

FUNCIONALIZACION DE NANOFIBRAS DE CARBONO EN PLASMAS DE AIRE Y METILMETACRILATO. PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS.

M .G. Neira Velázquez*, I. J. Zapata González, L. F. Ramos de Valle E. Hernández Hernández., E. M. Saucedo Salazar.

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Blvd. Enrique Reyna H. 140, Saltillo Coah. México. 25253. gneira@ciqa.mx

Resumen

En el presente estudio se modificaron nanofibras de carbón (CNF) en plasmas de aire y metilmetacrilato a diferentes tiempos de tratamiento. se caracterizaron las NFC mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR). Se evaluó la dispersión de las nanofibras en agua. Se prepararon nanocompuestos a base de nanofibras modificadas y polimetilmetacrilato.

Las nanofibras sin tratar presentan superficies lisas y homogéneas, mientras que las superficies de las modificadas son rugosas. En los espectros de infrarrojo de las CNF modificadas con aire se observa la aparición de una nueva señal 1729 cm^{-1} correspondiente a grupos carbonilo. Las nanopartículas modificadas con plasma de metilmetacrilato, presentan las señales características de polimetilmetacrilato, y la intensidad de las señales se incrementa en función del tiempo de polimerización. La nanofibras modificadas en aire presentan buena dispersión en agua debido a los grupos polares generados en la superficie de estas durante el tratamiento. Las nanopartículas con el recubrimiento polimérico no se dispersan en el agua posiblemente debido a la naturaleza no polar del recubrimiento.

Introducción

En la búsqueda de materiales que posean las características apropiadas para cumplir exigencias mecánicas, el empleo de las nanopartículas de carbón ha sido recientemente aprovechado [1, 2]. Los polímeros reforzados con nanopartículas de dimensiones entre 1 a 100 nm son llamados materiales nanocompuestos. Algunos nanocompuestos han sido reforzados con SWCNT (nanotubos de pared simple), MWCNT (nanotubos de pared múltiple) y CNF (nanofibras de carbón) teniendo como resultado un incremento en las propiedades mecánicas en todos los casos. Las nanofibras a diferencia de los CNT son químicamente más reactivas en su superficie y pueden ser funcionalizadas por diferentes métodos proporcionando una mejor transferencia de la carga interfacial de la nanopartícula con la matriz polimérica.

Para lograr una mayor dispersión de las nanofibras en la matriz polimérica algunos autores han sugerido una modificación en la superficie de las nanofibras. Tratamientos con epoxidos o ácidos carboxílicos han sido empleados con buenos resultados. Otro método recientemente investigado es el empleo de la funcionalización o polimerización de nanopartículas por plasma a baja presión [3-6]. La ventaja que presenta el plasma comparado a otras técnicas es la uniformidad del tratamiento sobre la muestra, la sencillez de la operación y además es un método que no afecta el medio ambiente.

La modificación superficial por plasma de las nanofibras de carbón tiene como objetivo el de injertar grupos funcionales en algunas zonas químicamente débiles de las nanofibras. En lo que a la polimerización por plasma se refiere su objetivo es el de polimerizar *in situ* sobre la superficie de la nanofibra recubriendo ésta con un polímero afin a la matriz polimérica con la que se mezcla la nanofibra modificada e

incrementado la interacción superficial con la matriz de polímero. En este estudio, las nanofibras fueron modificadas en plasmas de aire y de metilmetacrilato.

Sección Experimental

Materiales

Se usaron nanofibras de carbono de la empresa Pyrograf III (Applied Science), Polimetilmetacrilato y monómero de metilmetacrilato (pureza, 99.8%) de Sigma - Aldrich.

Reactor

El reactor de plasma con agitación diseñado para la elaboración de este trabajo puede apreciarse en la Figura 1. La cámara de tratamiento es un matraz redondo de fondo plano de vidrio. La agitación se logra con un magneto de 4 cm de longitud. Este matraz fue adaptado por medio de un empaque de hule a una cámara de vacío, la cual tiene una entrada en la parte superior y otra en la parte lateral. En la entrada de la parte superior es colocada una válvula de paso para el control de flujo de gas de alimentación. En la entrada lateral se conecta una manguera para vacío. Una trampa de vidrio para nitrógeno líquido es colocada entre la válvula y la bomba y sirve para condensar el agua y los vapores contenidos. Se utilizó una bomba mecánica para poder alcanzar la presión de vacío en el sistema.

Modificación de las nanofibras por plasma

La cantidad de CNF fue de 5 gr. para cada tratamiento. Las CNF fueron colocadas en el matraz y se encendió la bomba, después de 30 min. se alcanzaba una presión base de 7×10^{-3} mbar. Después se encendió el generador de radiofrecuencia y se controlaba a las potencias de plasma requeridas. La válvula de gas fue abierta permitiendo el flujo de gas (aire o monómero) hacia el reactor y nuevamente, se controló la presión total del sistema en 2.5×10^{-2} mbar. Transcurrido el tiempo de tratamiento se removieron las nanofibras del reactor.

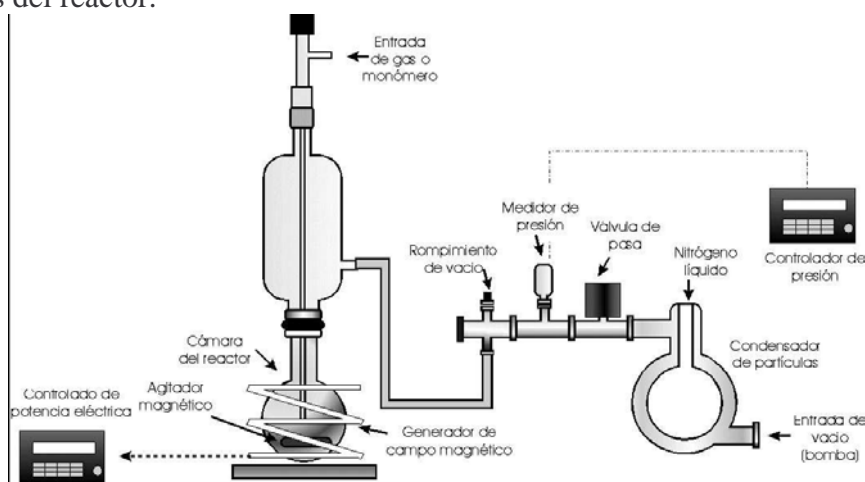


Figura 1. Esquema del reactor de plasma de radiofrecuencia utilizado para modificar las nanofibras.

Análisis de las nanofibras y preparación de los nanocompuestos

Las nanopartículas tratadas y sin tratar fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo modelo TOPCON, el análisis químico se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo en un equipo NICOLET modelo 550. También se evaluó la dispersión de las nanofibras en agua destilada. Utilizando las nanofibras modificadas y sin modificar, se prepararon nanocompuestos poliméricos a base de polimetilmetacrilato.

Resultados y discusión

Morfología de las nanofibras

La superficie de las nanofibras sin modificar son apreciablemente lisas y muy homogéneas, con pocas irregularidades, como puede observarse en la Figura 2. Para un tiempo de modificación superficial por plasma de aire de 60 minutos es apreciable un cambio en la rugosidad de la superficie de las nanofibras presentando estas, mayores imperfecciones en su morfología (Figura 3). Esta rugosidad pudiera ser causa del fuerte sizallamiento que ejercen las diferentes especies reactivas del plasma (iones, electrones, átomos, radiación UV) sobre las superficies de las nanopartículas produciendo así la erosión en la morfología.

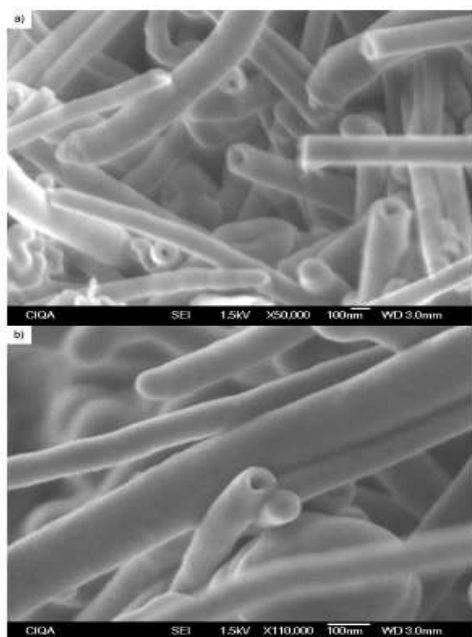


Figura 2. Micrografías de SEM de nanofibras de carbón sin modificar. a) CNF con espesores entre 80 a 400 nm. b) Extremos de las nanofibras de carbón.

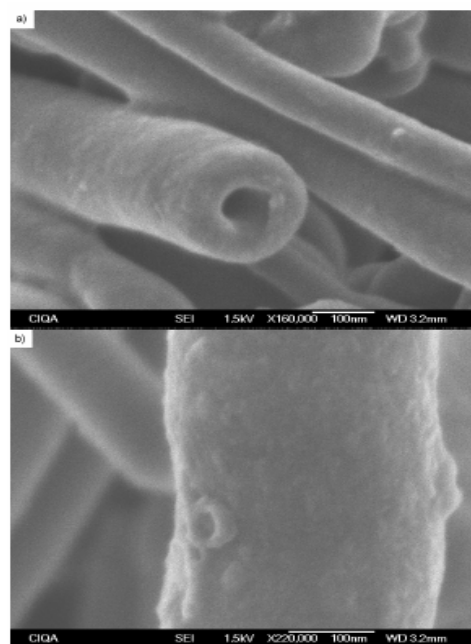


Figura 3. Superficies de las nanofibras de carbón tratadas en plasma de aire por 60 min.

Dispersión en agua de las nanofibras

Las nanofibras sin modificar y modificadas fueron colocadas en vasos de precipitado con agua, con la finalidad de observar la interacción entre estas y el agua. En la Figura 4 se aprecian las fotografías de las nanofibras en agua. Se observa que las nanofibras sin tratar (Figura 4a) presentan un comportamiento completamente hidrofóbico y no se dispersan en el agua, más bien permanecen en la superficie del agua. Los grupos polares del agua (O-H) no permiten la interacción con los grupos funcionales no polares de las nanofibras de carbón. A tiempo de tratamiento de 1 hora en plasma de aire, las nanofibras se comportan hidrofílicamente (Figura 4b), y se dispersan completamente en el agua. La dispersión se logra gracias a un cambio en la polaridad de las nanofibras de carbón, los nuevos grupos químicos generados en las superficies de las nanofibras son de tipo polar e interactúan fuertemente con el agua. En la Figura 4c se observan las nanofibras recubiertas con el polimetilmetacrilato aplicado por plasma. El recubrimiento es de tipo no-polar, ya que las nanofibras no se dispersan en el agua y permanecen de nuevo en la superficie.

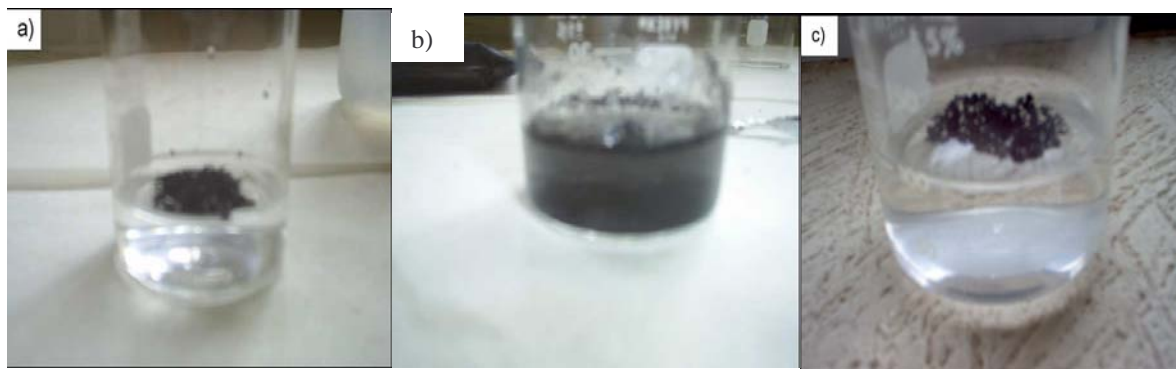


Figura 4. Fotografías del comportamiento de las CNF en agua a) nanofibras sin modificar b) nanofibras modificadas 60 min en plasma de aire y c) nanofibras modificadas 60 min. en plasma de polimetilmetacrilato.

Estructura química

La Figura 5a muestra los diversos espectros de infrarrojo de las nanofibras de carbón sin modificar y modificadas en plasma de aire. El primer espectro corresponde a las nanofibras sin tratar, se aprecia una señal a 3429 cm^{-1} correspondiente a alargamientos simétricos de los enlaces en los grupos funcionales carboxilo (C –O) e hidroxilo (O –H). La señal a 1654 cm^{-1} es característica de los anillos bencénicos presentes en la nanopartícula. Para las nanofibras modificadas a los diferentes tiempos se observa la aparición de una nueva banda a 1729 cm^{-1} , los grupos carbonilos generalmente aparecen alrededor de dicha longitud de onda, por lo que se puede decir que el tratamiento por plasma genera grupos carbonilo en las superficies de las nanopartículas modificadas.

En la Figura 5b se presentan los espectros de IR de las nanofibras sin modificar y modificadas con polimetilmetacrilato. El primer espectro corresponde a las nanofibras sin modificar y los siguientes a los de las nanofibras recubiertas con el PMMA aplicado por plasma. En el primer espectro podemos apreciar las señales a longitudes de onda de 2921 y 2849 cm^{-1} correspondientes vibraciones de grupos funcionales metilo (–CH_n), las cuales incrementan su intensidad conforme el tiempo de tratamiento es mayor. También podemos observar que a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento de las nanofibras de carbón las vibraciones características de los grupos funcionales del polimetilmetacrilato se van conformando hasta que son totalmente apreciables a 120 minutos de tratamiento. En esta Figura 5b, se muestra como las CNF con el máximo tiempo de tratamiento (120 min.) presentan señales muy semejantes a las de PMMA. Para corroborar esto se añadió en esta figura un espectro de PMMA obtenido de la literatura, y corresponde al último espectro de esta figura.

Conclusiones

Las nanofibras modificadas en plasmas de aire y metilmetacrilato experimentaron cambios morfológicos y químicos. Las nanofibras modificadas presentan superficies más rugosas que las sin modificar. Mediante análisis infrarrojo se identificaron los diferentes grupos químicos generados en las superficies de las nanofibras durante el tratamiento con plasma. Las intensidades de los picos de infrarrojo correspondientes a los diferentes grupos químicos son mayores a tiempos de tratamiento largos.

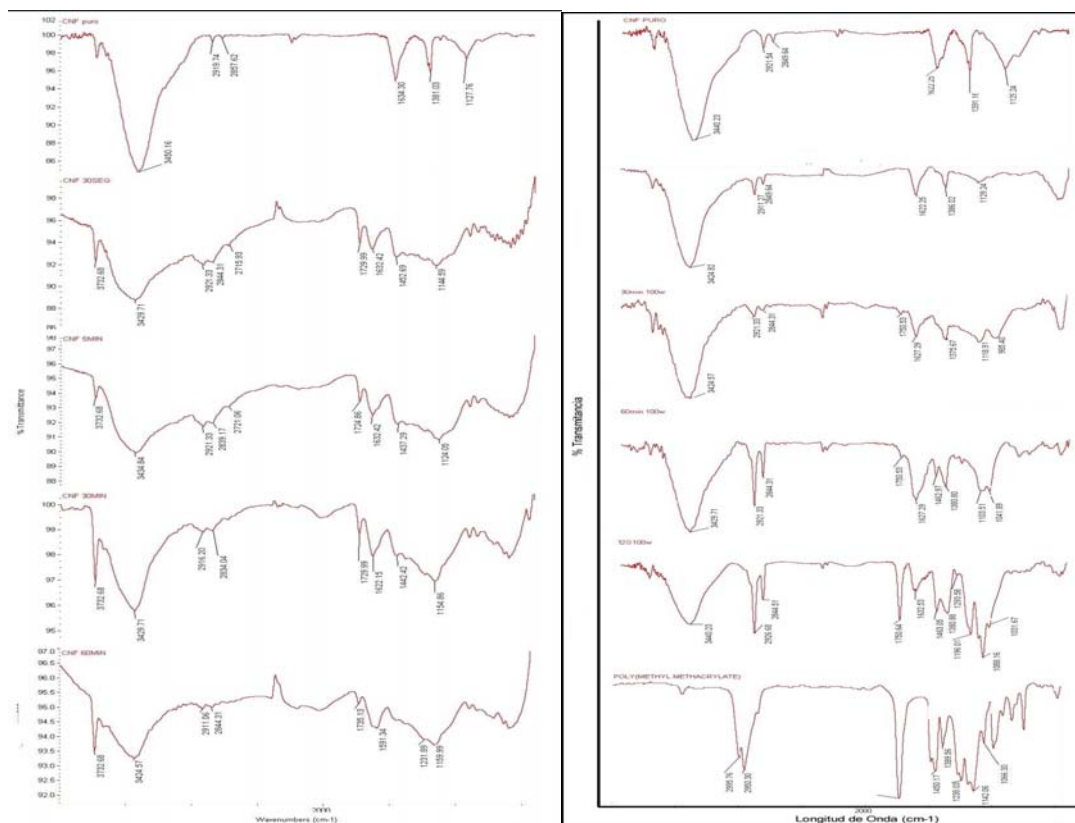


Figura 5. Espectros de infrarrojo de a) nanofibras sin modificar y modificadas a diferentes tiempos en plasma de aire y b) nanofibras sin modificar y modificadas a diferentes tiempos en plasma de metilmetacrilato (polimerización por plasma).

Tabla 1. Modulos de Young para nanocompuestos de nanofibras modificadas en plasma de metilmetacrilato y mezcladas en una matriz de polimetilmetacrilato a diferentes concentraciones de las nanofibras.

Conc. CNF (%W)	Módulo de Young (GPa)				
	Tiempos de tratamiento (min)				
	0	15	30	60	120
0.5	2.01±.07	2.08±.21	2.01±0.8	2.69±.18	1.96±.23
1	2.27±.10	2.21±.15	2.26±.14	2.06±.23	2.25±.07
2	2.21±.06	2.34±.21	2.34±.20	2.31±.05	2.11±.12
4	2.47±.07	2.42±.15	2.73±.05	2.01±.53	2.51±.13
8	2.60±.20	3.09±.08	4.44±.30	2.55±.10	2.53±.11

Referencias

- [1] G. Caldeira, J. M. Maia, O. S. Carneiro, J. A. Covas, and C. A. Bernardo, Polymer Composites, 1998, 19 (2), 147.
- [2] R. J. Kuriger, M. K. Alam, D. P. Anderson, and R. L. Jacobsen, Composites: Part A, 2002, 33, 53.
- [3] D. H. Weinkauff, D. Harper-Nixon, J. Wyatt, H. S. Jeon, Abstr. Am. Chem. Soc. 2002, 224 (1), U618.
- [4] D. Harper-Nixon, D.H. Weinkauff, Abstr. Am. Chem. Soc. 2002, 224 (1), U299.
- [5] D. L. Shi, P. He, J. Lian, L.M. Wang, W. J. V. Ooij, J. Mater. Res. 2002, 17, U299.
- [6] D. L. Shi, S. X. Wang, W. J. V. Ooij, L.M. Wang, J. G. Zhao, Z. Yu, Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 1243-1245.