

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLIPROPILENO  
INJERTADO CON PIRENO COMO DISPERSANTE DE ÓXIDO  
DE GRAFENO REDUCIDO.**

**PRESENTA:**

**L.Q.I. FERNANDO ANTONIO BLANCO FLORES**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**NOVIEMBRE DE 2012**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLIPROPILENO  
INJERTADO CON PIRENO COMO DISPERSANTE DE ÓXIDO  
DE GRAFENO REDUCIDO.**

**PRESENTA:**

**L.Q.I. FERNANDO ANTONIO BLANCO FLORES**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**NOVIEMBRE DE 2012**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLIPROPILENO INJERTADO CON PIRENO COMO DISPERSANTE DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO”, realizada por el alumno FERNANDO ANTONIO BLANCO FLORES, con número de matrícula 1280966, sea aceptada para su defensa como opción al grado Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

---

Director de tesis  
Dra. Sofía Vázquez Rodríguez

---

Co-director de Tesis  
Dr. Rodolfo Cruz-Silva

---

Revisor  
Dra. Selene Sepúlveda Guzmán

---

Revisor  
Dr. Eduardo Manuel Arias Marin

---

Vo.Bo.  
Dr. Moises Hinojosa Rivera  
Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, N. L. Noviembre 2012

## INDICE DE CONTENIDO

CAPITULO 1 .....	7
INTRODUCCION .....	7
1.1 Nanocompósitos poliméricos .....	9
1.1.1 Nanopartículas 2-D (láminas).....	9
1.1.2 Nanopartículas 0-D (fibras) .....	11
1.1.3 Nanopartículas 0-D (esféricas o cuasiesféricas) .....	12
1.2 Grafeno .....	13
1.3 Síntesis de grafeno .....	15
1.3.1 Dispersión de grafeno en polímeros.....	17
1.3.2 Propiedades de los nanocompósitos poliméricos con grafeno.....	21
1.4 Estabilización de partícula mediante interacción $\pi$ - $\pi$ .....	23
1.5 Síntesis de compuestos derivados del pireno.....	27
1.6 Hipótesis .....	30
1.7 Objetivo general .....	30
1.7.1 Objetivos específicos.....	30
CAPITULO 2.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	31
2.1 Materiales.....	31
2.2 Síntesis de aminopirenos de distinta longitud de espaciador.....	32
2.3 Síntesis de reacción de funcionalización del PPgAM con los diferentes aminopirenos .....	33
2.4 Obtención del óxido de grafeno reducido.....	34
2.5 Preparación de nanocompósitos PP/PPgAP/RGO .....	34
2.6 Obtención de películas de nanocompositos mediante moldeo por compresión .....	35
2.7 Caracterización .....	36
2.7.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)..	36
2.7.2 Espectroscopía de UV-vis .....	36
2.7.3 Espectroscopía de Fluorescencia .....	37
2.7.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .....	37
2.7.5 Microscopía óptica y de fluorescencia.....	37

2.7.6 Microscopía electrónica de barrido.....	38
CAPITULO 3 .....	39
DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	39
3.1 Caracterización de aminopireno con diferente longitud de cadena .....	39
3.2 Funcionalización del polipropileno con el aminopireno. ....	50
3.3 Efecto del polipropileno funcionalizado con aminopireno en la dispersión y estabilidad térmica de oxido de grafeno reducido.....	61
CAPITULO 4 .....	74
CONCLUSIONES.....	74
BIBLIOGRAFIA .....	75

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formas típicas de dispersión de partículas laminares <sup>5</sup> .....	10
Figura 2. Representación esquemática del grafeno .....	13
Figura 3. Grafeno como estructura base de otros alótropos de carbono. <sup>3</sup> .....	14
Figura 4. Número de publicaciones sobre el grafeno en los últimos 10 años. ....	15
Figura 5. Ilustración de la ruta de síntesis utilizada para preparar PPgTRGO. <sup>20</sup> ..	19
Figura 6. Preparación de nanocompositos de PP/GO mediante la polimerización de catalizadores Ziegler-Natta. <sup>22</sup> .....	20
Figura 7. Conformaciones representativas del apilamiento pi-pi: a) sandwich b) forma de T c) desplazados en paralelo. <sup>24</sup> .....	24
Figura 8. Espectro FTIR de a) AP-4, b) AP-6 y c) AP-12. Espectros obtenidos en pastilla de KBr. ....	41
Figura 9. Espectro FTIR de a) 1-pirencarboxaldehído, b) AP-4, c) AP-6 y d) AP-12 en la región de 1900 a 1400 cm <sup>-1</sup> . Espectros obtenidos en pastilla de KBr.....	42
Figura 10. Espectro de RMN <sup>1</sup> H de los diferentes aminopireno y del 1-pirencarboxaldehído.....	44
Figura 11. Espectro UV-vis de a) AP4, b) AP6, c) AP12 y d) 1-pirenocarboxaldehído en cloroformo .....	45
Figura 12. Espectro de fluorescencia de a) AP4, b) AP6, c) AP12 y d) 1-pirenocarboxaldehído en cloroformo .....	46
Figura 13. Espectro de fluorescencia de a) AP-4, b) AP-6, c) AP-12 y d) 1-pirenocarboxaldehído en estado sólido.....	48
Figura 14. Imagen de microscopía de fluorescencia de las películas: a) PPgAM b) PPgAP-4, c) PPgAP-6, y d) PPgAP-12. ....	54
Figura 15. Espectro de fluorescencia de la película de a) PPgAP-4, b) PPgAP-6 y c) PPgAP-12.....	56
Figura 16. Espectro FTIR de película de PPgAM disuelto en xileno a 130°C, precipitado en metanol y secado por 4 h a 80°C a vacío. ....	57

Figura 17. Espectro FTIR de película de a)PPgAM, b)PPgAP-4, c)PPgAP-6 y d)PPgAP-12 secadas a vacío durante 4 h a 80°C.....	59
Figura 18. Espectro FTIR de película, en la región de 2000 a 1500 cm <sup>-1</sup> de a)PPgAM, b)PPgAP-4, c)PPgAP-6 y d)PPgAP-12 secadas a vacío durante 4 h a 80°C .....	60
Figura 19. Imagen a contraluz de las películas prensadas de los materiales con 1% de RGO: a) PP, b)PP/PPgAM c)PP/PPgAP-6, d)PP/PPgAP-12 .....	62
Figura 20. Imágenes de microscopia óptica de los materiales nanocompuestos a) PP/RGO b)PP/PPgAM/RGO, c)PP/PPgAP-4 d)PP/PPgAP-6/RGO e)PP/PPgAP-12/RGO .....	64
Figura 21. Imagen de SEM de la superficie de fractura de la película de a)PP y b)PP/5% PPgAM.....	65
Figura 22. Imagen de SEM de la superficie de fractura de la película del material compuestos: a) y b) corresponden a PP/1% de RGO, c) y d) corresponden a PP/5%PPgAM/1%RGO .....	66
Figura 23. Imagen de SEM de la superficie de fractura de PP con 5% de a) y b) corresponden a PPgAP-4; c) y d) corresponden a PPgAP-6, e) y f) corresponden a PPgAP-12.....	68
Figura 24. Imagen de SEM de la superficie de fractura de PP con 1%RGO y 5% de compatibilizante: a) y b) corresponden a PPgAP-4, c) y d) corresponden a PPgAP-6, e) y f)corresponden a PPgAP-12.....	70
Figura 25. Análisis termogravimétrico de la película de a) PP y PP con 5% de b) PPgAM, c)PPgAP-4, d)PPgAP-6 y e)PPgAP-12 .....	72
Figura 26. Análisis termogravimétrico de película del material compuesto de a) PP/1%RGO y PP/1%RGO con 5% de b)PPgAM, c)PPgAP-4, d)PPgAP-6, y e)PPgAP-12 .....	73

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Nanopartículas laminares utilizadas en la preparación de nanocompuestos. <sup>7</sup> .....	9
Tabla 2. Propiedades físicas de los polímeros utilizados como materia prima .....	32
Tabla 3. Cantidad de reactivos para la síntesis de aminopireno .....	33
Tabla 4. Reacciones de funcionalización del polipropileno injertado con anhídrido maléico .....	34
Tabla 5. Identificación de nanocompuestos con 5% de RGO en PP utilizando un PP funcionalizado con aminopireno .....	35
Tabla 6. Tabla de rendimiento obtenido en la síntesis de aminopireno.....	39

## RESUMEN

Se funcionalizó polipropileno injertado con 1% en peso de anhídrido maleico (PPgAM) con tres moléculas de aminopireno con diferente longitud de cadena, y se evaluó como dispersante y compatibilizante de grafeno en polipropileno. Los compuestos de aminopireno fueron sintetizados mediante una reacción de condensación, y posteriormente caracterizados por técnicas espectroscópicas de infrarrojo (FTIR), fluorescencia (FL), ultravioleta-visible (UV-Vis) y resonancia magnética nuclear de protón ( $H^1$  RMN). La funcionalización del PPgAM con el aminopireno se realizó en solución, y se caracterizó por FTIR, FL y microscopía de fluorescencia. El polipropileno funcionalizado con pireno (PPgAP) fue evaluado como dispersante y compatibilizante de óxido de grafeno reducido (RGO) en polipropileno, para formar mediante un proceso de solución el nanocomposito de polipropileno isotactico PP con 5 % en peso de PPgAP y 1% en peso de RGO, por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM) se demostró una mejora en la dispersión de las partículas de RGO y un cambio en la morfología del nanocomposito. También fue analizada la estabilidad térmica de los nanocompositos mediante análisis termogravimétrico (TGA).

# CAPITULO 1

## INTRODUCCION

Un material compuesto se define como un material creado por la combinación de dos o más componentes, que consisten en una carga reforzante y una matriz compatible. La combinación de estos componentes resulta en la formación de un nuevo material con características y propiedades específicas, las cuales serían imposibles de obtener de cualquiera de los dos componentes por separado. Entre los diferentes tipos de materiales compuestos, existen los materiales nanocompuestos, que son definidos como materiales compuestos, donde al menos una de las dimensiones de uno de sus constituyentes se encuentra en la escala nanométrica.<sup>1</sup> Los nanocompuestos poliméricos son un ejemplo nanotecnológico que muestra mejoras significativas en las propiedades mecánicas y térmicas a una menor fracción de volumen de carga reforzante comparada con los macrocompuestos convencionales.<sup>2</sup>

Se ha mostrado un gran interés en las partículas a base de carbono como cargas reforzantes para los polímeros. El grafeno y los nanotubos de carbono son los más utilizados como cargas ya que presentan excelentes propiedades físicas teóricas<sup>3,4</sup>, como un alto módulo de Young (~1.0 TPa) y en el caso del grafeno una conductividad térmica (~5000 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) y una transmitancia óptica (~97.7%),

aportando propiedades mecánicas excepcionales y características multifuncionales por la posibilidad de ser modificados químicamente.<sup>3,4</sup> Sin embargo, el lograr una dispersión uniforme es uno de los principales problemas al preparar nanocompuestos poliméricos. Las fuerzas de Van der Waals y las diferencias de energía superficial polímero/nanopartícula a menudo causan que las nanopartículas tengan una afinidad mayor entre sí, que con la matriz de polímero a las que se incorporan. Esta afinidad entre partículas a menudo conlleva a problemas de aglomeración y deficiencia en las propiedades finales.<sup>5</sup> Para reducir este problema diversos grupos de investigación exploran diferentes métodos para mejorar la compatibilidad entre la matriz de polímero y la nanopartícula. Entre estos métodos destacan la funcionalización de las nanopartículas o de la matriz. De tal manera que al mejorar la compatibilidad de los componentes o promoviendo enlaces covalentes con agentes estabilizadores, se pueden incorporar las partículas mediante distintos métodos como el mezclado en fundido, en solución, o añadiendo las partículas *in situ* durante la polimerización.<sup>6</sup>

En este trabajo se sintetizaron moléculas de aminopireno de diferente longitud de cadena, para posteriormente injertarlas en un polipropileno modificado con anhídrido maléico. Finalmente, se estudió el efecto del grupo pireno en la compatibilización y dispersión del óxido de grafeno reducido.

## 1.1 Nanocompósitos poliméricos

Las nanopartículas utilizadas en nanocompósitos poliméricos se dividen en tres categorías definidas en términos del número de dimensiones que exceden el tamaño nanométrico. Las partículas pueden ser 2-D (láminas), 1-D (fibras) y 0-D (partículas esféricas o cuasiesféricas).

### 1.1.1 Nanopartículas 2-D (láminas)

Los materiales laminares de interés para la preparación de compósitos tienen un espesor promedio de 0.7 a 2.5 nm. En la Tabla 1 se puede observar una lista parcial de los materiales laminares comúnmente utilizados para la producción de nanocompósitos.

Tabla 1. Nanopartículas laminares utilizadas en la preparación de nanocompósitos.<sup>7</sup>

MATERIAL	EJEMPLOS
Arcillas esmécticas	Montmorrillonita, Bentonita, Nontronita
Oxidos	$H_2Si_2O_5$ , $V_6O_{13}$ , $HTiNbO_5$ , $Cr_{0.5}V_{0.5}S_2$ , $W_{0.2}V_{2.8}O_7$
Hidróxidos laminados	$Mg_6 Al_{3.4} (OH)_{18.8} (CO_3)_{1.7} H_2O$ , $Zn_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 n H_2O$
Cloruros	$FeCl_3$ , $FeOCl$
Calcogenuros	$TiS_2$ , $MoS_2$ , $MoS_3$ , $(PbS)_{1.18}$ $(TiS_2)_2$
Cianuros	$Ni(CN)_2$
Partículas de carbono	Grafito, grafeno, oxido de grafeno reducido

Las propiedades de los nanocompuestos poliméricos también están influenciadas por el grado de interacción entre la matriz y la partícula. En la Figura 1 se representan los principales tipos de arreglos que muestran las partículas laminares en un polímero. En una estructura intercalada, una cadena de polímero puede penetrar entre las láminas, formando una estructura laminar con un aumento en el espacio entre láminas, pero manteniendo la dirección inicial. Cuando las láminas están dispersas y pierden su orientación inicial, se ha obtenido una estructura exfoliada. Cuando el polímero no se puede intercalar entre las láminas se obtiene un material compuesto de dos fases.<sup>7</sup>

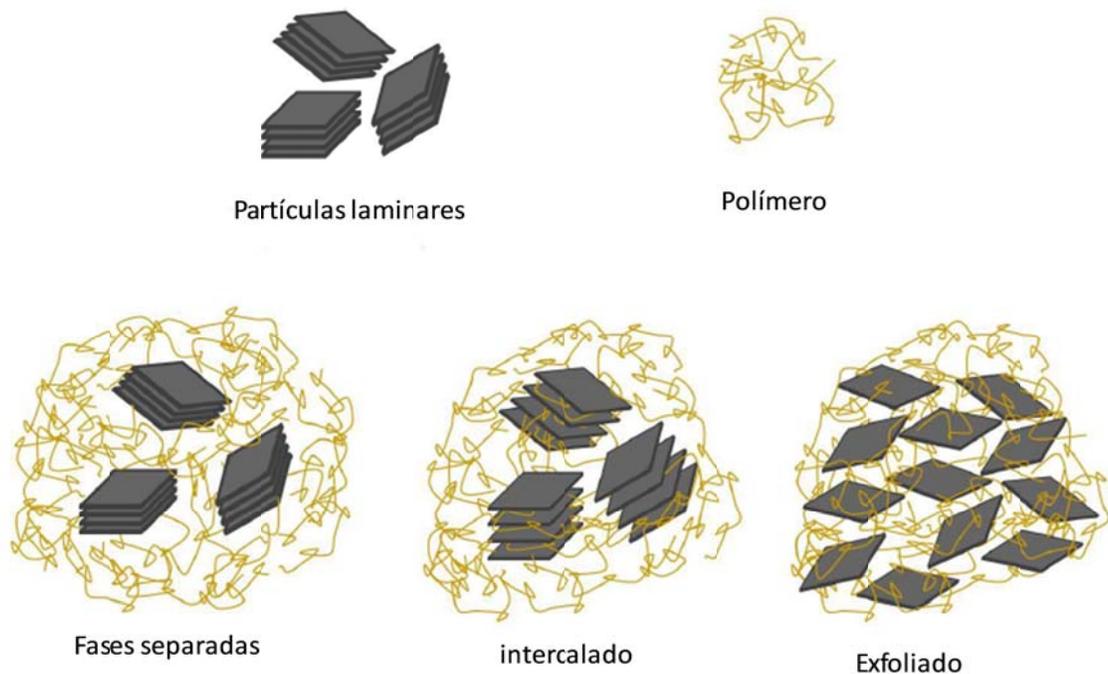


Figura 1. Formas típicas de dispersión de partículas laminares<sup>5</sup>

### 1.1.2 Nanopartículas 0-D (fibras)

El diámetro de las fibras que son de interés en la fabricación de nanocompuestos, se encuentra en un rango de  $1 \leq 20$  nm, con una longitud promedio de  $1 \leq 200$  nm. Algunos ejemplos de las cargas fibrilares utilizadas se encuentran los nanotubos de carbono, imogolita, óxido de vanadio, y los whiskers de celulosa.<sup>7,8,9</sup> Los nanotubos de carbono son estructuras tubulares de carbono y huecas, con un espesor de pared de 0.07 nm y un espacio interlaminar de 0.34 nm. Los nanotubos de carbono se clasifican en:

- nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT), los cuales consisten en una lámina de grafeno en forma cilíndrica.
- nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) que consiste en  $2 \leq 30$  tubos concéntricos.

Un SWCN tiene un diámetro típico de 1.2-1.4 nm y una densidad de 1.33 a  $1.40 \text{ g/cm}^3$ . Su longitud de enlace c-c es igual a 1.4 Å, por lo tanto presentan una longitud de enlace más corta que en la estructura del diamante, indicando una gran resistencia. Su valor de módulo de elasticidad tiene un rango experimental y teórico de  $E = 1$  a 1.5 TPa, mientras que su resistencia tensil es de 11 a 63 GPa. La resistencia eléctrica es de  $10^{-4}$  W-cm y una conductividad térmica de 2 KW/mk. Un MWCNT tiene un diámetro interno de 1.2 a 5 nm y un diámetro externo de 10 a más de 50 nm. Un MWCNT se ve como una cuerda elaborada de SWCNT concéntricos, cada tubo es muy delgado y su acoplamiento es débil, resultando en

que si uno se fractura casi no tiene efectos en las demás paredes, y la propagación de la fractura se detiene.<sup>7 10</sup>

Los nanotubos de carbono presentan excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas, que hacen estas partículas ideales como cargas reforzantes para nanocompuestos poliméricos de alta resistencia mecánica. Existen muchos métodos para la dispersión de estas partículas en matrices poliméricas como mezclado en solución, mezclado en fundido, electrospinning, polimerización *in situ*, etc.<sup>10</sup> Estos métodos de dispersión de partículas también son utilizados para dispersar diferentes tipos de nanoestructuras a base de carbono.

### 1.1.3 Nanopartículas 0-D (esféricas o cuasiesféricas)

Existe una amplia gama de nanopartículas esféricas o cuasiesféricas, como metales, óxidos de metal, nitruros, sulfuros, carburos. Estos materiales se utilizan en la preparación de compósitos para brindar propiedades específicas. Algunos semiconductores como el CdSe, ZnS, CdS, PbS y muchos otros compuestos han sido utilizados para la preparación de nanocompositos polimericos funcionales, los cuales pueden mostrar propiedades semiconductoras no lineales, y fotoluminiscencia. Por ejemplo, las nanopartículas de ZnO son utilizadas como catalizadores o apantallantes (para controlar la degradación de polímeros) y las nanoparticulas de TiO<sub>2</sub> son utilizadas para mejorar la estabilidad térmica<sup>11,12</sup>

## 1.2 Grafeno

El grafeno es un alótropo del carbono, que consiste de una monocapa planar de átomos de carbono en un arreglo de red bidimensional en forma de panal con una longitud de enlace carbón-carbón de  $1.42 \text{ \AA}$  . Se considera una nanocarga de dos dimensiones con una lámina plana de átomos de carbono empacados densamente y enlazados de manera  $sp^{2,3,13}$ .

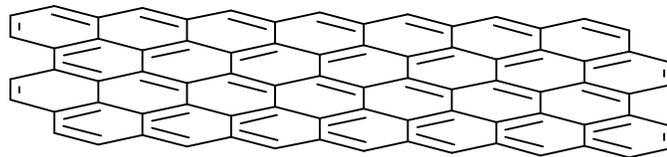


Figura 2. Representación esquemática del grafeno

El grafeno puede verse como la estructura base de otros alótropos de carbono de distintas dimensiones (Figura 3). Por ejemplo, el grafito (alótropo de carbono 3-D) se compone de láminas de grafeno apiladas una encima de otra y separadas por  $3.37 \text{ \AA}$ . Los alótropos de carbono 0-D, o fullerenos, se pueden representar como una sección de la lámina de grafeno que ha sido envuelta. Los alótropos de carbono 1-D, nanotubos de carbono y nanocintas, se conforman de láminas de grafeno enrolladas y cortadas . Sin embargo, a excepción de los nanolistones, ninguno de estos alótropos de carbono es sintetizado a partir del grafeno. A pesar de que el primer método reportado para la producción de

nanoplacas de grafeno fue en el año de 1970, la separación y aislamiento de las laminas de grafeno fue reportada en el año 2004 cuando el grafeno fue separado del grafito por exfoliación micromecánica.<sup>13,14,15,16</sup>

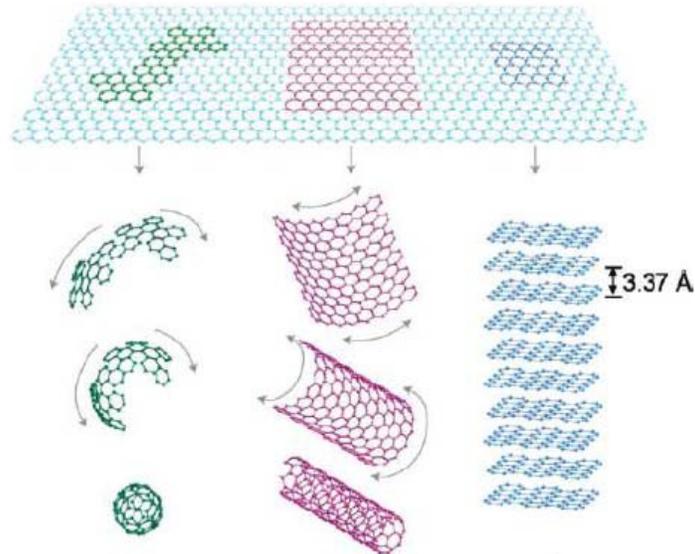


Figura 3. Grafeno como estructura base de otros alótropos de carbono.<sup>3</sup>

El grafeno tiene propiedades notables como una gran conductividad eléctrica, arriba de  $6000 \text{ S/cm}^3$ , y a diferencia de los nanotubos de carbono la quiralidad no es un factor en su conductividad eléctrica. En temperatura ambiente tiene una conductividad térmica excepcional ( $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )<sup>3</sup> y propiedades mecánicas elevadas (modulo de Young de  $1.0 \text{ TPa}$ ).<sup>3</sup> Esto indica que el grafeno tiene un gran potencial para producir mejoras en propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas al ser incorporado en un polímero. Es por esto que se ha generado un gran interés en las propiedades de las láminas de grafeno y su producción. Una simple búsqueda en el Instituto de Información Científica (ISI), con la palabra grafeno

como palabra clave , muestra un rápido crecimiento en publicaciones después del año 2004 (Figura 4).

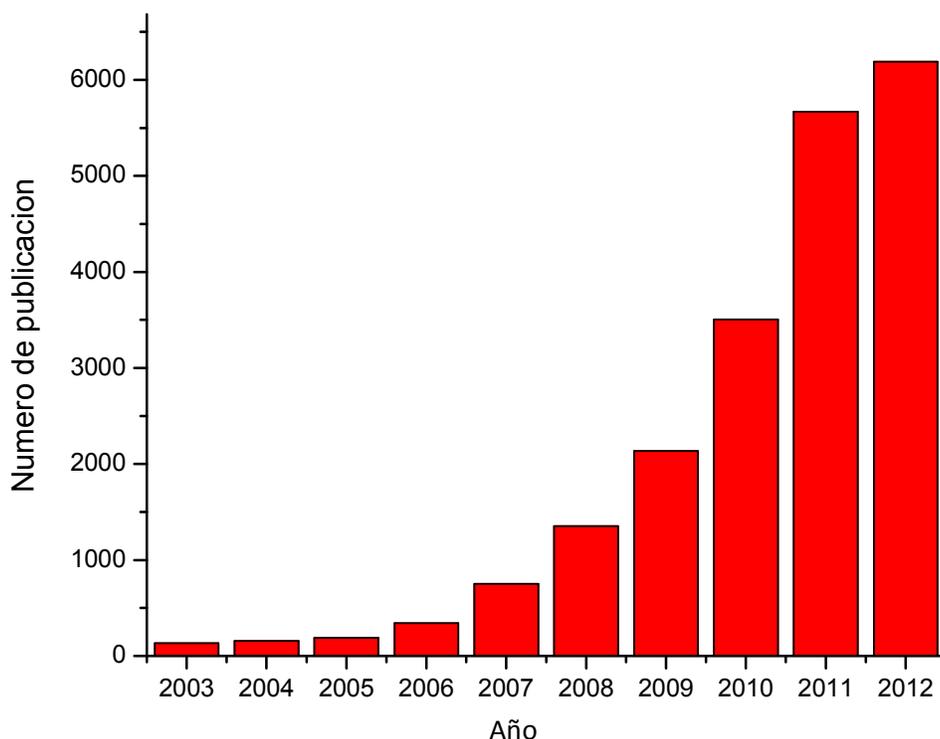


Figura 4. Número de publicaciones sobre el grafeno en los últimos 10 años.

### 1.3 Síntesis de grafeno

El grafeno puede ser preparado a través de una variedad de métodos que se clasifican en de “abajo hacia arriba” como la depositación de vapor químico de vapor (CVD), crecimiento epitaxial en carburo de silicio, conversión química, reducción de monóxido de carbono, exfoliación de nanotubos de carbono y autoarreglo de surfactantes.

La técnica de CVD consiste en disolver carbón en un sustrato metálico seguido de su precipitación a bajas temperaturas. El sustrato se deposita en una cámara de CVD a bajas presiones y temperaturas alrededor de 1000 °C con un gas hidrocarburo a baja presión. El proceso comienza con la depositación de átomos de carbono en la superficie del sustrato, formando láminas de grafeno mediante el enfriamiento del sistema.<sup>18</sup> Esta técnica y el crecimiento epitaxial producen láminas de grafeno de gran tamaño y libres de defectos. Estos métodos pueden ser atractivos para estudios fundamentales y aplicaciones electrónicas, sin embargo la preparación de nanocompósitos requiere una cantidad grande de láminas de grafeno preferentemente con su superficie modificada.

En los procesos de “arriba hacia abajo”, la exfoliación mecánica es un simple proceso de extracción física de las placas de grafeno. Este proceso fue realizado por Novoselov y col. (2004) utilizando el método de “cinta scotch” para separar láminas de grafeno del grafito pirolítico de alta orientación (HOPG), y transferirlas a un sustrato de SiO<sub>2</sub> obteniendo hojuelas de grafeno de un átomo de espesor.<sup>14</sup> La conversión química de grafito es una técnica viable para la obtención de láminas de grafeno en gran cantidad. El óxido de grafito se sintetiza a través de la oxidación del grafito utilizando oxidantes que incluyen ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico y permanganato de potasio, basado en el método de hummers.<sup>19</sup>

### 1.3.1 *Dispersión de grafeno en polímeros*

El grafeno ha mostrado un gran potencial como carga reforzante en los nanocompuestos poliméricos.<sup>3,6,17</sup> Los materiales compuestos reforzados con láminas de grafeno tienen potenciales aplicaciones en el campo de la electrónica, industria aeroespacial, industria automotriz y de energía verde.<sup>17</sup>

Los recientes avances en los procesos de síntesis de grafeno y sus derivados como el óxido de grafeno reducido (RGO), han generado un gran interés en la incorporación de estos materiales en distintas matrices poliméricas.<sup>3,6,17</sup> Sin embargo, para realizar materiales compuestos es necesario superar algunos problemas, como el obtener una dispersión homogénea con un mínimo de apilamiento entre las láminas.<sup>17</sup>

Durante el proceso de síntesis de grafeno a partir de óxido de grafeno, se generan en la etapa de oxidación grupos epóxidos e hidroxilos, los cuales facilitan enormemente su funcionalización. Sin embargo, durante el proceso de reducción se pueden volver a apilar las láminas de grafeno afectando sus propiedades. El reapilamiento de las láminas de grafeno se puede evitar mediante:

- La incorporación de surfactantes que mantengan estabilizadas las partículas,
- Por el mezclado con polímeros previo a la reducción química.
- Incorporación de dispersantes

- La modificación superficial de las placas de grafeno
- La polimerización *in situ* del monómero.<sup>3</sup>

La funcionalización de las láminas de grafeno se puede realizar mediante la formación de enlaces covalentes y no-covalentes. Mediante enlaces covalentes, se puede realizar la modificación superficial de las placas de grafeno a través de reacciones con los grupos hidróxido, epóxido o carboxílicos que se obtienen del óxido de grafeno.<sup>3,17</sup> Este se logra utilizando la química clásica de carbono, ya que se pueden provocar reacciones entre el carbono de la superficie con moléculas orgánicas, dando como resultado una placa de carbono funcionalizada con grupos más compatibles con la matriz polimérica. Mediante esta ruta se ha podido estabilizar el óxido de grafeno térmicamente reducido (TRGO) en polipropileno, haciendo reaccionar los grupos epoxi del TRGO con una diamina, la cual posteriormente reacciona con el polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPgAM). Dando como resultados un TRGO funcionalizado con PP, el cual presentó una buena distribución en la matriz de polipropileno isotáctico.<sup>20</sup>

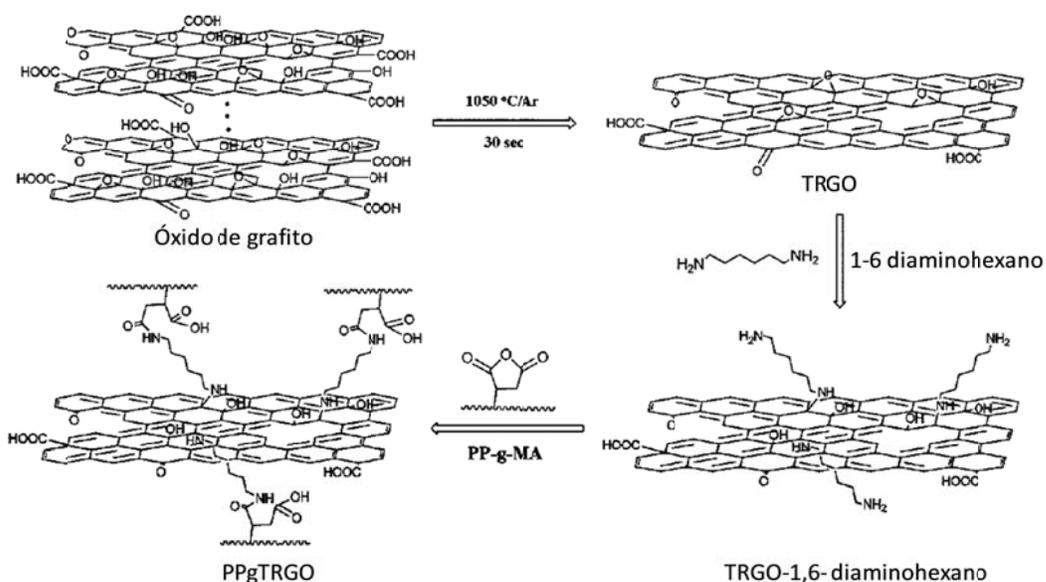


Figura 5. Ilustración de la ruta de síntesis utilizada para preparar PPgTRGO.<sup>20</sup>

Sin embargo, al introducir grupos funcionales y durante el proceso de reducción química o térmica, se generan defectos en la estructura de la lámina reduciendo sus propiedades eléctricas. Las funcionalidades incorporadas a las láminas de grafeno, además de incrementar las características de aislamiento térmico, también vuelven al material térmicamente inestable.<sup>6</sup>

La incorporación de grupos funcionales a partir de enlaces no-covalentes se puede realizar a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  con los planos basales del grafeno, para lo cual las moléculas policíclicas aromáticas, tales como el pireno y las quinonas son excelentes candidatas para dicha interacción.<sup>17</sup>

Otro método de estabilización en polímeros es mediante la polimerización *in situ* del monómero en presencia de las láminas de grafeno exfoliadas.<sup>21,22</sup> La polimerización *in situ* permite que las láminas de grafeno y la matriz polimérica se enlacen covalentemente mediante reacciones de condensación, e incluso se puede funcionalizar el grafeno con los catalizadores utilizados para la polimerización. De esta manera, se ha realizado la polimerización de polipropileno, debido a la incorporación de catalizadores Ziegler-Natta sobre las láminas de óxido de grafeno.<sup>22</sup> Dando como resultados, un material con un alto grado de exfoliación de las láminas de grafeno en el polímero.

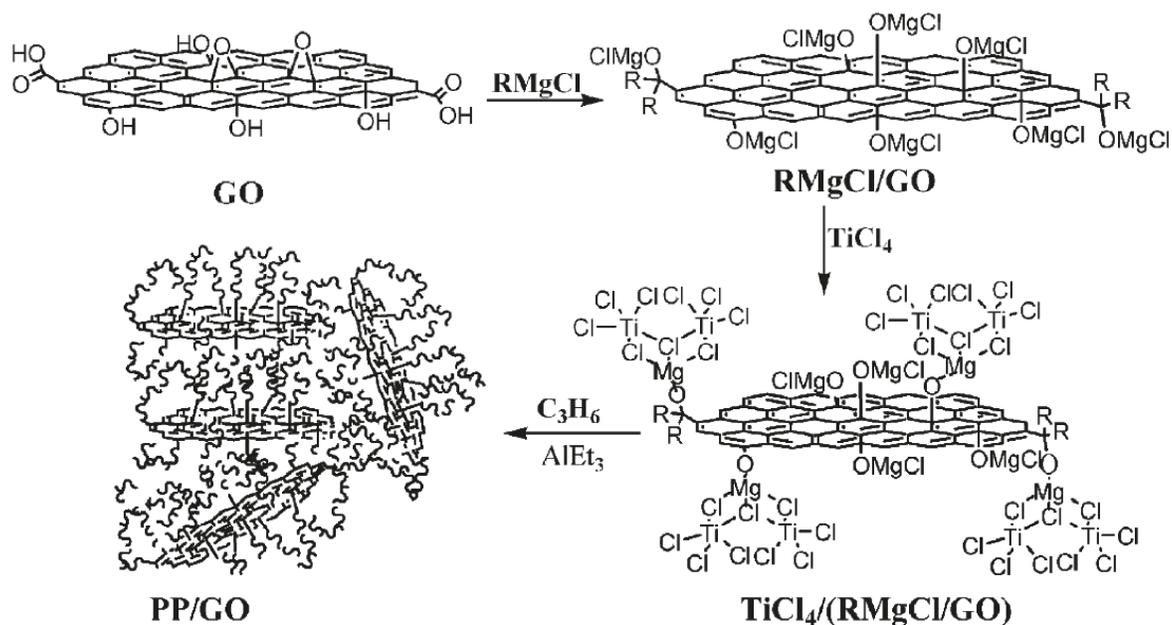


Figura 6. Preparación de nanocompositos de PP/GO mediante la polimerización de catalizadores Ziegler-Natta.<sup>22</sup>

Finalmente, uno de los métodos más atractivos por su simplicidad para la dispersión de grafeno en polímeros es el mezclado en fundido del polímero con el grafeno. Sin embargo, el uso de esta técnica se limita al tipo de grafeno utilizado, siendo el material más estable las láminas de grafeno obtenidos por reducción térmica.<sup>3</sup> Esta técnica se utiliza con polímeros termoplásticos, mientras que para materiales termofijos la técnica de mezclado en solución es la más adecuada.

### 1.3.2 *Propiedades de los nanocompuestos poliméricos con grafeno*

La incorporación de láminas de grafeno polímeros puede inducir mejoras en las propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas, y de barrera a gases del polímero. Para ello es necesario que las láminas se encuentren exfoliadas, y en el caso de las propiedades eléctricas, se generen rutas de percolación.<sup>3,17</sup>

Las propiedades eléctricas en los nanocompuestos con grafeno se mejoran considerablemente a partir del control de diversos fenómenos como: la dispersión del grafeno, los grupos funcionales sobre las láminas del grafeno, la interacción entre las hojas, la distribución en la matriz, reducción en dobleces y corrugados de las hojas, etc. Aparentemente el grafeno que presenta mejores propiedades eléctricas es el obtenido a partir de la reducción térmica del óxido de grafeno, debido a la baja cantidad de grupos oxigenados.<sup>17</sup> Aun cuando otras partículas a base de carbono como los nanotubos de carbono, negro de humo y grafito

expandido, presentan mejores propiedades de conducción eléctrica, los nanocompuestos de grafeno pueden tener conductividad eléctrica a bajas concentraciones, aproximadamente a 0.1 % V. Estos materiales pueden utilizarse como escudo electromagnético, recubrimiento antiestático y pinturas conductoras.<sup>3,17</sup>

Por lo que respecta a las propiedades térmicas, los materiales nanocompuestos con grafeno pueden ser buenos conductores térmicos, teniendo aplicaciones en la fabricación de microdispositivos, en la preparación de polímeros con memoria de forma y para formar actuadores térmicos.<sup>3</sup> La conductividad térmica del grafeno se lleva a cabo por las vibraciones de la red, también llamados fonones. Sin embargo, existen varios factores que pueden inducir resistencia térmica en el nanocomposito, como la poca interacción entre grafeno-polímero, así como el apilamiento, orientación y dispersión de las láminas de grafeno. Hasta el momento no se ha reportado gran mejoría en la conductividad térmica de nanocompositos con grafeno, como se observa con la conductividad eléctrica. Y se debe principalmente a que la diferencia entre las propiedades eléctricas del polímero y grafeno es mucho mayor que la diferencia que existe entre los valores de conductividad térmica entre los materiales.<sup>3,17</sup>

En general, las propiedades mecánicas de los nanocompositos poliméricos con grafeno son mejoradas enormemente respecto a las del polímero sin carga. Esto

se debe principalmente a que los valores del módulo elástico (1.1 TPa) y la resistencia (125 GPa) del grafeno son altos comparados con los que puede presentar la matriz de polímero. El reforzamiento que puede presentar el grafeno en los polímeros depende principalmente de la distribución de las láminas, su orientación, así como el enlazamiento que exista en la interfase polímero-carga. La presencia de grupos funcionales sobre la superficie del óxido de grafeno ayuda enormemente a mejorar la interacción interfacial con el polímero, mejorando las propiedades mecánicas. El módulo de elasticidad aumenta al tener una dispersión efectiva de grafeno en la matriz, siendo mucho más pronunciada para matrices elastoméricas. Esto es debido al gran contraste de rigidez entre la carga reforzante y la matriz.<sup>3,17</sup>

#### **1.4 Estabilización de partícula mediante interacción $\pi$ - $\pi$**

Las fuertes interacciones que existen entre los enlaces  $\pi$  son conocidas desde hace tiempo, las cuales controlan diversos fenómenos tales como la estabilización de la doble estructura helicoidal del DNA, el apilamiento de moléculas aromáticas en cristales, las preferencias conformacionales en macromoléculas aromáticas, etc. Estas interacciones son llamadas interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y se refiere a atracciones no covalentes entre anillos aromáticos.<sup>23,24</sup>

Las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  difieren en su conformación por la geometría de la molécula y otros factores. Algunos ejemplos se encuentran en la Figura 7, donde los anillos de benceno adoptan un arreglo tipo sándwich debido a la existencia de un dipolo en los átomos que forman el enlace C-H. De tal forma que se forma una carga positiva en el anillo, mientras que la carga negativa la conforman la nube de electrones que se forma sobre y debajo del anillo, facilitando su apilamiento. Otras configuraciones son favorecidas por la influencia de grupos sustituyentes en el anillo.<sup>23,24,25</sup>

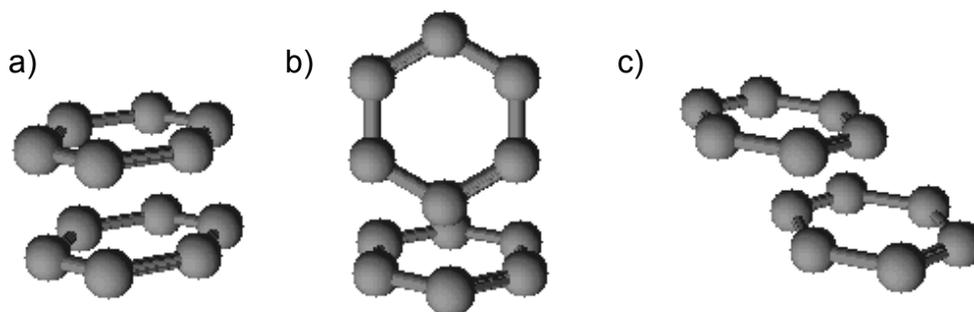


Figura 7. Conformaciones representativas del apilamiento  $\pi$ - $\pi$ : a) sandwich b) forma de T c) desplazados en paralelo.<sup>24</sup>

Existen diferentes modelos que describen los factores que gobiernan las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , como modelos electrostáticos, que dicen que

estas interacciones son controladas por interacciones electrostáticas con contribuciones de energía que provienen de otros factores tales como el efecto de la geometría y los sustituyentes.<sup>23</sup> Otros modelos mencionan que existen interacciones directas entre los átomos, como por ejemplo los átomos de hidrogeno de un anillo aromático pueden tener una interacción directa con grupos sustituyentes encontrados en el borde de otro anillo.<sup>25</sup> Las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  son el resultado de fuerzas electrostáticas e interacciones directamente influenciadas por la geometría, por sustituyentes y las condiciones del experimento.<sup>23 24 25</sup>

Mediante la interacción  $\pi$ - $\pi$  se pueden estabilizar nanopartículas de oro en las paredes externas de los nanotubos de carbono de pared múltiple. Para lograr dicha interacción se puede utilizar la molécula 1-pirenmetilamina como enlazante entre las partículas de oro con el nanotubo de carbono.<sup>26</sup> También el 1-pirenmetilamina se puede utilizar para depositar partículas bimetalicas con características electrocatalíticas, las cuales están mejor distribuidas sin la formación de agregados debido a la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre el 1-aminopireno y el nanotubo de carbono. Como resultados se obtiene una mayor área electroquímicamente activa.<sup>27</sup>

En el año 2011, se propuso la creación de un novedoso biosensor que pudiera detectar Concanavalin A, una proteína de relevancia biológica por su

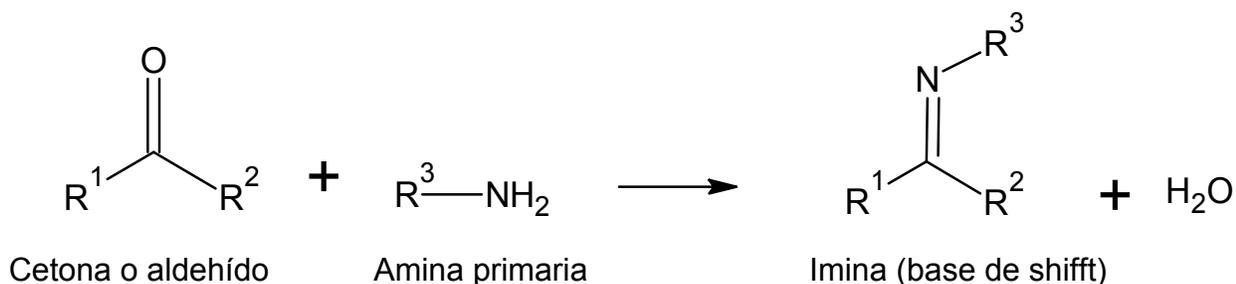
capacidad para enlazarse a carbohidratos.<sup>28</sup> Para ello se aprovecharon las propiedades fotoluminiscentes de la molécula de maltosa injertada con aminopireno, así como las propiedades de reducción de la fluorescencia (normalmente llamado “quenching”) del grafeno. Los resultados mostraron que mediante la interacción de apilamiento entre los enlaces  $\pi$  de los anillos del pireno con los anillos de grafeno se produce la desaparición del fenómeno de fluorescencia, siendo un punto importante para el sistema de detección.

En el año 2010, se prepararon compatibilizantes para una dispersión eficiente de nanotubos de carbono en PP.<sup>29</sup> Para ello se realizó la reacción del aminometilpiridina y un derivado de aminopireno con el grupo anhídrido maléico injertado en el PP, utilizando la técnica de mezclado en fundido y co-precipitación. De esa manera se dispersaron los agentes compatibilizantes con las nanocargas antes de la dispersión en PP. El tratamiento de co-precipitación aparentemente dio un buen resultado ya que se aplicó ultrasonificación al sistema en solución. Los dos agentes modificantes fueron capaces de aumentar la conductividad eléctrica hasta tres veces más que con PP sin compatibilizante.. En resumen, se ha comprobado la capacidad del grupo pireno para interaccionar eficientemente con nanoestructuras de carbono por medio del apilamiento de los enlaces  $\pi$ .

## 1.5 Síntesis de compuestos derivados del pireno.

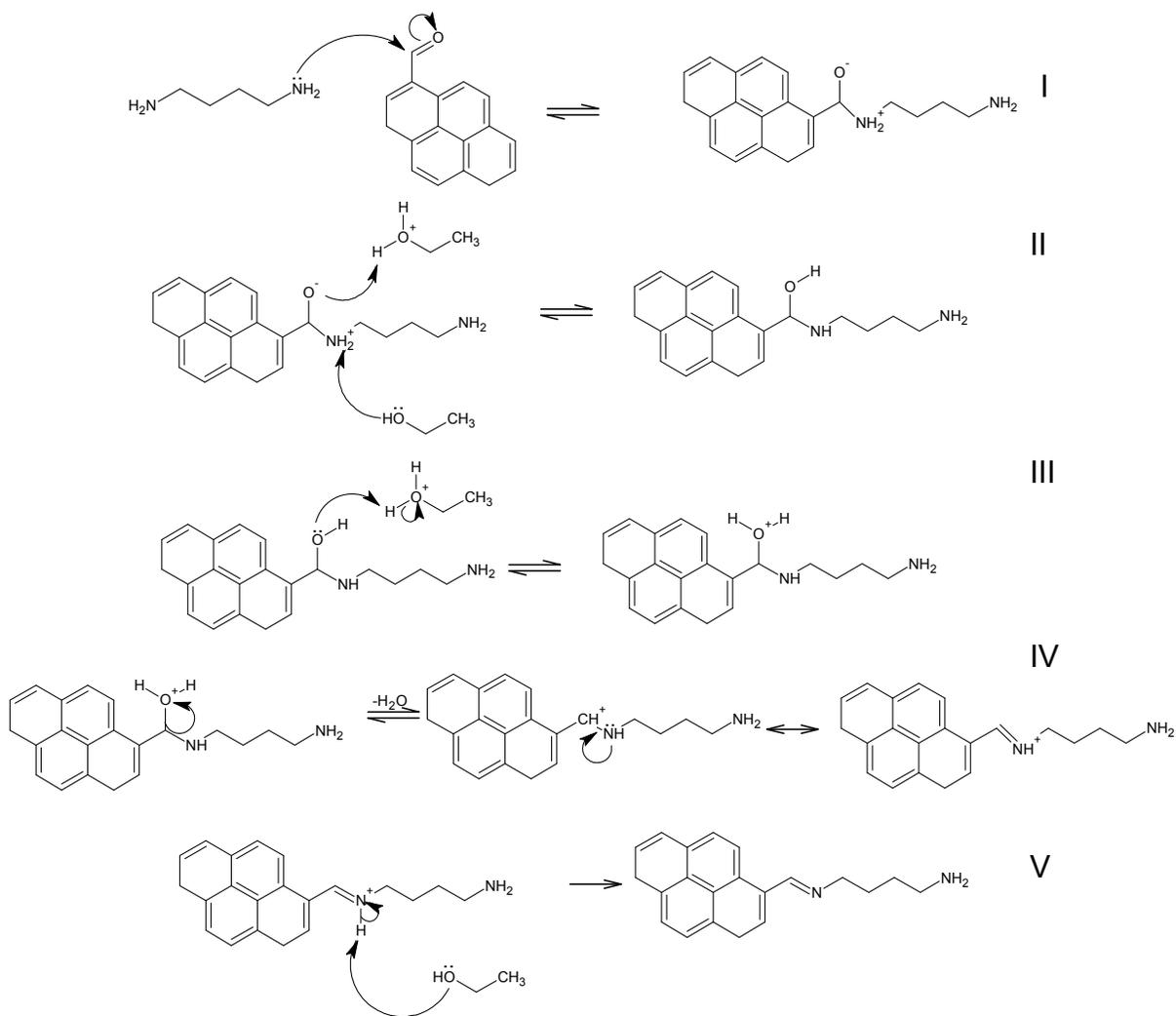
En este proyecto de investigación, se propone que mediante la reacción de condensación aldehído-amina primaria se obtengan tres distintos productos de aminopireno con diferente longitud en su cadena alifática.

En condiciones adecuadas de reacción, el amoníaco o una amina primaria reaccionan con una cetona o un aldehído para formar una imina. Las iminas son análogos nitrogenados de las cetonas o aldehídos, con un enlace C=N en lugar del grupo carbonilo (C=O). Al igual que las aminas, las iminas poseen una naturaleza básica por lo que a las iminas sustituidas se les denomina bases de Schiff en honor al químico alemán que describió su formación.<sup>30,31</sup> La formación de una imina es una reacción de condensación, en la que dos o más compuestos orgánicos se combinan, perdiendo moléculas de agua u otra molécula pequeña.



Esquema 1. Reacción entre un aldehído o cetona con amina para la formación de una imina.

El mecanismo de reacción (Esquema 2) que se puede llevar a cabo entre una diamina primaria alifática y el 1-pirencarboxaldehído inicia cuando la amina actúa como nucleófilo y ataca al grupo carbonilo, generando así un enlace C-N. Al generar un intermediario tetrahédrico iónico dipolar (I), ocurre una protonación y desprotonación con el disolvente, quedando así protonando el átomo de oxígeno y desprotonando el átomo de nitrógeno, dando lugar al intermediario dipolar en una carbinolamina (II). Después ocurre la deshidratación de la carbinolamina, comenzando con la prolongación del grupo hidroxilo que lo transforma en un buen grupo saliente (III), el cual se separa como molécula de agua para formar un carbocatión estabilizado por el nitrógeno (IV). Este carbocatión pierde un protón por transferencia a la molécula del agua, formando una imina neutra (V).



Esquema 2. Mecanismo de reacción de la condensación de base de Schiff con las materias primas 1-pirenocarboxialdehído y 1-4 diaminobutano

## 1.6 Hipótesis

La dispersión y compatibilización de láminas de óxido de grafeno reducido, en polipropileno isotático homopolímero, puede ser mejorada mediante polipropileno funcionalizado con pireno.

## 1.7 Objetivo general

Funcionalizar con el grupo pireno a un polipropileno injertado con anhídrido maleico, y evaluar su desempeño como agente compatibilizante y dispersante de láminas de grafeno en polipropileno.

### 1.7.1 *Objetivos específicos*

- Sintetizar moléculas de aminopireno de diferente longitud de cadena mediante la formación de bases de Schiff.
- Funcionalizar en solución polipropileno injertado con anhídrido maléico con distintos productos de aminopireno en un proceso .
- Evaluar al polipropileno funcionalizado con aminopireno (PPgAP) como compatibilizante y dispersante de láminas de óxido de grafeno reducido dentro de una matriz de polipropileno homopolímero.

## CAPITULO 2.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

Los reactivos químicos utilizados para la síntesis del aminopireno fueron 1-pirenocarboxaldehído (99%, Aldrich), 1,12-diaminododecano (98%, Aldrich), 1,6-diaminohexano (98%, Aldrich), y 1,4-diaminobutano (99%, Aldrich). Los disolventes utilizados fueron alcohol etílico absoluto (99.95%, CTR Scientific), alcohol metílico (99.85%, CTR Scientific), cloroformo (99.9%, CTR Scientific), y mezcla de xilenos (99.8%, Fermont). Todos los reactivos y solventes fueron utilizados tal como fueron recibidos.

Los polímeros utilizados fueron: polipropileno isotáctico injertado con 1% en peso de anhídrido maleico (PPgAM) marca Polybond 3200 suministrado por Chemtura, y un polipropileno isotáctico homopolímero (iPP) marca Valtec HS013 suministrado por Indelpro SA de CV. Algunas de las propiedades de los polímeros acordes al fabricante se enlistan en la siguiente tabla.

Tabla 2. Propiedades físicas de los polímeros utilizados como materia prima

<b>Polímero</b>	<b>Densidad (g/ml)</b>	<b>índice de Fluidez (g/10min)</b>	<b>Anhídrido maléico (%peso)</b>
<b>PP</b>	0.9	11	0
<b>PPgAM</b>	0.91	115	1

El óxido de grafeno fue proporcionado por la Dra. Selene Sepulveda Guzman (CIDIIT, UANL) y fue preparado mediante oxidación química de grafito usando el método modificado de Hummers.<sup>19</sup>

## **2.2 Síntesis de aminopirenos de distinta longitud de espaciador**

Se sintetizaron tres moléculas de aminopireno con diferente longitud de espaciador, mediante una reacción de condensación de base de Schiff entre el 1-pirencarboxaldehído con cada una de las tres diferentes diaminas, las cuales tienen una longitud de cadena alifática de cuatro (1,4-diaminobutano), seis (1,6-diaminohexano) y doce (1,12-diaminododecano) átomos de carbono. La síntesis se realizó siguiendo el procedimiento reportado en la literatura<sup>29</sup>, en el cual se disolvió 1 g de 1-pirencarboxaldehído en 200 mL de etanol a 45 °C en un vaso de precipitado con agitación para transferirlo a un embudo de adición. El 1-pirencarboxaldehído se añadió a la respectiva diamina disuelta en etanol en relación molar 1:4 lentamente y gota a gota, y se dejó reaccionar la solución durante 16 h a temperatura ambiente bajo agitación. El precipitado formado se filtró a vacío y fue lavado con etanol para después ser secado en atmósfera de vacío a 60 °C obteniendo así un producto amarillo opalescente.

Tabla 3. Cantidad de reactivos para la síntesis de aminopireno

Tipo de diamina	Cantidad de diamina (g)	Cantidad de 1-pirencaboxaldehido (g)	Clave
1,4-diaminobutano	1.53	1	AP-4
1,6-diaminohexano	2.02	1	AP-6
1,12-diaminododecano	3.47	1	AP-12

### 2.3 Síntesis de reacción de funcionalización del PPgAM con los diferentes aminopirenos

El PPgAM utilizado en la funcionalización fue previamente secado durante 24 h en una estufa a vacío a 80 °C, para promover la formación del grupo anhídrido de los grupos que pudieran estar en forma diácida. La reacción de funcionalización del PPgAM se realizó en un matraz bola de 250 mL acoplado un condensador tipo Allihn, en el cual se adicionaron 1 g de PPgAM y el aminopireno (AP) correspondiente en 70 mL de xileno. La cantidad de AP utilizada fue de 4:1 en relación molar de AP/ por anhídrido maléico (AM) del PPgAM. El sistema se mantuvo con agitación en reflujo a aproximadamente 130 °C durante 1 h. Posteriormente, el polímero fue precipitado lentamente en aproximadamente 400 mL de metanol frío, dejando en agitación durante 15 min, para después filtrarlo y

lavarlo para quitar el exceso de AP. El proceso de lavado se realizó dispersando el sólido obtenido de la filtración en una solución 1:1 de metanol/cloroformo, dejando en agitación durante 30 min, para después filtrar. Finalmente el producto obtenido fue secado en una estufa a vacío a 80°C durante 4 h.

Tabla 4. Reacciones de funcionalización del polipropileno injertado con anhídrido maléico

<b>Aminopireno</b>		<b>PPgAM</b>	<b>Producto</b>
<b>Clave</b>	<b>Cantidad (g)</b>	<b>Clave</b>	<b>Cantidad (g)</b>
AP 4	0.122	PPgAP4	1
AP 6	0.135	PPgAP6	1
AP 12	0.17	PPgAP12	1

#### **2.4 Obtención del óxido de grafeno reducido**

El óxido de grafeno fue reducido por medio de un tratamiento térmico en contacto directo del matraz contenedor con una flama, obteniendo así el óxido de grafeno reducido (RGO). La reacción es exotérmica y va acompañada de la evolución de dióxido de carbono y agua. Este material se dispersó en Xileno mediante tratamiento con ultrasonido durante 4 h para exfoliar las hojas de RGO.

#### **2.5 Preparación de nanocompuestos PP/PPgAP/RGO**

Los nanocompuestos de PP con óxido de grafeno reducido (RGO) utilizando como estabilizador el PPgAM y los diferentes PPgAP, fueron preparados mediante mezclado en solución. En un matraz bola de 250 ml se disolvieron en xileno 1.88 g

de PP y 0.1 g del PPgMA injertado con aminopireno correspondiente y se le añadió una dispersión de RGO en xileno para dar una concentración aproximada de 1 % en peso de RGO en el compuesto. El sistema se mantuvo en reflujo con agitación constante, se dejó la mezcla en reflujo y agitación a 130 °C durante una hora para después ser precipitada en metanol frío. El compuesto resultante fue filtrado a vacío y secado durante 4 h a 80 °C

Tabla 5. Identificación de nanocompuestos con 5% de RGO en PP utilizando un PP funcionalizado con aminopireno

<b>Muestra</b>	<b>Estabilizador (PPgAP)</b>
PP/RGO	-
PP/PPgAM/RGO	5% PPgAM
PP/PPgAP-4/RGO	5% PPgAP-4
PP/PPgAP-6/RGO	5% PPgAP-6
PP/PPgAP-12/RGO	5% PPgAP-12

## **2.6 Obtención de películas de nanocompositos mediante moldeo por compresión**

Las películas de los materiales compuestos se elaboraron mediante moldeo por compresión utilizando una prensa hidráulica Carver. La temperatura de moldeo fue

de 190 °C. Se colocó aproximadamente 1 g de muestra entre dos placas de acero (15 cm x 15 cm) recubiertas con papel antiadherente. Posteriormente se reblandeció el material por 1.5 min sin ejercer presión, para después ejercer una presión de 2.2 MPa durante 3 min. El enfriamiento se realizó con la presión sostenida mediante recirculación de agua en el sistema de placas. Las dimensiones de la película fueron de 8 x 9 cm con un espesor promedio de 0.15 mm.

## **2.7 Caracterización**

### *2.7.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)*

Los espectros fueron analizados mediante la preparación de pastillas de KBr con los diferentes aminopirenos. La preparación de pastillas se realizó dispersando aproximadamente 1 mg de muestra en 25 mg de KBr. La obtención de los espectros se realizó en un espectrófotómetro Thermo Nicolet 6700, a una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, realizando 32 barridos por muestra de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. También se obtuvieron los espectros FTIR de las películas del polipropileno modificado con aminopireno, las cuales fueron preparadas mediante moldeo por compresión a una T de 190°C y una presión de 2.2 MPa.

### *2.7.2 Espectroscopía de UV-vis*

La espectroscopía UV-Vis de los productos de aminopireno en solución fue realizada en un equipo Perkin-Elmer Lambda 35, en un intervalo de 200 nm a 900

nm, con una apertura de 2 nm y una velocidad de barrido de 480 nm/min. Los productos fueron disueltos en cloroformo grado espectroscópico.

### *2.7.3 Espectroscopía de Fluorescencia*

La fluorescencia de los productos fue evaluada en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer Lambda LS55, a una velocidad de 120 nm/min con una longitud de onda de excitación de 348 nm. Los espectros de los compuestos aminopirenos fueron obtenidos en polvo y los espectros de los polímeros funcionalizados fueron obtenidos en película moldeada por compresión.

### *2.7.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$*

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  de los tres productos de aminopireno se obtuvieron en un espectrómetro JEOL Eclipse de 300 MHz. Los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón (ppm) en escala de 0 a 12 ppm y como material de referencia se utilizó el tetrametilsilano (TMS). Los espectros se obtuvieron en  $\text{CDCl}_3$  y a temperatura ambiente.

### *2.7.5 Microscopía óptica y de fluorescencia*

Las imágenes de las películas elaboradas por compresión de PP/5%PPgAP y de los materiales compuestos con 1% en peso de RGO, fueron obtenidas en un Microscopio Olympus BX-51. Para obtener imágenes de fluorescencia de la película de PP/PPgAP se utilizó una iluminación episcópica (luz reflejada),

mediante una lámpara de deuterio como fuente. Se usaron filtros para seleccionar la luz de excitación (UV, azul o verde), y otro filtro para eliminar esa luz y dejar pasar la luz de fluorescencia. La imagen se registro en una cámara CCD de 5MP. Las imágenes que contienen la carga fueron obtenidas en iluminación diascópica (transmisión) con una lámpara de tungsteno como fuente.

#### *2.7.6 Microscopía electrónica de barrido*

La morfología del películas fracturadas en nitrógeno líquido de los nanocompositos, fue observada en un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova NanoSEM 200 de emisión de campo. Las muestras fueron observadas a un voltaje de 5 kV y una distancia de trabajo de 5 mm.

## CAPITULO 3

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 3.1 Caracterización de aminopireno con diferente longitud de cadena

El rendimiento obtenido de la síntesis de los productos de aminopireno se enlistan en la Tabla 6, en donde los porcentajes van del 36.3% al 64.5%.

Tabla 6. Tabla de rendimiento obtenido en la síntesis de aminopireno

Nombre teórico del aminopireno	Rendimiento %	Código de identificación
1-4 butanodiiminometilpireno	64.5	AP-4
1-6 hexanodiiminometilpireno	36.3	AP-6
1-12 dodecanodiiminometilpireno	53	AP-12

En la Figura 8, se puede observar los espectros FTIR, en la región de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , del 1-pirencarboxaldehído así como de los productos de aminopireno de cuatro (AP-4), seis (AP-6) y doce (AP-12) átomos de carbono. El espectro del compuesto 1-pirencarboxaldehído (Figura 8a) muestra una intensa banda en 1680  $\text{cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento C=O del grupo aldehído, además una banda a 1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramientos C-C del anillo aromático del grupo pireno.<sup>32</sup> También se puede observar las bandas en 2714 y 2862  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los estiramientos C-H del aldehído formando un doblete debido a la resonancia de

Fermi.<sup>41</sup> En los espectros de los productos de los aminopirenos sintetizados, se puede apreciar la desaparición de las bandas características del aldehído en 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) y 2714  $\text{cm}^{-1}$  (C-H), lo cual sugiere que se ha formado un nuevo compuesto. Aparece una nueva banda a 1628  $\text{cm}^{-1}$  la cual es asociada a la formación del enlace C=N de la imina, el cual es el producto de reacción entre el aldehído y la diamina. También se observa en el espectro de los diferentes AP, un conjunto de bandas en la región de 2975-2725  $\text{cm}^{-1}$  asociados a los estiramientos simétricos y asimétricos de los  $-\text{CH}_2-$  de la amina y una banda aguda en 3040  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los estiramientos C-H  $\text{sp}^2$  en el anillo aromático.<sup>32</sup> Finalmente, en todos los espectros se observa una banda ancha centrada en 3430  $\text{cm}^{-1}$  que puede asociarse al  $\text{H}_2\text{O}$  enlazada del KBr utilizado para la preparación de la muestra.

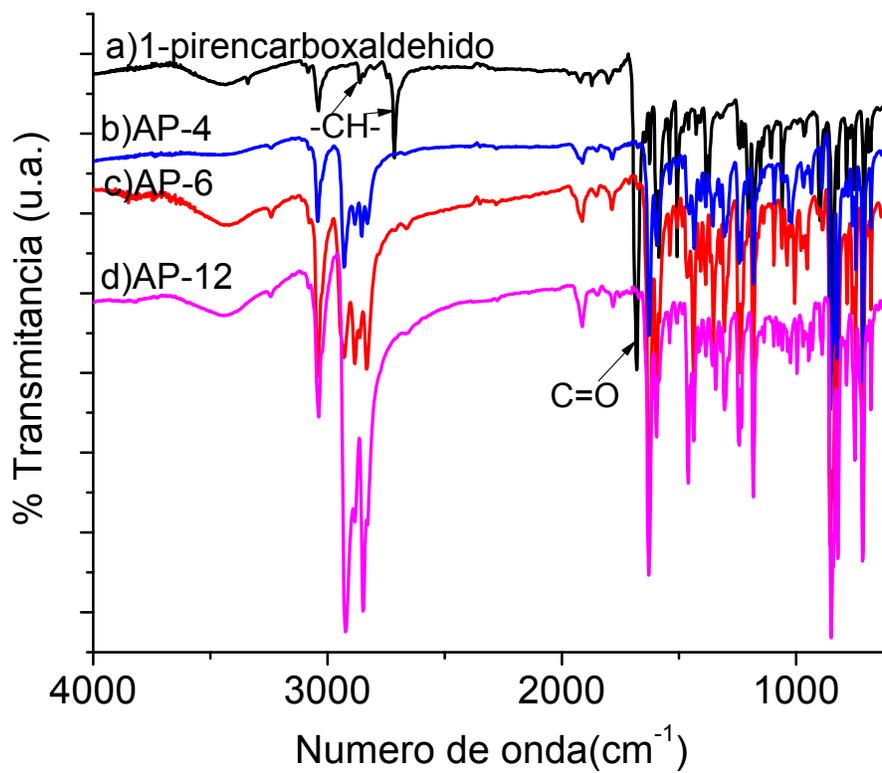


Figura 8. Espectro FTIR de a) AP-4, b) AP-6 y c) AP-12. Espectros obtenidos en pastilla de KBr.

Las bandas características del enlace N-H de las aminas son difíciles de observar debido a la presencia del agua enlazada del KBr en la misma región donde aparecen dichas bandas ( $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ ), sin embargo también podría deberse a que no existen grupos amina primario en la molécula de aminopireno sintetizado. La formación del enlace imina ( $C=N$ ) se puede observar con mayor claridad en la Figura 9, donde es evidente la desaparición de la banda  $C=O$  del aldehído a  $1680\text{ cm}^{-1}$  y la aparición de la banda correspondiente al estiramiento  $C=N$  del grupo imina alrededor de  $1628\text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $1600\text{ cm}^{-1}$  del

estiramiento C-C del anillo aromático del grupo pireno está presente en los tres aminopirenos sintetizados.

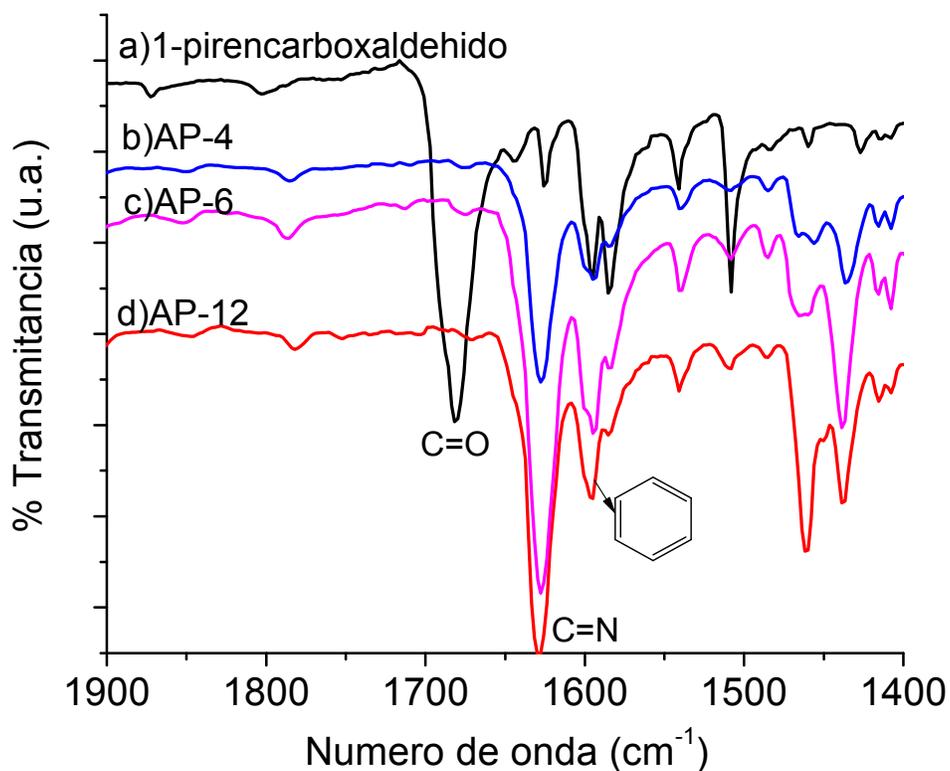


Figura 9. Espectro FTIR de a)1-pirencarboxaldehido, b)AP-4, c) AP-6 y d) AP-12 en la región de 1900 a 1400 cm<sup>-1</sup>. Espectros obtenidos en pastilla de KBr.

En la Figura 10 se pueden observar los resultados del análisis de RMN de <sup>1</sup>H para los aminopireno sintetizados. Se puede observar una serie de multiplicidades de bandas con un desplazamiento de 9.3, 8.8, 8.4, 8.2 ppm, correspondientes a los protones de los anillos aromáticos del pireno. Por lo que respecto al enlace imina, se puede observar el singulete característico del protón

relacionado con el grupo imina  $\text{CH}=\text{N}$  a un desplazamiento de 8.0 ppm, el cual esta superpuesto por las señales de  $\text{C}-\text{H}$  de los anillos aromáticos. Los protones del metileno unido a la imina  $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{}$  forman un triplete a 3.8 ppm para todos los productos. Las señales de  $^1\text{H}$  de los metilenos  $-\text{CH}_2-$  se observan a diferentes desplazamientos para cada aminopireno: en el AP-4 (Figura 10c) muestran un quintuplete a 2 ppm; en el AP-6 (Figura 10b) se observan multiplicidades en 2 ppm y 1.6 ppm, y en el compuesto AP-12 (Figura 10a) existen 3 multiplicidades a desplazamientos de 1.8, 1.5 y 1.3 ppm. No se observó en ninguno de los tres aminopirenos la aparición de picos de desplazamiento  $^1\text{H}$  del metileno unido a una amina  $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (2.6 ppm), ni los picos asociados al desplazamiento de los hidrógenos de la amina  $-\text{NH}_2$  (1 ppm). Los resultados obtenidos nos indican que no existen grupos amina primario en las moléculas sintetizadas, y por el contrario existe otro grupo pireno en el extremo de la cadena alifática.

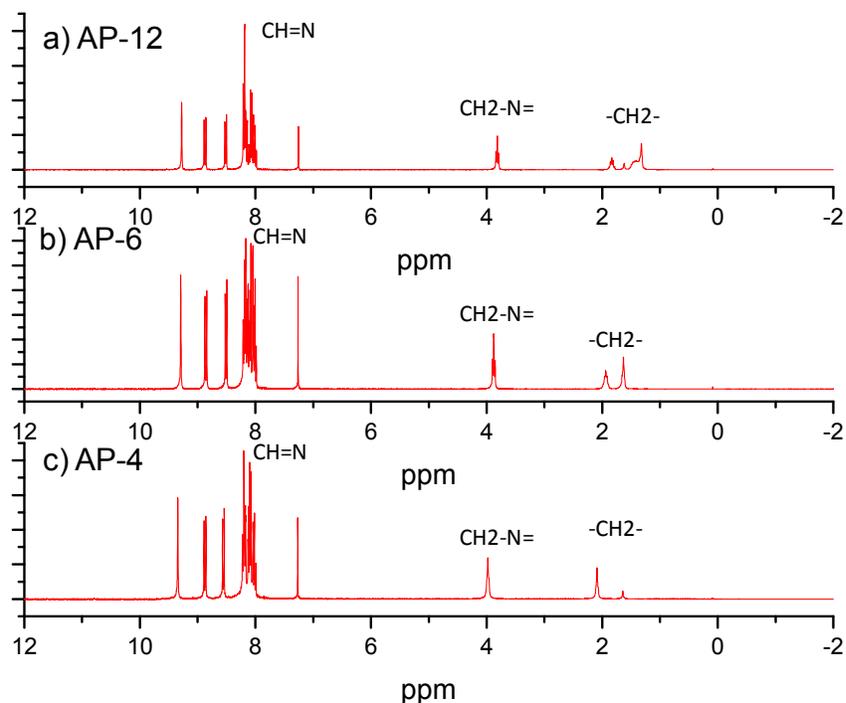


Figura 10. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de los diferentes aminopireno y del 1-pirencarboxaldehído.

Los espectros UV-vis del 1-pirencarboxaldehído y de los aminopirenos se muestran en la Figura 11. El grupo pireno es el cromóforo responsable de la absorción en las moléculas. Usualmente el pireno presenta intensas bandas de absorción bien definidas entre 350-320 nm debido a las transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  de los electrones en los anillos aromáticos.<sup>34</sup> Sin embargo, la presencia el grupo aldehído funciona como un grupo auxóromo, provocando el desplazamiento de las bandas

de absorción del 1-pirenocarboxaldehído a la región entre 365-400 nm. En las moléculas de aminopireno sintetizadas, se observa que las bandas de las transiciones  $\pi-\pi^*$  del pireno se desplazan hacia la región azul del espectro electromagnético, y aparecen en la región de 350-330 nm, como esta reportado en la literatura.<sup>34</sup> Los cambios de absorción del grupo pireno después de la reacción entre el 1-pirenocarboxaldehído con la diamina, confirma que ha desaparecido el grupo aldehído, dejando de tener efecto en la conjugación de las transiciones de los anillos aromáticos.

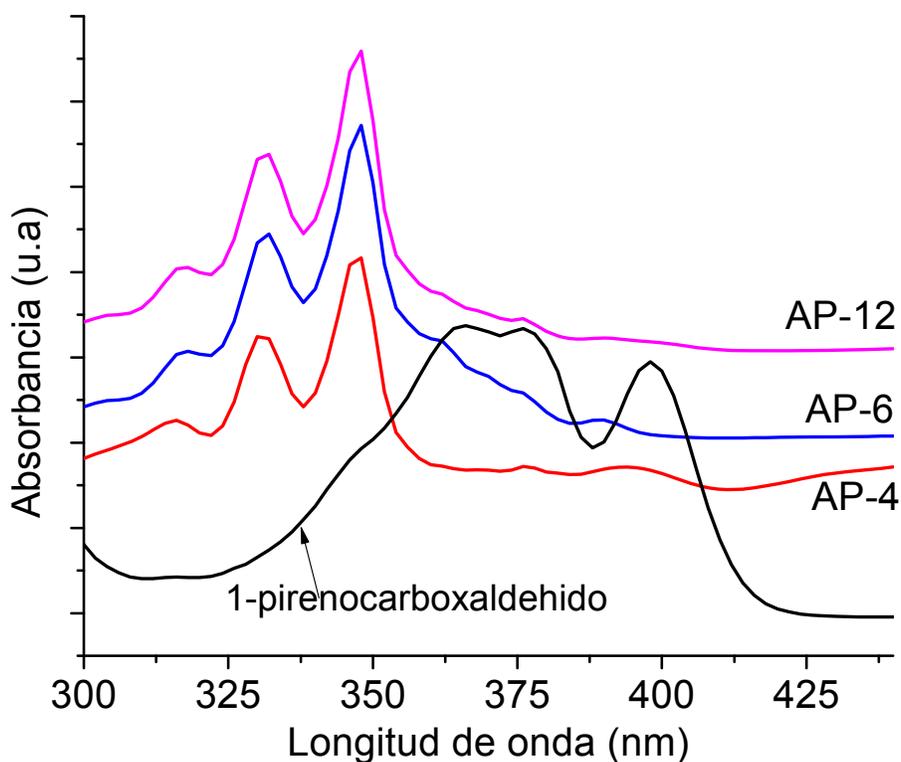


Figura 11. Espectro UV-vis de a)AP4, b)AP6, c) AP12 y d) 1-pirenocarboxaldehído en cloroformo

En la Figura 12 se pueden observar los resultados de la espectroscopia de fluorescencia (FL) de los productos y el compuesto precursor disueltos en cloroformo, el barrido fue realizado a una longitud de onda de excitación de 348nm. Todos los espectros presentan bandas de emisión en 2 zonas importantes, una amplia zona de 400 a 500 nm debido al efecto de la formación de excímeros de las moléculas y otra emisión en un rango de 370 nm a 400 nm correspondiente sistema conjugado de los anillos de pireno de las moléculas individuales.

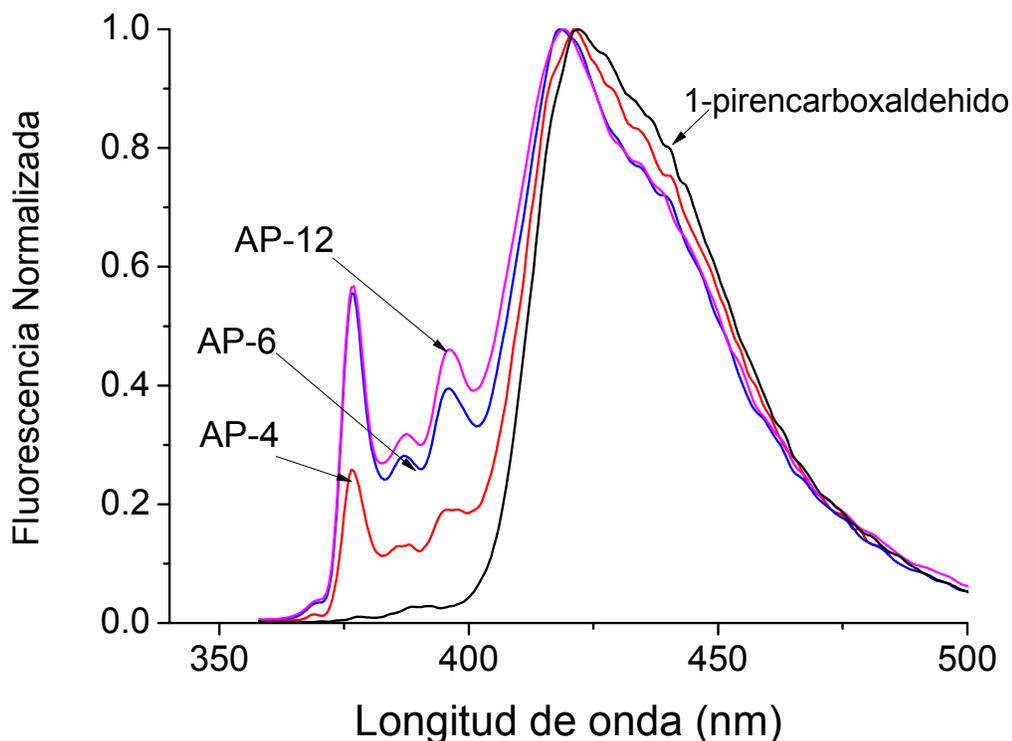


Figura 12. Espectro de fluorescencia de a)AP4, b)AP6, c) AP12 y d) 1-pirencarboxaldehído en cloroformo

Los espectros de emisión de fluorescencia (FL) de los productos en polvo se muestran en la Figura 13, estos fueron obtenidos a una longitud de onda de excitación de 348 nm. Todos los productos AP presentan bandas de emisión entre 390 y 625 nm, estas emisiones son atribuidas a la relajación de los electrones del anillo aromático y el efecto de la formación de excímeros. El 1-pirencarboxaldehído presenta una banda centrada a 535 nm (546-650nm) debido al efecto del grupo aldehído en la conjugación en la molécula.<sup>35</sup>

La emisión en las tres moléculas de AP es muy semejante, variando solo en la intensidad de fluorescencia, lo cual sugiere que todas las moléculas presentan el mismo tipo de grupos cromóforos y que no varía la formación de excímeros al estar en estado sólido.

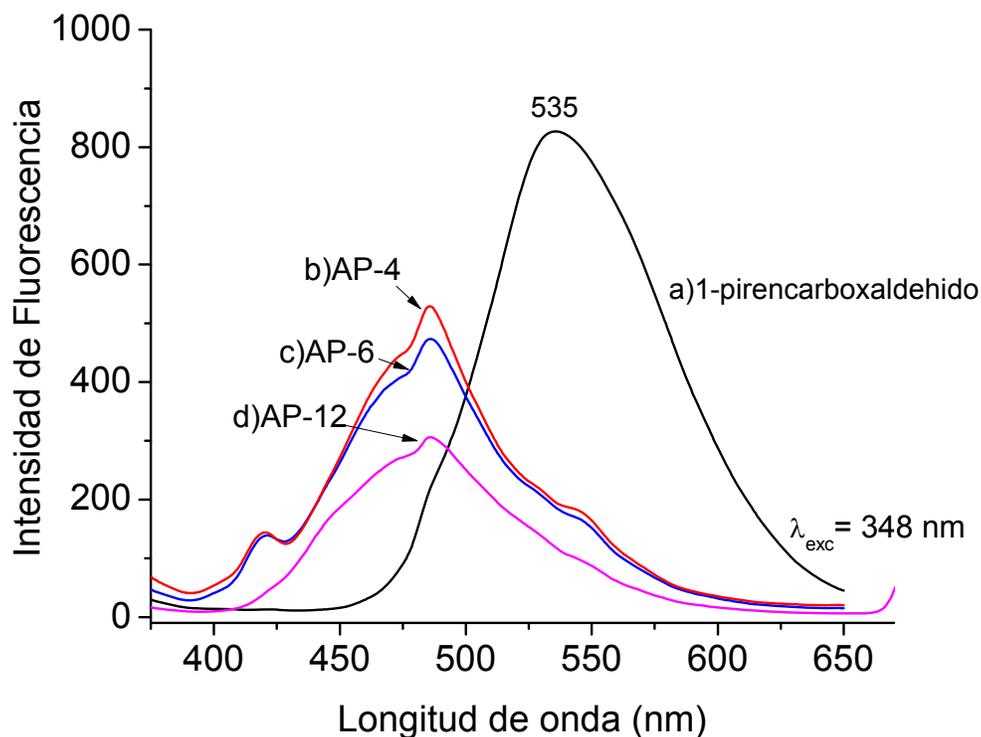
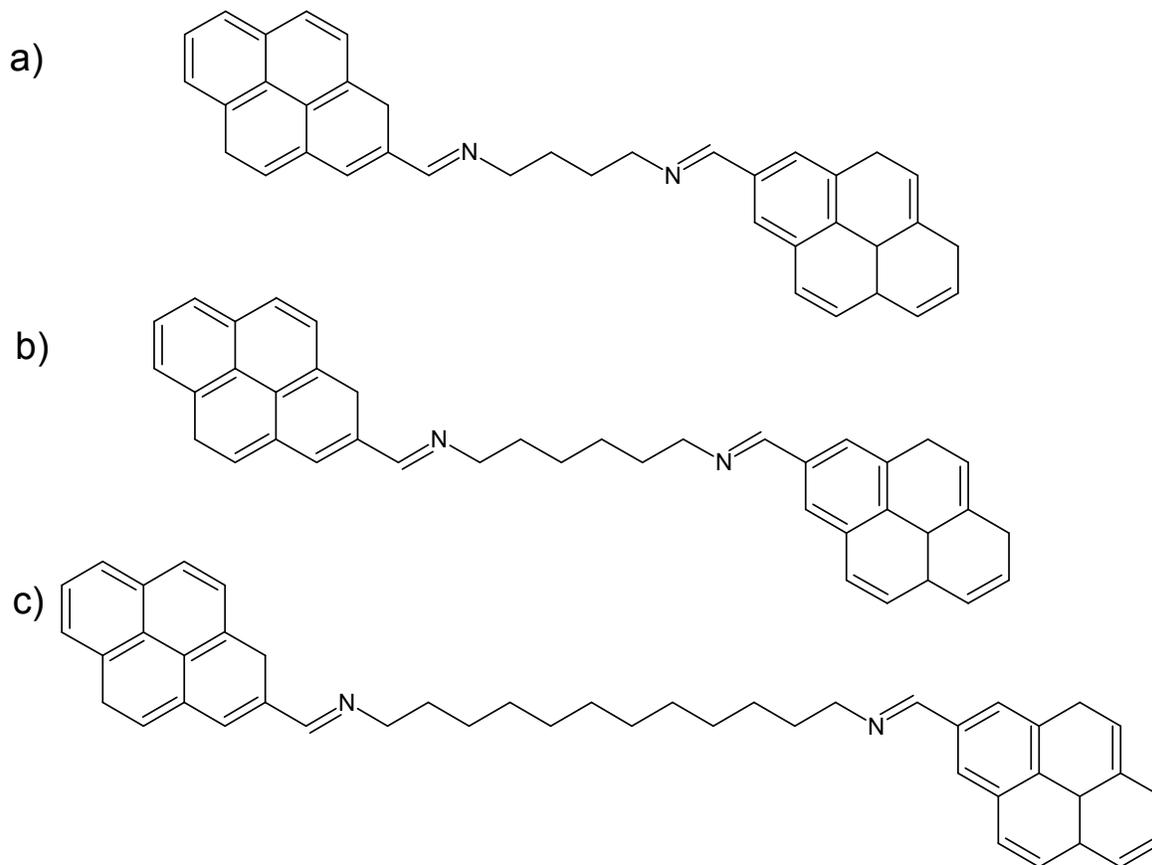


Figura 13. Espectro de fluorescencia de a)AP-4, b)AP-6, c) AP-12 y d) 1-pyrenocarboxaldehído en estado sólido.

La espectroscopia FTIR, NMR  $^1\text{H}$ , UV-vis y FL confirman la formación del enlace imina ( $\text{C}=\text{N}$ ) en los aminopirenos sintetizados. Además se preserva el anillo aromático, y se observa que ha desaparecido el grupo aldehído ( $\text{C}=\text{O}$ ) al haber reaccionado con la diamina. Por otro lado, la ausencia de aminas primarias terminales ( $-\text{NH}_2$ ), indican que se ha llevado a cabo una doble condensación para formar dos bases de Schiff en la misma molécula. Al haber reaccionado el grupo amina terminal ( $-\text{NH}_2$ ) nuevamente con una molécula de 1-pyrenocarboxaldehído, la estructura de los productos obtenidos sería una molécula con dos grupos pireno terminales (Esquema 3).



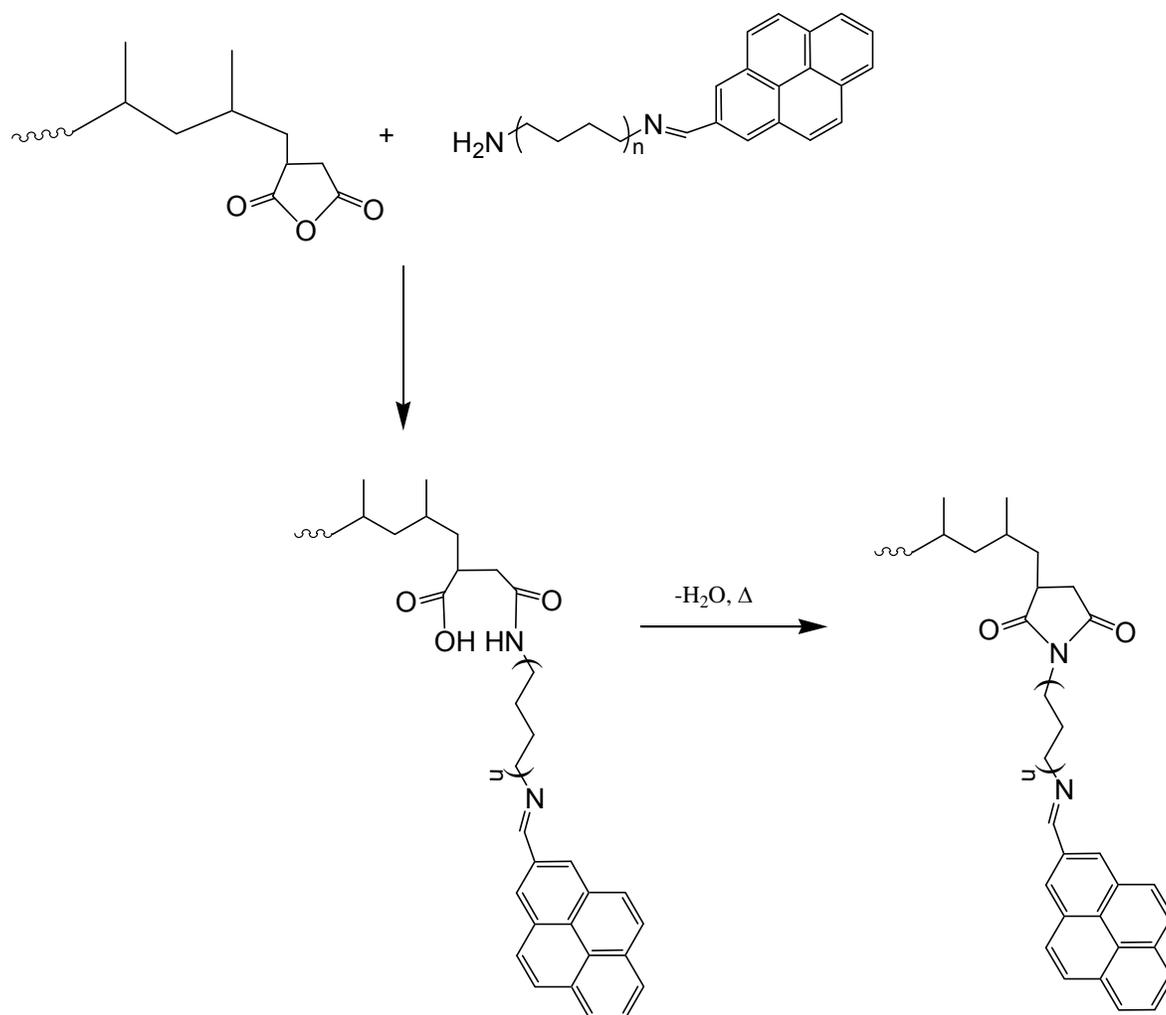
Esquema 3. Estructuras químicas propuestas de las moléculas de a)AP-4, b) AP-6 y AP-12.

La obtención de estas moléculas se puede atribuir a una cinética lenta. El procedimiento experimental que se siguió para la síntesis del AP, tenía como objetivo la obtención de los productos propuestos sin que ocurriera una doble condensación. En el procedimiento se fue agregando poco a poco la molécula del 1-pirencarboxaldehído al medio de diamina en solución, sin embargo no hubo un control de otras condiciones de reacción, sino solo el tiempo. En la literatura<sup>30,31</sup> se ha reportado que a un pH óptimo alrededor de 4.5, provoca que la velocidad de reacción sea máxima, ya que un paso crucial del mecanismo es la deshidratación

catalizada por el ácido. Durante nuestro procedimiento, el pH del sistema no fue controlado, haciéndolo significativamente más lento, anulando el efecto del goteo del 1-pirencarboxaldehído y resultando en una mezcla con exceso del compuesto. La formación de productos con grupos amina terminales pudo ser arrastrado por los lavados.

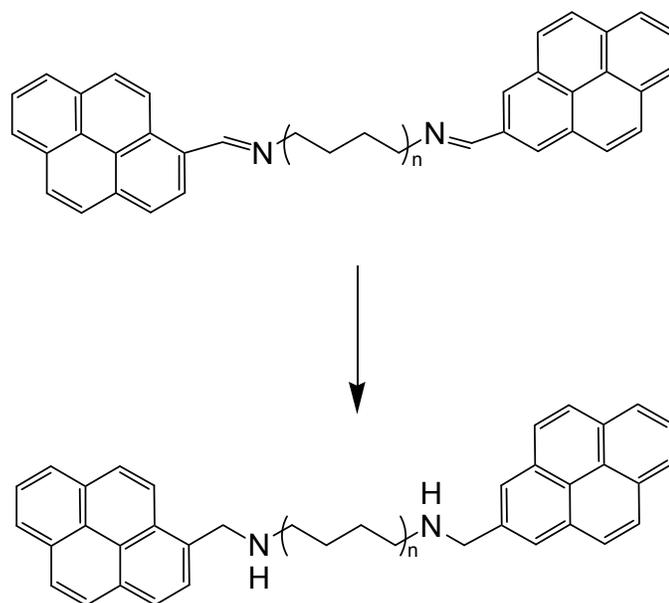
### **3.2 Funcionalización del polipropileno con el aminopireno.**

El anhídrido maléico reacciona rápidamente con las aminas primarias para dar lugar a una amida secundaria, esta reacción procede por adición nucleofílica de la amina al grupo carbonilo. Si las condiciones de temperatura son óptimas ocurre una deshidratación y la formación de un grupo imida. De esta manera se planeo funcionalizar el polímero PPgAM con grupos pireno terminales.



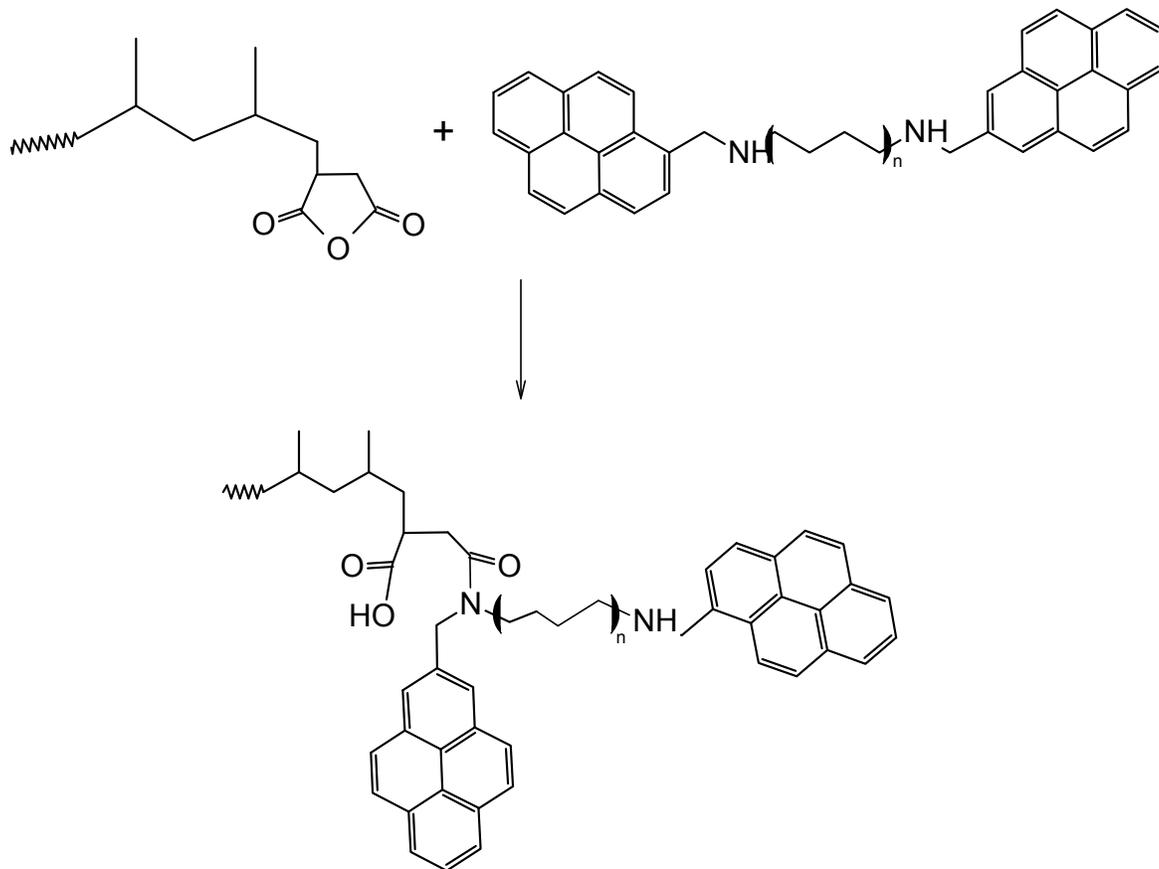
Esquema 4 . Reacción de funcionalización entre el anhídrido maléico y una amina primaria

el esquema anterior no es valido para los productos de una doble condensación mostrados en el esquema 3, pudiéndose pensar que las moléculas han perdido su capacidad de reaccionar con el anihidrido maleico al perder sus aminas terminales. Sin embargo la formación de bases de shiff es reversible y la mayoría de las iminas se pueden volver a hidrolizar para obtener una amina, dando como resultado la obtención de moléculas bifuncionales con grupos amina secundarias.



Esquema 5. Hidrolización de bases de Schiff obtenidas

Las aminas secundarias, son capaces de reaccionar con el anhídrido maleico también por medio de una adición nucleofílica de la amina al grupo carbonilo, obteniéndose como producto una amida terciaria, haciendo posible la funcionalización del PPgAM.



Esquema 6. Reacción de funcionalización del PPgAM

Los productos obtenidos de la funcionalización del PPgAM (1% de AM) con los diferentes aminopirenos (AP) se evaluaron haciendo película mediante moldeo por compresión, esto con el objetivo de tener un sistema más homogéneo y representativo del polímero al preparar los materiales compuestos en estado fundido.

En la Figura 14 se puede observar las imágenes de microscopía de fluorescencia del PPgAM y los polímeros injertados con aminopireno (PPgAP). En la imagen de PPgAP-4 (Figura 14b) y PPgAP-12 (Figura 14d) se observan agregados fluorescente en la película, lo cual sugiere que hay separación de fases dentro del polímero. En el caso del PPgAP-6 (Figura 14c) se observa la ausencia de una segunda fase, siendo un material aparentemente más homogéneo.

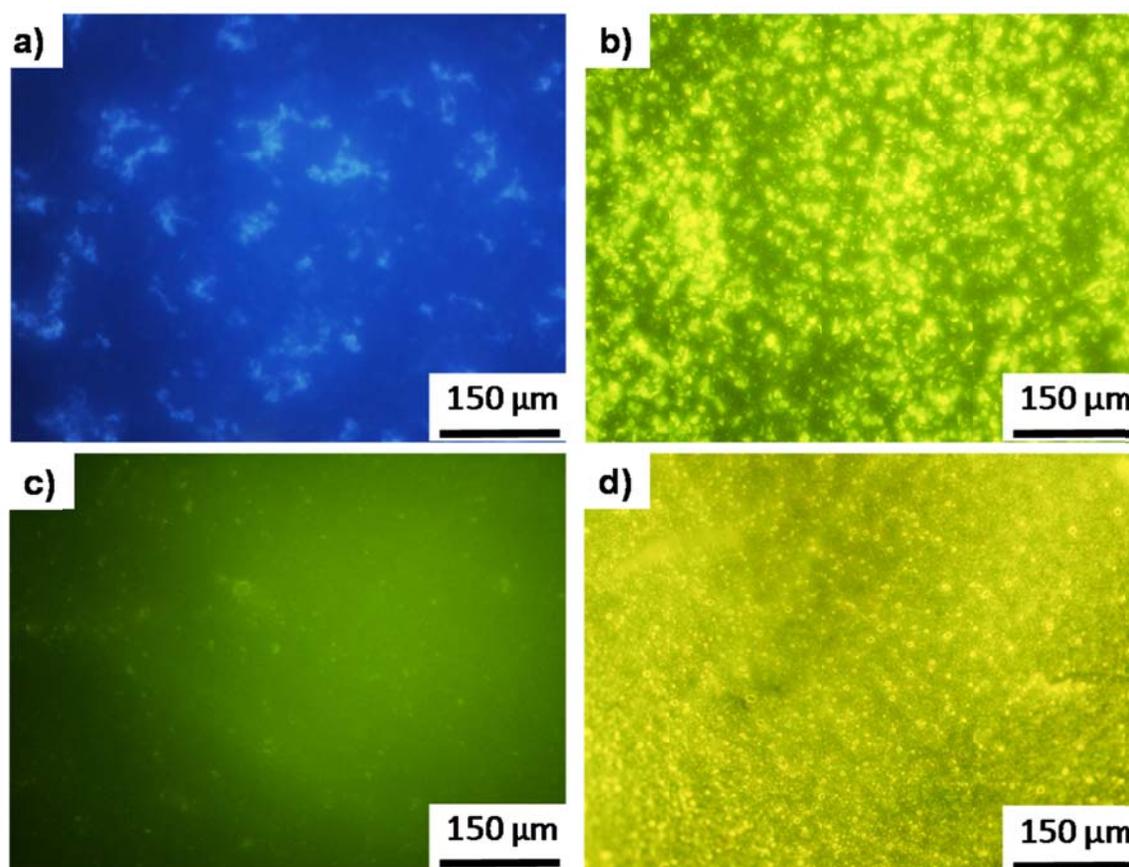


Figura 14. Imagen de microscopía de fluorescencia de las películas: a)PPgAM b)PPgAP-4, c)PPgAP-6, y d)PPgAP-12.

En la Figura 15 se muestran los espectros de emisión de fluorescencia de las películas de los diferentes PPgAP. Las películas de PPgAP-12 (Figura 15a) y PPgAP-4 (Figura 15c) tiene una emisión en el rango de 390 a 625 nm, siendo igual al observado en el espectro de emisión del AP en estado sólido (Figura 13). El compuesto PPgAP-6 (Figura 15b) presenta un desplazamiento hipsocrómico de aproximadamente 100 nm, mostrando un máximo de emisión a 397 nm, el cual es diferente a lo observado en el espectro de emisión del AP en estado sólido (Figura 13). Aparentemente, la emisión que presenta la película de PPgAP-6 es semejante a la emisión que presenta el AP-6 en solución (Figura 12). Este comportamiento podría deberse a dos razones, 1) que la molécula de AP-6 ha reaccionado con el PPgAM formando una sola fase, generando una buena solubilización del AP-6 en el polímero, evitando la formación de excímeros, ó 2) que el AP-6 ha cambiado su estructura química provocando una pérdida en la extensión del sistema de electrones  $\pi$  de la molécula. Indicando una posible descomposición o pérdida del anillo del pireno formando un nuevo compuesto.

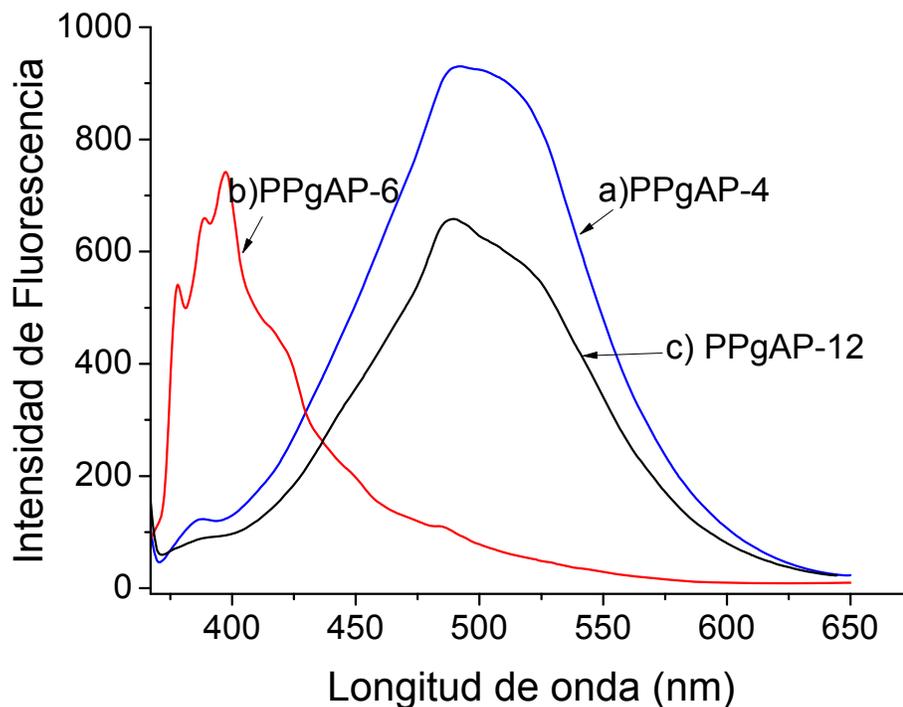


Figura 15. Espectro de fluorescencia de la película de a)PPgAP-4, b) PPgAP-6 y c) PPgAP-12.

En la Figura 16, se muestran los espectros de FTIR del PPgAM blanco el cual fue disuelto en xileno por 1 h y precipitado en metanol, siguiendo el mismo procedimiento para la reacción con la diamina. Se puede observar las bandas características del PP: de  $2950\text{ cm}^{-1}$  a  $2818\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas del estiramiento simétrico y asimétrico de  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}$ ;  $1460\text{ cm}^{-1}$  deformación asimétrica de  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$ ;  $1380\text{ cm}^{-1}$  deformación simétrica de  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$ ;  $1160\text{ cm}^{-1}$  estiramiento C-C;  $990$  y  $972$  flexión C-H fuera del plano del grupo vinilo.<sup>36</sup> En el espectro se observó la banda característica del grupo AM injertado en la cadena del polipropileno a  $1780\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento

simétrico del carbonilo C=O.<sup>33</sup> Además, se observó otra banda de menor intensidad a 1860 cm<sup>-1</sup> correspondiente al estiramiento asimétrico del carbonilo C=O.<sup>33</sup> Debido a la eficiencia del secado a la que fueron sometidas las muestras previo a la obtención del espectro, no se observaron cambios en la banda a 1710 cm<sup>-1</sup> asociada a la forma diácida del grupo anhídrido maléico. Este resultado es un control que confirma que las condiciones de reacción no provocan la desaparición del grupo anhídrido maleico injertado en el PP.

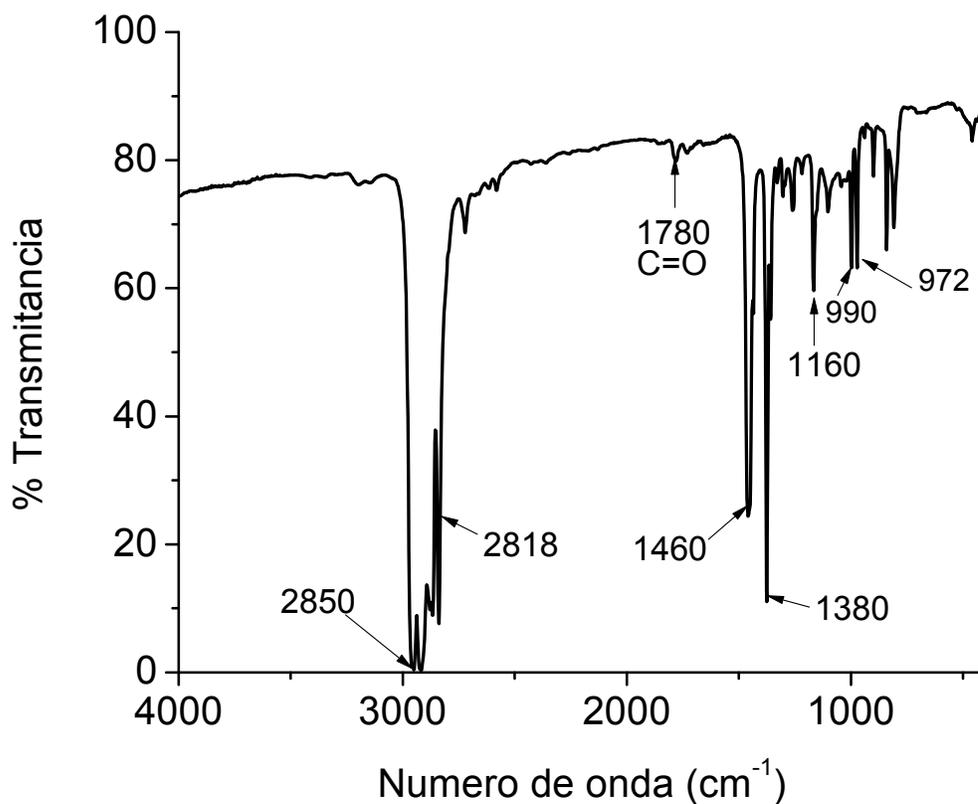


Figura 16. Espectro FTIR de película de PPgAM disuelto en xileno a 130°C, precipitado en metanol y secado por 4 h a 80°C a vacío.

En la Figura 17 se observan los espectros FTIR de los polímeros modificados con aminopireno, el PPgAP-4, PPgAP-6 y PPgAP-12. En los espectros se puede observar una gran disminución de la banda del anhídrido maleico ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ), y la aparición de bandas en la región de  $2000$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  asociadas a la molécula de aminopireno, las cuales se discutirán más adelante. En los productos PPgAP-4 y PPgAP-12 se pueden observar las bandas características del anillo aromático a  $1600\text{ cm}^{-1}$  y la banda correspondiente al enlace C=N de la imina del aminopireno a  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo en el espectro del producto PPgAP-6 no se logran observar estas bandas. Las bandas características del PP correspondientes a estiramientos, deformaciones y flexiones de los enlaces  $\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}$  y C-C no han sufrido cambios.

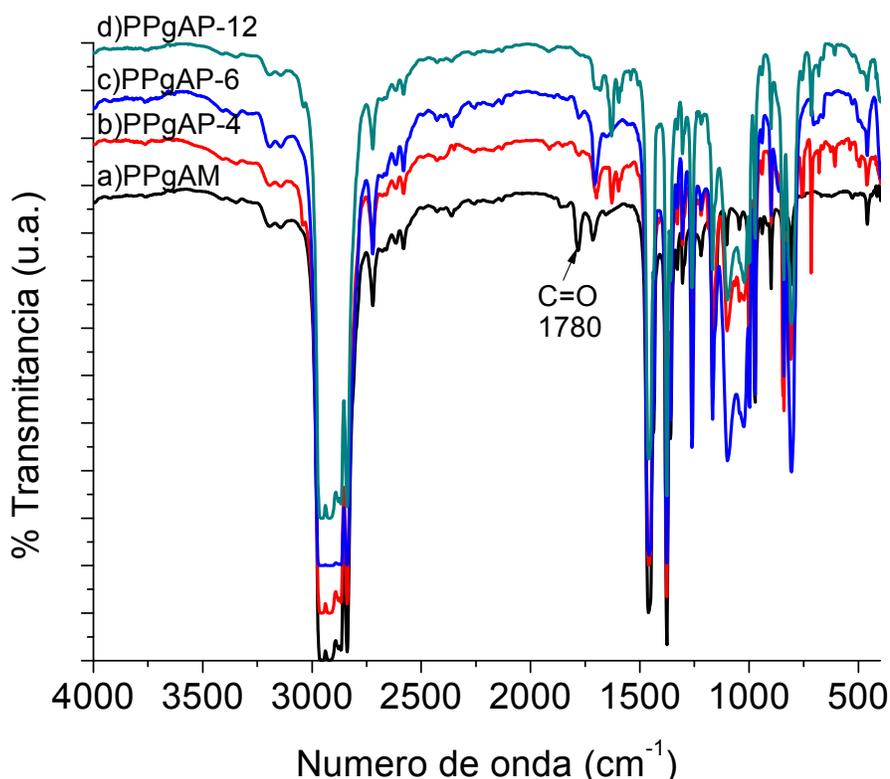


Figura 17. Espectro FTIR de película de a)PPgAM, b)PPgAP-4, c)PPgAP-6 y d)PPgAP-12 secadas a vacío durante 4 h a 80°C

En la Figura 18 se presenta una ampliación de los espectros en la región de 2000 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  de los diferentes PPgAP. En todos los espectros de los diferentes PPgAP se observa que la banda a 1780  $\text{cm}^{-1}$  del anhídrido maleico ha disminuido considerablemente, y además aparece una banda a 1700  $\text{cm}^{-1}$  asociada al estiramiento simétrico del enlace C-N del grupo imina, el cual se ha formado por la reacción entre el anhídrido maleico y un grupo amina.<sup>37</sup> En el PPgAP-4 (Figura 18a) se observa una banda a 1628  $\text{cm}^{-1}$  atribuido al enlace C=N

de la imina del aminopireno, además se presenta una pequeña banda a  $1600\text{ cm}^{-1}$  atribuido a los anillos aromáticos del pireno. En el espectro del PPgAP-6 (Figura 18b) no se observan las bandas de  $1628\text{ cm}^{-1}$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de PPgAP-12 (Figura 18c) se observan las bandas del enlace imina  $\text{C}=\text{N}$  ( $1628\text{ cm}^{-1}$ ) y los enlaces  $-\text{CH}_2$  del anillo aromático del pireno ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>32,33</sup>

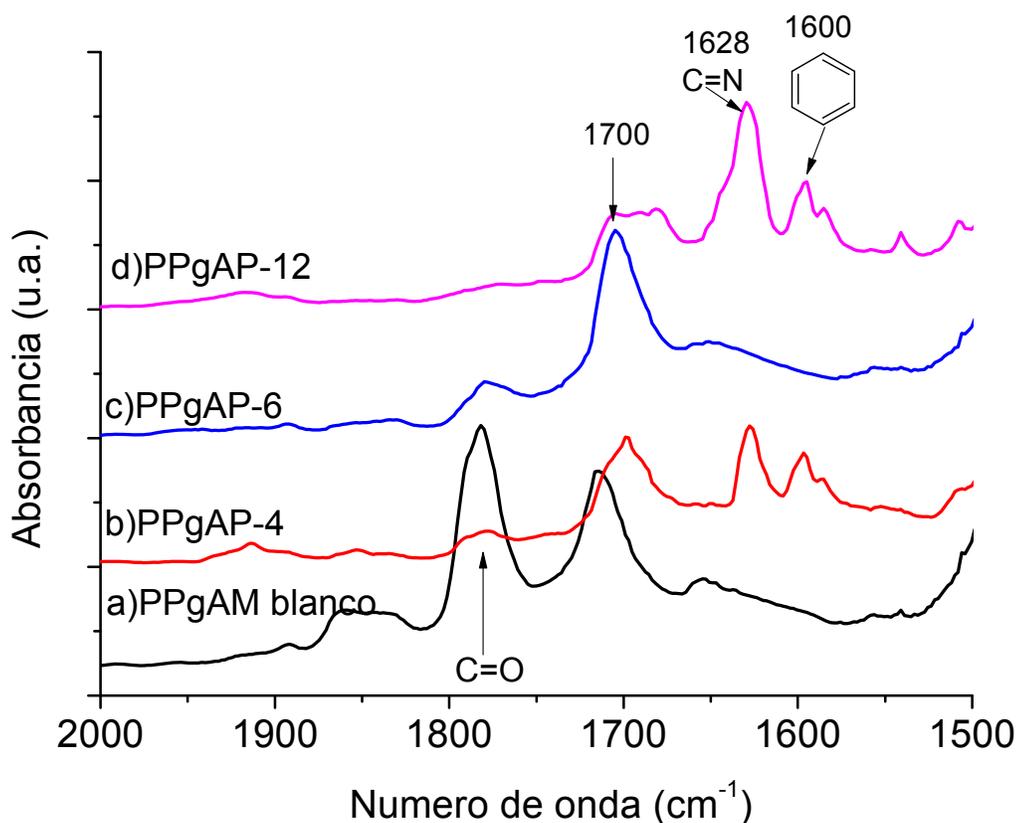


Figura 18. Espectro FTIR de película, en la región de  $2000$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  de a)PPgAM, b)PPgAP-4, c)PPgAP-6 y d)PPgAP-12 secadas a vacío durante 4 h a  $80^\circ\text{C}$

Los resultados obtenidos por FTIR sugieren que la reacción entre el anhídrido maleico y el grupo amina del aminopireno se ha llevado a cabo. Sin

embargo, en el PPgAP-6 no se observaron las bandas características ni del enlace imina ( $1628\text{ cm}^{-1}$ ) ni del  $\text{CH}_2$  del benceno ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), además de que las bandas a  $1099\text{ cm}^{-1}$  y  $1021\text{ cm}^{-1}$  son más intensas en este compuesto.

### **3.3 Efecto del polipropileno funcionalizado con aminopireno en la dispersión y estabilidad térmica de óxido de grafeno reducido**

Los diferentes PPgAP fueron evaluados como agentes estabilizadores de óxido de grafeno reducido (RGO) en materiales compuestos de polipropileno homopolímero (PP). La cantidad de PPgAP que se utilizó fue de 5% en peso, y el RGO fue de 1% en peso. También se prepararon materiales utilizando el 5% en peso de PPgAM en el PP.

En la Figura 19 se pueden observar fotografías de los nanocompuestos obtenidos y procesados en películas, colocados a contraluz se pueden observar diferencias en la transmisión de luz en las películas, lo cual está relacionado, con la dispersión del RGO dentro de la matriz polimérica, el tamaño de sus aglomerados y su densidad de partículas. Las películas PP/RGO y PP/PPgAM/RGO resultan ser más opacas que las películas PP/PPgAP6/RGO y PP/PPgAP12/RGO.

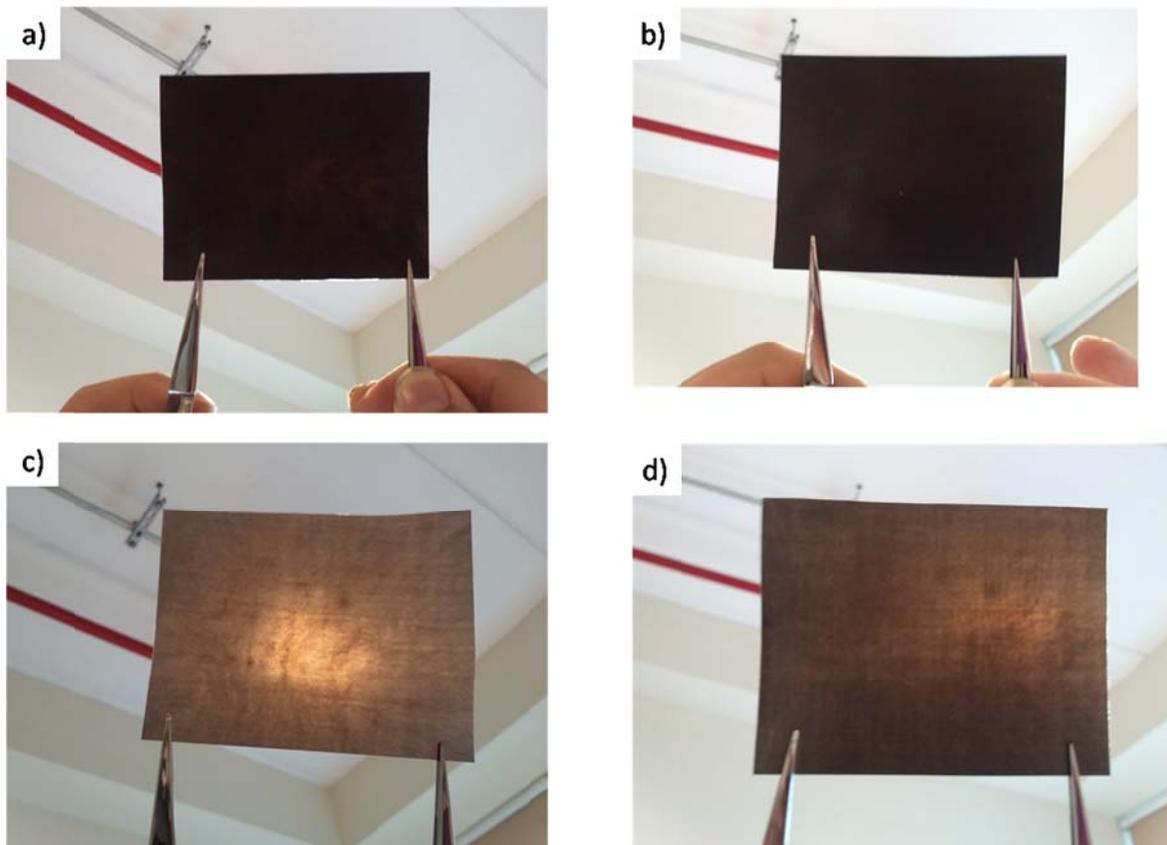


Figura 19. Imagen a contraluz de las películas prensadas de los materiales con 1% de RGO: a) PP, b)PP/PPgAM c)PP/PPgAP-6, d)PP/PPgAP-12

En la Figura 20 se presentan las imágenes de microscopía óptica de los materiales compuestos de PP/RGO (Figura 20a) y PP/PPgAM/RGO (Figura 20b), en las que se puede observar una dispersión uniforme de partículas de RGO dentro de la matriz. En el nanocompuesto de PP/PPgAP4/RGO (Figura 20c) se aprecia una mayor densidad de partículas cubriendo el 54% del área total de la imagen, así como una mayor cantidad de aglomeraciones y tamaño de las mismas con un promedio de área de partícula aproximado de  $550 \mu\text{m}^2$ . En los nanocompuestos con PPgAP6 y PPgAP12 cubriendo un 30% del área total de la

imagen en ambos casos, se puede observar una densidad de partículas mucho menor, con una dispersión uniforme de partículas pequeñas con un área aproximada de  $90 \mu\text{m}^2$ . Sin embargo, cuando se utilizó PPgAP-12 como estabilizador se pueden observar tanto zonas en las que se encuentran aglomeraciones de gran tamaño, como zonas donde no se aprecia ningún tipo de partícula.

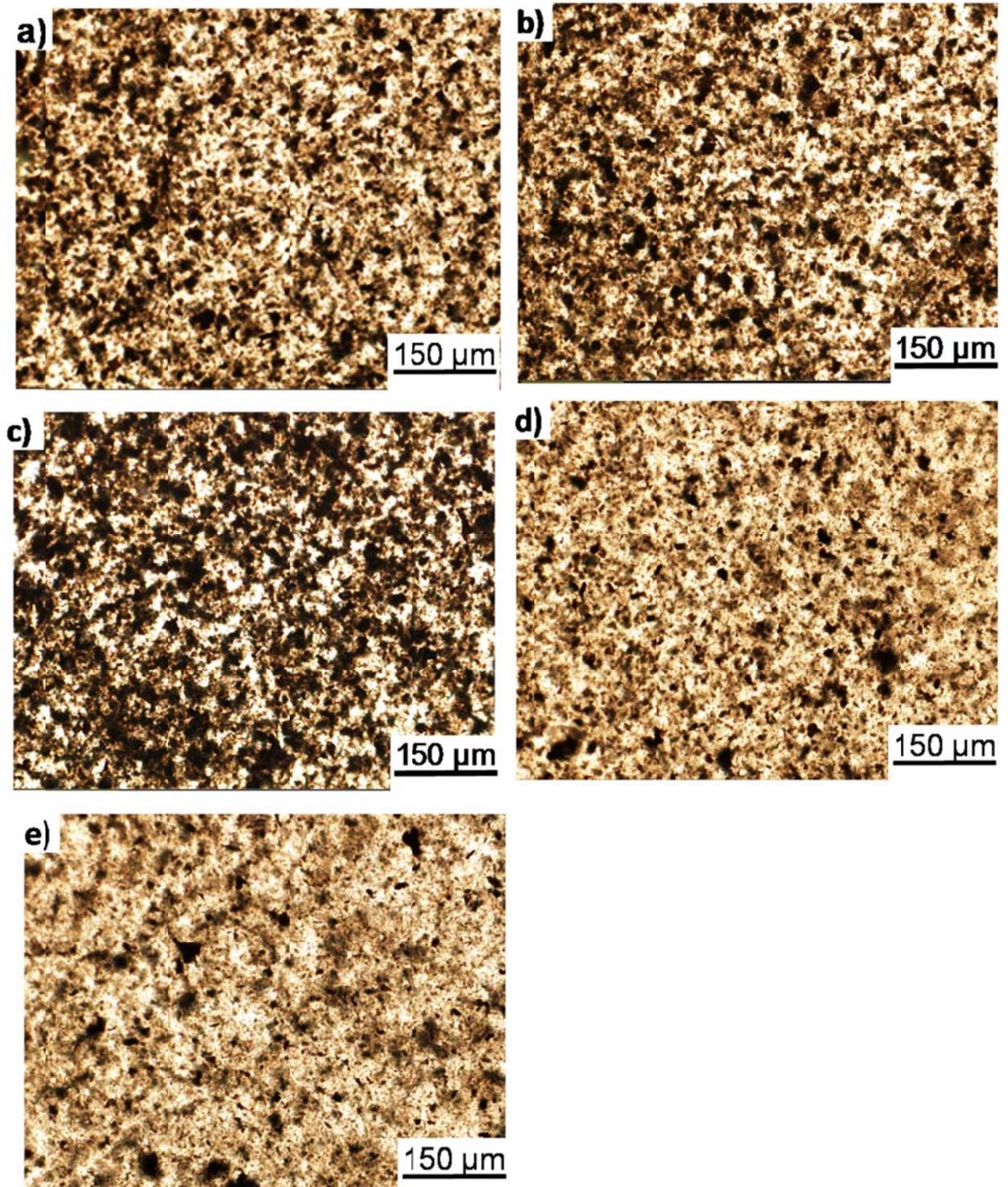


Figura 20. Imágenes de microscopía óptica de los materiales nanocompuestos a) PP/RGO b)PP/PPgAM/RGO, c)PP/PPgAP-4 d)PP/PPgAP-6/RGO e)PP/PPgAP-12/RGO

En la Figura 21 se pueden observar las superficies de fractura del PP (Figura 21a) y una mezcla de PP con 5% de PPgAM (Figura 21b). El PP presenta una superficie lisa de fractura vítrea, con regiones de deformación elástica. La mezcla PP/5%PPgAM presenta una superficie similar sin embargo muestra una separación de fases, ya que se aprecian pequeñas aglomeraciones en morfología esférica que presentan incompatibilidad con la matriz al formar huecos alrededor de ellas.

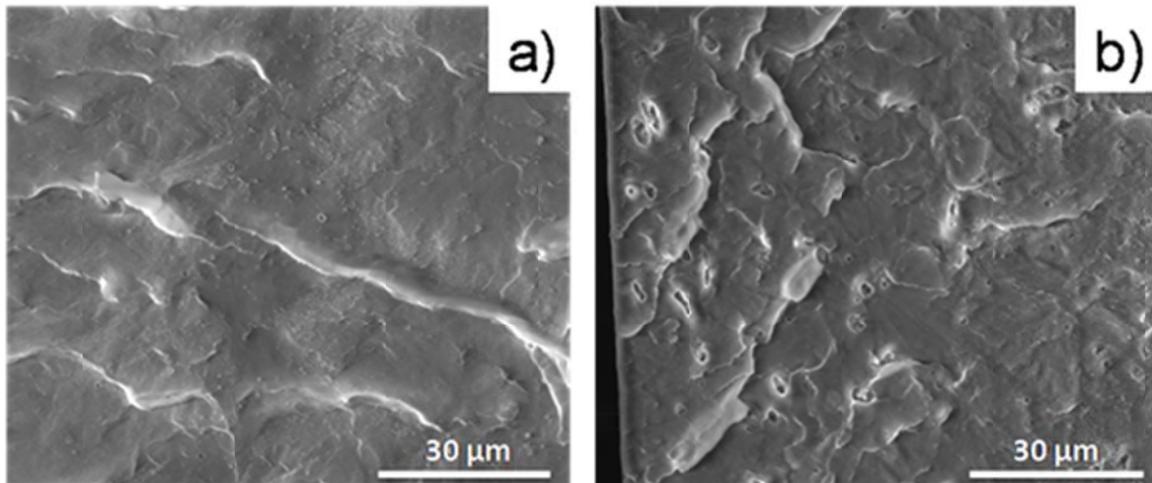


Figura 21. Imagen de SEM de la superficie de fractura de la película de a)PP y b)PP/5% PPgAM.

Las imágenes de SEM (Figura 22a) de la superficie de fractura de los compósitos de PP/1%RGO, se pueden observar grandes tactoides de RGO y huecos entre los tactoides y la matriz polimérica (Figura 22b). Esto es debido a la ausencia de un compatibilizante entre ambos materiales, lo que muestra la pobre adhesión entre el RGO y el PP. En el caso del PP/5%PPgAM/ 1%RGO (Figura

22c) se aprecia una menor abundancia de los tactoides, sin embargo estos se encontraron en zonas específicas de la fractura. A mayor magnificación, se aprecia en la imagen de SEM (Figura 22d) la formación de una delgada interfase? o espacio, brecha, hueco? entre el tactoide de RGO y la matriz, sin embargo es menor que la observada en el PP/5%RGO. Esto comprueba que la adición de anhídrido maleico compatibiliza ligeramente las partículas de RGO con el PP.

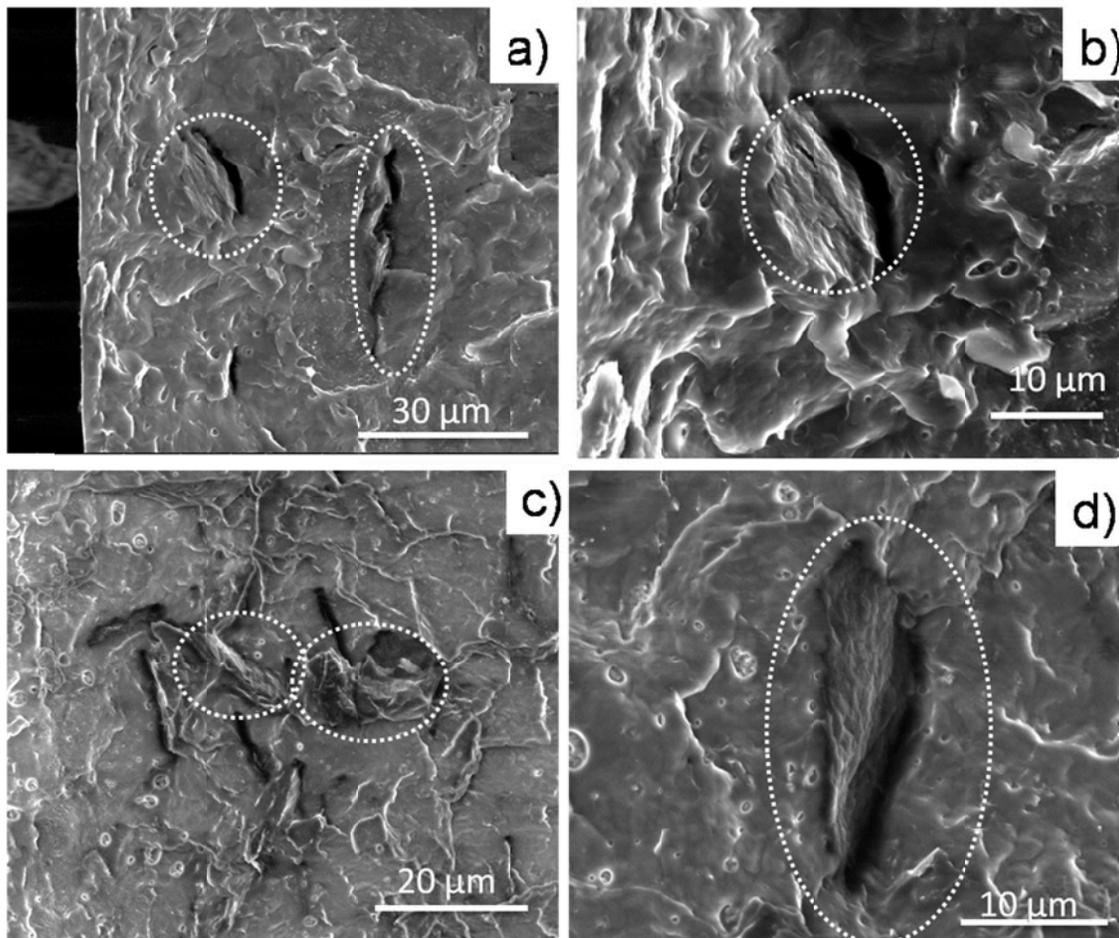


Figura 22. Imagen de SEM de la superficie de fractura de la película del material compuestos: a) y b) corresponden a PP/1% de RGO, c) y d) corresponden a PP/5%PPgAM/1%RGO

Para estudiar el efecto de los diferentes PPgAP en la morfología del PP, se observó por SEM la superficie de fractura de las mezclas PP/PPgAP-4, PP/PPgAP-6 y PP/PPgAP-12 todas con 5% del PPgAP correspondiente (Figura 23). En general se observó una superficie similar a la del PP, ya que presenta una superficie de fractura tipo vítrea. También se puede observar una separación de fases entre el PP y el PPgAP, formando grupos de aglomerados con una interfase entre la fase dispersa y la matriz, similar a lo observado en la película PP/5%PPgAM.

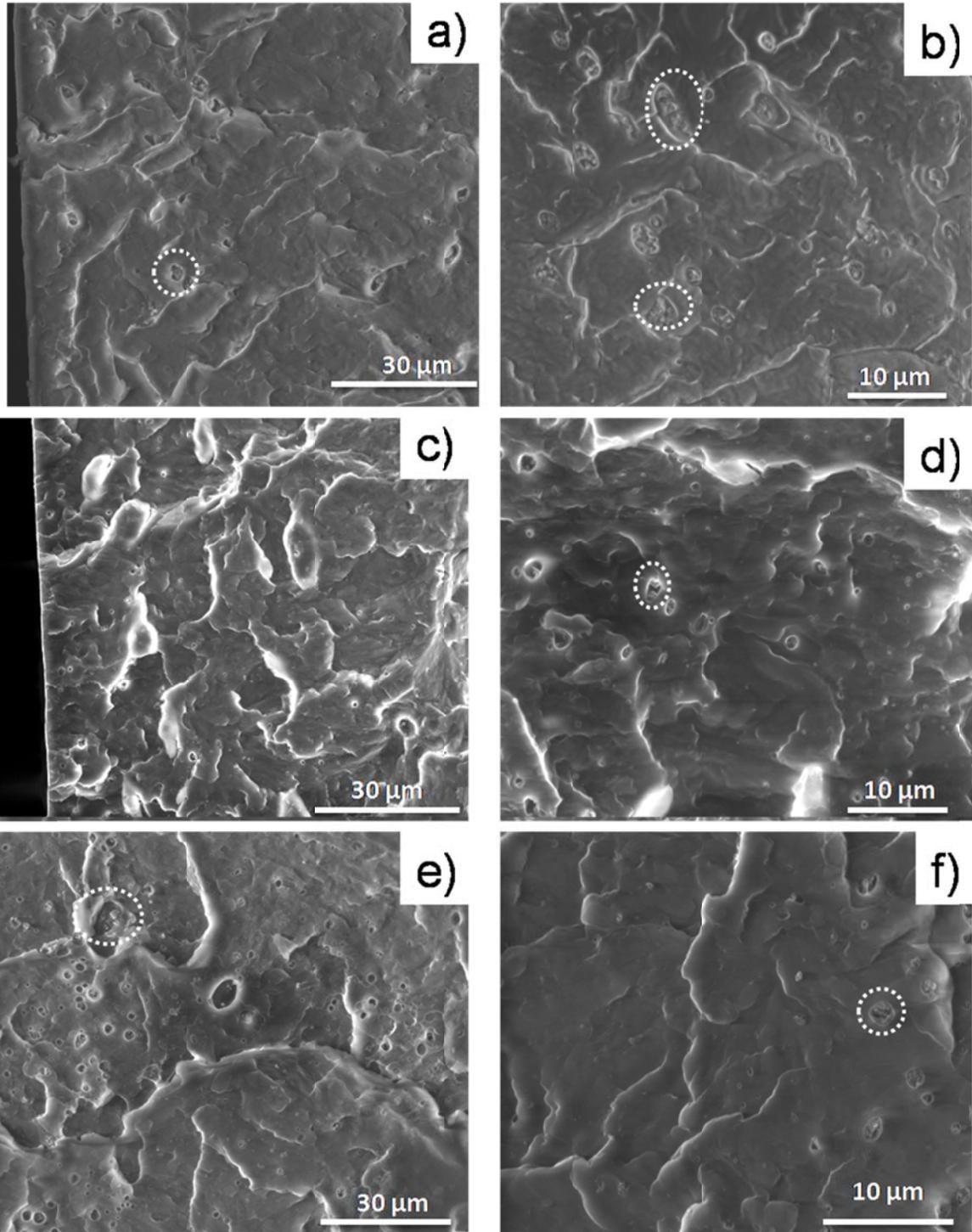


Figura 23. Imagen de SEM de la superficie de fractura de PP con 5% de a) y b) corresponden a PPgAP-4; c) y d) corresponden a PPgAP-6, e) y f) corresponden a PPgAP-12.

Al incorporar el RGO al sistema PP/PPgAP, la imagen de SEM de la superficie de fractura (Figura 24) muestra que a altas magnificaciones es difícil de observar los aglomerados de RGO dentro de la matriz. La matriz presenta en la mayor parte de la zona de fractura una segunda fase, semejante a lo observado en las imágenes de la superficie de fractura del PP con los diferentes PPgAP, siendo más evidente en la película PP/PPgAP-12/RGO (Figura 24e). A altas magnificaciones es difícil observar aglomerados de RGO en el polímero, lo cual podría ser un indicativo de que hay un aumento en la compatibilidad entre ellos.

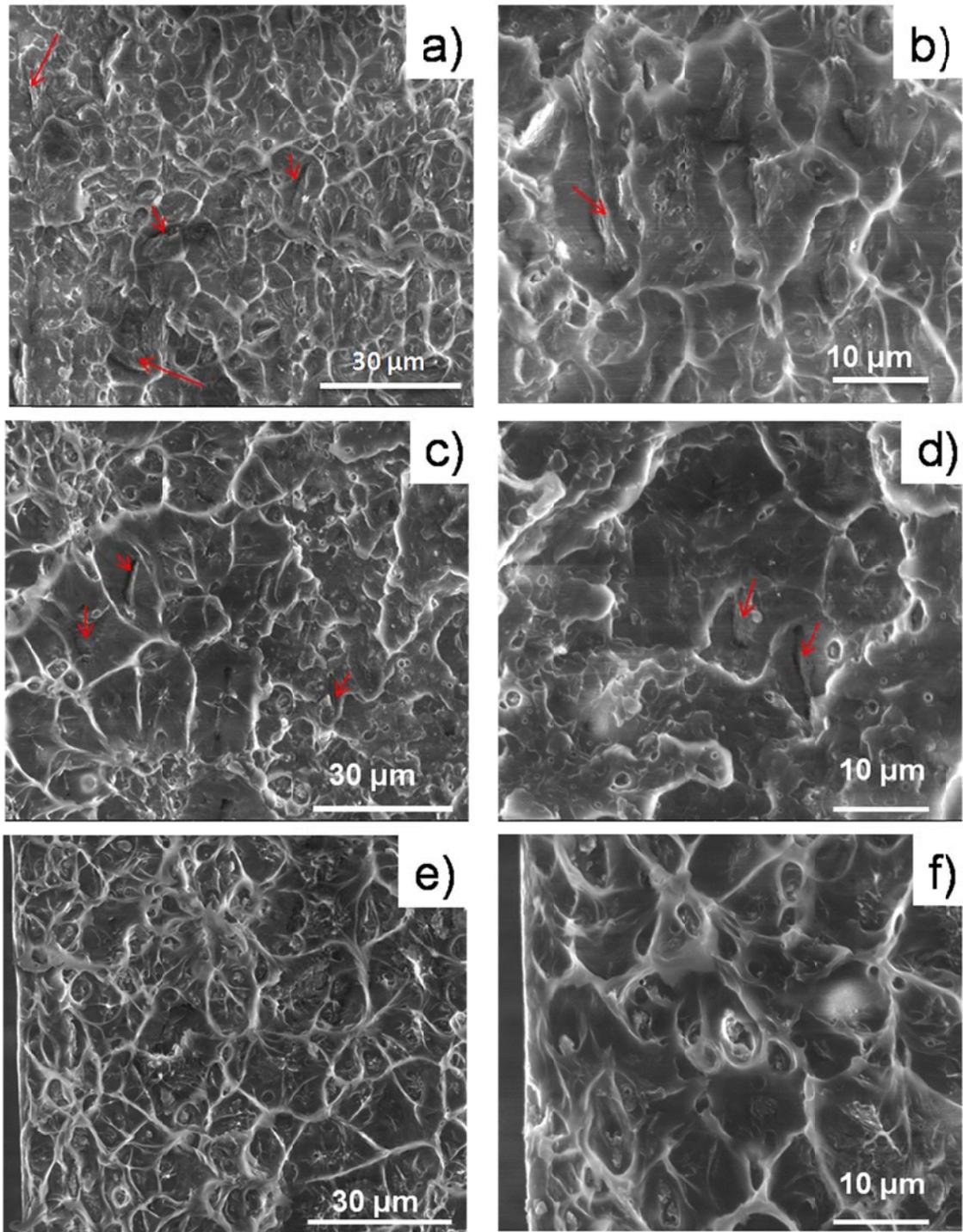


Figura 24. Imagen de SEM de la superficie de fractura de PP con 1%RGO y 5% de compatibilizante: a) y b) corresponden a PPgAP-4, c) y d) corresponden a PPgAP-6, e) y f) corresponden a PPgAP-12

La estabilidad térmica de las películas de PP con 5% de los diferentes PPgAP sin RGO fue evaluada por análisis termogravimétrico (TGA). Se observó que la película de PP (Figura 25a), a la temperatura de 373°C, ha perdido 5% de su peso original. Comparando las películas con 5% de compatibilizante, ya sea PPgAM (Figura 25b) ó los diferentes PPgAP(Figura 25c,d,e), la temperatura a la cual se ha perdido el 5% del peso original de cada película fue: 262°C para PP/PPgAM, 257°C para PP/PPgAP-4, 253°C para PP/PPgAP-6 y 250°C para PP/PPgAP-12. Este resultado indica que la estabilidad térmica de la matriz con el compatibilizante se reduce en aproximadamente 110° respecto a la del PP, lo cual se debe a la adición de componentes con menor peso molecular. Se ha comprobado que añadir aditivos, incluso en una cantidad relativamente pequeña, puede afectar el rendimiento térmico del polímero de manera significativa.<sup>40</sup> Cabe aclarar que estas temperaturas son indicativas de la estabilidad química, pues están por muy por arriba del intervalo en el cual los composites de PP son utilizados.

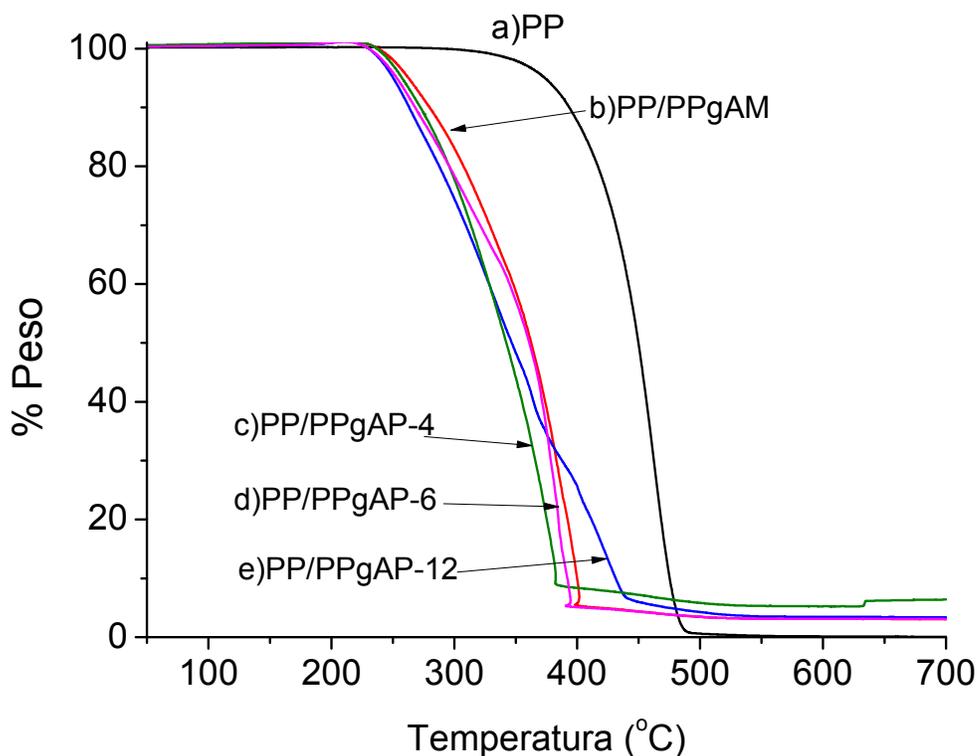


Figura 25. Análisis termogravimétrico de la película de a) PP y PP con 5% de b) PPgAM, c)PPgAP-4, d)PPgAP-6 y e)PPgAP-12

El análisis de TGA (Figura 26) realizado en las películas de los nanocompuestos muestra que el PP/RGO tiene una pérdida de 5% en peso a una temperatura de 392°C. Los nanocompuestos con los polímeros funcionalizados alcanzan un 5% de pérdida en peso a temperaturas menores, Siendo sus valores de temperatura los siguientes: el PP/PPgAM/RGO pierde 5% de su peso a 265°C, el PP/PPgAP-4/RGO a 250°C, el PP/PPgAP-6/RGO a 247°C y el PP/PPgAP-12/RGO 253°C. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos de las mezclas de PP con compatibilizante, reduciendo la estabilidad térmica en los compósitos alrededor de 140°C.

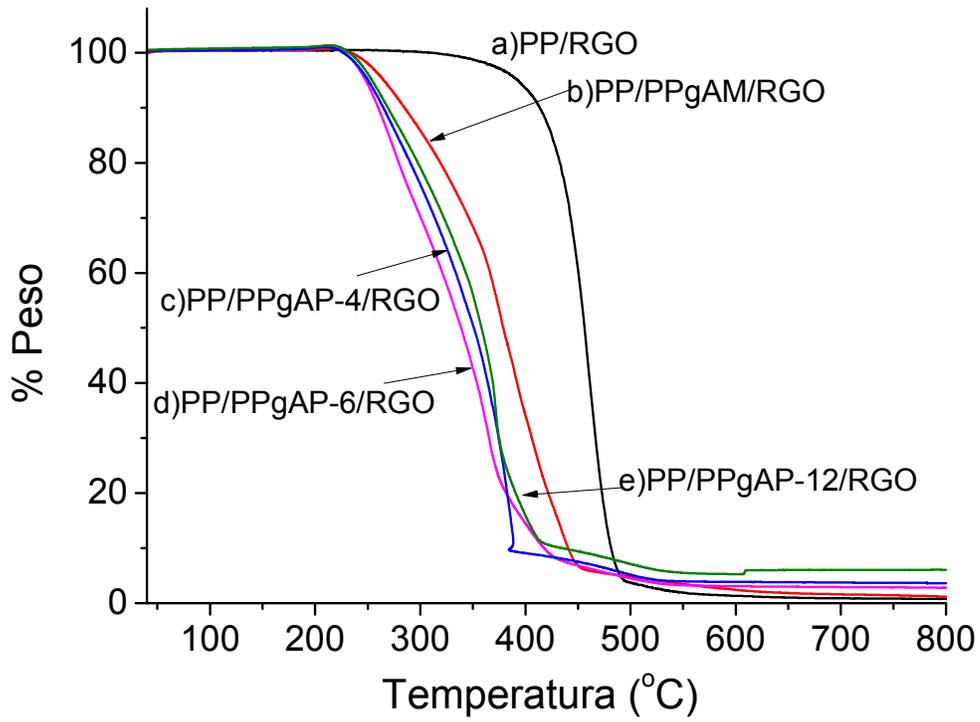


Figura 26. Análisis termogravimétrico de película del material compuesto de a) PP/1%RGO y PP/1%RGO con 5% de b)PPgAM, c)PPgAP-4, d)PPgAP-6, y e)PPgAP-12

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES

Al realizar la reacción de condensación de base de Schiff entre el compuesto 1-pirenocarboxaldehído y las 3 diferentes diaminas se da lugar a una doble condensación obteniéndose como productos los compuestos 1-4 butanodiiminometilpireno, 1-6 hexanodiiminometilpireno, 1-12 dodecanodiiminometilpireno.

Los productos aminopirenos obtenidos son capaces de reaccionar con el grupo funcional anhídrido maléico del PPgAM para obtener polímeros funcionalizados con pireno. La espectroscopia de FL muestra que sus fluoróforos se mantienen intactos después del tratamiento de injerto, lo cual es importante para que tengan interacción con el RGO, sin embargo el compuesto AP6 no presenta formación de excímeros.

Los análisis de SEM muestran que los polímeros funcionalizados con pireno PPgAP4, PPgAP6 y PPgAP12 funcionan como estabilizadores de la dispersión de RGO en los nanocompuestos de polipropileno evitando la aglomeración de las placas y la formación de huecos en la matriz. Sin embargo también se observa la formación de 2 fases en el polímero.

El análisis de TGA demuestra que la incorporación de los estabilizadores en los nanocompositos provoca una pérdida de estabilidad térmica.

## BIBLIOGRAFIA

1. P. M. Ajayan, L. S. Shadler, P. V. Braun, "Nanocomposite Science and Technology", *Wiley-VCH*, **2006**, IX
2. F. Hussain, M. Hojjati, "Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview", *Journal of composite materials*, **2006**, Vol. 40, 1511-1565.
3. H. Kim, A. Abdala, C. W. Macosko, " Graphene/Polymer Nanocomposites", *Macromolecules*, 2010, vol. 43, 6516-6530.
4. N. G. Sahoo, S. Rana, J. Cho, L. Li, "Polymer nanocomposites based on functionalized carbón nanotubes", *Progress in polymer science*, vol. 35, **2010**, 837-867.
5. A. Duguay, "Exfoliated graphite nanoplatelet-filled impact modified polyprpilene nanocomposites", Thesis, Master of Science in civil engineering, *University of Maine* , Ciudad, **2011**.
6. T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, J. H. Lee et al, "Recent advances in graphene based polymer composites", *Progress in Polymer Science*, **2010**, vol.35, 1350–1375.
7. L. A. Utracki, "Clay-Containing Polymeric Nanocomposites", Primera edición, **2004**, Montreal, Rapra Technology, 35 - 56.
8. H.P. Wong, B.C. Dave, L. F. Nazar et al, "Synthesis and properties of Polypyrrole/Vanadium oxide hybrid Aerogels", *Journal of Non-crystalline solids*, **1998**, vol. 225, 319-324.
9. K. Yamamoto, H. Otsuka, S. Wada, A. Takahara et al, "Preparation and properties of [poly(methyl methacrylate)/imogolite] hybrid via surface modification phosphoric acid ester", *polymer*, **2005**, vol. 46,12386-12692.

10. D. Bikiaris, "Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites", *Materials*, **2010**, vol. 3, 2884-2946.
11. S. Esthappan, S. Kuttppan, R. Joseph, "Effect of titanium dioxide on the thermal ageing of polypropylene", *Polymer degradation and stability*, **2012**, vol.97, 615-620.
12. H. Zhao, K. Y. Li "A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites", *Polymer*, **2006**, vol.47, 3207-3217.
13. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, S. "Ruoff et al, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties and Applications", *advanced materials*, **2010**, vol. 20, 1-19.
14. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, A. A. Firsov "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, **2004**, vol. 306, 666- 669.
15. M. Eisenberg, J. M. Blakery, "Carbon monolayer phase condensation on Ni (111)", *Surface Science*, **1979**, vol. 82, 228-236.
16. A. K. Geim, K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials*, **2007**, vol.6, 183-191.
17. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Seal et al, "Graphene based materials: Past, present and future", *Progress in materials science*, **2011**, vol. 56, 1178-1271.
18. B. Pollard, "Growing Graphene via Chemical Vapor Deposition", Pomona College, **2011**, Que tipo de documento?... Department of Physics.
19. S. Gilje, S. Han, M. Wang, R. B. Kaner et al. "A chemical route to graphene for device applications", *Nano Letters*, **2007**, vol.7, 3394-3398.

20. M. Hsiao, S. Liao, Y. Lin, et al. "Preparation and characterization of polypropylene-graft-thermally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite", *Nanoscale* **2011**, vol.55 , 87-98.
21. Z. Xu and C. Gao, "In situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites", *Macromolecules*,**2010** Vol. 43, 6716-6723.
22. Y. Huang, Y. Qin, Y. Zhou et al, "Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler-Natta Polymerization", *Chem. Mater.* **2010**, vol. 22, 4096-4102.
23. C. A. Hunter, K. M. Sanders, "The nature of  $\pi$ - $\pi$  interactions". *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, vol.112, 5525-5534.
24. M. Sinnokrot, E. Valeev, C. Sherrill, "Estimates of the Ab initio Limit for  $\pi$ - $\pi$  interactions: the benzene dimer", *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, vol.124, 10887-10893.
25. S. Wheeler, K. N. Houk, "Substituent effects in the benzene dimer are due to direct interactions of the substituents with the unsubstituted benzene", *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, vol. 130, 10854-10855.
26. Y. Ou and Michael H. Huang, "High-Density Assembly of Gold Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotubes Using 1-Pyrenemethylamine as Interlinker", *J. Phys. Chem.* **2006**, vol.110, 2031-2036.
27. S. Wang, X. Wang, and P. Jiang, "PtRu Nanoparticles Supported on 1-Aminopyrene-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation", *Langmuir* **2008**, vol.24, 10505-10512.

28. Q. Chen, W. Wei, J. Lin, "Homogeneous detection of concanavalin A using pyrene-conjugated maltose assembled graphene based on fluorescence resonance energy transfer", *Biosensors and Bioelectronics*, **2011**, vol 26, 4497–4502.
29. J. M. Thomassin, I. Huynen , R. Jerome , C. Detrembleur, "Functionalized polypropylenes as efficient dispersing agents for carbon nanotubes in a polypropylene matrix; application to electromagnetic interference (EMI) absorber materials", *Polymer* , **2010**, vol. 51, 115–121
30. F. A. Carey, "Química orgánica", sexta edición, **2006**, México, McGrawHill, 734-737.
31. L. J. Wade, "Química orgánica", Quinta edición, **2006**, España, Prentice Hall, 807-808.
32. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, "Principios de análisis instrumental" , Quinta edición, **2001**, McGrawHill, 409 – 458.
33. M. Sclavons, et al., *Polymer*, "The anhydride content of some commercial PP-g-MA: FTIR and titration", *J. of App. Polymer Sci.* , **1996**, vol.62, 1205
34. A. K. Dutta, T. N. Misra, "A spectroscopic study of nonamphiphilic pyrene assembled in Langmuir- blodgett films: formation of aggregates", *Langmuir*, **1996**, vol.12, 459- 465.
- 35.D. Bhattacharjee, K. Mukherjee, T. N. Misra, "Spectroscopic properties of non-amphiphilic 1-pyrenecarboxaldehyde assembled in lagmuir- Blodgett films", *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 2000, vol. 61, 751-756.

36. D. Tripathi, "Practical guide to polypropylene", Rapra Technology Limited, **2002**, Rapra practical guide series, 17.
37. S. Vazquez, S. Sanchez *et al*, "Influence of low-molecular-weight diamines in the direct imidation of poly(propylene)-grafted maleic anhydride by melt reaction, *Macromol. Mater. Eng.*, **2007**, vol.292, 1012-1019
38. W. S. Rasband, Imagej, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Marylans, USA, <http://imagej.nih.gov7ij/>, 1997-2012.
39. C. W. Norman, Lawrence, W. Stephen, Introduction to Infrared and raman Spectroscopy", Tercera edición, **1990**, Academic Press.
40. V.Mittal, "Characterization techniques for polymers nanocomposites", **2012**, Willey-VCH, Edited, chapter, Singapore, 23.
41. R.M Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C: Morrill, "Spectrometric identification of organic compounds", Wiley, **1998**, 94
42. X. Du, Z. Yu, A. Dasari, J. Ma et al, "New Method To Prepare Graphite Nanocomposites", *Chem. Mater.* **2008**, vol. 20, 2066-2068.
43. M. Hsiao, S. Liao, M. Yen et al, "Preparation of Covalently Functionalized Graphene Using Residual Oxygen-Containing Functional Groups", *applied materials and interfaces*, **2010**, vol.2, 3092-3099.
44. L. Ren, X. Wang, S. T. Liu, "Functionalization of thermally reduced graphene by in situ atom transfer radical polymerization", *J. Nanopart Res.*, **2011**, vol. 13, 6389-6396.

45. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis et al, "Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids", *Langmuir* , **2003**, vol.19, 6050-6055.

46. Y. Guo, C. Bao, Y. Hu et al, "In Situ Polymerization of Graphene, Graphite Oxide, and Functionalized Graphite Oxide into Epoxy Resin and Comparison Study of On-the-Flame Behavior", 2011, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, vol. 50, 7772–7783.