



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, ICN-UNAM

OBTENCIÓN, MODIFICACIÓN QUÍMICA Y
CARACTERIZACIÓN DE PAPELES BASADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

JUAN SERGIO GARDUÑO CASTILLO

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. VICTOR HUGO MEZA LAGUNA
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES, ICN-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dra. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGIA, ICAT-UNAM

DR. FRANCISCO SÁNCHEZ ARÉVALO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, IIM-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. JUNIO 2019



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.

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de Nanomateriales E-01, Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Doctor Victor Hugo Meza Laguna con el apoyo financiero de DGAPA con números IN101118 y IN203219 y del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACYT) con número 250655.

OBTENCIÓN, MODIFICACIÓN QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE PAPELES BASADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO

Juan Sergio Garduño Castillo

Junio 2019

JURADO

Presidente Dra. Lioudmila Fomina

Primer vocal Dr. Victor Hugo Meza Laguna

Segundo vocal Dra. América Rosalba Vázquez Olmos

Tercer vocal Dra. Margarita Rivera Hernández

Secretario Dr. Edgar Álvarez Zauco



Agradecimientos

Agradezco de manera especial al Dr. Victor Hugo Meza Laguna por su paciencia, aportes y conocimiento, quien además de ser mi asesor de tesis y brindarme su apoyo para concluir este trabajo, ha sido un amigo y una verdadera guía en cada momento.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al programa de posgrado de ciencia e ingeniería de materiales.

Al Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) y al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) por la infraestructura, espacio y material facilitado para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para los estudios de maestría y al proyecto-250655.

A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico por los recursos otorgados mediante el proyecto DGAPA-UNAM con números IN101118 y IN203219

A la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva y al Dr. Francisco Sánchez Arévalo por formar parte de mi comité tutor, asesorándome y brindándome su apoyo cuando fue requerido.

Al laboratorio universitario de caracterización Espectroscopia, LUCE-ICAT-UNAM por la ayuda en la caracterización de las muestras mediante las técnicas: Espectroscopia infrarroja y RAMAN.

A los miembros del jurado por las revisiones y correcciones: Dra. Liudmila Fomina, Dr. Victor Hugo Meza Laguna, Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, Dra. Margarita Rivera Hernández y Dr. Edgar Álvarez Zauco.

A mis compañeros, tanto del IIM-UNAM como del ICN-UNAM, por su amistad, momentos y experiencias compartidas.

Contenido

ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	7
RESUMEN	9
CAPÍTULO I.....	12
INTRODUCCIÓN	12
1. ¿Por qué estudiar los papeles basados en nanotubos de carbono?.....	12
CAPÍTULO II.....	15
MARCO TEÓRICO	15
2. Carbono.....	15
2.1. Nanotubos de carbono	18
2.2. Un poco de historia	18
2.3. Estructura atómica de nanotubos de carbono	19
2.4. Síntesis de nanotubos de carbono.....	22
2.5. Propiedades de Nanotubos de carbono.....	23
2.6. Funcionalización química	25
2.7. Aminas	29
2.8. ϵ -caprolactama	29
2.9. Poliamidas	30
2.10. Buckypaper.....	32
2.10.1. Síntesis.....	32
2.11. Propiedades del buckypaper	35
CAPÍTULO III	41
ANTECEDENTES	41
3. Funcionalización de buckypaper con polímeros.....	41
3.1. Funcionalización de NTC y buckypaper con nylon 6.....	42
CAPÍTULO IV	45
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	45
4.1. Hipótesis.....	45
4.2. Objetivo general	45
4.3. Objetivos particulares.....	45
CAPÍTULO V	46

PARTE EXPERIMENTAL	46
5.1. Reactivos	46
5.2. Metodología (Procedimiento experimental).....	47
5.3. Caracterización.....	52
5.3.1. Pruebas de dispersión.....	52
5.3.2. Espectroscopia IR.....	53
5.3.3. Espectroscopia Raman.....	53
5.3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	53
5.3.5. Porosidad de Buckypaper.....	54
5.3.6. Microscopia de barrido electrónico (SEM).....	54
5.3.7. Interacción superficial (ángulo de contacto).....	54
5.3.8. Propiedades mecánicas. Determinación del módulo de Young.....	55
5.3.9. Determinación de conductividad.....	56
CAPÍTULO VI.....	58
RESULTADOS	58
6.1. Síntesis de Buckypaper	58
6.2. Pruebas de dispersión.....	59
6.3. Espectroscopia Infrarroja.....	63
6.4. Caracterización por espectroscopia Raman.....	68
6.5. Caracterización por microscopia electrónica de barrido (SEM).....	79
6.5.5. Espesor de los diferentes papeles obtenidos.....	88
6.6. Caracterización por Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	89
6.7. Interacción superficial (Ángulo de contacto).....	93
6.10. Propiedades mecánicas: Estimación del módulo de Young.....	98
6.11. Determinación de conductividad.....	100
CAPÍTULO VII.....	105
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	105
6.1 conclusiones.....	105
6.2 Perspectivas a futuro.....	105
CAPÍTULO VIII	107
REFERENCIAS.....	107
CAPÍTULO IX ANEXOS	115

ANEXOS 115

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

NTC. Nanotubos de Carbono (CNT's siglas en inglés).

NMC. Nanomateriales de carbono

NTCPM. nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's siglas en inglés).

NTCPS. nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT's siglas en inglés).

FWHM. Full Width Half Maximum.

CO. Cara opaca

CB. Cara brillante

Bp. Buckypaper

Bpm. Buckypaper prístino sintetizado con surfactante y NTCPM.

BK. Buckypaper prístino sintetizado sin surfactante y NTCPM.

Bps. Buckypaper prístino sintetizado con surfactante y NTCPS.

Bpm-DAO. Buckypaper funcionalizado con 1,8-Diaminooctano

Bpm-DAO- ϵ 1. Buckypaper funcionalizado con DAO y ϵ -caprolactama en relación 1:1 en masa.

Bpm-DAO- ϵ 3. Buckypaper funcionalizado con DAO y ϵ -caprolactama en relación 3:1 en masa.

Bpm-DAO- ϵ 5. Buckypaper funcionalizado con DAO y ϵ -caprolactama en relación 5:1 en masa.

Bk-DAO. Buckypaper funcionalizado con 1,8-Diaminooctano

Bk-DAO- ϵ 1. Buckypaper funcionalizado con DAO y ϵ -caprolactama en relación 1:1 en masa.

Bk-DAO- ϵ 3. Buckypaper funcionalizado con DAO y ϵ -caprolactama en relación 3:1 en masa.

Bk-DAO- ϵ 5. Buckypaper funcionalizado con DAO y ϵ -caprolactama en relación 5:1 en masa.

Bps-DAO. Buckypaper funcionalizado con DAO

Bps-DAO-ε1. Buckypaper funcionalizado con DAO y ε-caprolactama en relación 1:1 en masa.

Bps-DAO-ε3. Buckypaper funcionalizado con DAO y ε-caprolactama en relación 3:1 en masa.

Bps-DAO-ε5. Buckypaper funcionalizado con DAO y ε-caprolactama en relación 5:1 en masa.

TGA. (Thermogravimetric analysis), análisis termogravimétrico.

SEM. (Scanning electron microscope), microscopio electrónico de barrido.

AFM. (Atomic force microscopy), microscopia de fuerza atómica.

FTIR. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

nm. Nanómetro.

μm. Micrómetro.

Å. Armstrong.

RESUMEN

Los papeles basados en nanomateriales de carbono (NMC) tienen un gran potencial en diversas aplicaciones, debido a sus elevadas propiedades multifuncionales, sin embargo, el amplio número de variables involucradas en el proceso de síntesis y características intrínsecas como la porosidad dificultan el aprovechamiento de las propiedades de los elementos nanométricos que los conforman. La modificación química también implica un desafío en la funcionalización de los NMC, ya que esta requiere de grandes volúmenes de disolventes tóxicos, tiempos de reacción considerables y procesos adicionales para su purificación.

La importancia que han adquirido los papeles de nanomateriales de carbono en los últimos años radica en que éstos han sido propuestos como una alternativa para trasladar las extraordinarias propiedades que presentan las nanoestructuras de carbono en forma individual, para aplicaciones a mayor escala.

En los papeles, las nanoestructuras de carbono se mantienen unidas por interacciones de van der Waals, lo que les confiere una gran flexibilidad. Sin embargo, este tipo de interacciones débiles ocasiona que el papel se desbarate con relativa facilidad cuando se somete a ciertos esfuerzos, como los que se produce durante la agitación ultrasónica.

En este trabajo se propuso preparar papeles con nanotubos de carbono, conocido como buckypapers (Bp's) y funcionalizarlos para obtener un material compuesto Buckypaper-Nylon 6, cuyas propiedades químicas, eléctricas y mecánicas se pueden modular cambiando con el contenido de nylon.

La preparación de los papeles de nanotubos se realizó por el método de filtración por vacío de una dispersión estable de nanotubos de carbono. Para la dispersión de nanotubos se utilizaron dos técnicas; en la primera se utilizó un surfactante para obtener la dispersión de los nanotubos en agua. Con esta estrategia se obtuvieron BP's con nanotubos de pared múltiple (NTCPM), así como también con nanotubos de pared simple (NTCPS). Para la segunda técnica, se utilizó una mezcla de agua y alcohol, la cual permitió obtener la dispersión estable, el tiempo suficiente para poder filtrarla y obtener el BP, sin embargo, esta técnica únicamente se pudo aplicar con los NTCPM. Esta última técnica tiene la ventaja de mantener intactos los sitios reactivos de los NTCPM, los cuales pueden ser inhibidos cuando se utiliza algún surfactante. La mezcla de alcohol con agua para la obtención de buckypaper, fue desarrollado por el nuestro grupo de investigación del laboratorio de nanomateriales del ICN y no hay reportes de ella en la literatura.

La obtención del material híbrido Buckypaper-nylon 6, se realizó mediante la funcionalización en fase de gas en dos etapas, dentro de ampollas selladas al vacío. La primera funcionalización se realizó con una amina que permitió anclar grupos nitrogenados a las paredes de los NTC. Esta funcionalización covalente se basa en la activación térmica de los grupos -COOH presentes en la estructura de los NTC, por lo que no es necesario su activación química, ni el uso de disolventes orgánicos, ya que el compuesto que no reacciona se puede eliminar calentando la muestra en vacío constante. Para la segunda funcionalización, dichos grupos nitrogenados fueron aprovechados para iniciar el proceso de polimerización del compuesto ϵ -caprolactama, el cual es un precursor del nylon 6. Para variar el contenido de nylon 6, se utilizaron diferentes relaciones en masa del ϵ -caprolactama y del BP.

El proceso de obtención de los materiales, desde los BP's prístinos, hasta los funcionalizados con ϵ -caprolactama, se caracterizó por las técnicas espectroscópicas Raman e Infrarroja, así como también por las técnicas microscópicas de barrido electrónico (mejor conocida por sus siglas en inglés como SEM) y de fuerza atómica (AFM). Además, se determinaron algunas propiedades físicas como el módulo de Young, interacción superficial (ángulo de contacto), porcentaje de porosidad, y conductividad eléctrica.

Los resultados más importantes se mencionan a continuación.

Los espectros de la transformada rápida de Fourier en la región del infrarrojo (FT-IR, por sus siglas en inglés), mostraron que: 1) para cada BP prístino, sus caras presentan pequeñas diferencias en cuanto a su naturaleza química, en una cara predominan los grupos oxigenados; 2) los espectros de FT-IR de las muestras tratadas con la amina, confirmaron que se llevó a cabo la primera funcionalización, y 3) que la funcionalización con ϵ -caprolactama presentó las señales típicas de la poliamida nylon 6, por lo que la síntesis del material híbrido se llevó a cabo con éxito.

Se realizó un extenso estudio por espectroscopia Raman, donde se pudo constatar que la estructura de los NTC no sufrió daño durante el proceso de síntesis de buckypaper, además, en el caso de los NTCPS se observó un corrimiento y disminución de la banda que corresponde al modo de respiración radial.

Las imágenes por SEM y AFM mostraron cambios en la topografía del buckypaper durante las diferentes etapas de la preparación de las muestras. Cabe resaltar que con el incremento de contenido de nylon 6, la estructura de los nanotubos se va haciendo cada vez menos definida. Así mismo se observó la diferencia entre los buckypaper sintetizados con y sin surfactante.

En general, se puede decir que la funcionalización con amina produjo una reducción en el porcentaje de porosidad entre 1.01 y 1.06 %, el módulo de Young se incrementó casi al doble

en comparación con el material prístino y conductividad tuvo un ligero incremento debido al entrecruzamiento de los nanotubos de carbono.

La incorporación del nylon 6 al buckypaper, para las muestras con menor contenido de nylon, produjo valores del módulo de Young y de la conductividad cercanos al de los materiales prístinos. Cuando se incrementó el contenido de nylon, el módulo de Young tiende a aumentar, mientras que la conductividad tiende a disminuir.

Los Buckypaper sintetizados, así como sus materiales híbridos, pueden ser candidatos prometedores para diversas aplicaciones, ya que al modular el contenido de nylon estos adquieren propiedades de refuerzo, aumentando la flexibilidad del material y manteniendo las propiedades eléctricas en un rango cercano al material prístino, más aun, el Buckypaper sintetizado sin el uso de surfactante el cual mostro ser estable y con propiedades físicas similares a los sintetizados con surfactante se podría utilizar para el desarrollo de biosensores químicos ya que, la ausencia de residuos de surfactante y la presencia del nylon hace al material biocompatible.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. ¿Por qué estudiar los papeles basados en nanotubos de carbono?

A partir de que se identificaron los primeros alótropos de carbono (grafito y diamante) y su estructura poliatómica a mediados de la primera mitad del siglo XX, se ha observado un notorio interés en la comunidad científica por estudiar estas formas alotrópicas. Desde entonces varios científicos hicieron predicciones teóricas acerca de otras posibilidades de hibridación del carbono, sin embargo, fue hasta la época de 1980 que los investigadores pudieron materializar dichas predicciones. Desde entonces y hasta nuestros días se ha originado un “boom” en la investigación de los nanomateriales de carbono, a lo que muchos autores llaman a esta época la nueva era del carbono [1,2].

Uno de los principales protagonistas han sido los Nanotubos de carbono (CNT's *siglas en inglés*) debido a sus novedosas y extraordinarias propiedades físicas, químicas, electrónicas y mecánicas, por ejemplo, en el campo de propiedades mecánicas se ha determinado un módulo de Young y una resistencia a la tracción mayor que cualquier material conocido [3]. Sin embargo, para su aplicación práctica existe el gran desafío de trasladar sus excelentes propiedades a escala macroscópica debido a su tamaño a nivel nanométrico. Una solución que se ha estado desarrollando por algunos grupos de investigación en el mundo es la fabricación de materiales compuestos híbridos, en especial con matriz polimérica. A lo largo de varios años, se han propuesto varios métodos para la síntesis de este material, cada uno con sus ventajas y desventajas [4,5].

Uno de estos métodos es la funcionalización de NTC en polvo con polímeros, donde las principales desventajas son:

- la alta viscosidad de la mezcla del polímero/NTC.
- una dispersión de los nanotubos de carbono no homogénea.
- la aglomeración y baja solubilidad de los NTC.

Los nanotubos de carbono en polvo forman aglomerados muy compactos, debido a interacciones hidrofóbicas, que son difíciles de separar, por lo que la funcionalización directa con polímeros, en la gran mayoría de los casos, resulta en un material no homogéneo. Aunado a esto, el polvo resultante se tendría que someter a un proceso adicional para aplicaciones macroscópicas y sus propiedades no podrían ser controladas debido a la funcionalización inhomogénea.

Una alternativa propuesta para resolver estos problemas es mediante la fabricación de un papel macroscópico poroso de NTC, mejor conocido como buckypaper (Bp), donde los NTC se encuentran distribuidos de forma individual o casi individual, para luego infiltrar el polímero en los poros del buckypaper, sin embargo, debido a que el polímero cubre por completo al buckypaper disminuyen algunas propiedades físicas del material, como las conductividad y elasticidad [6,7].

Se cree que el buckypaper es un buen candidato para muchas aplicaciones de ingeniería, como electrodos, actuadores, sensores, conductores de calor y como refuerzo para compuestos de polímeros [8–10]. Khan y otros autores han demostraron el potencial de los papeles de nanotubos de carbono para medir la tensión a macroescala [11], mediante el desarrollo de un sensor de tensión de resistencia eléctrica compuesto, basado en nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT's *siglas en ingles*), el cual se usó para medir la deformación de una estructura metálica a escala [12]. Li y su grupo, han estudiado la posibilidad de utilizar papeles de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT *siglas en inglés*) como sensores de tensión [13]. Gao y su grupo, informaron un enfoque simple para depositar redes de nanotubos de carbono de pared múltiple sobre superficies de fibra de vidrio, logrando fibras de vidrio semiconductoras, junto con la aplicación de interfases de polímero/polímero como sensores multifuncionales in situ. Por su parte Rashid estudio los diferentes métodos para la fabricación de Buckypaper como membrana para la desalinización de agua [14].

Aun cuando el Bp tiene gran potencial para aplicaciones en diversas áreas, como se vio en el párrafo anterior, aún existen grandes retos en cuanto a sus métodos de síntesis para mejorar la calidad, eficiencia del proceso, así como las propiedades físicas y químicas de los papeles basados en NTC. Los métodos que se han desarrollado para la síntesis de Bp, involucran el uso de disolventes orgánicos altamente tóxicos, esto debido a la naturaleza hidrofóbica de los NTC o el uso de surfactantes para lograr una dispersión de NTC en medios acuosos. Se ha demostrado que el uso de surfactantes puede causar destrucción celular y accionar respuestas inflamatorias aún en bajas concentraciones, por lo que su utilización en el campo biomédico no es aceptable.

La modificación química de los NTC ha jugado un papel muy importante en la síntesis de nuevos materiales basados en nanotubos de carbono, ya que puede modificar sus propiedades tales como la dispersabilidad y disminuir los efectos tóxicos. Para la modificación química de NTC, se han desarrollado e implementado métodos denominados “amigables con el medio ambiente” y han servido tanto, para la fabricación de buckypaper, así como para su funcionalización química. Uno de ellos es: La funcionalización en fase de gas, un método libre de disolventes, que forma parte de la llamada química verde, la cual ha sido desarrollada y aplicada a diversos nanomateriales de carbono por Basiuk. V., y colaboradores. El método ha sido aplicado en reacciones de amidación y de adición nucleofílica, utilizando la

activación térmica de los defectos estructurales generados por la oxidación de nanotubos [15-20]. Para la reacción, se han utilizado compuestos que son estables entre 150°C y 200°C y volátiles a presión reducida, como algunas aminas y tioles.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2. Carbono

El carbono es el cuarto elemento más abundante en nuestro sistema solar, siendo los primeros el hidrogeno, helio y oxígeno, en el planeta tierra se encuentra principalmente como hidrocarburos. El carbono es crucial para la formación de los enlaces que conforman los seres vivos, se puede presentar en la naturaleza de diversas formas dependiendo de la estabilidad y de las condiciones de presión y temperatura durante su formación. Estas formas son mejor conocidas como formas alotrópicas o alótropos . Los primeros alótropos en identificarse fueron el grafito y el diamante, posteriormente se descubrieron las otras formas alotrópicas del carbono, como son el nanodiamante, los fullerenos, los nanotubos de carbono y el grafeno, a pesar de que todos están conformados de carbono, cada uno de ellos tiene propiedades físicas y químicas diferentes, esto es debido a la conformación y acomodo de sus átomos en el espacio, ver figura 2.1 [21].

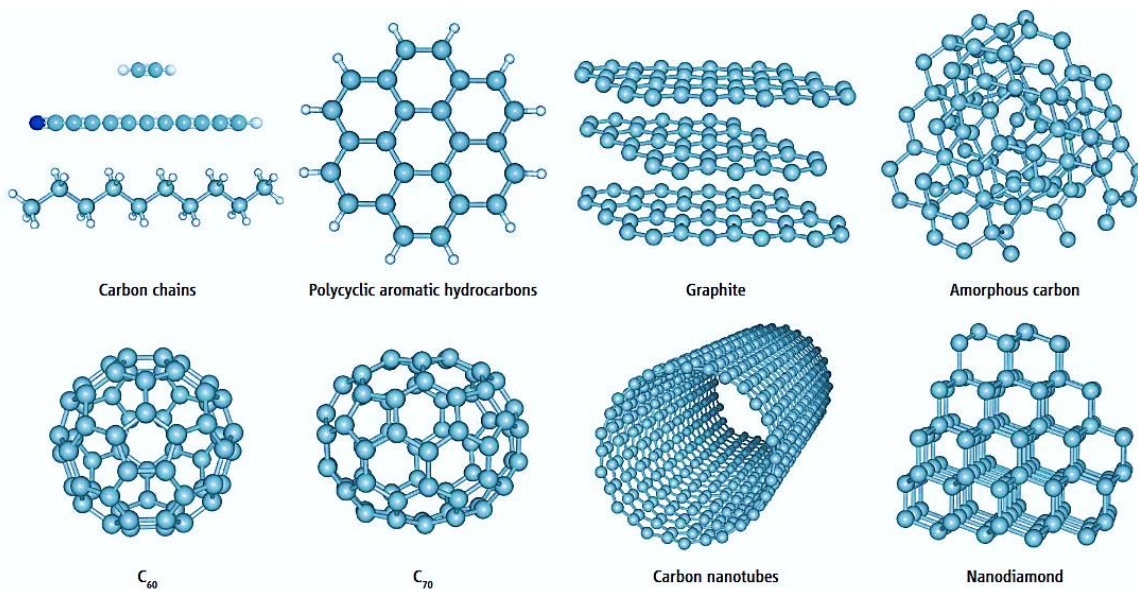


Figura 2.1. Formas alotrópicas del carbono. Modificado de [21].

Lo que hace a este elemento único y versátil son dos cosas, la configuración electrónica y el tamaño del átomo de carbono. La primera se puede entender mediante el modelo matemático de la solución para el átomo de hidrogeno con el principio de exclusión de Pauli, la configuración electrónica del átomo de carbono es: $1s^2 2s^2 2p^2$, cuando el átomo se encuentra aislado y en su estado fundamental de mínima energía, en esta configuración, los dos electrones que se encuentran en el nivel 1s están fuertemente unidos al núcleo, mientras que los otros 4 de los niveles 2s y 2p se encuentra como electrones de valencia, por lo cual se pueden formar 4 enlaces covalentes.

En principio solo los dos electrones que ocupan el orbital 2p están disponibles para formar enlaces, si lo entendemos de esta manera el carbono seria divalente, no obstante, debido a que la diferencia de energía entre el orbital 2s y el orbital 2p es mínima, es posible que se puedan mezclar dando origen a dos tipos de orbitales híbridos equivalentes, los cuales se encuentran orientados hacia una dirección en particular y el traslape entre ellos se maximiza cuando se unen con otros átomos de carbono, esto da como resultado la formación de enlaces covalentes de mayor fuerza y estabilidad.

Existen tres tipos de hibridación en el carbono, las cuales se mencionan a continuación:

Hibridación tetragonal o sp^3 . Donde un orbital s y tres orbitales p se mezclan para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 , los cuales forman enlaces más fuertes que los puros, como los s o p. Debido a que cada orbital híbrido tiene la capacidad de admitir un electrón de valencia, en total el átomo puede aceptar cuatro electrones de valencia. Esta hibridación es la base de la formación de compuestos alifáticos y de la estructura de diamante ver figura 2.2. (a).

Hibridación trigonal o sp^2 . Involucra la formación de tres orbitales híbridos, el orbital s y dos orbitales p. Éstos se encuentran formando un plano con una separación angular de 120° entre sí, origen de la estructura en forma de panal de abeja característica de los materiales grafiticos. El electrón p deslocalizado, que permanece sin hibridar, ocupa un orbital perpendicular al plano formado por los orbitales hibridados, y se halla disponible para la formación de un enlace δ con otros átomos, dando lugar a la estructura más estable del carbono a temperatura ambiente y presión atmosférica, el grafito, siendo además la base de todas las estructuras grafiticas y compuestos aromáticos. Ver figura 2.2. (b).

Hibridación digonal o sp . Se producen dos orbitales híbridos, a partir de un orbital s y un orbital p, formando entre sí un ángulo de 180° debido a la repulsión mutua. Esto hace que las moléculas que se formen sean lineales. En este caso los orbitales p_y y p_z no participan en la hibridación. Los orbitales s y p_x se hibridan generando dos orbitales sp los cuales aceptan los dos electrones restantes.

La hibridación sp^2 y sp interactúan entre sí para la formación de los estados ligados más energéticos que los enlaces simples descritos por la hibridación sp^3 . En los dos casos, los

orbitales p que han quedado excluidos de la hibridación, interactúan en la configuración del enlace aportando energía adicional a la interacción C – C. Entonces, para a hibridación sp^2 , dos átomos de C interactúan a través del entrelazamiento de un orbital sp^2 sobre cada átomo, y un orbital p excluido, dando lugar a un enlace doble. La interacción de orbitales p se conoce como enlace π , por lo que el enlace doble no es más que un orbital σ y un orbital π superpuestos, donde cada uno aporta un electrón.

Si dos átomos con hibridación sp interactúan mediante el traslape de éstos orbitales, la interacción entre los orbitales p_y y p_z sobre cada átomo formarían un enlace triple. Estos últimos casos de hibridación, sp^2 y sp, explican un gran número de compuestos orgánicos en cuanto a su existencia y geometría, ya que con la hibridación sp^3 es difícil o incluso imposible de entender la existencia de los diferentes enlaces de los átomos de carbono. Como ejemplo de este tipo de hibridación tenemos a los alquenos (enlace doble) con hibridación sp^2 y alquinos (enlace triple) con hibridación sp ver figura 2.1 (c) [22,23].

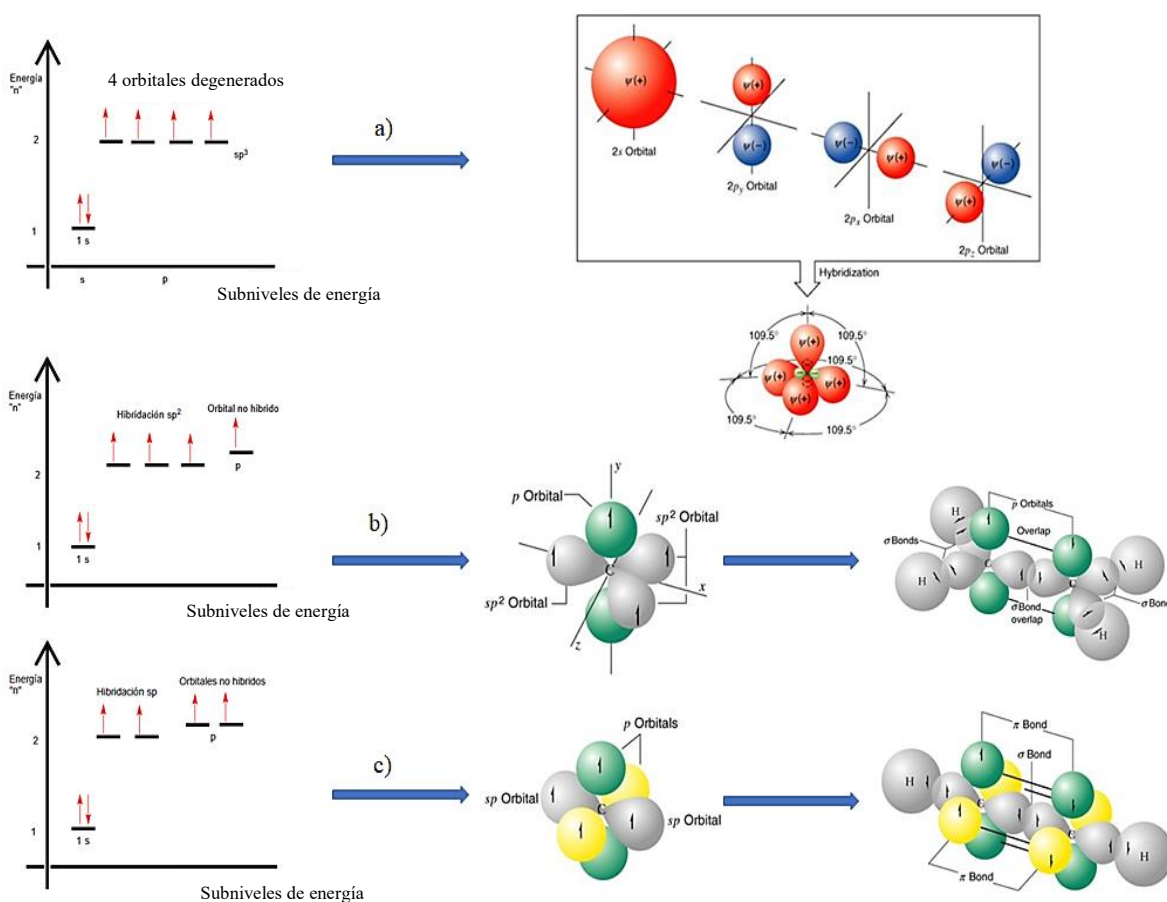


Figura 2.2. (a) Diagrama de orbitales atómicos e hibridación sp^3 , (b) diagrama de orbitales atómicos e hibridación sp^2 , (c) diagrama de orbitales atómicos e hibridación sp. Tomado y modificado de [23]

2.1. Nanotubos de carbono

2.2. Un poco de historia

La mayoría de los artículos científicos y de divulgación, así como investigadores relacionados con el área de la ciencia de materiales, mencionan que en 1991 Iijima fue quien descubrió los nanotubos de carbono con el artículo titulado: “Helical microtubules of graphitic carbon” en el que se observan imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, (HRTEM High resolution trans-mission electron microscopy por sus siglas en inglés [24]), a los que hoy en día se les conoce como “*nanotubos de pared múltiple*” (NTCPM). Los NTCPM se generaron accidentalmente por descarga de arco eléctrico, una técnica utilizada para obtener fullerenos. Posteriormente Iijima, junto con su colega Ichihashi, en 1993 divulgaron la síntesis de NTC de pared simple (NTCPS) en el artículo “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter [25].

Sin embargo, esto es totalmente falso, ya que se tiene registro sobre la producción de filamentos carbonosos en 1889, patentado en Estados Unidos por Hughes y Chambers, otros científicos llamados Oberlin y Endo en 1976 reportaron la obtención de fibras carbonosas a través de la descomposición de benceno, estas fibras actualmente son conocidas como nanotubos de pared sencilla o doble, no obstante, la evidencia más importante data de 1952 donde L. V. Radushkevich y V. M. Lukyanovich, publicaron imágenes claras de 50 tubos de carbono de diámetro nanométrico en el diario oficial de físico-química en la ex Unión Soviética. Este descubrimiento fue en gran medida inadvertido, ya que el artículo fue publicado en idioma ruso, para los científicos occidentales y el acceso a la prensa soviética era muy difícil, y más aún fue hecho casi imposible durante la guerra fría [26], [27]. En la figura 2.3., se puede observar las micrografías de los artículos citados anteriormente.

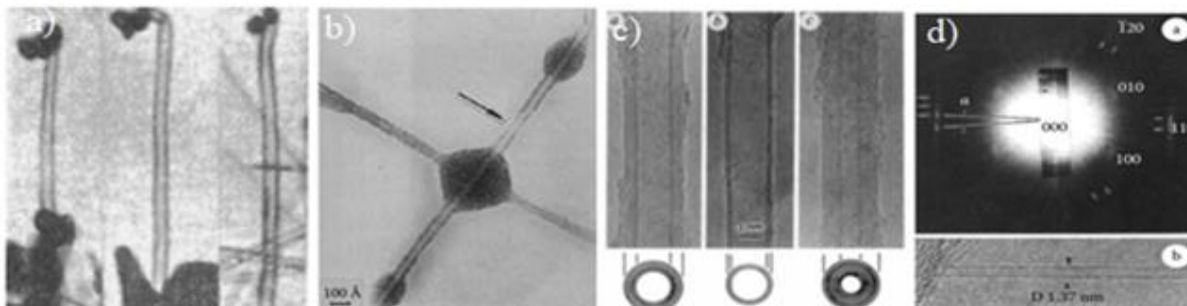


Figura 2.3. (a) en 1952 (de Radushkevich, L.V. and Lukyanovich, V.M., *Zum. Fisc. Chim.*, 26, 88, 1952), [24], (b) 1976 (de Oberlin, A. et al., *J. Cryst. Growth*, 32, 335, 1976), [25] (c) 1991 observaron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) (Iijima, S., *Nature*, 354, 56, 1991), [27] (d) 1993 observaron nanotubos de pared sencilla (SWNTs) (de Iijima, S. and Ichihashi, T. et al., *Nature*, 363, 603, 1993)

2.3. Estructura atómica de nanotubos de carbono

Un nanotubo de carbono (NTC) ideal se puede representar como una hoja o lamina de grafeno enrollada sobre sí misma, con una hibridación sp^2 y unidimensional, el cual tiene un diámetro de tamaño nanométrico y una longitud que puede variar hasta algunos milímetros, pueden tener tapas abiertas o cerradas (con una estructura similar a la del fullereno) [28]. Los NTC's se pueden clasificar de acuerdo al número de hojas de grafeno que se encuentren enrolladas sobre sí misma, dichas clasificación se presenta a continuación:

Nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT'S siglas en inglés). poseen la geometría más simple y se han observado con diámetros que van de 0.4 a 3 nm y su formación se puede visualizar al enrollar una lámina de grafeno

Nanotubos de pared doble (DWCNT'S siglas en inglés). Forman una clase especial de nanotubos, ya que su morfología y propiedades son similares a las de NTCPS, pero su resistencia a los productos químicos se mejora significativamente.

Nanotubos de pared múltiple (MWCNT'S siglas en inglés). Son una colección de NTCPS concéntricos con diversos diámetros que van desde 2 nm hasta 100 nm, dependiendo de las hojas de grafeno que lo constituyen. Ver figura 2.4., [28,29].

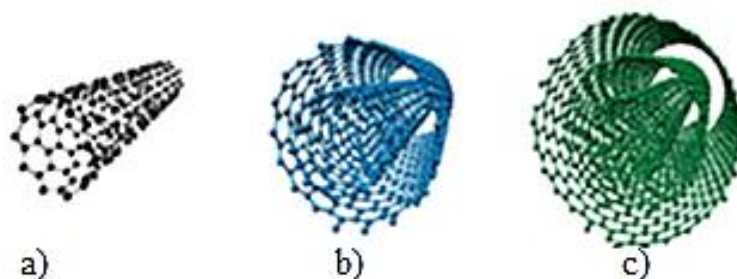


Figura 2.4. (a) Nanotubos de pared simple, (b) Nanotubos de pared doble, (c) Nanotubos de pared múltiple

La estructura cilíndrica y disposición cristalográfica conllevan importantes consecuencias a las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas. A continuación, se observa en función de su estructura la formación de un nanotubo de pared simple. Figura 2.5.[29].

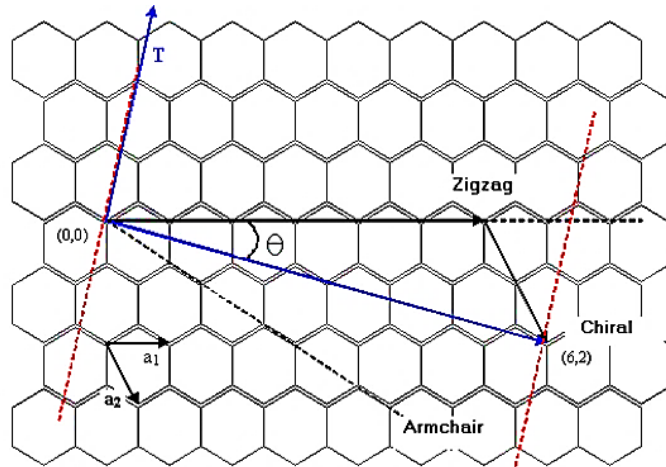


Figura 2.5. Se muestra la construcción de un nanotubo de carbono de pared simple a partir de una hoja de grafeno enrollada, de tal modo que coincidan los sitios cristalográficamente equivalentes de la red hexagonal. A demás dependiendo de la forma de envolverse se puede representar los tres tipos de nanotubos (zigzag, armchair o silla y quirral). Tomada de [29].

Podemos decir que distintas direcciones del vector quirral dan lugar a distintas estructuras, las cuales están acotadas dentro de dos casos límites:

Zigzag: el vector quirral coincide con el vector zigzag, dando lugar a un nanotubo de esta configuración.

Armchair o silla: el vector quirral forma un ángulo mayor a 30° respecto al vector zigzag. Ver figura 2.6.

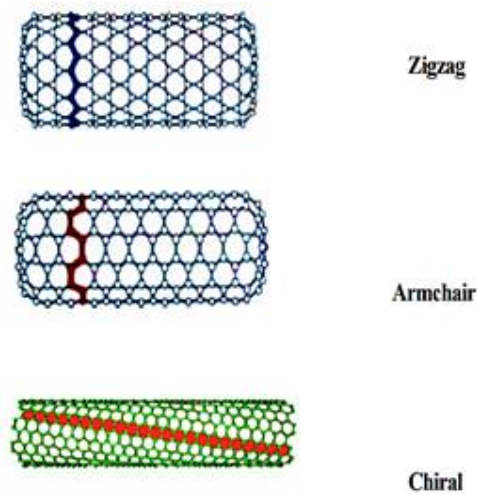


Figura 2.6. Diferentes estructuras de NTC.

La curvatura que se genera al enrollar la hoja de grafeno para producir un NTCPS, produce un confinamiento cuántico y la rehibridación σ - π , en la que los tres enlaces σ (conexión de un átomo de carbono con otros tres formando hexágonos y en algunos casos pentágonos) se encuentra en el plano y el orbital π está más deslocalizado en el exterior del tubo (fuera del plano) (ver figura 2.7) [30]. El enlace σ , es un fuerte enlace covalente, responsable de la alta rigidez y resistencias de un nanotubo de carbono, mientras el orbital π , perpendicular al plano del enlace σ , contribuye principalmente a la interacción de la superficie del nanotubo y es un enlace mucho más débil que el enlace σ . Lo anterior, hace que los nanotubos de carbono obtengan propiedades únicas: físicas (mecánicas, eléctricas, térmicas), químicas y biológicas [28].

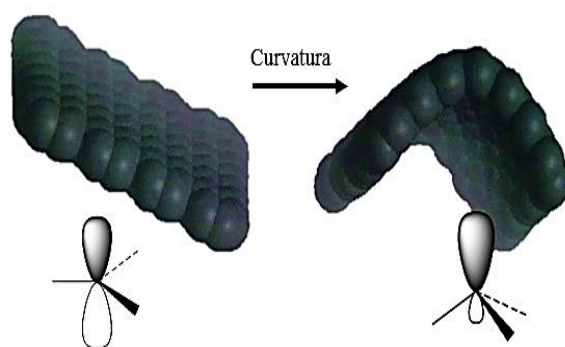


Figura 2.7. Rehibridación de los átomos de carbono en una hoja de grafeno, para formar un nanotubo de carbono de pared simple.

Los NTC pueden tener defectos que sirven como puntos de anclaje para la modificación química, dichos defectos son generados durante el proceso de síntesis o bien se puede dar un tratamiento químico para reaccionar con diversas especies reactivas diferentes al carbono. Las reacciones se pueden dar tanto en las paredes como en las tapas de los NTC (dopaje), con especies como el nitrógeno y boro, los cuales aumenta la reactividad química [31-33]. Por lo general los NCPS tienen menos imperfecciones que los NCPM, los defectos más comunes son:

Defectos topológicos. Estos defectos son originados por la presencia de heptágonos y pentágonos, los cuales se encuentra dentro de la red hexagonal sp^2 , ver figura 2.8 (a). La combinación de dos heptágonos y dos pentágonos se conoce como **defecto de Stone Wales**, ver figura 2.8 (b).

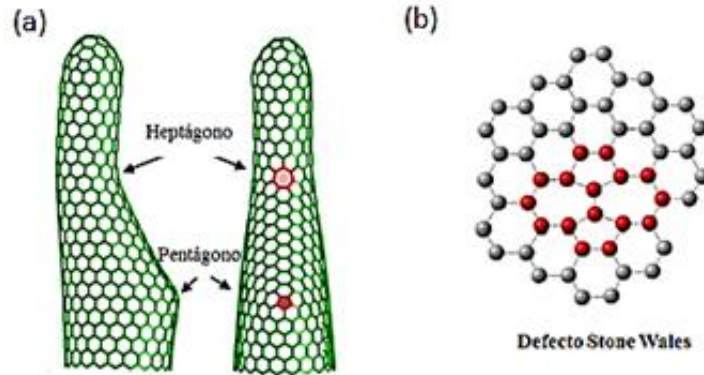


Figura 2.8. Defectos nativos (a) heptágonos y pentágonos, (b) defecto Stone Wales tomada de [28].

Defectos cristalográficos. Vacancias: son sitios donde hace falta un átomo de carbono.

Intersticios. son átomos cuya posición no está definida por un punto de red.

Una característica de estos defectos, es que no preservan la conectividad de la red hibridada sp^2 , mientras los pares heptágono-pentágono si lo hacen [28]. Ver figura 2.9.

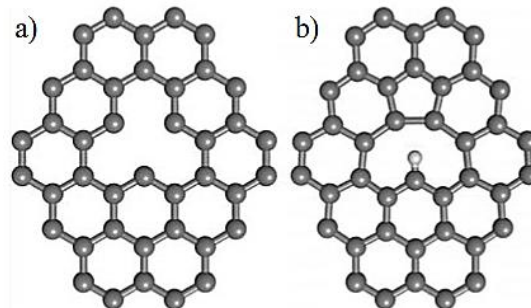


Figura 2.9. Defectos cristalográficos (a) vacancias, (b) intersticios, tomada de [28].

2.4. Síntesis de nanotubos de carbono.

Se han desarrollado métodos para la producción de NTC que han permitido mejores resultados en cuanto a la calidad del producto, tanto por disminución de las impurezas como por el mayor control del tipo y orientación de los nanotubos producidos. Existen varios métodos de síntesis para la fabricación de nanotubos, con sus pros y contras cada uno de ellos, en cuanto a costos, control de propiedades, impacto ambiental y gasto energético, sin embargo, en ninguno de estos métodos ha sido posible controlar la estructura de los

nanotubos debido a que no se conoce a ciencia cierta el mecanismo de crecimiento de estos. Tres han sido los métodos de producción de nanotubos más utilizados en la actualidad para la producción en masa, estos son:

- 1- **Descarga de arco.** Consiste en hacer pasar una corriente continua (DC, de unos 50 – 100 A) a través de dos electrodos de grafito de elevada pureza de 6 – 12 μm de diámetro, refrigerados con agua y separados entre sí unos pocos milímetros, en una cámara hermética y con una presión que puede variar entre 4,000 y 65,000 Pa. Entre los electrodos se forma un plasma de átomos de carbono, que son sublimados desde el electrodo positivo (ánodo) y que se condensan en el electrodo negativo (cátodo). El hollín generado está compuesto por nanotubos de carbono, partículas grafitizadas, carbono amorfo y fullerenos [22].
- 2- **Ablación laser.** Sus principios y mecanismos son similares a los del arco de descarga, con la diferencia de que la energía proviene del impacto de un láser pulsado contra un blanco de grafito que contiene catalizadores metálicos (como Ni, Cu o Co), que actúan como centros de nucleación permitiendo el crecimiento del nanotubo. El blanco se encuentra dentro de un tubo de cuarzo, que se calienta a 1.200 °C, y junto al cual se sitúa un colector de algún metal de transición enfriado con agua, sobre el que se condensan los átomos de carbono evaporados del grafito que irán formando los nanotubos. Este método permite obtener NTCPS de gran calidad y pureza, la desventaja es que el costo es demasiado elevado [30].
- 3- **Deposición química de vapor (CVD por sus siglas en ingles).** CVD, es la descomposición catalítica de compuestos de carbono arrastrados por un flujo continuo de gas inerte, que atraviesa un horno a presión atmosférica. El flujo de gas inerte, vertical u horizontal arrastra al compuesto carbonado hacia una superficie catalizadora que se encuentra a una temperatura de 500 – 1200°C. Un enfriamiento posterior hasta temperatura ambiente provoca la deposición en átomos de carbono del compuesto de carbono, los cuales se obtienen por descomposición térmica sobre unas partículas metálicas, que actúan como sitios de nucleación [22,30-34].

2.5. Propiedades de Nanotubos de carbono.

2.5.1. Propiedades eléctricas.

Las propiedades eléctricas dependen de la quiralidad, ver figura 2.10 [27]. La teoría predice que los NTCPS pueden ser metálicos o semiconductores con distintas brechas de energía desde 0.2 - 0.9 eV. La conductividad eléctrica de los nanotubos de pared múltiple, se pueden

estudiar como las de nanotubos de pared simple, analizando cada tubo independiente uno de otro, donde cada pared puede tener un carácter eléctrico distinto. Los NTCPS como NTCPM tienen valores de conductividad individuales en un intervalo entre 10000-30000 S/cm [35], [36].

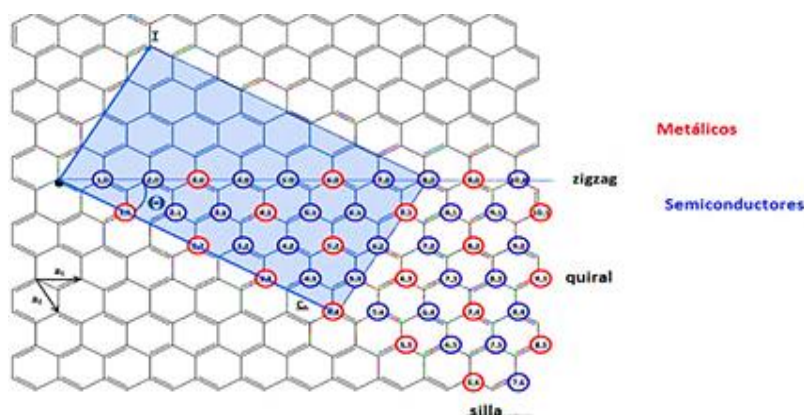


Figura 2.10. Esquema de la estructura de NTC's tipo zigzag, quiral y silla (armchair). Carácter metálico y semiconductor, tomada de [35].

2.5.2. Propiedades mecánicas.

El enlace covalente C-C en una capa de grafeno es la unión más fuerte que se conoce en la naturaleza, por ende, se espera que las propiedades mecánicas en los nanotubos de carbono tengan un gran potencial en las diferentes aplicaciones. Las mediciones tanto experimentales como teóricas en NTCPS concuerdan que un nanotubo es duro como el diamante, con altos valores de módulo de Young y resistencia a la tracción, sin embargo, en NTCPM este valor del módulo de Young se ve reducido debido a los esfuerzos de corte que existe entre las paredes de los nanotubos concéntricos. Ver tabla 2.1.

Tabla 2.1. propiedades mecánicas de NTC [36]

Material	Módulo de Young (TPa)	Resistencia a la Tracción (TPa)	Densidad (Kg/m ³)
NTCPM	1.2-1.8	0.150-1.150	2600
NCPS	0.4-4.5	0.075-0.150	1300
NTCPS en bulto	0.563	~0.150	1300
Grafito (en el plano)	0.350	0.0025	2600
Acero	0.208	0.0004	7800

2.5.3. Propiedades térmicas.

Los NTC tienen una conductividad térmica superior a cualquier otro material, incluso que el diamante (la cual se encuentra en 1000W/mk), siendo estos valores de conductividad térmica medidos experimentalmente para NTCPS y NTCPM los cuales varían en un intervalo de 20 a 3000W/m k en nanotubos alineados, y disminuyen cuando se miden en nanotubos desalineados, lo cual nos dice que los NTC presentan anisotropía como en el grafito [37].

2.6. Funcionalización química

Teóricamente, se sabe que un NTCPS que no tiene grupos funcionales o algún defecto estructural, por lo que es químicamente inerte [32,33]. Sin embargo, esto no ocurre en la realidad, ya que durante la síntesis se producen defectos, como los mencionados en la sección 2.3, y juegan un papel importante en la funcionalización química. Por ejemplo, la curvatura y la desalineación de los orbitales π de los átomos de carbono influyen en la reactividad química, así como las tapas cerradas (cuya reactividad es impulsada por la tensión que le confiere su geometría esférica) y las tapas abiertas, donde puede haber grupos funcionales. Ver figura 2.10. [29], [38]

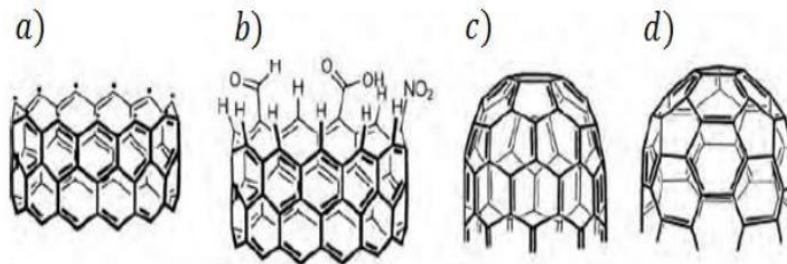


Figura 2.10 Diferentes formas en los extremos de los NTC. a) enlaces libres, b) grupos funcionales, c) tapa de nanotubos en zigzag, y d) tapa de nanotubo armchair.

Otro tipo de defectos que se presentan en las paredes laterales de los nanotubos son los pentágonos y heptágonos, así como los defectos Stone Wales, y son químicamente más reactivos que los hexágonos, por lo que son apropiados para la funcionalización química de las paredes de los NTC, incluso se puede hacer un proceso de oxidación para anclar grupos oxigenados a las paredes de los nanotubos y aumentar la reactividad química. Ver figura 2.11. [39].

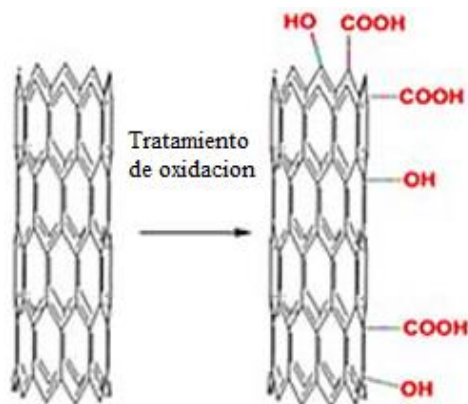


Figura 2.11. Representación esquemática de algunos grupos carboxilo (-COOH) e hidroxilo (-OH) formados sobre la superficie del nanotubo tras su oxidación.

La importancia de la modificación química en los NTC reside en obtener nanomateriales con características específicas, donde se busca combinar diferentes moléculas o nanopartículas mediante enlaces químicos en los sitios reactivos de los NTC. En este contexto podemos hablar de tres aspectos para la modificación química de los nanotubos de carbono: modificación, funcionalización y derivatización.

Modificación: cambia las propiedades de los NTC mediante la introducción de otras entidades químicas en la superficie o dentro de la cavidad.

Derivatización: consiste en modificar químicamente un compuesto para producir un derivado con nuevas propiedades. Por lo general se aprovecha un grupo funcional en la reacción, transformándolo en un derivado que posee una reactividad química, solubilidad, punto de ebullición, punto de fusión, estado de agregación o polaridad diferentes a las originales.

Funcionalización: La funcionalización es la modificación de la estructura de las partículas carbonosas mediante la introducción de átomos o grupos funcionales en su superficie. La funcionalización se puede dar en varias zonas: los extremos, la pared cilíndrica o el interior de la nanopartícula de carbono. La reactividad de este tipo de partículas es mayor en los extremos y en los defectos. En el caso de los nanotubos de carbono, una mayor curvatura favorece el cambio de los átomos de carbono de su hibridación original sp^2 a una hibridación sp^3 . Por la misma razón, los nanotubos de menor diámetro son más reactivos, mientras que el interior de estos presenta una reactividad despreciable, posibilitando el almacenamiento de especies reactivas.

Con la funcionalización de los nanotubos de carbono se solucionan las mayores dificultades que se presentan al trabajar con los mismos: dispersión, caracterización y manipulación. Además, también tiene otras ventajas:

- 1- Los grupos funcionales sirven como puntos de anclaje para otras moléculas.
- 2- Se logra una mayor afinidad con el medio (por ejemplo, una matriz polimérica).
- 3- Puede facilitar la separación / purificación de estos (por tamaños, etc...)

Estas modificaciones se pueden clasificar en dos grupos, como son: no covalente y covalente.

No covalente. Se dan por interacciones van der Waals, iónicas o por apilamiento π - π . Este tipo de interacción se da por las paredes de los nanotubos, dentro de ellos o por el encapsulamiento de partículas. Estas interacciones mantienen la estructura electrónica intacta en los NTC, por lo que se mantienen sus propiedades eléctricas.

Covalente. En este tipo de funcionalización se forman enlaces covalentes entre los átomos de los nanotubos y la molécula con la que se funcionaliza, produciendo enlaces fuertes, sin embargo, produce cambios en la estructura electrónica de los NTC. Esta interacción se da preferentemente en las tapas (abiertas o cerradas) o en los defectos estructurales en las paredes de los nanotubos. En la figura 2.12., se ilustran los diferentes tipos de funcionalizaciones descritos, [28-30,38].

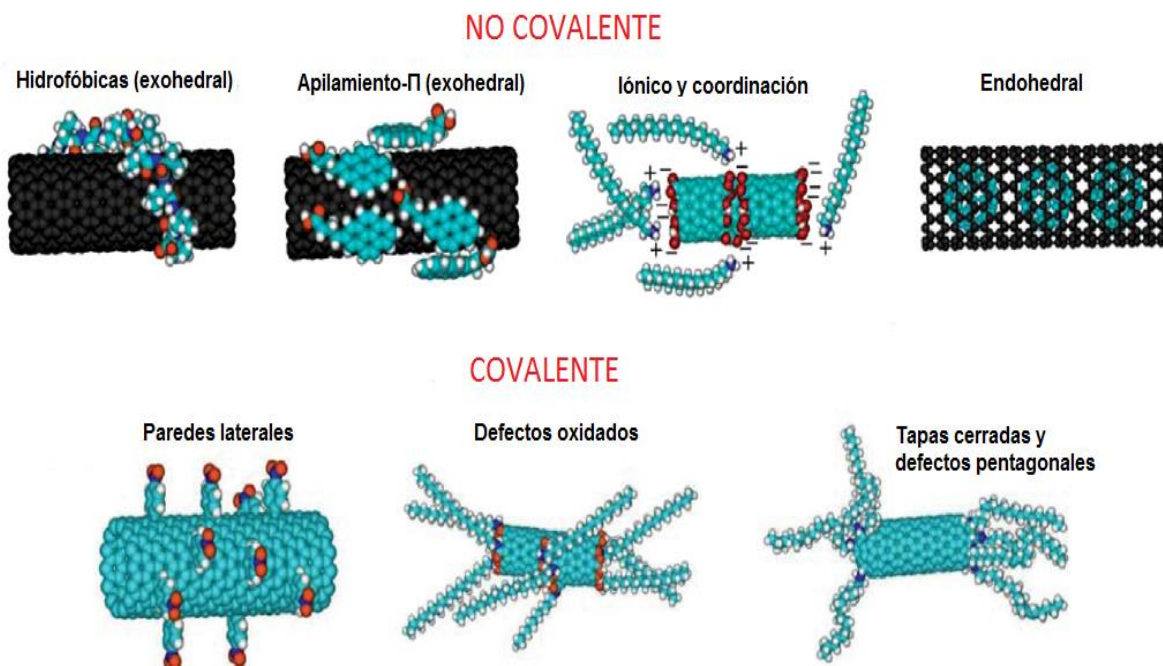


Figura 2.12. Clasificación general de los métodos de modificación química de nanotubos de carbono, basado en los diferentes tipos de interacciones y sitios de unión empleados. Tomado y modificado de [40].

2.6.1 Funcionalización de NTC en diferentes fases.

La mayoría de los estudios reportados, han realizado la funcionalización de NTC en medio líquido, que incluye el uso de agua y disolventes orgánicos. La funcionalización en fase líquida sea covalente o no covalente, requiere lograr una buena dispersión de los NTC que garanticen un contacto efectivo entre los nanotubos y el agente de funcionalización, por lo que se requiere la implementación de algunos métodos de dispersión, como el ultrasonido, además, es necesario un procesos de separación y purificación [41].

En contraste con la diversidad de artículos reportados para la funcionalización de NTC en fase líquida, hay pocos estudios que describen procesos en fase sólida. Un ejemplo típico es la funcionalización de NTC por el método mecanoquímico, el cual consiste en un proceso de molienda de materiales hasta obtener polvos extremadamente finos para aplicaciones en pinturas, pirotecnia y cerámica. Los efectos de moliendo en la estructura de NTC y dispersión ha sido bien documentada, sin embargo, poco es conocido sobre sus efectos en la funcionalización de NTC [42].

En esta ruta, Cheng MP, et al. (2008), desarrolló un simple pero eficiente método mecanoquímico para la funcionalización de NTCPM, *in situ*, utilizando molino de bolas. La composición elemental y los grupos funcionales introducidos en la superficie de los NTC fueron evaluados después de la molienda en presencia de bicarbonato de amonio (NH_4HCO_4). El análisis concluyó que el contenido de nitrógeno es directamente proporcional al tiempo de molienda, sugiriendo la presencia de compuestos nitrogenados en la superficie del nanotubo, ya sea por enlace covalente o adsorción física. En una estrategia similar, NTCPM reaccionaron con hidróxido de potasio (KOH). La superficie del nanotubo fue cubierta por hidroxilos exhibiendo una mejora en la solubilidad en agua [43].

La funcionalización de NTCPM en fase líquida y sólida sea covalente o no covalente, requiere el uso de grandes cantidades de disolventes orgánicos y de procesos de purificación (extracción, centrifugación, precipitación, filtración y evaporación de disolventes y secado) posteriores para retirar el excedente de reactivo. Además, incluyen técnicas convencionales multipasos con extenso tiempo de reacción, alto consumo de energía y empleo de reactivos auxiliares que pueden ser tóxicos y corrosivos. Esto conduce a la búsqueda de metodologías alternativas menos agresivas para la obtención de NTC funcionales. En este sentido, Basiuk y colaboradores. (2002), han desarrollado un diseño operativo en fase gas y libre de disolventes, para llevar a cabo la funcionalización de nanotubos de carbono y algunos otros alótropos (óxido de grafeno, grafeno pirolítico altamente ordenado, fullerenos y nanodiamante) con macrocíclicos orgánicos (porfirinas, ftalocianinas, éter coronas, entre otros), aminas (alifáticas, aromáticas) y poliamidas como nylon 6. Este método se basa en una activación térmica controlada a presión reducida, para generar vapores del precursor y que entre en contacto con el material carbonoso. Con este precedente las moléculas

funcionalizantes deben poseer una estabilidad térmica alta y facilidad de volatilizarse a presiones reducidas [44].

La funcionalización en fase gas libre de disolvente no involucra activadores químicos, disolventes como medio de reacción, no requiere de procesos adicionales de purificación, ya que el reactivo excedente, que no reaccionó, puede ser eliminado en condiciones de vacío continuo y calentamiento, con tiempos de reacción relativamente cortos [41]–[45].

2.7. Aminas

Las aminas son compuestos orgánicos derivados del amoniac (NH₃), y son producto de la sustitución de los hidrógenos que componen al amoniac por grupos alquilo o arilo.

Las aminas se clasifican de acuerdo al número de sustituyentes unidos al nitrógeno en aminas primarias, aminas secundarias y terciarias. El nitrógeno posee cinco electrones de valencia distribuidos en cuatro orbitales híbridos sp³. Tres de los electrones forman enlaces con átomos de hidrógeno o carbono mientras que los dos restantes ocupan un orbital libre. Dicho par de electrones libres les proporciona un carácter básico o nucleofílico a las aminas. Debido a su carácter básico, las aminas participan en la reacción de amidación cediendo sus electrones libres para formar un enlace con el carbono del grupo carbonilo de un ácido carboxílico. Las aminas pierden uno de sus hidrógenos en este proceso por lo que las aminas terciarias no pueden participar en dicha reacción [46].

2.8. ϵ -caprolactama

La caprolactama (CPL) es un compuesto orgánico con la fórmula (CH₂)₅C(O)NH. Este sólido incoloro es una lactama (una amida cíclica) de ácido caproico, tiene una gran importancia ya que la mayoría de ellas se utilizan para fabricar filamentos, fibras y plásticos de nylon 6.

La caprolactama se describió por primera vez a fines del siglo XIX cuando se preparó mediante la ciclación del ácido ϵ -aminocaproico, el producto de la hidrólisis de la caprolactama. Debido a su importancia comercial, se han desarrollado muchos métodos para la producción de caprolactama. Se ha estimado que el 90% de toda la caprolactama se sintetiza a partir de ciclohexanona (1), que primero se convierte a su oxima (2). El tratamiento de esta oxima con ácido induce el reordenamiento de Beckmann para dar caprolactama (3) [37]:

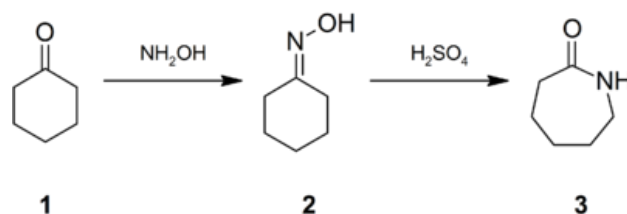


Figura 2.13. Síntesis de caprolactama [37].

Casi toda la caprolactama producida se destina a la fabricación de Nylon 6 . La conversión conlleva una polimerización de apertura de anillo :

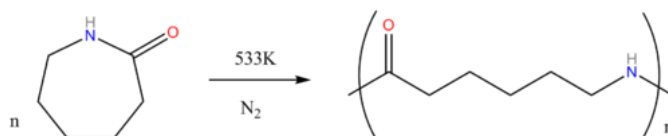


Figura 2.14. Síntesis de nylon 6 por apertura de anillo de la caprolactama [37].

La polimerización aniónica in situ se emplea para la producción de nylon fundido, donde la conversión de ϵ -caprolactama a Nylon 6 tiene lugar dentro de un molde. Junto con el procesamiento de fibra sin fin, a menudo se utiliza el término moldeo por transferencia de resina termoplástica (T-RTM).

La caprolactama también se usa en la síntesis de varios fármacos que incluyen pentilentetrazol, meptazinol y laurocapram.

2.9. Poliamidas

Las poliamidas son el grupo más importante de polímeros sintéticos nitrogenados (Pérez C. O., 1995) son comúnmente conocidas como nylons, la identificación de estos se realiza escribiendo la palabra nylon seguida de uno o dos números dependiendo del número de átomos de carbono del monómero del que proviene. Los más importantes desde el punto de vista comercial son el Nylon-6 y el Nylon-6,6. ver figura 2.15 [47].

La característica más importante de las poliamidas es sin duda, la fuerte atracción intermolecular que se desarrolla en todas ellas por la presencia de grupos polares -COHN- a

lo largo de la cadena principal. A estas poliamidas se le pueden modificar sus propiedades físicas y mecánicas al copolimerizarlas en bloque, con algún otro polímero [48].

2.9.1. Nylon-6

En el caso particular del nylon-6, este es uno de los materiales de ingeniería más importantes. En México el nylon-6 junto con el nylon-6,6 representan aproximadamente el 90% del mercado total de nylons.

Los nylon's comerciales tienen diversos pesos moleculares, la diferencia más notable son los distintos grados de viscosidad en fundido que aumenta con el peso molecular. Dependiendo de la viscosidad que presenten pueden ser utilizados para extrusión de monofilamentos, moldeo por inyección, extrusión de películas y los de viscosidades más altas son las adecuadas para el proceso de extrusión solamente.

La polimerización del nylon-6, se puede llevar a cabo por apertura del anillo de la caprolactama en presencia de algunos iniciadores como son: agua, catalizadores (Bromuro de magnesio de la caprolactama) o ácidos de Lewis. Este proceso a partir de lactamas se lleva a cabo en forma continua y existen tres rutas de polimerización para el nylon-6, ellas son: la polimerización hidrolítica, aniónica y catiónica [47 – 49].

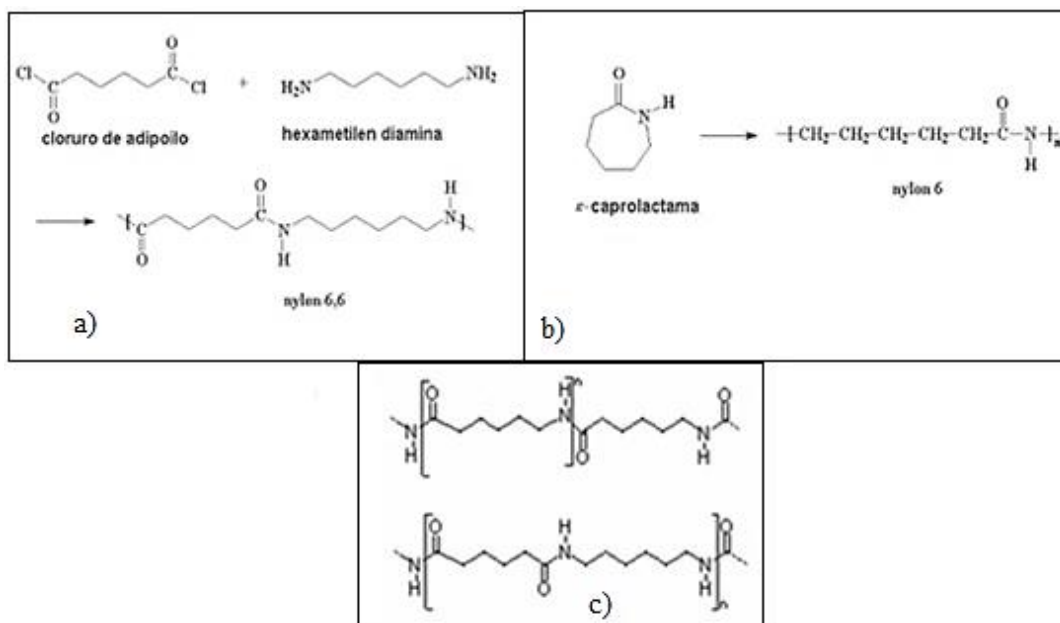


Figura 2.15. (a) Izquierda Síntesis de nylon 6,6. b) Derecha síntesis de nylon 6, (c) Nylon 6 y nylon 6,6, mostrando la dirección de los enlaces peptídicos, única diferencia estructural entre ellos.

2.10. Buckypaper.

El buckypaper es una membrana autosostenida hecha de nanomateriales de carbono, típicamente óxido de grafeno (OG) o nanotubos de carbono (NTC), la cual se puede obtener por distintos métodos, los cuales se describirán a continuación.

2.10.1. Síntesis.

La mayoría de los procesos para la fabricación de Buckypaper utilizan el método de dispersión y filtración de una suspensión estable de nanotubos de carbono. Típicamente, los nanotubos se depositan de forma aleatoria, sin embargo, se han reportado papeles con nanotubos alineados, cuando la filtración se realiza en presencia de un fuerte campo magnético. A continuación, se describen de forma breve dicho proceso, detallando el proceso de filtración al vacío, método ocupado en este proyecto de tesis:

2.10.2. Filtración al vacío.

En este proceso los nanotubos son dispersados en agua con la ayuda de un surfactante (ver figura 2.16) [50], como puede ser:

- NaDDBS ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$)
- SDS $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-Na^+$
- Triton X100 $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$.

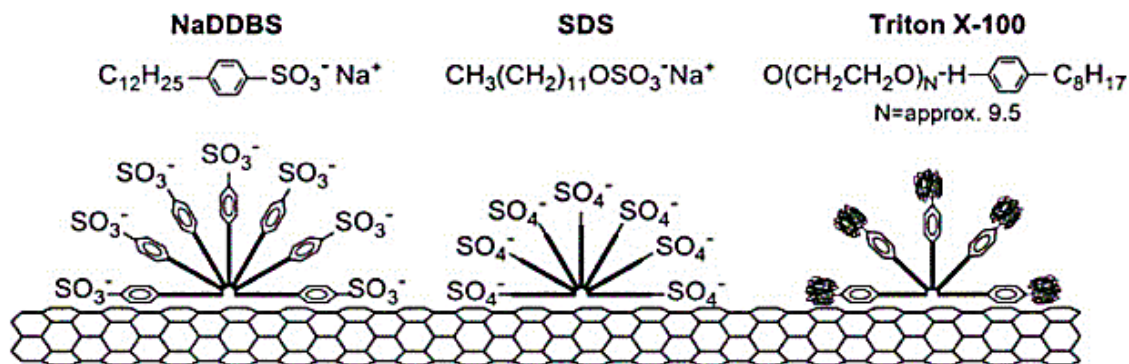


Figura 2.16 Esquema de adsorción de agentes surfactantes en la superficie del nanotubo. Tomada de [50].

La adición del agente surfactante puede verse como una funcionalización, lo que hacen es reducir la tensión superficial del nanotubo mediante la adsorción física del surfactante en la superficie del NTC, previniendo la formación de aglomerados venciendo las fuerzas de van der Waals, mediante fuerzas repulsivas electrostáticas.

Posteriormente se hace un proceso de dispersión mecánica (ultrasonidos), el objetivo de esto es romper o deshacer aglomerados, donde el ultrasonido se propaga comprimiendo las moléculas de la solución, induciéndose ondas de compresión en las paredes de los aglomerados, las cuales van separando progresivamente los NTC hasta formar una suspensión homogénea y estable [50]. Debido a la gran cantidad de energía utilizada en el ultrasonido, se debe tener mucho cuidado ya que un tiempo de exposición prolongado puede llegar a dañar los NTC, incluso destruirlos convirtiéndolos en fibras de carbono amorfas [51]. La suspensión posteriormente es filtrada a través de un filtro de nylon o policarbonato con la ayuda de una bomba de vacío. Por último, son lavados con agua destilada y en algunos casos alcohol para eliminar el agente surfactante. Por último, son desprendidos del filtro y se dejan secar [52,53].

El buckypaper producido por este método tienen dos superficies con morfología que se pueden diferenciar bien una de otra:

La primera en formarse es la cara que está pegada al filtro, por lo que esta cara es una copia de la morfología del papel filtro.

La segunda y conforme avanza el proceso de filtrado, nuevas superficies van creándose, donde los nanotubos que se van depositando actúan como filtros para la suspensión restante y como consecuencia la porosidad va disminuyendo y se alarga el tiempo de filtración, por lo tanto, es de esperar que los últimos en depositarse son los nanotubos más dispersos [54].

La porosidad del buckypaper depende del tipo de solvente utilizado para la suspensión, la cantidad y la longitud de los NTC, así como del tiempo empleado en la dispersión [55].

Según estudios realizados en [54] no se han apreciado efectos sobre el espesor, ángulo de contacto o la conductividad en Buckypaper fabricados con NTCPS cuando utilizaron como surfactante Tritón X100, en comparación con las dispersiones con cadenas más cortas. Aunque menciona que, si se reduce el volumen en la dispersión de los nanotubos, habrá una disminución importante en el ángulo de contacto y viceversa.

Las principales desventajas de este método es que requiere de tiempos largos agitación ultrasónica y de filtración, además de que el tamaño de buckypaper obtenido es limitado y no se puede asegurar que todo el surfactante es removido.

2.10.3. Compresión Frit

El proceso por compresión Frit surge como respuesta a los problemas de usar surfactante. En este método hay una suspensión de nanotubos de carbono entre dos émbolos que se mueven en el tubo de una jeringa. Se ejerce presión sobre los émbolos para comprimir la suspensión de nanotubos. La estructura de poro del frit permite una salida rápida del disolvente dejando que los nanotubos de carbono sean presionados juntos. La presencia del disolvente controla la interacción entre los nanotubos permitiendo la formación de uniones; su tensión superficial afecta directamente a la superposición de los nanotubos adyacentes, ganando así el control sobre la porosidad y la distribución del diámetro de los poros de buckypaper. Una vez que el sistema se comprime el buckypaper se retira del alojamiento de la jeringa y se deja secar. Las desventajas de este método es que se obtiene un buckypaper de tamaño aún más pequeño que en filtración al vacío y la calidad del papel obtenido no es tan buena [50].

2.10.4. Compresión en dominio asistida por CVD

Consiste en un arreglo de nanotubos sintetizados por CVD, donde una membrana con poros micrométricos se coloca a presión constante sobre el arreglo de nanotubos con la ayuda de un rodillo, los nanotubos que se encuentran alineados en forma vertical se compactan horizontalmente por fuerzas de van der Waals. El buckypaper y la membrana se desprenden como una sola pieza del sustrato, posteriormente se pone en una solución de etanol, la cual se absorbe a través de la membrana para separarlos. La ventaja de este método es que se genera un Buckypaper de alta calidad y debido a que los nanotubos están alineados mejoran mucho sus propiedades tanto mecánicas como de conductividad eléctrica y térmica. La desventaja es que es muy poco accesible debido a la complejidad para adaptar este método [50].

2.10.5. Deposito por Electroforesis.

El proceso por electroforesis (EPD siglas en inglés) para la preparación de buckypaper, fue propuesta por primera vez por Rigueur [56]. Para el depósito por EPD, se utilizó NTCPM los cuales fueron preparados por medio del CVD, sin ningún tratamiento previo de purificación para remover metales, carburos o productos alternos provenientes de la síntesis. Para la formación del Buckypaper se preparó una dispersión de NTC (utilizando surfactante como agente dispersante), la cual fue utilizada para el EPD. Posteriormente, fueron secado al aire y separado de los electrodos por medio de separación mecánica. Las ventajas de este método,

es que se obtiene un buckypaper con espesor controlado de acuerdo al voltaje aplicado y menos rugoso (menores imperfecciones) [56,57].

2.11. Propiedades del buckypaper

2.11.1. Conductividad eléctrica

Experimentos realizados muestran que existe una relación lineal entre la intensidad de corriente y el voltaje aplicado (comportamiento óhmico). Esta conductividad varía de acuerdo si los NTC están o no alineados, dando una mayor conductividad en Bp alineados (en dirección paralela en dirección al alineamiento) y disminuyendo en la dirección perpendicular. ver tabla 2.2 [51].

Tabla 2.2. Conductividad eléctrica de Buckypaper SW y MW de nanotubos alineados y de forma aleatoria

BP	Conductividad (S/cm)
Perpendicular (NTCPS)	42-60
Paralelo (NTCPS)	118-200
Perpendicular (NTCPM)	10-45
Paralelo (NTCPM)	60-90
Perpendicular (NTCPM)	40-150
Aleatoria (NTCPM)	10-100

2.11.2. Pizorresistividad

Es el cambio de resistencia eléctrica cuando se somete a deformaciones mecánicas. En el buckypaper se ha observado que existe una relación directa, lineal en el rango elástico y una elevada sensibilidad (hasta 4 veces superior a los extensómetros metálicos). Esto se debe a:

- La variación en la red conductora que forman los nanotubos, ya que bajo esfuerzos aplicados hay una pérdida de contacto eléctrico entre ellos.
- El efecto túnel en los nanotubos vecinos, debido al cambio en la distancia que los separa.
- Y por último a las deformaciones de los propios nanotubos [58–61].

2.11.3. Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas en el Bp dependen directamente de la transferencia de esfuerzos entre los NTC y, en caso de estar funcionalizados, de la interacción entre moléculas y nanotubos, así como la porosidad, la fracción en peso de los nanotubos y la microestructura del Bp. Aunque aún no está claro el resto de los factores que controlan las propiedades mecánicas [14].

Se sabe que existe una correlación directa entre la porosidad y los ensayos de tracción en Bp, si se tiene un material muy poroso, la resistencia a la tracción baja considerablemente, por ejemplo, si el Bp sintetizado poseen un gran número de grupos oxigenados, da lugar a un aumento en el módulo de Young y resistencia a la tracción, ya que estos grupos interactúan formando puentes de hidrogeno entre sí y aumentando la interacción entre NTC. Ver tabla 2.3., [14,60,62].

Otros datos reportados en [60,64] arrojan que el módulo de Young en buckypaper prístino fabricado de NTCPM se encuentra entre los 0.6-3.8 GPa, mientras que para NTCPs se encuentra entre 0.08-2.5 Gpa. Datos reportados en [60,64] para Buckypaper impregnados con resinas termoestables los sitúan entre los 130 - 200 GPa, al parecer la impregnación de moléculas de alto peso molecular mejora drásticamente el módulo de Young y resistencia a la tracción, pero se pierden otras propiedades como la conductividad.

Tabla 2.3. Resultados del ensayo de tracción de buckypaper de NTCPM oxidados con diferentes agentes químicos. Tomada de [63].

Muestra	E (GPa)	σ (MPa)	ϵ (%)
HCL	0.08±0.03	0.42±0.13	1.09±0.42
HCL+surfactante	0.11±0.03	0.95±0.29	5.05±0.45
NH ₄ OH/H ₂ O ₂	0.09±0.03	0.49±0.08	1.05±0.19
H ₂ SO ₄ /H ₂ O	0.20±0.02	1.39±0.20	2.11±0.58
H ₂ SO ₄ /KMnO ₄	0.22±0.05	1.77±0.50	2.10±0.90
HNO ₃	1.16±0.03	3.88±1.12	0.53±0.17

Otra propiedad mecánica interesante en el Bp es el coeficiente de Poisson en el plano del Bp. La mayoría de los materiales convencionales poseen un coeficiente de Poisson positivo, lo cual quiere decir que si se estiran en una dirección, se contrae en el resto de las direcciones, Sin embargo, el Bp fabricado con una combinación de NTCPS y NTCPM posee un coeficiente de Poisson negativo en el plano [65].

2.11.4. Propiedades ignífugas

Los NTC poseen propiedades ignífugas o de retardante de llama, por lo que es de esperarse que el Bp herede esta propiedad y, por ejemplo, poder aplicarse como protector que limite la transferencia de la descomposición de gases en una matriz polimérica que este debajo de él, separando los gases combustibles de oxígeno y así previniendo el proceso de combustión.

2.11.5. Hidrofobicidad e hidrofiliidad

Los nanotubos de carbono poseen un carácter hidrófobo cuando no han sido sometidos a algún tratamiento para reducir esta capacidad, por lo que el buckypaper se espera que herede dicha propiedad, pero si los NTC son sometidos a un tratamiento ácido, microondas, plasma de oxígeno o tratamientos mediante radiación ultravioleta y ozono, el carácter hidrófobo del Bp se puede cambiar por un comportamiento hidrófilo [65]. Para medir este comportamiento se puede recurrir a la técnica de la medida del ángulo de contacto, la cual está íntimamente relacionado con la tensión superficial (γ). La tensión superficial de un líquido está asociada a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área ($J \cdot m^{-2}$) o, de forma equivalente, a la fuerza normal que actúa por unidad de longitud ($N \cdot m^{-1}$).

El ángulo de contacto es causado por los efectos de las fuerzas intermoleculares que existen en la interfaz (plano de separación entre dos fases) y dependerá de la naturaleza del líquido, del medio que le rodea y de la temperatura. Líquidos cuyas moléculas tengan fuerzas de atracción intermoleculares fuertes, tendrán tensión superficial elevada. Las moléculas del interior de una masa líquida están sometidas a un campo de fuerzas uniforme, que hace que la fuerza resultante sea nula, por lo que se encuentra en equilibrio [66]. Esta situación no se produce en las moléculas que forman la interface, donde el campo de fuerzas deja de ser uniforme. En este caso los átomos no solamente están sujetos a las fuerzas interatómicas de su propia fase, sino también a las fuerzas derivadas de la proximidad de átomos de distinta fase. Debido a estas interacciones, surge una fuerza resultante neta que actúa en los átomos de la interfaz. La fuerza tiene un valor no nulo y está dirigida hacia el interior del líquido. El campo de fuerzas generado trata de conseguir el equilibrio característico existente en el

interior, minimizando el número de átomos sometidos a estas fuerzas, lo que provoca que la superficie del líquido se altere disminuyendo su área y su energía superficial [67]. Los dos principales parámetros que afectan a la magnitud de la tensión superficial son la temperatura y la composición química de las fases. La variación de la tensión superficial líquido-vapor (γ_{LG})

De forma general, se define el ángulo de contacto como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido. Cuando una fase líquida y una fase sólida entran en contacto, forman una interfase común.

La mojabilidad es la capacidad de los sólidos para formar interfaces con los líquidos: La mojabilidad de un determinado sólido por un líquido viene determinada por el ángulo de contacto θ , como se muestra en la figura 2.17. En ella se representa esquemáticamente una gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal en una atmósfera de gas (G) u en otro líquido. El ángulo de contacto es el ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido - gas y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-gas [68].

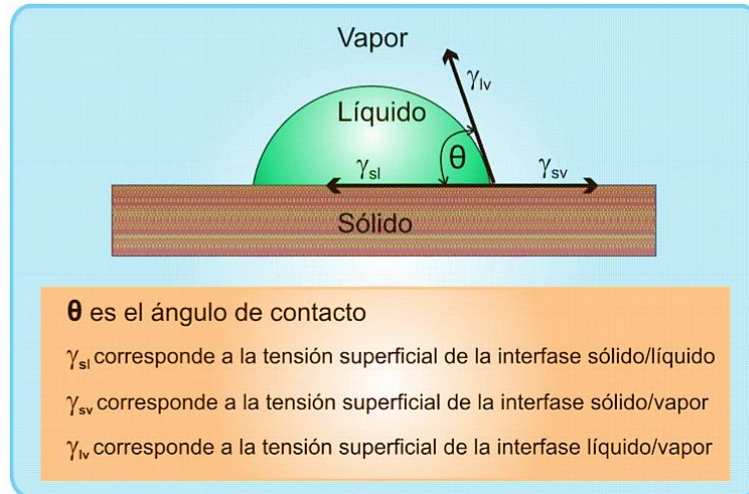


Figura 2.17. Esquema de ángulo de contacto [68].

La ecuación que modela este fenómeno es conocida como la ecuación de Young generalizada, el desarrollo para llegar a esta expresión puede consultarse en [68].

$$W_{SG} = \gamma_{LG}(1 + \cos\theta) \dots (1)$$

Esta ecuación es útil porque relaciona dos parámetros que pueden ser determinados con facilidad y precisión (tensión superficial líquido - vapor ángulo de contacto). La medida del ángulo de contacto es complicada en virtud de los siguientes factores: contaminación de la fase líquida; heterogeneidad del sólido e histéresis del ángulo de contacto. La técnica de la gota sésil ha sido usada ampliamente para medir γ_{LG} y θ de manera simultánea. El método se basa en una gota sésil de líquido que descansa en equilibrio sobre un sustrato sólido horizontal (Figura 2.17). Mediante técnicas fotográficas, video, TV o rayos X se obtienen imágenes de la gota y se determinan las principales dimensiones de su perfil. La gota puede ser producida in situ o a través de un capilar (gota que cae sobre el sustrato). El método de la gota sésil es tan empleado en la medida de las tensiones superficiales y de los ángulos de contacto en metales líquidos debido a la relativa simplicidad, el equipo experimental y a la facilidad del tratamiento matemático para el cálculo de γ_{LG} , comparada con otros métodos. Otra ventaja importante de este método es que puede ser usado en un amplio rango de temperaturas, permitiendo observar la variación de θ durante largos periodos de tiempo.

Entonces el ángulo de contacto varía en función del tiempo y del estado de equilibrio. Según estas premisas podemos diferenciar varias posibilidades a la hora de medir el ángulo de contacto:

- El ángulo de contacto puede medirse en gotas estáticas. La gota se produce antes de la medida y tiene un valor constante durante la misma [68].
- El ángulo de contacto puede medirse en gotas dinámicas, se mide mientras la gota se expande o se retrae como resultado de las tensiones para alcanzar el equilibrio; la superficie límite se renueva constantemente durante la medida. Los ángulos de contacto medidos en gotas crecientes se denominan “ángulos de avance” (advancing angles), mientras que los medidos en gotas que menguan se denominan “ángulos de retroceso” (retreating angles) [69].

Una superficie en la cual la gota forma un ángulo de contacto mayor que 90° , es una superficie hidrofóbica. Esta condición implica que la mojabilidad, adhesividad y la energía superficial del sólido son bajas. En cambio, si la superficie es hidrofílica, se observará un ángulo de contacto menor a 90° y tanto la mojabilidad, adhesividad como la energía superficial del sólido serán altas (Figura 2.18).

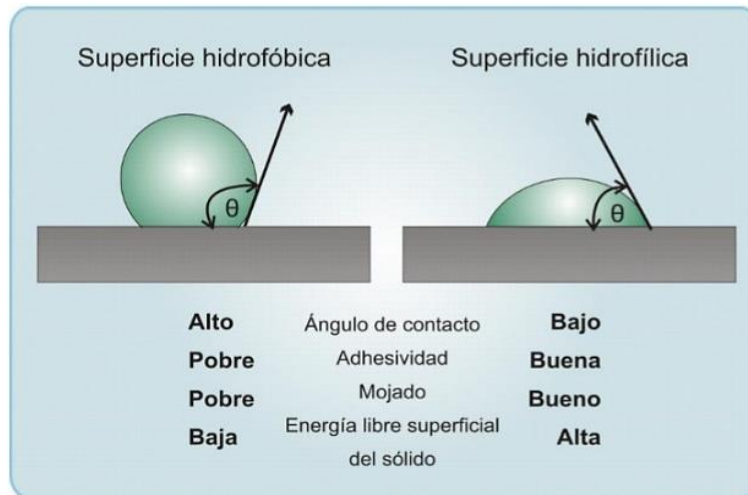


Figura 2.18. Esquema representando los ángulos de contacto de una superficie hidrofóbica e hidrofílica y las distintas propiedades de estos tomada de [72].

CAPÍTULO III

ANTECEDENTES

3. Funcionalización de buckypaper con polímeros.

Como ya se había mencionado anteriormente, la funcionalización de nanotubos de carbono suele presentar ciertos inconvenientes, como su fuerte tendencia a aglomerarse, lo cual constituye un problema incluso para la funcionalización en fase de gas, método utilizado en esta tesis, ya que ésta solo se lleva a cabo en la superficie de los aglomerados, impidiendo una funcionalización homogénea del material. Por otro lado, la baja solubilidad en solventes comunes y alta viscosidad de mezclas, como, por ejemplo, con polímeros constituyen un problema para la síntesis de buckypaper y sus aplicaciones prácticas macroscópicas. Más aun, los solventes típicos utilizados para la activación de grupos funcionales en los NTC, suelen ser solventes orgánicos agresivos para el medio ambiente. Existen métodos alternativos para la funcionalización de buckypaper, como por plasma, en el que los radicales excitados, electrones e iones rompen los enlaces creando grupos activos que pueden utilizarse para anclar moléculas de polímeros. Se reporta en [70] que una mezcla de helio y oxígeno (1:100) aplicada sobre el buckypaper, el cual posteriormente se impregna con poliamidas, mejora la resistencia a la tracción y el módulo elástico significativamente, un 40% en comparación con métodos convencionales, lo que se atribuye a una mejor adhesión interfacial entre los NTC y el polímero debido al aumento de los grupos oxigenados que forman el buckypaper. Otro método reportado en [35] utiliza la combinación de tratamientos de oxidación junto con procesos de radiación ultravioleta para desarrollar conexiones reticulares, este proceso crea puentes entre los nanotubos, lo que mejora la conductividad eléctrica en el buckypaper, ver figura 3.1.

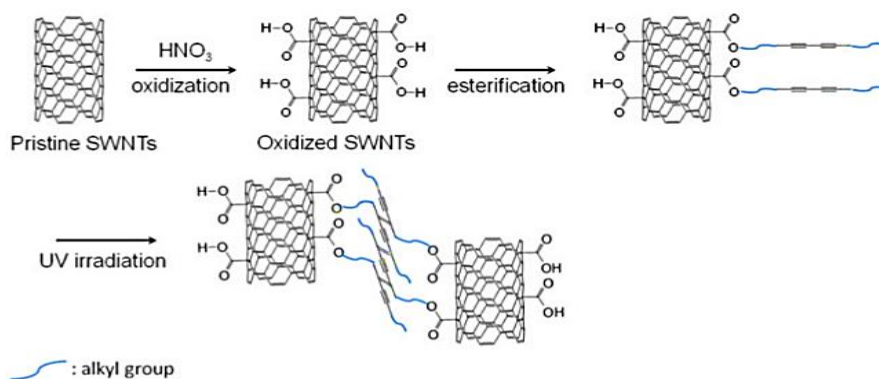


Figura 3.1. Reticulación de nanotubos con radiación ultravioleta. Tomada de [35].

A pesar de que estos métodos mejoran la reactividad química, así como el no usar disolventes orgánicos, el acceso a los equipos de plasma, radiación y el costo de los gases utilizados, hacen que sea un proceso no tan eficiente en cuestión de costo y eficiencia energética.

Por otro lado, mediante el proceso de tecnología látex, el cual se basa en una dispersión coloidal en un medio acuoso de partículas discretas de polímero, ha sido posible introducir NTC de pared simple y múltiple en la mayoría de los polímeros producidos por polimerización en emulsión. Las ventajas de este proceso es que es simple, básicamente consiste en la mezcla de dos componentes acuosos, es versátil y permite la incorporación de NTC individuales en una matriz polimérica de alta viscosidad. Una vez formada esta mezcla se puede moldear el Buckypaper por compresión y como el solvente utilizado es agua, el proceso es seguro y respetuoso con el medio ambiente. La desventaja es que solo sirve para la adhesión de látex polimérico [71].

Por último, otro método utilizado comúnmente es el de impregnación de Buckypaper, el cual se fundamenta en la infiltración o impregnación del buckypaper con resinas termoplásticas o termoestables, esto gracias a la naturaleza porosa del Bp, donde la viscosidad del polímero juega un papel importante. Sin embargo, debido a esto la impregnación suele ser un método por el cual se sacrifican importantes propiedades mecánicas y eléctricas naturales del Buckypaper [71].

3.1. Funcionalización de NTC y buckypaper con nylon 6.

La incorporación de nylon 6 hacia los CNT's en polvo se ha reportado por el método de polimerización por apertura de anillo (ROP *singlas en inglés*). Este método fue reportado por primera vez por Yoon y colaboradores, por el cual hizo una reacción de amidación de 6-amino-1-hexanol con NTC activados con cloruro de acilo. El enfoque ROP se utilizó para la preparación de poliéteres hidroxilados en NTC. Por otro lado, Liu y Adronov reportaron la modificación de NTC y crecimiento de poliamida por apertura de anillo de ϵ -caprolactama mediante el injerto de sal de diazonio. Ver figura 3.2., la cual fue utilizada para iniciar la polimerización de la caprolactama.

Buzin y colaboradores. Propusieron dos métodos para la funcionalización de nanotubos de pared simple, con el injerto de grupos acilactama o poliimididas terminadas en amina. Dicha modificación permite la preparación de dispersiones de nanotubos estables y no deslizantes en ϵ -caprolactama fundido. Estas dispersiones se utilizaron adicionalmente para la polimerización aniónica in situ por apertura del anillo del ϵ -caprolactama con bromuro de magnesio como catalizador y N-acetil- ϵ -caprolactama como activador.

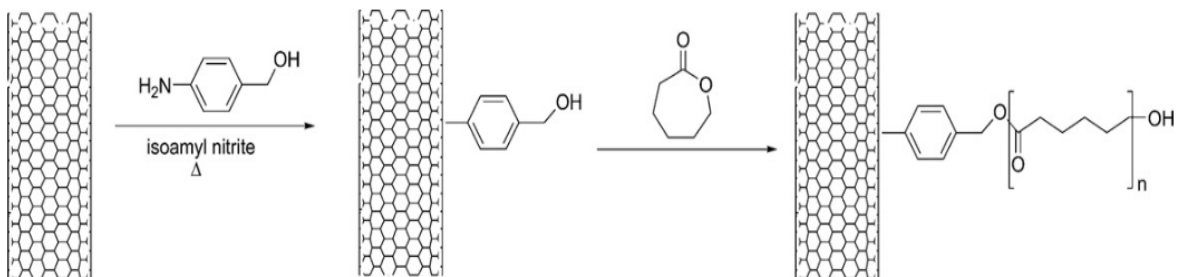


Figura 3.2. Funcionalización de CNT's con sal de diazonio, seguido de polimerización por apertura de anillo [75].

Es escasa la literatura sobre la incorporación de nylon 6 en buckypaper, sin embargo, la adición de este polímero en buckypaper se ha logrado por métodos de impregnación, filtrado y últimamente, en este proyecto de tesis, se estudia la funcionalización en fase de gas.

En 2004, Liu reportó un método para el refuerzo de NTC/nylon 6 utilizando nanotubos de carbono de pared múltiple mediante la adición de pellets de nylon 6 por compresión y fusión usando un mezclador doble de tornillo (Brabender) y posteriormente filtrando para la obtención del material híbrido. Ver figura 3.3. [72].

En el 2006 G.-X. Chen y su grupo reportaron la adición de nylon 6 / bucky-paper con nanotubos de carbono de pared sencilla previamente oxidados mediante la fusión de pellets en una prensa en caliente a 250 °C. Ver figura 3.4. [73].

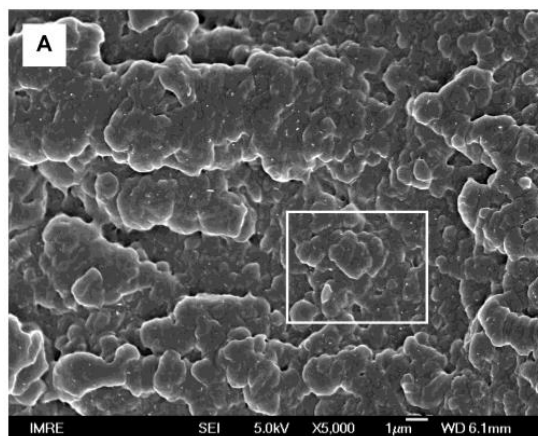


Figura 3.3. Micrografía SEM a 500x del nanocomposito NTC/nylon 6 tomada de [72].

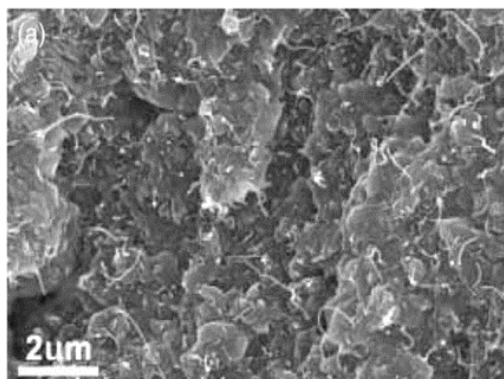


Figura 3.4. Micrografía SEM del prensado en caliente del material NTC/nylon 6 tomada de [73]

En los años 2006 y 2008, el Dr. Basiuk y su grupo, desarrollaron un método “verde” para la derivatización de nanotubos de carbono en polvo con nylon 6, utilizando nanotubos tanto de pared simple, así como también de pared múltiple. Para ello, utilizaron los defectos oxidados en los NTCPS como puntos de anclaje para la adición de las moléculas de 1-8 diaminoctano (1,8 DAO), en condiciones de presión reducida y a una temperatura de 170°C. Posteriormente, al material obtenido lo hicieron reaccionar con ϵ -caprolactama ((CH₂)₅C(O)NH)), para iniciar la polimerización a temperaturas entre 160 – 200 °C, en condiciones de presión reducida, es decir, por el método de funcionalización en fase de gas. El mismo método fue probado utilizando los defectos estructurales presentes en las paredes de los NTCPM prístinos, llevándose a cabo la reacción de amidación por adición nucleofílica y posteriormente, en una segunda fase, reaccionando con ϵ -caprolactama para el proceso de polimerización. En ambos casos se encontraron indicaciones claras del proceso de polimerización con ϵ -caprolactama a partir de los grupos amino unidos a los nanotubos de carbono. [17,20,74]. Ver Figura 3.5.

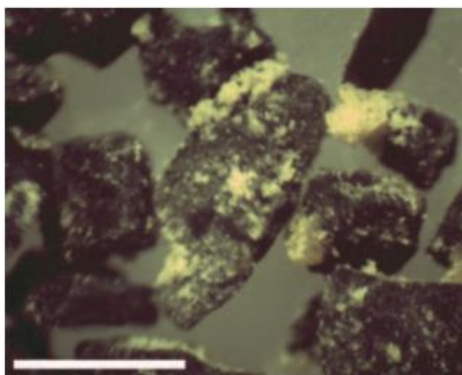


Figura 3.5. Microfotografía óptica de NCPM tratados con ϵ -caprolactama hay dos fases separadas: Nanotubos (negros) y polímero (amarillento). Tomada de [74]

CAPÍTULO IV

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

4.1. Hipótesis

“Se espera que la funcionalización en fase de gas con ampollas selladas al vacío sea una opción viable para la modificación química, tanto en el interior como en la superficie, esto debido a la naturaleza porosa del buckypaper, lo cual permitirá modular las propiedades del material, dando como resultado un Bp homogéneo y resistente”.

4.2. Objetivo general

Sintetizar el material híbrido buckypaper / nylon 6, mediante su funcionalización en fase de gas en dos etapas.

4.3. Objetivos particulares

1. Sintetizar Buckypaper con surfactante Tritón X100, con NTCPM y NTCPS.
2. Sintetizar buckypaper con NTCPM sin el uso de surfactante.
3. Realizar un análisis comparativo de la funcionalización covalente en fase gas, en los buckypapers sintetizado con y sin surfactante.
4. caracterizar por espectroscopia FTIR y Raman, así como por microscopía SEM y AFM los materiales obtenidos.
5. Evaluar y mejorar el efecto en las propiedades mecánicas (módulo de Young), así como evaluar las propiedades eléctricas (conductividad) del buckypaper sintetizado, en cada paso del proceso de obtención, particularmente cuando se adiciona nylon 6 en diferentes proporciones.

CAPÍTULO V

PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Reactivos

5.1.1. Para la síntesis de buckypaper.

Para la síntesis de Bp se utilizaron los siguientes reactivos:

Agua bidestilada, conductividad 0.6 MHOS, PH 6.8, Tritón X-100 (Sigma aldrich) Bioextra, alcohol *n*-propílico (Meyer,99.5%).

Nanotubos de carbono de pared múltiple con 98 % de pureza, diámetro en el rango de 8 – 15 nm y longitudes de entre 10 – 15 μm , los cuales se sometieron a un proceso de purificación, en una mezcla de ácido sulfúrico - nítrico (50 - 50 en volumen) y calentando a 80 °C por 30 minutos. Posteriormente se enjuagaron con abundante agua hasta alcanzar el pH del agua.

Nanotubos de pared simple con 95% de pureza, diámetro en el rango de 1-2 nm y longitudes entre 1-3 μm .

Ambos, NTCPM y NTCPS fueron com-prados a la compañía Nanostructured & Amorphous Materials.

5.1.2. Para la funcionalización de buckypaper con amina.

Para la funcionalización de Bp con amina se utilizó:

1,8-Diaminooctano (1,8 - DAO, Sigma Aldrich, 98% de pureza).

5.1.3. Para la funcionalización con ϵ -caprolactama.

Para la funcionalización de Bp/nylon 6 se utilizó:

ϵ -caprolactama (Sigma aldrich, 99%).

5.2. Metodología (Procedimiento experimental).

5.2.1. Síntesis de buckypaper.

La síntesis de buckypaper se realizó por el método de filtración por vacío, reportado en [19], el cual involucra el uso de surfactante (Tritón X100), con nano-tubos de pared simple y múltiple. A demás, para el caso de NTCPM, se obtuvo otro Bp sin el uso de surfactante, este método fue desarrollado por nuestro grupo de trabajo. La fabricación detallada se describe a continuación:

5.2.1.1. Buckypaper con surfactante.

- Se pesaron 30 mg de CNT's, de pared simple o múltiple, y se mezclaron con 15 ml de agua bidestilada y 300 μ l de Tritón X-100. La mezcla se puso en baño ultrasónico por 15 minutos.
- Se agregó agua hasta completar 30 ml y se agitó por 15 minutos en baño ultrasónico.
- Se agregó nuevamente agua hasta completar 50 ml y se agitó en baño ultrasónico por 30 minutos.
- La suspensión se agitó con punta ultrasónica en modo intermitente (3 on, 2 off) por 1 hora.
- Se agregó 50 ml de agua cada hora, manteniendo la suspensión en agitación intermitente con punta ultrasónica.
- Se repitió el paso anterior hasta completar 250 ml.
- La suspensión se centrifugó a 3000 rpm durante 10 min., para retirar las partículas más grandes.
- El sobrenadante se filtró, median-te un sistema de filtración de vidrio, utilizando una membrana de nylon con un tamaño de poro de 0.45 μ m y un diámetro de 47 mm y una bomba de membrana para succionar la suspensión. La suspensión con el sobrenadante se fue agregando poco a poco al sistema de filtración, aproximadamente de 20 en 20 ml, para que el buckypaper fuera lo más homogéneo posible, ya que conforme va avanzando la filtración, los poros se van cerrando debido al depósito de los nanotubos sobre los poros, incrementado con ello el tiempo de filtración. Si la suspensión se agrega al sistema de filtración en un solo paso, los últimos nanotubos

en depositarse son los más pequeños y/o los que contienen mayor cantidad de grupos oxidados, resultando en un material no homogéneo.

- Una vez terminando de filtrar la suspensión, el depósito de nanotubos se enjuagó con *n*-propanol tibio, con el propósito de eliminar la mayor cantidad de surfactante.
- Se terminó de enjuagar con 300 ml de agua bidestilada.
- Por último, se dejó secar a temperatura ambiente y se desprende como si fuera una calcomanía.

5.2.3. Buckypaper sin surfactante.

La síntesis de este Bp fue similar al descrito anteriormente, con la diferencia de que se a los NTCPM no se les agrego tritón y se fue agregando una mezcla de agua con alcohol (50 - 50 en volumen). En este caso, la agitación se realizó hasta completar 300 ml de la mezcla agua/alcohol. Debido a que no se utilizó surfactante, no es necesario lavar el Buckypaper.

El esquema de síntesis de Buckypaper puede verse en la figura 5.1.

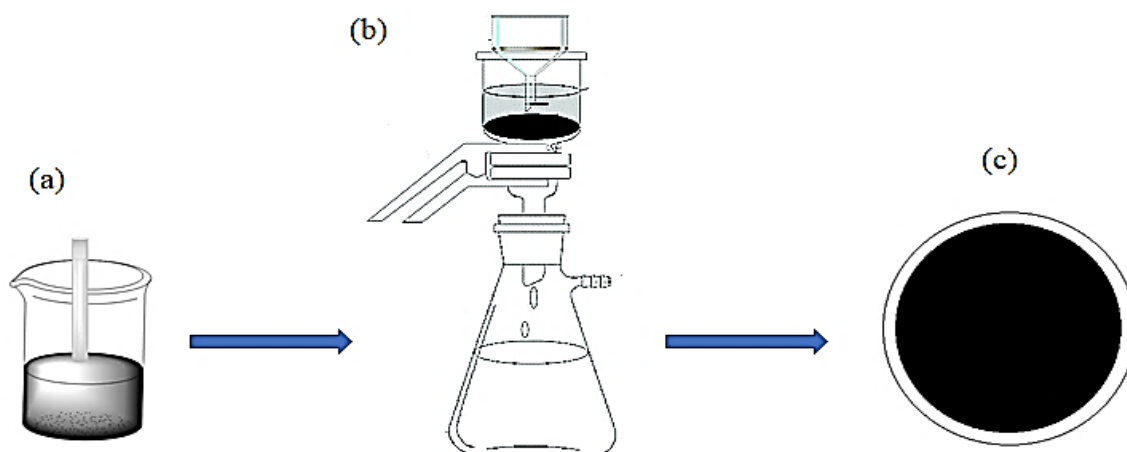


Figura 5.1. Esquema del proceso de síntesis de Buckypaper por filtración al vacío.

(a) Dispersion de nanotubos. (b) filtración al vacío. (c) Buckypaper 3.50 cm de diámetro.

En total se obtuvieron tres diferentes buckypapers, dos fabricados con NTCPM y uno con NTCPs, los cuales se denotarán de la siguiente manera:

- (1) Al buckypaper fabricado con NTCPM y surfactante se denotará como **Bpm**.
- (2) Al buckypaper fabricado con NTCPS y surfactante se denotará como **Bps**.
- (3) Al buckypaper fabricado con NTCPM sin surfactante, se denotará como **Bk**.

5.2.4. Funcionalización de Buckypaper en fase de gas con amina.

La funcionalización de los buckypaper con amina está basada en los estudios previos de Basiuk y colaboradores [18 - 19] para nanotubos de carbono en polvo.

Para ello se cortó cada buckypaper en cinco tiras iguales, ver figura 5.2. Cada tira se pesó y se colocó en un tubo de vidrio pyrex junto con la diamina (1,8-DAO) en relación 1:3 en masa (buckypaper : 1,8-DAO). Los tubos, sellados al vacío, tenían una pequeña burbuja en la parte inferior que se utilizó como contenedor de la diamina, evitando que hubiera contacto directo entre el buckypaper y la amina antes de la reacción, ver figura 5.3.

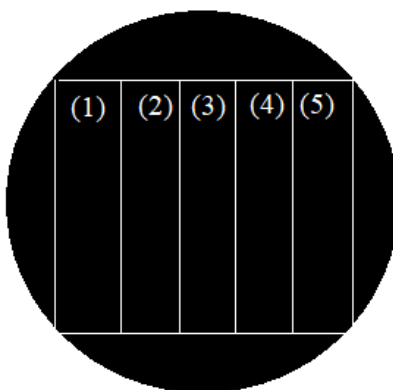


Figura 5.2 Esquema del corte de las tiras de Buckypaper.

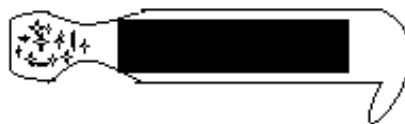


Figura 5.3 Ampolleta de vidrio pyrex sellada al vacío.

La reacción se llevó a cabo introduciendo las ampolletas en una mufla calentada a una temperatura de 170°C por 3 horas, con la finalidad de anclar grupos nitrogenados a las

paredes de los nanotubos, mediante la reacción de derivatización esquematizada en la figura 5.4., para NTCPS.

Terminado el proceso de funcionalización se abren las ampolletas, teniendo cuidado de que el cambio de presión no rompa el buckypaper.

Por último, se pasa a un proceso de desgasificación calentando la muestra a una temperatura de 150°C a presión reducida, realizando un vacío continuo por 1 hora para eliminar el exceso de amina (lo que no reacciona). El esquema del sistema utilizado se muestra en la figura 5.5.

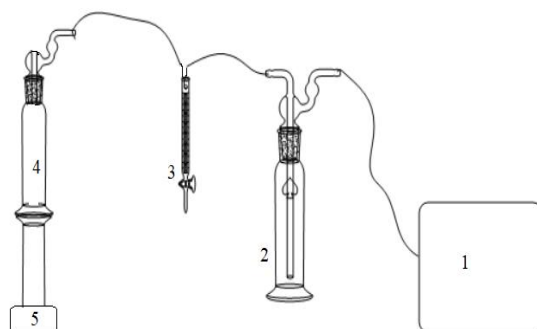


Figura 5.5 Sistema de desgasificación: 1) Bomba de vacío, 2) Trampa de humedad, 3) Válvula auxiliar, 4) Reactor para desgasificación, 5) Mantilla de calefacción.

Este proceso se repite para todos los juegos de Buckypaper.

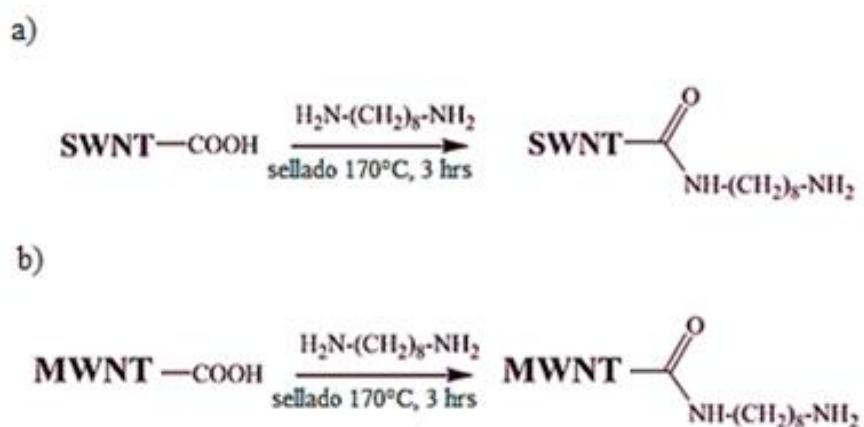


Figura 5.4 Esquema de reacción para la síntesis de Buckypaper (a) NTCPS, (b) NTCPM con 1,8 DAO. Tomado y modificado de [74].

5.2.5. Funcionalización de Buckypaper en fase de gas con ϵ -caprolactama.

El proceso de funcionalización con ϵ -caprolactama fue idéntico al utilizado con 1,8-DAO, intercambiando la amina por ϵ -caprolactama. Esta reacción se realizó con las relaciones en masa (buckypaper: ϵ -caprolactama) 1:1, 1:3 y 1:5. La ampollitas, selladas al vacío, se pusieron a reaccionar en una mufla a 190°C por 5 hrs, de acuerdo al procedimiento reportado por Basiuk [18,19]. Durante la funcionalización con ϵ -caprolactama, los grupos nitrogenados que se encuentran en las paredes de los nanotubos de carbono, introducidos durante la primer funcionalización, inician el proceso de polimerización de nylon 6, por apertura de anillo. Por último, el buckypaper se desgasificó a 170°C en presión reducida por 1 hora para eliminar el ϵ -caprolactama que no reaccionó. El mecanismo de reacción se ilustra en figura 5.6., para NTCPS y NTCPM.

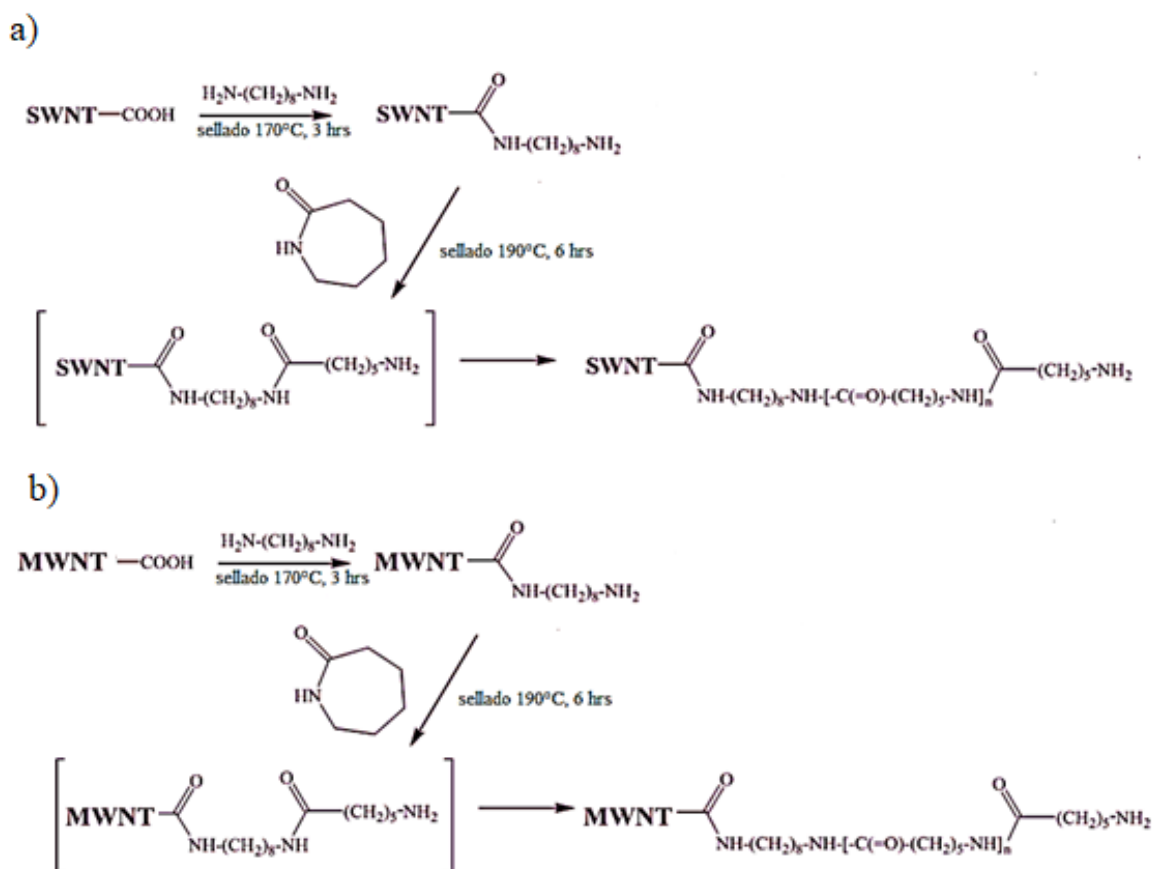


Figura 5.6. Esquema de la síntesis de Buckypaper /nylon 6 (a) NTC de pared simple (b) NTC de pared múltiple [74] .

De esta forma se obtuvieron las muestras con la notación siguiente:

Muestras con Bps		Descripción
1	Bps.	Prístino
2	Bps-DAO	Funcionalizado con 1,8-DAO
3	Bps-DAO- ϵ 1	Funcionalizado con ϵ -caprolactama en relación en masa 1:1.
4	Bps-DAO- ϵ 3	Funcionalizado con ϵ -caprolactama en relación en masa 1:3.
5	Bps-DAO- ϵ 5	Funcionalizado con ϵ -caprolactama en relación en masa 1:5.

Muestras con Bpm		Descripción
1	Bpm	Prístino
2	Bpm-DAO	Funcionalizado con 1,8-DAO.
3	Bpm-DAO- ϵ 1	Funcionalizado con ϵ -caprolactama en relación en masa 1:1.
4	Bpm-DAO- ϵ 3	Funcionalizado con ϵ -caprolactama en relación en masa 1:3.
5	Bpm-DAO- ϵ 5	Funcionalizado con ϵ -caprolactama en relación en masa 1:5.

Muestras con Bk		Descripción
1	Bk.	Prístino
2	Bk-DAO.	Funcionalizado con 1,8-DAO.
3	Bk-DAO- ϵ 1	Funcionalizado con ϵ -caprolactama en relación en masa 1:1.
4	Bk-DAO- ϵ 3	Funcionalizado con ϵ -caprolactama en relación en masa 1:3.
5	Bk-DAO- ϵ 5	Funcionalizado con ϵ -caprolactama en relación en masa 1:5.

5.3. Caracterización.

5.3.1. Pruebas de dispersión.

Se realizaron pruebas de dispersión tanto en alcohol *n*-propílico como en agua destilada para cada muestra.

La prueba se hizo de la siguiente manera:

- Se cortó un pedazo de aproximadamente 0.5 cm. de buckypaper de cada material.
- Cada pedazo se colocó en un vial de vidrio y se agregó alcohol *n*-propílico o agua y se cerró el vial.

- Los viales se colocaron en un baño ultrasónico por 10 minutos.
- Por último, se registraron los cambios mediante fotografías tomadas en diferentes momentos. La primera se tomó inmediatamente después de haber terminado la agitación. La segunda se tomó después de 1 hora. Por último, se tomó la foto pasadas 2 semanas.

5.3.2. Espectroscopia IR.

Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro Perkin Elmer 100 en modo ATR. Para ver si la funcionalización fue homogénea, se analizaron espectros tomados a lo largo de cada tira y por ambas caras, la cara pegada al filtro y la cara libre).

5.3.3. Espectroscopia Raman.

Los espectros se obtuvieron con un equipo Raman dispersivo, modelo Almega de la compañía Thermo-Nicolet, equipado con un laser de onda de 532 nm. Con la ayuda de un microscopio óptico, con un objetivo de 100 x, se realizaron 15 escaneos para cada cara de cada muestra, aplicando una potencia del 30% de la energía del láser.

Por medio del programa Origin, cada espectro fue normalizado a cada una de las bandas (D, G y G'), además se calculó la intensidad integrada de cada una de las bandas, aproximándolas por una curva lorentziana. También se obtuvo la relación entre intensidades I_D/I_G , así como también el ancho medio de cada pico. Los espectros que se muestran en la sección de resultados no tienen ningún tipo de procesamiento, los espectros normalizados se pueden consultar en el anexo.

5.3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM).

Para realizar el estudio morfológico superficial de las muestras se utilizó un microscopio JEOL modelo JMP5200, el cual cuenta con un escáner de 20 x 20 μm . Las imágenes se obtuvieron en el modo de operación de contacto intermitente también conocido como "tapping". Para los análisis se utilizaron sondas de Si con una constante de fuerza de 42 N/m y una frecuencia de resonancia de 330 KHz.

5.3.5. Porosidad de Buckypaper.

La porosidad se estimó mediante un análisis gravimétrico determinado por la capacidad de absorción de agua, esto se realizó a partir de la diferencia en peso entre cada muestra hidratada, por 48 horas con agua desionizada, y el buckypaper seco. Para ello el Buckypaper se secó cuidadosamente en una mufla por 24 horas a 90°C para eliminar el agua.

La ecuación (4), se utilizó para determinar el porcentaje de porosidad (% porosidad).

$$\% \text{ porosidad} = \frac{\text{peso humedo} - \text{peso seco}}{\text{Vol(muestra)} * \text{densid(agua)}} \dots (4)$$

Cabe mencionar que esta prueba se realizó como una primera aproximación, debido a que no se contaba con el equipo (BET) adecuado para determinarla con mayor precisión. Una limitante que debe tenerse en cuenta en esta aproximación es que los NTC's son de naturaleza hidrofóbica, sin embargo, se pudieron apreciar cambios en la porosidad debido a los distintos procesos de funcionalización.

5.3.6. Microscopia de barrido electrónico (SEM).

Para estudiar los cambios topográficos producidos por las diferentes funcionalizaciones, se utilizó un microscopio de barrido electrónico modelo JSM-6510LV de la compañía JEOL, el cual de operó a 20 keV con una distancia de trabajo de 10 mm. Los análisis se realizaron por ambas cara para cada muestra, así como también se analizó la sección transversal.

5.3.7. Interacción superficial (ángulo de contacto).

La interacción superficial se determinó mediante el método de la gota seccil, para lo cual se colocó una gota de agua en cada muestra y se tomaron imágenes con la ayuda de un microscopio óptico de mano. Se realizaron tomas inmediatamente después de haber colocado la gota. Este proceso se realizó 11 veces para cada una de las caras de las diferentes muestras. El ángulo de contacto se determinó analizando las imágenes con el programa libre "Imagej".

5.3.8. Propiedades mecánicas. Determinación del módulo de Young.

Para la determinación del módulo de Young, se utilizó la teoría clásica de vigas de Euler-Bernoulli, realizado en [75]. Esta teoría es una simplificación del estudio de la deflexión de vigas producida por cargas y/o momentos aplicados a las vigas, bajo la teoría lineal de la elasticidad. La aproximación es válida para pequeñas deflexiones de la viga y cargas aplicadas en el mismo plano que contiene a la viga. La cual que describe esta deformación esta defina por la ecuación diferencial 5.

$$q(x) = EI \left(\frac{d^2w(x)}{dx^2} \right) \dots (5)$$

En donde E ese el módulo Young, I es el momento del área de la sección transversal de la viga, donde el espesor y ancho de la viga está contenida en el segundo momento del área, definida por una función de x a lo largo de la viga ($0 \leq x \leq L$).

Resolviendo esta ecuación diferencial para el caso de la viga con esfuerzo puntual en el extremo libre (ver esquema en figura 5.7) se llega a una expresión de la siguiente forma:

$$y''(x) - ay^3 = fx \dots (6)$$

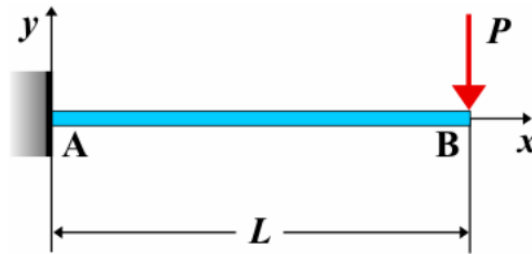


Figura 5.7. Esquema de una viga sujeta a una carga puntual en el extremo libre.

La cual, al aplicarle el cambio de variable:

$$y = \frac{dw}{dx} \dots (7)$$

Y al sustituir las definiciones de:

$$a = 2I \dots (8) \quad \text{y} \quad f(x) = \frac{1}{EI} \int q(x) \dots (9)$$

Se obtiene una ecuación diferencial parcial de segundo grado, la cual se resuelve por un método numérico. El desarrollo detallado puede verse en [75].

A partir de lo anterior, las muestras se cortaron en rectángulos con una longitud definida y sección transversal constante de base b y altura h . Cada muestra fue empotrada en un extremo y sometida a una fuerza vertical conocida F en el extremo libre. Algunas consideraciones que deben tomarse en cuenta para la aplicación de esta aproximación son:

- La longitud L debe ser mucho mayor que las dimensiones de su sección trasversal.
- La deformación debida a su propio peso es despreciable.
- Que la sección transversal de la barra no cambia cuando se dobla. Cuando el espesor de la barra es pequeño comparado con el radio de curvatura, la sección trasversal no cambia.

Para llevar a cabo el análisis, se tomaron fotos de cada muestra, con la ayuda de un microscopio óptico de mano, antes y después de la deflexión. Posteriormente, las imágenes son procesadas la ayuda de un programa hecho en Matlab por [75], el cual digitaliza la viga, y mediante un algoritmo, separa la imagen en sus componentes R,G y B para determinar la deflexión de la viga con precisión. La deflexión se determina en pixeles y a partir de ésta, se determina el módulo de Young. El proceso se repitió 10 veces para cada muestra.

5.3.9. Determinación de conductividad.

Para determinar la conductividad de las muestras, se utilizó un sistema reportado por Pérez [76]. Para ello se utilizó un equipo Keithley 2061-B, el cual tiene la capacidad funcionar como fuente de corriente y también de voltaje, a la vez que puede medir su contraparte. La unidad fue programada para realizar curvas de voltaje (V) vs corriente (I), utilizando como alimentación la corriente en el rango de -1 mA a 1 mA. Las muestras se cortaron en tiras de aproximadamente 20 mm y mediante el método de las cuatro puntas (ver figura 5.8.) se determinó su conductividad a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot A} \dots (9)$$

Donde:

σ = conductividad, ρ = resistividad, R = resistencia eléctrica obtenida de las gráficas de I vs v , l = distancia entre los electrodos (2.8 mm) por los cuales se mide el voltaje, los electrodos centrales en la figura 5.8., A = sección transversal de cada tira.

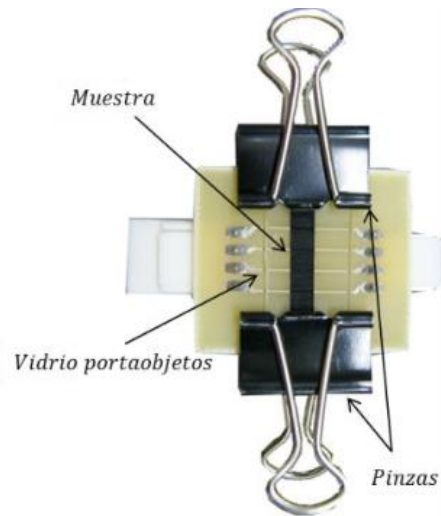


Figura 5.8. Montaje experimental método 4 puntas.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS

6.1. Síntesis de Buckypaper

Después de que fueron desprendidos del papel filtro, se colocaron en un desecador por 24 hrs., para terminar de secarlos, después se pesaron los buckypapers resultantes. Sus masas se presentan en la tabla 6.1., de donde se puede ver que las masas son muy parecidas, siendo ligeramente mayor para la muestra Bpm.

Tabla 6.1. Masa total de diferentes papeles de nanotubos de carbono.

Tipo de papel	Masa (mg)
Bps	24.56
Bpm	25.80
Bk	24.75

Aun cuando el rendimiento del material depositado fue similar en los tres casos, se pudo observar diferencias a simple vista, no solamente entre las caras de un mismo papel, sino que también se puede diferenciar en cual se utilizó surfactante. En general se pudo observar que la cara que estuvo en contacto con el filtro es más opaca (nombrada CO) que la cara libre, la cual es más brillante (nombrada CB).

En la figura 6.1., presentan las imágenes obtenida con un microscopio estereográfico. Las imágenes 6.1. (a), (c) y (e) corresponde a las caras CO de los papeles Bps, Bpm y Bk respectivamente. Mientras que las imágenes 6.1. (b), (d) y (f) corresponde a las caras CB de los papeles Bps, Bpm y Bk respectivamente. Las caras CB de las muestras Bps y Bpm presentan grandes zonas lisas, lo cual explica porque son más brillantes, mientras en sus contrapartes, las caras CO, se observa un poco más de estructura. En el caso de la muestra Bk, las caras CO y CB son fácilmente diferenciables, la cara CO, figura 6.1. (e), es muy similar a las cara CO de los papeles Bps y Bpm, sin embargo, la cara CB de la muestra Bk,

figura 6.1. (f), presenta estructuras diminutas que podrían corresponder a pequeños aglomerados de NTCPM, ya que en este caso no se utilizó surfactante.

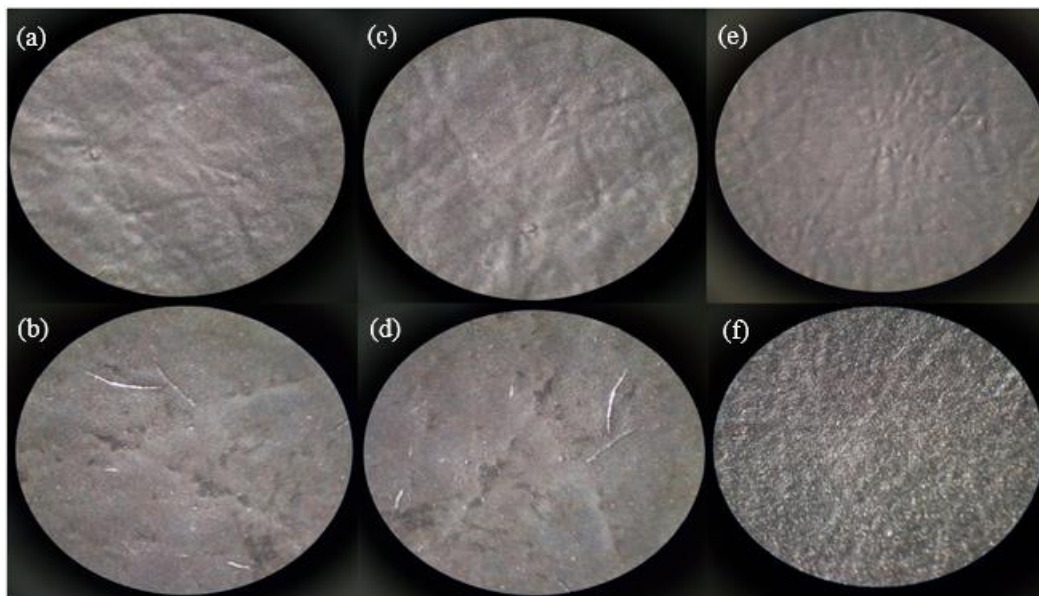


Figura 6.1. Imágenes por ambas caras, CO superiores y CB inferiores, de los papeles Bps (a) y (b), Bpm (c) y (d), y Bk (e) y (f), tomadas con un microscopio estereográfico.

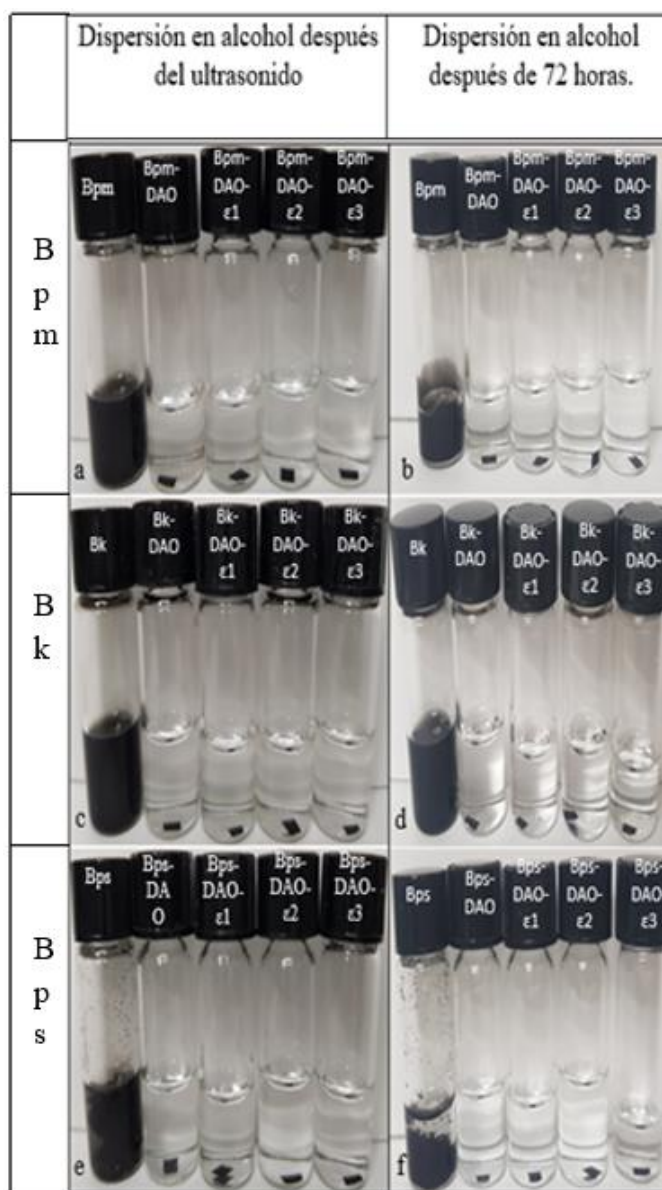
6.2. Pruebas de dispersión

6.2.1 Prueba con alcohol

El primer indicio de que se llevó una modificación en los materiales tratados fue el cambio en la naturaleza de la interacción química entre los nanotubo que lo forman, respecto al prístino. Para ello se realizó la prueba de dispersión de las muestras en n-propanol y en agua.

En la figura 6.2., se muestran los resultados inmediatamente después la agitación ultrasónica (columna izquierda) y después de 72 hrs (columna derecha), para los distintos materiales. Las muestras fueron etiquetadas de izquierda a derecha de la siguiente manera: el primer vial corresponden a los materiales prístinos, el segundo vial corresponden a los materiales funcionalizados con DAO, el tercer vial corresponden a los materiales funcionalizados con ϵ -caprolactama 1:1, el cuarto corresponden a los materiales funcionalizados con ϵ -caprolactama 1:3, y por último, el quinto vial corresponden a los materiales funcionalizados con ϵ -caprolactama 1:5. Como se observa en la figura 6.2. (a), (c) y (e)., los materiales

prístinos se destruyeron por completo, en los tres tipos de buckypaper, Bpm (primer renglón), Bk (segunda renglón) y Bps (tercer renglón), aunque en este último, los NTCPS decantan a los pocos minutos de quitar el ultrasonido. La destrucción de los papeles se debe a que los esfuerzos aplicados por el ultrasonido fueron suficientes para vencer las interacciones débiles entre los nanotubos y dispersarlos totalmente. Después de 72 hrs, los NTCPS de Bpm y Bk permanecen totalmente dispersos, ver muestras (b) y (d), mientras que los NTCPS en Bps, casi precipitan por completo, ver primer vial de la 6.2. (f).



11 Figura 6.2 Pruebas de dispersión en alcohol de los diferentes materiales basados en Bpm (primer renglón), Bk (segundo renglón) y Bps (tercer renglón). Primera columna después de la agitación ultrasónica, segunda columna después de 72 hrs., de la agitación.

Este comportamiento es atribuido a los defectos que se encuentran en menor medida en NTCPS en comparación con NTCPM, donde tenemos más grupos hidroxilo, en concordancia con la espectroscopia infrarroja, ver la siguiente sección. Las interacciones entre los grupos OH son necesarias para que se puedan formar puentes de hidrogeno, por ello NTCPS del Bps tiene un carácter más hidrofóbico.

Las muestras funcionalizadas con DAO, segundo vial de la figura 6.2. se mantuvieron intactas en todos los casos. Esto se puede deber a las formación de enlaces covalentes que se forman entre los nanotubos de carbono y DAO, incluyendo el entrecruzamiento producido por la unión entre nanotubos a través de DAO, lo que les confiere mayor estabilidad estructural a los nanotubos en el Buckypaper [41].

La funcionalización con ϵ -caprolactama, muestras vial 3, 4 y 5 de la figura 6.2, mantuvieron su estructura intacta después del baño ultrasónico, debido a la posible presencia de Nylon 6, el cual produce fuertes enlaces entre los nanotubos de carbono y el polímero.

6.2.2. Prueba con agua.

En la figura 6.3, se muestran los resultados inmediatamente después la agitación ultrasónica en agua (columna izquierda) y después de 72 hrs (columna derecha). En esta parte se continuó con las mismas etiquetas que en la anterior.

Como se puede apreciar en la figura 6.3. (a), (c) y (d), materiales prístinos, vial 1, después de la agitación ultrasónica, presentan un comportamiento diferente entre ellos; Bpm (primer renglón) mostró una dispersión total del papel, mientras que en Bk y Bps (segundo y tercer renglón respectivamente), muestran dispersión parcial de los nanotubos que forman el papel, produciendo una solución grisácea con un pedazo de papel en el fondo del vial. Después de 72 hrs, los nanotubos de Bpm siguen dispersos, fig., 6.3. (b), mientras que Bps se empieza a perder consistencia de papel, figura 6.3. (f), produciendo aglomerados en el fondo del vial. En contraparte, el papel Bk, figura 6.3. (d), mantuvo su estructura. El comportamiento de Bpm y Bps, hace pensar que el surfactante aún se encuentra presente en el buckypaper, lo que condujo a una dispersión de los NTC después de cierto tiempo. Para verificar esto, se dispersaron nanotubos en polvos, los resultados inmediatamente después de la agitación ultrasónica se presentan en la figura 6.4., observándose el mismo comportamiento. En el caso Bpm y Bps, la dispersión es más fina debido a que en el proceso de centrifugación las partículas grandes fueron retiradas, por un lado, y por otro, los residuos de tritón pueden impedir la aglomeración de los NTC's.

En el caso de las muestras funcionalizadas tanto con amina como con ϵ -caprolactama se mantuvieron intactas después del baño ultrasónico y después de 72 hrs., muestras (2), (3), (4) y (5) de la figura 6.3., debido a la posible formación de fuertes enlaces covalentes.

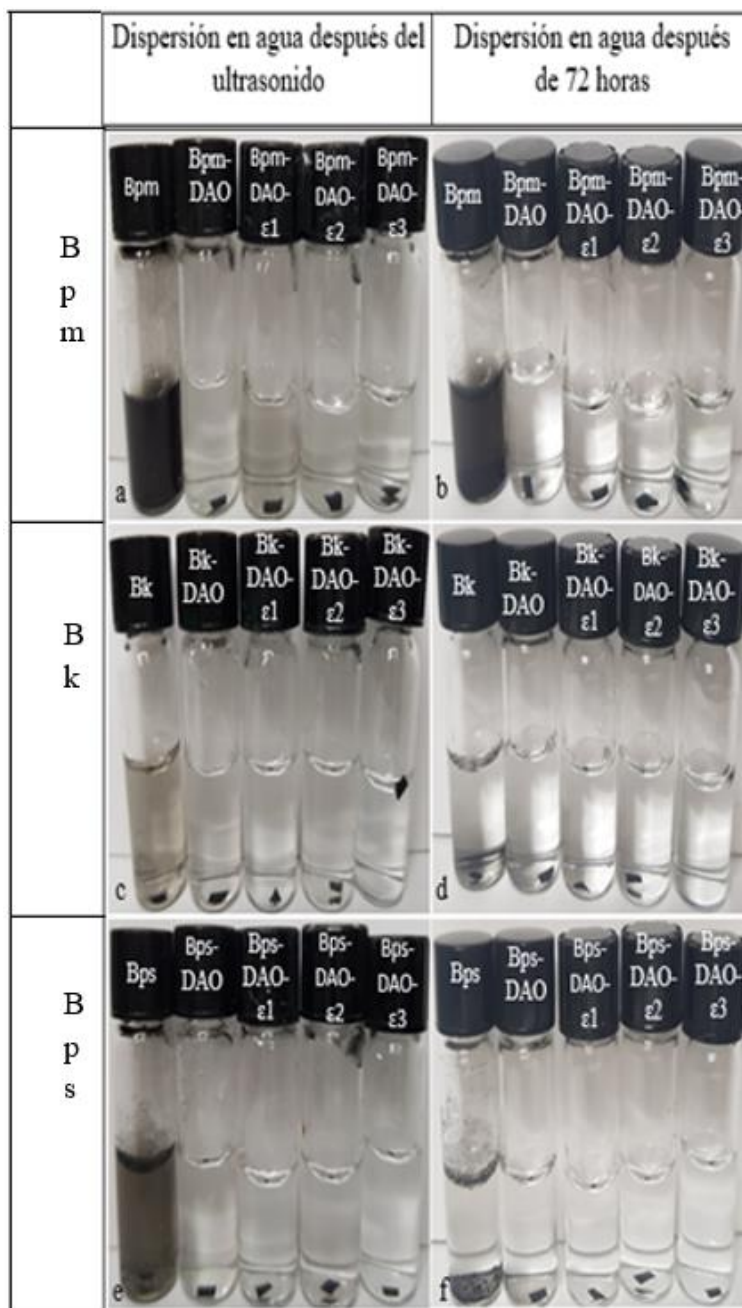


Figura 6.3. Pruebas de dispersión en alcohol de los diferentes materiales basados en Bpm (primer renglón), Bk (segundo renglón) y Bps (tercer renglón). Primer columna después de la agitación ultrasónica, segunda columna después de 72 hrs., de la agitación.

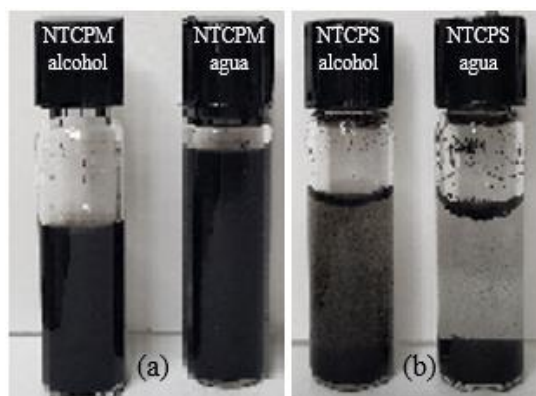


Figura 6.4. Pruebas de dispersión, en alcohol y agua de NTCPM (a) y NTCPS (b)

6.3. Espectroscopia Infrarroja.

6.3.1. Caracterización de Bpm por FT-IR.

En general, la caracterización por espectroscopia infrarroja de nanotubos de carbono y sus derivados suele ser muy complicada, debido a que los nanotubos son un material negro que absorbe la mayor parte de la radiación electromagnética, lo que produce que las señales de las otras moléculas quedan opacadas, haciendo que sus señales sean muy pequeñas, en ocasiones apenas perceptibles.

Los espectros fueron amplificados en la zona de 1000 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} para analizar mejor sus señales y se presentan en la figura 6.5, con el orden siguiente: la figura 6.5. (a), corresponde a la muestra Bpm, la figura 6.5. (b), corresponde a la muestra Bpm-DAO, y la figura 6.5. (c), corresponde a las muestras Bpm-DAO- ϵ -caprolactama. Los espectros sin amplificar pueden consultarse en la sección de anexos.

El espectro correspondientes a la cara opaca de Bmp, figura 6.5, (a), muestra las señales características de la absorción de grupos alquilo (-CH) en 2920 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} , los cuales podrían corresponder a defectos presentes en la superficie de los nanotubos de carbono, debido a los hidrocarburos precursores.

La señal observada alrededor de 1370 cm^{-1} corresponde a la flexión del enlace C-H [98], mientras que las señales características de la estructura grafitica de los nanotubos de carbono se observan en 1630 cm^{-1} y 1533 cm^{-1} [97,98], mientras que la banda que se encuentra en 2355 cm^{-1} es atribuida a la presencia de dióxido de carbono atrapado en los poros del Bp. Por último, la señal en 3300 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace (O-H).

La cara CB de Bpm, se comporta de forma muy similar a la CO, con la diferencia de que, en ésta, la señal en 3300 cm^{-1} disminuye en intensidad, al igual la señal en 1733 cm^{-1} , atribuidas a la formación de grupos carboxilo ($-\text{COOH}$), que casi desaparece en el lado CB, ver figura 6.5. (a). La explicación de esto podría deberse a que, la agitación ultrasónica no separó a los nanotubo de forma individual, sino que en la suspensión puede haber aglomerados de nanotubo que pueden estar oxidados, los cuales precipitan primero depositándose en la cara pegada al filtro (CO).

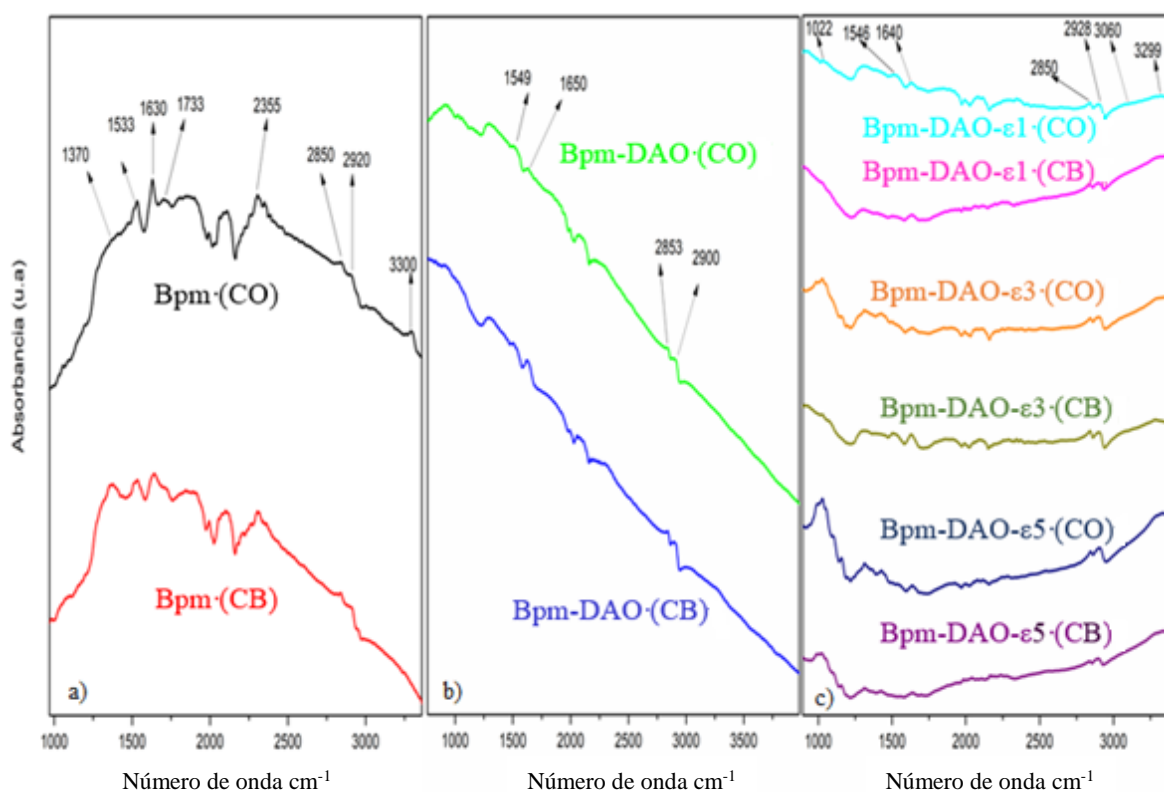


Figura 6.5. Espectros FT-IR por ambas caras de los materiales: (a) prístino, (b) funcionalizado con DAO, (c) funcionalizados con ϵ -caprolactama con diferentes relaciones en masa (1:1, 3:1 y 5:1).

En los espectros correspondientes a las muestras Bpm-DAO, figura 6.5. (b), se observa un ligero incremento de la intensidad de las señales alrededor de 2850 cm^{-1} y 2920 cm^{-1} debido a las vibraciones de estiramiento (C-H), además se observan las señales de flexión de N-H (amida I) en 1650 cm^{-1} y (amida II) en 1550 cm^{-1} , lo cual indica que la amidación se realizó con éxito. Este comportamiento se observó para ambas caras del Bpm-DAO. Se observa la aparición de una señal a 1022 cm^{-1} correspondiente a las cadenas alifáticas (C-N)

Los espectros de la funcionalización con ϵ -caprolactama, figura 6.5. (c) reveló las señales características de la poliamida nylon 6 en ambas caras del Bucky paper. Estas señales son: amida I en 1641 cm^{-1} , amida II en 1546 cm^{-1} , estiramiento asimétrico (-CH) en 2928 cm^{-1} , estiramiento simétrico (-CH) en $2850, 3060\text{ cm}^{-1}$ vibración (N-H) en el plano, grupos (NH) en 3299 cm^{-1} . La presencia de las señales características de nylon nos indica que el proceso de polimerización se llevó a cabo de manera exitosa. En la figura 6.5. (c), se puede observar como la intensidad de estas señales se incrementan con el aumento en la relación de masa entre el Bpm y el ϵ -caprolactama. Siendo más intensas para la relación es 5:1, y aún más evidente la señal en 1022 cm^{-1} en las caras (CO) debido al estiramiento de la cadena alifática.

6.3.2. Caracterización de Bk por FT-IR.

Los espectros por FT-IR amplificados para Bk (sintetizado sin el uso de surfactante), se pueden ver en la figura 6.6, las cuales corresponden a los lados CO y CB, respectivamente. En general, las muestras preparadas a partir de Bk presentaron las mismas señales que aquellas preparadas con Bp.

La figura 6.6. (a), corresponde a la muestra Bk, la figura 6.6. (b), corresponde a la muestra Bk-DAO, y la figura 6.6. (c), corresponde a las muestras Bk-DAO- ϵ -caprolactama.

En (a), se pueden ver señales correspondientes a la absorción de grupos alquilo (-CH) a 2920 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} , la señal en 1370 cm^{-1} correspondería a la flexión de enlace C-H, las señales características de la estructura gráfica de los nanotubos de carbono aparecen en 1630 cm^{-1} y 1533 cm^{-1} , el enlace (O-H) se observa en 3300 cm^{-1} , en 1733 cm^{-1} aparecen las señales atribuidas a la formación de grupos carboxilo (COOH). Las dos últimas señales presentan una disminución de la intensidad en el lado CB, la cara libre. La señal 2355 cm^{-1} se debe a la presencia de CO_2 .

En los espectros funcionalizados con DAO (ver figura 6.6. (b)), se presentan las señales en 2850 cm^{-1} y 2920 cm^{-1} debido a las vibraciones de estiramiento (C-H), las señal de flexión de N-H (amida I) en 1650 cm^{-1} y en 1550 cm^{-1} la de amida II. De igual manera se observa la aparición de una señal en 1022 cm^{-1} correspondiente a la cadena alifática (C-N)

Para la funcionalización con ϵ -caprolactama, figura 6.6. (c), se observaron bandas de amida I en 1641 cm^{-1} , amida II en 1546 cm^{-1} , estiramiento asimétrico (-CH) en 2928 cm^{-1} , estiramiento simétrico (-CH) en $2850, 3060\text{ cm}^{-1}$ la vibración (N-H) en el plano y los grupos (NH) en 3296 cm^{-1} . La banda que situada en 2355 cm^{-1} disminuye para la muestra funcionalizada con amina y en el caso de la funcionalización con nylon casi desaparece lo cual indica una disminución de los grupos que permiten anclar moléculas de CO_2 y también una disminución del tamaño de poro, de igual manera se observa un aumento de la señal en

1022 cm^{-1} cuando se aumenta el contenido de caprolactama, atribuido al crecimiento de la cadena alifática en el nylon 6.

Las muestras con Bk mostraron señales un poco más intensas y definidas que las muestras con Bpm. Esto se podría atribuir a que quizá quedaron residuos del surfactante sobre los NTCPM, con una concentración por debajo del límite de detección del equipo. El surfactante pudo inhibir algunos sitios reactivos. (el espectro IR del surfactante puede consultarse en el anexo).

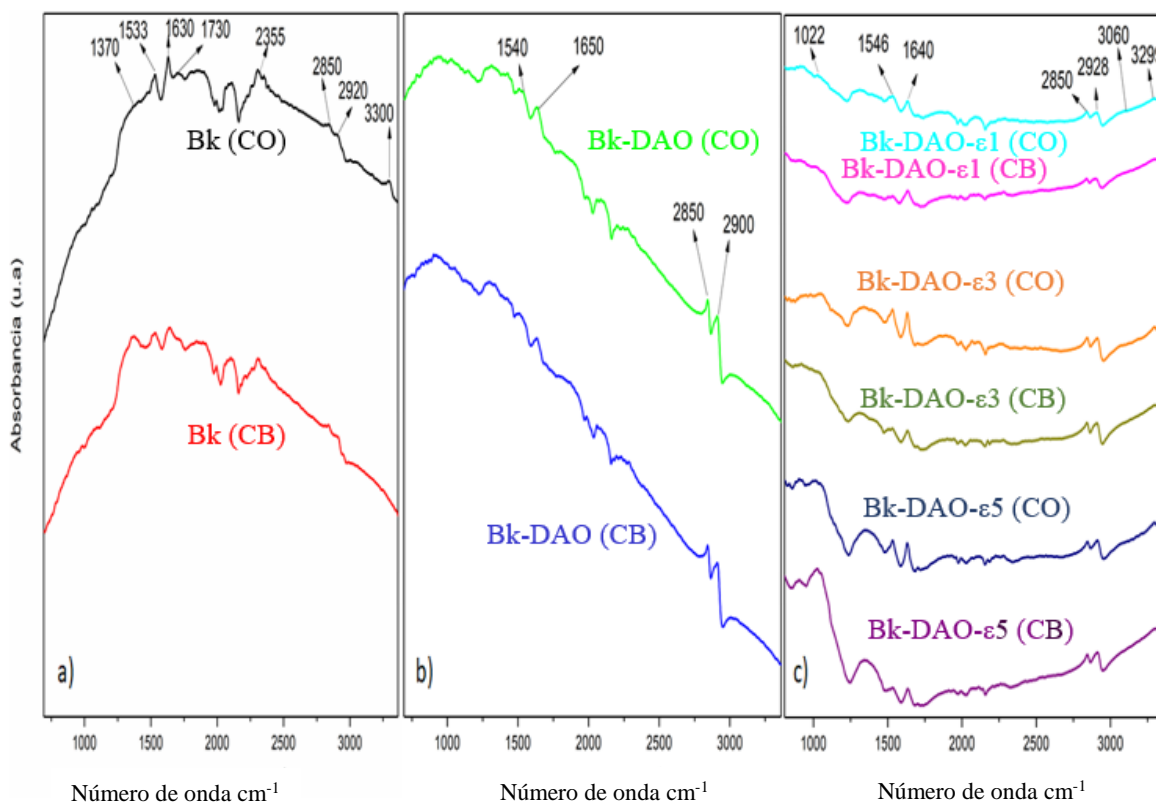


Figura 6.6. Espectros FT-IR por ambas caras de los materiales: (a) prístino, (b) funcionalizado con DAO, (c) funcionalizados con ϵ -caprolactama con diferentes relaciones en masa (1:1, 3:1 y 5:1).

6.3.3. Caracterización de Bps por FT-IR.

Los espectros FT-IR de Bps amplificados se presentan en la figura 6.7. La cual, (a), corresponde a la muestra Bps; la figura 6.7. (b), corresponde a la muestra Bps-DAO, y la figura 6.7. (c), corresponde a las muestras Bps-DAO- ϵ -caprolactama.

El material Bps, presentó las mismas señales que los materiales anteriores Bpm y Bk, ver figura 6.7. (a), aunque en este caso no se presentó cambio en la intensidad de las señales de una cara a la otra. La señales corresponden a la absorción de grupos alquilo (-CH) a 2920 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} , en 1370 cm^{-1} se localiza la señal de flexión de enlace C-H, las señales características de la estructura gráfica de los nanotubos de carbono aparecen en 1630 cm^{-1} y 1533 cm^{-1} , el enlace (O-H) se observa en 3300 cm^{-1} . La señal en 1733 cm^{-1} , atribuidas a la formación de grupos carboxilo (COOH), está ausente en ambas caras.

La banda del dióxido de carbono, en 2355 cm^{-1} , desaparece después de la funcionalización con DAO. Figura 6.7. (b).

La funcionalización con ϵ -caprolactama mostró las señales que corresponden a la flexión C-H (1270 cm^{-1}), vibraciones de estiramiento C-H ($2920\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$), (amida II) a 1550 cm^{-1} y flexión N-H (amida I) banda a 1650 cm^{-1} . Además, se observó la señal alrededor de 3300 cm^{-1} , debido a las vibraciones de estiramiento N-H, la cual es mas pronunciada en la cara CO y apenas visible en la cara CB; figura 6.7. (b), indican que las reacciones de funcionalización con la amina se llevó a cabo con éxito.

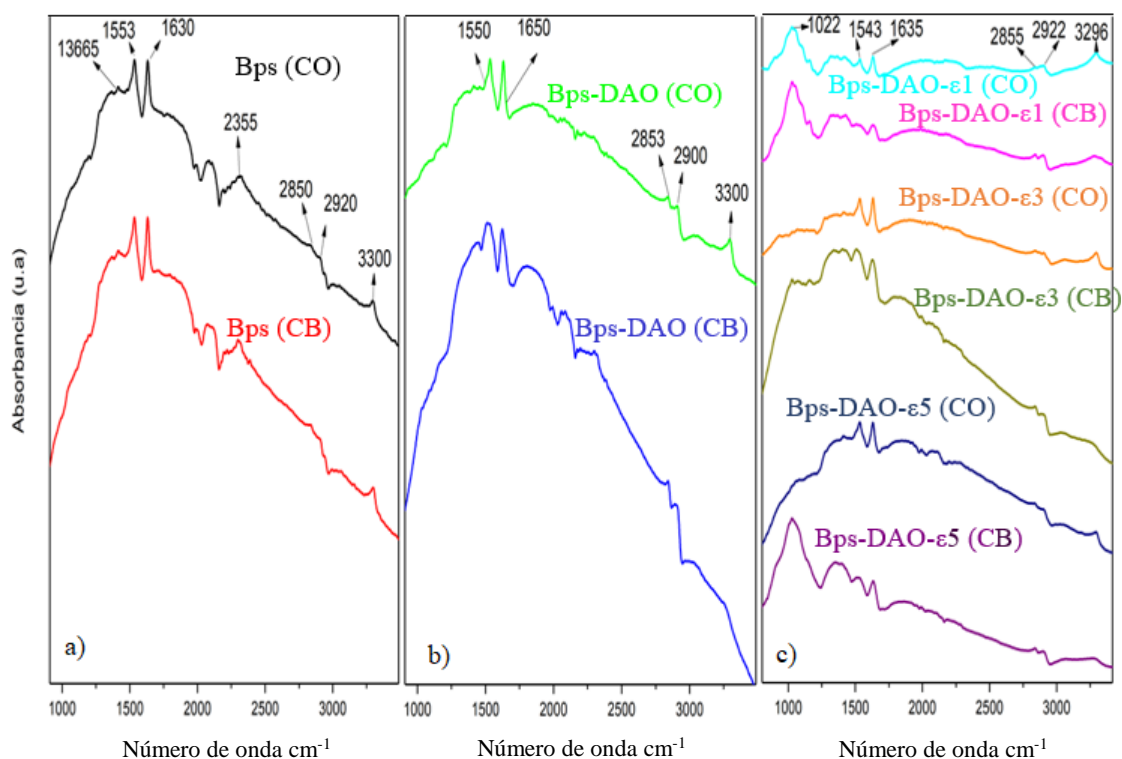


Figura 6.7. Espectros IR Bps (a) Amplificación del IR prístino, (b) Amplificación del IR funcionalizado con DAO, (c) Amplificación del IR funcionalizado con ϵ -caprolactama en diferentes relaciones en masa (1:1, 3:1 y 5:1) para la formación de nylon 6.

Al comparar las bandas de los tres buckypapers en el proceso de funcionalización con ϵ -caprolactama, se observa que las principales señales características de nylon 6 están presentes, siendo más intensas en el Bk, lo que implica que los grupos amino unidos a nanotubos de carbono funcionaron como eficientes iniciadores de la polimerización de ϵ -caprolactama desde la fase gaseosa en el buckypaper en ambas caras.

6.4. Caracterización por espectroscopia Raman.

6.4.1. Caracterización Raman de Bpm.

En la figura 6.8., se puede observar los espectros Raman tal como se obtuvieron del equipo, para las caras pegadas al filtro (CO), de las distintas muestras basadas en Bpm. En esta figura se pueden observar las 3 bandas características de los NTCPM, como es la banda D (Disorder induced) en 1340 cm^{-1} la cual se origina a partir de carbono amorfo y los defectos estructurales, estos revelan la presencia de defectos en las paredes de los nanotubos (es decir, impurezas carbonosas con unión sp^3 , vacancias, pérdida de simetría, etc) [77]. La banda G en 1579 cm^{-1} de naturaleza gráfica corresponde a estiramientos tangenciales (E_{2g}) de los átomos de carbono en una red hexagonal de una lámina de grafito, y se relaciona con las vibraciones sp^2 (vibración de primer orden), la banda de segundo orden armónico G' en 2690 cm^{-1} que es un sobre tono de la banda D, esta es visible para carbonos sp^2 libres de defectos [31,78-81]. En los NTC de pared múltiple no se observa la banda RBM (*radial breathing mode* - siglas en inglés) como en los NTC de pared simple, la cual proporciona información del radio interno de los nanotubos y que se encuentra en el orden aproximado de 224 cm^{-1} , esto puede ser debido a dos cosas: primero la disminución en intensidad por la sobre posición de las bandas al formarse el nanotubo de pared múltiple, aumentando el ancho medio (>20 paredes) y segundo que el diámetro interior sea muy grande (>2nm), como consecuencia, las bandas debilitan la intensidad tanto, que no son observables en los espectros [79,82].

Con la espectroscopia Raman podemos conocer de manera cualitativa la pureza de los NTC, así como un efecto en la funcionalización con diferentes moléculas químicas, por ejemplo, se ha demostrado que la interacción entre NTC y la adhesión de moléculas covalentes en las paredes de los NTC prístinos causan un engrosamiento de las bandas [83]. Del mismo modo, algunos autores hablan sobre la densidad de defectos en la estructura de los NTC de acuerdo a las intensidades integradas de la banda D y G (I_D/I_G) en nanotubos prístinos y sus híbridos, cuanto mayor sea el número mayor será el defecto. Además, para pequeños trastornos o perturbaciones, se debe considerar la relación de área, ya que el área bajo de cada banda representa la probabilidad de todo el proceso, teniendo en cuenta la incertidumbre. Cuanto mayor es la proporción, más carbono desordenado con enlace sp^3 está presente en una muestra ($I_D/I_G > 1$) [84] (Iachma et al.) [77,81,83,85].

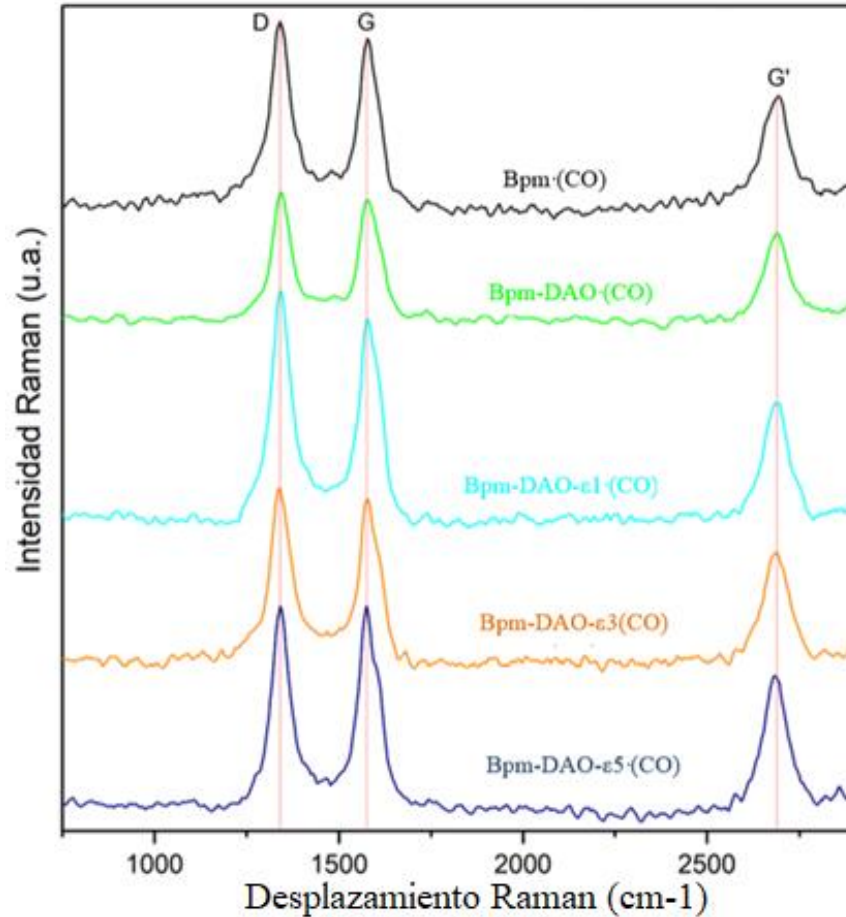


Figura 6.8. Espectros Raman de los diferentes materiales basados en Bpm, tomados del lado CO, cara pegada al filtro.

En este trabajo de tesis se analizó la relación I_D/I_G , ya que estas relaciones son sensibles a los defectos estructurales del nanotubo, a la grafítización, es decir la repetición ordenada de la estructura gráfitica que pudiera ocasionar la funcionalización. Se estudió la relación $I_{G'}/I_G$ y el ancho de las bandas a media altura (FWHM Full Width Half Maximum *siglas en ingles*), ya que estas medidas para materiales híbridos se convierten en un sensor de alta sensibilidad a nivel microscópico [86,87]. Los espectros se analizaron mediante el programa Origin y se calcularon las intensidades integradas mediante la aproximación de una curva lorentziana, la cual es muy usada por diversos autores como M.S.Dresselhaus [88,89]. Podemos ver por las gráficas normalizadas a la banda de mayor intensidad de tal manera que son visualmente comparables (los espectros normalizados se pueden consultar en el anexo). La tabla 6.1., muestra un resumen de las intensidades de cada banda, así como la de la intensidad integrada para cada material funcionalizado y los valores de FWHM, estos valores son un promedio tomado sobre 15 espectros. El material prístino muestra una relación de I_D/I_G de 1.062, para la funcionalización con DAO se obtuvo un valor de 1.002, mientras que para la

funcionalización con ϵ -caprolactama se obtuvieron valores de 1.070, 1.061 y 0.991 en relación 1:1, 3:1, y 5:1 en masa, respectivamente. Se puede observar que no hay una variación significativa en las intensidades integradas, en comparación con el material prístino, por lo que se puede deducir que no hay alteración de la estructura en los NTC a pesar de ser una funcionalización covalente. Esto se debe a que se utilizaron los defectos ya existentes en los NTCPM para anclar las moléculas de amida, y no los del plano basal, compuesto de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Tampoco se observan variaciones en la relación de intensidad de $I_{G'}/I_D$. Sin embargo, se puede observar que hay un aumento de la banda G en la funcionalización con DAO y ϵ -caprolactama en relación 5:1, esto es atribuido primero a la transferencia de carga de los grupos nitrogenados, los cuales tienen un efecto electronegativo sobre la estructura de los NTC [90] y, el segundo efecto que es más marcado, en este caso al efecto térmico que ocasiona la polimerización en mayor cantidad de nylon 6 en los NTC, donde el nylon debido a su conductividad térmica, alrededor de $0.24-0.28W/(m K)$, actúa como aislante térmico, por lo tanto, el calor generado por la iluminación de la luz Raman no se disipa, lo que provoca un aumento de la temperatura del nanotubo y en consecuencia un aumento de la banda G (asociada a los estiramientos tangenciales) [91,92]. Este aumento incluso se puede observar en la FWHM donde el valor para el material prístino es de 70.21 y se incrementa a 75.78 para la funcionalización con DAO y disminuyendo para la funcionalización con caprolactama en relación 1:1, esta disminución tanto en FWHM como en la intensidad de la banda G, se piensa que puede ser debido a que primero se tiene amina en exceso pegada al Buckypaper, como se analizara más adelante, y al aumentar la temperatura para la funcionalización con nylon este exceso se elimina, como consecuencia la intensidad de la banda así como el FWHM disminuyen, sin embargo, al aumentar el contenido de nylon en relación 3:1 y 5:1 la banda G aumenta y el ancho medio máximo nuevamente a valores de 74.99 y 75.98, respectivamente. No se observan picos adicionales del híbrido en el espectro Raman de los NTC de pared múltiple, esto es atribuido a, primero, que las intensidades Raman de los NTC se traslapan totalmente las bandas del nylon 6 (el espectro Raman del nylon 6 se puede consultar en el anexo); segundo, cantidad de nylon 6 es pequeña comparada con los NCT, ya que no se observó que el nylon se saliera del papel.

Tabla 6.1. Intensidad integrada y cociente de intensidades I_D/I_G de los espectros Raman para los materiales basados en Bpm por el lado CO.

Material	I.I. D	I.I. G	I.I. G'	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$	(FWHM) D	(FWHM) G	(FWHM) G'
Bpm	8749.91	8235.08	4918.30	1.06	0.59	60.36	70.21	68.24
Bpm-DAO	7245.35	7295.12	4324.32	1.00	0.52	60.95	75.78	68.54
Bpm-DAO-ϵ1	8824.34	8245.21	4325.21	1.07	0.52	61.01	73.75	69.15
Bpm-DAO-ϵ3	8834.59	8725.66	4525.25	1.01	0.54	60.78	74.99	69.54
Bpm-DAO-ϵ5	8721.23	8794.24	4589.24	0.99	0.52	61.25	75.98	68.58

En la figura 6.9., se muestran los espectros Raman de Bpm de la cara libre (CB), la que no estuvo pegada al filtro, de las diferentes muestras basadas en Bpm. En ellos se observan las mismas bandas en las mismas posiciones mencionadas anteriormente para el lado CO, de igual manera fueron normalizados a la banda de mayor intensidad. El material pristino muestra una relación de I_D/I_G de 1.059, para la funcionalización con DAO se obtuvo un valor de 1.061, mientras que para la funcionalización con ϵ -caprolactama se obtuvieron valores de 1.065, 1.044 y 1.010 en relación 1:1, 3:1, y 5:1 en masa respectivamente. En esta cara del Bpm no se observa el fenómeno descrito anteriormente en la cara opaca, sobre el aumento de la banda G cuando se funcionaliza con DAO y cuando aumenta el contenido de nylon en relación 5:1, esto podría ser atribuido a que en este lado de la cara y como se vio por espectroscopia FTIR hay menos grupos oxigenados y por lo tanto la funcionalización para la formación de nylon 6 a pesar de que se logra con éxito, se da en menor medida. En la tabla 6.2., se muestra un resumen de las intensidades de cada banda, así como la de la intensidad integrada para cada material funcionalizado y los valores de FWHM, donde tampoco se observaron variaciones significativas.

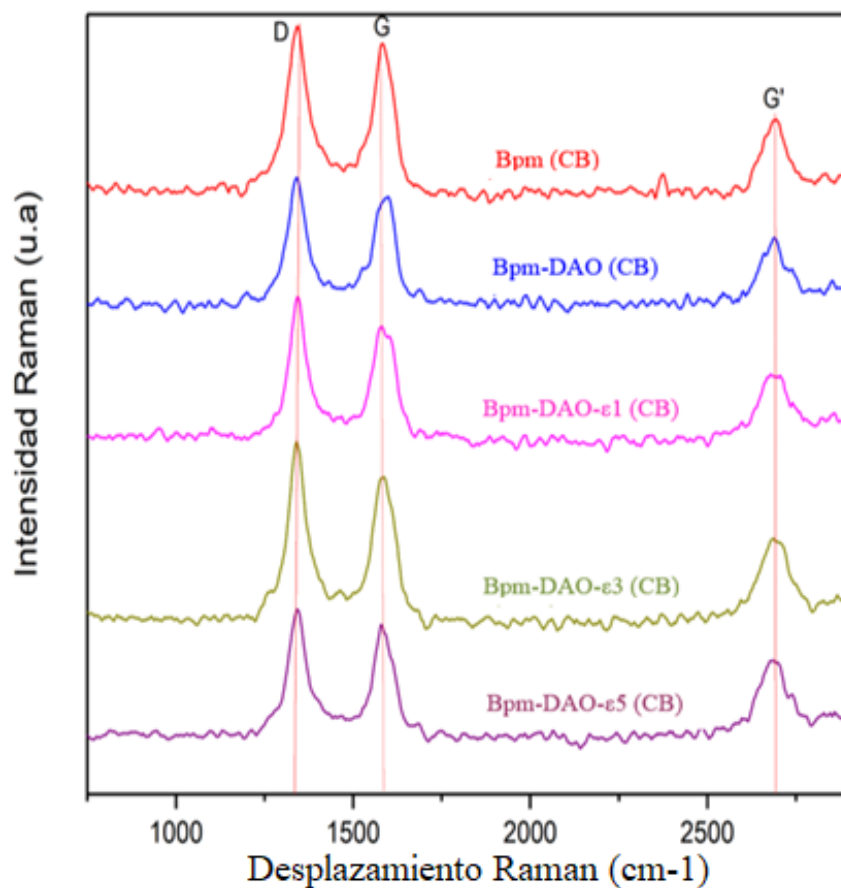


Figura 6.9. Espectros Raman del material los diferentes materiales basados en Bpm, tomados del lado CB, cara pegada al filtro.

Tabla 6.2. Intensidad integrada y conciente de intensidades I_D/I_G de los espectros Raman para los materiales basados en Bpm por el lado CB.

Material	II D	II G	II G'	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$	(FWHM) D	(FWHM) G	(FWHM) G'
Bpm	8682.12	8194.86	4318.30	1.059	0.52	57.89	68.21	64.99
Bpm-DAO	8516.35	8024.32	4224.32	1.061	0.52	57.78	68.78	64.75
Bpm-DAO- ϵ 1	8548.54	8024.24	4225.21	1.065	0.52	58.58	68.25	65.01
Bpm-DAO- ϵ 3	8614.48	8245.15	4225.25	1.044	0.51	58.36	68.12	65.14
Bpm-DAO- ϵ 5	8585.92	8399.89	4289.24	1.010	0.50	58.16	68.14	65.17

6.4.2. Caracterización Raman de Bk.

En la figura 6.10., se puede observar el espectro Raman para el material Bk de la cara CO, pegada al filtro, en el se puede observar las bandas características de NTCPM localizadas en las misma posiciones que en Bpm: banda D en 1340 cm^{-1} , la banda G en 1579 cm^{-1} y la banda G' en 2690 cm^{-1} . El primer material pristino muestra una relacion de I_D/I_G de 0.92, para la funcionalizacion con DAO se obtuvo un valor de 1.04, mientras que para la funcionalización con ϵ -caprolactama se obtuvieron valores de 1.04, 1.09 y 1.05 en relación 1:1, 3:1, y 5:1 en masa, respectivamente. Tampoco se aprecian incrementos de la intensidad integrada relativamente grandes (>1), ni de corrimiento de las bandas, sin embargo, se aprecia el mismo efecto de crecimiento de la banda G atribuido a la funcionalización con DAO y ϵ -caprolactama en relación 5:1, primero a la transferencia de carga de los grupos nitrogenados, los cuales, como se mencionó anteriormente, tienen un efecto electronegativo sobre la estructura de los NTC y, el segundo y más marcado, al efecto térmico que ocasiona la polimerización en los NTC en comparación con la cara brillante, CB, ver figura 6.11, donde este efecto se ve atenuado.

En la tabla 6.3., se muestra un resumen de la intensidad integrada para cada material funcionalizado, así como la relación I_D/I_G y los valores de FWHM, se puede observar que se tiene el mismo aumento de valores que en Bpm, tanto en la banda G, como el la anchura media máxima, solo que en este material el aumento en los avalores son un poco más marcados, esto se piensa que podría ser debido a que en este material no se tiene surfactante, lo cual mantiene intactos los sitios reactivos en los NTC y por lo tanto la funcionalización ocurre en mayor medida en Bk.

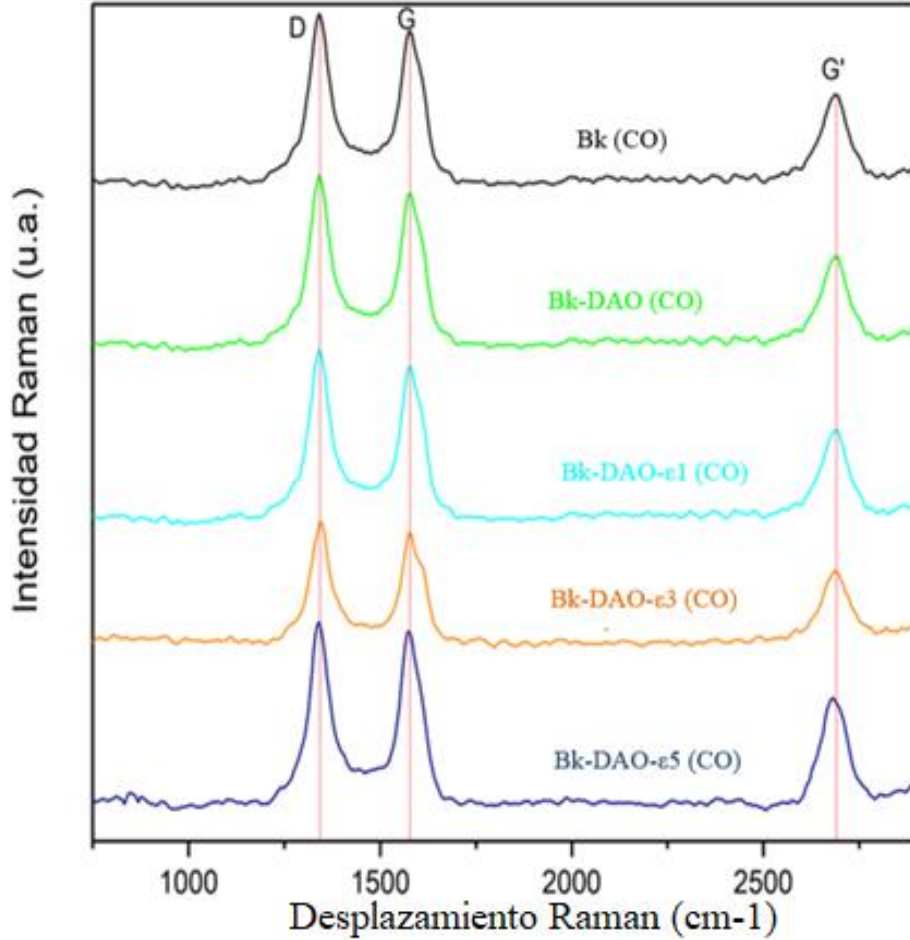


Figura 6.10. Espectros Raman de los materiales basados en Bk, por la cara (CO), pegada al filtro.

Tabla 6.3. Intensidad integrada y cociente de intensidades I_D/I_G de los espectros Raman de los materiales basados en Bk, tomados por el lado CO.

Material	II D	II G	II G	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$	(FWHM) D	(FWHM) G	(FWHM) G'
Bk	10354.28	11192.89	6024.47	0.92	0.53	58.41	70.21	65.17
Bk-DAO	11491.87	10994.14	6125.12	1.04	0.55	58.78	76.78	68.79
Bk-DAO-ε1	12474.24	11989.24	6756.14	1.04	0.56	58.22	70.75	65.895
Bk-DAO-ε3	12348.15	11245.48	6624.12	1.09	0.58	57.98	74.99	67.85
Bk-DAO-ε5	11986.97	11356.21	6824.12	1.05	0.60	58.55	76.98	69.49

En la figura 6.11., se presentan los espectros Raman para los materiales basados en Bk por el lado CB, en ellos no se observa ningún cambio drástico en las intensidades integradas (relación I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$) mostradas en la tabla 7, por lo que puede decir que la estructura de los NTC se conserva después de la funcionalización.

Al igual que en Bpm no se observa un crecimiento de la banda G en el lado CB, ni cambios en las medidas del ancho de banda a la mitad de la altura máxima. Sin embargo, es notorio el cambio de intensidad en la banda G para la relación de ϵ -caprolactama 3:1 y 5:1 en comparación al prístino en la cara CO, esto también se puede ver en la tabla 6.4., comparando las intensidades de cada banda, cabe mencionar que este fenómeno también se aprecia en el Bpm, que es el que esta sintetizado con surfactante, el crecimiento de las intensidades en la banda G es atribuido al dopaje con nylon 6 donde se podría decir que se encuentra en mayor medida en Bk, se cree que los efectos de sobrecalentamiento debidos a la irradiación con láser son probablemente más importantes en los materiales compuestos con nylon 6 debido a la baja conductividad térmica, por lo que el calor generado por la iluminación de la luz no se disipa, lo que provoca un aumento de la temperatura del nanotubo y un aumento de las intensidades de las bandas [84].

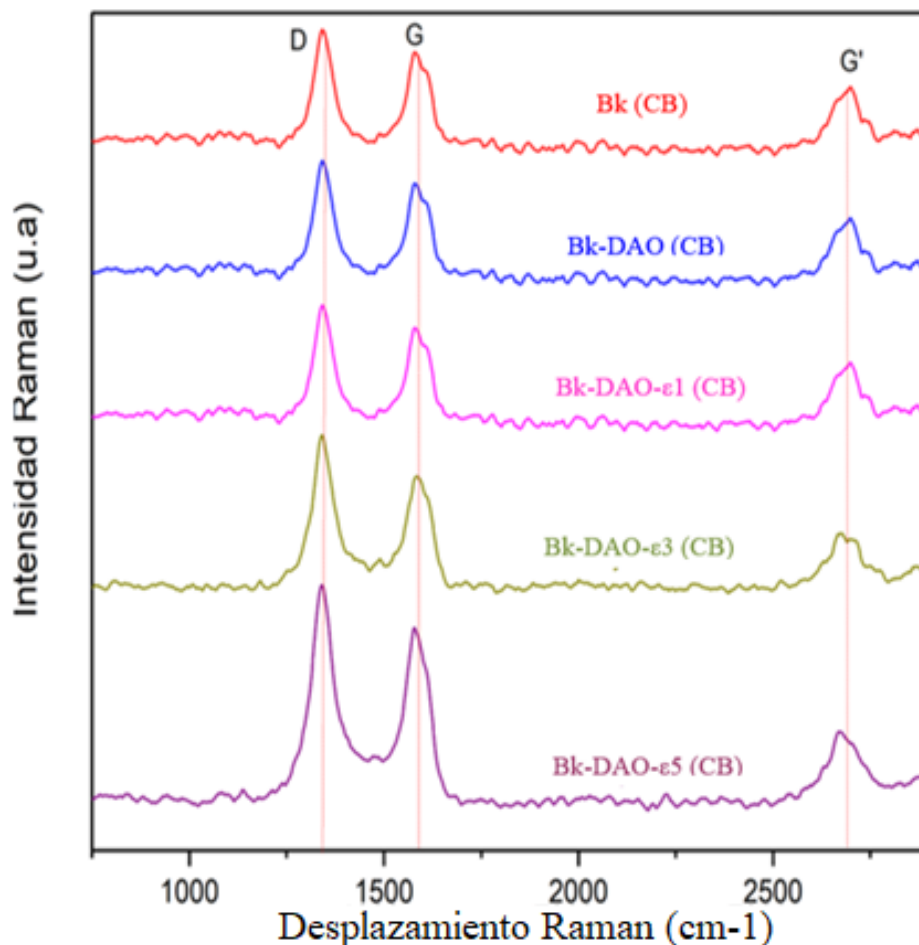


Figura 6.11. Espectros Raman de los diferentes materiales basados en Bk tomados por el lado CB.

Tabla 6.4. Intensidad integrada y cociente de intensidades I_D/I_G de los espectros Raman para Bk (CB).

Material	I.I. D	I.I. G	I.I. G'	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$	(FWHM) D	(FWHM) G	(FWHM) G'
Bk	6582.83	5716.18	3099.45	1.15	0.54	56.65	70.78	63.36
Bk-DAO	6536.94	5814.15	3101.24	1.12	0.53	56.91	71.55	64.78
Bk-DAO-ϵ1	6536.85	5954.24	3199.14	1.09	0.53	55.37	70.47	65.96
Bk-DAO-ϵ3	6958.15	6325.46	3278.12	1.10	0.51	56.79	71.91	65.89
Bk-DAO-ϵ5	7458.78	6935.21	3489.12	1.07	0.50	56.74	71.36	64.78

6.4.3. Caracterización Raman de Bps.

En la figura 6.12., y 6.13., se presentan los espectros Raman para los diferentes materiales basados en Bps (Buckypaper de NTCPS sintetizado con surfactante). En 6.18., correspondiente al lado CO, se puede observar las 4 bandas características de NTC de pared simple, como son el modo de respiración radial (RBM-radial breathing mode - siglas en inglés), la banda D (Disorder induced), la banda tangencial G que corresponden al primer orden de la dispersión Raman y la banda G' correspondiente al armónico de segundo orden. Para su análisis, todos los espectros se normalizaron en relación con la banda G (ver anexo). Los cinco espectros de los materiales carbonosos presentan la banda D aproximadamente en 1350 cm^{-1} , que revela la presencia de defectos en las paredes de los nanotubos, su intensidad es baja en comparación con la de los NTCPM, debido a que se tienen mucho menos imperfecciones. Esta banda mantuvo su intensidad baja tanto para el material prístino como para los funcionalizados, por lo que podemos decir que no hay un aumento en de los defectos en la estructura de los nanotubos. La banda G de naturaleza grafitica que corresponde a los estiramientos tangenciales de los átomos de carbono en una red hexagonal como una lámina de grafito, y se relaciona con las vibraciones sp^2 (vibración de primer orden) y se localiza en los nanotubos prístinos cerca de 1595 cm^{-1} y presenta un ligero desplazamiento de 3 cm^{-1} hacia frecuencias (ω) mayores (1596 cm^{-1}) en el Bps-DAO. Este desplazamiento puede no ser significativo ya que está dentro de los límites de resolución del equipo (4 cm^{-1}), sin embargo, las muestras funcionalizadas con ϵ -caprolactama si presentan un corrimiento significativo hacia frecuencias menores, hasta 1579 cm^{-1} , como se muestra en la figura 5.18. (b) que corresponde a una amplificación de esta zona. Cabe mencionar que este efecto no se aprecia en NTCPM. El corrimiento es atribuido en este caso, a la adición de un grupo funcional con carga negativa el cual desplaza a la banda G a mayores intensidades, este comportamiento fue descrito por autores como Ado Jorio, Gene & Mildred Dresselhaus para NTC de pared simple, donde se atribuyen un corrimiento en las bandas, hacia mayores o menores frecuencias, debido a la adición de cargas en la superficie o bien al dopaje de los nanotubos, sea cual sea el método por el cual se haya llevado a cabo [93].

En la figura 6.12., también se aprecia la banda G' de segundo orden, correspondiente a carbonos sp² libres de defectos, y localizada en 2674 cm⁻¹ para el espectro de Bps prístino, y se desplaza a frecuencias menores, aproximadamente en 2663 cm⁻¹, para el híbrido Bps-DAO (Cooper y colaboradores. 2001) [88]. Por último, tanto en los espectros de los nanotubos prístinos y funcionalizados, aparecen bandas en el intervalo de 130 a 200 cm⁻¹ (prístinos) y de 150 cm⁻¹ a 250 cm⁻¹ (para las muestras funcionadas). Estas bandas son asignadas al modo de respiración radial (RBM radial breathing mode - siglas en inglés), característica principal de los NTCPS, que corresponde a movimientos de los átomos de carbono en dirección radial y su posición es inversamente proporcional al diámetro del NTCPS, por lo tanto, se puede aplicar la ecuación 3 para obtener el diámetro de los nanotubos. Las diferentes señales u hombros que se presentan en esta región del espectro se deben a la distribución de diámetros de los nanotubos en la muestra, que van desde 1.0 a 1.6 nm para SWCNTs prístinos [94-96].

$$\omega_{RBM}(cm^{-1}) = \frac{248}{d(nm)} \quad (3)$$

Se puede observar en comparación con el material prístino, como se va reduciendo la intensidad del modo (RBM), esta señal disminuye con la funcionalización y es más marcado en el caso de nylon, incluso casi desaparece por completo en Bps-DAO-ε5. Zhang Y, et al. (2005) y Gotovac S, et al (2006) [94,97], reportaron que la adsorción de hidrocarburos aromáticos está influenciada por el efecto de endurecimiento de modo, lo que ocasiona un corrimiento de las bandas del RBM a frecuencias más altas. Considerando esto, es posible que las interacciones covalentes entre los NTCPS y su entrecruzamiento mediante las aminas den lugar a un tipo de "efecto de endurecimiento de modo". Esto, aunado al hecho de que la amina adsorbida, podría recubrir a los nanotubos, producen una alteración en la flexibilidad radial de un número significativo de anillos aromáticos en la estructura de los nanotubos, reduciendo su diámetro como consecuencia de la restricción física introducida por la interacción con las moléculas de aminas, en el caso de las muestras Bps-DAO y presencia de cadenas poliméricas (en las muestras funcionalizadas con nylon 6) que podrían envolver a los nanotubos. En particular, el corrimiento hacia frecuencias más altas y la reducción del modo indica que los NTCPS se vuelven más rígidos después del recubrimiento con nylon 6, llegando incluso a casi desaparecer [98].

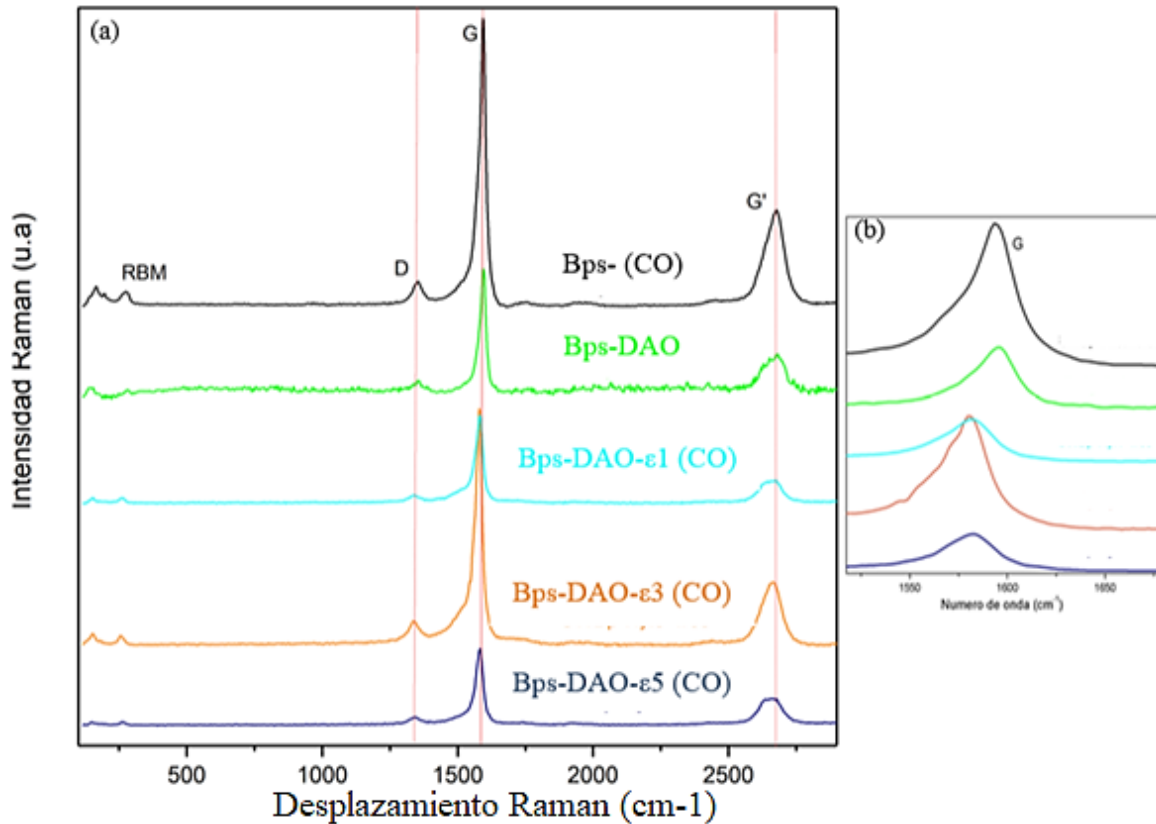


Figura 6.12. (a) Espectros Raman de los diferentes materiales basados en Bps, tomados por el lado CO. (b) Ampliación de la banda G para el material prístino y sus funcionalizaciones.

En cuanto a la relación de áreas de la banda D y G (I_D/I_G), ver tabla 6.5., se observa que casi no hay variación en la relación (I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$) del material prístino y sus posteriores funcionalizaciones con amina y ϵ -caprolactama. Para el material prístino se obtuvo un valor de 0.051, para la funcionalización con amina 0.059 y para la funcionalización con ϵ -caprolactama 0.063, 0.052 y 0.044 en relación (1:1, 3:1 y 5:1), respectivamente. Esta ligera variación apunta a que no aumentaron los defectos en los NTC después del proceso de síntesis y funcionalización, estos valores concuerdan con los reportados en la literatura para la funcionalización de NTC de pared simple cuando no se altera la estructura [99]. Tampoco se observan cambios en los valores de la anchura media máxima, como lo observado en Bpm y Bk, donde estos cambios fueron evidentes, esto es debido a que los NTCPS al tener menos defectos (grupos oxigenados) la funcionalización por activación térmica en fase gas se da en menor medida en este buckypaper.

Tabla 6.5. Intensidad integrada y cociente de intensidades de I_D/I_G de los espectros Raman de los diferentes materiales basados en Bps (CO).

Material	I.I. D	I.I. G E6	I_D/I_G	RBM E6	I_G/I_G	(FWHM) D	(FWHM) G	(FWHM) G'
Bps	761714.21	1.49	0.051	2.91771	0.19	39.24	58.47	73.54
Bps-DAO	610767.76	1.02	0.059	1.01597	0.16	38.95	58.25	72.98
Bps-DAO-ε1	64262.04	1.01	0.063	1.03465	0.16	38.02	58.48	73.01
Bps-DAO-ε3	73386.29	1.41	0.052	1.01437	0.19	39.77	58.54	73.84
Bps-DAO-ε5	63215.48	1.41	0.044	0.109651	0.16	38.35	58.20	73.99

En cuanto a los espectros Raman del lado CB, cara libre, presentados en la figura 6.13, éstos muestran las mismas características que los descritos anteriormente (cara opaca de Bps), incluso las bandas aparecen en la misma frecuencia, de igual manera se observa un corrimiento de las bandas G' y RBM después de las funcionalizaciones. Así como el mismo efecto de disminución de la banda RBM. Al igual que en los espectros de FT-IR, no se observarán cambios en la intensidad de las bandas entre una cara y la otra, contrario a lo observado en las muestras con NTCPM. Esto es atribuido a que los NTCPS no contienen grupos COOH, por lo que ambas caras son químicamente homogéneas. En la tabla 6.6, se puede comparar los cambios en las intensidades integradas, que de igual manera no presentaron cambios significativos, y por lo tanto, la estructura de los NTC no sufrió ningún daño.

Tabla 6.6. Intensidad integrada y cociente de intensidades de I_D/I_G de las muestras basadas en Bps de los espectros Raman tomado en la cara CB.

Material	I.I. D	I.I. G E6	I_D/I_G	RBM E6	I_G/I_G	(FWHM) D	(FWHM) G	(FWHM) G'
Bps	647892.21	1.49	0.051	2.91771	0.043	37.79	55.99	70.02
Bps-DAO	547893.76	1.02	0.059	1.01597	0.053	36.36	56.12	69.89
Bps-DAO-ε1	51896.04	1.01	0.063	1.03465	0.051	36.78	56.45	70.85
Bps-DAO-ε3	63597.29	1.41	0.052	1.01437	0.045	37.48	56.14	70.54
Bps-DAO-ε5	61248.48	1.41	0.044	0.109651	0.043	36.67	56.47	70.48

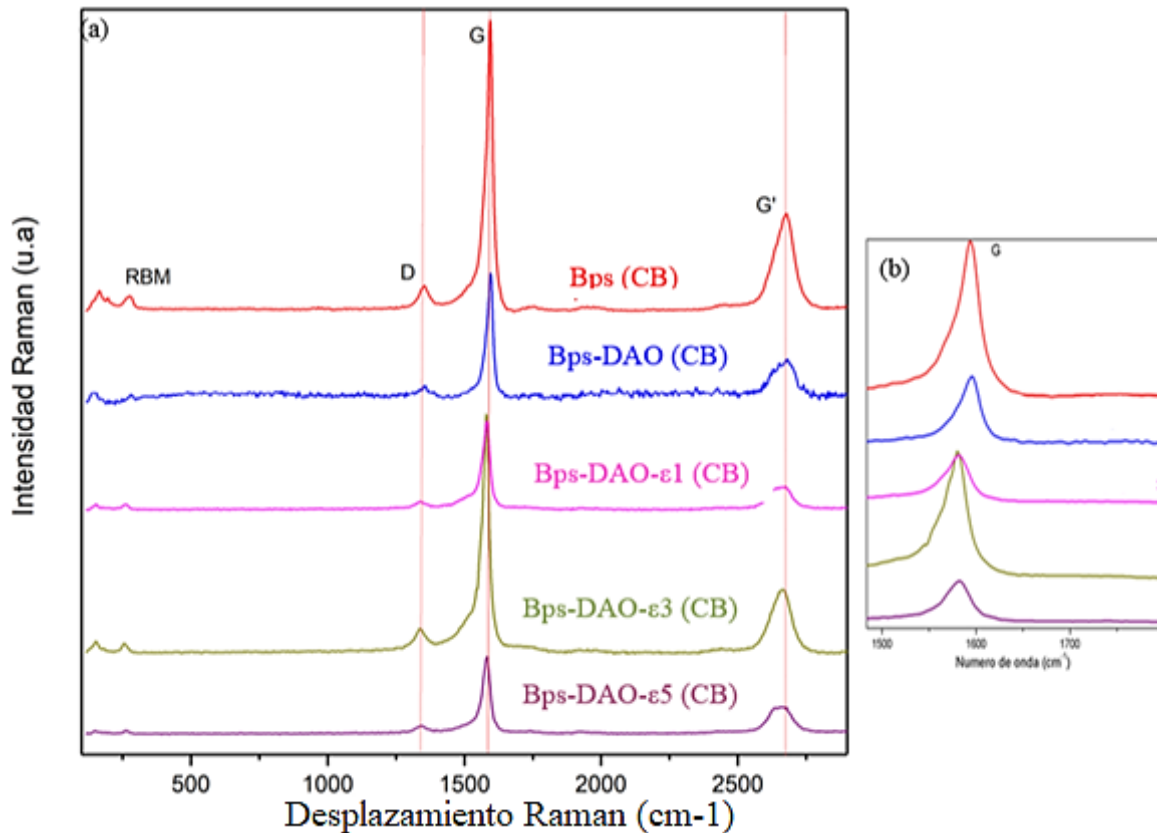


Figura 6.13. (a) Espectros Raman de los diferentes materiales basados en Bps, tomados por el lado CB. (b) Ampliación de la banda G para el material prístino y sus funcionalizaciones.

6.5. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).

6.5.1 Caracterización SEM de Bpm.

El objetivo de esta caracterización fue observar los cambios morfológicos del buckypaper cuando se funcionaliza con amina y al ir aumentando el contenido de nylon 6. En la figura 6.14., se muestran las micrografías para el Bpm prístino, para la cara opaca (a, b), cara brillante (c, d) y sección transversal (e, f), con ampliaciones de 1000 X y 30000 X, en ellas se puede apreciar una clara diferencia entre una cara y otra, esto debido a que la primera en formarse es la cara que está pegada al filtro, por lo que esta cara es una copia de la morfología del filtro (superficie rugosa). La segunda y conforme avanza el proceso de filtrado, nuevas superficies van creándose, donde los mismos nanotubos depositados actúan como filtros y como consecuencia, la porosidad va disminuyendo y se alarga el tiempo de filtración.

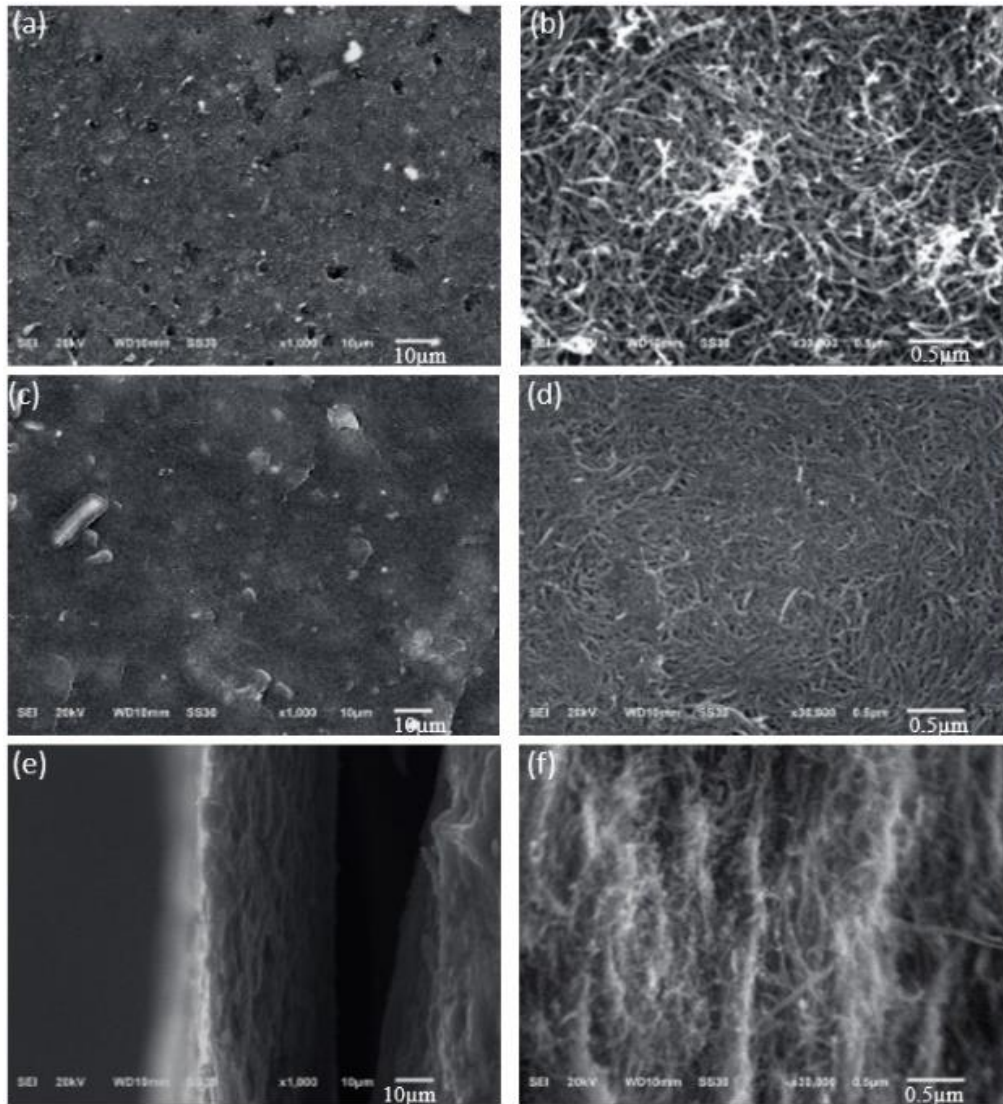


Figura 6.14. Micrografías SEM para el material Bpm prístino por ambas caras: lado CO (a) 1,000 X, (b) 30,000 X; Lado CB: (c) 1,000 X, (d) 30,000 X y sección transversal: (e) 1,000 X y (f) 30,000 X.

En altas ampliaciones, para ambas caras, se aprecia una distribución aleatoria de los nanotubos de carbono, característica típica del método de síntesis por filtración al vacío. Al observar la sección transversal se aprecia que el buckypaper se va formando por capas, donde al parecer pequeños cúmulos de nanotubos de carbono en forma de hojuelas se van depositando.

6.5.2. Caracterización SEM de Bk.

En la figura 6.15. me muestran las micrografías para el buckypaper (BK) prístino, de igual manera por ambas caras, CO (a, b), CB (d, e) y seccion transversal (d, f), con aplicaciones de X1000, X30000 aumentos.

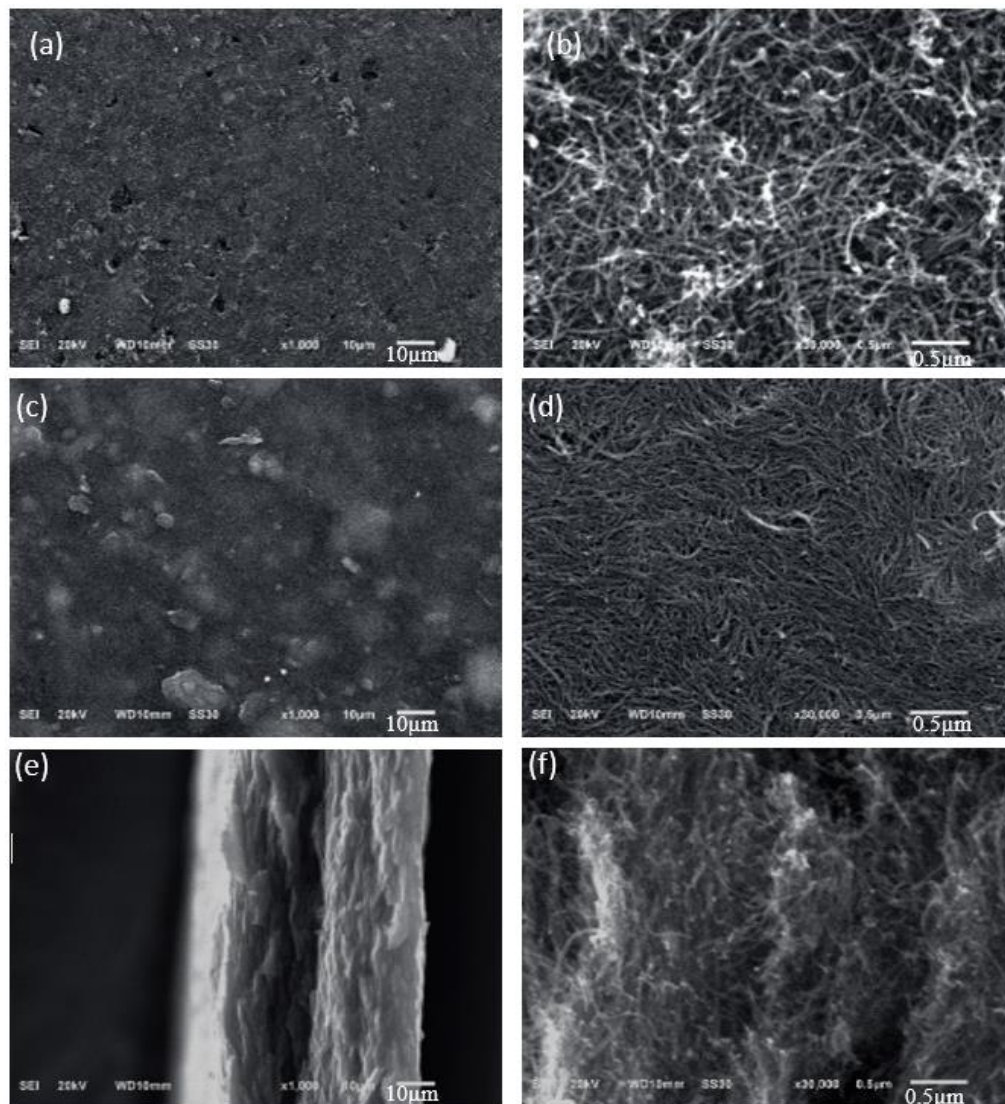


Figura 6.15. Micrografías SEM para el material Bk prístino por ambas caras: lado CO (a) 1,000 X, (b) 30,000 X; lado CB: (c) 1,000 X, (d) 30,000 X y seccion transversal: (e) 1,000 X y (f) 30,000 X.

Se observan las mismas diferencias entre una cara y otra, como ya se habia mencionado anteriormente, pero en este caso se nota un material con NTC mas dispersos que en el Bpm sobre la cara que esta pegada al filtro (CO), esto lo podemos atribuir a que, en el caso de Bpm, quizá el surfactante envuelve varios nanotubos, compactandolos en pequeños cúmulos,

este efecto se ve incluso en la cara contraria al filtro (CB), donde para el Bk se observa muy bien la estructura de los nanotubos de carbono, mientras que en el Bpm esta estructura casi se pierde.

5.5.3. Caracterización SEM de Bps.

La figura 6.16., muestra las micrografías del Bps prístino por ambas caras, CO (a, b), CB (c, d) y sección transversal (e, f), con aplicaciones de 1,000 X y 3,000X. Es interesante la comparación entre este buckypaper y los dos descritos anteriormente, donde se muestra aun menos estructura de NTC en la cara pegada al filtro (CO) y como consecuencia se tiene un Bp mucho mas compacto en comparación con los dos anteriores Buckypapers.

En la cara CB, lado libre, la estructura de los NTC se pierde por completo, a mayor amplificación solo se observan grandes aglomerados sin estructura interna, esto es atribuido al tamaño de los NTCPS donde, en comparación con los NTCPM estos son mucho mas pequeños en radio y longitud, lo que ocasiona una mayor compactación entre ellos.

En cuanto a la sección transversal, la estructura es muy parecida a los casos anteriores. A 1,000 X de la sección transversal, una mitad se ve totalmente lisa y la otra con textura. El efecto de alisamiento no es propio de la estructura del buckypaper, sino del proceso de corte, donde al realizar el corte, una porción de Bps se dobla hacia una de los lados dando este efecto de alisado.

6.5.4. Comparación de imágenes SEM de los papeles y sus respectivas funcionalizaciones.

En las figuras 6.23., 6.24., y 6.25., se presentan las comparaciones entre los materiales prístinos y sus diferentes funcionalizaciones para las muestras basadas en Bpm, Bk y Bps, respectivamente. En todos los casos, las imágenes se presentan con amplificaciones de 30,000 X. Además, en cada figura, las imágenes siguen el orden siguiente:

Primer renglón, incisos (a)-(e) corresponden al lado CO de las muestras (a) prístinos, (b) -DAO, (c) -DAO- ϵ 1, (d) -DAO- ϵ 3 y (e) -DAO- ϵ 5; Segundo renglón, inciso (f) – (j), corresponden al lado CB de las muestras (f) prístinos, (g) -DAO, (h) -DAO- ϵ 1, (i) -DAO- ϵ 3 y (j) -DAO- ϵ 5; y por último, tercer renglón, incisos (k) – (ñ), corresponde a la sección transversal de las muestras (k) prístinos, (l) -DAO, (m) -DAO- ϵ 1, (n) -DAO- ϵ 3 y (ñ) -DAO- ϵ 5.

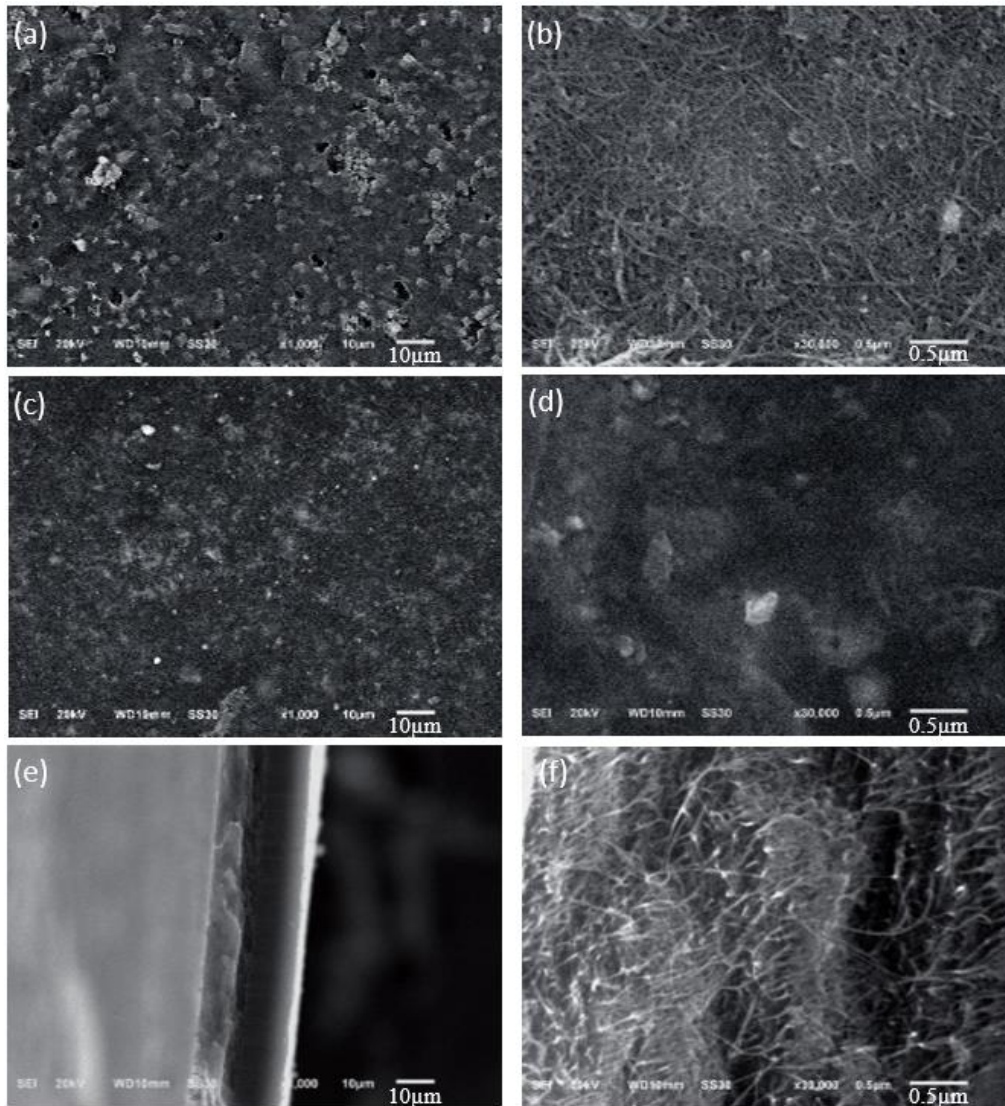


Figura 6.16. Micrografías SEM para el material Bps prístino por ambas caras: Lado CO (a) 1,000 X, (b) 30,000 X; Lado CB: (c) 1,000 X, (d) 30,000 X y sección transversal: (e) 1,000 X y (f) 30,000 X.

Para las muestras basadas en Bpm, figura 6.17., por el lado CO, se observó un cambio en la estructura del material Bpm-DAO respecto al prístino, al comparar (a) con (b), donde la estructura de los NTCPM se define mejor en (b) debido a una aparente compactación del material. Para la muestra Bpm DAO- ϵ_1 , en (c), se aprecia un engrosamiento de algunos NTC y regiones pequeñas entre NTC con material amorfo, posiblemente nylon (región marcada en amarillo). Para la muestra Bpm-DAO- ϵ_3 , en (d), se observa un incremento en las regiones amorfas entre nanotubos. En la muestra Bpm-DAO- ϵ_5 , en (e), el material amorfo cubre una gran parte de la superficie y solo en algunas regiones se puede apreciar la estructura de los NTCPM.

Los cambios mencionados arriba son aún más evidentes para el lado CB, en donde se observa que la amina cubre casi totalmente los poros del buckypaper, ver (g). En la muestra Bpm-DAO- ϵ 1, lado CB, se revela la estructura de los NTCPM del Bpm, al parecer el polímero envuelve a los NTC individuales, y como consecuencia la estructura se revela (ver h). Además de que es posible que durante el calentamiento para llevar a cabo la reacción con ϵ -caprolactama; algo del exceso amina, observado en (g), fue eliminado. Al aumentar el contenido de nylon, la estructura de los NTCPM se vuelve a perder un poco, ver (j).

Para la sección transversal, (k) a (ñ), estos cambios se repiten, y se pueden apreciar aún mejor, la estructura del nanotubo se va perdiendo, por lo que podemos decir que la funcionalización en fase de gas se da de manera homogénea dentro del buckypaper.

Para el material Bk figura 6.18, por el lado CO, cara opaca, de (a) a (e), se puede observar el mismo efecto de reducción de espacios entre NTC debido a los diferentes procesos de funcionalización, aunque al parecer esta se da de manera más homogénea. En la cara brillante, de (f) a (j), se observa que la funcionalización con nylon es evidente, incluso desde la adición de caprolactama 1:1, (figura h), donde la porosidad desaparece totalmente debido al recubrimiento del nylon 6, este efecto no se observó en el Bpm, lo cual se puede deber al efecto del surfactante residual que no se eliminó por completo durante el proceso de enjuague y, que ocupa algunos sitios reactivos de los NTC, por lo que se puede deducir que en este buckypaper la funcionalización se da de mejor manera, incluso en la sección transversal, de (k) a (ñ). Comparando los materiales obtenidos a partir de Bpm (fig., 6.17.) con los obtenidos a partir de Bk (fig., 6.18), se ve que el proceso de funcionalización, en el último, se llevó a cabo en mayor medida en todos los materiales funcionalizados, tanto con amina como con el polímero nylon 6.

En los materiales obtenidos a partir de Bps, figura 6.19., se aprecia una diferencia sustancial comparada con los materiales obtenidos a partir de Bmp y Bk, con una porosidad mucho menor para Bps. Cuando éste último se funcionalizó con el polímero, la presencia del nylon se hizo evidente en ambas caras, esto es aún más visible en la relación nylon 5:1, ver (j) a (ñ).

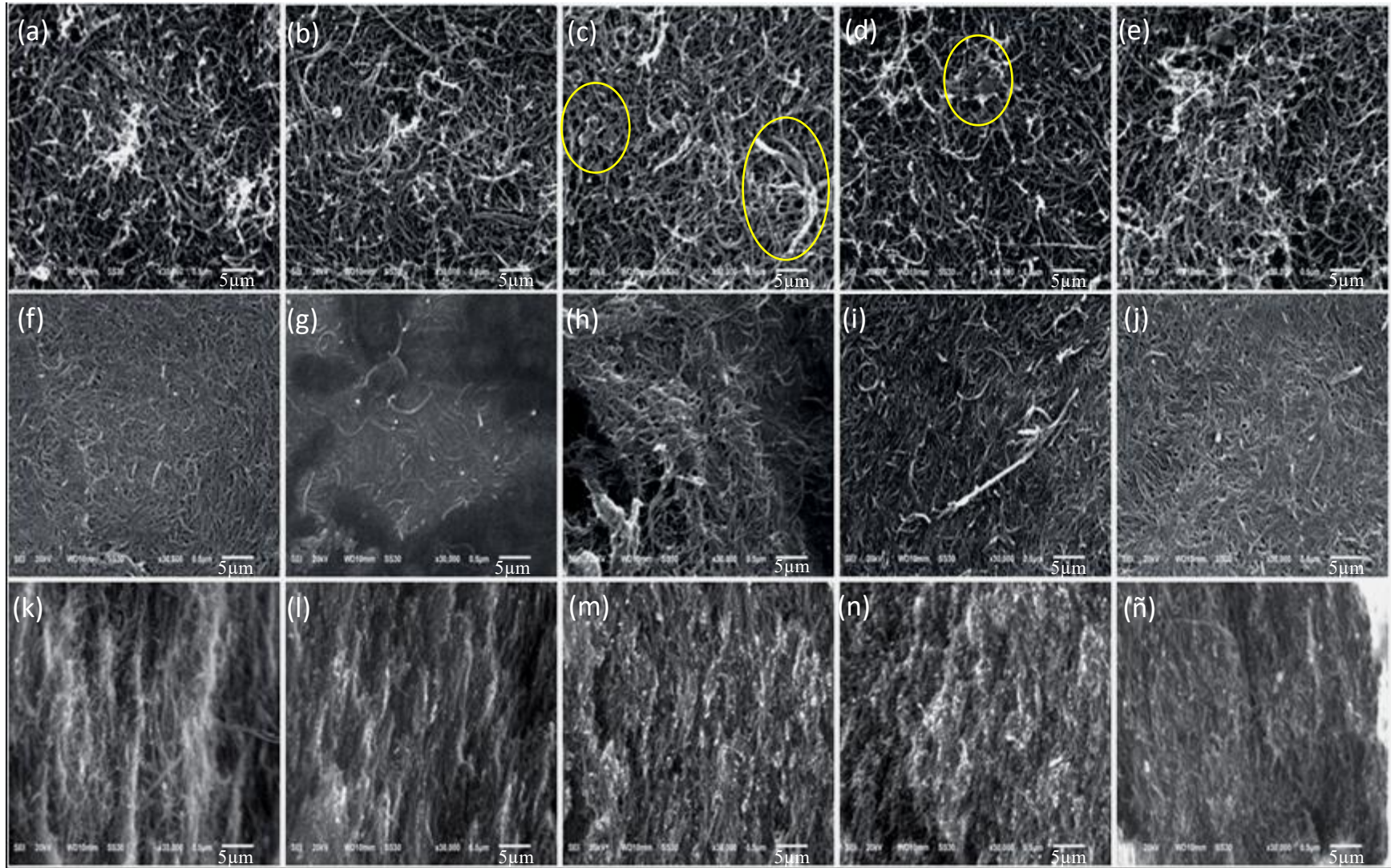


Figura 6.17. Materiales obtenidos a partir de Bpm, lado CO (primer renglón), lado CB (segundo renglón) y sección transversal (tercer renglón). Las columnas corresponden a Bpm (primera), Bpm-DAO (segunda), Bpm-DAO- ϵ 1 (tercera), Bpm-DAO- ϵ 3 (cuarta) y Bpm-DAO- ϵ 5 (quinta).

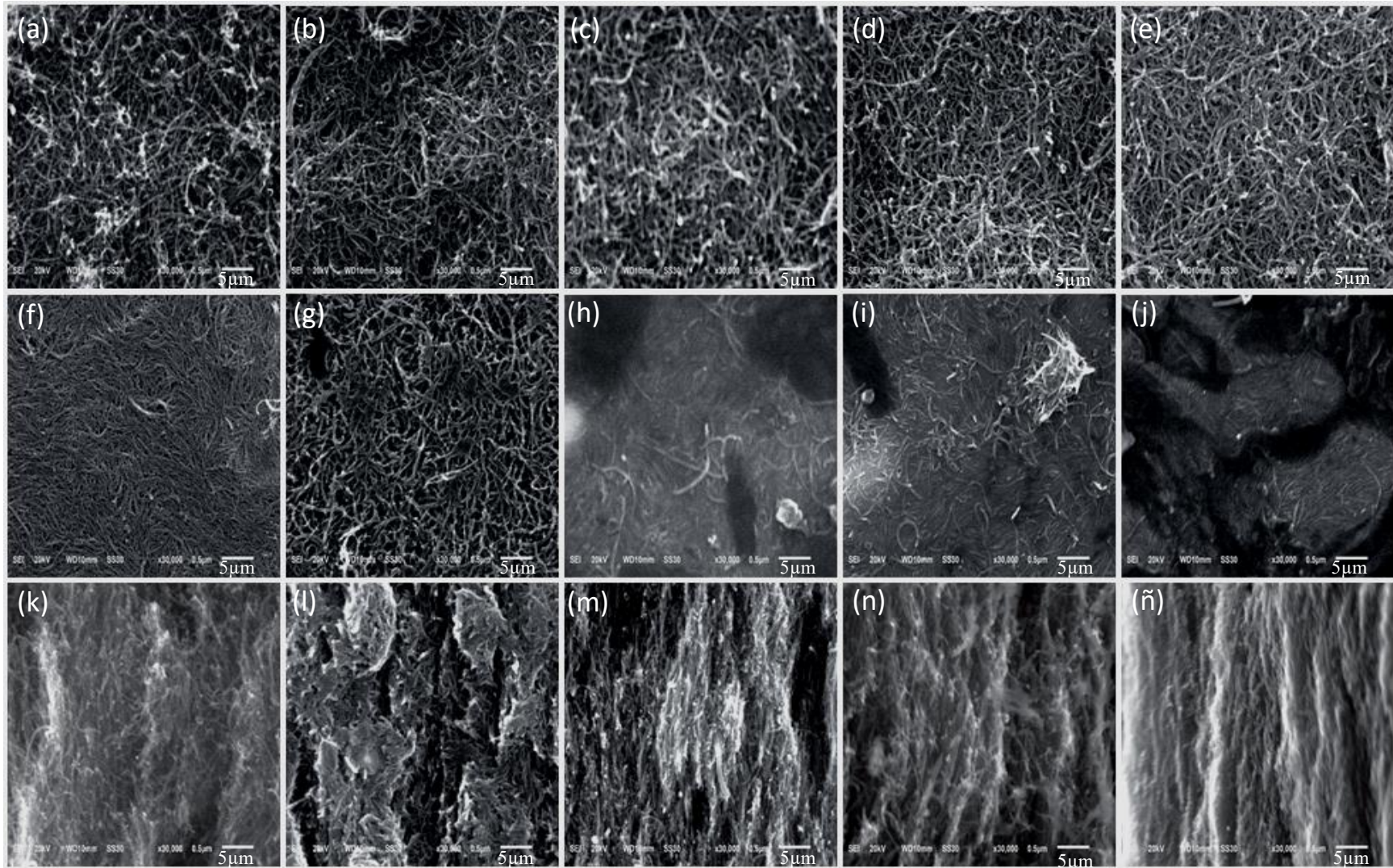


Figura 6.18. Materiales obtenidos a partir de Bk, lado CO (primer renglón), lado CB (segundo renglón) y sección transversal (tercer renglón). Las columnas corresponden a Bk (primera), Bk-DAO (segunda), Bk-DAO- ϵ 1 (tercera), Bk-DAO- ϵ 3 (cuarta) y Bk-DAO- ϵ 5 (quinta).

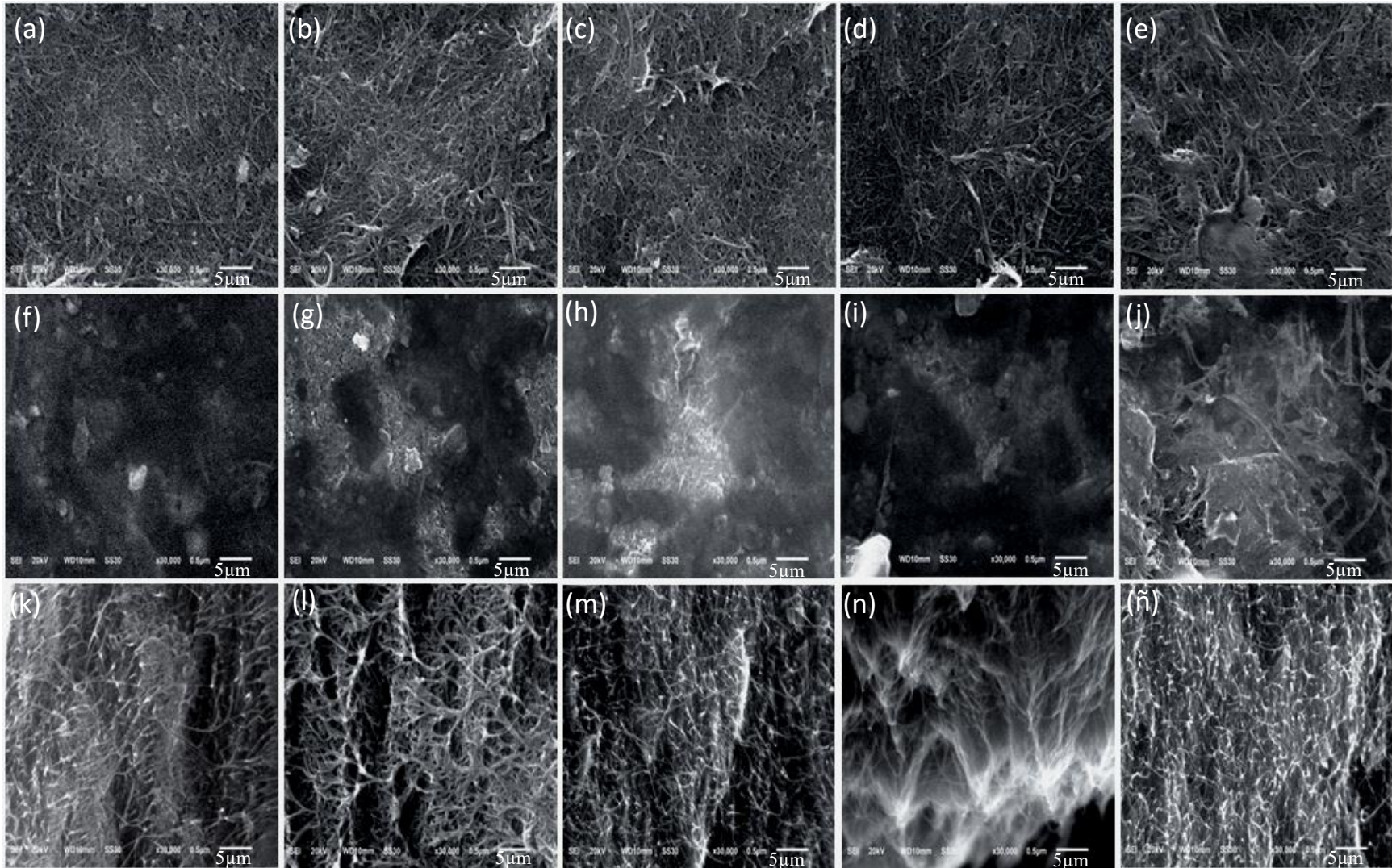


Figura 6.19. Materiales obtenidos a partir de Bps, lado CO (primer renglón), lado CB (segundo renglón) y sección transversal (tercer renglón). Las columnas corresponden a Bps (primera), Bps-DAO (segunda), Bps-DAO- ϵ 1 (tercera), Bps-DAO- ϵ 3 (cuarta) y Bps-DAO- ϵ 5 (quinta).

6.5.5. Espesor de los diferentes papeles obtenidos.

En la tabla 6.7., se presenta los espesores para los materiales basados en Bpm (segunda columna), Bk (tercera columna), y Bps (cuarta columna), los cuales se obtuvieron a partir de las imágenes SEM de la sección transversal.

Tabla 6.7. Espesor de los materiales basados en Bpm (segunda columna), Bk (tercer columna), y Bps (cuarta columna) obtenidos por SEM.

Material	Bpm (μm)	Bk (μm)	Bps (μm)
Prístino	49.95	37.38	42.64
-DAO	46.18	36.25	40.65
-DAO-ϵ1	34.38	36.55	40.14
-DAO-ϵ3	32.33	37.08	39.91
-DAO-ϵ5	38.32	38.26	39.09

El espesor de los materiales prístinos es mayor en las muestras que se utilizó surfactante, debido a que la masa en los papeles fue similar, se puede concluir que el uso de surfactante produce papeles menos densos, es decir, más porosos. En el material Bk, las interacciones hidrofóbicas entre los nanotubos compactan el papel, de la misma forma en que generan aglomerados en los nanotubos en polvo. Como resultado de la porosidad, en los papeles obtenidos con surfactante, su espesor se reduce en mayor proporción cuando son funcionalizados con DAO, en comparación con Bk-DAO. El recubrimiento de amina que muestran los aglomerados de nanotubos, observados en SEM, produce interacción más fuerte entre ellos produciendo su compactación.

La funcionalización con ϵ -caprolactama en proporción 1:1, reduce todavía más el espesor de los papeles obtenidos con el uso de surfactante, mientras que Bk tiene una ligera ganancia en el espesor. En este caso, la reducción adicional en el espesor se debe a que el polímero producido envuelve a los aglomerados de nanotubos reduciendo el espacio entre ellos. La ganancia en el espesor de Bk, se puede deber a que el espacio en éste papel ya es muy reducido, por lo que el crecimiento del polímero tendera a incrementar su espesor.

Este comportamiento continúa en las muestras –DAO- ϵ 3, donde los papeles obtenidos con surfactante reducen su espesor ligeramente, mientras que en las muestras –DAO- ϵ 5, su espesor se incrementa.

6.6. Caracterización por Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La caracterización por AFM solo se realizó para las superficies CB de las muestras obtenidas a partir de Bpm y Bk, ya del lado CO la alta rugosidad de estas caras dificultó la toma de sus imágenes. En cuanto al Bps, no se pudieron obtener imágenes debido a que el radio de curvatura de las sondas es mucho mayor en comparación con el diámetro de los NTCPS, esto produciría imágenes topográficas suaves que no corresponderían a la topografía real. Para Bps y sus muestras funcionalizadas, se requieren de sonda ultrafina cuyo radio de curvatura sea menor o por lo menos del orden del diámetro de los NTCPS. Las imágenes presentadas tienen una resolución 512 x 512 píxeles, con un área escaneada 2 x 2 micrómetros.

6.6.1. Imágenes AFM de las muestras basadas en Bpm por el lado CB.

En las figuras 6.20. se muestran las imágenes de la topografía de los papeles obtenidas para Bpm y para los diferentes materiales obtenidos a partir de Bpm. Como se puede observar en la figura 6.20. (a), en la superficie de Bpm se ve claramente la estructura de los NTC. El comportamiento después de la funcionalización es muy parecido al observado por SEM, con un incremento en el diámetro de los nanotubos, producido por recubrimiento que podría ser la amina, ver figura 6.20. (b). La funcionalización con ϵ -caprolactama en relación 1:1 (figura 6.20. (c)), produjo una reducción en el diámetro de los nanotubo y la aparición de regiones lisas que podrían corresponder a la zonas amorfas observadas en SEM. El área de las zonas lisas se va incrementando cuando se incrementó contenido de ϵ -caprolactama (figura 6.20. (d)), al grado de que casi desaparece la estructura de los NTCPM, ver figura 6.20 (e).

6.6.2. Imágenes AFM de las muestras basadas en Bk por el lado CB.

En las figuras 6.21., se muestran las imágenes de la topografía de los papeles obtenidas para Bk y para los diferentes materiales obtenidos a partir de Bk. Su comportamiento con las distintas funcionalizaciones reproduce lo observado por SEM, para el juego de muestras basadas en Bk por ambas caras, y por AFM para las muestras basadas en Bpm, lado CB.

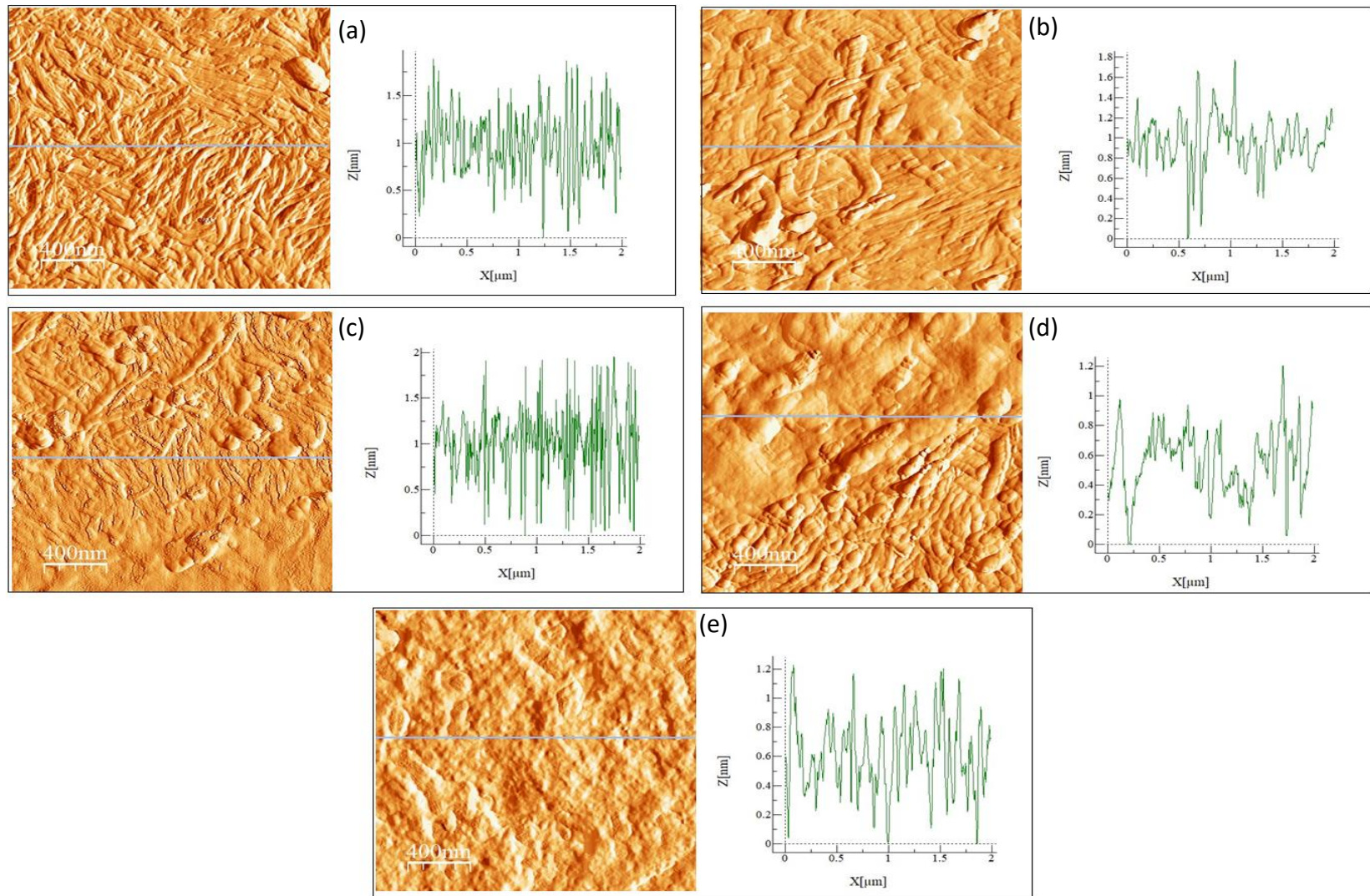


Figura 6.20. Imágenes de AFM de Bpm por el lado CB, correspondientes a la topografía (izquierda) topografía, y al perfil de profundidad (derecha) de las muestras: (a) Bpm, (b) Bpm-DAO, (c) Bpm-DAO- ϵ_1 , (d) Bpm-DAO- ϵ_3 , y (e) Bpm-DAO- ϵ_5 .

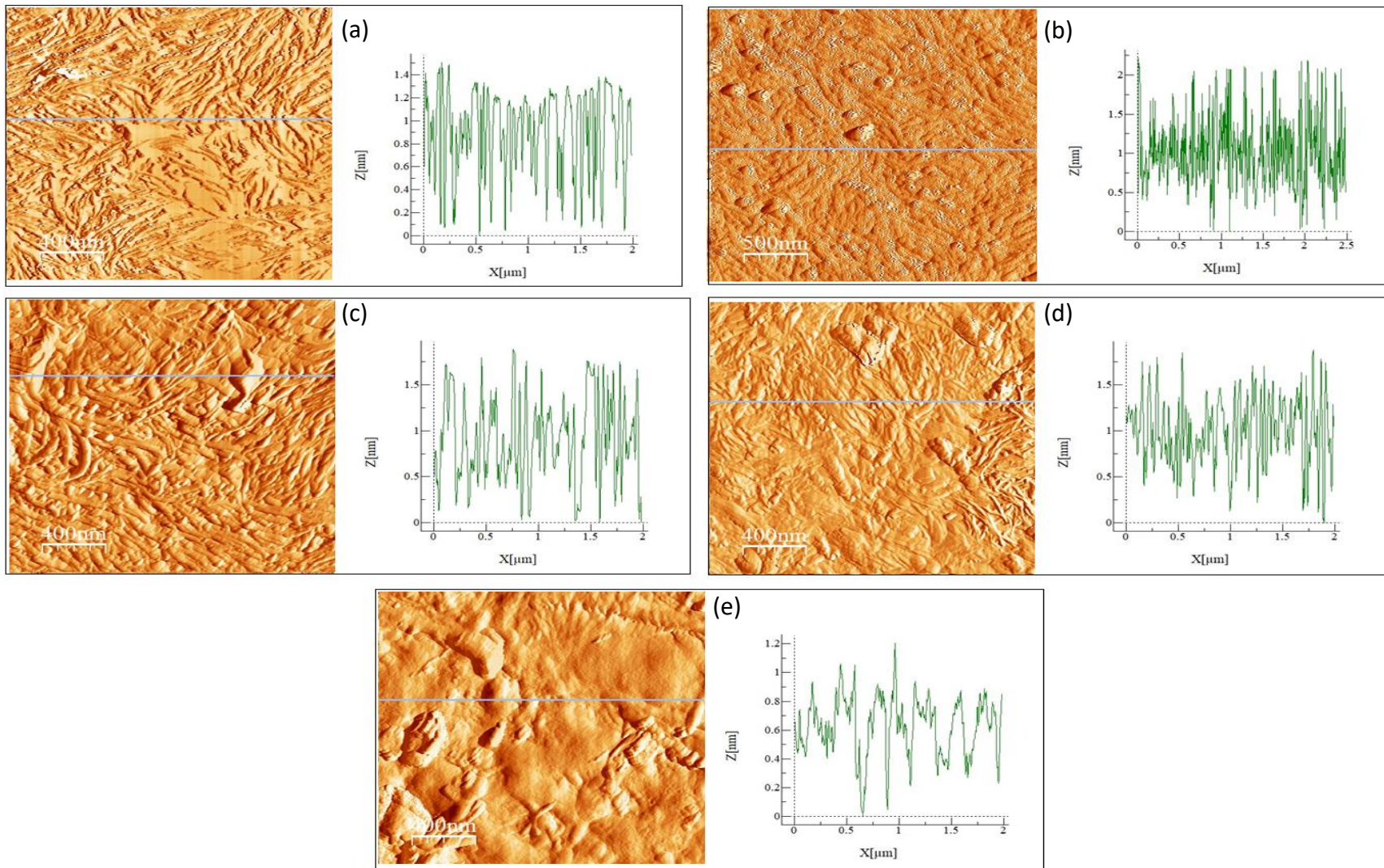


Figura 6.21. Imágenes de AFM de Bk por el lado CB, correspondientes a la topografía (izquierda) topografía, y al perfil de profundidad (izquierda) de las muestras: (a) Bkm, (b) Bk-DAO, (c) Bk-DAO- ϵ_1 , (d) Bk-DAO- ϵ_3 , y (e) Bk-DAO- ϵ_5

6.6.3. Comparación de imágenes AFM de las muestras basadas en Bpm vs Bpm por lado CB.

Al comparar las superficies de Bpm con Bk, correspondientes a material prístinos (figura 6.20. (a) y 6.21. (a)), se observa que la estructura en Bpm es mucho más compacta, con nanotubos de mayor diámetro debido a que el surfactante debió funcionalizar aglomerados de NTCPM, haciéndolos más estables en la dispersión de agua de tal forma que el proceso de centrifugado no fue suficiente para retirarlos. Las áreas lisas, sin estructura, observadas en Bk, corresponden a zonas donde el cantiléver no alcanzó a tocar la superficie, es decir, a depresiones abruptas en la superficie de Bk, figura 6.21. (a), indicando la presencia de grandes poros. Al comparar los perfiles de profundidad entre Bpm y Bk, se observa que ambos muestran un carácter fuertemente acentuado debido a los defectos locales, con rugosidades similares sobre la línea mostrada en la figura, al menos en estas dimensiones.

En las muestras funcionalizadas con aminas (figuras 20., (b) y 6.21., (b)), los nanotubos se ven más gruesos y las partes lisas para Bk se cubren totalmente. El perfil de profundidad y la rugosidad cambian notablemente para Bpm, mostrando una superficie suavizada. El efecto del suavizado se debe a que al estar los NTCPM más densamente compactos en Bpm, la amina cubre con mayor facilidad el espacio entre los nanotubos y entre los aglomerados de nanotubos. Para Bk-DAO no es tan evidente el efecto de suavizado superficial, debido a que los poros son de mayor tamaño y por lo tanto la amina no puede cubrirlos con la misma facilidad que en Bbp-DAO.

En la funcionalización con ϵ -caprolactama en relación 1:1 (ver figura 6.20. (c) y 6.21. (c)), la estructura de los nanotubos presenta un engrosamiento mayor en el caso de Bk. En ambos casos, el polímero envuelve a los aglomerados de nanotubos, sin embargo, lo hace en mayor medida en el caso de Bk.

Con el aumento de la relación en masa del ϵ -caprolactama, 1:3, ver figura 6.20. (d) y 6.21., (e), la estructura de los nanotubos va desapareciendo, aunque aún es visible en algunas zonas, con aglomerados de menor tamaño en el caso de Bk-DAO- ϵ 3, sin embargo, ésta muestra presenta mayor homogeneidad que Bpm-DAO- ϵ 3.

Con el aumento en la relación en masa del ϵ -caprolactama a 5:1, (figura 6.20. (e) y 6.21. (e)), la estructura de los nanotubos desaparece por completo, mostrando un mayor contenido de nylon en la muestras Bk-DAO- ϵ 5, 6.21., (e), el cual parece salirse del papel, dando un aspecto más suave.

Este análisis nos lleva a la conclusión de que la funcionalización con nylon fue más eficiente en Bk que Bpm.

6.7. Interacción superficial (Ángulo de contacto).

6.7.1. Ángulo de contacto para los materiales obtenidos a partir de Bpm.

En la figura 6.22., se presentan las imágenes correspondientes a las pruebas de ángulo de contacto para las muestras basadas en Bpm, tanto por el lado CB (primera columna) como para el lado CO (segunda columna).

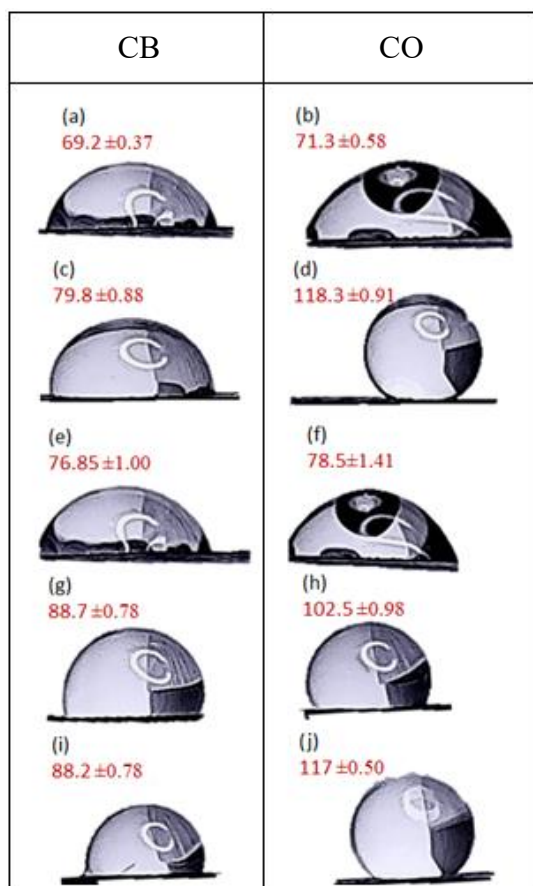


Figura 6.22. Pruebas de ángulo de contacto para ambos lados CB (primer columna) y CO (segunda columna), de los materiales Bpm (primer renglón), Bpm-DAO (segundo renglón), Bpm-DAO-ε1 (tercer renglón), Bpm-DAO-ε3 (cuarto renglón) y), Bpm-DAO-ε5 (último renglón).

En ella se puede ver que el material prístino tiene un comportamiento hidrofílico ($<90^\circ$) por ambos lados (CB y CO), ver figura 6.22., (a) y (b), con un valor ligeramente menor para el lado CB. Esta pequeña variación se debe a que, por un lado, el lado CB tiene una mayor cantidad de grupos que contienen oxígeno, particularmente los grupos $-\text{COOH}$ cuya

intensidad en los espectros FT-IR es mayor que en el lado CO, y por otro lado, a la presencia de posibles residuos de surfactante sobre la superficie de algunos NTCPM.

Cuando se funcionaliza con DAO, el lado CB presenta un ligero incremento en el ángulo de contacto respecto al prístino, indicando que su carácter hidrofóbico se incrementó, aunque en general sigue siendo hidrofílico ($< 90^\circ$), ver figura 6.22., (c). En contraparte, el lado CO, figura 6.22. (d), adquiere un comportamiento completamente hidrofóbico ($> 90^\circ$) incrementando su ángulo de contacto hasta 118.3.

La introducción de grupos polares NH, debería aumentar el carácter hidrofílico, sin embargo, la longitud de la cadena alquilo hace que se vaya perdiendo esta polaridad y, por lo tanto, el buckypaper incrementa su carácter hidrofóbico. Por otro lado, en el caso de las diaminas lineales, como DAO, la presencia de los dos grupos NH produce dos momentos dipolares en los extremos, los cuales apuntan en sentido opuesto, por lo que el momento dipolar de las moléculas es cero, haciendo que la molécula tenga un carácter no polar.

El efecto hidrofóbico se incrementa en el lado CO, lo cual se puede atribuir a que la superficie de CO es menos plana, según lo visto en SEM. Se sabe que la rugosidad a escala micro o nanométrica de una superficie, puede hacer que la gota de agua queda apoyada entre los picos de las protuberancias, haciendo que el contacto total sea menor, originando que la gota tome una forma más esférica (figura 6.23). Dicho efecto se conoce como superhidrofobicidad y se observa comúnmente en la hojas de las planta flor de loto.

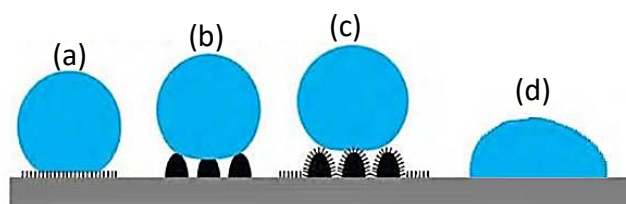


Figura 6.23. Interacción del ángulo de contacto, en superficies rugosas (a, b, c) y superficie lisa (d).

Al funcionalizar con ϵ -caprolactama en relación 1:1, el papel vuelve a adquirir un comportamiento hidrofílico en ambas caras de Bpm, probablemente por la pérdida de la amina observado por SEM y AFM, y al bajo contenido de nylon. El nylon contiene un grupo carbonilo y un grupo hidroxilo, por lo que tienden a tener un comportamiento hidrofílico.

Sin embargo, al aumentar el contenido de nylon en relación 3:1 y 5:1 el ángulo de contacto aumenta hasta tener un comportamiento hidrofóbico, esto es atribuido a que al aumentar el contenido de ϵ -caprolactama, la longitud de la cadena de nylon se incrementa, ocasionando que la interacción entre los NTC y el polímero provocan un desorden lateral, forzando con

esto a que las cadenas se aparten e interfieran en la cohesión intermolecular de los grupos polares existentes, y por lo tanto, el buckypaper tiende a aumentar el ángulo de contacto.

5.7.2. Ángulo de contacto para los materiales obtenidos a partir de Bk.

El ángulo de contacto para los materiales basados en Bk (sintetizado sin surfactante) se presenta en la figura 6.24. En ella se observa el mismo comportamiento de los materiales basados en Bpm. Sin embargo, en Bpm (prístino) el ángulo de contacto ligeramente menor que Bk (prístino), por lo que se piensa que puede ser debido al surfactante residual, esto está en concordancia con las pruebas de dispersión.

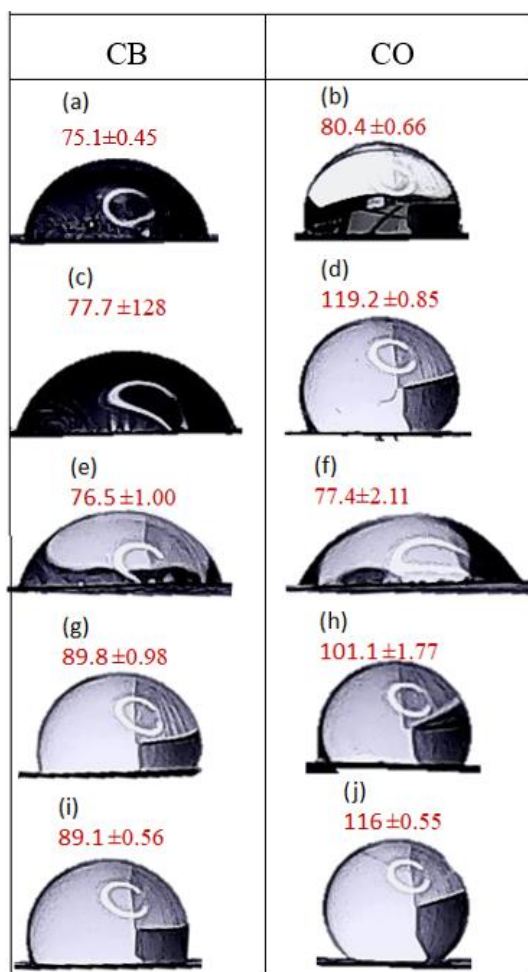


Figura 6.24. Pruebas de ángulo de contacto para ambos lados CB (primer columna) y CO (segunda columna), de los materiales Bk (primer renglón), Bk-DAO (segundo renglón), Bk-DAO-ε1 (tercer renglón), Bk-DAO-ε3 (cuarto renglón) y), Bk-DAO-ε5 (último renglón).

6.7.2. Ángulo de contacto para los materiales obtenidos a partir de Bps

En la figura 6.25., se observan las imágenes del ángulo de contacto para los materiales obtenidos a partir de Bps. En ella se observa el mismo efecto que en los de Bpm, donde el ángulo tiene un comportamiento hidrofílico para el material prístino, sin embargo, los valores son más bajos para la CB y más altos para la CO en comparación con su contraparte en Bpm y Bk.

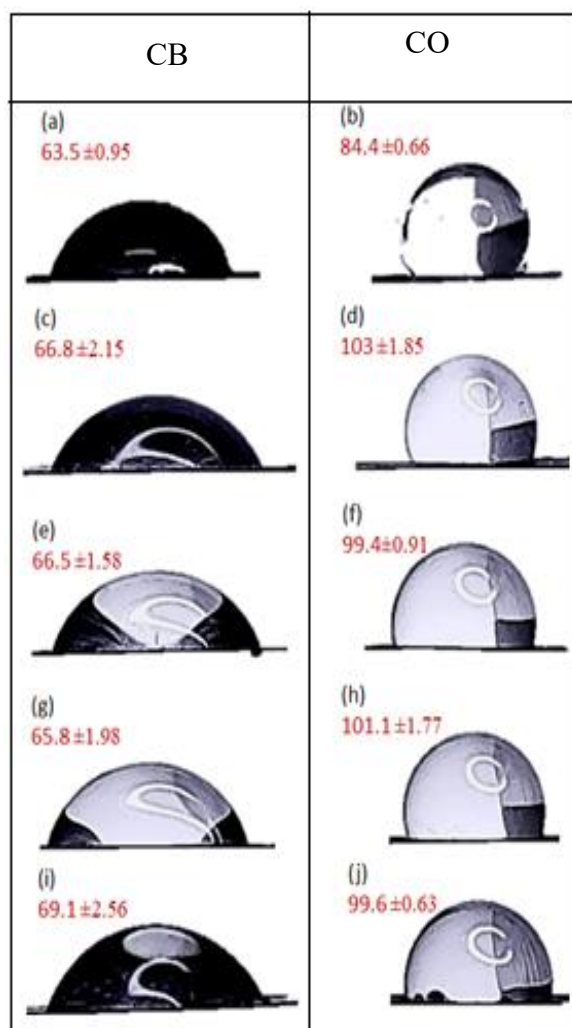


Figura 6.25. Pruebas de ángulo de contacto para ambos lados CB (primer columna) y CO (segunda columna), de los materiales Bps (primer renglón), Bps-DAO (segundo renglón), Bps-DAO-ε1 (tercer renglón), Bps-DAO-ε3 (cuarto renglón) y), Bps-DAO-ε5 (último renglón).

5.8. Estimación de la porosidad en Bp.

Los Bp se secaron y pesaron después de un proceso de inmersión en agua de 72 horas a temperatura ambiente, se calculó el % de porosidad de acuerdo con la ecuación 1 descrita en la sección 4.3.5. Los resultados para todas las muestras se resumen en la tabla 6.8.

Tabla 6.8. Porosidad de los materiales basados en Bpm (segunda columna), Bk (tercera columna) y Bps (cuarta columna).

Material	Porosidad % (Bpm)	Porosidad % (Bk)	Porosidad % (Bps)
Prístino	45.83	52.23	40.83
-DAO	1.01	1.06	1.04
-DAO-ε1	10.24	10.35	8.34
-DAO-ε3	2.20	1.29	1.30
-DAO-ε5	2.22	1.25	1.29

Analizando Bpm se observa un enorme descenso en la porosidad cuando se funcionaliza con amina, disminuyendo aproximadamente un 44%. Para la muestra Bpm-DAO-ε1, incrementa un poco la porosidad en comparación con Bpm-DAO. Al aumentar el contenido de nylon 6, vuelve a disminuir el porcentaje de porosidad. Este comportamiento concuerda con lo observado por SEM.

En la tabla 6.8., segunda columna, se presentan los resultados para los materiales basados en Bk. Aquí se puede ver que el papel prístino presenta mayor porcentaje de porosidad, inclusive mayor que Bpm. El comportamiento de las muestras funcionalizadas es idéntica que en el caso anterior.

En la tercera columna de la tabla 6.8, se presentan los resultados para los materiales basados en Bps. La misma pérdida de porosidad se observó para las distintas funcionalizaciones. La comparación de la porosidad entre los materiales prístinos Bpm, Bk y Bps, (tablas 6.8), indica que este último fue el más compacto, debido al que los NTCPS son de menor longitud y

menor radio, lo que produce durante la filtración, estos queden más juntos. Cabe resaltar que este método para estimar la porosidad es solo una aproximación, una medición con mayor precisión requiere el uso de equipos más sofisticados, ya sea por absorción gases o por métodos acústicos, por mencionar algunos.

6.10. Propiedades mecánicas: Estimación del módulo de Young.

En la figura 6.26., se presenta la imagen representativa de la forma en que se determinó el módulo de Young, para lo que requiere la imagen del papel antes de aplicarle la carga (a) y del papel flexionado por la carga (b). En el anexo se muestra el ajuste del modelo de Euler-Bernoulli para la digitalización de la viga mostrada. El valor del coeficiente del ajuste fue de 0.9997.

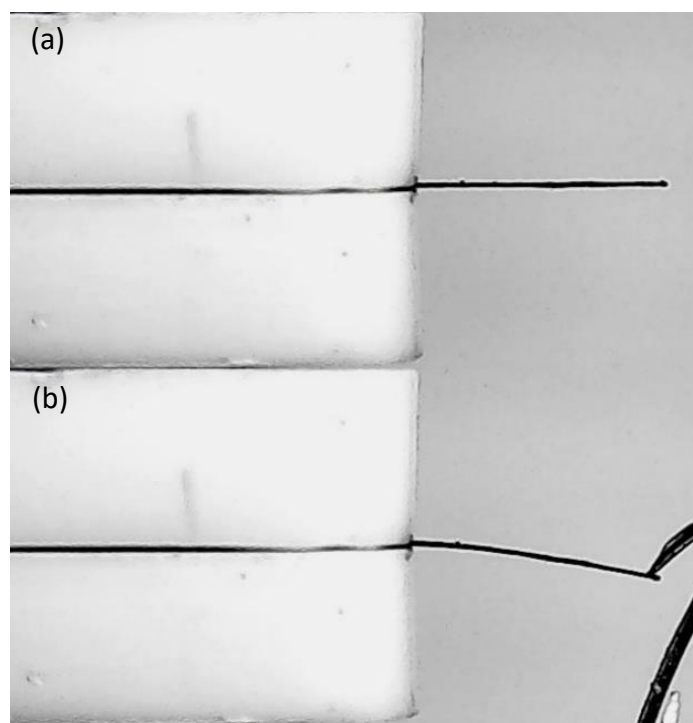


Figura 6.26. (a) Buckypaper previo a la deflexión. (b) después de la deflexión.

En la tabla 6.9., se muestra un resumen de los valores del módulo de Young para cada material obtenido, considerando a los papeles como vigas sólidas, mientras que en la tabla 6.10., se muestran los valores del módulo de Young considerando el área efectiva, es decir descontando la porosidad de cada muestra.

Tabla 6.9. Valores del módulo de Young (GPa) de los diferentes papeles, considerados como sólidos.

Material	E en GPa. (Bpm)	E en GPa. (Bk)	E en GPa. (Bps)
Prístino	2.74±0.11	3.22±0.15	1.95±0.14
-DAO	5.53±0.21	6.70±0.17	6.16±0.25
-DAO-ε1	4.97±0.12	5.07±0.20	6.01±0.12
-DAO-ε3	6.41±0.17	8.03±0.16	8.76±0.16
-DAO-ε5	6.01±0.12	8.92±0.14	9.02±0.21

Tabla 6.10. Valores del módulo de Young (E) en GPa., para los diferentes papeles, considerado el área efectiva.

Material	E en GPa. (Bps)	E en GPa. (Bk)	E en GPa. (Bps)
Prístino	6.45±0.26	5.11±0.12	4.01±0.11
-DAO	11.63±0.18	9.78±0.11	13.69±0.20
-DAO-ε1	10.99±0.14	8.12±0.11	11.46±0.19
-DAO-ε3	12.12±0.24	13.29±0.13	12.15±0.11
-DAO-ε5	12.35±0.11	13.90±0.14	12.95±0.14

La corrección considerando al área efectiva no cambia el comportamiento del módulo de Young para los distintos materiales, sin embargo, si cambia su valor.

El módulos de Young (corregido) para los materiales prístinos, 6.45 GPa (para Bpm), 5.11 GPa (para Bk) y 5.56 GPa (para Bps), concuerda con lo reportado en la literatura, tanto por

modelado, como por pruebas experimentales para Bp con NTCPM [7,100] y con lo reportado en [52] para Bp sintetizados con NTCPS.

La muestra Bk exhibió un módulo de Young ligeramente menor que el Bpm, y Bps presento el valor más bajo de los tres. En general, la interacción entre los nanotubos en los papeles se da a través de fuerzas de van der Waals, que son relativamente débiles y permiten el desplazamiento entre nanotubos, los cuales se desplazan con mayor facilidad al aplicar una carga. Cuando están presente grupos oxigenados, como en Bpm y Bk, estos grupos interactúan formando puentes de hidrogeno entre sí, aumentando la interacción entre NTC, lo que ocasiona un material más fuerte ante la deformación.

El incremento del módulo de Young en las muestras funcionalizadas con DAO, se debe a que la interacción entre las moléculas de amins que cubre los nanotubos es más intensa, además de la formación de enlaces fuertes covalentes que producen entrecruzamiento de los nanotubos incrementando su interacción, dando como resultado un material híbrido con mayor resistencia ante la deformación.

Cuando se funcionaliza con ϵ -caprolactama en relación 1:1, el módulo de Young decae un poco, ya que como se había visto por microscopias, hay una pérdida de la amina que recubre los nanotubos, lo que ocasiona una disminución en la intensidad de la interacción entre nanotubos. Más aún, la interacción entre las cadenas poliméricas que envuelven al nanotubo confiere cierto grado de elasticidad al buckypaper frente a la deformación.

Al aumentar el contenido de nylon el módulo de Young aumenta hasta valores de entre 12 y 13 GPa, lo cual está de acuerdo con los modelos y simulaciones sobre el efecto del entrecruzamiento de los nanotubos en compuestos con poliamida [38,101–103]. El polímero cubre los nanotubos, por lo que impide el deslizamiento de estos dentro del papel, incrementando el módulo de Young.

6.11. Determinación de conductividad.

En la figura 6.27., 6.28., y 6.29., se presentan las curvas de voltaje (V) vs intensidad de corriente eléctrica (I), para los materiales obtenidos a partir de Bpm, Bk y Bps, respectivamente. En todos los casos, se observa un comportamiento lineal, con un coeficiente de correlación de 0.999999.

En general, la ley de Ohm (que relaciona V, I y R (resistencia eléctrica)), establece una regla para determinar el valor de una de ellas cuando se conocen las otras dos. En los casos particulares donde la relación es lineal al variar I o V, la resistencia eléctrica se relaciona directamente con la pendiente de la recta (m).

$$V = R I \quad \dots \text{ (Ley de Ohm)}$$

La resistencia eléctrica depende de factores geométricos, así como de la conductividad eléctrica (σ) de la forma siguiente:

$$R = \frac{l}{\sigma * A}$$

Donde l es la longitud de la muestra, y A es el área de la sección transversal ($A = \text{ancho} * \text{espesor}$). Introduciendo esta relación en la ecuación de la ley de Ohm, nos queda que:

$$V = \left(\frac{l}{\sigma * A} \right) I$$

El término entre paréntesis corresponde a la pendiente (m) de las rectas obtenidas, por lo que podemos establecer que:

$$m = \frac{l}{\sigma * A} \quad \text{ó} \quad \sigma = \frac{l}{m * A}$$

De esta última relación se puede ver que la conductividad se incrementa al reducirse la pendiente, además, se tiene el mismo efecto al disminuir el espesor, ya que $A = a * e$; ($a = \text{ancho}$, $e = \text{espesor}$).

6.11.1. Materiales basados en Bpm.

La figura 6.27., corresponde a las gráficas de V vs I de los materiales basados en Bpm, los valores de la conductividad eléctrica calculados a partir de las dimensiones de las muestras y las pendientes de las rectas se resumen en la tabla 6.11, para todas las muestras.

Como se puede observar en la primera columna de esta tabla 6.11., para Bpm prístino el valor de conductividad es de 14.79 S/cm, cuyo valor se encuentra en el intervalo reportado en la literatura para estos materiales (10-1000 S/cm [104]). Esta conductividad es mucho menor a la reportada para los NTC individuales (10,000-30,000 S/cm [105]), ya que en los papeles la conductividad eléctrica de los NTC está limitada en gran medida por la resistencia de contacto entre los tubos [106].

La funcionalización con DAO en relación 1:1, incrementa la conductividad eléctrica hasta 23.8 S/cm, debido a dos efectos, el primero; se debe a que el espesor tuvo una disminución, y el segundo, al hecho de que la diamina puede formar entrecruzamiento entre NTCPM en el papel. Estos enlaces cruzados pueden proporcionar caminos más eficientes para la transferencia de electrones, en comparación con los saltos electrónicos entre nanotubos prístinos adyacentes.

En las muestras funcionalizadas con Nylon, la conductividad disminuye hasta valores cercanos al prístino. Este efecto se debe en mayor medida a la presencia del polímero, más que a la disminución del espesor, ya que en las muestras Bpm-ODA-ε1 y Bpm-ODA-ε3 el espesor disminuye, por lo que se esperaría que su conductividad se incrementara. Tomando en cuenta que el nylon 6 puro tiene carácter de aislante eléctrico ($\sigma = 10^{-14} - 10^{-16} \text{ S/cm}$), se puede entender que la disminución en la conductividad está relacionada con el incremento del contenido de nylon en las muestras.

6.11.2. Materiales basados en Bk.

La figura 6.28., corresponde a las gráficas de V vs I de los materiales basados en Bk. En las gráficas se observa que la pendiente permanece prácticamente sin cambios para los materiales Bk, Bk-DAO-ε1 y Bk-DAO-ε3, pero para Bk-DAO-ε5 se observa un ligero incremento. Los espesores determinados para estos materiales tienen un valor promedio de $37 \mu\text{m}$, con una variación $\sim \pm 1 \mu\text{m}$. Esto explica el comportamiento en la conductividad de los primeros cuatro muestras, sin embargo, la reducción en la conductividad de la última no corresponde al incremento de $+1 \mu\text{m}$ en el espesor determinado para esta muestra ($38 \mu\text{m}$), por lo que la disminución en la conductividad de esta muestra se relaciona con las propiedades no conductoras del nylon, el cual está en mayor cantidad en esta muestra

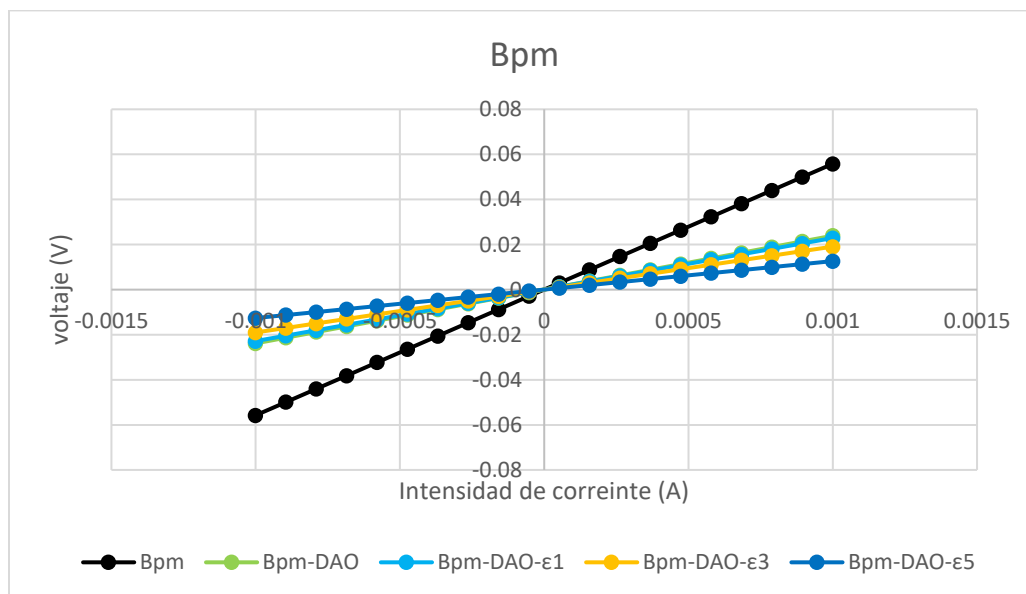


Figura 6.27. Curvas de I vs v, de las muestras basadas en Bpm.

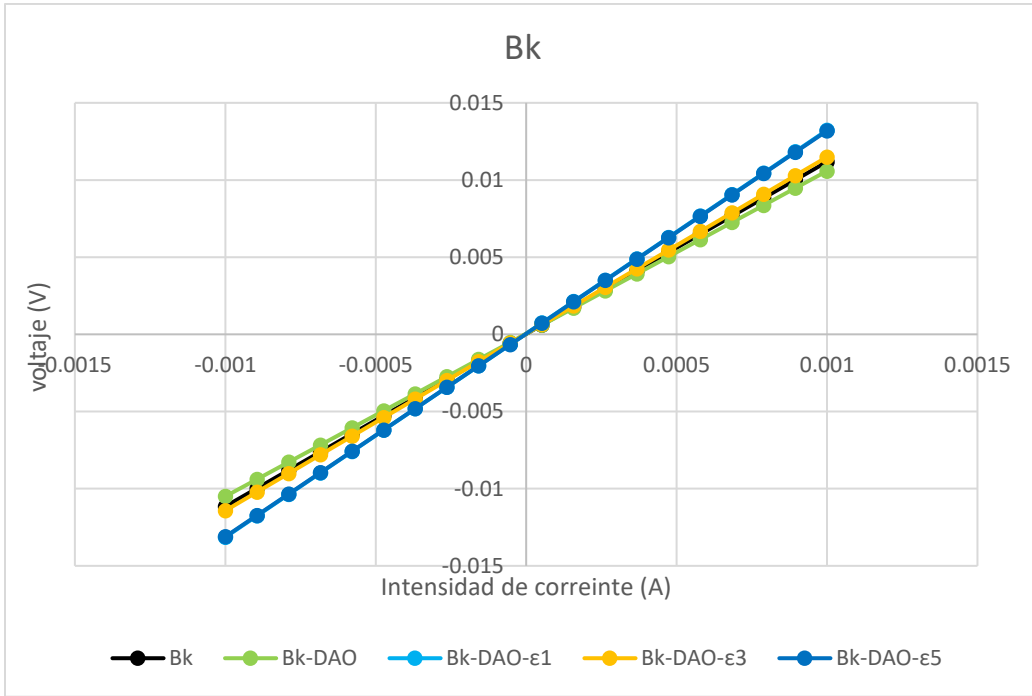


Figura 6.28. Curvas de I vs v, de las muestras basadas en Bk.

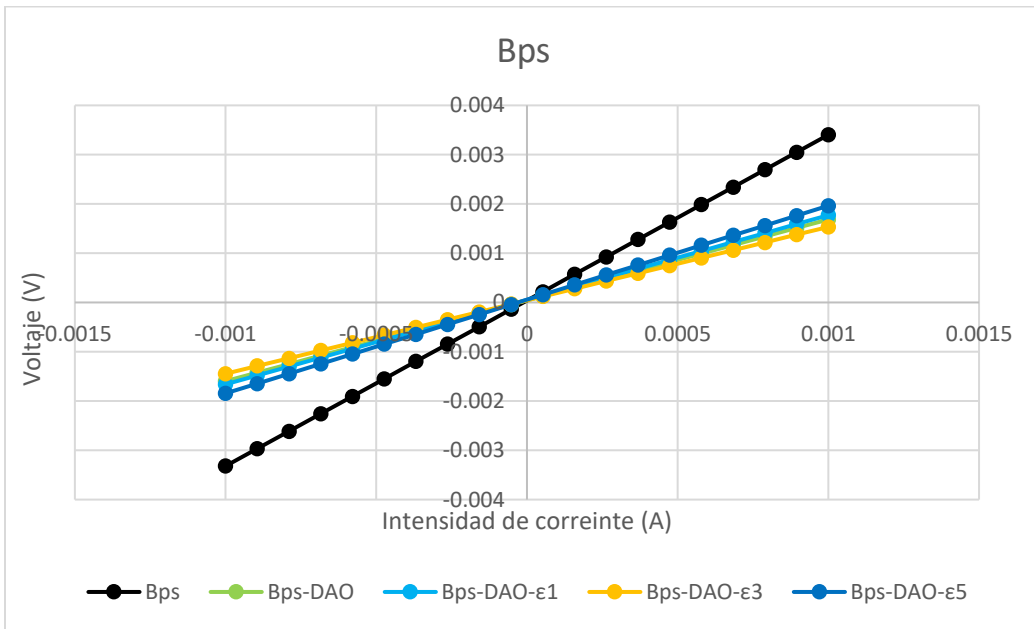


Figura 6.29. Curvas de I vs v, de las muestras basadas en Bps.

Tabla 6.11. Valores de conductividad para los materiales obtenidos a partir de Bpm (segunda columna), Bk (tercer columna) y Bps (cuarta columna).

Conductividad	σ (s/cm)	σ (s/cm)	σ (s/cm)
Material	(Bpm)	(Bk)	(Bps)
Prístino	14.7±0.21	25.0±0.39	135.6±0.22
-DAO	23.8±0.14	35.8±0.34	138.9±0.18
-DAO-ϵ1	15.6±0.26	28.4±0.45	136.5±0.23
-DAO-ϵ3	9.9±0.17	20.5±0.15	129.1±0.16
-DAO-ϵ5	7.3±0.23	15.9±0.25	127.2±0.21

6.11.3. Materiales basados en Bps.

Las curvas de V vs I para los materiales basados en Bps se presentan en la figura 6.29., y los valores de sus conductividades se pueden ver en la última columna de la tabla 6.11.

Los valores de conductividad obtenidos para los materiales basados Bps, siguen la misma tendencia que aquellos obtenidos con Bpm, donde la funcionalización con DAO la incrementa y las funcionalizaciones con nylon la disminuye. Los cambios en la conductividad de las muestras preparadas con Bps fueron menores que en los Bpm, esto podría ser debido a que los NTCPM utilizados fueron mucho más largos que los NTCPS, y fueron sometidos a un proceso de purificación con una mezcla de ácido, incrementando los grupos -COOH sobre su superficie, lo que dio como resultado un papel en donde los NTCPM estaban “enredados”, y con mayor número de sitios reactivos, estos resultados están de acuerdo a estudios anteriores realizados en [104], para Buckypaper sintetizados con NTCPM y con NTCPS.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 conclusiones.

6.1.1 Conclusiones

- En este trabajo se logró sintetizar con NTCPM y caracterizar el material buckypaper/nylon 6 con y sin el uso de surfactante, mediante la funcionalización en fase de gas en dos etapas, así como buckypaper con NTCPS con el uso de surfactante. Asu vez, los materiales obtenidos mejoraron el módulo de Young con la funcionalización, sin alterar demasiado las propiedades eléctricas naturales del Bp prístino. Estos fueron los objetivos trazados al inicio de la tesis, mismos que fueron cumplidos exitosamente.
- Se sintetizo un material homogéneo, donde la funcionalización se produjo tanto en la superficie, como en el interior del material.
- La funcionalización en fase gas en dos etapas descrito en la sección 3.1 se adaptó exitosamente para la incorporación de nylon 6 en el buckypaper, siendo un método factible, ya que esto nos permite modular las propiedades físicas del material, dependiendo del contenido de nylon y con poco impacto ambiental.
- Cabe resaltar que la síntesis de Buckypaper por el método de filtración en vacío sin el uso de surfactante resulto ser una metodología conveniente, ya que se obtuvo un material con propiedades físicas similares y en algunos casos superiores a las de su homologo sintetizado con surfactante, esta técnica permite la fabricación de buckypaper de buena calidad; de forma reproducible y relativamente económica.

6.2 Perspectivas a futuro.

- Caracterizar la porosidad de los tres buckypaper por absorción de gases u otro método más fino que el utilizado en este trabajo, para tener un dato más cercano a lo real.

- Determinar la estabilidad térmica de los buckypaper por un análisis termogravimétrico (TGA).
- Evaluar y buscar una posible aplicación, de acuerdo a las propiedades obtenidas en los buckypapers sintetizados prístinos, así como para sus híbridos.

CAPÍTULO VIII

REFERENCIAS

- [1] S. J. Walker, “The Structure of Graphite. 7 49,” vol. 1, no. 1855, pp. 1123–1125, 1924.
- [2] W. H. Bragg and W. L. Bragg, “The Structure of the Diamond Article cited in :,” no. September, 1913.
- [3] T. Chou, E. T. Thostenson, and L. Gao, “ADVANCES IN THE SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CARBON NANOTUBE COMPOSITES.”
- [4] P.-C. Ma and J.-K. Kim, *Carbon Nanotubes for Polymer Reinforcement*. 2011.
- [5] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. E. Gorga, “Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview,” *J. Compos. Mater.*, 2006.
- [6] J. N. Coleman *et al.*, “Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives,” *Appl. Phys. Lett.*, 2003.
- [7] M. M. Zaeri, S. Ziaei-Rad, A. Vahedi, and F. Karimzadeh, “Mechanical modelling of carbon nanomaterials from nanotubes to buckypaper,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 13, pp. 3916–3930, 2010.
- [8] J. H. Liu, H. Y. Miao, S. Lakshmanan, L. C. Wang, and R. H. Tsai, “Fabrication of metal alloy-deposited flexible MWCNT buckypaper for thermoelectric applications,” *J. Nanomater.*, 2013.
- [9] Y. Chen *et al.*, “Application of response surface methodology in the optimization of laser treatment in buckypaper lighting for field emission displays,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2013.
- [10] J. Che, P. Chen, and M. B. Chan-Park, “High-strength carbon nanotube buckypaper composites as applied to free-standing electrodes for supercapacitors,” *J. Mater. Chem. A*, 2013.
- [11] Z. Li, P. Dharap, S. Nagarajaiah, E. V. Barrera, and J. D. Kim, “Carbon Nanotube Film Sensors,” *Adv. Mater.*, 2004.
- [12] I. Kang, M. J. Schulz, J. H. Kim, V. Shanov, and D. Shi, “A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring,” *Smart Mater. Struct.*, 2006.
- [13] X. Li, C. Levy, and L. Elaadil, “Multiwalled carbon nanotube film for strain sensing,” *Nanotechnology*, 2008.
- [14] M. H.-O. Rashid and S. F. Ralph, “Carbon Nanotube Membranes: Synthesis,

- Properties, and Future Filtration Applications,” *Nanomaterials*, vol. 7, no. 5, p. 99, 2017.
- [15] S. Gross, *Green Processes for Nanotechnology*. 2015.
- [16] V. A. Basiuk *et al.*, “‘Green’ derivatization of carbon nanotubes with Nylon 6 and L-alanine,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, no. 45, pp. 4420–4426, 2006.
- [17] V. A. Basiuk and E. V. Basiuk, “Derivatisation of carbon nanotubes with amines: A solvent-free technique,” in *Micromanufacturing and Nanotechnology*, 2006.
- [18] V. A. Basiuk and E. V. Basiuk, “Derivatisation of carbon nanotubes with amines: A solvent-free technique,” *Micromanufacturing Nanotechnol.*, pp. 441–452, 2006.
- [19] E. V. Basiuk *et al.*, “Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1355–1368, 2015.
- [20] E. V. Basiuk and V. A. Basiuk, “Green chemistry of carbon nanomaterials,” in *Technical Proceedings of the 2014 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2014*, 2014.
- [21] P. Ehrenfreund and B. H. Foing, “Fullerenes and Cosmic Carbon,” vol. 329, no. September, pp. 1159–1160, 2010.
- [22] A. Krueger, *Carbon Materials and Nanotechnology*. 2010.
- [23] H. O. Pierson, “Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes,” *Handb. Carbon, Graph. Diam. Fullerenes*, 1993.
- [24] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, 1991.
- [25] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*, 1993.
- [26] K. D. Sattler, *Handbook of Nanophysics. 1. Principles and Methods*. 2010.
- [27] N. Grobert, “Carbon nanotubes – importance of clean CNT material for the success of future applications .,” *Rev. Lit. Arts Am.*, 2007.
- [28] D. Tasis *et al.*, “Chemistry of Carbon Nanotubes Chemistry of Carbon Nanotubes,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. February, pp. 1105–1136, 2006.
- [29] K. Balasubramanian and M. Burghard, “Chemically functionalized carbon nanotubes,” *Small*, 2005.
- [30] “Basiuk, Vladimir a. and Basiuk, E. v. Chemistry of Carbon Nanotubes. Volumen 1, (2008).pdf.” .
- [31] J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, and V. Meunier, “Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, 2011.

- [32] M. Rahmandoust and A. Öchsner, "Defects: Defects in Carbon Nanotubes," *CRC Concise Encycl. Nanotechnol.*, vol. 35, no. 12, pp. 158–165, 2016.
- [33] P. G. Collins, "Defects and Disorder in Carbon Nanotubes," *Oxford Handb. Nanosci. Technol. Front. Adv.*, pp. 1–73, 2009.
- [34] M. Meyyappan, *Science and Applications Edited By.* 2005.
- [35] I. W. Peter Chen, R. Liang, H. Zhao, B. Wang, and C. Zhang, "Highly conductive carbon nanotube buckypapers with improved doping stability via conjugational cross-linking," *Nanotechnology*, 2011.
- [36] D. Tománek and A. Jorio, "Introduction to the important and exciting aspects of carbon-nanotube science and technology," *Carbon Nanotub.*, 2008.
- [37] J.-V. V. G. & C. Kg. Ritz, H. Fuchs, H. Kieczka, and W. C. Moran, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry," *Ullmann's Encyclopedia* 2000.
- [38] a Hirsch and O. Vostrowsky, "Functionalization of carbon nanotubes," *Funct. Mol. Nanostructures*, 2005.
- [39] S. Niyogi *et al.*, "Chemistry of single-walled carbon nanotubes," *Acc. Chem. Res.*, 2002.
- [40] E. V. Basiuk and V. A. Basiuk, "Green Chemistry of Carbon Nanomaterials," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014.
- [41] E. V. Basiuk *et al.*, "Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: Looking for cross-linking effects," *Appl. Surf. Sci.*, 2012.
- [42] E. V. Basiuk *et al.*, "Solvent-free covalent functionalization of nanodiamond with amines," in *Applied Surface Science*, 2013.
- [43] E. V. Basiuk (Golovataya-Dzhymbeeva) *et al.*, "'Green' Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011.
- [44] I. J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, T. Y. Gromovoy, M. I. Chávez-Uribe, V. A. Basiuk, and E. V. Basiuk, "Solvent-free functionalization of fullerene C60 and pristine multi-walled carbon nanotubes with aromatic amines," *Appl. Surf. Sci.*, 2015.
- [45] V. A. Basiuk *et al.*, "Noncovalent functionalization of pristine CVD single-walled carbon nanotubes with 3d metal(II) phthalocyanines by adsorption from the gas phase," *Appl. Surf. Sci.*, 2018.
- [46] S. J. Weininger and F. R. Stermitz, "Química orgánica," 1988.
- [47] H. Fong, W. Liu, C. S. Wang, and R. A. Vaia, "Generation of electrospun fibers of

- nylon 6 and nylon 6-montmorillonite nanocomposite,” *Polymer (Guildf)*., 2001.
- [48] T. D. Fornes and D. R. Paul, “Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*., 2003.
- [49] J. W. Cho and D. R. Paul, “Nylon 6 nanocomposites by melt compounding,” *Polymer (Guildf)*., 2001.
- [50] J. Seetharamappa, S. Yellappa, and F. D’Souza, “Carbon nanotubes: Next generation of electronic material,” *Electrochem. Soc. Interface*, 2006.
- [51] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J. K. Kim, “Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2010.
- [52] B. Ashrafi, J. Guan, V. Mirjalili, P. Hubert, B. Simard, and A. Johnston, “Correlation between Young’s modulus and impregnation quality of epoxy-impregnated SWCNT buckypaper,” in *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010.
- [53] A. Aldalbahi and M. In Het Panhuis, “Electrical and mechanical characteristics of buckypapers and evaporative cast films prepared using single and multi-walled carbon nanotubes and the biopolymer carrageenan,” *Carbon N. Y.*, 2012.
- [54] J. Boge, L. J. Sweetman, M. In Het Panhuis, and S. F. Ralph, “The effect of preparation conditions and biopolymer dispersants on the properties of SWNT buckypapers,” *J. Mater. Chem.*, 2009.
- [55] R. Smajda, Á. Kukovecz, Z. Kónya, and I. Kiricsi, “Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers,” *Carbon N. Y.*, 2007.
- [56] “citation-222622401.” .
- [57] J. L. Rigueur, S. A. Hasan, S. V. Mahajan, and J. H. Dickerson, “Buckypaper fabrication by liberation of electrophoretically deposited carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, 2010.
- [58] D. M. Khan, A. Kausar, and A. Saeed, “Research Advancement Towards Polymer/Nanodiamond Composite in Buckypaper: A Review,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 56, no. 9, pp. 946–965, 2017.
- [59] N. Hu *et al.*, “Ultrasensitive strain sensors made from metal-coated carbon nanofiller/epoxy composites,” *Carbon N. Y.*, 2013.
- [60] X. Wang, S. Lu, K. Ma, X. Xiong, H. Zhang, and M. Xu, “Tensile strain sensing of buckypaper and buckypaper composites,” *Mater. Des.*, vol. 88, pp. 414–419, 2015.
- [61] M. H. O. Rashid *et al.*, “Synthesis, properties, water and solute permeability of MWNT buckypapers,” *J. Memb. Sci.*, vol. 456, pp. 175–184, 2014.
- [62] J. Zhang and D. Jiang, “Influence of geometries of multi-walled carbon nanotubes on

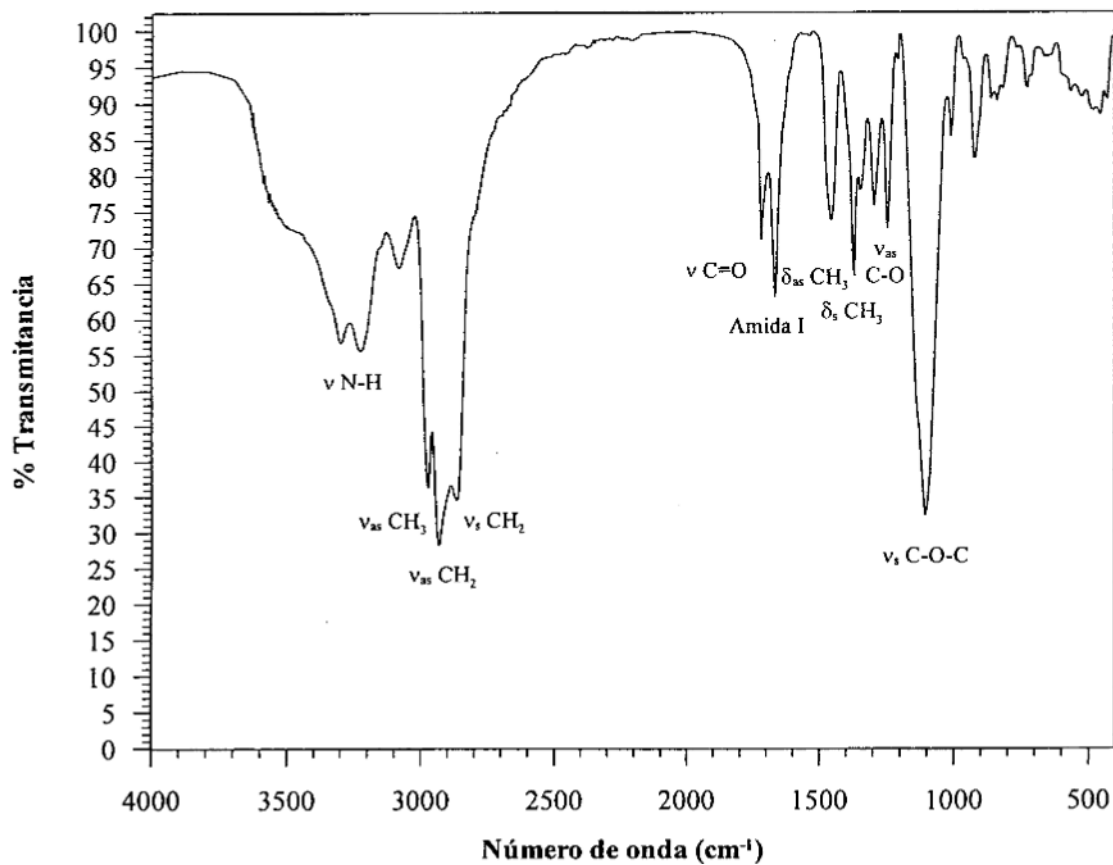
- the pore structures of Buckypaper,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 3, pp. 469–474, 2012.
- [63] Z. Spitalsky *et al.*, “The effect of oxidation treatment on the properties of multi-walled carbon nanotube thin films,” *Mater. Sci. Eng. B*, 2009.
- [64] X. Wang *et al.*, “Mechanical and electrical property improvement in CNT/Nylon composites through drawing and stretching,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 14, pp. 1677–1683, 2011.
- [65] L. J. Hall *et al.*, “Sign change of poisson’s ratio for carbon nanotube sheets,” *Science (80-.)*, 2008.
- [66] N. I. Koshkin and M. G. Shirkivich, *Manual de Física elemental*. Moscú: Mir, 1975.
- [67] Brant, J. A., y Childress, A. E. (2002) Assessing short-range membrane-colloid interactions using surface energetics, *Journal of Membrane Science* 203, 257-273.
- [68] M. Jos and N. D. E. L. O. S. Fluidos, “Capítulo 4:,” pp. 1–5, 2007.
- [69] L. A. Girifalco and R. J. Good, “A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension,” *J. Phys. Chem.*, vol. 61, no. 7, pp. 904–909, Jul. 1957.
- [70] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, and W. De Zhang, “Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 19, pp. 7214–7222, 2004.
- [71] J. Yu, K. Lu, E. Sourty, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, “Characterization of conductive multiwall carbon nanotube/polystyrene composites prepared by latex technology,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 15, pp. 2897–2903, 2007.
- [72] Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, and W.-D. Zhang, “Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites,” *Macromolecules*, 2004.
- [73] M. V. Jose *et al.*, “Morphology and mechanical properties of Nylon 6/MWNT nanofibers,” *Polymer (Guildf)*, 2007.
- [74] E. Basiuk, O. A Solis-González, E. Alvarez-Zauco, I. Puente-Lee, and V. Basiuk, *Nanohybrids of Nylon 6 with Multi-Walled Carbon Nanotubes: Solvent-Free Polymerization of ϵ -Caprolactam Under Variable Experimental Conditions*, vol. 9. 2009.
- [75] Edgar Abarca Morales. Síntesis, funcionalización y caracterización del papel de nanotubos de carbono (buckypaper). (2016).
- [76] “Luis Armando Perez Rey, Estudio espectroscopico, microscopico y de propiedades electricas de compuestos nanohibridos deoxido de grafeno y nanotubos de carbono, Tesis de Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM, 2015.” .

- [77] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, "Raman spectroscopy of carbon nanotubes," *Phys. Rep.*, vol. 409, no. 2, pp. 47–99, 2005.
- [78] S. Suzuki and H. Hibino, "Characterization of doped single-wall carbon nanotubes by Raman spectroscopy," *Carbon N. Y.*, 2011.
- [79] A. Jorio *et al.*, "G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002.
- [80] T. Belin and F. Epron, "Characterization methods of carbon nanotubes: A review," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2005.
- [81] M. Zdrojek, W. Gebicki, C. Jastrzebski, T. Melin, and A. Huczko, "Studies of Multiwall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy and Atomic Force Microscopy," *Solid State Phenom.*, 2004.
- [82] A. Jorio *et al.*, "Structural (n, m) determination of isolated single wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering," in *AIP Conference Proceedings*, 2001.
- [83] H. D. Wagner, *Raman spectroscopy of polymer-carbon nanotube composites*. Woodhead Publishing Limited, 2011.
- [84] D. Wagner and T. Raman, "Raman spectroscopy of carbon-nanotube-based composites," pp. 2407–2424, 2004.
- [85] Z. Z. Z. Wang *et al.*, "Colloquium: Structural, electronic, and transport properties of silicon nanowires," *Rev. Mod. Phys.*, 2010.
- [86] C. A. Cooper, R. J. Young, and M. Halsall, "Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2001.
- [87] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T. W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review," *Compos. Sci. Technol.*, 2001.
- [88] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, and M. S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes," *Adv. Phys.*, 2011.
- [89] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, and R. Saito, "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes," *Carbon*. 2002.
- [90] H. Murphy, P. Papakonstantinou, and T. I. T. Okpalugo, "Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 24, no. 2, p. 715, 2006.
- [91] L. Bokobza and J. Zhang, "Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites," *Express Polym. Lett.*, 2012.
- [92] S. Bernard, O. Beyssac, K. Benzerara, N. Findling, G. Tzvetkov, and G. E. Brown,

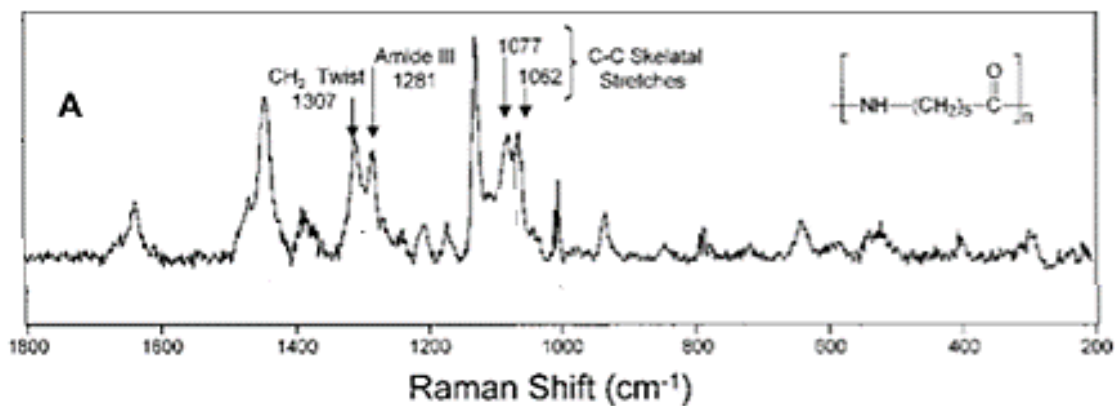
- “XANES, Raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 9, pp. 2506–2516, 2010.
- [93] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., and Avouris P., *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. 2001.
- [94] Y. Zhang, J. Zhang, H. Son, J. Kong, and Z. Liu, “Substrate-induced Raman frequency variation for single-walled carbon nanotubes,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2005.
- [95] A. S. Lobach, R. G. Gasanov, E. D. Obraztsova, A. N. Shchegolikhin, and V. I. Sokolov, “Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by organometallic chromium-centered free radicals,” *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*, 2005.
- [96] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, “Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy,” *Nano Letters*. 2010.
- [97] S. Gotovac, H. Honda, Y. Hattori, K. Takahashi, H. Kanoh, and K. Kaneko, “Effect of nanoscale curvature of single-walled carbon nanotubes on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons,” *Nano Lett.*, 2007.
- [98] J. Maultzsch, S. Reich, and C. Thomsen, “Raman scattering in carbon nanotubes revisited,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002.
- [99] F. Hennrich *et al.*, “Raman spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes from various sources,” *J. Phys. Chem. B*, 2005.
- [100] L. Berhan, Y. B. Yi, A. M. Sastry, E. Munoz, M. Selvidge, and R. Baughman, “Mechanical properties of nanotube sheets: Alterations in joint morphology and achievable moduli in manufacturable materials,” *J. Appl. Phys.*, 2004.
- [101] H. M. Hsiao and I. M. Daniel, “Elastic properties of composites with fiber waviness,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 1996.
- [102] R. D. Bradshaw, F. T. Fisher, and L. C. Brinson, “Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites-II: Modeling via numerical approximation of the dilute strain concentration tensor,” *Compos. Sci. Technol.*, 2003.
- [103] F. T. Fisher, R. D. Bradshaw, and L. C. Brinson, “Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites-I: Modulus predictions using effective nanotube properties,” *Compos. Sci. Technol.*, 2003.
- [104] I. P. Chen, R. Liang, H. Zhao, B. Wang, and C. Zhang, “Highly conductive carbon nanotube buckypapers with improved doping stability via conjugational cross-linking,” vol. 485708, 2011.
- [105] M. Miao, “Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 12, pp. 3755–3761, 2011.

- [106] E. Bekyarova *et al.*, “Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Networks,” no. 17, pp. 5990–5995, 2005.

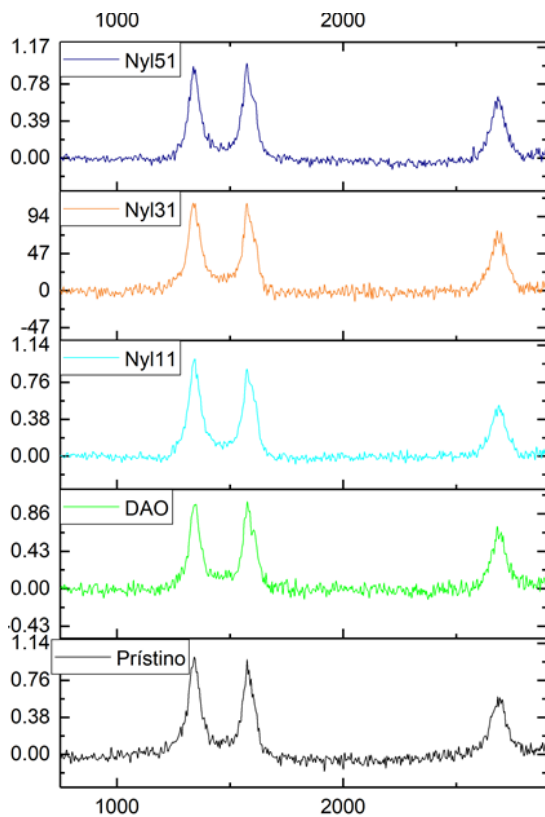
Espectro IR ϵ -caprolactama



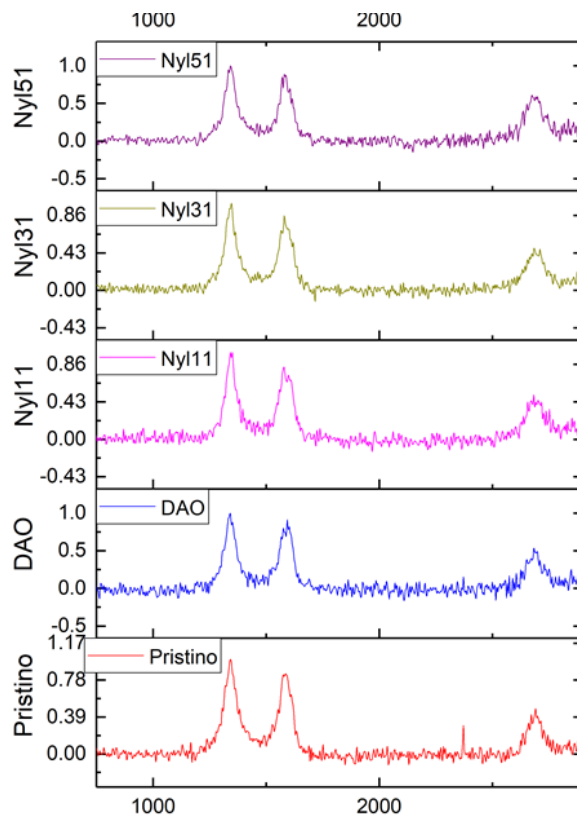
Espectro Raman Nylon 6



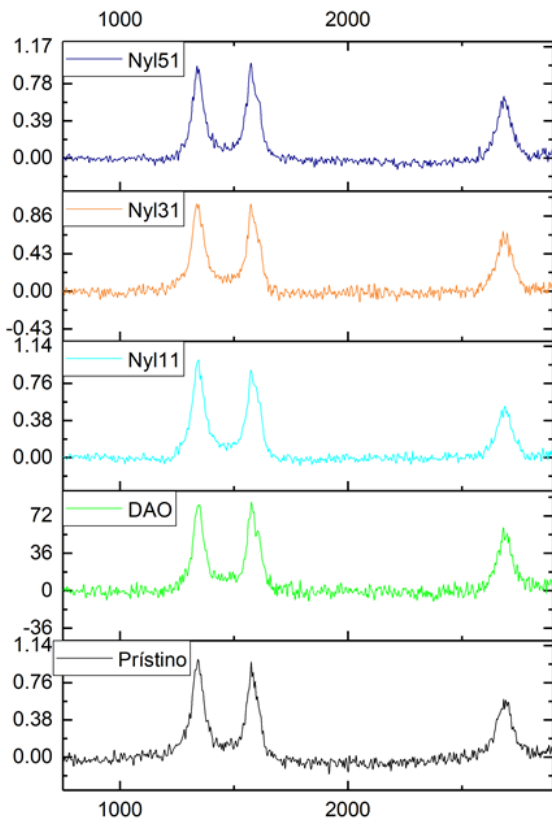
Espectros Raman normalizados.



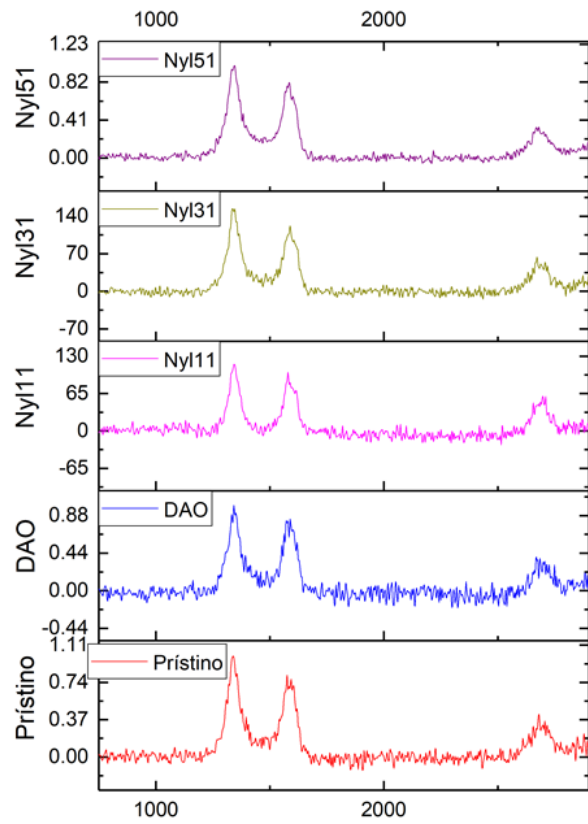
Espectros Raman Bpm CO normalizados



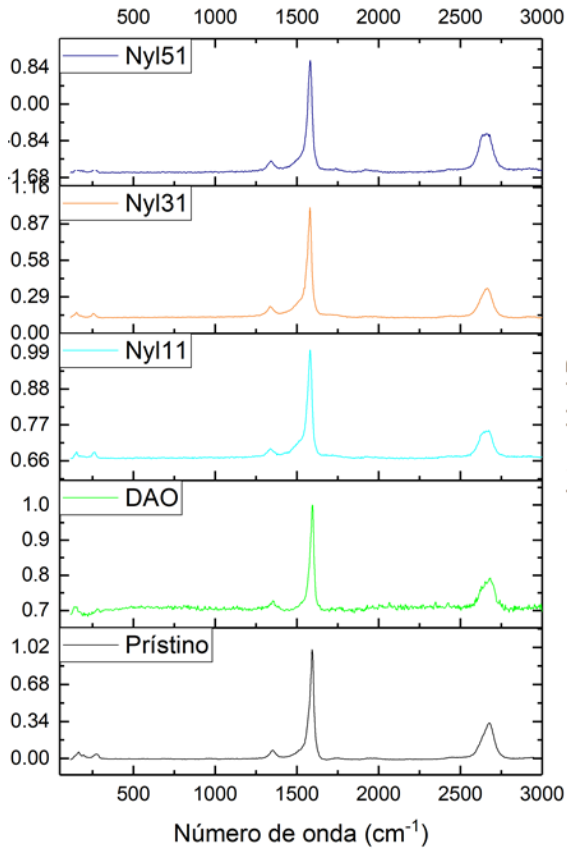
Espectros Raman Bpm CB normalizados



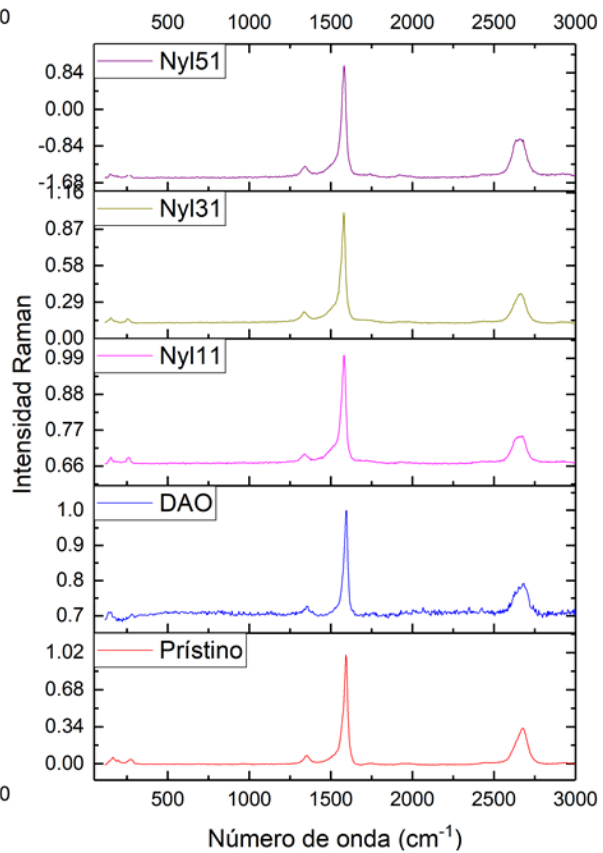
Espectros Raman Bk CO normalizados



Espectros Raman Bk CB normalizados

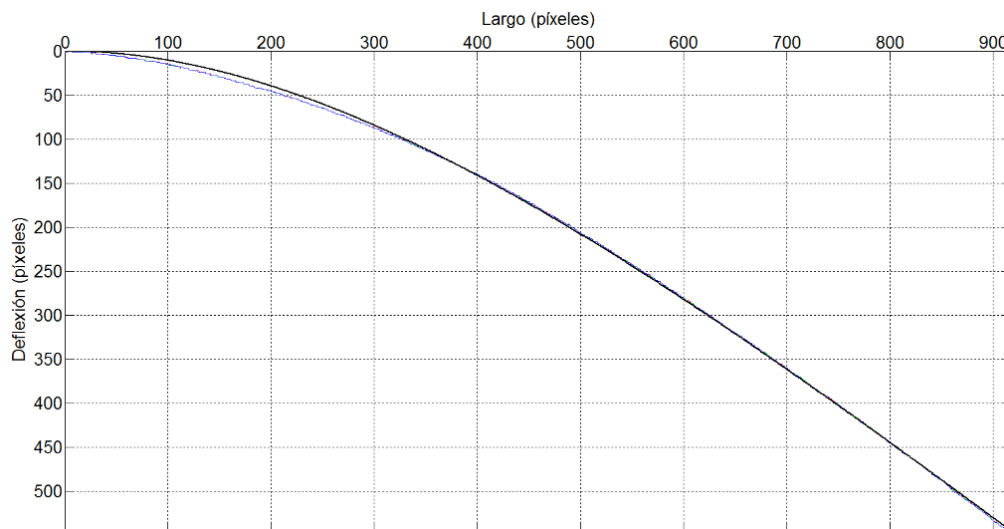


Espectros Raman Bps CO normalizados

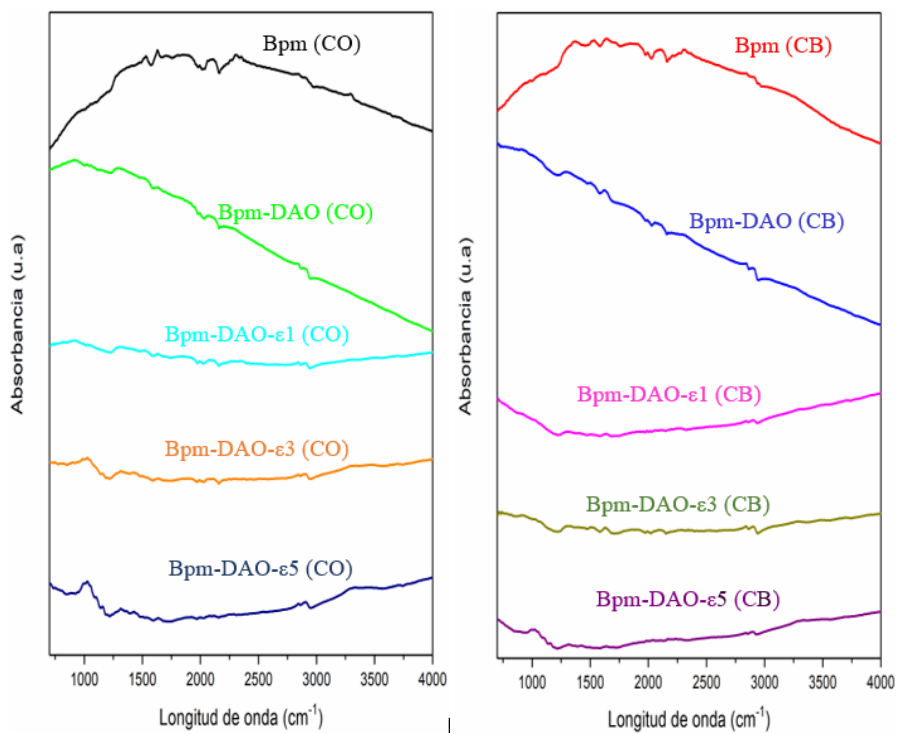


Espectros Raman Bps CB normalizados

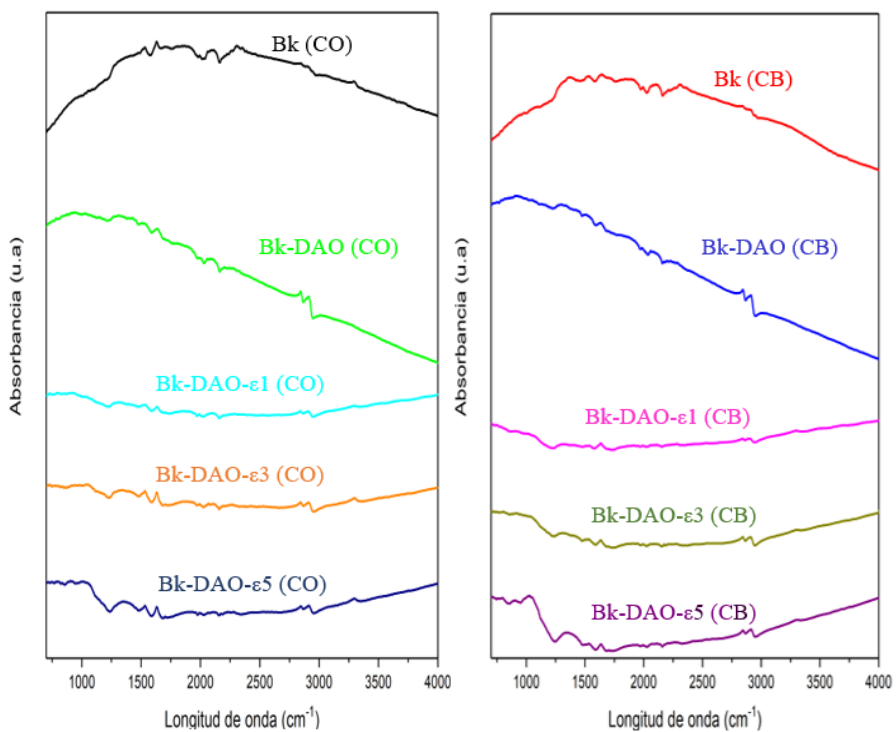
Comparación entre el modelo de Euler-Bernoulli (negro) y la deflexión del Buckypaper.



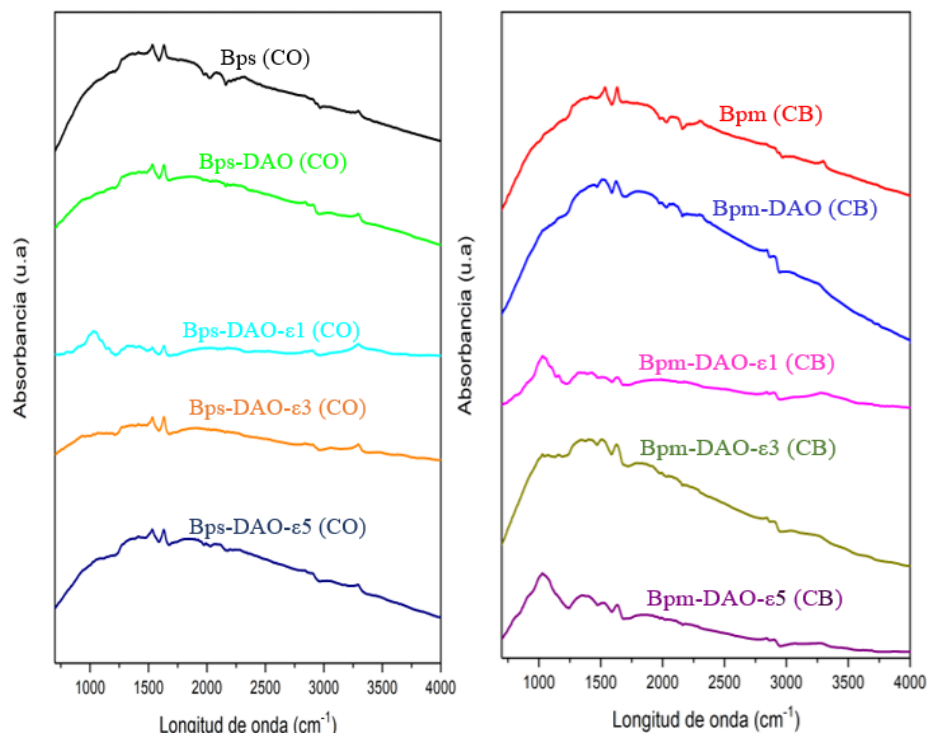
Comparación entre el modelo de Euler-Bernoulli (negro) y la deflexión del Buckypaper.



Espectros FT-IR de las caras CO y CB sin amplificar de los materiales; Bpm, Bp-DAO, Bp-DAO-ε1, Bp-DAO-ε3 y Bp-DAO-ε5.



Espectros FT-IR de las caras CO y CB sin amplificar de los materiales; Bk, Bk-DAO, Bk-DAO-ε1, Bk-DAO-ε3 y Bk-DAO-ε5.



Espectros FT-IR de las caras CO y CB sin amplificar de los materiales; Bps, Bps-DAO, Bps-DAO-ε1, Bps-DAO-ε3 y Bps-DAO-ε5.