

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

### PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

#### OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE LAS NANOESTRUCTURAS HIBRIDAS: NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MULTIPLE-NYLON 6

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE

### MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

OBED ANDRES SOLIS GONZALEZ



TUTOR: Dra. Elena Golovataya D. AÑO: 2008.



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

#### DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Agradecimientos

Al proyecto PAPIT IN101906 por la beca otorgada durante la realización de este trabajo.

Al proyecto CONACYT 506420 por su apoyo económico a este proyecto de investigación.

A la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva, por su asesoría, apoyo y ayuda en este trabajo de investigación. A ella muchas gracias por su apoyo.

Al Dr. Vladimir Basiuk Evdokimenko, Jose Ocotlan Flores, Hugo Sanchez, Victor Meza Laguna y Edgar Alvarez por su asesoría técnica.

A los integrantes del jurado: Dr. Marcos Martínez García, Dr. José G. Salmones Blázquez, Dra. América R. Vázquez Olmos, Dra. Elizabeth S. Rodil Posada y Dr. Abraham F. Jalbout, por sus consejos y correcciones en la tesis.

> El presente trabajo de investigación se realizo en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), en el departamento de Materiales y Nanotecnología, en ciudad universitaria, UNAM.

### Dedicatoria

Quisiera dedicar esta tesis a mi familia: a mi papá, Norberto, a mi mamá, Hilda, a mi hermano, Ismet, y a mi hermana, Lizbeth, por su cariño, apoyo y paciencia para realizar este trabajo.

A mis padrinos, Leonor, Amador; a mis familiares, Andrés, Miriam, Andrea; a mis tíos, Álvaro, Silvia, Homero, Cesar, Rosalba. A todos ellos muchas gracias por apoyarme en las actividades que he realizado.

### Resumen

La polimerización libre de disolventes y en fase gaseosa de la épsiloncaprolactama que reaccionó con la 1,8-octanodiamina funcionalizada con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs-DA), se desarrolló como una técnica de química verde para preparar MWNTs-Nylon 6. El principal objetivo del presente estudio fue obtener MWNTs-Nylon 6. Otros objetivos fueron optimizar la temperatura, el tiempo y la estequiometría, esto con el fin de obtener una eficiente polimerización de la caprolactama. Los productos de la reacción se caracterizaron por espectroscopia infrarroja, Raman, análisis termogravimétricos y microscopía electrónica de transmisión y de barrido. El efecto de la temperatura fue estudiado en un intervalo de 170 a 210 grados centígrados. Con base en los resultados obtenidos a partir de las mediciones de infrarrojo y análisis termogravimétricos, se observó que a 190 grados centígrados una eficiente formación de nylon 6 con una relativa baja cantidad de épsilon-caprolactama como impureza. La reacción se realizó a diferentes tiempos: 1, 2, 4, 6 y 8 horas, y con base en los espectros de IR se determinó que el tiempo óptimo fue de 6 horas. El efecto de la estequiometría fue estudiado variando el peso de la épsilon-caprolactama y manteniendo constante la cantidad empleada de MWNTs-DA, con relaciones en peso de 1:0.1 a 1:1. A partir de los resultados obtenidos, se concluyó que el uso de relaciones en peso de 1:0.3 a 1:0.7 fueron las mejores para preparar MWNTs-Nylon 6, mientras que a relaciones más altas se obtuvo un incremento del contenido de monómero como impureza.

### Abstract

The solvent-free gas-phase polymerization of epsilon-caprolactam with 1,8diaminooctane-functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWNTs-DA) is proposed as a green chemistry approach to the preparation of MWNTs-Nylon 6 hybrid materials. The main goal of our study was to find a minimum temperature resulting in an efficient epsilon-caprolactam polymerization, along with the optimization of the weight ratio of MWNTs-DA to epsilon-caprolactam, and reaction time. We used infrared and Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, transmission and scanning electron microscopy to characterize the obtained products. The effect of temperature was studied in the range of 170-210 centigrade degree. Based on the infrared and thermogravimetric analysis measurements, we selected the reaction temperature of 190 centigrade degree as the one being reasonably low, and at the same time providing an efficient formation of nylon 6 along with a relatively low content of unreacted epsilon-caprolactam impurity. The reaction time tested was 1, 2, 4, 6 and 8 hours, and 6 hours was found to be optimal according to spectral studies. The effect of stoichiometry was studied by varying the weight ratio of MWNTs-DA to epsiloncaprolactam from 1:0.1 to 1:1. As a result, we suggest that the use of reagent ratios of 1:0.3 to 1:0.7 might be appropriate for preparing MWNTs-nylon 6 composites, whereas higher weight ratios are expected to increase the content of undesirable monomer impurities.

# Índice General

Agradecimientos	ii
Dedicatoria	iii
Resumen	iv
Abstract	v
Índice General	vi
Índice de Figuras	viii
Índice de Tablas	ix
Nomenclatura	X
1. Introducción	1
<ul> <li>1.1 Nanotubos de carbono (NTCs): morfología, síntesis, tipos de defectos y propiedades.</li> <li>1.1.2 Síntesis de los NTCs.</li> <li>1.1.3 Tipos de defectos en los NTCs.</li> <li>1.1.4 Propiedades de los NTCs.</li> <li>1.2 Química de los NTCs.</li> <li>1.2.1 Funcionalización por defectos oxidativos.</li> <li>1.2.2 Funcionalización en paredes.</li> <li>1.2.3 Funcionalización exohedral no covalente.</li> <li>1.2.4 Funcionalización endohedral no covalente.</li> <li>1.3.1 Síntesis del nanohibrido NTCs-Nylon 6.</li> <li>1.4 Técnicas de caracterización de NTCs.</li> <li>1.4.1 Caracterización por TGA.</li> <li>1.4.2 Caracterización por IR.</li> <li>1.4.4 Caracterización por TEM y SEM.</li> </ul>	$ \begin{array}{c} 1 \\ 3 \\ 5 \\ 6 \\ 9 \\ 10 \\ 13 \\ 15 \\ 19 \\ 19 \\ 24 \\ 30 \\ 30 \\ 33 \\ 36 \\ 42 \\ \end{array} $
<ul> <li>2. Desarrollo experimental.</li> <li>2.1 Objetivo general.</li> <li>2.2 Objetivos particulares.</li> <li>2.3 Material y equipo.</li> <li>2.4 Reactivos.</li> <li>2.5 Planteamiento del problema.</li> <li>2.6 Metodología de la síntesis de las nanoestructuras híbridas: Nanotubos de carbono de pared múltiple-Nylon 6.</li> </ul>	46 46 46 48 48 53
<ul> <li><b>3. Análisis y discusión de resultados</b></li> <li>3.1 Estudios preliminares de las muestras de MWNTs y MWNTs-DA</li> </ul>	57 57

	3.2	Serie (1) de la etapa 2: temperatura variable	61
		3.2.1 Estudio por espectroscopia FTIR y Raman de las muestras obtenidas	
		(parte dominante de la muestra, color negro)	62
		3.2.2 Estudios termogravimétricos (TGA) de las muestras obtenidas (parte	
		dominante de la muestra, color negro)	66
	3.3	Serie (2) de la etapa 2: tiempo variable	67
		3.3.1 Estudio por espectroscopia FTIR y Raman de las muestras obtenidas	
		(parte dominante de la muestra, color negro)	67
		3.3.2 Estudios termogravimétricos (TGA) de las muestras obtenidas (parte	
		dominante de la muestra, color negro)	69
	3.4	Serie (3) de la etapa 2: relación de pesos variable	70
		3.4.1 Estudio por espectroscopia FTIR y Raman de las muestras obtenidas	
		(parte dominante de la muestra, color negro)	71
		3.4.2 Estudios termogravimétricos (TGA) de las muestras obtenidas (parte	
		dominante de la muestra, color negro)	73
4.	Est	udio de la morfología de los MWNTs-Nylon 6 por microscopio óptico y	
	eleo	ctrónico (TEM y SEM)	75
	4.1	Estudio por microscopio óptico	75
	4.2	Estudio por SEM	78
	4.3	Estudio por TEM	79
C	oncl	usiones	81
Δ,	16V0	· Producción científica de la tesis	83
	ісли		05
Bi	blio	grafía	106

# Índice de Figuras

<ul> <li>1-2 Nanotubos de carbono con diferentes quiralidades</li> <li>1-3 Forma en que se enumera una placa de grafeno para identificar cada punto en el enrejado</li> </ul>	2 9 16
<ul> <li>1-3 Forma en que se enumera una placa de grafeno para identificar cada punto en el enrejado.</li> </ul>	9 16
	16
1-4 Esquema del polimero PmPV	18
1-5 (A) El poli(fenilacetileno) se adhirió a la punta del NTC. (B) Las cadenas de polímero se enrollaron sobre la superficie del NTC	- 17
1-6 Esquema del ácido 1-pirenobutanoico, éster de succidimilo y como interactú con el nanotubo de carbono	18
1-7 Relación área-volumen para materiales de relleno en forma de partícula, fibra capa	20
1-8 NTCs como relleno en un sistema polimérico	22
1-9 Síntesis in situ del nanocompósito SWNTs-Nylon 6, usando SWNTs-COOH	
ε-caprolactama como monómero	28
1-10 Síntesis del nanocompósito SWNTs-Nylon 6	29
1-11 Espectro FTIR de SWNT	34
1-12 Espectro FTIR de MWNTs-Nylon 6	35
1-13 Banda o modo tangencial G para SWNT semiconductor o metálico	38
1-14 Espectros Raman de SWNTs, MWNTs, grafito de alto orden estructural y	• •
grafito policristalino	40
1-15 Espectro Raman de la muestra de MWNTs-PPEI-El obtenido a partir de	44
1-16 Espectro Raman de los MWNTs-A antes y después de la desfuncionalización	41
térmica	42
1-17 Imagen por HRTEM de un SWNT con diámetro de 1.4 nm	43
1-18 Resultado final del procesamiento y segmentación de la imagen de los MWN 1-19 Imagen tridimensional obtenida por SEM de una muestra de MWNT	44
prístinos previamente purificados	45
2-1 Esquema general de síntesis de los MWNTs-Nylon 6	50
2-2 Unidad de piracileno en la tapa del NIC	51
2-3 Mecanismo de reacción para formar MWNI-DA	52
2-4 Secuencia de reacciones para formar MWNT-Nylon 6	53 57
2.2 Espectro Partico de la muestra MW/NTs	5/
2.2 Curve del TGA de la muestre MWNTs	50 50
2.4 Espectro ETIP de la muestra MWNTs DA	- 39 - 60
3.5 Espectro Paman de la muestra MWNTs DA	60
3-6 Curva del TGA de la muestra MWNTC-DA (1.8-octanodiamina)	61
3-7 Espectro FTIR hibliográfico del nylon 6	62
3-8 Espectro FTIR de la s-caprolactama que se utilizo en la etana 2	62
3-9 Espectros FTIR de las muestras de la serie (1) a 6 hrs	6 <u>4</u>
3-10 Espectro Raman representativo de la serie (1) correspondiente a la temperatur	07
$de 170 ^{\circ}\text{C}$ 6 hrs v relación de pesos 1·1 (MWNTs-Nvlon 6)	65
3-11 Curvas del TGA de las muestras de la serie (2) a 6 hrs	66
3-12 Espectros FTIR de las muestras de la serie (2) a 190 °C	68
3-13 Curvas del TGA de las muestras de la serie (2) a 190 °C	<b>70</b>

3-14	Espectros FTIR de las muestras de la serie (3) a 190 °C. y 6 hrs	72
3-15	Primera parte de las curvas del TGA de las muestras de la serie (3)	73
3-16	Segunda parte de las curvas del TGA de las muestras de la serie (3)	74
4-1	Imagen obtenida por microscopio óptico de los MWNTs-Nylon 6 en	
(	condiciones de reacción de 210 °C, 6 hrs y relación de pesos 1:1 (MWNTs-	
]	DA: ε-caprolactama)	75
4-2	Espectro FTIR de la fracción de color amarillo separada de la muestra en	
	condiciones de reacción de 210 °C, 6 hrs y relación de pesos de 1:1 (MWNTs-	
	DA:ɛ-caprolactama)	76
4-3	Espectro Raman de la fracción amarilla separada de la muestra de 210 °C, 6	
	hrs y relación de pesos de 1:1 (MWNTs-DA:ɛ-caprolactama)	77
4-4	Imágenes por SEM de la superficie de la muestra a 210°C, 6 hrs y	
	relación de peso 1:1 (MWNTs-DA:E-caprolactama)	79
4-5	Imágenes por TEM obtenidas a partir de la fracción amarilla de la muestra,	
	derivada de la reacción entre MWNTs-DA con ɛ-caprolactama (relación de	
	peso 1:1) a 200°C por 6 hrs	80

## Índice de Tablas

1-1	Características de los NTCs usando los tres principales métodos de síntesis	5
2-1	Condiciones experimentales de la serie (1)	55
2-2	Condiciones experimentales de la serie (2)	55
2-3	Condiciones experimentales de la serie (3)	56

## Nomenclatura

Α	Ampere (unidad de corriente eléctrica).
CVD	Método de deposición química de vapor.
DA	1,8-octanodiamina.
Dext	Diámetro exterior.
Dint	Diámetro interior.
DMF	Dimetilformamida.
FTIR	Espectroscopia infrarroja de transformadas de Fourier.
GPa	GigaPascal (unidad de presión).
gr	Gramos (unidad de peso).
HOPG	Grafito de alto orden estructural.
hr	Hora (unidad de tiempo).
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
IR	Espectroscopía infrarroja.
J	Joule (unidad de energía).
Κ	Kelvin (unidad de temperatura).
kV	Kilovoltio (unidad del potencial eléctrico y de fuerza electromotriz).
min	Minuto (unidad de tiempo).
mK	MiliKelvin (unidad de temperatura).
ml	Mililitro (unidad de volumen).
MPa	MegaPascal (unidad de presión).
MWNT	Nanotubo de carbono de pared múltiple.
nm	Nanómetro (unidad de longitud).
NTC	Nanotubo de carbono.
ODCB	Orto-diclorobenceno.
PEG	Poli(etilenglicol).
PmPV	Poli {(m-fenilenvinilen)-co-[(2,5-dioxioctil-p-fenilen) vinilen]}.
PPEI-EI	Poli (propioniloetilenimina-co-etilenimina).
RBM	Modo de respiración radial.
RMN	Resonancia magnética nuclear.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
SWNT	Nanotubo de carbono pared individual.

TEM	Microscopía electrónica de transmisión.
TGA	Análisis termogravimétrico.
THF	Tetrahidrofurano.
Torr	Torricelli (unidad de presión, 1 atm = 760 Torr).
TPa	TeraPascal (unidad de presión).
UV	Espectroscopía de ultravioleta.
W	Watt (unidad derivada de la potencia eléctrica).
W	Peso.

### Letra griega

μm Micrómetro

## Capítulo 1 Introducción

# **1.1 Nanotubos de carbono (NTCs): morfología, síntesis, tipos de defectos y propiedades**

Los nanotubos de carbono (NTCs) son estructuras cilíndricas formadas por moléculas hexagonales que se encuentran a lo largo del tubo. Esta distribución se consigue enrollando una placa de grafeno sobre sí misma. Existen diferentes maneras de envolver una placa de grafeno teniendo como resultados diferentes estructuras. El vector quiral especifica la manera de enrollar y se define como:  $C_h = na_1 + ma_2$ , en donde *n* y *m* son números enteros que marcan la posición de un átomo de carbono en la red hexagonal de grafeno y  $a_1$ ,  $a_2$  son vectores de celda unitarios en la misma estructura de grafeno (Figura 1-1) (Dresselhaus<sup>1</sup> et al., 2001).



**Figura 1-1**. Placa de grafeno bidimensional y el vector quiral  $C_h$ . Los valores *n* y *m* indican la forma de como enrollar la placa para formar un nanotubo, T denota el eje del tubo y  $a_1, a_2$  son vectores unitarios en la red hexagonal del grafeno.

Por lo tanto, se puede construir un NTC al especificar los valores de n y m correspondientes al vector quiral. Si en una placa de grafeno monoatómica se selecciona un punto que indique el origen y enseguida se identifica otro punto (por medio de los valores de n y m) que se encuentre a una cierta distancia del primero, entonces, al enrollar la superficie de grafeno y al hacer coincidir a los dos átomos, estos formaran un cilindro y la longitud del vector de unión entre los dos puntos será la circunferencia del nanotubo. Dicho vector tiene como origen el primer átomo de carbono y apunta hacia el segundo (Hamada<sup>2</sup> et al., 1992; Daenen<sup>3</sup> et al., 2003).

Se pueden generar tres tipos diferentes de NTCs según el valor de los números enteros n y m, los cuales determinan la quiralidad del tubo. Se clasifican como quirales y no quirales (zigzag y silla). Se dice que son quirales cuando  $n \neq m$ , en donde los nanotubos no tienen plano de reflexión (Figura 1-2). Son no quirales cuando n ó m = 0 (estructuras de zigzag); o también si n = m (estructuras de silla), teniendo esta clase de nanotubos plano de reflexión (Dresselhaus<sup>1</sup> et al., 2001).



**Figura 1-2.** Nanotubos de carbono con diferentes quiralidades (n,m): (a) conformación de silla, (b) arreglo en zigzag, y (c) estructura quiral.

Los NTCs pueden ser cerrados (con tapas) o abiertos, dependiendo del tipo de tratamiento de purificación que se les aplique. Cuando son cerrados, las tapas están compuestas por estructuras parcialmente formadas de fullerenos, como el C<sub>60</sub>, las cuales son diferentes en reactividad con respecto a las paredes del nanotubo (Daenen<sup>3</sup> et al., 2003). Un NTC puede tener una placa de grafeno cilíndrica (SWNT) o múltiples capas concéntricas (MWNT) con una separación entre ellas igual a la distancia interplanar del grafito (0.34-0.36 nm) (Mamalis<sup>4</sup> et al., 2002). Con respecto a la quiralidad, los MWNTs presentan estructuras más complejas que los SWNTs. Por ejemplo, pueden tener una secuencia de capas idénticas (con una serie de estructuras de silla (a) o zigzag (b) o quiral (c)); o una mezcla de distintas capas ordenadas (a, b, c, a, b, c) o capas aleatorias (a, c, c, b, a, b).

#### 1.1.2 Síntesis de los NTCs

Los principales métodos de síntesis para la producción de NTCs son por: descarga eléctrica de arco voltaico, vaporización láser y deposición química de vapor (Daenen<sup>3</sup> et al., 2003). Los dos primeros se basan en la vaporización del carbono en una atmósfera inerte y el tercero es un método químico (Journet y Bernier<sup>5</sup>, 1998). Cada técnica tiene sus propias características y matices que determinan parámetros importantes como son, eficiencia de la reacción, diámetro, longitud y estructura de los nanotubos. Estas tres técnicas se describirán a continuación.

#### Método de descarga eléctrica de arco voltaico

Se realiza en una cámara llena de un gas inerte (He o Ar) que se encuentra a una presión de 100-600 Torr. El reactor contiene dos electrodos de grafito separados a una distancia de 1 mm o menos, los cuales funcionan como cátodo y ánodo. A través de ellos se hace circular una corriente eléctrica<sup>1</sup> intensa de 70-100 A provocando una mayor temperatura en la superficie del ánodo (4000 K) con respecto a la del cátodo (3500 K), esto ocasiona que parte del ánodo se consuma por sublimación en forma de plasma y se deposite en la superficie del cátodo, en donde el deposito de carbono contiene en mayor parte nanotubos. Los MWNTs pueden formarse sin el uso de catalizadores, pero en el caso de la síntesis de SWNTs es necesario dopar el ánodo con un metal de transición (Fe, Co o

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Generalmente se usa corriente directa debido a que proporciona mayores rendimientos

Ni) o una mezcla de ellos. La calidad y cantidad de nanotubos depende de varios factores tales como, concentración del metal, presión del gas, tipo de gas, de corriente eléctrica (directa o alterna) y geometría del sistema (Journet y Bernier<sup>5</sup>, 1998; Saito<sup>6</sup>, 2000; Daenen<sup>3</sup> et al., 2003).

#### Método de vaporización láser

En este método se emplean pulsos intensos láser que inciden en una barra de grafito, la cual se encuentra en un horno tubular a una temperatura controlada de 1200 °C. Durante el desarrollo de la síntesis se hace pasar un gas inerte el cual tiene una doble función; una de ellas es transportar el material gaseoso a la zona en donde se encuentra el condensador, que enfría el gas y este producto se recolecta en forma de hollín; la otra función es mantener una presión de 500 Torr en la cámara de reacción. El producto condensado contiene SWNTs si se emplean catalizadores como el Fe, Co, Ni o Y, y MWNTs si se usa grafito puro. Sin embargo, se prefieren sintetizar SWNTs porque se obtienen muestras uniformes y proporciona altos rendimientos. Los SWNTs sintetizados no se forman individualmente si no que aparecen como racimos (Journet y Bernier<sup>5</sup>, 1998; Dresselhaus<sup>1</sup> et al., 2001; Daenen<sup>3</sup> et al., 2003).

#### Método de deposición química de vapor (CVD)

Consiste en preparar un substrato catalítico e introducir un flujo gaseoso de un hidrocarburo (metano, acetileno o etileno) o una fuente de carbono gaseosa (CO) a una cámara de reacción que se encuentra a una temperatura entre 700-900 °C a presión atmosférica. El gas al calentarse se descompone en especies de carbonos reactivas, las cuales se difunden hacia el substrato en donde crecen los NTCs. El substrato se elabora comúnmente de silicio y el catalizador es un compuesto de nanopartículas metálicas  $(Fe^{+2}, Co^{+2} o Ni^{+2})$ . Se pueden formar SWNTs o MWNTs dependiendo de los parámetros de reacción, como son: el tipo de hidrocarburo, el catalizador y la temperatura. El tamaño de los NTCs depende del tamaño de las partículas del catalizador y de la clase de técnica de deposición usada; por ejemplo, CVD de soporte de aerogel, de crecimiento en fase vapor, utilizando un alcohol como catalizador o un láser como fuente de energía (Dresselhaus<sup>1</sup> et al., 2001; Mamalis<sup>4</sup> et al., 2003).

En la siguiente Tabla 1.1 se presenta un resumen de las principales características de los métodos de síntesis anteriormente descritos (Daenen<sup>3</sup> et al., 2003).

	Descarga eléctrica de	Deposición química	Vaporización láser
	arco voltaico	de vapor	
Eficiencia	30 a 90 %W.	20 a 100 %W.	Por arriba de 70 %W.
SWNTs	Tubos cortos con	Tubos largos	Tubos largos con
	diámetros de 0.6 a	con diámetros	diámetros de 1 a
	1.4 nm.	de 0.6 a 4 nm.	2 nm.
MWNTs	Tubos cortos con	Tubos largos	Es posible sintetizar
	diámetros interiores de	con diámetros	MWNT pero resultan
	1-3 nm y diámetros	de 10-240 nm.	muy costosos.
	exteriores de ~10 nm.		
Ventajas	No es muy caro;	Control de los	Control de diámetros;
	producto con pocos	diámetros; se	producto con pocos
	defectos estructurales.	aplica a escala	defectos estructurales.
		industrial.	
Desventajas	Los NTCs tienden a ser	Usualmente	Técnica muy costosa
	tubos cortos y con	tienen defectos	porque se requiere un
	tamaños aleatorios.	estructurales.	láser potente.

Tabla 1-1. Características de los NTCs usando los tres principales métodos de síntesis.

#### 1.1.3 Tipos de defectos en los NTCs

Los NTCs sintetizados contienen impurezas tales como, carbono amorfo, partículas de grafito, fullerenos pequeños y partículas del catalizador incrustadas en los nanotubos. Este tipo de subproductos se pueden eliminar utilizando tratamientos oxidativos con ácidos (HNO<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o una mezcla de ellos), microfiltración o cromatografía (Hirsch<sup>7</sup>, 2002; Daenen<sup>3</sup> et al., 2003). Si se usa una técnica oxidativa para remover las impurezas se formarán defectos en las paredes o en las entradas, además de que pueden cortar al NTC dejando una estructura abierta (sin tapas) (Bahr y Tour<sup>8</sup>, 2002; Basiuk y Basiuk<sup>9</sup>, 2003). De entre los defectos oxidativos que se forman el más importante es el grupo funcional carboxilo (-COOH). Dicho grupo tiene la ventaja de

servir como ancla para formar uniones covalentes con otros compuestos. Existen otras clases de defectos, por ejemplo, cuando se remplaza un hexágono por un heptágono o un pentágono en la superficie de las paredes, esto ocasiona deformaciones hacia dentro o hacia afuera de las estructuras (Hirsch<sup>7</sup>, 2002). Se ha determinado que los NTCs pueden tener un cierto número límite de defectos antes de que sus propiedades macroscópicas se pierdan, especialmente las eléctricas y las mecánicas (Hirsh<sup>7</sup>, 2002).

#### **1.1.4 Propiedades de los NTCs**

Las propiedades de los NTCs son muy singulares en comparación con otros materiales. Los enlaces entre carbono-carbono tienen hibridaciones sp<sup>2</sup> y su curvatura les proporciona una reactividad mayor en comparación con una placa de grafeno; por lo anterior, mientras mayor sea la curvatura mayor será la tendencia a reaccionar (Hirsch<sup>7</sup>, 2002). Esto es especialmente válido para los SWNTs con diámetros de 1 o 2 nm. Se pueden llevar a cabo reacciones de adición si se utilizan sustancias altamente reactivas, por ejemplo, utilizando flúor elemental, sales de diazonio, etc. De esta manera es posible funcionalizar las paredes de los nanotubos con enlaces covalentes (Hirsch<sup>7</sup>, 2002).

Los NTCs tienden a formar agregados moleculares debido a las fuertes interacciones de superficie (fuerzas de van der Waals) que existen entre este tipo de estructuras, ocasionando que sean muy difíciles de solubilizarlos y dispersarlos. Las cadenas de carbono relativamente largas que se puedan unir a los nanotubos, como hidrocarburos u otra clase de moléculas, les proporcionan una mejor solubilidad. Esto se debe a que este tipo de uniones puede separar al nanotubo de los agregados que forma espontáneamente. En general se pude decir que las funcionalizaciones covalentes les otorgan a los NTCs una mejor solubilidad a las muestras. Por ejemplo, cuando los NTCs se funcionalizán con la octadecilamina vía defectos oxidativos, formando enlaces covalentes (Basiuk y Basiuk<sup>9</sup>, 2003; Hirsch<sup>7</sup>, 2002; Sun<sup>10</sup> et al., 2002).

Los nanotubos poseen propiedades mecánicas notables debido a la estructura que tienen. Por ejemplo, el diámetro puede ser mil veces menor que la longitud, lo que se llama razón de aspecto extrema, por lo que se pueden considerar estructuras unidimensionales. El enlace covalente entre dos átomos de carbono es uno de los enlaces más fuertes que existe en la naturaleza. Estas dos propiedades que tienen los NTCs, el enlace carbonocarbono y la estructura unidimensional, les proporcionan una alta resistencia mecánica. Los SWNTs en forma de racimos tienen una resistencia a la tracción o tensión entre 10-52 GPa y un MWNT individual entre 11-63 GPa. Estas mediciones de tensión, de los SWNTs y de los MWNT, se hicieron usando un mismo método; utilizaron un microscopio electrónico en donde en el interior se colocaron los NTCs y se realizaron las pruebas de tensión (Coleman<sup>11</sup> et al., 2006). Comparando los valores de tensión de los NTCs con respecto a las aleaciones de acero de alta resistencia, que tienen un punto de ruptura de alrededor de 2 GPa, los NTCs tienen una resistencia por lo menos cinco veces mayor que las aleaciones de acero (Mamalis<sup>4</sup> et al., 2003).

Los NTCs poseen una alta flexibilidad debido a las longitudes tan largas que pueden alcanzar (hasta centímetros). El comportamiento elástico de un material puede ser descrito por un parámetro característico llamado modulo de Young. El modulo de Young para un SWNT puede llegar a 1 TPa y en forma de agregados moleculares puede decaer a 100 GPa (Dresselhaus<sup>1</sup> et al., 2001). No obstante, en la literatura se reportan valores experimentales del modulo elástico para racimos de SWNTs entre 0.32-1.47 TPa y para MWNTs individuales entre 270-950 GPa (Coleman<sup>11</sup> et al., 2006). Estos valores dependen fuertemente de la cristalinidad del material, de la concentración de defectos presentes en la estructura (como pares de pentágonos-hexágonos) y del tipo de síntesis empleada (Terrones<sup>12</sup> et al., 2003). Un ejemplo de este último factor es que para MWNTs obtenidos por el método de descarga eléctrica de arco voltaico, el valor del modulo de elasticidad fue aproximadamente 1 TPa, un modulo dos ordenes de magnitud más grande que el obtenido por MWNTs producidos por el método de deposición química de vapor (Mamalis<sup>4</sup> et al., 2003).

En cuanto a la densidad, los NTCs en forma de racimos tienen valores entre 1.3-1.4  $gr/cm^3$ . Una densidad muy baja para ser la de un sólido, ya que el aluminio tiene una densidad de 2.7  $gr/cm^3$  (Mamalis<sup>4</sup> et al., 2003).

Los NTCs tienen una gran estabilidad térmica, en atmósfera de aire son estables hasta 750 °C y en vacío la estabilidad pude llegar hasta los 2800 °C. Los cables metálicos de

los microcircuitos (microchips) se funden entre 600 y 1000 °C en atmósfera de aire, lo que significa que los NTCs son en promedio tan estables térmicamente como esta clase de materiales, por lo que les confiere posibles aplicaciones en el área de la electrónica. Las conductividades térmicas de los materiales con base en el carbono tienen los valores más altos que cualquier otro material conocido a temperaturas moderadas. La conductividad térmica para muestras de SWNTs en forma de agregados moleculares a temperatura ambiente es de ~ 35 W/mK, y para SWNTs tratados térmicamente fue de 200 W/mK; además el tratamiento térmico sirvió para eliminar la mayoría de los defectos estructurales. Por consiguiente, los NTCs mientras menos defectos tengan mejor serán sus propiedades térmicas. Debido a que estas muestras tienen muchas conexiones entre racimos de tubos, se espera que tubos individuales tengan una conductividad térmica significativamente más alta que las muestras en bulto (Dresselhaus<sup>1</sup> et al., 2001). Por ejemplo, en un estudio teórico realizado a un tubo de SWNT, se calculó una conductividad térmica de 6600 W/mK a temperatura ambiente, un valor inusualmente alto; el diamante casi puro trasmite 3320 W/mK (Berber<sup>13</sup> et al., 2000).

De acuerdo al tipo de geometría (diámetro, quiralidad, defectos estructurales, etc.) y al grado de cristalinidad (perfección en el enrejado hexagonal) los NTCs pueden ser metálicos o semiconductores. Por ejemplo, en experimentos realizados para medir la resistencia en varios MWNTs que fueron aislados en forma de tubos individuales, se obtuvieron valores entre ~  $1.2 \times 10^{-4} - 5.1 \times 10^{-6}$  ohm·cm a 300 K según variaba su estructura morfológica (Terrones<sup>12</sup>, 2003). Los NTCs también exhiben propiedades únicas en la conductividad eléctrica, ya que poseen una capacidad en el transporte de corriente eléctrica de 1 billón A / cm<sup>2</sup> (Alcca<sup>14</sup>, 2005).

Los estudios teóricos sobre las propiedades eléctricas de los nanotubos indican que todas las estructuras con valores de n = m (silla) tienen carácter metálico, también cuando los valores de n - m sean múltiplos de tres en las configuraciones de zigzag o quiral (Figura 1-3) (Terrones<sup>12</sup>, 2003).



**Figura 1-3**. Forma en que se enumera una placa de grafeno para identificar cada punto en el enrejado. Las líneas discontinuas indican las estructuras que se pueden generar al enrollar la placa en esa dirección (silla y zigzag). Además en el dibujo se observa que todas las estructuras de silla son metálicas.

#### 1.2 Química de los NTCs

El estudio químico de los NTCs se ha centrado generalmente hacia el análisis de los SWNTs debido a que tienen una estructura molecular más sencilla (Basiuk y Basiuk<sup>9</sup>, 2003). Con la funcionalización química de los NTCs se pueden tener muestras más solubles en disolventes orgánicos, además de que se pueden crear nuevas clases de materiales híbridos. Los trabajos que se han desarrollado para las funcionalizaciones covalentes describen principalmente dos tipos de reacciones: por defectos oxidativos (método indirecto) y en paredes (método directo). Por otra parte, existen interacciones no covalentes o supramoleculares que pueden desarrollarse afuera (exohedral) o adentro (endohedral) de las estructuras. Las interacciones exohedrales pueden ser de dos tipos: hidrofóbicas e interacciones  $\pi$ . Las endohedrales implican el almacenamiento de moléculas huésped en la estructura interna de los nanotubos. A continuación se mencionaran estos tipos de uniones.

#### 1.2.1 Funcionalización por defectos oxidativos

En esta sección se describirán las reacciones de los NTCs para funcionalizarlos con amidas y esteres, vía defectos oxidativos, pero antes se describirá brevemente que tipo de defectos oxidativos se encuentran en los NTCs.

Como se mencionó en la sección 1.1.3, los defectos se originan por métodos oxidativos que sirven para purificar y/o cortar los NTCs. La oxidación produce compuestos con grupos funcionales con base en el oxigeno (ésteres, carboxilos, etc.) los cuales se localizan en las aberturas terminales del nanotubo o, si las condiciones de purificación son severas, en las paredes. Mawhinney<sup>15</sup> et al. realizaron un estudio para determinar el porcentaje de defectos oxidativos que había en varias muestras de SWNTs oxidados; en cada muestra que analizaron encontraron que alrededor del 5 % del total de átomos de carbono de la muestra se encontraba en sitios de defectos oxidativos, es decir, el átomo de carbono estaba unido a una molécula de oxigeno. Teniendo en mente lo anterior, de este ~ 5 % de defectos oxidativos que tienen los SWNTS oxidados, otro estudio cuantificó que porcentaje eran grupos carboxilos (-COOH) exclusivamente. Mediante una titulación ácido-base selectiva determinaron que en las muestras analizadas de SWNTs oxidados alrededor de 1 a 2 % son grupos -COOH (Hu<sup>16</sup> et al., 2001), el porcentaje restante son átomos de carbono del NTC (~ 95 %) y defectos oxidativos que no reaccionaron en la titulación selectiva (~ 3 %). Estos grupos carboxilos son los grupos funcionales más importantes de los defectos oxidativos ya que abren la posibilidad a un vasto campo de reacciones (Bahr y Tour<sup>8</sup>, 2002).

La reacción más común usando los defectos oxidativos (-COOH) es la derivación de amidas. De esta manera se tiene la siguiente reacción general (Basiuk<sup>17</sup>, 2008):

$$NTC - COOH \xrightarrow{SOCl_2} NTC - COCl \xrightarrow{R-NH_2} NTC - CONH - R$$
(1)

en donde R puede ser un hidrógeno o un grupo alquilo.

Las amidas pueden ser sintetizadas directamente partiendo de los ácidos carboxílicos (R-COOH), aunque la ruta de síntesis más empleada para formar las amidas es vía

cloruro del ácido (R-COCl), debido a que proporciona condiciones de reacción más moderadas y con frecuencia da mejores rendimientos.

La mayoría de los estudios reportan que los NTCs oxidados se activan con cloruro de tionilo (SOCl<sub>2</sub>), ya que los grupos -COOH no son reactivos a temperatura ambiente, para posteriormente reaccionar con una amina en un solvente aprótico y formar una amida (Basiuk<sup>17</sup>, 2008). Algunos ejemplos de lo anterior son las reacciones de SWNT-COOH con amino alcanotioles, alquilaminas, derivados de la anilina, dendrímeros y polímeros con grupos NH o NH<sub>2</sub> (Basiuk y Basiuk<sup>9</sup>, 2003).

Otra ruta de síntesis para obtener amidas involucra las carboimidas (Basiuk y Basiuk, 2003<sup>9</sup>; Nepal y Geckeler<sup>18</sup>, 2006). Esta ruta consiste en dos pasos que son análogos a la reacción (1). En la primera etapa reaccionan los nanotubos con las carboimidas para obtener un intermediario, la o-acilisourea. Posteriormente en la segunda etapa el intermediario es desplazado por la amina para obtener una amida. Se tienen varias ventajas al usar carboimidas en comparación con el cloruro de tionilo, algunas de ellas son, la velocidad de aminolisis es más alta que la de hidrólisis y el intermediario de la carboimida (o-acilisourea) es más estable a la humedad que el cloruro de acilo, permitiendo una alta selectividad en la reacción y condiciones experimentales más flexibles.

Otro tipo de reacción es la esterificación (Basiuk<sup>17</sup>, 2008; Basiuk y Basiuk<sup>9</sup>, 2003), de acuerdo a la siguiente reacción general:

$$NTC - COOH \xrightarrow{SOCl_2} NTC - COCl \xrightarrow{R-OH} NTC - COOR'$$
(2)

donde R' puede ser un sustituyente alifático o aromático. Esta reacción es similar a la síntesis con amidas, ya que el cloruro de tionilo activa al grupo carboxilo para que reaccione con el alcohol y forme el éster. Un ejemplo de la reacción (2) es la funcionalización de SWNTs-COOH con n-octadecilalcohol a 117 °C utilizando piridina como solvente. El producto (SWNTs-Éster) fue soluble en disolventes orgánicos comunes tales como THF y cloroformo. En otro estudio se usaron cadenas poliméricas

que contenían grupos funcionales -OH para formar uniones éster con los grupos carboxilo de los SWNTs y MWNTs.

Desde un punto de vista práctico, una característica importante de los ésteres es que pueden desfuncionalizarse vía hidrólisis catalizada con un ácido o una base. Esto permite recuperar a los nanotubos, los cuales se precipitan en la disolución. Por ejemplo, para los MWNTs o SWNTs funcionalizados con el poli(etilenglicol) (PEG), es decir las muestras de MWNTs-PEG o SWNTs-PEG, se pueden desfuncionalizar vía hidrólisis catalizada por acido y realizada a reflujo con un acido fuerte como el acido trifluoro acético, permitiendo recuperar a los NTCs los cuales precipitan en la disolución (Sun<sup>10</sup> et al., 2002).

Una alternativa a las reacciones (1) y (2), descritas anteriormente, es la activación térmica de los grupos carboxilo sin emplear disolventes (Basiuk y Basiuk<sup>9</sup>, 2003; Basiuk<sup>17</sup>, 2008). La principal ventaja de este tipo de reacciones es que no hay contaminación por disolventes (química verde), se evita la agregación de partículas indeseables en la derivación del material y, para algunas reacciones, proporciona rendimientos tan buenos como los usados con el cloruro de tionilo. En este método se activa el grupo -COOH unido a los nanotubos por incremento de temperatura para formar derivados de ácidos, como amidas y ésteres, por medio de una reacción directa (de un solo paso). Para el caso de la amidación, hay trabajos que reportan el uso de MWNTs oxidados que reaccionaron con amino polímeros a 160-180 °C en una atmósfera de nitrógeno, para obtener MWNTs-Poliamidas (Basiuk y Basiuk<sup>9</sup>, 2003). En otro estudio reaccionarón SWNTs oxidados con diferentes alquilaminas (dipentilamina o 1-octadecilamina); la reacción la llevaron acabo a 150-180 °C por aproximadamente 1 hr, obteniendo un producto con un alto rendimiento (Basiuk y Basiuk<sup>9</sup>, 2003):

$$SWNT - COOH + HN - R`R`` \xrightarrow{150-180°C} SWNT - CONRR`` + H_2O$$

en donde R` y R`` son cadenas alifática. Otro factor estudiado es el efecto que tiene la quiralidad de los nanotubos para favorecer energéticamente la reacción de amidación. En un estudio teórico en donde se consideraron estructuras de zigzag y silla de los SWNTs y la molécula de metilamina en fase gaseosa, demostró que las estructuras de

silla son mucho más favorables energéticamente que las de zigzag. No obstante y en forma general, la reacción de amidación no es favorable energéticamente (Basiuk y Basiuk<sup>9</sup>, 2003; Basiuk<sup>19</sup> et al., 2001). Se puede favorecer aumentando la temperatura, por ejemplo, en la reacción entre SWNTs-COOH y la nonilamina en fase gaseosa y presión reducida, se favoreció la reacción al aumentar la temperatura a 160-170 °C, promoviendo esta funcionalización (Basiuk<sup>20</sup> et al., 2002).

#### **1.2.2 Funcionalización en paredes**

En la estructura de los NTCs se ubican dos zonas susceptibles de reaccionar, las paredes y las tapas, siendo estas últimas la más reactivas debido a que tienen una mayor curvatura. No obstante, para la mayoría de los casos el producto final usualmente no tiene tapas ya que la muestra se somete a purificaciones oxidativas. Además, todavía no existe una metodología que indique una ruta de síntesis directa ya sea en tapas o en paredes (Nepal y Geckeler<sup>18</sup>, 2006). Las reacciones eficientes en las paredes son posibles con diámetros pequeños de nanotubos y moléculas altamente reactivas (Hirsch<sup>7</sup>, 2002).

La halogenación de NTCs se puede llevar a cabo utilizando flúor elemental a una temperatura de 150-325 °C, según la siguiente reacción:

$$SWNT + F_2 \xrightarrow{\Delta(150-325)^o C} SWNT - [F]_m$$

Los estudios en este campo demostraron que a temperaturas mayores de 400 °C las estructuras de SWNTs pueden ser destruidas por la fluoración, mientras que a temperaturas menores de 325 °C la forma cilíndrica se mantiene. La unión del flúor con SWNTs se confirmo mediante infrarrojo al obtener vibraciones C-F entre 1220-1250 cm<sup>-1</sup>. Además las propiedades eléctricas se modificaron sustancialmente, los SWNTs que se utilizaron antes de la reacción tuvieron una conductividad térmica alta mientras que el producto fluorado presentó condiciones aislantes a temperaturas más bajas de 250 °C. Otro cambio importante fue la solubilidad, el producto final fue soluble usando varios solventes comunes, como DMF y THF (Bahr y Tour<sup>8</sup>, 2002; Basiuk<sup>17</sup>, 2008).

Lo anterior hizo posible una mejor dispersión de los nanotubos, logrando de esta manera llevarse a cabo las siguientes reacciones (Nepal y Geckeler<sup>18</sup>, 2006):

$$SWNT - [F]_n + N_2 H_4 \xrightarrow{T \text{ amb}} SWNT$$
(3)

$$SWNT - [F]_n + R - MgBr \ o \ R - Li \longrightarrow SWNT - [R]_m$$
(4)

En la reacción (**3**), los SWNTs fluorados reaccionan con hidrazina a temperatura ambiente, dando como producto nanotubos libres de flúor. En la reacción (**4**), los SWNTs se alquilan al reaccionar con nucleófilos fuertes, como reactivos de Grignard o compuestos de alquilitio, que sustituyen a los átomos de flúor.

Otra reacción muy estudiada es la funcionalización de grupos arilos con SWNTs de diámetros pequeños (~ 0.7 nm) utilizando sales de diazonio, según la siguiente reacción de reducción (Bahr y Tour<sup>8</sup>, 2002):

$$\mathbb{R} - \bigcup \mathbb{N} \equiv \mathbb{N}BF_4^- + e^- \longrightarrow \mathbb{R} - \bigcup \mathbb{N} + \mathbb{N}_2 \xrightarrow{SWDT} SWNT - \bigcup \mathbb{R}$$
$$R = Cl, Br, F, \mathbb{N}O_2, C(CH_3)_3, CO_2CH_3, (CH_2)_{13}CH_3$$

La síntesis se lleva a cabo en una celda electrolítica de tres electrodos en donde el electrodo de trabajo es una película delgada de SWNTs ("bucky paper"); posteriormente este electrodo se sumerge en una disolución de acetonitrilo conteniendo la sal de diazonio y un electrolito; por último, se aplica un cierto potencial para reducir a la sal y generar un radical arilo que se une covalentemente a la superficie de carbono del nanotubo. Con esta técnica se obtiene un alto rendimiento en la reacción (Bahr<sup>21</sup> et al., 2001).

Otro método de arilación utilizando sales de diazonio consiste en inducir la reacción térmicamente. En esta técnica se prepara una suspensión de SWNTs con 1,2diclorobenceno (ODCB), y una disolución de un derivado de la anilina con acetonitrilo, al mezclarse y al adicionar nitrito de isoamilo se genera *in situ* la especie reactiva arildiazonio, según la siguiente reacción (Bahr y Tour<sup>22</sup>, 2001):

$$SWNT + R - \bigcirc -NH_2 \xrightarrow[ODCB/CH_3CN, 2:1]{ODCB/CH_3CN, 2:1]} SWNT - \bigcirc -R$$
$$R = Cl, C(CH_3)_3, CO_2CH_3, NO_2, COOH$$

El producto obtenido fue caracterizado por UV/vis y Raman, obteniéndose evidencias de la derivación de la muestra. Adicionalmente, el compuesto aromático se pudo remover de los nanotubos calentando el producto en una atmósfera de argón. Este método además de ser tan eficiente como el electroquímico permite la generación *in situ* del compuesto de diazonio, el cual es inestable y sensible a la luz (Bahr y Tour<sup>22</sup>, 2001). Por otra parte, el resultado más importante que se observó utilizando las síntesis vía sales de diazonio, es que pueden reaccionar selectivamente con los SWNTs metálicos, abriendo la posibilidad a los métodos de separación por quiralidad (Nepal y Geckeler<sup>18</sup>, 2006).

Los nanotubos pueden reaccionar con radicales para generar enlaces covalentes en las paredes. Para tal fin, en la literatura se ha reportado la adición por fotoinducción del yoduro de heptadecafluoroctilo que reacciona con los SWNTs (Holzinger<sup>23</sup> et al., 2001):

$$F \xrightarrow{F} F \xrightarrow{F} F \xrightarrow{F} F \xrightarrow{F} F \xrightarrow{F} F \xrightarrow{F} I \xrightarrow{SWNTs} SWNTs \left[ CF_2 - (CF_2)_6 - CF_3 \right]_n$$

Según los estudios que realizaron, no observaron diferencias en las solubilidades entre el producto obtenido y la muestra de partida.

#### 1.2.3 Funcionalización exohedral no covalente

Las uniones covalentes rompen los enlaces  $\pi$  que están en la superficie del nanotubo, porque al adicionar una nueva molécula a las paredes cambia el tipo de hibridación sp<sup>2</sup> que tienen los átomos de carbono. Esto implica una alteración en las propiedades mecánicas y eléctricas. Una alternativa a lo anterior sería emplear

funcionalizaciones no covalentes que mantengan estas propiedades en los nanotubos ( $Star^{24}$  et al., 2003).

Para tal fin se han realizado reportes de compuestos de SWNTs/Polímero utilizando diferentes tipos de macromoléculas. Un ejemplo de lo anterior es el empleo de la macromolécula poli{(m-fenilenovinileno)-co-[(2,5-dioxioctilo-p-fenileno) vinileno]} (PmPV; ver Figura 1-4) para formar complejos supramoleculares con los SWNTs. Esto se logró a través de fuerzas de van der Waals e interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre el polímero y la superficie del nanotubo. El experimento consistió en adicionar SWNTs a una disolución de PmPV en cloroformo; después se llevó a ultrasonido en donde se formó una disolución estable transparente. El producto se caracterizó por UV/vis y RMN. Una propiedad importante de la estructura SWNTs/PmPV es el aumento de la conductividad con respecto al polímero puro, por un factor de ocho (Star<sup>24</sup> et al., 2003).



Figura 1-4. Esquema del polímero PmPV.

También se han usado reacciones *in situ* para envolver a los nanotubos, durante el proceso de formación del polímero. Por ejemplo, en la polimerización del fenilacetileno utilizando como catalizador un complejo organometálico. Al comenzar la reacción la especie en propagación empezó a enrollarse en forma de espiral sobre la superficie de los MWNTs, gracias a que el alquino del acetileno terminal (R-C=C-H) pudo formar uniones por puentes de hidrógeno con moléculas y/o grupos ricos en electrones  $\pi$ , tales como los NTCs (=C-H---- $\pi$ ). El producto obtenido fue soluble en THF, tolueno, cloroformo y 1,4-dioxano. La característica importante de este producto es que los NTCs exhibieron un efecto fotosensibilizador alto que protegió al polímero de la foto degradación bajo irradiaciones de láser intensas, tanto como 10 J/cm<sup>2</sup> (Tang y Xu<sup>25</sup>, 1999).



**Figura 1-5.** (A) El poli(fenilacetileno) se adhirió a la punta del NTC. (B) Las cadenas del polímero se enrollaron sobre la superficie del NTC (Tang y  $Xu^{25}$ , 1999).

En otro caso se utilizo el ácido 1-pirenobutanóico, éster de succidimilo (una molécula bifuncional; Figura 1-6) como medio para inmovilizar biomoléculas sobre la superficie de los nanotubos vía interacciones no covalentes. El grupo pireno de naturaleza altamente aromática se unió a las paredes de los SWNTs vía interacciones  $\pi$ . El otro grupo funcional (éster de succidimilo) es altamente reactivo hacia sustituciones nucleofílicas de aminas primarias y secundarias. Las proteínas, como la ferritina o estreptavidina, tienen grupos amina en la superficie y pueden unirse a los grupos relacionados con la N-hidroxisuccinimida para inmovilizarse en esta molécula. Las posibles aplicaciones para estos tipos de compuestos pueden ser materiales tales como biosensores (Cheng<sup>26</sup> et al., 2001).



**Figura 1-6.** Esquema del ácido 1-pirenobutanóico, ester de succidimilo (1) y como interactúa con el nanotubo de carbono. El grupo pireno interacciona con las paredes del NTC vía enlaces  $\pi$ . El éster de succidimilo reacciona con los grupos amina de las proteínas inmovilizándolas (Cheng<sup>26</sup> et al., 2001).

Los surfactantes pueden formar compuestos supramoleculares con los NTCs para mejorar la dispersión de estos últimos en disolución. Aunque el mecanismo por el cual interactúan todavía no esta claro, se puede mencionar que las principales fuerzas que intervienen en la adsorción de surfactantes iónicos en la superficie del nanotubo son por atracciones electrostáticas o coulómbicas entre la *cabeza* del surfactante y la superficie con carga del NTC, y fuerzas hidrofóbicas entre la *cola* del surfactante y el nanotubo (este último de naturaleza hidrofóbica). Para conocer el tipo de interacción que predomina, unos investigadores realizaron un estudio donde analizaron el surfactante aniónico dodecilbencensulfonato de sodio con SWNTs. Los resultados determinaron que las fuerzas hidrofóbicas predominan y las fuerzas coulómbicas solo llegan a ser importantes a valores de pH lejanos del punto cero de energía<sup>2</sup>, esto es, las fuerzas coulómbicas de repulsión o atracción entre las cargas negativas del surfactante y la superficie del NTC llegan a ser importantes cuando las paredes del nanotubo están

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> El punto cero de energía (PCE) se define como el valor de pH en el cual la superficie en estudio tiene una carga neta de cero.

cargadas negativa o positivamente, según un cierto valor alcanzado de pH (Matarredona<sup>27</sup> et al., 2003).

#### 1.2.4 Funcionalización endohedral no covalente

Los NTCs pueden almacenar en su cavidad interior átomos y moléculas, dando a la estructura final propiedades eléctricas y magnéticas diferentes. Los primeros intentos en introducir este tipo de partículas a los nanotubos se efectuaron al impregnar a los electrodos de carbono con un metal durante su síntesis, en los métodos de vaporización láser y descarga eléctrica de arco voltaico. Estos métodos de síntesis generalmente utilizan metales de transición que pueden quedar atrapados en el interior del tubo en forma de carburos. La ventaja de este proceso es la gran variedad de funcionalizaciones endohedrales que se pueden obtener pero, desafortunadamente, los rendimientos son relativamente bajos (Dresselhaus<sup>1</sup> et al, 2001).

Por otra parte, para el caso de moléculas se ha logrado encapsular al fullereno C<sub>60</sub> para crear nuevas estructuras híbridas. El método consistió en sintetizar SWNTs con diámetros aproximados de 1.4 nm por la técnica de vaporización de láser, usando catalizadores metálicos. En la síntesis también se formaron impurezas tales como moléculas de fullerenos C<sub>60</sub> (con diámetros de 0.7 nm) y diferentes estructuras de carbono amorfo. Las purificaciones subsecuentes a las que se sometió la muestra, logró eliminar la mayoría de los subproductos de reacción menos las moléculas de C<sub>60</sub> que quedaron atrapadas en el interior del tubo. Los fullerenos tuvieron un comportamiento dinámico provocado por las interacciones débiles de van der Waals con las paredes del nanotubo. Estas estructuras híbridas presentaron propiedades eléctricas y mecánicas diferentes al NTC vacío (Smith<sup>28</sup> et al., 1999).

#### 1.3 Materiales nanoestructurados híbridos basados en NTCs

Si se mezclan dos o más compuestos que se encuentran en una fase especifica, ya sea en forma de partículas, fibras o capas, donde al menos una de las fases esta en escala nanométrica, entonces se dice que se tiene un nanocompósito (Hussain<sup>29</sup> et al., 2006). Estos materiales nanoestructurados híbridos se espera que presenten

características físicas mejores en comparación a las propiedades de las sustancias de partida, lo cual con lleva un perfeccionamiento en el producto obtenido.

Los nanocompósitos están constituidos de tres partes principales: la matriz, lo que esta en mayor proporción; el refuerzo o relleno, lo que esta en menor proporción y esencialmente modifica las propiedades del material; y la llamada región interfacial o de interfase, que es responsable de la interacción entre la matriz y el refuerzo (Gacitua<sup>30</sup> et al., 2005).

Por lo general, la matriz esta elaborada de un polímero que ha sido reforzado por una cantidad especifica de un material. Según la forma geométrica del material de relleno se pueden clasificar como: partículas, capas o fibras (Gacitua<sup>30</sup> et al., 2005; Hussain<sup>29</sup> et al., 2006). Algunos ejemplos de esta clase de materiales son las nanopartículas de silica y carbono negro, capas formadas de organosilicatos, nanofibras y nanotubos de carbono (Hussain<sup>29</sup> et al., 2006).



**Figura 1-7.** Relación área-volumen para materiales de relleno en forma de partícula, fibra y capa. En donde "**r**" es el radio, "*l*" la longitud y "**t**" el espesor del material (Hussain<sup>29</sup> et al., 2006).

Los NTCs son excelentes materiales de relleno debido a su razón de aspecto extrema, es decir, tienen un diámetro entre 1-100 nm y su longitud puede llegar hasta los milímetros (Coleman<sup>11</sup> et al., 2006). Los NTCs son materiales de refuerzo en forma de fibras, el

área de su superficie por unidad de volumen es inversamente proporcional al diámetro del tubo, en forma algebraica se tiene: A/V = 2/r; en donde *r* se refiere al radio del cilindro (ver figura 1-7). Para los NTCs el valor numérico de la expresión 2/l se desprecia debido a que la longitud de los tubos es muy grande en comparación con su diámetro. Cuando se tienen materiales de relleno con diámetros del orden de micrómetros (fibras de carbono) y se tienen otros materiales con diámetros mas pequeños, del orden de nanómetros (NTCs), la relación A/V se verá afectada por tres ordenes de magnitud según la ecuación anterior (Hussain<sup>29</sup> et al., 2006). Por lo tanto, a dimensiones nanométricas se tiene una mayor área de superficie por unidad de volumen (A/V), permitiendo una mayor interacción con la región de interfase de la matriz y maximizando la transferencia de la tensión o tracción interfacial hacia los NTCs. Lo anterior es crucial para optimizar la resistencia y elasticidad del nanocompósito (Hussain<sup>29</sup> et al., 2006).

Otras características importantes de los NTCs son sus propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas superlativas (descritas en la sección 1.1.4). Por ejemplo, algunos investigadores han reportado propiedades mecánicas que exceden a cualquier material existente; además de su flexibilidad y baja densidad. En particular, esta combinación de atributos los hace candidatos ideales como materiales de relleno novedosos en la fabricación de nanocompósitos. Los NTCs utilizados como refuerzo abren el camino hacia una nueva clase de materiales avanzados (Thostenson<sup>31</sup> et al., 2001; Coleman<sup>11</sup> et al., 2006).

Para que los nanotubos puedan ser efectivos en el relleno de los nanocompósitos, además de la extrema razón de aspecto, se requiere que estén uniformemente dispersos y alineados en el sistema (Coleman<sup>11</sup> et al., 2006). En términos generales, un perfeccionamiento en estas características contribuirá a mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del material (Moniruzzaman y Winey<sup>32</sup>, 2006).



NTCs dispersos y alineados en la matriz polimérica Figura 1-8. NTCs como relleno en un sistema polimérico.

Una dispersión homogénea de los SWNTs y MWNTs en una matriz polimérica permitiría que una fuerza externa aplicada al nanocompósito sea transferida en forma eficientemente hacia ellos. Además de que la estructura de la matriz en forma de red de nanotubos, debido a la dispersión, favorecerá la conductividad eléctrica y térmica en el material. Sin embargo, la condición natural de los nanotubos es en forma de agregados de racimos, como resultado de las interacciones de van der Waals entre tubos individuales. Los investigadores han usado diferentes técnicas para dispersarlos en la matriz polimérica, por ejemplo, el uso de polímeros para cubrir la superficie de los nanotubos, dispersión en solución por ultrasonido, el uso de surfactantes, etc. (Hussain<sup>29</sup> et al., 2006).

Similarmente, una orientación de los NTCs en la dirección de la fuerza aplicada permitiría una mayor transferencia en la tensión. Según experimentos realizados entre una orientación al azar y una alineación perfecta, hay una diferencia en el módulo del nanocompósito por un factor de cinco. Otra ventaja que se puede obtener de esto es que si todas las partículas tienen la misma dirección en el sistema se facilitará la transferencia de energía térmica y eléctrica. Se puede inducir una alineación en el

nanocompósito valiéndose de la conductividad natural de los nanotubos, es decir, mediante un campo magnético aplicado a la muestra (Coleman<sup>11</sup> et al., 2006; Hussain<sup>29</sup> et al., 2006).

Las aplicaciones de los nanocompósitos NTCs/Polímeros se han dirigido principalmente hacia desarrollos estructurales. En la literatura hay diversos informes acerca de caracterizaciones mecánicas. Por ejemplo, para la fibra del poli(alcohol de vinilo) se encontró que el modulo de Young fue de 1.8 GPa, comparable con la resistencia de la seda de la araña, empleando 60 %W de SWNTs como material de relleno. No obstante, es deseable que se use una baja cantidad de nanotubos en el nanocompósito (Moniruzzaman y Winey<sup>32</sup>, 2006). En otro estudio se fabricaron fibras de SWNTs/Polipropileno donde se observó un importante incremento en el módulo de Young de 6.3 a 9.8 GPa y en la tensión de 709 a 1027 MPa, adicionando 1 %W de nanotubos (Coleman<sup>11</sup> et al., 2006).

En otros trabajos han utilizado polímeros fotoactivos. Por ejemplo, para la formación de una estructura híbrida constituida de un polímero luminiscente conjugado y usando SWNTs y MWNTs como rellenos, el compuesto exhibió un incremento en la conductividad eléctrica cerca de ocho órdenes de magnitud en comparación con el polímero en estado puro. Los estudios indicaron una interacción débil entre el polímero y los NTCs, pero estos últimos actuaron como sumideros de calor a escala nanométrica, lo cual previno la formación de efectos térmicos locales dentro de la matriz polimérica (Dresselhaus<sup>1</sup> et al., 2001). Generalmente se necesitan concentraciones de 0.1 %W (o menos) de NTCs en la matriz polimérica para obtener incrementos de varios ordenes de magnitud en la conductividad eléctrica, mientras se mantienen casi sin modificaciones otras propiedades del polímero, como viscosidad, mecánicas, etc. (Moniruzzaman y Winey<sup>32</sup>, 2006).

En el caso de la conductividad térmica, hay experimentos en donde se preparó un nanocompósito de epóxido con 1 %W de SWNTs para obtener un incremento 125 % en la conductividad térmica a temperatura ambiente. Otro reporte obtuvo un incremento de 300 % agregando 3 %W de SWNTs al epóxido, con un aumento de 10 % adicional a este 300 %, cuando los NTCs se orientaron magnéticamente (Moniruzzaman y Winey<sup>32</sup>, 2006).

El estudio de los nanocompósitos basados en NTCs se ha centrado principalmente en materiales poliméricos que sirvan como matriz, pero también pueden ser usados como refuerzos en materiales cerámicos o metálicos (Thostenson<sup>31</sup> et al., 2001). Por otra parte, los materiales cerámicos poseen una alta dureza y estabilidad térmica, pero su fragilidad impide su aplicación como materiales estructurales. Los NTCs tienen una excelente flexibilidad y pueden servir como suplemento en los materiales cerámicos. La combinación de estos dos compuestos podría crear estructuras con una alta estabilidad térmica, además de una excepcional dureza y flexibilidad. Por ejemplo, se ha logrado formar la estructura híbrida NTCs/Carburo de silicio (SiC) mezclando nanopartículas de SiC con 10 %W de NTCs mediante una compresión térmica. Otros investigadores han desarrollado técnicas para sintetizar *in situ* NTCs/Oxido de metal en polvo, el cual fue después prensado térmicamente para formar un compósito macroscópico. Sin embargo, estos dos últimos procedimientos, NTCs con SiC u óxido de metal, no proporcionaron los resultados esperados en el aumento de sus propiedades mecánicas (Thostenson<sup>31</sup> et al., 2001).

#### 1.3.1 Síntesis del nanohibrido NTCs-Nylon 6

Las poliamidas alifáticas son un importante "comoditi" a escala internacional debido a la gran variedad de propiedades favorables que presentan. Por ejemplo, dureza sobre un rango amplio de temperaturas, resistencia a la abrasión, a los solventes orgánicos y a los impactos. De entre esta variedad de polímeros uno de los más importantes es la poli( $\varepsilon$ -caprolactama) o nylon 6, la cual se usa principalmente en fibras sintéticas (Levchik<sup>33</sup> et al., 1999). El nylon 6 se obtiene calentando la  $\varepsilon$ -caprolactama por aproximadamente 4 hrs, según la siguiente reacción:



ε-caprolactama
La combinación de NTCs con nylon 6 ha llamado poderosamente la atención de los científicos ya que abre la posibilidad a la manufactura de nuevas estructuras híbridas con características de ambos (Coleman<sup>11</sup> et al., 2006). Existen varias técnicas para funcionalizar NTCs con nylon 6 u otra clase de polímeros. Por ejemplo, los métodos más comunes consisten en procesos de mezclado vía fusión del compuesto, polimerización *in situ*, la ruta de "injerto desde" o "injerto hacia" (los NTCs) (Coleman<sup>11</sup> et al., 2006). A continuación se dará un panorama general de estas técnicas para la preparación de estructuras híbridas NTCs con polímeros, y adicionalmente se proporcionarán algunos ejemplos usando estas metodologías de síntesis en la elaboración de NTCs con nylon 6.

El proceso de mezclado vía fusión del compuesto consiste en calentar un polímero termoplástico a una temperatura alta para poder derretirlo y formar un liquido viscoso. Después se adicionan los NTCs a la muestra fundida y se mezcla usando fuerzas de corte, con el fin de poder dispersarlos en la matriz polimérica. Las ventajas de esta técnica radican en su simplicidad y velocidad de procesamiento, además de que es compatible con métodos estándares industriales. Sin embargo, el mezclado vía fusión del compuesto se limita a bajas cargas o concentraciones de nanotubos, debido a la viscosidad alta que puede alcanzar el nanocompósito (Moniruzzaman y Winey<sup>32</sup>, 2006; Coleman<sup>11</sup> et al., 2006).

La polimerización *in situ* empieza por la dispersión de los NTCs en el monómero mediante el empleo de disolventes o usando un equipo de mezclado, seguido de la polimerización del monómero. La funcionalización de los nanotubos puede proporcionar una mejor dispersión inicial en la matriz del polímero y formar una fuerte interfase, esto debido a las uniones covalentes entre el nanotubo y la macromolécula. Adicionalmente esta técnica permite la preparación de compósitos usando una alta carga de NTCs y proporciona una alta miscibilidad con casi cualquier tipo de polímero (Moniruzzaman y Winey<sup>32</sup>, 2006; Coleman<sup>11</sup> et al., 2006).

La ruta de "injerto hacia" consiste en la reacción de NTCs con polímeros previamente elaborados. Los nanotubos usualmente tienen grupos carboxilos y los polímeros tienen grupos funcionales terminales, tales como aminas o alcoholes. De esta manera, el polímero se podrá injertar a los nanotubos vía amidación o esterificación,

respectivamente (Nepal y Geckeler<sup>18</sup>, 2006). Ya que se utilizan polímeros comerciales, se puede controlar el peso y la distribución de la macromolécula en la muestra. La principal desventaja se origina cuando las primeras cadenas poliméricas se enlazan a los NTCs y previenen la difusión de otras macromoléculas a la superficie, mediante impedimentos estéricos, ocasionando una baja densidad de injertos en la superficie de los nanotubos. Otra desventaja es que solo pueden ser usados polímeros con grupos funcionales reactivos (Coleman<sup>11</sup> et al., 2006).

En la ruta de "injerto desde" el iniciador se inmoviliza en la superficie del nanotubo y posteriormente se lleva a cabo la polimerización *in situ* mediante el empleo de un monómero apropiado (Nepal y Geckeler<sup>18</sup>, 2006). La ventaja de esta técnica es que pueden prepararse compósitos con una densidad de injertos relativamente alta. No obstante, se requiere un control estricto de la cantidad de iniciador y reactivos, así como de las condiciones de reacción (Coleman<sup>11</sup> et al., 2006).

La síntesis de las estructuras híbridas NTCs y nylon 6 se pueden llevar a cabo utilizando cualquiera de las técnicas anteriores, proporcionando diferentes resultados en las propiedades de los productos, como se verá a continuación.

El nanocompósito MWNTs/Nylon 6 se preparó por el método vía fusión del compuesto. La poliamida se fundió a 250 °C y enseguida se adicionaron los MWNTs en concentraciones bajas (0 a 2 %W). La operación se llevó a cabo en un equipo en donde se mezcló por 10 minutos y el producto obtenido se caracterizó. Las pruebas mecánicas evidenciaron un incremento, en comparación con el polímero puro, en el módulo de elasticidad y en la tensión de 214 y 162 % respectivamente, con una carga de 2 %W de MWNTs. Los estudios por microscopía electrónica indicaron una uniforme y fina dispersión de los MWNTs en el polímero y una fuerte adhesión en la zona de interfase. Al no haber enlaces químicos de por medio entre estas dos macromoléculas (MWNTs/Polímero) las interacciones principales se originaron por fuerzas electrostáticas y de van der Waals, que permitieron una eficiente transferencia de carga de la matriz (nylon 6) al relleno (MWNTs) en las pruebas de tensión. Además, las observaciones realizadas a los nanocompósitos después de haber hecho las pruebas de fractura, mostraron un alineamiento de la mayoría de los NTCs (o de sus racimos) en la

matriz polimérica como resultado de la fuerza de tensión aplicada a la muestra (Liu<sup>34</sup> et al., 2004).

En otro experimento se preparó el nanocompósito SWNTs-Nylon 6 mediante polimerización in situ. En esta reacción se formaron enlaces covalentes entre la matriz y los NTCs, lo que constituye el tipo de interacción más fuerte en la interfase. Además no se utilizaron disolventes, evitando de esta manera la agregación de los nanotubos al evaporarse el diluyente. La prueba consistió en dispersar homogéneamente los SWNTs y la ε-caprolactama en ultrasonido para después agregar ácido 6-aminocapróico a la suspensión y llevar a cabo la reacción a 250 °C por 6 hrs. Obteniéndose un precipitado el cual se purificó y caracterizó. En esta síntesis la ε-caprolactama funcionó como disolvente y monómero, ya que al momento de la reacción los nanotubos se disolvieron excelentemente en el monómero (ɛ-caprolactama) produciendo una viscosidad. muy baja La polimerización in situ ocurrió solo después de que el ácido 6-aminocapróico inició la apertura del anillo de la ε-caprolactama, ya que los ácidos carboxílicos de los SWNTs por si solos no pueden iniciar la reacción. Los grupos terminales amina de las cadenas de nylon 6 se enlazaron covalentemente a los ácidos carboxílicos de los nanotubos (SWNTs-COOH) mediante reacciones de condensación, produciendo el material híbrido SWNTs-Nylon 6 (Figura 1-9). El producto tuvo una gran dispersión y compatibilidad de los nanotubos en la matriz polimérica, además de fuertes interacciones en la interfase. La adición de 1.5 %W de SWNTs en la matriz polimérica incremento el modulo de Young y la resistencia a la tensión en alrededor de 270 y 190 %, respectivamente ( $Gao^{35}$  et al, 2005).



**Figura 1-9.** Síntesis *in situ* del nanocompósito SWNTs-Nylon 6, usando SWNTs-COOH y  $\varepsilon$ -caprolactama como monómero (Gao<sup>35</sup> et al, 2005).

De igual manera se reportó que por la técnica de "injerto desde" se puede incorporar nylon 6 a los SWNTs-COOH en dos pasos. En el primero, la amida secundaria de la  $\varepsilon$ -caprolactama se unió covalentemente a la superficie de los SWNTs (SWNTs-caprolactama), previamente activados con cloruro de tionilo. En el segundo paso se realizó la polimerización aniónica por apertura del anillo de la  $\varepsilon$ -caprolactama que estaba unida a la superficie del nanotubo, mediante la adición de sodio como iniciador de la reacción y una cierta cantidad de  $\varepsilon$ -caprolactama como monómero. El producto se caracterizó y los resultados demostraron funcionalizaciones covalentes entre los SWNTs y el nylon 6. En este experimento no se realizaron pruebas mecánicas (Qu<sup>36</sup> et al., 2005) (Figura 1-10).



Figura 1-10. Síntesis del nanocompósito SWNTs-Nylon 6 (Qu<sup>36</sup> et al., 2005).

Por otra parte, la estructura híbrida MWNTs/Nylon 6 también se puede sintetizar en dos etapas. En la primera etapa los MWNTs oxidados (MWNTs-COOH) se funcionalizaron con grupos amina mediante el empleo de la técnica de "injerto hacia". Esto es, una molécula con grupo funcional amina (hexametilendiamina) reaccionó con los MWNTs-CO-Cl (los MWNTs-COOH se activaron previamente con cloruro de tionilo) para producir MWNTs-NH2. En la segunda etapa, se realizó el mezclado de los MWNTs-NH2 y el polímero usando la técnica vía fusión del compuesto; en una mezcladora a una temperatura de 250 °C por 5 minutos y con diferentes concentraciones de MWNTs-NH2 (0.1, 0.5 y 1 %W). En el producto obtenido (MWNTs/Nylon 6) se observaron incrementos en la tensión y en el módulo de elasticidad al obtener una buena dispersión de los MWNT-NH2 en la matriz de nylon 6, según los análisis por microscopía electrónica. Además, posiblemente se efectuaron las reacciones entre los grupos terminales carboxilo de la poliamida y los grupos -NH2 de los MWNTs. Todo lo anterior proporcionó una gran adhesión interfacial entre los nanotubos y la matriz, y como resultado, una mejora en el módulo de Young y en la resistencia a la tensión del nanocompósito (Guang<sup>37</sup> et al., 2006). En la literatura existen más artículos que se pueden consultar sobre nanocompósitos MWNTs-Nylon 6, y en la bibliografía de esta tesis se proporcionan algunas referencias de ellos (38, 39, 40, 41, 42 y 43).

## 1.4 Técnicas de caracterización de NTCs

Existen varias técnicas de caracterización que se pueden aplicar para conocer el grado de pureza de los nanotubos sintetizados ó verificar el éxito de una reacción cuando se funcionalizan con otros tipos de compuestos. Sin embargo, aún no hay un conjunto de técnicas que se puedan utilizar como un modelo estándar de caracterización. Por otro lado, los métodos más comunes que se han usado para caracterizar los NTCs son: análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja (IR), Raman, microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) (Landi<sup>45</sup> et al., 2005). La combinación de varias de ellas, el empleo de todas o el uso de otras técnicas (resonancia magnética nuclear, ultravioleta/visible (UV/vis), microscopia de fuerza atómica, espectroscopia de difracción de rayos X, por mencionar algunas) nos pueden ayudar a comprobar las modificaciones químicas realizadas a los nanotubos. A continuación se describirán las técnicas de TGA, IR, Raman, TEM y SEM.

#### 1.4.1 Caracterización por TGA

El TGA es un método analítico que proporciona una correlación entre el comportamiento oxidativo y la composición química de la muestra. El procedimiento consiste en evaluar los cambios de pérdida de peso de una muestra representativa del producto, en una atmósfera de un gas (típicamente aire), como función de la temperatura (Landi<sup>45</sup> et al., 2005). Los resultados obtenidos por el TGA dependen de las condiciones del equipo tales como, velocidad de calentamiento, tipo de atmósfera de gas empleada, velocidad de flujo del gas, etc. (Trigueiro<sup>46</sup> et al., 2007). Por este motivo es importante que las muestras que se pretendan analizar se trabajen en iguales condiciones en el equipo.

Otro factor importante para el análisis de resultados es considerar la estabilidad térmica del compuesto que se quiera analizar. Para el caso particular de los NTCs su equilibrio térmico depende de varios factores. El más importante, o al menos el más estudiado, es el porcentaje de impurezas que afectan su estabilidad oxidativa. Los resultados experimentales reportados en la literatura indican que los NTCs son más estables térmicamente mientras contenga menos subproductos de reacción. Estos subproductos pueden causar precombustiones, las cuales se pueden explicar considerando que cierto tipo de partículas de carbono al momento de la ignición pueden liberar suficiente energía como para acelerar la oxidación de otras partículas. Las reacciones exotérmicas localizadas también se pueden generar por catalizadores metálicos, que pueden tener una influencia oxidativa sobre las fracciones de carbono en la muestra. Sin embargo, este último parámetro no se ha estudiado sistemáticamente (Trigueiro<sup>46</sup> et al., 2007).

Un ejemplo de como influye los porcentajes de impurezas en la temperatura inicial de combustión (T onset) de los nanotubos se puede apreciar considerando el siguiente experimento. Trigueiro<sup>46</sup> et al. llevaron a cabo un estudio térmico con SWNTs de diferentes tipos de purezas a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire. Para los SWNTs con 10 % de impurezas (principalmente carbono amorfo y partículas de metal) se reportó una descomposición térmica entre 390-410 °C. Para SWNTs con 5 % de impurezas (principalmente partículas metálicas, defectos oxidativos y estructurales) la descomposición comenzó a una temperatura mayor, entre 500-600 °C. Para muestras más puras y sometidas a un tratamiento térmico, el cual mejoró la estructura física de los nanotubos, la temperatura de descomposición alcanzó su valor más alto, alrededor de 730 °C.

Los productos secundarios derivados de la síntesis de NTCs consisten principalmente en fullerenos, carbono amorfo, partículas de grafito y de metales (Landi<sup>45</sup> et al., 2005). Estas diversas estructuras de carbono poseen diferentes características oxidativas que pueden estimarse por estudios térmicos. Para tal fin, Trigueiro<sup>46</sup> et al. analizaron las estabilidades térmicas de diferentes tipos de carbonos en un equipo de TGA (a 5 °C/min). Los resultados se pueden interpretar de acuerdo al siguiente orden de reactividades en aire: fullerenos > SWNTs (dependen de la pureza) > MWNTs (dependen de la pureza) > grafito. Saxby<sup>47</sup> et al. obtuvieron resultados complementarios en estabilidades térmicas, usando otras condiciones de equipo (1 °C/min) y otros materiales de carbono. Sus resultados marcan el siguiente orden de reactividades en aire: fullerenos > hollín > grafito. En su reporte ellos enfatizaron la gran reactividad que tiene el C<sub>60</sub>.

Otro factor que determina el equilibrio térmico de los nanotubos son los defectos estructurales que se forman en las paredes en el momento de la síntesis. Estos defectos consisten principalmente en pentágonos, heptágonos, bordes, etc.; los cuales son

altamente reactivos hacia el oxigeno a temperaturas elevadas (Boom<sup>48</sup> et al., 2002). Un tratamiento térmico aplicado a los NTCs (como el templado) puede eliminar la mayoría de estos sitios de defectos, haciendo una estructura más ordenada, compacta y estable térmicamente. Como ejemplo de lo anterior, Boom<sup>48</sup> et al. realizaron varios tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, utilizando como muestra a los MWNTs, a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min en atmósfera de aire. Las temperaturas que utilizaron fueron de 1600, 2200 y 2800 °C. Para las muestras tratadas a 2800 °C el inicio en la oxidación fue aproximadamente 700 °C, ésta tuvo un aumento en su equilibrio térmico de 155 °C con respecto a la muestra sin tratamiento. Los demás MWNTs que fueron sometidos a 1600 y 2200 °C exhibieron un comportamiento similar en cuanto al incremento en sus estabilidades térmicas.

Para NTCs modificados químicamente con otras moléculas, además de considerar la pureza de la muestra, también se debe conocer la estabilidad oxidativa de los compuestos adheridos a ellos. En general, este tipo de compuestos son térmicamente inestables y por lo tanto se descomponen a menores temperaturas que los NTCs. Es decir, la mayoría de las moléculas funcionalizadas se desprenden antes de que se inicie la oxidación de los nanotubos (Sun<sup>10</sup> et al., 2002).

Un caso interesante es el estudio del equilibrio térmico de las estructuras híbridas NTCs/Polímeros, comúnmente llamadas nanocompósitos. Los análisis reportados en la literatura sugieren una mayor estabilidad oxidativa de los nanocompósitos en comparación con el polímero (Moniruzzaman y Winey<sup>32</sup>, 2006). Un ejemplo de lo anterior es el estudio de la estructura MWNTs/Poli(propioniloetilenimina-co-etilenimina). De acuerdo a los resultados experimentales, la estabilidad térmica del nanocompósito es intermedia entre el polímero en estado puro y los MWNTs prístinos (Lin<sup>49</sup> et al., 2002). Otro ejemplo es el nanocompósito MWNTs/Poliacronitrilo, el cual presentó un desplazamiento de 24 °C en su temperatura de oxidación (T onset compósito = 292 °C) con respecto al polímero en estado puro (T onset polímero = 268 °C) (Moniruzzaman y Winey<sup>32</sup>, 2006). Hay diversas explicaciones al incremento de la estabilidad térmica. Una de ellas señala que las estructuras híbridas NTCs/Polímeros tienen una mayor conductividad térmica, facilitado de esta manera la disipación de calor en el nanocompósito. Otra toma en cuenta que los nanotubos que se encuentran dispersos en la muestra pueden obstaculizar la degradación del producto, y por tanto, las

macromoléculas que estén cerca del nanotubo pueden degradarse más lentamente (Moniruzzaman y Winey<sup>32</sup>, 2006).

#### 1.4.2 Caracterización por IR

En general, el espectro IR de un modo vibracional asociado a una molécula se obtiene por la absorción de radiación electromagnética que hace posible una transición entre niveles de energía vibracionales diferentes. No obstante, solo moléculas con ciertas simetrías pueden absorber este tipo de radiación. La teoría de grupos nos puede indicar los modos vibracionales activos de un compuesto.

Los SWNTs tienen de 7 a 9 modos activos en IR (Kuhlmann<sup>50</sup> et al., 1998) dependiendo de su simetría (quiral, silla o zigzag). Los modos vibracionales que se encuentran a frecuencias bajas (menores a 400 cm<sup>-1</sup>) varían considerablemente con el diámetro de los SWNTs, mientras que las otras vibraciones muestran solo una pequeña variación (Kuhlmann<sup>50</sup> et al., 1998). Otro punto a considerar son los defectos oxidativos (-COOH,-OH, etc.) de los NTCs ya que pueden estar presentes en los espectros (Kim<sup>51</sup> et al., 2005). No obstante, este tipo de señales son débiles debido a que las muestras de NTCs presentan concentraciones pequeñas de estos grupos.

Los principales modos vibracionales activos en IR para los NTCs son el A<sub>2</sub>u y E<sub>1</sub>u. Estos modos vibracionales no dependen del diámetro ni de la simetría del tubo y aparecen aproximadamente a 850 y 1590 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Para los MWNTs estas señales se encuentran alrededor de 868 y 1575 cm<sup>-1</sup>, y para los SWNTs alrededor de 874 y 1598 cm<sup>-1</sup> (Belin y Epron<sup>52</sup>, 2005). Sin embargo en un espectro IR este tipo de señales son extremadamente débiles y difíciles de ver a simple vista (Kuhlmann<sup>50</sup> et al., 1998), por lo que para efectos prácticos se considera que los NTCs no presentan señales observables en el IR (Figura 1-11).



**Figura 1-11**. Espectro FTIR de SWNT. La posición de los modos vibracionales activos al IR están indicados por medio de las líneas discontinuas, estos modos son prácticamente imperceptibles a simple vista (Kuhlmann<sup>50</sup> et al., 1998).

Para NTCs funcionalizados, la espectroscopia IR exhibe las modificaciones químicas hechas a la estructura y además revela la naturaleza de los grupos funcionales unidos a los nanotubos (Belin y Epron<sup>52</sup>, 2005).

Esto se logra identificando los tipos de vibraciones que son específicas para una determinada molécula. En el caso que se quiera identificar grupos amida adheridos covalentemente a los NTCs se deben de buscar sus señales características. En la literatura se menciona la caracterización del producto de reacción entre SWNTs y la 4-tetradecilanilina (SWNT-CO-NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub> CH<sub>3</sub>) obteniéndose señales a 1655, 1598 y 3450 cm<sup>-1</sup>, relacionadas con las vibraciones C=O de tensión, N-H de flexión y N-H de tensión, respectivamente, de una amida secundaria (Hamon<sup>53</sup> et al., 1999). Otro estudio obtuvo el espectro IR de SWNTs-Nylon 6 con las siguientes características: una señal intensa a 1640 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de tensión del C=O; otra banda ligeramente menos intensa a 1540 cm<sup>-1</sup> originada por las combinaciones de las vibraciones de flexión del enlace N-H y las vibraciones de tensión del enlace C-N del grupo amida; una banda ancha entre 3000 y 3300 cm<sup>-1</sup> ocasionada por puentes de hidrógeno de los grupos -COOH y -NH- de la poliamida; y otras dos señales a 2860 y

2930 cm<sup>-1</sup> relacionadas con las vibraciones de tensión del enlace C-H del grupo alquilo de la amida (Gao<sup>35</sup> et al., 2005). Para el compuesto MWNT-Nylon 6 las señales son similares con respecto a los SWNTs, por ejemplo, se obtienen las vibraciones de tensión del enlace C=O a 1644 cm<sup>-1</sup> y las vibraciones de flexión y tensión del N-H a 1552 y 3286 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Adicionalmente reportaron bandas a 1367 y 1463 cm<sup>-1</sup> originadas por vibraciones de flexión del C-H, y otras a 2855 y 2927 cm<sup>-1</sup> originadas por vibraciones de tensión del mismo enlace C-H del grupo alquilo (Figura 1-12) (Basiuk<sup>54</sup> et al., 2006). En otro estudio realizado al compuesto SWNT-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, comprobaron la presencia del grupo amida por las bandas que aparecieron a 1661 (C=O tensión), 1573 (N-H flexión) y 1223 cm<sup>-1</sup> (C-N tensión) (Ramanathan<sup>55</sup> et al., 2005). Para amidas primarias unidas a los nanotubos, existe un reporte en el que analizaron al compuesto SWNT-CO-NH<sub>2</sub> obteniendo una serie de picos con los siguientes números de onda: 1630 (C=O tensión), 1240 (C-N tensión) y 3390 cm<sup>-1</sup> (N-H tensión) correspondientes a vibraciones de un grupo funcional amida (Gao<sup>56</sup> et al., 2006). Por último, hay un trabajo que reporta el espectro del compuesto MWNT-CO-NH-(CH2)6-NH2 con señales a 1540 (combinación de vibraciones de N-H de flexión v C-N de tensión), 1640 (C=O tensión), 2853 y 2925 cm<sup>-1</sup> (C-H tensión) (Guang<sup>37</sup> et al., 2006).



Figura 1-12. Espectro FTIR de MWNTs-Nylon 6 (Basiuk<sup>54</sup> et al., 2006).

Por otra parte, a las vibraciones de tensión C=O, flexión N-H y tensión C-N se les das el nombre de amida I, amida II y amida III, respectivamente. Las intensidades de las dos

primeras para fines interpretativos es amida I > amida II (Saito<sup>57</sup> et al., 2002; Basiuk y Basiuk<sup>9</sup>, 2003).

#### **1.4.3 Caracterización por Raman**

El espectro Raman se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Los pequeños cambios de frecuencia que se obtienen de la luz dispersada, debido a la interacción radiación-materia, son característicos del material analizado.

La espectroscopia Raman es una de las técnicas más poderosas para la caracterización de NTCs, principalmente SWNTs, debido a que proporciona información detallada sobre la estructura geométrica, electrónica y vibracional de los diferentes tipos de NTCs que pueden estar presentes en la muestra. Además, es una técnica no destructiva, rápida y la muestra no requiere de una preparación especial (Domingo y Santoro<sup>58</sup>, 2007).

Los SWNTs presentan 15 ó 16 modos vibracionales activos en Raman, según el tipo de quiralidad (silla, zigzag o quiral); pero de hecho, solo hay seis o siete modos con intensidades no despreciables, y de ellos, solo dos son los más importantes: uno de baja frecuencia (entre 140-350 cm<sup>-1</sup>) correspondiente al modo de respiración radial y otro a más alta frecuencia (alrededor de 1580 cm<sup>-1</sup>) correspondiente al modo tangencial G (ver figura 1-14) (Domingo y Santoro<sup>58</sup>, 2007; Jorio<sup>59</sup> et al., 2003).

El modo de respiración radial (RBM, por sus siglas en ingles) corresponde a la vibración atómica del carbono en la dirección radial, es decir, los átomos se mueven en la misma dirección perpendicular al eje del tubo (Belin y Epron<sup>52</sup>; 2005 Jorio<sup>59</sup> et al., 2003). Este modo depende muy estrechamente del inverso del diámetro y es independiente de la quiralidad del nanotubo. Para un SWNT aislado la relación teórica predicha para el desplazamiento Raman (V RBM) y el diámetro del tubo (Dt) viene dada por la ecuación: V RBM (cm<sup>-1</sup>)  $\approx$  1092 (Å cm<sup>-1</sup>) / Dt (nm) (Sanchez-Portal<sup>60</sup> et al., 1999). Si los SWNTs se encuentren en forma de racimos la ecuación anterior debe modificarse, debido a las interacciones débiles que existen entre los nanotubos y que pueden originar un cambio en la V RBM entre 6 a 21 cm<sup>-1</sup>. En este caso se tiene la expresión: V RBM  $\approx A$  /

Dt + *B*, en donde *A* y *B* son parámetros determinados experimentalmente. Para un SWNT en un substrato de Si/SiO<sub>2</sub> los valores experimentales de *A* y *B* son de 248 y 0 nm cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Para SWNTs en forma de racimos con un diámetro para cada tubo entre  $1.5 \pm 0.2$  nm (las muestras reales generalmente exhiben una distribución gaussiana alrededor de un diámetro promedio) las constantes tienen valores de *A* = 234 nm cm<sup>-1</sup> y *B* = 10 nm cm<sup>-1</sup>. Esta ecuación es valida en un rango entre 1 nm < Dt < 2 nm. (Belin y Epron<sup>52</sup>, 2005; Domingo y Santoro<sup>58</sup>; 2007 Jorio<sup>59</sup> et al., 2003).

Los MWNTs comúnmente no presentan señales del tipo RBM debido a que los diámetros de estos tubos son más grandes en comparación con los SWNTs, generando señales muy débiles en esta zona (Domingo y Santoro<sup>58</sup>, 2007). No obstante, para MWNTs que fueron aislados para un estudio se observaron señales alrededor de 202 y 279 cm<sup>-1</sup> que corresponden al modo RBM. Estas señales se produjeron debido al diámetro tan estrecho que tenían los MWNTs, nanotubos con diámetros internos de ~ 1 nm y diámetros externos de ~ 10 nm (Zhao<sup>61</sup> et al., 2002).

Cuando se utiliza una cierta energía láser para generar el espectro Raman en una muestra de NTCs, en general, solo ciertas transiciones electrónicas de energía permitidas entrarán en resonancia con la energía de excitación del láser y contribuirán en gran medida al espectro Raman. Debido a que en una muestra de SWNTs se tienen diferentes estructuras quirales (silla, zigzag y quiral) y a cada una de ellas le corresponde una transición electrónica ópticamente permitida, de acuerdo a una cierta regla de selección, es necesario utilizar diferentes energías láser para obtener una buena caracterización en la distribución de diámetros en una muestra de SWNTs (Jorio<sup>59</sup> et al., 2003).

El modo tangencial o banda G aparece aproximadamente a 1580 cm<sup>-1</sup> y proporciona información acerca de los diámetros del nanotubo, sin embargo, los resultados son menos exactos en comparación con la señal RBM. La banda G puede tener hasta seis picos, pero en la práctica solo los dos más intensos son útiles para un análisis. Estos dos picos proporcionan información acerca del carácter metálico o semiconductor de los nanotubos y usualmente se etiquetan como:  $G^+$  (~ 1590 cm<sup>-1</sup>) componente a mayores frecuencia para desplazamientos de los átomos a lo largo del eje del tubo; y  $G^-$  (~ 1570 cm<sup>-1</sup>) componente a bajas frecuencias para las vibraciones de los átomos en dirección

circunferencial al eje del tubo (Domingo y Santoro<sup>58</sup>, 2007; Jorio<sup>59</sup> et al, 2003). Para SWNTs semiconductores el perfil de las bandas  $G^+$  y  $G^-$  se ajusta a la forma de un tipo especial de análisis de curvas. Para nanotubos metálicos la línea de la banda  $G^-$  es más ancha, en comparación con la banda  $G^-$  del semiconductor, y se puede describir por un tipo de análisis de curvas diferente en relación a los nanotubos semiconductores (Figura 1-13) (Belin y Epron<sup>52</sup>, 2005; Jorio<sup>59</sup> et al., 2003).



**Figura 1-13.** Banda o modo tangencial G para SWNT semiconductor o metálico. Se observa claramente las diferentes morfologías de las curvas. También se proporciona la curva de la banda G para MWNT, para su comparación con los SWNTs, en este caso no hay desdoblamiento de esta banda debido a su diámetro mayor (Jorio<sup>59</sup> et al., 2003).

Los MWNTs exhiben una banda G ancha, en comparación con los SWNTs, que aparece centrada aproximadamente a 1582 cm<sup>-1</sup>. Para tubos aislados de MWNTs con diámetros internos menores a 1 nm es posible observar desdoblamientos de la banda G como en el caso de los SWNTs (Domingo y Santoro<sup>58</sup>, 2007; Jorio<sup>59</sup> et al, 2003).

Hay otras dos señales en el espectro Raman que dan información de la naturaleza de los NTCs; estas son, la banda D ("*Disorder-induced*") y la banda G`, las cuales presentan un fuerte comportamiento dispersivo en función de la energía del láser de excitación y se presentan tanto en SWNTs como en MWNTs con intensidades variables. Por ejemplo, la banda D para los MWNTs es mucho más intensa y ancha que para los SWNTs; y la banda G` de los MWNTs, por lo general, es más larga que la correspondiente banda de los SWNTs (Domingo y Santoro<sup>58</sup>, 2007).

La banda D indica la presencia de varios tipos de defectos (tales como heteroátomos, pares de heptágonos-pentágonos, impurezas, etc.) y puede aparecer normalmente para el caso de los SWNTs como una señal débil, generalmente 100 veces menos intensa que la banda G (Jorio<sup>59</sup> et al, 2003). En general, se pueden distinguir diferentes tipos de morfologías del carbono por la posición y el ancho de la banda D. Por ejemplo, el carbono amorfo presenta un ancho de banda largo (mayor a 100 cm<sup>-1</sup>) y con una intensidad en la señal mayor de lo normal; los SWNTs tienen un ancho de banda entre 10-30 cm<sup>-1</sup> y la señal aparece entre 1280 a 1300 cm<sup>-1</sup>; las formas cristalinas del grafito tienen una posición típica de 1305-1330 cm<sup>-1</sup> con una anchura de 30 a 60 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, aun no hay un estudio sistemático que correlacione los tipos de defectos con la banda D (Belin y Epron<sup>52</sup>, 2005).

La banda G` es el sobretodo de la banda D y se observa entre 2500 y 2700 cm<sup>-1</sup>. Se utiliza para medir ciertas propiedades electrónicas debido a que presenta una mayor dispersión que la banda D y es menos sensible a los defectos (Belin y Epron<sup>52</sup>, 2005; Domingo y Santoro<sup>58</sup>, 2007). Existen otras bandas en el espectro Raman de los SWNTs de menor intensidad y de uso más restringido para la caracterización, dado que su interpretación es más complicada (Domingo y Santoro<sup>58</sup>, 2007).



**Figura 1-14**. Espectros Raman de SWNTs, MWNTs, grafito de alto orden estructural (HOPG: Highly Oriented Pyrolitic Graphite) y grafito policristalino. La banda G´ de los MWNTs en esta imagen es extremadamente débil pero normalmente tiene intensidades similares a la correspondiente banda G´ de los otros compuestos de carbono con hibridaciones sp<sup>2</sup> (Domingo y Santoro<sup>58</sup>, 2007)

La espectroscopia Raman también se ha utilizado para la caracterización de NTCs funcionalizados. Sin embargo, hay reportes de nanotubos unidos covalentemente con polímeros y con dendrones que exhiben espectros de fondo luminiscentes muy intensos, que interfieren con las bandas Raman características de los nanotubos (Sun<sup>10</sup> et al., 2002). Por ejemplo, para el compuesto MWNTs-Poli(propioniloetilenimina-coetilenimina) (MWNTs-PPEI-EI) se emplearon dos rutas de síntesis diferentes, vía cloruro de acilo y vía imidas, para formar el mismo producto. De estas dos rutas, la primera (por cloruro de acilo) originó muestras más solubles y por lo tanto una mejor dispersión de los nanotubos en el sistema. El espectro Raman de los MWNTs-PPEI-EI vía cloruro de acilo exhibió una banda luminiscente muy intensa que hizo desaparecer las demás señales; mientras que en la otra ruta, utilizando imidas, la interferencia fue menor (Figura 1-15). Por otro lado, si esta última muestra (vía imidas) volviera a reaccionar para aumentar el grado de funcionalización y así mejorar la solubilidad, el espectro Raman resultante manifestaría otra vez una banda luminiscente fuerte (Sun<sup>10</sup> et al., 2002).



**Figura 1-15.** Espectro Raman de la muestra de MWNTs-PPEI-EI obtenido a partir del método de cloruro de acilo (curva superior) y vía activación por imidas (curva inferior) (Sun<sup>10</sup> et al., 2002).

Cuando los NTCs funcionalizados no están adecuadamente dispersos en la muestra, es decir, no tienen una buena solubilidad, la interferencia por luminiscencia será débil y el espectro Raman tendrá señales definidas como resultado de una obstrucción luminiscente menor ( $Sun^{10, 62}$  et al., 2002). No obstante, estas muestras pueden ser más solubles por medio de reacciones subsecuentes que aumenten el grado de funcionalización de los nanotubos. En este caso, la intensidad luminiscente se incrementará dramáticamente y las señales Raman de los NTCs se verán opacadas bajo este tipo de señales. Así que en términos generales, los NTCs que estén mejor funcionalizados facilitarán la presencia del espectro luminiscente debido a su dispersión ( $Sun^{62}$  et al., 2002).

Como consecuencia de los anterior, la luminiscencia puede eliminarse si la muestra funcionalizada de NTCs vuelve a su condición original, es decir, se desfuncionaliza. Un ejemplo de esto es el espectro Raman del compuesto MWNTs-CO-O-CH<sub>2</sub>-Ph-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>-CH<sub>3</sub> (MWNTs-A) que es esencialmente un espectro de luminiscencia (Figura 1-16). Sin embargo si esta muestra se desfuncionalizará térmicamente, se lograría observar los picos característicos de los MWNTs (Sun<sup>10</sup> et al., 2002; Lin<sup>63</sup> et al., 2003).



**Figura 1-16.** Espectro Raman de los MWNTs-*A* antes (- - -) y después (- - -) de la desfuncionalización térmica. El espectro de los MWNTs prístinos se muestra por comparación (—) (Sun<sup>10</sup> et al., 2002).

#### 1.4.4 Caracterización por TEM y SEM

La técnica por TEM se basa en que una porción de la muestra es iluminada por un rayo de electrones, de los cuales, los que atraviesan la muestra (electrones transmitidos) son usados para generar una imagen (Fleger<sup>64</sup> et al., 1993).

En el TEM, a partir de la observación de las fotografías obtenidas, se puede inferir tanto el diámetro exterior e interior y también la longitud promedio de los NTCs (Gommes<sup>65</sup> et al., 2003). Cuando se obtiene una imagen de los nanotubos, el tamaño de las paredes proporciona un alto contraste en la imagen, es decir, hay una diferencia en la intensidad luminosa entre las distintas partes de la fotografía lo que permite una examinación del diámetro y de la morfología (bordes, dobleces, etc.) del tubo de una forma casi directa (Wang y Hui<sup>66</sup>, 2003). A sí mismo, hay reportes en donde se analizaron digitalmente las imágenes para determinar el espacio de las intercapas de los MWNTs por medio de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), la cual es la única

técnica capaz de revelar si los nanotubos individuales están llenos o vacíos (Figura 1-17) (Smith<sup>28</sup> et al., 1999; Kiang<sup>67</sup> et al, 1998; Obraztsova<sup>68</sup> et al., 1999;).



**Figura 1-17**. Imagen por HRTEM de un SWNT con diámetro de 1.4 nm. A lo largo del interior del NTC se observan moléculas de C<sub>60</sub> alternándose. La escala de la barra negra es de 2 nm. (Smith<sup>28</sup> et al., 1999)

Existe una metodología para caracterizar la distribución de los diámetros tanto exterior como interior de los MWNTs a partir de un programa de procesamiento digital de imágenes obtenidas por TEM. En general esta técnica consiste en tres pasos: (a) se filtra la luz de fondo de la fotografía de los nanotubos; (b) hay una segmentación de la imagen para poder determinar que partes de los nanotubos son susceptibles de ser medidas; y (c) se realizan las mediciones correspondientes a esta sección. Los resultados utilizando esta técnica fueron exitosos en la caracterización de los MWNTs. Igualmente en este estudio enfatizaron que cualquier medición que se pretenda realizar a partir de las fotografías depende esencialmente de la homogeneidad de la muestra (Figura 1-18) (Gommes<sup>65</sup> et al., 2003).



**Figura 1-18.** Resultado final del procesamiento y segmentación de la imagen de los MWNT: (a) súper imposición de secciones seleccionadas de NTCs y de la imagen original; (b), (c) y (d) son magnificaciones de algunos tubos elegidos (indicados por un círculo) mostrando la distribución de diámetros (Gommes<sup>65</sup> et al., 2003).

En el SEM, un haz de electrones se enfoca en una zona específica de la superficie de la muestra y después se hace un barrido de esta. La interacción de los electrones con la materia origina una serie de radiaciones, como pueden ser, electrones retrodispersados, Auger, secundarios, rayos X, etc.; de los cuales, los electrones secundarios y retrodispersados se detectan en forma de señales eléctricas para después generar una imagen. Los electrones secundarios son las partículas que penetran un poco en la muestra y después rebotan, son usados para realizar un contraste topográfico que permite la visualización de la textura y rugosidad de la superficie. Los electrones retrodispersados son los que rebotan sobre la superficie de la muestra y proporcionan información topográfica y de composición. Esta técnica permite hacer un examen completo en la superficie y no es necesario realizar cortes transversales, debido a que el SEM proporciona una profundidad de campo larga. La profundidad de campo es la habilidad de enfocar objetos que no se encuentran en un mismo plano (Figura 1-19) (Lin<sup>63</sup> et al., 2003; Fleger<sup>64</sup> et al., 1993, Goldstein<sup>69</sup> et al., 1994).



**Figura 1-19.** Imagen tridimensional obtenida por SEM de una muestra de MWNTs prístinos previamente purificados. En esta imagen se logra ver la profundidad de campo que proporciona el SEM ( $\text{Lin}^{63}$  et al., 2003).

# Capitulo 2 Desarrollo experimental

# 2.1 Objetivo general

Obtener la nanoestructura híbrida MWNTs-Nylon 6, a partir de MWNTs funcionalizados con la 1,8-octanodiamina (MWNTs-DA) y utilizando ε-caprolactama como monómero, mediante una técnica de química verde vía activación térmica y variando las condiciones de reacción.

# 2.2 Objetivos particulares o metas

a) Optimizar la temperatura de reacción para formar nylon 6 en el nanocompósito, dejando constante el tiempo y la relación de pesos MWNTs-DA:ɛ-caprolactama.

b) Optimizar el tiempo de reacción para formar nylon 6 en el nanocompósito, dejando constante la relación de pesos MWNTs-DA:ε-caprolactama y la temperatura optima de la reacción anterior.

c) Optimizar la relación de pesos MWNTs-DA: e-caprolactama para formar nylon 6 en el nanocompósito, dejando constante el tiempo y la temperatura óptimos de acuerdo a las reacciones anteriores.

# 2.3 Material y equipo

Se emplearon tubos de vidrio Pyrex como reactores con las siguientes medidas: 1.5 cm de diámetro interior (Dint) y aproximadamente 10 cm de longitud para la reacción de los MWNTs con 1,8-octanodiamina (DA) (etapa 1); y 5 mm de diámetro interior y aproximadamente 6 cm de longitud para la serie de reacciones de los MWNTs-DA con  $\varepsilon$ -caprolactama (etapa 2). Para esta última serie, el volumen pequeño del reactor fue un factor importante, ya que determinó en gran medida el éxito en la obtención de MWNTs-Nylon 6.

La eliminación de los reactivos diamina y  $\varepsilon$ -caprolactama que se quedaron sin reaccionar, así como otras pruebas en donde se requirió condiciones de presión baja, se efectuaron en un equipo de vacío conectado a una bomba para obtener una presión en el sistema de aproximadamente  $10^{-2}$  Torr. Esta misma bomba se utilizó para hacer vacío (entre  $10^{-2} - 10^{-1}$  Torr) en los tubos Pyrex en donde se realizaron las síntesis.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en dos equipos. Uno de marca Mettler Toledo modelo 851 ubicado en la USAI de la facultad de química, en donde se analizaron los nanocompósitos MWNTs-Nylon 6 obtenidos a partir de la serie (3) (variación de la estequiometría de los reactivos) y (2) (variación del tiempo de reacción). El otro equipo que se usó de marca NETZSCH STA 449C ubicado en la facultad de ciencias, se utilizó para el análisis de MWNTs prístinos, MWNTs-DA, y MWNTs-Nylon 6 obtenidos de la serie (1) (variación de la temperatura). Los dos instrumentos se sometieron a iguales condiciones de operación: flujo de aire de 100 ml/min, rampa de calentamiento de 10 °C/min de 25 a 900 °C.

Los espectros infrarrojos por transformadas de Fourier (FTIR) se realizaron en un equipo modelo Nicolet Nexus 670 FTIR ubicado en el CCADET. Las muestras se prepararon de la siguiente manera: una porción pequeña de la muestra se mezcló con isopropanol y se llevó a ultrasonido por un tiempo de 10 minutos para obtener una buena dispersión del material. Después se agregaron gotas del material dispersado a una pastilla de selenuro de zinc, la cual es transparente al IR, colocada sobre una parrilla de calentamiento. De esta manera se logro evaporar el isopropanol y la muestra se adhirió a la pastilla. Enseguida se sitúo la pastilla en un desecador y se realizó vacío por un tiempo suficiente para asegurar la evaporación total del alcohol. Posteriormente se tomaron los espectros FTIR.

En el análisis Raman se utilizó un equipo Nicoler Almega XR ubicado en el CCADET. Las muestras se prepararon de una manera similar al infrarrojo, la única diferencia fue el soporte utilizado para tomar los espectros, el cual fue de aluminio.

Para el análisis en TEM se utilizo un equipo marca JEOL 4000EX operado a 200 kV y para el SEM un equipo JEOL JSM-5900 operado a 20 kV, estos dos equipos se ubican el "edificio E" de la facultad de química. Todos los equipos que se utilizaron para los análisis de muestras que se realizaron en este trabajo se encuentran en ciudad universitaria de la UNAM.

# 2.4 Reactivos

(a) MWNTs sintetizados por el método de deposición química de vapor (CVD), con las siguientes características: pureza > 95 %, Dext  $\leq$  8 nm, Dint = 2-5 nm, longitud = 10-30 µm (Nanostructured & Amorphous Materials Inc.).

(b) 1,8-octanodiamina con 98 % de pureza (Alfa Aesar, Johnson Matthey Company).

(c) ε-caprolactama de 99 % de pureza (Aldrich).

Estas sustancias se utilizaron directamente en las reacciones, sin llevar a cabo una purificación previa, y sin el empleo de disolventes orgánicos.

### 2.5 Planteamiento del problema

Los NTCs tienen propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas nunca antes observadas en algún otro material. En años recientes ha tenido auge la elaboración de estructuras híbridas de NTCs con polímeros, de los cuales ha llamado la atención la producción de NTCs-Nylon 6, debido a las características extraordinarias que puede llegar a tener este compuesto. La síntesis de NTCs-Nylon 6 se realiza típicamente con el empleo de disolventes orgánicos y reactivos corrosivos, como el SOCl<sub>2</sub>, además de que el producto (NTCs-Nylon 6) debe de someterse a un tratamiento de purificación después de la reacción (como centrifugación, lavado, secado, etc.) (Qu<sup>36</sup> et al., 2005). Una alternativa

a lo anterior es la activación térmica de los NTCs, sin el empleo de disolventes orgánicos, y con el uso de compuestos que reaccionan en fase gaseosa. Por ejemplo, los nanotubos y el compuesto orgánico pueden reaccionar a una cierta temperatura; como el compuesto puede tener una volatilidad relativamente baja, éste se evapora y reacciona en fase gaseosa con los nanotubos. Por otro lado, si la reacción se realiza a presión reducida (condiciones de vacío) y se aumenta la temperatura (~ 150 °C), se podrá llevar a cabo funcionalizaciones en fase gaseosa con compuestos que tengan una volatilidad pobre, como son los α-aminoácidos bifuncionales. La mayoría de los aminoácidos se subliman a una presión reducida de ~  $10^{-1}$  Torr y una temperatura de ~  $150 \,^{\circ}$ C, sin una notable descomposición, además la especie en fase gaseosa puede llevar a cabo reacciones de condensación (Basiuk<sup>54</sup> et al., 2006). La ε-caprolactama es un aminoácido que produce nylon 6 mediante reacciones de condensación. Este aminoácido tiene un punto de fusión de 69 °C y un punto de ebullición de 136-138 °C a 10 Torr, por lo tanto, si se utilizan condiciones de vacío  $(10^{-2} - 10^{-1} \text{ Torr})$  a temperaturas mayores de ~ 140 °C, la ɛ-caprolactama se podrá evaporar y reaccionar en fase gaseosa con los NTCs. Con el empleo de este tipo de reacciones se elimina el proceso tedioso de purificación, ya que el compuesto que no reaccionó se puede remover del producto calentando el reactor en una atmósfera de vacío. De esta manera, se elimina el uso de disolventes y reactivos corrosivos, lo que se denomina "química verde". Sin embargo, no hay muchos estudios que vayan por este camino.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de los MWNTs-Nylon 6, la cual se llevó a cabo en dos etapas. En la primera, los MWNTs (Nanostructured & Amorphous Materials Inc.) y la 1,8-octanodiamina reaccionaron en condiciones experimentales fijas, esta fue una reacción preliminar ya estudiada en la literatura (Basiuk<sup>70</sup> et. al, 2004), para formar el compuesto MWNTs-DA. Lo anterior se llevo a cabo con el fin de que la  $\varepsilon$ -caprolactama pueda polimerizarse y formar enlaces amida con el segundo grupo amino de la 1,8-octanodiamina. La unión de la diamina en los MWNTs es esencial para formar Nylon 6 (Basiuk<sup>54</sup> et al., 2006). En la segunda etapa se llevó a cabo la reacción principal, la  $\varepsilon$ -caprolactama reaccionó con los MWNTs-DA en condiciones variables de temperatura, tiempo y estequiometría de la reacción, para formar el nanocompósito MWNTs-Nylon 6 (Figura 2-1). Los NTCs fueron activados

térmicamente en las dos etapas, evitando de esta manera el uso de reactivos corrosivos y de disolventes orgánicos que son ecológicamente dañinos para el medio ambiente.



Figura 2-1. Esquema general de síntesis de los MWNTs-Nylon 6.

En la etapa 1, la reacción entre la 1,8-octanodiamina y los MWNTs, se llevó a cabo preferentemente en las tapas en donde hay estructuras de piracileno (ver figura 2-2), que son reactivas hacia las reacciones de adicción. Esto constituye un enlace directo entre la química de fullerenos (como el C<sub>60</sub>) y los NTCs, ya que las tapas de los NTCs son estructuras parciales de fullereno (Dresselhaus<sup>1</sup> et al., 2001). Otro sitio en donde es factible la unión covalente de la diamina es en los defectos pentagonales, que se pueden encontrar en las paredes de la estructura tubular (Basiuk<sup>70</sup> et al., 2004).

En la figura 2-3 se propone el mecanismo de reacción para la etapa 1, basándose en que la reacción ocurre en las tapas (semifullereno) de los MWNTs, por esta razón se resaltan las tapas en esta figura (Dresselhaus<sup>1</sup> et al., 2001).



Figura 2-2. Unidad de piracileno en la tapa del NTC.

En primer lugar, en el grupo amina (RHN-H) hay una diferencia de electronegatividades, entre el hidrogeno ( $H^{\delta+}$ ) y el nitrógeno ( $N^{\delta-}$ ), dejando al hidrogeno con una deficiencia de electrones y convirtiéndolo en una especie electrofílica.

La reacción entre el grupo amina y las tapas del MWNT ocurre en dos pasos. En el primero, el electrófilo  $(H^{\delta+})$  se aproxima al enlace  $\pi$  de la unidad de piracileno del NTC, localizado en el centro de las uniones 6,6. Esto ocasiona que los electrones del enlace  $\pi$ , que están más lejos del núcleo del átomo de carbono y unidos con menos fuerza, sean atraídos hacia el electrófilo  $H^{\delta+}$  y formen un nuevo enlace, a la vez que el otro carbono del piracileno (C=C) quede con tres enlaces y una carga positiva (carbocatión). El grupo amina al eliminar un H, queda como anión (RH-N<sup>-</sup>). Este paso se indica con el número "1" en la figura 2-3.

En el segundo paso se produce la reacción entre el anión RHN<sup>-</sup> y el carbocatión del piracileno. Este par iónico es menos estable en fase gaseosa que en solución, debido a que en la reacción en fase gaseosa no hay moléculas de disolventes que interactúen con el par iónico. Estas dos especies altamente reactivas forman un nuevo enlace para poder

estabilizarse, generando de esta manera la adición del grupo amina a la unidad de piracileno del MWNT. Este paso esta marcado con el numero 2 en la figura 2-3.



Figura 2-3. Mecanismo de reacción para formar MWNT-DA.

En la figura 2-4 se presenta la secuencia de reacciones de la etapa 2, la cual se describirá a continuación. En el paso 1, la  $\varepsilon$ -caprolactama al calentarse reacciona con una molécula de agua (hidrólisis) ocasionado la apertura del anillo de la lactama, de esta manera se forma el aminoácido libre. En el paso 2, el ácido  $\varepsilon$ -aminocapróico y la diamina del MWNT, reaccionan para formar una sal de carboxilato de amonio. En el paso 3, hay una reacción de condensación, ya que el anión carboxilato y el catión amonio reaccionan para producir una amida (MWNT-DA-Amida) y agua. Esta molécula de agua puede reaccionar con otra molécula de  $\varepsilon$ -caprolactama para producir otro aminoácido lineal, de acuerdo al paso 1. En el paso 4, si se sigue calentando el reactor a una temperatura mayor de 150 °C y en condiciones de vacío ( $10^{-2} - 10^{-1}$  Torr), los MWNT-DA-Amida pueden reaccionar con "**n**" moléculas del ácido  $\varepsilon$ -aminocapróico y formar el nylon 6. De esta manera se lleva acabo la polimerización de la  $\varepsilon$ -caprolactama mediante reacciones de condensación activadas por la temperatura.



Figura 2-4. Secuencia de reacciones para formar MWNT-Nylon 6.

# 2.6 Metodología de síntesis de las nanoestructuras híbridas: Nanotubos de carbono de pared múltiple-Nylon 6

Los MWNTs se desgasificaron en un equipo de vacío  $(10^{-2} \text{ Torr})$  a una temperatura de 120 °C por 1 hr, esto con el fin de eliminar la humedad y posibles contaminantes del aire que se pudieron haber adherido a los NTCs.

La síntesis del nanocompósito MWNTs-Nylon 6 se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa los MWNTs (2.9596 grs) y la 1,8-octanodiamina (3.0031 grs), en una relación de pesos aproximada de 1:1 respectivamente, se colocaron en un tubo Pyrex (Dint = 1.5 cm). El tubo se conectó a una bomba para obtener vacío  $(10^{-2} - 10^{-1} \text{ Torr})$  a la vez que se calentaba el extremo del tubo para poder sellarlo, la longitud resultante del

tubo fue aproximadamente 10 cm. La reacción se llevo a cabo en un horno a una temperatura de 170 °C por 6 hrs. Después de la reacción, el tubo Pyrex se cortó utilizando una punta de diamante y se llevo a un equipo de vacío. En este equipo, se calentó el tubo a 120 °C por 40 min con un vacío de  $10^{-2} - 10^{-1}$  Torr en el sistema, esto con el fin de eliminar la diamina que no reaccionó. El producto obtenido (MWNTs-DA) se utilizó en la etapa 2.

En la etapa 2, el procedimiento general (ya que hubo tres series de reacciones en esta etapa) para obtener MWNTs-Nylon 6 fue el siguiente. Los MWNTs-DA y la  $\varepsilon$ caprolactama se introdujeron en un tubo de vidrio Pyrex de 5 mm de diámetro interior. Para obtener condiciones de vacío  $(10^{-2} - 10^{-1} \text{ Torr})$  en este tubo, se procedió a taparlo siguiendo el mismo procedimiento de la etapa 1, las longitudes resultantes de los tubos fueron aproximadamente 6 cm. Después, se llevaron a cabo tres modificaciones en las condiciones experimentales: variando la temperatura, el tiempo y la relación de pesos de la reacción. El producto obtenido (MWNTs-Nylon 6) se calentó a 120 °C en vacío  $(10^{-1} - 10^{-2} \text{ Torr})$  por un tiempo aproximado de 1 hr, esto con el fin de eliminar la  $\varepsilon$ caprolactama que no reaccionó. Por otra parte, no se determinaron las eficiencias de las reacciones de las tres series debido a que, para algunas muestras que se purificaron, la  $\varepsilon$ caprolactama que se evaporo y se recolecto en la superficie del reactor en donde se estaba realizando la sublimación, fue una porción muy pequeña y ese peso estaba en el rango de incertidumbre de la balanza.

Las tres diferentes series de reacciones realizadas en la etapa 2 fueron:

Serie (1): temperatura variable. De 180 a 210 °C con incrementos de 10 °C, manteniendo constante el tiempo de reacción de 6 hrs y también la relación de pesos de los MWNTs-DA y ε-caprolactama de 1:1 (Véase tabla 2-1).

Peso MWNTs-DA	<b>Peso</b> ε-caprolactama	Temperatura	Tiempo
(grs)	(grs)	(°C)	(hrs)
0.3300	0.3163	170	6
0.3250	0.3398	180	6
0.3307	0.3237	190	6
0.3274	0.3327	200	6
0.3217	0.3254	210	6

Tabla 2-1. Condiciones experimentales de la serie (1)

Serie (2): tiempo de reacción variable. De 1, 2, 4, 6 y 8 hrs, manteniendo constante la temperatura de reacción a 190 °C y la relación de pesos entre los MWNTs-DA y εcaprolactama de 1:1 (Véase tabla 2-2).

Peso MWNTs-DA	<b>Peso</b> ε-caprolactama	Temperatura	Tiempo
(grs)	(grs)	(°C)	(hrs)
0.3500	0.3686	190	1
0.3149	0.3187	190	2
0.3319	0.3260	190	4
0.3307	0.3237	190	6
0.3240	0.3290	190	8

Tabla 2-2. Condiciones experimentales de la serie (2)

Serie (3): relación de pesos de la reacción variable. De 0.03 a 0.3 grs en incrementos de 0.03 grs de  $\varepsilon$ -caprolactama adicionada a los MWNTs-DA (con un peso fijo de 0.3 grs), manteniendo constante la temperatura a 190 °C y el tiempo por 6 hrs (Véase tabla 2-3).

Peso MWNTs-DA	Peso ε-caprolactama	Temperatura	Tiempo
(grs)	(grs)	(°C)	(hrs)
0.3003	0.3001	190	6
0.3006	0.2701	190	6
0.3002	0.2402	190	6
0.3004	0.2101	190	6
0.3004	0.1802	190	6
0.3002	0.1502	190	6
0.3007	0.1200	190	6
0.3004	0.0904	190	6
0.3000	0.0599	190	6
0.3003	0.0305	190	6

 Tabla 2-3. Condiciones experimentales de la serie (3)

# Capitulo 3 Análisis y discusión de resultados

## 3.1 Estudios preliminares de las muestras MWNTs y MWNTs-DA

Antes de analizar los resultados de la serie de reacciones de la etapa 2, se presentarán los estudios FTIR, Raman y TGA de los MWNTs (Nanostructured & Amorphous Materials Inc.) y MWNTs-DA que sirvieron como reactivos en la síntesis de los nanocompósitos MWNTs-Nylon 6.

En la figura 3-1 los MWNTs no tienen señales observables en el espectro FTIR. Esto se debe a la naturaleza óptica de los nanotubos que tienen bandas extremadamente débiles, que difícilmente se pueden ver sin una amplificación en la imagen, y además se presentan a la misma intensidad del ruido del aparato, como fue en nuestro caso, lo que hace todavía más difícil identificarlas.



Figura 3-1. Espectro FTIR de la muestra MWNTs.

El espectro Raman de los MWNTs (Figura 3-2) tiene tres señales muy bien definidas y características de este tipo de NTCs: la primera se encuentra a 1338 cm<sup>-1</sup> (banda de desorden inducido D) e indica la presencia de los defectos estructurales en los MWNTs (como pueden ser pentágonos, heptágonos o pares de ellos) como resultado del método de síntesis empleado; la segunda a 1574 cm<sup>-1</sup> (banda tangencial G) de igual intensidad que la banda D; la tercera se encuentra a 2677 cm<sup>-1</sup> y es de menor magnitud (aproximadamente la mitad) en comparación a las dos primeras. Por otro lado, a bajas frecuencias (140-350 cm<sup>-1</sup>) los modos radiales de respiración (RBM) no se observan, debido a que el diámetro interior de los MWNTs está entre 2-5 nm, relativamente grande para originar este tipo de señales (consultar pagina 37).



Figura 3-2. Espectro Raman de la muestra MWNTs.

En el TGA (Figura 3-3) los MWNTs son estables térmicamente hasta aproximadamente 550 °C, antes de llegar a esta temperatura tienen un descenso en el peso de alrededor de 2 %, relacionado con el carbón amorfo que está como impureza. Después de 550 °C comienza una caída pronunciada de la curva y se estabiliza alrededor de 690 °C, en este intervalo de temperaturas hay un decremento en el peso de aproximadamente 92 %, lo cual corresponde al porcentaje de los MWNTs que hay en la muestra; el restante 6 %W es el residuo que quedo en el TGA y tiene que ver con las impurezas de los NTCs

(partículas metálicas) y a la ganancia en peso de estos metales catalíticos como resultado de la formación de óxidos durante la combustión (Itkis<sup>71</sup> et al, 2005).



Figura 3-3. Curva del TGA de la muestra MWNTs.

Los espectros FTIR y Raman de los MWNTs-DA son parecidos a los espectros de los MWNTs. El espectro FTIR de los MWNTs-DA (Figura 3-4) no presenta señales observables a simple vista para la 1,8-octanodiamina. Esto se debe a la calidad pobre que presentan los espectros de los NTCs en el FTIR, y también a la concentración baja de la diamina en los nanotubos, teniendo como consecuencia una contribución espectral insignificante del compuesto orgánico (Basiuk<sup>70</sup> et al., 2004). Por esta razón se realizaron estudios de TGA. En cuanto al espectro Raman de los MWNTs-DA (Figura 3-5), se puede interpretar de una forma análoga al espectro de los MWNTs.



Figura 3-4. Espectro FTIR de la muestra MWNTs-DA.



Figura 3-5. Espectro Raman de la muestra MWNTs-DA.
En el TGA de los MWNTs-DA (Figura 3-6), se observa que entre 300 a 450 °C hay una disminución constante y progresiva en el peso, correspondiente a un valor aproximado de 6 %. En este intervalo de temperaturas la parte orgánica (1,8-octanodiamina) unida a los nanotubos se desprende. Sin embargo, cabe la posibilidad que parte de este porcentaje sea diamina adsorbida (adherida) físicamente en las paredes de los nanotubos (Basiuk<sup>70</sup> et al, 2004) y otra parte sea diamina unida covalentemente. No obstante, la perdida en el peso entre 6 y 8 %, en este rango de temperaturas (300-450 °C), indica una correcta funcionalización de los NTCs con la 1,8-octanodiamina.



Figura 3-6. Curva del TGA de la muestra MWNTs-DA (1,8-octanodiamina).

## **3.2 Serie (1) de la etapa 2: temperatura variable**

En este experimento los MWNTs-DA y ε-caprolactama en iguales proporciones en peso (1:1) reaccionaron durante 6 hrs y variando la temperatura de 170 a 210 °C en incrementos de 10 °C para cada reacción. El producto obtenido se calentó en vacío a 120 °C por aproximadamente 1 hr para eliminar la ε-caprolactama que no reaccionó. Después de la sublimación de la ε-caprolactama, el producto final presentó una parte dominante de apariencia negra, y también exhibió una fracción de color amarillo claro (consultar figura 4-1 del capitulo 4). Las técnicas que se utilizaron para caracterizar las muestras obtenidas fueron, espectroscopia FTIR, Raman y TGA.

# **3.2.1** Estudio por espectroscopia FTIR y Raman de las muestras obtenidas (parte dominante de la muestra, color negro)

Como datos preliminares, en la literatura se menciona que las amidas secundarias presentan vibraciones de tensión del grupo carbonilo (C=O) (amida I) y vibraciones de flexión de los enlaces CO-N-H y de tensión del enlace C-N (amida II). Las señales amida I y II se localizan aproximadamente a 1640 y 1540-1546 cm<sup>-1</sup> respectivamente, indicando la eficiente formación de una amida o poliamida (Miyake<sup>72</sup>, 1960). La banda amida II tiene una intensidad aproximada de un medio con respecto a la banda amida I (Silverstein<sup>73</sup> et al., 1974). Para el caso de las lactamas (amidas cíclicas) conteniendo ocho miembros o menos, éstas no presentan la señal amida II; y además la banda correspondiente a la vibración del grupo carbonilo (o amida I) se observa a mayores números de onda que las amidas lineales, alrededor de 1660 cm<sup>-1</sup> (Dolphin y Wick<sup>74</sup>, 1977; Arnaudov<sup>75</sup> et al., 2006). En las figuras 3-7 y 3-8 aparecen los espectros FTIR del nylon 6 (bibliográfico) y de la ε-caprolactama, respectivamente, señalando las bandas más importantes de estos compuestos.

Los espectros FTIR aparecen en la figura 3-9. La presencia de las bandas amida I y II en relación aproximada de 2 a 1 indican (en forma general) la formación de nylon 6 en las muestras, estas señales se pueden observar en todos los espectros entre 1640-1641 y 1540-1554 cm<sup>-1</sup> respectivamente. También aparecen las señales correspondientes a vibraciones de tensión simétricas (2850-2855 cm<sup>-1</sup>) y asimétricas (2920-2929 cm<sup>-1</sup>) del enlace C-H del grupo alquilo de la poliamida. En los espectros a 190, 200 y 210 °C se tiene una señal a 3292-3299 cm<sup>-1</sup> que es muy débil en los otros espectros (170 y 180 °C), y que corresponde a vibraciones de tensión del enlace N-H de la poliamida. Adicionalmente en las gráficas a 170 y 190 °C, hay una banda ancha y débil, a 3076 y 3060 cm<sup>-1</sup> respectivamente, que se relaciona con un sobretono de la señal a 1554 o 1546

cm<sup>-1</sup> (vibraciones de flexión del enlace N-H). Para observar en donde se formó el nylon 6 en las muestras de NTCs, consultar figuras del capitulo 4.



Figura 3-7. Espectro FTIR del nylon 6 (Sigma Aldrich).



Figura 3-8. Espectro FTIR de la ε-caprolactama que se utilizo en la etapa 2.



Figura 3-9. Espectros FTIR de las muestras de la serie (1) a 6 hrs.

Los espectros también evidenciaron la presencia de  $\varepsilon$ -caprolactama, y esto a pesar de que el producto de la reacción se calentó a 120 °C por ~ 1 hr en vacío; lo anterior con la finalidad de eliminar la caprolactama que no reaccionó.

En el espectro FTIR (Figura 3-9) se observó que a 170 °C la temperatura fue demasiado baja para tener una eficiente conversión de  $\varepsilon$ -caprolactama a nylon 6, como se evidenció por la presencia de señales a 1662 cm<sup>-1</sup> (vibración de tensión del enlace C=O) y a 3216 cm<sup>-1</sup> (vibración de tensión del enlace N-H) relacionadas con la  $\varepsilon$ -caprolactama

(Arnaudov<sup>75</sup> et al., 2006). A 180 °C las bandas anchas de amida I y II son de intensidades parecidas. La falta de nitidez de estas señales, ya que en un espectro de nylon 6 estas bandas son nítidas y estrechas (ver figura 3-7), hace suponer que la conversión de  $\varepsilon$ -caprolactama a poliamida fue deficiente. Se puede notar que en los espectros, para las temperaturas de 190-210 °C, las impurezas de  $\varepsilon$ -caprolactama están presentes siempre. Es como si el remanente de  $\varepsilon$ -caprolactama quedará atrapada en los racimos de NTCs

En cuanto a los espectros Raman (Figura 3-10) de las muestras de la serie 1, las intensidades y número de onda de los picos no variaron de forma importante de una reacción a otra, y se puede considerar que todas las muestras de esta serie exhibieron un comportamiento similar al espectro Raman de los MWNTs, interpretándose de una forma análoga. Por otra parte, el nylon 6 no presenta señales en el Raman y la ε-caprolactama presenta varias bandas, de las cuales las más intensas son a 700, 750, 1050, 1450 y a 2900 cm<sup>-1</sup>. Estos picos no aparecen en forma notable en la figura 3-10, debido a que las señales de los NTCs opacan totalmente a las señales de la caprolactama.



**Figura 3-10.** Espectro Raman representativo de la serie (1), correspondiente a la muestra con temperatura de 170 °C, 6 hrs y relación de pesos 1:1 (MWNTs-Nylon 6).

## **3.2.2** Estudios termogravimétricos (TGA) de las muestras obtenidas (parte dominante de la muestra, color negro)

Los resultados del TGA aparecen en la figura 3-11. En ella se observa, en forma general, tres zonas en donde existen descensos significativos en el porcentaje en peso de las muestras: la primera empieza a ~ 90 °C y termina a ~ 220 °C, y es causada por la  $\varepsilon$ -caprolactama que no reaccionó y quedó atrapada en los agregados macromoleculares de MWNTs-Nylon 6, confirmando de esta forma las observaciones hechas anteriormente a través del estudio por FTIR; el segundo descenso se encuentra en un rango de ~ 220 a ~ 500 °C y se relaciona con el desprendimiento de nylon 6 formado sobre la superficie de los NTCs; la última zona se observa con mejor claridad en comparación con las anteriores, entre ~ 500 y ~ 700 °C, y es ocasionada por la combustión de los NTCs.



Figura 3-11. Curvas del TGA de las muestras de la serie (2) a 6 hrs.

Las muestras que fueron analizadas revelaron la cantidad de compuesto orgánico contenido en ellas. La síntesis realizada a 170 °C presentó el mayor porcentaje de ε-caprolactama unida al nanocompósito, con ~ 30 %; mientras que a 180 °C la pérdida de

peso relacionada con la presencia de  $\varepsilon$ -caprolactama fue de tan solo ~ 7 %. Para las demás reacciones llevadas a cabo a 190, 200 y 210 °C el peso de la caprolactama fue de aproximadamente 7, 5 y 2 %W respectivamente. Estos resultados nos indican que a mayores temperaturas de reacción se tiene una menor cantidad de este compuesto en la muestra.

El contenido estimado de poliamida (nylon 6) para la temperatura de 170 °C fue de aproximadamente 15 %W. Para las temperaturas de 180-210 °C las gráficas del TGA tienen una pérdida del peso de la poliamida de  $\sim 23$  %W.

### 3.3 Serie (2) de la etapa 2: tiempo variable

Para esta serie se escogió una temperatura de reacción de 190 °C, tomando en cuenta los resultados del estudio anterior de la serie (1), siendo esta una temperatura bastante baja y produciendo una eficiente formación de nylon 6, con una relativa disminución en la contaminación por  $\varepsilon$ -caprolactama. En este experimento los MWNTs-DA y  $\varepsilon$ -caprolactama en relación 1:1 reaccionaron a una temperatura de 190 °C y variando el tiempo a 1, 2, 4, 6 y 8 hrs para cada reacción. El procedimiento de eliminación de la  $\varepsilon$ -caprolactama de la zona de reacción fue idéntico al utilizado en las serie (1). Las técnicas que se utilizaron para caracterizar las muestras obtenidas fueron, espectroscopia FTIR, Raman y TGA.

## **3.3.1** Estudio por espectroscopia FTIR y Raman de las muestras obtenidas (parte dominante de la muestra, color negro)

Con base en los espectros FTIR (Figura 3-12), en los tiempos de reacción menores a 4 hrs, las señales amida I y II (para tener una referencia de estas señales consultar sección 3.2.1) son muy débiles y muy anchas, lo que puede indicar que la cantidad de nylon 6 producido fue poca. A partir de un tiempo de 4 hrs las bandas se acentúan considerablemente y son más intensas y nítidas. Siendo a 6 hrs en donde se logran las mejores características en dimensión y forma de estos picos. Para un tiempo más largo de reacción (a 8 hrs) el espectro exhibió picos un poco menos intensos que a 6 hrs, relacionados con el nylon 6. Por lo que si se consideran también los resultados del TGA (consultar sección 3.3.2) no hubo un aumento en la cantidad de la poliamida producida.



No obstante, en todas las gráficas siguen apareciendo señales relacionadas a la εcaprolactama, aún a 8 hrs.

Figura 3-12. Espectros FTIR de las muestras de la serie (2) a 190 °C.

En los espectros Raman no hubo variaciones en las señales de una muestra a otra y se pueden considerar que todos los espectros de esta serie exhibieron un comportamiento parecido, y se pueden interpretar de igual forma que los espectros de la serie (1). En general, se uso la técnica Raman para comprobar la presencia de los NTCs en las muestras obtenidas y, además, para observar posibles desplazamientos en las señales debido a la funcionalización de los MWNTs-DA con nylon 6, lo cual no sucedió.

# **3.3.2** Estudios termogravimétricos (TGA) de las muestras obtenidas (parte dominante de la muestra, color negro)

En general, se puede señalar que la ɛ-caprolactama que estuvo presente en las muestras de esta serie fue muy poca (~ 3 %W). Para la zona de oxidación del nylon 6 los resultados exhiben un comportamiento irregular. Por ejemplo, en el FTIR de las muestras con un tiempo de reacción de 1 y 2 hrs, se obtuvieron señales muy deficientes relacionadas con las bandas amida I y II, mientras que en el TGA hay un desprendimiento de ~ 12 %W correspondiente a la poliamida (Figura 1-13). Esto tal vez se deba a la falta de homogeneidad de la muestra, es decir, los sitios reactivos de los MWNTs-DA capaces de iniciar la polimerización con la  $\varepsilon$ -caprolactama no estuvieron distribuidos uniformemente en toda las muestras de NTCs. También otro factor puede ser el siguiente. En el transcurso de la reacción la  $\varepsilon$ -caprolactama en fase gaseosa estuvo más tiempo en contacto con la superficie de la muestra, debido a la posición vertical del reactor en el horno de calentamiento, por lo que esto pudo haber favorecido a estas zonas en la formación del polímero. Ya que las muestras localizadas en la superficie del reactor fueron llevadas a TGA y las más interiores se analizaron por FTIR. Para las muestras que reaccionaron a 4, 6 y 8 hrs el desprendimiento del nylon 6 fue de alrededor de 20, 30 y 15 %W, respectivamente, lo que evidencia la poca homogeneidad de las muestras.



Figura 3-13. Curvas del TGA de las muestras de la serie (2) a 190 °C.

### 3.4 Serie (3) de la etapa 2: relación de pesos variable

Para esta serie se aplicó la temperatura previamente seleccionada de la serie (1) y un tiempo de 6 hrs, de la serie (2), con el cual se obtuvieron señales intensas de nylon 6 en el espectro FTIR, y según se evidenció en el análisis del TGA, se obtuvo una buena cantidad de nylon 6 formado sobre la superficie de los NTCs-DA. En este experimento, la temperatura de 190 °C y el tiempo de reacción de 6 hrs se mantuvieron constantes; y se varió la cantidad en peso de la  $\varepsilon$ -caprolactama, aumentando en 0.03 grs en cada reacción hasta finalizar en 0.3 grs (manteniendo siempre constante el peso de los MWNTs-DA en 0.3 grs). El procedimiento de eliminación de la  $\varepsilon$ -caprolactama de la zona de reacción fue idéntico al realizado en las series (1) y (2). Las técnicas que se utilizaron para caracterizar las muestras fueron por espectroscopia FTIR, Raman y TGA.

# **3.4.1** Estudio por espectroscopia FTIR y Raman de las muestras obtenidas (parte dominante de la muestra, color negro)

De acuerdo a los espectros FTIR (Figura 3-14) se observa un aumento en la nitidez de las señales del nylon 6 para las reacciones que van de 0.03 a 0.09 grs (relación de peso de 1:0.1 a 1:0.3) de  $\varepsilon$ -caprolactama. A una relación de pesos de 1:0.1 (MWTNs-DA :  $\varepsilon$ -caprolactama) las bandas amida I y II son casi imperceptibles, tal vez porque la muestra que fue sometida a FTIR tuvo una cantidad mayor de NTCs-DA que de poliamida formada. Después, cuando se varió la estequiometría a 1:0.2, las bandas aumentaron en intensidad, sin embargo no son tan nítidas. A partir de la reacción de 1:0.3 y hasta 1:1, todos los espectros son parecidos con una evidente presencia de nylon 6 en las muestras. Para el intervalo de 1:0.4–1:0.6 los espectros presentan mayores intensidades en las bandas, pero en general, todos los incrementos en las señales son más o menos parecidos. Por último, al igual que en las series (1) y (2), aparecen señales relacionadas con la  $\varepsilon$ -caprolactama.

En los espectros Raman no hubo variaciones en las señales de una muestra a otra y se consideran que todos los espectros exhibieron un comportamiento parecido, y se pueden interpretar de igual forma que el espectro de la serie (1).



-Figura 3-14. Espectros FTIR de las muestras de la serie (3) a 190 °C y 6 hrs.

# **3.4.2** Estudios termogravimétricos (TGA) de las muestras obtenidas (parte dominante de la muestra, color negro)

La perdida en el peso correspondiente a la combustión de la  $\varepsilon$ -caprolactama fue en promedio de ~ 1 %, porcentaje menor que en las series (1) y (2), además que para algunas síntesis ni siquiera se detectó esta perdida (Figura 3-15 y 3-16). Para el caso especifico de las reacciones en donde la proporción de  $\varepsilon$ -caprolactama fue mucho menor que la cantidad de MWNTs-DA (1:0.1 y 1:0.2) las gráficas no proporcionaron evidencia de  $\varepsilon$ -caprolactama en la muestra. Ya que en la zona de combustión de este compuesto (120-220 °C) no hubo perdida de peso. La fracción de nylon 6 en estas dos reacciones (1:0.1 y 1:0.2) fue de aproximadamente 18 %W. Para las demás muestras el decremento en peso del polímero fluctúa entre 20 a 30 %W. Caso especial es la muestra con estequiometría 1:0.5 cuya fracción polimérica esta alrededor de 57 %W. Obviamente este resultado fue producto de la ausencia de homogeneidad en la muestra.



Figura 3-15. Primera parte de las curvas del TGA de las muestras de la serie (3).



Figura 3-16. Segunda parte de las curvas del TGA de las muestras de la serie (3).

## Capitulo 4 Estudio de la morfología de los MWNTs-Nylon 6 por microscopio óptico y electrónico (TEM y SEM)

## 4.1 Estudio por microscopio óptico

Para realizar este análisis se escogió la muestra con una temperatura de reacción de 200 °C, 6 hrs y relación de pesos 1:1 (MWNTs-DA:ɛ-caprolactama); ya que fue una de las que presentó, a simple vista y en forma clara cuando se observaba el reactor, dos fases características: una correspondiente a los MWNTs-Nylon 6 (color negro) y la otra relacionada al compuesto orgánico formado, correspondiente al nylon 6 formado (color amarillento, en la figura 4-1 aparece de color blanco).



**Figura 4-1**. Imagen obtenida por microscopio óptico de los MWNTs-Nylon 6 en condiciones de reacción de 210 °C, 6 hrs y relación de pesos 1:1 (MWNTs-DA: ε- caprolactama). La barra blanca que se encuentra en la parte inferior izquierda de la imagen corresponde a una escala de 1 mm.

Como se puede observar, el compuesto que predomina en la figura 4-1 es el nanocompósito MWNTs-Nylon 6, el cual es de color negro y de morfología granular; también aparece una fracción de color blanco en la imagen, esta fracción esta distribuida de una forma no homogénea, habiendo concentraciones mayores de estos cúmulos en ciertas zonas privilegiadas (según se observa en la figura 4-1). El tamaño de los granos de los MWNTs-Nylon 6 fue aproximadamente 1 mm. La fracción amarillenta, blanca en la imagen como se mencionó anteriormente, formó aglomerados de diferentes tamaños sobre la superficie del nanotubo. Para saber la composición de esta fracción, se procedió a separar la parte amarilla de la muestra y se analizó por FTIR y Raman.



**Figura 4-2.** Espectro FTIR de la fracción de color amarillo separada de la muestra en condiciones de reacción de 210 °C, 6 hrs y relación de pesos 1:1 (MWNTs-DA:ε-caprolactama).



**Figura 4-3.** Espectro Raman de la fracción amarilla separada de la muestra de 210 °C, 6 hrs y relación de pesos de 1:1 (MWNTs-DA:ε-caprolactama). Se pone el espectro de la parte negra para comparación.

En el espectro FTIR de la figura 4-2, se observan cinco picos intensos que son característicos del nylon 6 (ver figura 3-7), esto nos indica que la fracción de color amarillo esta constituida por esta clase de poliamida. Por otra parte, dichos picos aparecen también en la mayoría de las muestras que fueron analizadas de las series (1), (2) y (3), confirmando la presencia de nylon 6 en las muestras.

El espectro Raman de la figura 4-3, exhibe una fuerte interferencia luminiscente para la fracción amarilla de la muestra y además no están presentes las señales relacionadas con los NTCs. El espectro para la parte de color negro tiene los picos característicos de los MWNTs, además se sabe que esta parte esta constituida de MWNTs-Nylon 6, según los resultados de los análisis anteriores que se realizaron de TGA y FTIR para esta muestra.

### 4.2 Estudio por SEM

Un examen más minucioso por microscopio electrónico de barrido para esta muestra (condiciones de reacción de 210 °C, 6 hrs y relación de peso de 1:1 (MWNTs-DA:ɛ-caprolactama)) revela que probablemente las esferas claras de la figura 4-4 sean nylon 6, las cuales tiene un tamaño aproximado de 10 µm, ya que en esta muestra hubo un exceso de formación de esta poliamida de acuerdo a los análisis de FTIR de la fracción de color amarilla, y esta pudo haberse unido a la superficie de los NTCs-DA como se muestra en la figura 4-4. No obstante, esto no es una prueba contundente de que estas esferas sean nylon 6, cabiendo la posibilidad de que sean nanopartículas de carbono las cuales están más cerca del haz de electrones. También en esta figura aparece el nanocompósito MWNTs-Nylon 6, que es el compuesto que predomina en la imagen, como una superficie uniformemente agrietada de color negro, con huecos no muy profundos.

A una mayor magnificación de la figura 4-4 (a), en una zona libre de posibles aglomerados de nylon 6, se observa una gran concentración de estructuras laminares, es decir, superficies de capas delgadas alternadas (Figura 4-4 (b)). Estas estructuras laminares son racimos de MWNTs-Nylon 6, de acuerdo a los análisis FTIR y TGA de la muestra.

La figura 4-4 (c) es una magnificación de las estructuras globulares claras de la figura 4-4 (a), en ella se ven partículas globulares que son probablemente aglomerados de nylon 6. La formación de este tipo de morfologías probablemente se deba a que las cadenas poliméricas largas adoptan una conformación globular, la cual es termodinámicamente más estable que una conformación lineal.



**Figura 4-4.** Imágenes por SEM de la superficie de la muestra a 210 °C, 6 hrs y relación de pesos 1:1 (MWNTs-DA:ɛ-caprolactama). (**a**) Se observan agregados globulares de color blanco que corresponden probablemente a la poliamida formada; y estructuras de color negro, relacionadas con los MWNTs-Nylon 6. (**b**) Magnificación de la zona libre de aglomerados. (**c**) Magnificación de los aglomerados de las estructuras globulares.

## 4.3 Estudio por TEM

Se realizó un análisis por TEM de la muestra referida como fracción de color amarillo, que como se describió anteriormente, consistió esencialmente en nylon 6. Por otra parte, la fase predominante de color negro de la muestra no se pudo analizar, debido a la pobre dispersión que presentó en solventes orgánicos comunes. En la figura 4-5 (a) se observa un NTC incorporado a la fase polimérica, cubierto con una delgada capa de poliamida de aproximadamente 20 nm. Esto apoya los resultados obtenidos por Raman, en donde se observó una fuerte luminiscencia debida a la gran dispersión de los NTCs en la muestra (concentraciones muy bajas). Esta muestra tiene una mayor concentración de nylon 6, lo cual se puede ver tanto en la figura 4-5 (b) como en la 4-5 (c). El nylon 6 aparece como aglomerados globulares de aproximadamente 1  $\mu$ m (Figura 4-5 (b)). No obstante, estos aglomerados se dispersaron en tamaños más pequeños, alrededor de 100 nm por esfera (Figura 4-5 (c)).



**Figura 4-5**. Imágenes por TEM obtenidas a partir de la fracción amarilla de la muestra, derivada de la reacción entre MWNTs-DA con ε-caprolactama (relación de pesos 1:1) a 200 °C por 6 hrs. (a) Los MWNTs, los cuales se encontraron raramente en esta muestra, están cubiertos por una capa de polímero de aproximadamente 20 nm. (b) Aglomerados de nylon 6. (c) Estos aglomerados se pueden partir en esferas individuales con un tamaño aproximado de 100 nm.

## Conclusiones

En el presente estudio se aplicó una de las técnicas de química verde para funcionalizar químicamente a los MWNTs con diamina, y posteriormente con nylon 6. Se determinó que los parámetros óptimos que proporcionaron una eficiente transformación de la  $\varepsilon$ -caprolactama a nylon 6 fueron: temperatura 190 °C, tiempo 6 hrs y relaciones de peso, MWNTs-DA :  $\varepsilon$ -caprolactama, de 1: 0.3-0.7.

- Para la serie (1) en donde se vario la temperatura, de acuerdo a los análisis del TGA y FTIR, la temperatura a 170 °C fue demasiado baja para una eficiente conversión de ε-caprolactama a nylon 6; como consecuencia de lo anterior, el por ciento en peso del monómero que no reaccionó fue de 30 %, con un 15 %W de poliamida formada.
- Incrementado la temperatura de reacción de la serie (1) se redujo dramáticamente el contenido de ε-caprolactama como impureza, por ejemplo, a 210 °C se obtuvo 2 %W; mientras que el contenido de nylon 6 fue de 23 %W.
- Para el rango de temperaturas de 180-210 °C de la serie (1), el promedio de εcaprolactama en el producto final fue de 5 %W, lo cual significa que no hay una gran variación de este compuesto de una reacción a otra.
- En la serie (1) a la temperatura de 190 °C se tuvo la mayor cantidad de nylon 6 formado, por lo cual se puede considerar que esta es la temperatura optima de esta serie.
- En la serie (2) en donde se vario el tiempo de reacción, se observó que a tiempos menores a 4 hrs, fueron lapsos insuficientes para la elaboración de la poliamida, ya que en los espectros FTIR las señales relacionadas con este polímero fueron poco intensas.

- De acuerdo a los análisis FTIR y TGA, el tiempo de reacción óptimo encontrado fue de 6 hrs para la serie (2), ya que a un mayor tiempo de 8 hrs, no se tiene un incremento en la formación de la poliamida.
- En la serie (3) en donde se variaron las relaciones en peso de los MWNTs-DA y εcaprolactama, las relaciones en peso de 1:0.1 y 1:0.2 fueron demasiado altas, debido a que no proporcionaron las cantidades necesarias de ε-caprolactama como monómero, para obtener un nanocompósito con al menos de 20 %W de nylon 6. Para estas muestras las intensidades de las bandas FTIR de la poliamida fueron muy débiles en comparación a los demás espectros de esta serie.
- Empezando con una relación en peso de 1:0.3 y hasta finalizar en 1:1, cualitativamente se obtuvo una estabilización en cuanto a las intensidades de las bandas del nylon 6 en los espectros FTIR. De acuerdo al TGA se obtuvo una mínima cantidad de ε-caprolactama en las muestras (~1 %W) con una obtención de poliamida de ~25 %W.

## ANEXO

## Producción científica de la tesis

## Artículo

Nanohybrids of Nylon 6 with Multi-Walled Carbon Nanotubes: Solvent-Free Polymerization of ε-Caprolactam under Variable Experimental Conditions. Elena V. Basiuk, Obed A. Solis-González, Edgar Alvarez-Zauco, Iván Puente-Lee and Vladimir A. Basiuk. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008, enviado.

## Congresos

Genotoxic Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNTs) Functionalized with Nylon 6. O. E. Ochoa-Olmos, O. A. Solis-González, E. V. Basiuk, R. Montero and V. A. Basiuk. 213 th ECS (Electrochemical Society), Meeting-Phoenix, Arizona, 18-22 may, 2008.

Genotoxic Properties of Nylon-6/MWNT Nanohybrids. O. E. Ochoa-Olmos, O. A. Solis-González, E. V. Basiuk. NanoSEA 2008 (Second International Conference on Nanostructures Self-Assembly), Villa Mondragone, University of Rome Tor Vergata Monteporzio Catone, Rome, Italy, 7 - 10 July 2008.

## Tesis

Los nanotubos de carbono sintetizados en este trabajo, fueron el principal tema de estudio de la tesis de licenciatura titulada "*Nanoestructuras híbridas: Nanotubos de Carbono/Nylon-6 y su actividad biológica en estudios de biocompatibilidad*" (*Omar Elegio Ochoa Olmos, Facultad de Ciencias, UNAM, 2008*). Los resultados obtenidos a través de las pruebas de micronúcleos que fueron empleadas para la determinación de la biocompatibilidad de los MWNTs y MWNTs-Nylon 6, proporcionaron información relevante acerca del comportamiento de estos dos tipos de MWNTs en los cultivos con linfocitos humanos. En comparación con los MWNTs, los MWNTs-Nylon 6 presentaron una mayor biocompatibilidad al interactuar con los linfocitos humanos dentro de los cultivos, lo que parece indicar que la funcionalización con nylon 6 disminuye considerablemente la actividad genotóxica de los MWNTs prístinos, al haber aumentado la frecuencia de los diferentes eventos de genotoxicidad.

## Otros

En el artículo titulado *Effects of Covalent Functionalization on the Biocompatibility Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotubes. Carolina Salvador-Morales, Elena V. Basiuk, Vladimir A. Basiuk, Malcolm L. H. Green and Robert B. Sim. J. Nanosci. Nanotechnol. 8, 2347–2356 (2008)*, fueron publicados los resultados sobre el estudio de la biocompatibilidad de los nanotubos de carbono funcionalizados con 1,8 diamina y nylon 6, que fueron estudiados durante la realización de esta tesis. Los estudios de la biocompatibilidad fueron hechos en Oxford Nanotube Group, en la Universidad de Oxford. Estos trabajos indicaron que la activación del sistema puede ser disminuida por la presencia de MWNTs funcionalizados con aminas (1,8-diaminoctano), amidas (nylon 6); mientras que los MWNTs parecen elevar los niveles de proteínas que están asociadas con la activación de la respuesta inmune.

## ARTICULO ENVIADO PARA SU REVISIÓN

## Nanohybrids of Nylon 6 with Multi-Walled Carbon Nanotubes:

## Solvent-Free Polymerization of ε-Caprolactam under Variable

## **Experimental Conditions**

Elena V. Basiuk<sub>1,2</sub>,\*, Obed A. Solis-González<sub>1</sub>, Edgar Alvarez-Zauco<sub>1</sub>, Iván Puente-Lee<sub>3</sub> and Vladimir A. Basiuk<sub>2,4</sub>,\*

<sup>1</sup> Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México

2 Instituto de Biotecnología, UNAM, Apdo. Postal 510-3, 62250 Cuernavaca, Morelos, México

3 Facultad de Química, UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México

4 Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México

### Submitted:

### Abstract

**Keywords:** Multi-walled carbon nanotubes; nanohybrids; Nylon 6; ε-caprolactam; polymerization; solvent-free.

<sup>\*</sup> Authors for correspondence: e-mail: elenagd@servidor.unam.mx, basiuk@nucleares.unam.mx

### **1. INTRODUCTION**

The combination of carbon nanotubes (CNTs) with nylon polyamides recently attracted close attention of a number of research groups1-20 due to the possibility of obtaining new nanocomposites of a remarkable mechanical strength, 1-4,6-8, 12, 14, 15, 17 enhanced thermal stability,7,8,14 electrical conductivity,10,15 and improved biocompatibility.5,20 Two approaches most frequently employed to prepare such nanocomposites are the simple melt compounding with polyamides,1,2,5,8,9,11 solution mixing,13,18 and the polymerization of corresponding monomers in the presence of CNTs.3,4,6,7,12,14,15 In the case of the most common nylon 6, as suggested by other authors, the ring-opening polymerization of  $\varepsilon$ -caprolactam on pristine and oxidized CNTs in melt has to be initiated by adding sodium metal and other strong bases,4,14 or carried out at temperatures as high as 230-270°C.3,6,12,15 The approach recently proposed by our group, namely, the treatment of amino-functionalized single-walled and multi-walled carbon nanotubes (SWNTs and MWNTs, respectively) with ε-caprolactam at 160°C in a vial sealed under vacuum, 19 is essentially similar to the latter (high-temperature) techniques. It represents a further development of the solvent-free functionalization of CNTs, successfully applied for the covalent attachment of amines21-24 and thiols25,26 to oxidized SWNTs21,22 and pristine MWNTs.23-26 In addition to the pursuit of ecologically cleaner ways of chemical modification of CNTs and related nanomaterials, another advantage of our approach is the formation of covalent links between CNTs and polyamide chains, since the chain growth is initiated by 1,8-diaminooctane spacers chemically attached to the nanotubes:19 this is an important factor for enhancing the useful properties of such nanocomposites.

Our early attempt<sup>19</sup> to generate nylon 6 polymer on the 1,8-diaminooctane functionalized MWNTs (further referred to as DA-MWNTs) resulted in the nanotube material wrapped with polyamide chains, as supported by transmission electron microscopy (TEM) imaging. At the same time, the polymer content was not particularly high (of ca. 13% according to thermogravimetric analysis, TGA), and the nylon 6functionalized DA-MWNTs retained their ability to be dispersed in solvents, without forming a new, well-defined composite phase. These results are logical given the temperature of 160°C used in our experiments, which is far low as compared to the typical temperature of 230-270°C employed by other authors.3,6,12,15 One can expect that a stronger heating would enhance the formation of nylon 6 phase on DA-MWNTs.

Thus, the main goal of the present study was to find a minimum temperature resulting in more efficient  $\varepsilon$ -caprolactam polymerization, which would represent a step toward the process optimization. Two additional parameters we varied in this work are the weight ratio of DA-MWNTs to  $\varepsilon$ -caprolactam and reaction time.

#### **2. EXPERIMENTAL DETAILS**

We used MWNTs prepared by a CVD process (97%+ purity, diameter of 10-20 nm and length of 10-50 mm) from ILJIN Nanotech Co., Inc., Korea. 1,8-Diaminooctane and  $\epsilon$ -caprolactam (both 99% purity from Aldrich) were used without additional purification.

The preparation of 1,8-diaminooctane-functionalized MWNTs (DA-MWNTs) was performed as reported elsewhere.<sup>19</sup> The reaction of DA-MWNTs with  $\varepsilon$ -caprolactam was carried out as follows. DA-MWNTs (always 100 mg) and  $\varepsilon$ -caprolactam were placed together in a Pyrex vial (5 mm inner diameter), which was then pumped down to ca. 10-2–10-1 Torr and sealed (the resulting vial length was about 10 cm). The vial was placed into afurnace and heated at a selected temperature for a selected time. Three series of experiments were carried out:

(1) variable temperature: between 170°C and 210°C, with an increment of 10°C, for a selected weight ratio of DA-MWNTs to  $\varepsilon$ -caprolactam of 1:1 and reaction time of 6 h; (2) variable reaction time: the heating time was 1, 2, 4, 6 and 8 h, for a selected weight ratio of DA-MWNTs to  $\varepsilon$ -caprolactam of 1:1 and reaction temperature of 190°C; (3) variable weight ratio of DA-MWNTs to  $\varepsilon$ -caprolactam: variable amounts of  $\varepsilon$ -caprolactam of 10 to 100 mg, with an increment of 10 mg, for a selected reaction temperature of 190°C and time of 6 h.

After cooling down, the vial was opened and connected to a vacuum manifold, where the nylon 6 functionalized nanotubes (further referred to as N6-DA-MWNTs) were heated at 170°C and simultaneously pumped out for 30 min to eliminate a major fraction of unreacted  $\varepsilon$ -caprolactam.

For TEM observations, a JEOL 4000EX instrument was used, operating at 200 kV. Scanning electron microscopy (SEM) was carried out on a JEOL JSM-5900 instrument operating at 20 kV. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were recorded in air at

room temperature by using a Nicolet 5SX FTIR spectrophotometer **KBr**. TGA curves were measured on a DuPont Thermal Analyzer 951, with a heating ramp of 10°C min-1 until 1000°C, under air flow of 100 mL min-1, and **facultad de quimica** 

### **3. RESULTS AND DISCUSSION**

The first series of experiments was performed with a weight ratio of DA-MWNTs to εcaprolactam of 1:1 (that is, 100 mg of each reagent) and reaction time of 6 h, whereas the temperature was varied between 170°C and 210°C, with an increment of 10°C. After the heating/pumping removal of unreacted  $\varepsilon$ -caprolactam, we measured FTIR spectra, as the first criterion of successful polymerization reaction. The results are presented in Figure 1, including the generally featureless spectra for pristine MWNTs and DA-MWNTs, for comparison. As it can be seen, starting with 190°C, the spectra are essentially similar to each other in both qualitative (band positions) and quantitative (band intensities) regards. The most important spectral features, same as those observed in our early work,19 are the bands 'amide I' (stretching vibrations of C=O groups) and 'amide II' (CO–N–H bending + C–N stretching) with maxima at 1640-1641 and 1540-1546 cm-1, respectively, indicative of the efficient formation of nylon 6 polyamide. Its infrared spectra were not only studied in detail by other research groups for the pure polymer,27-29 but also reported for its composite with SWNTs.3 Other characteristic bands of nylon 6 are observed at 2850-2855 (symmetric stretching vibrations of C-H), 2922-2928 (asymmetric stretching of C–H), ca. 3060 (overtone of N–H in-plane bend) and 3296-3299 cm-1 (stretching vibrations of hydrogen-bonded N–H groups).

According to the FTIR spectrum, the temperature of  $170^{\circ}$ C turns to be too low for an efficient conversion of  $\varepsilon$ -caprolactam into nylon 6. The dominating organic component remains to be  $\varepsilon$ -caprolactam (even after the heating/pumping removal, it is apparently retained in the interstitial spaces within DA-MWNT bundles), as evidenced by the presence of a sharp band at 1662 cm-1 due to C=O stretching vibrations and a diffuse absorption at 3216 cm-1 due to stretching vibrations of hydrogen-bonded N–H groups.30 The intensities of all the characteristic nylon 6 bands are much lower as compared to the latter. An intermediate case is the temperature of 180°C, where the two C=O stretching bands are of comparable intensity. One should note that, while the dominating organic phase starting with 190°C is evidently nylon 6,  $\varepsilon$ -caprolactam impurities are always

spectrally detected at higher temperatures of 190-210°C: it is likely that they remain trapped not only in the interstitial spaces within nanotube bundles, but also within the newly formed phase of nylon 6.

The TGA curves measured (Figure 2) are in a general good accordance with the FTIR results. In particular, the data for 170°C show that the  $\varepsilon$ -caprolactam content exceeds 30%, producing the first weight loss between 90°C and 220°C. Increasing the reaction temperature dramatically reduces the content of  $\varepsilon$ -caprolactam impurity, for example to ca. 2% for 210°C. One can suggest therefore, that for a specific (for example biomedical) application imposing special requirements as to the content of toxic  $\varepsilon$ -caprolactam, the higher reaction temperatures are preferable. The second step of weight loss, due to nylon 6, is approximately between 220°C and 500°C. The latter limit is poorly defined; a likely reason is the existence of covalent links between nylon 6 and nanotubes, making thermal decomposition processes for the two components inseparable from each other. The content of polyamide polymer estimated from this weight loss is roughly 20% for the reaction temperatures of 180-210°C, with a value of about 14% for 170°C correlating well with the one of 13% reported for 160°C.19

Despite of a seemingly small difference of a few per cent in the nylon 6 content, the samples functionalized at higher temperatures exhibit very interesting distinctive morphological features, as revealed by their microscopic (optical, SEM and TEM) examination. To begin with, a clear separation into two phases can be seen with an optical microscope (Figure 3), namely, a black nanotube-dominated material and yellowish organic polymer. The MWNT-dominated phase appears as millimeter-sized grains, which are remarkably tough and cannot be easily broken (for example, by a spatula), as could be expected for a CNT/nylon 6 composite. The yellowish polymeric phase is unevenly distributed over the black grains, forming agglomerates of variable sizes; the particles constituting the latter are roughly of a micron size, as estimated from the same optical images. We separated a sample of the polymeric phase and measured its FTIR spectrum, which is shown in Figure 4. It is evident that this phase is mainly formed by nylon 6, with some detectable impurities of  $\varepsilon$ -caprolactam (note the weak absorption at about 1660 cm-1 and 3220 cm-1). One should note that the presence of the two separate phases complicates FTIR and especially TGA measurements, since it is very difficult to select small (a few mg) samples representative of the average composition and phase distribution of 100-mg nanotube samples employed for the experiments. For this reason, in the case of TGA curves we prefer to discuss general trends instead of specific values.

The samples used for optical microscopic observations were further studied by SEM technique, and the results are presented in Figure 5. The images a and d give a more precise estimate of the nylon 6 grain size, of about 10 µm. However, the most interesting observation is on a structure of the MWNT-dominated phase. Its surface seems to be finely and rather uniformly fractured, though not very deeply (Figure 5a). A higher magnification (Figure 5b,c) reveals that this pattern is formed by a large number of grouped wavy lamellae. This morphology does not directly match the nanotube bundle morphology. We believe that it reflects the growth process of polyamide polymer initiated on the nanotube surface, where the newly formed nylon 6 chains squeeze out the previously formed ones outward DA-MWNT bundles. The formation mechanism for the separate nylon 6 phase is not clearly understood. A possible explanation is that at temperatures close to the melting point of nylon 6 (which is above 210°C), particularly long polyamide chains coming out of the composite phase acquire a globular conformation, which is more thermodynamically favorable as compared to the lamellae. The existence of formations with intermediate morphologies (like the one in the center of Figure 5c) favors this explanation.

We were unable to afford TEM images of the nanotube-dominated black phase, since it cannot be finely dispersed using common solvents and ultrasonication. On the other hand, the separate nylon 6 phase was observed again as agglomerates (Figure 6b), now of a smaller size of ca. 1 µm, apparently due to ultrasonication. Furthermore, they can be desintegrated into even smaller single grains of about 100 nm size (Figure 6c). All of the single grains had a rather regular spherical shape, which can originate from melting with electron beam. In rare occasions we observed single MWNTs incorporated into the nylon 6 phase, which were densely covered by ca. 20 nm-thick polymer layer (Figure 6a). This is consistent with out earlier TEM observations of the nylon 6-functionalized DA-MWNTs.19

Based on the above FTIR and TGA measurements, we selected for further experiments the reaction temperature of 190°C as the one being reasonably low, and at the same time

providing an efficient formation of nylon 6 along with a relatively low content of unreacted  $\varepsilon$ -caprolactam impurity. Thus, in the second series of experiments we varied the reaction time (1, 2, 4, 6 and 8 h), maintaining the weight ratio of DA-MWNTs to  $\varepsilon$ -caprolactam of 1:1, and the reaction temperature of 190°C. According to the FTIR spectra (Figure 7), the reaction times shorter than 4 h are evidently insufficient, since the spectral manifestations of nylon 6 can be barely seen. A more prolonged heating for 8 h does not provide any gain as compared to the reaction time of 6 h. On the contrary, the band intensities are somewhat lower for 8 h than for 6 h. This could be attributed to the inhomogeneity of small samples used for FTIR and TGA measurements (see discussion above). Nevertheless, TGA curves shown in Figure 8 are in a good concordance with the FTIR spectra, making the above explanation less likely than a possible inhomogeneity of the entire 100-mg samples in terms of the number of  $\varepsilon$ -caprolactam.

A prolonged reaction time can be an important factor for reducing the content of unreacted  $\varepsilon$ -caprolactam, especially when having in mind biomedical applications. In this regard, it is important to mention that even after the 8-h treatment,  $\varepsilon$ -caprolactam impurities can be detected in both FTIR spectra and TGA curves. We plan to investigate the possibility of their elimination in a continuation of this work.

In the third series of experiments, the variable parameter was the weight ratio of DA-MWNTs to  $\varepsilon$ -caprolactam, with amounts of  $\varepsilon$ -caprolactam of 10 to 100 mg (steps of 10 mg). In other words, the weight ratio of DA-MWNTs to  $\varepsilon$ -caprolactam was from 1:0.1 to 1:1. The reaction temperature and time were 190°C and 6 h, respectively. Judging from the FTIR spectra (Figure 9), in which the intensities of all nylon 6 bands are very low, one can conclude that the ratios 1:0.1 and 1:0.2 are too high. Indeed, they do not provide the amount of  $\varepsilon$ -caprolactam necessary to form the composites with at least 20% content of nylon 6. The latter can be obtained only starting with the 1:0.3 ratio of DA-MWNTs to  $\varepsilon$ -caprolactam. After that and until the one of 1:1, the infrared band intensities seem to qualitatively stabilize and do not show dramatic variations.

More specific (semi-quantitative) estimates can be obtained from the TGA curves (Figure 10). Interestingly, at the ratios higher than 1:0.8, the content of unreacted  $\epsilon$ -caprolactam is very low and does not manifest itself as a detectable weight loss before

220°C. On the contrary, a notable weight increase is observed until approximately 270-290°C, which can be attributed to an uptake of oxygen resulting from thermal oxidation.<sup>31</sup> A a preliminary conclusion can be drawn that, despite of the presence of weak absorption features at about 1660 cm-1 and 3220 cm-1 due to  $\varepsilon$ -caprolactam impurities, the use of reagent ratios of 1:(0.3÷0.7) might be especially appropriate for preparing the composites targeted to biomedical applications. The nylon 6 content, as estimated from the further weight loss to about 500°C, fluctuates within a wide range. In particular, for the 1:0.2 ratio, it is about 16%, which implies that roughly all  $\varepsilon$ -caprolactam was polymerized. For most ratios tested, the nylon 6 content is around 20-30%. The only exception is the 1:0.5 sample, for which the polymeric fraction constitutes as much as 57%. However, it is an obvious artifact resulting from a local high content of the separate nylon 6 phase, since the maximal content of nylon 6 (at a 100% polymerization efficiency) cannot exceed 33% for this particular ratio.

### **4. CONCLUSIONS**

(1) The effect of temperature was studied in the range of  $170^{\circ}$ C to  $210^{\circ}$ C. According to the FTIR and TGA data obtained, the temperature of  $170^{\circ}$ C is too low for an efficient conversion of  $\varepsilon$ -caprolactam into nylon 6; as a result, the DA-MWNTs functionalized contained a large amount of unreacted monomer along with ca. 14% of polyamide. Increasing the reaction temperature dramatically reduced the content of  $\varepsilon$ -caprolactam impurity, for example to ca. 2% for  $210^{\circ}$ C, whereas the nylon 6 content reached 20%. One can suggest therefore, that for specific (for example biomedical) applications imposing special requirements as to the content of toxic  $\varepsilon$ -caprolactam, the reaction temperatures of  $180-210^{\circ}$ C are preferable.

(2) The reaction time tested was 1, 2, 4, 6 and 8 h. Exposures at less than 4 h were evidently insufficient, since the FTIR spectral manifestations of nylon 6 were barely seen. The reaction time of 6 h was found to be optimal since a more prolonged heating for 8 h did not provide an evident further increase in polyamide content, according to FTIR spectra and TGA.

(3) The effect of stoichiometry was studied by varying the weight ratio of DAMWNTs to  $\varepsilon$ -caprolactam from 1:0.1 to 1:1. The ratios 1:0.1 and 1:0.2 turned to be too high,

since they do not provide the amount of  $\varepsilon$ -caprolactam necessary to form the composites with at least 20% content of nylon 6; as a result, the FTIR band intensities of all polyamide bands were very low. Starting with the ratio of 1:0.3, the infrared band intensities qualitatively stabilized and did not show dramatic variations. We suggest that the use of reagent ratios of 1:0.3 to 1:0.7 might be especially appropriate for preparing the composites targeted to biomedical applications, whereas higher weight ratios are expected to increase the content of undesirable monomer impurities.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grants DGAPA-IN101906 and -IN100107) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (grants CONACYT-U48863-R and -56420) is greatly appreciated.

#### REFERENCES

1. W. D. Zhang, L. Shen, I. Y. Phang, and T. Liu, Macromolecules 37, 256 (2004).

2. T. X. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, and W.-D. Zhang, *Macromolecules* 37, 7214 (2004).

3. J. Gao, M. E. Itkis, A. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*127, 3847 (2005).

4. L. Qu, L. M. Veca, Y. Lin, A. Kitaygorodskiy, B. Chen, A. M. McCall, J. W. Connell, and Y.-P. Sun, *Macromolecules* 38, 10328 (2005).

5. M. Endo, S. Koyama, Y. Matsuda, T. Hayashi, and Y.-A. Kim, *Nano Lett.* 5, 101 (2005).

6. C. Zhao, G. Hu, R. Justice, D. W. Schaefer, S. Zhang, M. Yang, and C. C. Han, *Polymer*46, 5125 (2005).

7. M. Kang, S. J. Myung, and H.-J. Jin, Polymer 47, 3961 (2006).

8. G.-X. Chen, H.-S. Kim, B. H. Park, and J.-S. Yoon, Polymer 47, 4760 (2006).

9. I. Y. Phang, J. Ma, L. Shen, T. Liu, and W.-D. Zhang, Polym. Int. 55, 71 (2006).

10. H. S. Kim, H.-J. Jin, S. J. Myung, M. Kang, and I.-J. Chin, *Macromol. Rapid Commun.*27, 146 (2006).

11. J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu, and F. Liu, J. Polym. Sci. B 44, 1499 (2006).

12. J. Gao, B. Zhao, M. E. Itkis, E. Bekyarova, H. Hu, V. Kranak, A. Yu, and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7492 (2006).

- 13. L. Li, C. Y. Li, C. Ni, L. Rong, and B. Hsiao, Polymer 48, 3452 (2007).
- 14. K. Kelar and B Jurkowski, J. Appl. Polym. Sci. 104, 3010 (2007).
- 15. K. Saeed and S.-Y. Park, J. Appl. Polym. Sci. 106, 3729 (2007).
- 16. L. Li, B. Li, G. Yang, and C. Y. Li, Langmuir 23, 8522 (2007).
- 17. M. Moniruzzaman, J. Chattopadhyay, W. E. Billups, and K. I. Winey, *Nano Lett.* 7, 1178 (2007).
- 18. E.-C. Chen and T.-M. Wu, J. Polym. Sci. B 46, 158 (2008).
- 19. V. A. Basiuk, C. Salvador-Morales, E. V. Basiuk, R. Jacobs, M. Ward, B. Chu, R.
- B. Sim, and M. L. H. Green, J. Mater. Chem. 16, 4420 (2006).
- 20. C. Salvador-Morales, E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, M. L. H. Green, and R. B. Sim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press (2008).
- 21. E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, J. G. Bañuelos, J. M. Saniger -Blesa, V. A. Pokrovskiy,
- T. Y. Gromovoy, A. V. Mischanchuk, and B. G. Mischanchuk, *J. Phys. Chem. B* 106, 1588 (2002).
- 22. V. A. Basiuk, K. Kobayashi, T. Kaneko, Y. Negishi, E. V. Basiuk, and J.-M. Saniger-Blesa, *Nano Lett.* 2, 789 (2002).
- 23. E. V. Basiuk, M. Monroy-Pelaez, I. Puente-Lee and V. A. Basiuk, *Nano Lett.* 4, 863 (2004).
- 24. E. V. Basiuk, T. Y. Gromovoy, A. Datsyuk, B. B. Palyanytsya, V. A. Pokrovskiy and V. A. Basiuk, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5, 984 (2005).
- 25. R. Zanella, E. V. Basiuk, P. Santiago, V. A. Basiuk, E. Mireles, I. Puente-Lee and J. M. Saniger, *J. Phys. Chem. B* 109, 16290 (2005).
- 26. E. V. Basiuk, I. Puente-Lee, J.-L. Claudio-Sánchez and V. A. Basiuk, *Mater. Lett.* 60, 3741 (2006).
- 27. A. Miyake, J. Polym. Sci. 14, 223 (1960).
- 28. I. Matsubara and J. H. Magill, Polymer 7, 199 (1966).
- 29. M.-B. Coltelli, M. Angiuli, E. Passaglia, V. Castelvetro and F. Ciardelli,
- Macromolecules 39, 2153 (2006).
- 30. M. G. Arnaudov, B. B. Ivanova, St. T. Todorov, and S. Io. Zareva, *Spectrochim Acta A* 63, 491 (2006).
- 31. Y. Fujiwara and S. H. Zeronian, J. Appl. Polym. Sci. 26, 3729 (1981).



Figure 1. FTIR spectra (baseline uncorrected) of pristine MWNTs, diaminefunctionalized nanotubes (DA-MWNTs), and DA-MWNTs treated with  $\varepsilon$ -caprolactam (1:1 by weight, for 6 h) at temperatures of 170-210°C.


Figure 2. TGA curves of pristine MWNTs, diamine-functionalized nanotubes (DA-MWNTs), and DA-MWNTs treated with  $\epsilon$ -caprolactam (1:1 by weight, for 6 h) at temperatures of 170-210°C.



Figure 3. Optical microphotograph of DA-MWNTs treated with ε-caprolactam (1:1 by weight) at 200°C for 6 h. Scale bar, 1 mm. Two separate phases are clearly seen: black nanotube-dominated material and yellowish organic polymer.



Figure 4. FTIR spectrum (baseline uncorrected) of the yellowish polymeric phase seen in Figure 3.



Figure 5. SEM images of DA-MWNTs treated with  $\varepsilon$ -caprolactam (1:1 by weight) at 200°C for 6 h: general view of the black nanotube-dominated phase (a), surface free of the nylon 6 agglomerates (b,c), and nylon 6 agglomerates (d).



Figure 6. TEM images of the nylon 6 phase selected from DA-MWNTs treated with  $\varepsilon$ caprolactam (1:1 by weight) at 200°C for 6 h. (a) MWNTs, which can be rarely found, are covered by ca. 20 nm-thick polymer layer. Nylon 6 agglomerates (b) can be disintegrated into single grains of about 100 nm size (c).



Figure 7. FTIR spectra (baseline uncorrected) of DA-MWNTs treated with  $\epsilon$ -caprolactam (1:1 by weight, at 190°C) for 1 to 8 hours.



Figure 8. TGA curves of DA-MWNTs treated with  $\epsilon$ -caprolactam (1:1 by weight, at 190°C) for 1, 4, 6 and 8 hours.



Figure 9. FTIR spectra (baseline uncorrected) of DA-MWNTs treated with  $\epsilon$ -caprolactam (at 190°C for 6 h) at weight ratios of 1:0.1 to 1:1.



Figure 10. TGA curves of DA-MWNTs treated with  $\epsilon$ -caprolactam (at 190°C for 6 h) at different weight ratios.

## Bibliografía

1. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Avouris, P. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer, New York, 2001, p.1-5, 30-34, 273, 283-284, 335, 411, 447 pp.

2. Hamada, N., Sawada, S., Oshiyama, A. "New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules", *Physical Review Letters*, 68, 1992, p. 1579-1581.

3. Daenen, M., De Fouw, R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Schouteden, K., Veld, M.A.J. *The Wondrous World of Carbon Nanotubes: A review of current carbon nanotubes technologies*, Eindhoven University of Thechnology (Proyecto Interfacultades), 2003, p. 4-23, 93 pp.

4. Mamalis, A. G., Vogtländer, L.O.G., Markopoulos, A. "Nanotechnology and Nanostructured Materials: Trends in Carbon Nanotubes", *Precision Engineering*, in press., 2003.

Journet, C., Bernier, P. "Production of Carbon Nanotubes", *Appl. Phys. A*, 67, 1998,
p. 1-9.

6. Saito, Y. "Production by arc discharge", en: Sugimoto, T.(ed), *Surfactant Science Series. Fine Particles: Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*, V. 92, Marcel Dekker Inc., New York, 2000, p. 573-589.

7. Hirsch, A. "Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Angew. Chem. Ind. Ed.*, 41, 2002, p.1853-1859.

8. Bahr, J.L., Tour, J.M. "Covalen Chemistry of Single-Wall Carbon Nanotubes", J. Mater. Chem., 12, 2002, p. 1952-1958.

9. Basiuk, V.A., Basiuk, E.V. "Chemical Derivatization of Carbon Nanotube Tips", en: Nalwa, H.S.(ed), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, V. 10, American Scientific Publishers, U.S.A., 2003, p. 1-16. 10. Sun, Y., Fu, K., Lin Y., Huang, W. "Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Application", *Acc. Chem. Res.*, 35, 2002, p. 1096-1104.

11. Coleman, J., Khan, U., Gun'ko Y. "Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes", *Adv. Mater.*, 18, 2006, p. 689-706.

 Terrones, Mauricio. "Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes", *Annu. Rev. Mater.Res.*, 33, 2003, p. 419-501.

13. Berber, S., Kwon, Y.K., Tománek, D. "Unusually High Termal Conductivity of Carbon Nanotubes", *Physical Review Letters*, 84, 2000, p. 4613-4616.

14. Alcca Quispe, F. *Estructura y Síntesis de Nanotubos de Carbono*, Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas, UNMSM, Lima-Perú, 2005.

15. Mawhinney, D.B., Naumenko, V., Kuznetsova, A., Yates, J., Liu, J., Smalley R. "Surface Defect Site Density on Single Walled Carbon Nanotubes by Tritation", *Chemical Physics Letters*, 324, 2000, p. 213-216.

16. Hu, H., Bhowmik, P., Zhao, B., Hamon, M., Itkis, M., Haddon, R. "Determination of the Acidic Sites of Purified Single-Walled Carbon Nanotubes by Acid-Base Tritation, *Chemical Physics Letters*, 345, 2001, p. 25-28.

17. Basiuk, E.V. "Solvent-Free Techniques for Covalent Chemical Modification of Carbon Nanotubes", en: Basiuk, V.A. y Basiuk, E.V. (ed), *Chemistry of Carbon Nanotubes*, American Scientific Publishers, U.S.A., 2008, p. 1-25.

Nepal, D., Geckeler, K. "Functionalization of Carbon Nanotubes", en: Geckeler, K.
y Rosenberg, E.(eds), *Functional Nanomaterials*, American Scientific Publishers, U.S.A., 2006, p. 57-79.

19. Basiuk, V.A., Basiuk, E.V., Saniger, J.M. "Direct Amidation of Terminal Carboxylic Groups of Armchair and Zigzag Sigle-Walled Carbon Nanotubes: A Theoretical Study", *Nano Lett.*, 1, 2001, p. 657-661.

20. Basiuk, E.V., Basiuk, V.A., Bañuelos, J.G., Saniger-Blesa, J.M., Pokrovskiy, V.A., Gromovoy, T.Y., Mischanchuk, A.V., Mischanchuk, B.G. "Interaction of Oxidized Single-Wall Carbon Nanotubes with Vaporous Aliphatic Amines", J. Phys. Chem. B, 106, 2002, p. 1588-1065.

21. Bahr, J.L., Yang, J., Kosynkin, D., Branikowski, M., Smalley, R., Tour, J. "Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode", *J. Am. Chem Soc.*, 123, 2001, p. 6536-6542.

22. Bahr, J.L., Tour, J.M. "Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using *In Situ* Generated Diazonium Compounds", *Chem. Mater*, 113, 2001, p. 3823-3824.

23. Holzinger, M., Vostrowsky, O., Hirsch, A., Hennrich, F., Kappes, M., Weiss, R., Jellen, F. "Sidewall Functionalization of Carbon Nanotubes", Angew. *Chem Int. Ed.*, 40, 2001, p. 4002-4005.

24. Star, A., Liu, Y., Grant, K., Ridvan, L., Stonddart, J., Steuerman, D., Diehl, M., Boukai, A., Heath, J. "Noncovalent Side-Wall Functionalization of Sigle-Walled Carbon Nanotubes", *Macromolecules*, 36, 2003, p. 553-560

25. Tang, B., Hu, H. "Preparation, Alignment, and Optical Properties of Soluble Poly(phenylacetylene)-Wrapped Carbon Nanotubes", *Macromolecules*, 32, 1999, p. 2569-2576.

26. Chen, R., Zhang, Y., Wang, W., Dai, H. "Noncovalent Sidewall Functionalization of Sigle-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 2001, p. 3838-3839.

27. Matarredona, O., Roadhs, H., Li, Z., Harwell, J., Balzano, L., Resasco, D. "Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS", *J. Phys. Chem. B*, 107, 2003, p. 13357-13367.

28. Smith, B., Monthioux, M., Luzzi, D. "Carbon Nanotube Encapsulated Fullerenes: A Unique Class of Hybrid Materials", *Chemical Physics Letters*, 315, 1999, p. 31-36.

29. Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., Gorga, R. "Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview", *Journal of Composite Materials*, 40, 2006, p. 1510-1575.

30. Gacitua, W., Ballerini, A., Zhang, J. "Polymer Nanocomposites: Shynthetic and Natural Fillers. A Review", *Maderas. Ciencia y tecnología*, 7, 2005, p. 159-178.

31. Thonstenson, E., Ren, Z., Chou, T.W. "Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and their Composites: A review", *Composites Science and Technology*, 61, 2001, p. 1899-1912.

32. Moniruzzaman, M., Winey, K. "Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes", *Macromolecules*, 39, 2006, p. 5194-5205.

33. Levchik, S., Weil, E., Lewin, M. "Review: Thermal Decomposition of Aliphatic Nylons", *Polym Int.*, 48, 1999, p. 532-557.

34. Liu, T., Phang I., Shen, L., Chow S., Zhang, W. "Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites", *Macromolecules*, 37, 2004, p. 7214-7222.

35. Gao, J., Itkis, M., Yu, A., Bekyarova, E., Zhao, B., Haddon, R. "Continuous Spinning of a Single-Walled Carbon Nanotube-Nylon Composite Fiber", *J. A. Chem. Soc.*, 127, 2005, p. 3847-3854.

36. Qu, L., Veca, L., Lin, Y., Kitaygorodskiy, A., Chen, B., McCall, A., Connell, J., Sun Y.-P. "Soluble Nylon-Functionalized Carbon Nanotubes From Anionic Ring-Opening Polymerization From Nanotube Surface", *Macromolecules*, 38, 2005, p. 10328-10331.

37. Guang-Xin, Ch., Hun-Sik, K., Byung-H., P., Jin-San, J. "Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites", *Polymer*, 47, 2006, p. 4760-4767.

38. In Yee, P., Jianhua, M., Lu, S., Tianxi, L., Wei-De, Z. "Cristallization and Melting Behavior of Multi-Walled Carbon Nanotubes-Reinforced Nylon-6 Composites", *Polym Int*, 55, 2006, p. 71-79.

39. Hyun-Sun, K., Hyoung-Joon, J., Seung-Jun, M., Minsung, K., In-Joo, C. "Carbon Nanotube-Adsorbed Electrospun Nanofibrous Menbranes of Nylon 6", *Macromol. Rapid Commun*, 27, 2006, p. 146-151.

40. Moncy, J., Steinert, B., Thomas, V., Dean, D., Abdalla, M., Price, G., Janowsky, G. "Morphology and Mechanical Properties of Nylon 6/MWNT nanofibers", *Polymer*, 48, 2007, p. 1096-1104.

41. Tianxi, L., In Yee, P., Lu, S., Shue-Yin, C., Wei-De, Z. "Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites", *Macromolecules*, 37, 2004, p. 7214-7222.

42. Wei-De, Z., Lu, S., In-Yee, P. Tianxi, L. "Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding", *Macromolecules*, 37, 2004, p. 256-259.

43. Jeong, J.S., Jeong, S.Y., Lee, T.Y., Park, J.H., Shin, J.H., Alegaonkar, P.S., Berdisky, A.S., Yoo, J.B. "Fabrication of MWNTs-Nylon Conductive Composite Nanofibers by Electrospinning", *Diamond & Related Materials*, 15, 2006, p. 1839-1843.

44. Juan, L., Zhengping, F., Lifang, T., Aijuan, G., Fu, Liu. "Polymorphism of Nylon-6 in Multiwalled Carbon Nanotubes/Nylon 6 Composites", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44, 2006, p. 1499-1512.

45. Landi, B., Cress, C., Evans, C., Raffaelle, R. "Thermal Oxidation Profiling of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chem. Mater.*, 17, 2005, p. 6819-6834.

46. Trigueiro, J.P., Silva, G., Laval, R., Furtado, C., Oliveira, S., Ferlauto, A., Lacerda, R., Ladeira, L., Liu, J., Frost, R., George., G. "Purity Evaluation of Carbon Nanotubes Materials by Thermogravimetric, TEM, and SEM Methods", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7, 2007, p. 3477-3486.

47. Saxby, J., Chatfield, S., Palmisano, A., Vassallo, A., Wilson, M., Pang, L. "Thermogravimetric Analysis of Buckminsterfullerene and Related Materials in Air", *J. Phys. Chem.*, 96, 1992, p. 17-18.

48. Boom, D., Andrews, R., Jacques, D., Anthony, J., Chen, B., Meier, M., Selegue, J. "Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry", *Nano Lett.*, 2, 2002, p. 615-619.

49. Lin, Y., Rao, A., Sadanadan, B., Kenik, E., Sun, Y. "Functionalizing Multiple-Walled Carbon Nanotubes with Aminopolymers", *J. Phys. Chem. B*, 106, 2002, p. 1294-1298.

50. Kuhlmann, U., Jantoljak, H., Pfänder, N., Bernier, P., Journet, C., Thomsen, C. "Infrared Active Phonons in Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chemical Physics Letters*, 294, 1998, p. 237-240.

51. Kim, U., Liu, X., Furtado, C., Chen, G., Saito, R., Jiang, J., Dresselhaus, M. S., Eklund, P. "Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Physical Review Letters*, 95, 2005, p. 157402(1)-157402(4).

52. Belin, T., Epron, F. "Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review", *Materials Science and Engineering B*, 119, 2005, p. 105-118.

53. Hamon, A., Chen, J., Hu, H., Chen, Y., Itkis, M., Rao, A., Eklund, P., Haddon, R. "Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Adv. Mater.*, 11, 1999, p.834-840.

54. Basiuk, V. A., Salvador-Morales, C., Basiuk, E.V., Jacobs, R., Ward, M., Chu, B., Sim, R., Green, M. "Green Derivatization of Carbon Nanotubes with Nylon 6 and L-Alanina", *J. Mater. Chem.*, 16, 2006, p. 4420-4426.

55. Ramanathan, T., Fisher, F., Ruoff, R., Brinson, L. "Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems", *Chem. Mater.*, 17, 2005, p. 1290-1295.

56. Gao, J., Zhao, B., Itkis, M., Bekyarova, E., Hu, H., Kranak, V., Yu, A., Haddon, R. "Chemical Engineering of the Single-Walled Carbon Nanotubes Nylon 6 Interface", *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 2006, p. 7492-7496.

57. Saito, T., Matsushige, K., Tanaka, K. "Chemical Treatment and Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes", *Physica B*, 323, 2002, p. 280-283.

58. Domingo, C., Santoro, G. "Espectroscopia Raman de Nanotubos de Carbono", *Opt. Pura Apli.*, 40, 2007, p. 175-186.

59. Jorio, A., Pimenta, M., Souza-Filho, A., Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. "Characterizing Carbon Nanotube Samples with Resonance Raman Scattering", *New Journal of Physics*, 5, 2003, p. 139.1-139.17.

60. Sánchez-Portal, D., Artacho, E., Soler, J., Rubio, A., Ordejón, P. "*Ab initio* Structural, Elastic, and Vibrational Properties of Carbon Nanotubes", *Physical Review B*, 59, 1999, p. 12678-12688.

61. Zhao, X., Ando, Y., Qin, L., Kataura, H., Maniwa, Y., Saito, R. "Characteristic Raman Spectra of Multiwalled Carbon Nanotubes", *Physica B*, 323, 2002, p. 265-266.

62. Sun, Y., Zhou, B., Henbest, K., Fu, K., Huang, W., Lin, Y., Taylor, S., Carrol, D. "Luminescence Anisotropy of Functionalized Carbon Nanotubes in Solution", *Chemical Physics Letters*, 351, 2002, p. 349-353.

63. Lin, Y., Taylor, S., Huang, W., Sun, Y.P. "Characterization of Fractions from Repeated Functionalization Reactions of Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem B.*, 107, 2003, p. 914-919.

64. Fleger, S.L., Heckman, J. W., Klomparens, K.L. *Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction*, W.H. Freeman and Company, New York, 1993, p. 43-44, 225 pp.

65. Gommes, C., Blacher, S., Masenelli-Varlot, K., Bossuot, C., McRae, E., Fonseca, A., Nagy, J., Pirard, J. "Image Analysis Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes", *Carbon*, 41, 2003, p. 2561-257

66. Wang, Z.L., Hui, C. *Electron Microscopy of Nanotubes*, Kluwer Academic Publishers, U.S.A., 2003, p. 4, 310 pp.

67. Kiam, C., Endo, M., Ajayan, P., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. "Size Effects in Carbon Nanotubes", *Physical Review Letters*, 81, 1998, p. 1869-1872.

Obraztsova, E., Yurov, V., Shevluga, V., Baranovsky, R., Nalinova, V., Kutznetsov,
V., Zaikovskii, V. "Structural Investigations of Close-Packed Sigle-Walle Carbon
Nanotube Material", *NanoStructured Materials*, 11, 1999, p. 295-306.

69. Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Roming, A.D., Lyman, C., Fiori, C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*, Plenum Press, New York, 1994, p. 671, 820 pp.

70. Basiuk, E.V., Monroy-Peláez, M., Puente-Lee, I., Basiuk, V.A. "Direct Solvent-Free Amination of Closed-Cap Carbon Nanotubes: A Link to Fullerene Chemistry", *Nano Lett.*, 4, 2004, p. 863-866.

71. Itkis, M., Perea, D., Jung, R., Niyogi, S., Haddon, R. "Comparison of Analytical Techniques for Purity Evaluation of Sigle-Walled Carbon Nanotubes", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 2005, p. 3439-3448.

72. Miyake, A. "Infrared Spectra and Cristal Structures of Polyamides", *J. Polym. Sci.*, 14, 1960, p. 223-232.

73. Silverstein, R., Bassler, G., Morril, T. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3er ed., John Wiley & Sons, New York, 1974, p. 104-107, 337 pp.

74. Dolphing, D., Wick, A. *Tabulation of Infrared Spectral Data*, John Wiley & Sons, New York, 1977, p. 278, 548 pp.

75. Arnaudov, M., Ivanova, B., Todorov, S., Zareva, S. "Reducing-Difference Infrared Spectral Analysis of Cis- and Trans- Configurated Lactams", *Spectrochimica Acta Part A*, 63, 2006, p. 491-500.