrico de muestras de nanotubos de carbono funcionalizados con ácido itacónico (MWCNT-OX-AI) y monometilitaconato (MWCNT-OX-MMI) como también los termogramas de los nanotubos de carbono oxidados y sin oxidar, estos últimos con el fin de compara sus comportamiento de degradación con los nanotubos funcionalizados. Tanto los nanotubos oxidados como los funcionalizados experimentan la primera pérdida de masa cercana a los 100 ° C debido a la pérdida de agua absorbida. Esto se debe a su carácter más hidrofílico comparado con los nanotubos sin modificar.

Como se puede ver de la Figura 10, tanto los nanotubos de carbono funcionalizados con ácido itacónico como con monometilitaconato muestra una segunda pérdida de masa importante a los aproximadamente 200° C. La temperatura a la cual comienza la segunda pérdida de masa en los nanotubos funcionalizados puede corresponder como en el caso del MMI a los grupos funcionales.

Esto confirma los resultados obtenidos por FTIR, donde se observan bandas de absorción características de los grupos funcionales como consecuencia de reacciones de funcionalización de los nanotubos de carbono.

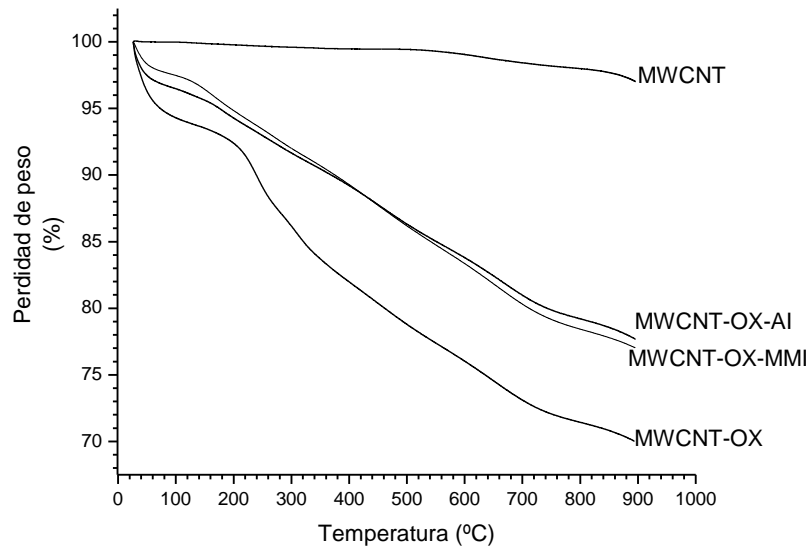


Figura 13. Análisis termogravimétrico en atmósfera de N_2 de nanotubos de carbono sin oxidar, oxidado, y funcionalizados con AI y MMI.

5.2.3. Ensayo de sedimentación:

El ensayo de sedimentación permite observar que los nanotubos de carbono se encuentran más dispersos y con alguna alteración en su superficie, en la Figura 14 y 15 muestra como cambia la estabilidad de las suspensiones durante su tratamiento oxidativo y se mantiene la suspensión en el tiempo.

El ensayo de sedimentación es aplicable tanto a los nanotubos de carbono oxidados, como a los funcionalizados, siendo cualitativamente muy practica la observación de su estabilidad a la suspensión en etanol y agua. En la figura 14 y 15 se observa los viales que poseen las suspensiones de los nanotubos funcionalizados con acido itacónico y monometilitaconato en agua y en etanol.

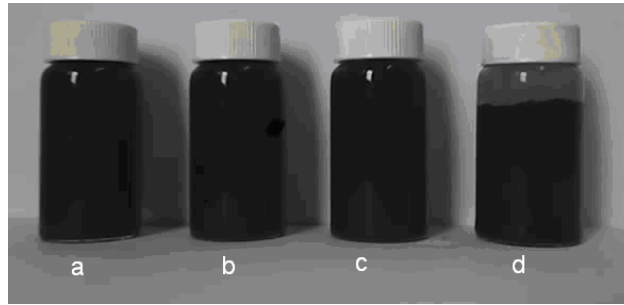


Figura 14. Ensayo de sedimentación para nanotubos de carbono en etanol desde los 10 min hasta 5 meses (a) MWCNT-OX-AI, (b) MWCNT-OX-MMI, (c) MWCNT-OX, (d) MWCNT.

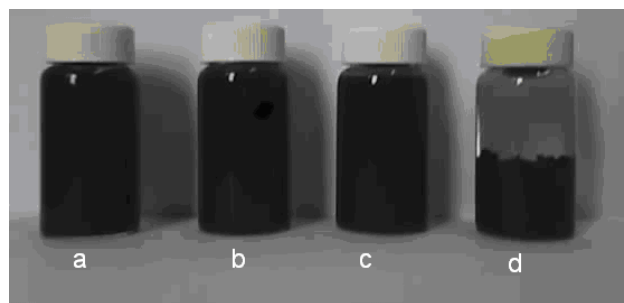


Figura 15. Ensayo de sedimentación para nanotubos de carbono en agua desde los 10 min hasta los 5 meses, (a) MWCNT-OX-AI, (b) MWCNT-OX-MMI, (c) MWCNT-OX, (d) MWCNT.

5.3. Caracterización de los nanocompositos

5.3.1. Propiedades mecánicas

Se puede observar en las Tablas 8-11 y Figura 16 que en general el módulo elástico de los nanocompositos aumenta a medida que aumenta el contenido de nanotubos en la matriz de PPH hasta un 0,5 %. La resistencia máxima a la tensión de los nanocompositos no experimenta una variación importante al comparar los valores obtenidos con el correspondiente valor para polipropileno. Se logró un aumento cercano a 20 % del módulo elástico de los nanocompositos preparados con 0,5 % de nanotubos de carbono sin modificar (Tabla 8). Sin embargo, este aumento en el módulo va acompañado con una leve disminución en la resistencia máxima a la tensión y una importante disminución en la elongación máxima del nanocomposito ya que al utilizar nanotubos no modificados, el grado de aglomeración de estos en la matriz es mayor produciendo un composito mecánicamente menos resistente y más frágil al ser menos eficiente el traspaso de cargas mecánicas entre los nanotubos y la matriz polimérica y a la existencia de zonas que no fueron saturadas por el polímero al interior de las aglomeraciones de los nanotubos.

Al utilizar nanotubos de carbono oxidados (Tabla 9), se obtuvo un aumento de un 34 % en el módulo elástico lo que es comparable con los resultados reportados en otros estudios [42]. La resistencia máxima a la tensión del nanocomposito aumenta levemente, de 21 MPa a 22 MPa, mientras que la elongación máxima a la rotura aumenta considerablemente en comparación con el valor obtenido para los nanotubos sin oxidar indicando que los nanotubos de carbono oxidados son dispersados de manera más eficaz y homogénea en la matriz de polipropileno que los nanotubos sin tratar. Estos resultados concuerdan con lo observado en los ensayos de sedimentación en cuanto a que la oxidación y en mayor medida la funcionalización de la superficie de los nanotubos disminuiría la interacción entre los orbitales π de los nanotubos haciendo más fácil su separación y posterior dispersión en la matriz del polipropileno. Un aumento en el contenido de nanotubos de carbono hasta 1 % no resulta en una mejora significativa de las propiedades mecánicas de los nanocompositos, por lo que los nanocompositos conteniendo 0,5 % de nanotubos de carbono fueron considerados para su caracterización térmica y morfológica.

Los resultados obtenidos para nanocompositos preparados con nanotubos de carbono funcionalizados con ácido itacónico (MWCNT-OX-AI) y monometilitaconato (MWCNT-OX-MMI) se presenta en las Tablas 10 y 11, respectivamente. Nuevamente un aumento más allá de 0,5 % de los nanotubos en la matriz polimérica no está acompañado con una mejora de las propiedades mecánicas de los nanocompositos. La funcionalización de los nanotubos de carbono oxidados tanto con AI como MMI modifican la interfase entre la superficie de los nanotubos oxidados y la matriz de PPH. Este efecto se ve reflejado en las propiedades mecánicas especialmente en el caso del nanocomposito preparado con 0,5 % de nanotubos funcionalizados con el AI.

Esto confirma la hipótesis que la funcionalización de los nanotubos oxidados debe mejorar su dispersión en la matriz de polipropileno, donde el nanocomposito preparado con 0,5% de nanotubos funcionalizados con AI mostró un aumento cercano al 40% en el módulo elástico. Los nanocompositos preparados con nanotubos funcionalizados con monometilitaconato (MWCNT-OX-MMI) mostraron propiedades similares o inferiores a los preparados con nanotubos oxidados dependiendo de la concentración de los nanotubos en el nanocomposito. La resistencia máxima a la tensión no aumenta en ambos casos pero la elongación máxima a la rotura mostró un aumento importante en comparación con los valores obtenidos para los nanocompositos preparados con nanotubos oxidados y sin oxidar.

Las propiedades mecánicas de PPH y nanocompositos de PPH preparados en fundido conteniendo desde 0.25 % al 1.0 % de nanotubos de carbono sin oxidar (PPH+MWCNT), nanotubos oxidados (PPH+MWCNT-OX), nanotubos funcionalizados con ácido itacónico (PPH+MWCNT-OX-AI) y nanotubos funcionalizados con monometilitaconato (PPH+MWCNT-OX-MMI) se presentan en las Tablas 7-11.

Tabla 7. Propiedades mecánicas del polipropileno (PPH).

Polipropileno (PPH)	Prom.	Desv. Est.
Modulo (E) (MPa)	820	10
Tensión Max. (MPa)	20,6	0,55
Elongación Max. (%)	684	67

Tabla 8. Propiedades mecánicas de nanocompositos de PPH y nanotubos de carbono (PPH+MWCNT).

MWCNT (%)	0,25%		0,50%		0,75%		1,0%	
PPH+MWCNT	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.
Modulo (E) (MPa)	983	15,56	986	13,9	971	8,33	1016	2,8
Tensión Max. (MPa)	22	0,4	21,6	0,7	22	0,41	21,9	0,4
Elongación Max. (%)	47	8,5	39	6,8	25	1,2	24	1,4
Aumento en el modulo	19,6%		19,9%		18,1%		23,7%	

Tabla 9. Propiedades mecánicas de nanocompositos de PPH y nanotubos de carbono oxidados (PPH+MWCNT-OX).

MWCNT-OX (%)	0,25%		0,50%		0,75%		1,0%	
PPH+MWCNT-OX	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.	Prom.	Desv. Est.
Modulo (E) (MPa)	1024	27	1104	23	1042	24	1044	35
Tensión Max. (MPa)	21	1	22	1	21	0	21	1
Elongación Max. (%)	354	53	139	28	314	10	298	14
Aumento en el modulo	25%		34,3%		26,8%		27%	

Tabla 10. Propiedades mecánicas de nanocompositos de PPH y nanotubos de carbono oxidados y funcionalizados con ácido itacónico (PPH+MWCNT-OX-AI).

MWCNT-OX-AI (%)	0,25%		0,50%		0,75%		1,0%	
PPH+MWCNT-OX-AI	Promedio	Desv. Estd	Promedio	Desv. Estd	Promedio	Desv. Estd	Promedio	Desv. Estd
Modulo (E) (MPa)	924	53	1149	20,1	944	19,44	973,75	19,5
Tensión Max. (MPa)	20,2	0,44	21,8	0,97	21,2	0,45	22,2	1,1
Elongación Max. (%)	449	141	376	44	347	31	430,33	36
Aumento en el modulo	12,4%		39,8%		14,8%		18,5%	

Tabla 11. Propiedades mecánicas de nanocompuestos de PPH y nanotubos de carbono oxidados y funcionalizados con monometilitaconato (PP+MWCNT-OX-MMI).

MWCNT-OX-MMI (%)	0,25%		0,50%		0,75%		1,0%	
PP+MWCNT-OX-MMI	Promedio	Desv. Estd	Promedio	Desv. Estd	Promedio	Desv. Estd	Promedio	Desv. Estd
Modulo (E) (MPa)	869,4	41,42	1062,8	64,19	907,8	47,92	904,2	19,41
Tensión Max. (MPa)	20,4	0,9	22,2	1,1	20,8	0,44	20,6	0,52
Elongación Max. (%)	292,6	32,04	269	129,79	279,6	35,14	353	34,78
Aumento en el modulo	5,8%		29,3%		10,5%		10%	

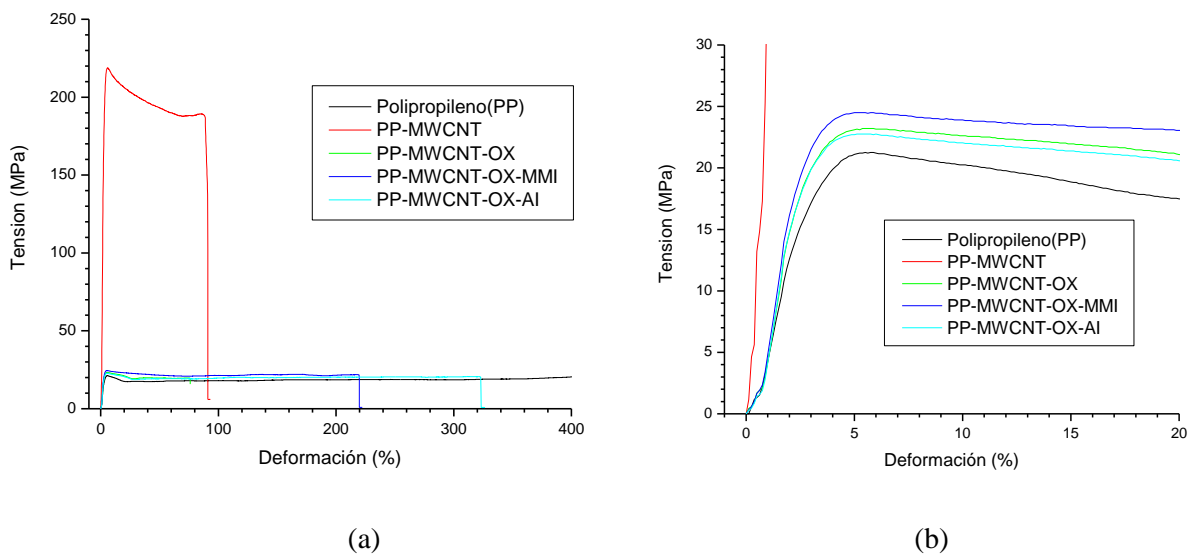


Figura 16. Diagrama de tensión-deformación de nanocompuestos preparados en fundido. (a) representa el diagrama completo y (b) una amplificación de la zona de baja deformación.

5.3.2 Análisis termogravimétrico de los nanocompuestos (TGA)

Los resultados de análisis termogravimétrico (TGA) efectuados a los nanocompositos conteniendo 0,5 % de nanotubos de carbono sin modificar (PPH+MWCNT), oxidados (PPH+MWCNT-OX) y funcionalizadas con AI o MMI se presenta en la Figura 16 a y b. Como se puede ver de esta figura, la estabilidad térmica de todos los nanocompositos es superior al PPH. La temperatura correspondiente al inicio de proceso de descomposición (T_i) de los nanocompositos es 50 - 60° C superior al T_i del PPH. Esto se debe a la baja agitación térmica y mayor capacidad de disipación de calor que poseen los nanocompositos en comparación con la matriz de PPH. La temperatura correspondiente a la pérdida del 50 % de masa (T_{50}) de los nanocompositos es muy similar para diferentes tipos de nanocompositos como también la temperatura a la cual ocurre el máximo pérdida de masa (T_f).

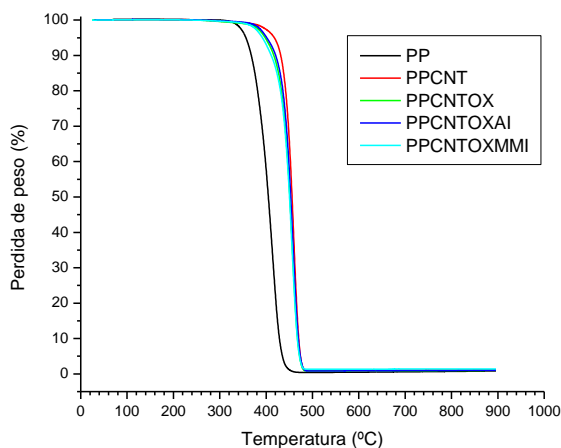


Figura (a)

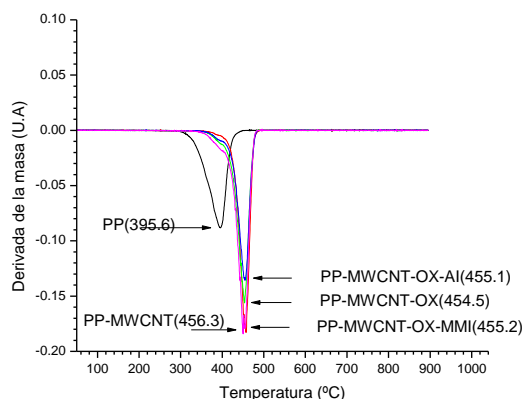


Figura (b)

Figura 17. Análisis termogravimétrico de nanocompositos de PPH y nanotubos de carbono sin oxidar, oxidados y funcionalizados con (AI) y (MMI), en la figura (a) es una termogravimetría (TGA) y (b) curvas derivadas de TGA (DTGA).

5.4. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

5.4.1. TEM de los nanotubos de carbono

El grado de agregación de los nanotubos de carbono así como su morfología fue observado en un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Las imágenes TEM de los nanotubos de carbono sin oxidar (MWCNT) como los MWCNT oxidados (MWCNT-OX) y funcionalizados tanto con AI (MWCNT-OX-AI) como con MMI (MWCNT-OX-MMI) se presentan en las Figuras 18-21, respectivamente.

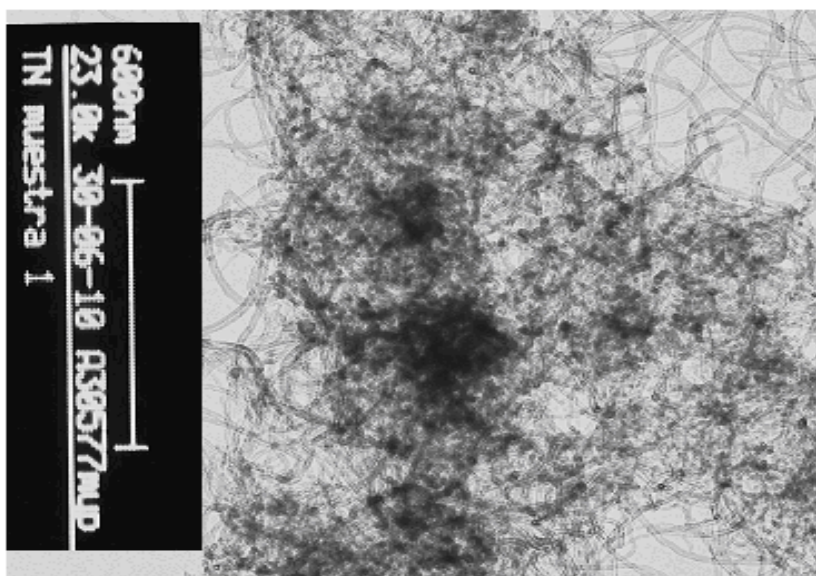


Figura 18. Imagen TEM de nanotubos de carbono multipared (MWCNT).

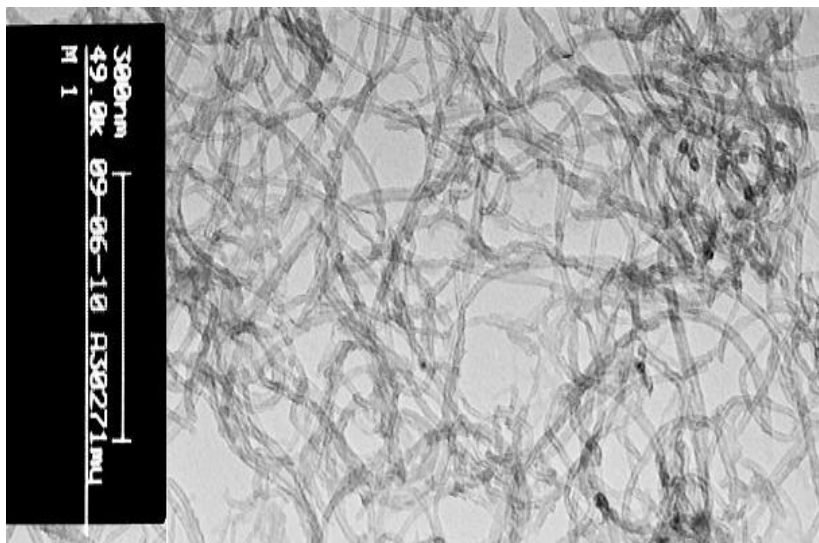


Figura 19. Imagen TEM de nanotubos de carbon oxidados (MWCNT-OX).

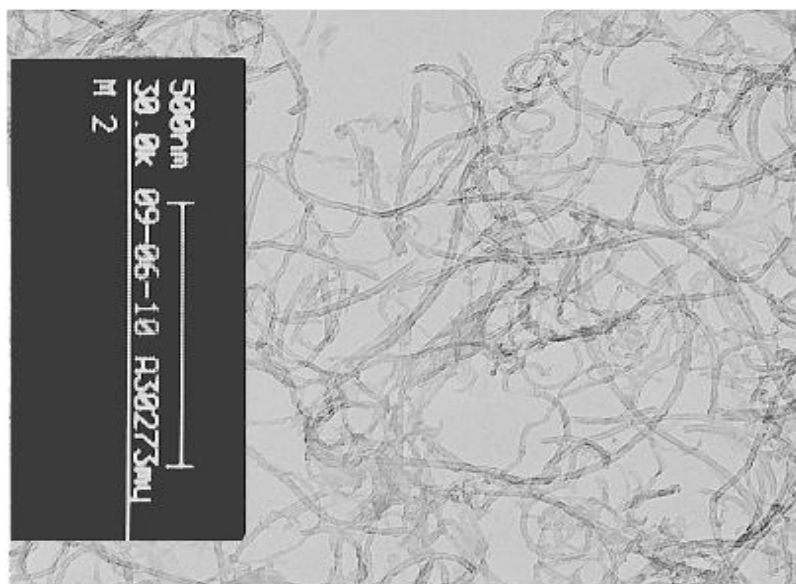


Figura 20. Imagen TEM de nanotubos de carbono funcionalizados con AI (MWCNT-OX-AI).



Figura 21. Imagen TEM de nanotubos de carbono funcionalizados con MMI (MWCNT-OX-MMI).

El grado de agregación de los nanotubos disminuye después de su oxidación y posterior funcionalización con AI o MMI, como se aprecian en las Figuras 20 y 21. Esto muestra que tanto la oxidación como la funcionalización de los MWCNT con AI o MMI pueden facilitar su posterior dispersión en la matriz de polipropileno, lo cual se refleja en las propiedades mecánicas de los nanocompositos.

5.4.2. TEM de los Nanocompositos

El análisis morfológico de los nanocompositos preparados a partir de los nanotubos de carbono multipared (PPH+MWCNT), nanotubos de carbono oxidados (PPH+MWCNT-OX), nanotubos de carbonofuncionalizado con AI (PPH+MWCNT-OX-AI) y nanotubos de carbono funcionalizado con MMI (PPH+MWCNT-OX-MMI) se realizó a través de microscopía electrónica de transmisión y los imágenes obtenidos se presentan en las Figuras 22-25, respectivamente.

Se puede ver de la Figura 22 que el estado y distribución de los nanotubos sin tratamiento en la matriz de PPH corresponde a un estado de extensa aglomeración debido a las interacciones π - π de los nanotubos. Sin embargo, la oxidación de los nanotubos de carbono resulta en la disminución de las interacciones π - π entre los nanotubos. Esto se traduce en su mejor dispersión en la matriz polimérica como se puede apreciar de la Figura 23 donde se puede ver un mayor grado de dispersión de los nanotubos oxidados en la matriz del PPH.

Respecto a los nanocompositos preparados con nanotubos de carbonos funcionalizados con MMI (Figura 24 a) y b)) o AI (Figura 25 a) y b)) se puede ver que aún existen, en menor grado, aglomeraciones de nanotubos acompañado por nanotubos de carbono libres, los que en algunos casos, como se observa en la

Figura 24 actúan como unión entre las aglomeraciones. El tamaño nanométrico de estos cúmulos indicaría un incremento en la capacidad de dispersión de los nanotubos en la matriz de polipropileno.

El grado de dispersión de los nanotubos funcionalizados con AI es mayor en comparación con aquellos sin tratar, oxidados o funcionalizados con MMI, como se puede ver de la Figura 25 a) y b). Si se compara la morfología de estos aglomerados con los nanotubos de carbono sin modificar, mostrados en la Figura 22, es evidente la mejora lograda en la dispersión. La disminución en el tamaño de las aglomeraciones y la aparición de nanotubos libres en la matriz permitiría una mejor transferencia de las tensiones mecánicas aplicadas al nanocompósito explicando así el mejor comportamiento mecánico y el mayor módulo de elasticidad observado para este nanocompósitos (ver Tabla 10).

La presencia de nanotubos libres en el nanocompósito muestra que la derivatización de los nanotubos oxidados con AI, al igual que lo observado en las dispersiones realizadas en etanol, permitiría una mejor interacción con el PP al existir una menor interacción nanotubo-nanotubo. Aún así, los nanotubos se aglomeran parcialmente aunque en menor medida en la matriz del PPH debido al carácter apolar de este polímero.



Figura 22. Imagen TEM del nanocomposito de polipropileno y nanotubos de carbono sin modificar (PPH+MWCNT).

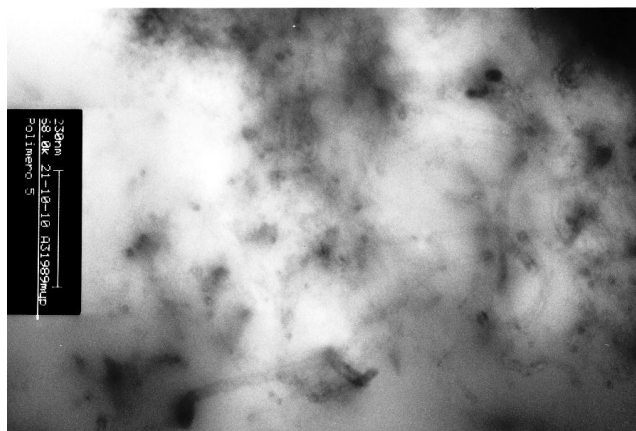
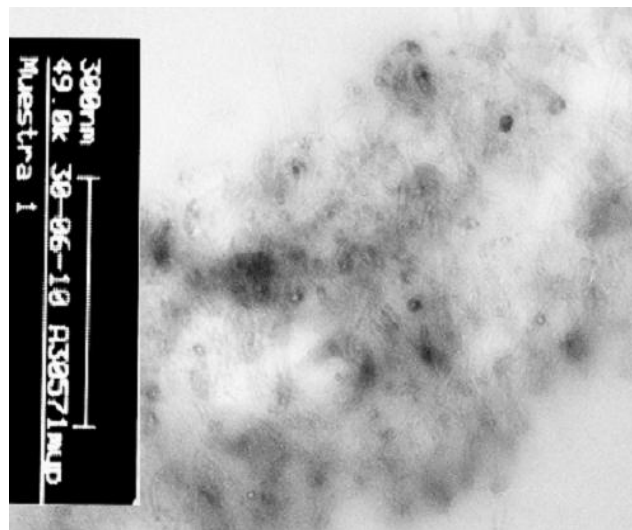
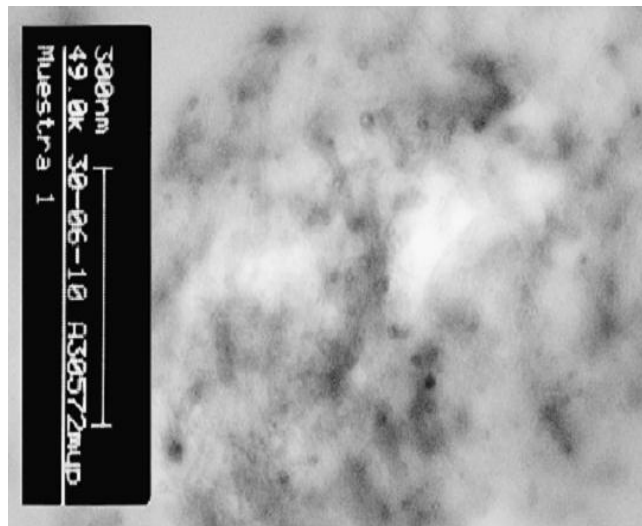


Figura 23. Imagen TEM del nanocomposito de polipropileno y nanotubos de carbono oxidados (PPH+MWCNT-OX).

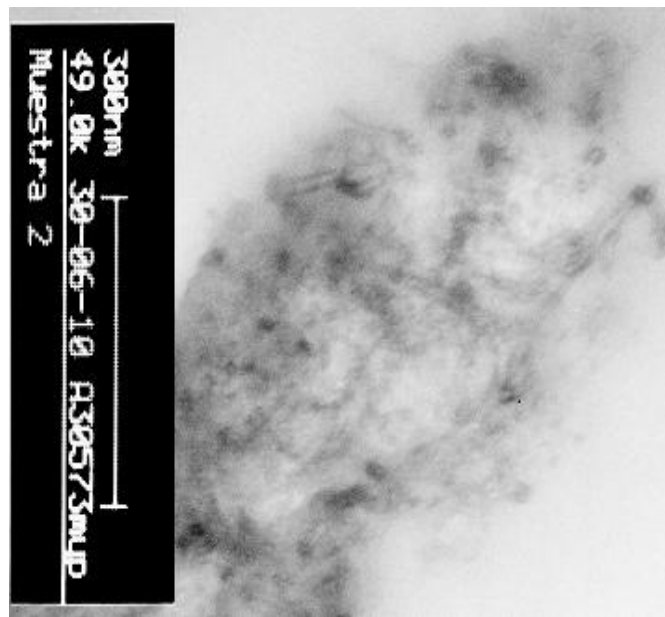


(a)



(b)

Figura 24 a) y b). Imágenes TEM del nanocomposito de polipropileno y nanotubos de carbono funcionalizados con Al (PPH+MWCNT-OX-Al).



(a)



(b)

Figura 25 a) y b). Imágenes TEM del nanocomposito de polipropileno y nanotubos de carbono funcionalizados con MMI (PP-MWCNT-OX-MMI).

6. CONCLUSIONES

El 3° método de oxidación utilizado en este trabajo resultó satisfactorio y permitió disminuir el tiempo de reacción y el grado de aglomeración de los nanotubos de carbono, además de aumentar significativamente la inserción de grupos funcionales carboxilos y particularmente hidroxilos en su superficie evidenciado por análisis de espectroscopia FTIR.

La oxidación de nanotubos de carbono permite disminuir el grado de aglomeración de éstos tanto en solventes polares como agua o etanol como también en la matriz de polipropileno. Esto fue corroborado por microscopia electrónica de transmisión (TEM).

La funcionalización de los nanotubos de carbono oxidados con AI o MMI mejora considerablemente la estabilidad de sus suspensiones en el tiempo en solventes polares como agua o etanol y facilita sus posteriores dispersiones en la matriz de polipropileno.

Las propiedades mecánicas de PPH mejoran al incorporar 0,5 % p/p de nanotubos de carbono, especialmente nanotubos funcionalizados con ácido itacónico, donde existe un aumento de hasta 40 % del módulo elástico.

Todos los nanocompositos mostraron estabilidad térmica mayor que el polipropileno debido a presencia de nanotubos de carbono. Esta mayor estabilidad se atribuyó a la capacidad de los nanotubos de restringir la agitación térmica del polímero como también a la mayor estabilidad y conductividad térmica de los nanotubos.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Moncada, R. Quijada, I. Lieberwirth, M. Yazdani-Pedram, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1376-1386 (2006)
- [2] S. H. Lee, E. Cho, S. H. Jeon, J. R. Youn, *Carbon*, **45**, 2810–2822 (2007).
- [3] P. Dubois, M. Alexandre, *Adv. Engin. Mat.*, **8**, 3 (2006)
- [4] J. N. Coleman, U. Khan, Y. K. Gun'ko, *Adv.Mater.*, **18**, 689–706 (2006)
- [5] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 357–401, (2010)
- [6] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *Chem. Phys.*, **2**, 78-105, (2001)
- [7] S. W. Kim, J. K. Kim, S. H. Lee, S. J. Park, K. H. Kang, *Int. J. Thermophys.*, **27**, 1, (2006)
- [8] D.R. Paul, L.M. Robeson, *Polymer*, **49**, 3187–3204 (2008)
- [9] U. Vohrer, N. Zschoerper, B. Moller (2008): <http://www.igb.fraunhofer.de>
- [10] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993)
- [11] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, *Zurn Fisic Chim*, **26**, 88-95 (1952)
- [12] M. Monthieux, V. Kuznetsov, *Carbon*, **44**, 1621 (2006)
- [13] T. Liljenberg, O. Hjortstam, S. Volponi, *ABB*, **53**, 2 (2003)
- [14] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Physic.*, **30**, 139-326 (1981)
- [15] G.L. Martin, P.R. Schwoebel, *Surf. Sci.*, **601**, 1521–1528 (2007)
- [16] A. B. Sulong, N. Muhamad, R. Ramli, B M. Deros, J. Park, *Europ. J. Sci. Res.*, **29**, 13-21 (2009)
- [17] S. W. Kim, J. K. Kim, S. H. Lee, S. J. Park, K. H. Kang, *Int. J. Thermophys.*, **27**, 1 (2006)
- [18] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas, *Polymer*, **45**, 4227–4239 (2004)
- [19] H. Zhang, Z. Zhang, *Europ. Pol. J.*, **43**, 3197–3207 (2007)
- [20] D. Xu, Z. Wang, *Polymer*, **49**, 330-338, (2008)
- [21] A. Funck, W. Kaminsky, *Compos. Sci. Tech.*, **67**, 906–915 (2007)
- [22] D.S. Bangarusampath, H Ruckdaschel, V Altstadt, J. K.W. Sandler, D Garray, M. S. P.Shaffer, *Polymer*, **50**, 5803–5811, (2009).
- [23] S.P. Bao, S.C. Tjong, *Mat. Sci. Engin. A* **485**, 508–51 (2008)
- [24] M. V. Jose, D. Dean, J. Tyner, G. Price, E. Nyairo, **103**, 3844-3850 (2007).
- [25] Baytubes C 150 P Preliminary Data Sheet for Product Development, Bayer Materials Science AG.
- [26] Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle, R. L.D. Whitby, S. V. Mikhailovsky, *Carbon*, **47**, 73–79, (2009)
- [27] L. Yan-Xin, D.U. Zhong-Jie, L. Y., Z. Chen, L. Hang-Quan, *Chinese J. Chem.*, **24**, 563—568 (2006)
- [28] J. Čech, S. A. Curran, D. Zhang, J. L. Dewald, A. Avadhanula, M. Kandadai, S. Roth, *Sol. Stat. Phys.*, **13**, 3221–3225 (2006)
- [29] D.-Y. Kim, Y. S. Yun, H. Bak, S. Y. Cho, H.-J. Jin, *Current Appl. Phys.*, **10**, 1046–1052 (2010)

- [30] F. Avile's, J.V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, *Carbon*, **47**, 2970–2975, (2009).
- [31] I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon*, **43**, 3124 (2005)
- [32] A. Rasheed, J. Y. Howe, M. D. Dadmun, P. F. Brito, *Carbon*, **45**(5), 1072-1080 (2007)
- [33] D. Bikiaris, A. Vassiliou, K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, A. Jannakoudakis, A. Docoslis, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 952-967 (2008)
- [34] L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, *J. Alloys Comp.* **501**, 77–84, (2010)
- [35] C-E Hong, J-e Lee, P. Kalappa, S. G. Advani, *Compos. Sci. Tec.*, **67**, 1027–1034 (2007)
- [36] H-y. Ma, L-f. Tong, Z-b. Xu, Z-p. Fang, *Adv. Func. Mater*, **18**, 414-421 (2008)
- [37] F. A. Abuilaiwi, T. Laoui, M. Al-Harhi, M. A. Atieh. *The Arabian J. Sci. Engin.*, **35**, 1C (2010)
- [38] J. Zou, S. I. Khondaker, Q. Huo, L. Zhai, *Adv. Funct. Mater*, **19**, 479–483, (2009)
- [39] Z. Zhou, S. Wang, L. Lu, Y. Zhang, Y. Zhang, *Compos. Sci. Tech.*, **68**, 1727–1733 (2008)
- [40] D. Tasis, N Tagmatarchis, A Bianco, M Prato, *Chem. Rev.*, **106**, 1105-1136 (2006)
- [41] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small*, **1**, 180 –192 (2005)
- [42] J. Coleman, U. Khan, W. Blau, Y. Gun'ko, *Carbon*, **44**, 1624–1652 (2006)