

NANOCOMPUESTOS A BASE DE POLÍMEROS DISPERSOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO

Carlos A. Covarrubias Gordillo¹, Lorena Farías Cepeda^{1*}, Nancy V. Pérez Aguilar¹,
Ernesto Hernández Hernández²

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza S/N Col. República Oriente. Saltillo. Coahuila. CP 25280, México. Correo electrónico: lorenafarias@uadec.edu.mx

² Centro de Investigación en Química Aplicada. Departamento de Materiales Avanzados. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No.140 C.P.25250 Saltillo, Coahuila México.

Recibido: Diciembre 2012; Aceptado: Enero 2013

RESUMEN

Los requerimientos de la industria y estilo de vida actual han cambiado, y con ello, los materiales y procesos de obtención. Los nanomateriales a base de matrices poliméricas, reforzados con nanoestructuras de carbono, por medio de tecnología látex, han demostrado ser de sumo interés al contar con una mejora en las propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, pensando en las necesidades de la industria actual. Se han realizado diversos estudios en cuanto a la generación de estos nanomateriales, pero aún queda mucho por estudiar como los efectos producidos por la concentración de las nanoestructuras, así como el tamaño y distribución de las partículas poliméricas.

Palabras clave: Nanocompuesto, Tecnología látex, Tamaño de partícula, Polimerización en emulsión, Nanofibras de carbono.

ABSTRACT

Industry requirements and current lifestyles have changed, and with it, the materials and processes used to obtain. Nanomaterials based polymer matrices reinforced with carbon nanostructures, obtained by latex technology, have proven to be of great interest. With this type of nanomaterial have improved mechanical, electrical and optical properties, according of those requeriments in the industry today, there have been several studies regarding the generation of these nanomaterials, but much remains to be studied as the effects of the concentration of the nanostructures and the size and distribution of the polymer particles.

Keywords: Nanocomposite, Latex technology, Particle size, Emulsion polymerization, Carbon nanofibers

INTRODUCCIÓN

Los materiales formados por dos o más fases donde al menos una de sus tres dimensiones se encuentra a escala nanométrica, es decir entre 1 y 100 nanómetros (nm), son conocidos como nanocompuestos [1]. En la actualidad esta definición se ha ampliado significativamente abarcando sistemas y materiales de diferentes estructuras.

Uno de los mayores retos en el desarrollo de los nanocompuestos es la definición de modelos estructura–propiedades. Actualmente, se han llevado a cabo algunos avances en esta área de la ciencia, aunque aún es necesaria investigación que permita construir una correlación proceso–estructura para predecir las propiedades finales del compuesto [2].

Por otro lado se han hecho esfuerzos significativos en la habilidad de obtener el control de las estructuras a nanoescala por medio de procesos innovadores. Las propiedades de los nanocompuestos dependen de su morfología, de sus características interfaciales y no solo de sus patrones iniciales [3]. La morfología de los nanocompuestos depende del método de mezclado y de

su dispersión. Sin embargo, uno de los problemas más importantes al mezclar y procesar un compuesto es la dispersión y distribución de los rellenos en las matrices poliméricas. Actualmente los nanotubos de carbono (NTC) y nanofibras de carbono (NFC) se utilizan ampliamente como relleno en matrices poliméricas para mejorar las propiedades del polímero, ya que estos confieren una excelente resistencia mecánica entre otras características.

Materiales nanocompuestos por NTC y NFC. En 1889, *Hughes y Chambers* [4] presentaron el primer trabajo de investigación de la producción de filamentos de carbono, que obtuvieron utilizando gases precursores de hidrógeno y metano en un crisol de hierro.

Fue en el siglo XX, específicamente en la década de los cincuenta, cuando en la industria aeronáutica surge la necesidad de nuevos materiales con mejores propiedades mecánicas y térmicas, lo que condujo a la síntesis de materiales compuestos de fibra de carbón y polímeros. En la década de los ochenta, el uso de diferentes técnicas microscópicas, permitió el estudio de propiedades con gran precisión, además las investigaciones en fullerenos y NFC generaron el descubrimiento de los nanotubos de carbono [5, 6]. A continuación se describen más ampliamente las NFC.

Nanofibras de carbono. Las NFC son cilindros al igual que sus contra partes los NTC, con la diferencia que no se encuentran huecas. Las NFC son un nuevo material de carbono muy promisorio debido a la gran cantidad de propiedades con las que cuenta, así como el potencial de aplicaciones [7].

La calidad de las NFC como material de refuerzo en materiales compuestos, así como su capacidad de conducción eléctrica y térmica, es inferior a la de los NTC, sin embargo la capacidad mundial de producción de las NFC es muy superior a la de NTC, esto genera un precio de venta estimado de 5 dólares por kilogramo de NFC, comparado con un precio de 50 dólares por gramo de NTC [8]. Las NFC son superiores a los NTC y a otros materiales gráficos similares en cuanto al grado funcionalización que pueden obtener; esta característica es debido a su estructura, pueden llegar a tener estructuras como lo son: paralela y/o esqueleto de pescado (*fishbone*).

Las estructuras paralelas contienen hojas de grafeno cilíndricas coaxiales orientadas de forma paralela al eje de la fibra, de manera similar a los NTC, mientras que la estructura *fishbone* presenta planos de grafeno de tipo cónico paralelos entre ellos (Figura 1) [9–12].

En nuestros días se utilizan las NFC como un agente para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los polímeros. Es importante mencionar que la gran mayoría de ellos son aislantes, además, son capaces de acumular cargas electrostáticas en sus superficies, por ello se adicionan las NFC, para disipar el calor y disminuir la resistencia eléctrica.

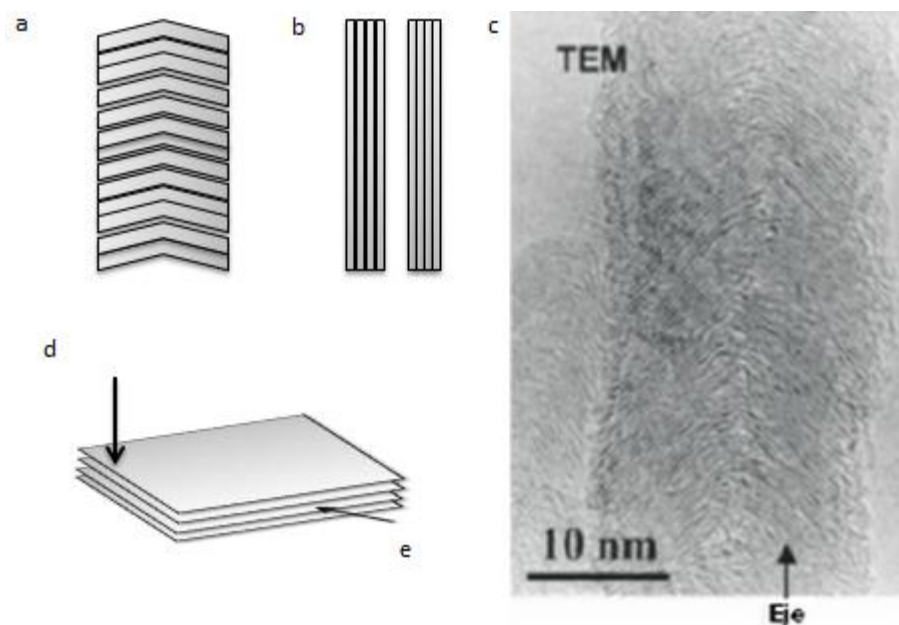


Figura 1. Diferentes estructuras de NFC: (a) NFC fishbone; (b) NFC paralela; (c) TEM de una NFC fishbone; (d) Planos de borde reactivos (e) Planos basales reactivos. Imagen modificada de Zacharia [12].

Cuando a un polímero se le añaden NFC, el compuesto puede conducir la electricidad, lo cual se puede explicar por el término percolación. Esto ocurre porque el contacto físico entre las nanofibras, generando un “camino” conductor de electricidad a lo largo de la matriz polimérica, de ahí la importancia de la morfología y dispersión de estas [13]. La cantidad de corriente que pueden conducir las películas generadas a base de polímeros y NFC, depende de las propiedades morfológicas y estructurales de las NFC, del porcentaje utilizado de estas, así como del proceso utilizado para la fabricación del material compuesto [14].

Uno de los problemas que presenta la generación de nanomateriales a base de polímeros y nanofibras de carbono, es la dispersión de las nanopartículas a base de grafeno, esto debido a las interacciones de *van der Waals* que existen entre ellas. Se han propuesto algunos métodos para dispersar estas partículas en una matriz polimérica, desde el simple mezclado del polímero con el relleno o la funcionalización de las partículas para mejorar las características de la interfase nanopartícula de grafeno/polímero. Es sabido que las nanoestructuras a base de carbono se dispersan mejor en polímeros polares como el poli (metacrilato de metilo) y el policarbonato [15]. Sin embargo, para llevar de una manera más eficiente dicha dispersión, se busca la funcionalización de las nanoestructuras con grupos polares.

Se han propuesto varios métodos para incorporar las NFC en una matriz polimérica, entre los cuales se encuentra el mezclado en fundido, extrusión, *spin coating*, polimerización *in situ*, métodos de coagulación y el uso de polímeros dispersos (látices poliméricos o látex).

Técnicas de formación de nanocompuestos. Existe una gran diversidad de procesos con los cuales se pueden obtener nanomateriales. Mediante algunos de estos procesos se pueden obtener homopolímeros ó copolímeros, polímeros estructurados (tipo núcleo–coraza) y nanocompuestos poliméricos (hidrogeles) [16]. Algunos de estos procesos son descritos a continuación.

El mezclado en fundido, consiste en llevar el polímero hasta su temperatura de fusión y mezclarlo con las nanopartículas, las cuales son dispersadas en la matriz polimérica mediante esfuerzos de corte. Las ventajas de esta técnica son que no requiere disolventes y que los materiales se pueden procesar por técnicas sencillas como inyección o extrusión [17].

El siguiente método es el mezclado en solución, las nanopartículas se suspenden en un disolvente orgánico polar mediante agitación mecánica o ultrasonido y se le añade el polímero disuelto en un segundo disolvente. Una vez que se consigue que las cadenas de polímero se intercalen entre las capas de nanopartículas, se elimina el disolvente por evaporación, obteniéndose el nanocompuesto. Generalmente esta técnica es utilizada a escala de laboratorio debido a la desventaja del uso de grandes cantidades de disolventes porque es difícil aplicarla a nivel industrial.

La polimerización *in situ*, en la actualidad es uno de los procesos más utilizado para la generación de nanocompuestos. En esta técnica las nanopartículas se incorporan a una solución de monómero y se inicia la polimerización en presencia de estas, una característica importante es que el monómero provee la dispersión de las nanopartículas durante la reacción, generando una mayor interacción entre el polímero generado y estas. Además, una ventaja que presenta este procedimiento es el que se pueden obtener nanocompuestos con hasta 50% en peso de nanopartículas, por el contrario, una desventaja es la necesidad que uno o ambos componentes sean modificados superficialmente para lograr una mayor afinidad.

Otro proceso es la tecnología látex, el cual consiste en generar un látex por medio de una polimerización en emulsión y agregar las nanopartículas al látex formado, después se evapora de medio acuoso, y se obtiene el nanocompuesto. El costo de esta tecnología depende de la calidad con la que se desea producir y esta se determina mediante las propiedades reológicas, de adhesión, características de secado, propiedades de formación de película y propiedades ópticas del látex [18, 19, 8]. Estas propiedades dependen en gran medida de la distribución del tamaño de partícula (DTP). La DTP se ve afectada por las condiciones de síntesis durante la polimerización en emulsión como los es la temperatura y la velocidad de agitación y la concentración de los reactivos [20]. Una ventaja de esta tecnología es que al látex a ser una dispersión coloidal de partículas de polímero en agua, es ambientalmente amigable ya que no se usan disolventes. A continuación se describe de una manera más detalla el proceso.

Tecnología látex

Polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión cuenta con dos rasgos particulares que lo diferencian de otros métodos, estos son que el iniciador se encuentra en la fase acuosa y las partículas generadas son unas diez veces menores a las más pequeñas generadas por otros métodos (cerca a $0,1 \mu\text{m}$). Este método además permite la obtención de polímeros con pesos moleculares grandes y velocidades de polimerización elevada [21]. Los principales componentes de la polimerización en emulsión son el monómero, el iniciador, tensoactivo y agua. El tensoactivo tiene dos funciones, al principio de la reacción y si este se encuentra por encima de su concentración micela crítica, las micelas serán los sitios de formación de partículas (nucleación) y posteriormente servirá como agente estabilizante de las partículas de polímero formadas. El producto obtenido en una polimerización en emulsión es un látex, el cual es una dispersión estable de partículas de polímero en un medio acuoso estabilizadas con el tensoactivo [22]. Los látex son conocidos por un sinnúmero de aplicaciones como: adhesivos, pinturas, recubrimiento de papel y de alfombras, tintas de impresión, productos de caucho, y tiene algunas aplicaciones en el área de construcción, etc. [23– 25].

Harkins fue el primero en desarrollar una teoría de la polimerización y actualmente es una de las más estudiadas y seguidas en nuestros días. En este modelo la polimerización por emulsión se basa en agregar un tensoactivo para formar micelas, siempre y cuando la concentración de tensoactivo esté por encima de la CMC [26]. Una vez formadas las micelas, se le adiciona el monómero, este forma tres fases, la primera de ellas, la cual contiene la mayor parte del monómero, aparece formando pequeñas gotas dispersas en la fase acuosa. Otra de menor cantidad el monómero que se solubiliza en las micelas, las cuales aumentan de tamaño por esta causa y otra cantidad aún menor, queda disuelta en la fase acuosa [27].

Después, al sistema antes descrito se le agrega el iniciador, el cual por efectos térmicos da lugar a la formación de radicales libres lo que provoca la polimerización del monómero. Estos radicales libres entran a las micelas hinchadas de monómero, iniciando así la reacción de polimerización. Una vez que entra el radical a la micela esta se convierte en partícula de polímero en crecimiento [28–31]. A medida que se lleva a cabo la polimerización las partículas de polímero aumentan su tamaño y absorben moléculas de emulsificante, estos fenómenos ocasionan una disminución de la concentración del emulsificante micelar, ocasionando la desaparición de estas. Una vez agotado el emulsificante micelar las partículas de polímero siguen recibiendo más monómero procedente de las gotitas hasta llegar a la desaparición de estas, cuando esto ha sucedido, la reacción se produce a expensas del monómero retenido en las partículas de polímero–

monómero hasta que se agota también y la reacción termina [32]. En la Figura 2 se muestra un esquema simplificado de la polimerización en emulsión.

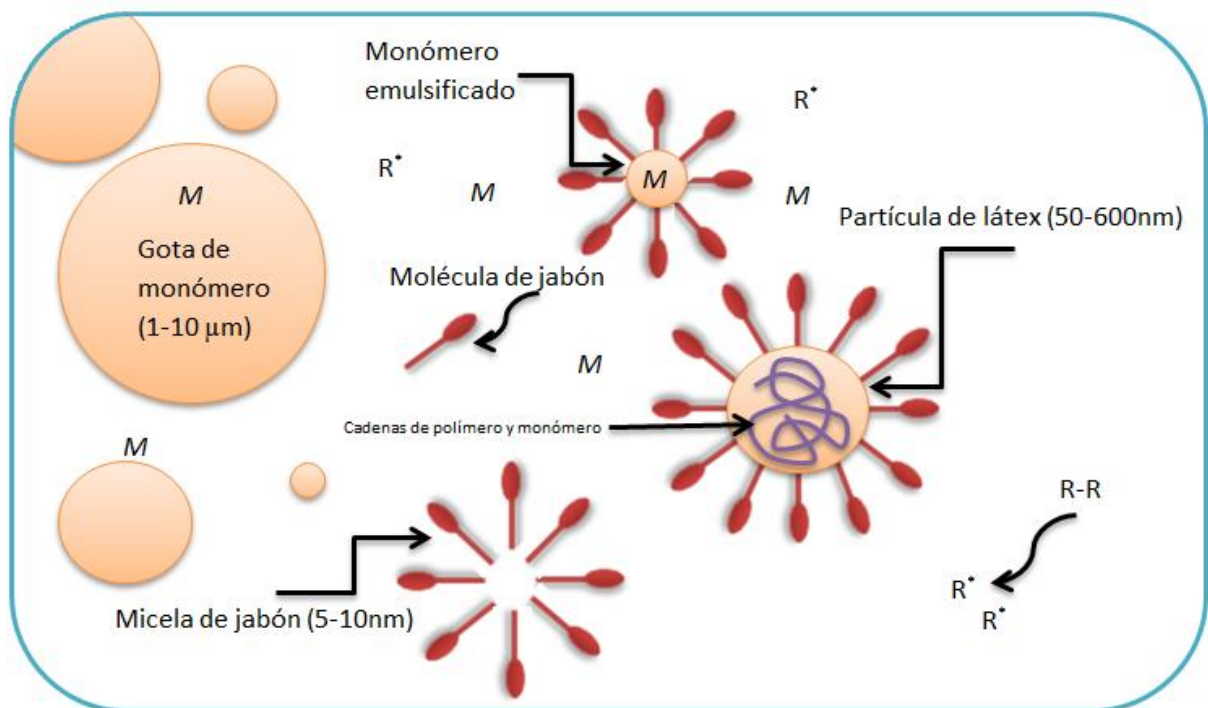


Figura 2. Vista a nivel microscópico de un sistema de polimerización en emulsión.

AVANCES CIENTÍFICOS EN EL ÁREA. En el 2011 Cruz y col. utilizando NTC modificados en su superficie por medio de diferentes metodologías como la covalente y la no covalente entre otras, prepararon nanocompuestos poliméricos utilizando polietileno obtenido por polimerización *in situ*, llegó a la conclusión que las propiedades finales de los nanocompuestos obtenidos dependen entre otros factores de las propiedades intrínsecas de los componentes, así como el método de preparación de los compuestos [33].

Hernández y col. [34], en 2010, lograron la modificación superficial de nanofibras de carbón mediante un tratamiento por plasma con ácido acrílico, en este trabajo se pudo observar que las NFC no presentaban modificación en sus longitudes ni algún tipo de daño en sus paredes.

En el año 2011 Martínez y col. [35] demostraron que al aumentar la cantidad de componentes grafíticos en un compuesto epoxy-EG, permite que este obtenga una conducción de hasta $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, alcanzando el umbral de percolación con un 1,3% en volumen.

En el 2006 Grulan y col. [36] lograron obtener una película con NTC y un látex de poliacetato de vinilo, sus resultados muestran un incremento en la conductividad térmica usando bajas

concentraciones de los NTC.

Arjun Maity y col. [37] en 2008 describieron un método para la fabricación de un nanocompuesto vía polimerización in situ con estructura núcleo–coraza utilizando NTC de pared múltiple, donde obtuvieron una buena interacción entre el copolímero compuesto de polipirrol y poli (N–vinilcarbazol), y los NTC, abriendo la puerta a la fabricación de diferentes nanocompuestos con esta estructura.

En 2008 *Wu y col.* [38] reportaron la preparación de nanocompuestos utilizando un látex de poliestireno y NTC. Obtuvieron un incremento en la conductividad de su compuesto, con un tamaño de partícula alrededor de 230 nm.

En 2006 *Grossiord y col.* [39] reportaron las claras ventajas de utilizar la tecnología látex para la creación de nanocompuestos, como lo son: una técnica fácil, versátil, reproducible, una buena incorporación de los NTC y una alta viscosidad del látex.

Regev y col. [40] en 2004 sintetizaron un látex de poliestireno, al cual agregaron NTC para la obtención de su nanocompuesto, usaron un surfactante para dispersar los NTC, llegando a la conclusión que las propiedades de este dependen principalmente de la dispersión de los NTC en el látex. En 2010 *Hermant y col.* [41] sintetizaron un copolímero vía tecnología látex, al cual agregaron NTC, llegaron a la conclusión que el umbral de percolación se mantenía por debajo de los umbrales de cada uno de los componentes por separado. Además, se compararon NTC de alta calidad contra los de baja calidad, y se concluyó que cualitativamente se encuentran similares ambos. *Vandervorst y col.* [42] en 2006 sintetizaron diferentes látex, todos ellos copolímeros a partir de monómeros tomados al azar y se mezclaron con NTC. Concluyeron que los NTC funcionalizados con PVA, se dispersaron finamente en el látex, además los nanocompuestos exhibieron una alta conductividad térmica así como una buena conductividad eléctrica.

Lorraine y col. [43] prepararon nanocompuestos por la metodología de la tecnología látex en el 2007. Con sus experimentos mostraron que es necesario pequeñas cantidades de las partículas conductoras en el compuesto para generar un cambio significativo en la conducción eléctrica de este. Además concluyeron que la conductividad eléctrica depende en gran medida a las propiedades individuales de los componentes y que de igual manera influye el tamaño de las partículas.

CONCLUSIONES

Los diversos requerimientos y estilo de vida de la actualidad nos han llevado al desarrollo de diversos nanocompuestos, con la finalidad de cubrir dichas especificaciones de la actualidad.

En el presente los nanocompuestos conformados por una matriz polimérica y reforzados con

nanoestructuras de carbono, han sido objeto de estudio debido a la gran versatilidad de los productos generados en las diversas áreas de la industria electrónica, aeronáutica, automotriz, entre otras.

Las NFC son una de estas estructuras q se utiliza comúnmente, a pesar de que presentan algunos defectos (a comparación de su contraparte las NFC), son objeto de estudio debido al costo que tienen de generación y se puede pensar en aplicaciones a escala a industrial, cosa q es imposible, por ahora, con los NTC.

Tomando en cuenta la revisión literaria, se observa la tendencia del uso de la técnica de tecnología látex para la obtención de estos nanocompuestos, presentando algunas ventajas al compararla con sus contrapartes, como: seguridad, ya que se manejan bajas temperaturas y se evita el contacto con disolventes, otra ventaja es la sencillez, al ser un proceso fácil de llevar a cabo y una ventaja importante es que colabora con la búsqueda de procesos más amigables con el medio ambiente, ya que esta técnica evita el uso de disolventes que dañan al medio.

En la actualidad aún queda gran campo por estudiar en el tema, como las propiedades ópticas y eléctricas que puede obtener el nanocompuesto variando el tamaño y distribución de las partículas poliméricas, así como la concentración de las NFC en el nanomaterial obtenido.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vega Mina D “*Nanocompuestos de matriz polimérica*”. Tesis de Licenciatura, Universidad de las Américas Puebla, México, 2004
- [2] González A, Romo Á “*Memoria 2005*”, México, Ediciones de la Universidad Nacional Autónoma de México, 2006
- [3] Kanatzidis M, *Chemical and Engineering News*, **12**, 36 (1990)
- [4] Hughes T, Chambers C “*Manufacture of carbon filaments*”. U.S. Patent; US 405.480, 1889.
- [5] Iijima S, *Nature*, **354**, 56, (1991)
- [6] Kroto H, Heath J, O’Brien S, Curl R, Smalley R, *Nature*, **318**, 162, (1985)
- [7] Menéndez A “*Una revolución en miniatura*”, España, Editorial Maite Simón, Publicaciones de la Universidad de Valencia, 2010
- [8] Wang Y, Doyle I, Francis J, *Aiche Journal*, **50**, 3049 (2004)
- [9] Ledoux MJ, Ricardo V, Cuong P-H, Keller N, *Journal of Catalysis*, **216**, 333 (2003)
- [10] Ros T “*Rhodium Complexes and Particles on Carbon Nanofibers: Surface Chemistry of Carbon Nanofibers and Catalytic Properties of Supported Rhodium Species*”. Tesis doctoral, Universiteit Utrecht, The Netherlands 2002
- [11] Tibbetts G, *Kluwer Academic Publishers*, **372**, 1 (2001)
- [12] Zacharia R “*Desorption of gases from graphitic and porous carbon surfaces*”. Tesis doctoral, Freien Universität Berlin, Berlin, Germany, 2004
- [13] Moniruzzaman M, Winey KI, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006)
- [14] Merino C, Ruiz G, Soto P, Melgar A, Gobernado I, Villarreal N, Gómez J “*Materiales compuestos Vol. I*”, Barcelona (España), editado por: Miravete A, Cuartero J, editorial reverté, 215, 2004
- [15] Zeng J, Saltysiak B, Johnson W, Schiraldi D, Kuma S, *Compos. part: B*, **35**, 173 (2004)
- [16] Mendizábal M “*Emulsiones y microemulsiones obtenidas mediante polimerización de monómeros y su interés en la vida diaria*”, Guadalajara (Jalisco), México, Publicaciones de la Universidad de Guadalajara, 2008
- [17] Villanueva M “*Materiales nanocompuestos basados en polietileno y filosilicatos laminares*

- obtenidos por mezclado en fundido. Estructura y propiedades”. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, España, 2009
- [18] Amaral M, Van Es S, Asua J, *J. Polymer Science Part A Polym. Chem.*, **42**, 3936 (2004)
- [19] Colombini D, Ljungberg N, Hassander H, Karlsson O, *Polymer*, **46**, 1295 (2005)
- [20] Riaño C “*Fundamentos de química analítica básica. Análisis cuantitativo*”, Segunda edición, Colombia, Editorial Universidad de Caldas, 2007
- [21] Vicent M, Álvarez S, Zaragoza J “*Ciencia y tecnología de polímeros*”, España, Ed. Univ. Politéc. Valencia. 2006
- [22] Poole Jr. P, Owens J “*Introduction to nanotechnology*”, España, editorial Reverté, 2003
- [23] Velázquez M, Merchán M “*Coloides e interfaces*”, España, ediciones Universidad de Salamanca y los autores, 2005, p. 327
- [24] Smith L, Cristol S “*Química Organica*”, España, editorial Reverté, 1970, p. 888
- [25] Seymour R, Carraher C “*Química de los polímeros*”, España, editorial Reverté, 2002, p. 322
- [26] Harkin W, Amer J, *Chem. Soc.*, **68**, 1428 (1947)
- [27] Billmeyer FW “*Ciencia de los Polímeros*”, 1ª edición. Barcelona (España), Editorial Reverté, 2004, Cap. 12
- [28] Weininger S, Stermitz F “*Química Orgánica*”, España, Editorial Reverté, 1988, p. 385
- [29] Marvel C “*Introducción a la Química Organica de Las Macromoleculas de Sintesis*”, España, Editorial Reverté, 1962, p. 37
- [30] Lafuente S, Burguete M, Altava B “*Introducción a la química orgánica*”, España, Edición de la Universitat Jaume I, 1997, p. 210
- [31] Dewar M, Dougherty R “*Teoría de las perturbaciones de los orbitales moleculares (PMO) en química orgánica*”, España, Editorial Reverté, 1980, p. 369
- [32] Fariás Cepeda L “*Estudio de la cinética de la polimerización en emulsión utilizando tensoactivos de doble carga*”. Tesis de maestría, Centro de investigación en química aplicada, México, 2005
- [33] Cruz D, Orta C, Camacho O, García M, Comparán V, Medellín F, *Ideas CONCYTEG*, **6**, 675 (2001)
- [34] Hernández E, Ponce A, Ávalos M, Neira M, Ramos L, *X Congreso nacional de microscopía–Morelia*, **10**, (2010)
- [35] Martínez G, Salavagione H, *Revista Iberoamericana de polímeros*, **12**, 53, (2011)
- [36] Grunlan J, Kim Y, Ziaee S, Wei X, Abdel–Magid B, Tao K, *Macromolecular Materials and Engineering*, **291**, 1035 (2006)
- [37] Maity A, Sinha Ray S, *Macromolecular Rapid Communications*, **29**, 1582 (2008)
- [38] Wu T, Chen E, *Composites Science and Technology*, **68**, 2254 (2008)
- [39] Grossiord N, Loos J, Regev O, Koning CE, *Chemistry of Materials*, **18**, 1089 (2006)
- [40] Regev O, ElKati PNB, Loos J, Koning CE, *Advanced Materials*, **16**, 248 (2004)
- [41] Hermant M, Schoot P, Klumperman B, Koning C, *Acs nano*, **4**, 2242 (2010)
- [42] Vandervorst P, Lei C–H, Lin Y, Dupont O, Dalton a. B, Sun Y–P, Keddie JL, *Progress in Organic Coatings*, **57**, 91 (2006)
- [43] Lorraine F, Grunlan J, Sun J, Gerberich W, *Colloids and Surfaces A: Physico chem. Eng. Aspects*, **311**, 48 (2007)