



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE
TABASCO**

DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA



**“Síntesis y caracterización de fibra de
tereftalato de polítrimetileno-nanotubos
de carbono”**

TESIS

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería

Presenta:

Ing. Lucio García Ulín

Director:

Dr. Pío Sifuentes Gallardo



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



DIRECCIÓN

OFICIO: DIR/DAIA/1641/2019

FECHA: 5 de julio de 2019

ASUNTO: El que se indica

C. ING. LUCIO GARCÍA ULÍN
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRA DE TEREFTALATO DE
POLITRIMETILENO-NANOTUBOS DE CARBONO"**

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería y en el cual el Dr. Pio Sifuentes Gallardo ha sido el Director de Tesis.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE
INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

DIRECCIÓN

C.c.p. Archivo

DRA' MAAL/apl"



JEFATURA DEL ÁREA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco, a 4 de julio de 2019
MEM/MCI/019/2019

PARA: DR. GERMAN PÉREZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN TESIS DE MAESTRÍA

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRA DE TEREFTALATO DE POLITRIMETILENO-
NANOTUBOS DE CARBONO”**

Desarrollado por el C. **ING. LUCIO GARCÍA ULÍN** de la **Maestría en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMISIÓN SINODAL

DRA. ANGÉLICA SILVESTRE LÓPEZ
RODRÍGUEZ
PRESIDENTE

DRA. LAURA LORENA DÍAZ FLORES
SECRETARIO

DR. PÍO SIFUENTES GALLARDO
VOCAL 1

DRA. LIZETH ROJAS BLANCO
VOCAL 2

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
VOCAL 3

CARTA DE AUTORIZACION

El que suscriba, autoriza por medio del provento escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "**Síntesis y caracterización de fibra de tereftalato de politrimetileno-nanotubos de carbono**" de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será únicamente para difusión, educación y sin fines de lucro, autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Comalcalco, Tabasco el día 3 de agosto del 2019.

AUTORIZO



Ing. Lucio García Ulín

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

A mi esposa, mi hija y mis padres.

Agradecimientos

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por darme la oportunidad para formarme como profesionalista y ahora nuevamente darme la formación para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo de la beca nacional y mixta internacional para la realización de mis estudios de tiempo completo y mi estancia de investigación internacional.

A mi director de tesis el Dr. Pio Sifuentes Gallardo quien me orientó en el planteamiento y la solución del problema propuesto el presente trabajo y por su soporte en mi formación como investigador.

A los revisores de mi trabajo Dra. Angelica Silvestre López Rodríguez, Dra. Laura lorena Diaz Flores, Dra. Lizeth Rojas Blanco y al Dr. Rosendo López González, por su dedicación y paciencia en las correcciones y observaciones.

A los profesores del posgrado Maestría en Ciencias en Ingeniería quienes con su conocimiento y experiencia y su habilidad docente contribuyern en mi formación como maestro en ciencias.

Al Walchand Centre for Research in Nanotechnology & Bionanotechnology (WCRNB) Solapur, Maharashtra, India por las facilidades y el apoyo durante mi estancia de investigación. A los doctores Maeshwar y Madhuri Sharon por su hospitalidad y por haber compartido su conocimiento conmigo.

Finalmente quiero agradecer a mi familia por la comprensión y el apoyo que me dieron para finalizar este posgrado, ellos son mi más grande motivación para alcanzar todas mis metas.

Índice	Página
Resumen	1
Introducción	3
CAPITULO I. Marco teórico.....	7
1.1. Conceptos de nanotubos de carbono	7
1.1.1. Estructura de los nanotubos de carbono	8
1.1.2. Métodos de síntesis de los nanotubos de carbono	10
1.1.2.1. Método de descarga de arco.....	10
1.1.2.2. Método de ablación láser	11
1.1.2.3. Método de deposición química de vapor	12
1.2. Conceptos de polímeros.....	13
1.2.1. Definición de monómero	13
1.2.2. Definición de oligómero.....	14
1.2.3. Proceso de policondensación	14
1.2.4. Definición de poliésteres.....	14
1.3. Tereftalato de politrimetileno	15
1.3.1. Métodos de síntesis del tereftalato de politrimetileno	15
1.4. Conceptos de nanocompuestos	16
1.4.1. Métodos de síntesis de los nanocompuestos	17
1.4.1.1. Método de mezclado en fundido	17
1.4.1.2. Método de mezclado en solución	18
1.4.1.3. Método de polimerización <i>in situ</i>	20
1.5. Definición de fibras.....	21
1.6. Técnicas de Caracterización	22
1.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	22
1.6.2. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	25
1.6.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	26
1.6.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	28
1.6.5. Espectroscopía Raman.....	29
1.6.6. Análisis de difracción de rayos X (XRD)	31
1.6.7. Espectroscopía de luz ultravioleta y visible (UV-Vis)	33
CAPITULO II. Metodología.....	36

2.1.	Síntesis nanotubos de carbono	36
2.2.	Purificación nanotubos de carbono	38
2.3.	Síntesis de tereftalato de polítrimetileno	40
2.4.	Síntesis de nanocompuesto tereftalato de polítrimetileno – nanotubos de carbono	44
2.5.	Preparación de las muestras para su caracterización	45
2.5.1.	Análisis morfológico y elemental SEM – EDS.....	45
2.5.2.	Análisis morfológico TEM.....	45
2.5.3.	Análisis espectroscópico FTIR.....	46
2.5.4.	Análisis espectroscópico RAMAN.....	46
2.5.5.	Análisis de patrones de difracción XRD	46
2.5.6.	Análisis espectroscópico UV-Vis.....	47
CAPITULO III Resultados y discusión.....		48
3.1.	Nano relleno	48
3.1.1.	Nanotubos de carbono sin purificar	48
3.1.2.	Purificación de nanotubos de carbono.....	51
3.2.	Fibras poliméricas.....	61
3.2.1.	Fibra de tereftalato de polítrimetileno.....	61
3.2.2.	Fibra de tereftalato de polítrimetileno – nanotubos de carbono	69
CAPITULO IV. Conclusiones.....		81
CAPITULO V. Recomendaciones y perspectivas.....		83
CAPITULO VI. Referencias.....		84

Índice de Figuras

Figura 1. Clasificación de nanotubos de carbono a) pared sencilla b) pared doble c) pared múltiple.....	4
Figura 2. Reacción de esterificación para la obtención del PTT.....	6
Figura 3. Variedades de nanotubos a) pared sencilla (SWCNT), b) pared múltiple (MWCNT).....	8
Figura 4. Vector quiral en la red cristalina de los CNT.....	9
Figura 5. Tipos de geometrías CNT: a) quiral, b) zigzag y c) arm chair.....	10
Figura 6. Dispositivo empleado en método de descarga de arco.....	11
Figura 7. Dispositivo empleado en el método de ablación láser.....	12
Figura 8. Dispositivo empleado en el método de deposición química de vapor. ...	13
Figura 9. Diagrama y dispositivo en el método de mezclado en fundido.....	18
Figura 10. Diagrama y esquema del método de mezclado en solución.....	20
Figura 11. Diagrama y esquema del método de polimerización in situ.....	21
Figura 12. Esquema del procesado extrusión.....	22
Figura 13. Construcción básica de un microscopio SEM.....	24
Figura 14. Esquema y constitución básica de un detector EDS.....	25
Figura 15. Construcción básica de un microscopio TEM.....	27
Figura 16. Construcción básica de un espectrómetro FTIR.....	29
Figura 17. Espectrometría Raman a) diagrama de energía cuántica b) esquema de una unidad espectrometro Raman.....	30
Figura 18. Espectrometría de difracción de rayos X.....	32
Figura 19. Transiciones electrónicas y su espectro UV-Vis a) atómica b) molecular.....	34
Figura 20. Esquema de un espectrómetro UV-Vis convencional.....	35
Figura 21. Esquema del reactor CVD para la síntesis de CNT.....	36
Figura 22. Principales mecanismos de degradación térmica del PET.....	37
Figura 23. Reactor de purificación de CNT.....	38
Figura 24. Esquema del reactor PARR para la síntesis de PTT.....	40
Figura 25. Síntesis del oligómero BHT.....	41
Figura 26. Hibridación TTIP.....	41
Figura 27. Polimerización BHT.....	42
Figura 28. Mecanismos de reacción polimerización.....	42
Figura 29. Sistema de extrusión acoplado al reactor PARR.....	43
Figura 30. Diagrama de flujo para la obtención de nanocompuestos PTT-CNT. ...	44
Figura 31. Micrografía SEM y su respectivo espectro EDS de los nanotubos crudos.....	48
Figura 32. Micrografía TEM de nanotubos de carbono crudos micrografía.....	49
Figura 33. Micrografía de las paredes de un nanotubo de carbon y su IFTT.....	50
Figura 34. Espectros Raman de la muestra de CNT crudo con RBM como inserto.....	51
Figura 35. Espectros Raman de muestras de CNT muestras S0-S8.....	52
Figura 36. Modos de respiración radial de las muestras S0-S8.....	54

Figura 37. Efecto de los tratamientos en la eliminación de residuos de catalizador.	56
Figura 38. Espectros UV-Vis normalizados de las muestras S0-S8.	57
Figura 39. Aglomeración de nanotubos de carbono de pared sencilla muestra S8.	59
Figura 40. Muestra la micrografía S8 TEM.	60
Figura 41. Fotografías muestras a) PTT 01, b) PTT 02.	61
Figura 42. Espectros FTIR de las muestras PTT 01 y PTT 02.	62
Figura 43. Patrones de difracción de rayos X de las muestras PTT 01 y PTT 02.	66
Figura 44. Micrografías SEM a) muestra PTT 01, b) muestra PTT 02.	68
Figura 45. Fotografías muestras a) PTT-CNT 01, b) PTT-CNT 02.	70
Figura 46. Espectros FTIR de las muestras PTT-CNT 01 y PTT-CNT 02.	71
Figura 47. Patrones de difracción de rayos X de las muestras PTT-CNT 01 y PTT-CNT 02.	75
Figura 48. Micrografías SEM a) muestra PTT-CNT 01, b) muestra PTT-CNT 02.	77
Figura 49. Comparativa de los espectros FTIR de las muestras PTT y PTT-CNT.	78
Figura 50. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de las muestras PTT y PTT-CNT.	79

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades de los nanotubos de carbono [7]	4
Tabla 2. Tratamientos de purificación.	39
Tabla 3. Ubicación de bandas D, G y 2D y relaciones de intensidad muestras de CNT S0-S8.	52
Tabla 4. Área bajo el espectro UV-Vis de las muestras S0-S8.	58
Tabla 5. Grupos funcionales identificados de la muestra PTT 01.	63
Tabla 6. Grupos funcionales identificados de la muestra PTT 02.	64
Tabla 7. Lista de picos de difracción muestra PTT 01.	67
Tabla 8. Lista de picos de difracción muestra PTT 02.	67
Tabla 9. Perfil de área integrada muestra PTT 01.	68
Tabla 10. Perfil de área integrada muestra PTT 02.	68
Tabla 11. Grupos funcionales identificados de la muestra PTT-CNT 01.	72
Tabla 12. Grupos funcionales identificados de la muestra PTT-CNT 02.	73
Tabla 13. Lista de picos de difracción muestra PTT-CNT 01.	75
Tabla 14. Lista de picos de difracción muestra PTT-CNT 02.	75
Tabla 15. Perfil de área integrada muestra PTT-CNT 01.	76
Tabla 16. Perfil de área integrada muestra PTT-CNT 02.	76
Tabla 17. Grados de cristalinidad de las distintas fibras sintetizadas.	79

Resumen

En la actualidad la síntesis de nuevos materiales o materiales con propiedades mejoradas es una necesidad para la ciencia y la industria. Una forma relativamente nueva de mejorar las propiedades de los materiales es la incorporación de partículas de proporciones nanométricas. Los polímeros se encuentran dentro de estos materiales ya que muchas de sus aplicaciones requieren que sean materiales de alto rendimiento.

Como parte del desarrollo de materiales con propiedades mejoradas la presente tesis trata sobre la incorporación de nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) al polímero tereftalato de politrimetileno (PTT por sus siglas en inglés). Los CNT son uno de los materiales más prometedores debido a sus propiedades fisicoquímicas y su tamaño. El polímero PTT fue recientemente descubierto, pero no fue comercializado hasta que se pudo obtener de forma más económica de uno de sus precursores, su origen biológico lo convierten en una excelente alternativa a los polímeros derivados de los hidrocarburos.

La metodología empleada para obtener los nanotubos de carbono fue la deposición química de vapor, empleado como catalizador óxido de hierro y como fuente gaseosa de carbono hidrocarburos de cadena corta liberados en la pirolisis del tereftalato de polietileno.

Para la purificación de los nanotubos de carbono se emplearon oxidaciones secas y húmedas. La primera consistía en un tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno. El segundo consistió en un baño con una solución de ácido clorhídrico acompañado de calentamiento y agitación magnética.

Para la síntesis del nanocompuesto fue el método de polimerización *in situ*. Se realizó la esterificación con una relación 1.6:1 de 1,3-propanodiol y ácido tereftálico y añadiéndole una carga de nanotubos de carbono en un 0.1% de peso de polímero.

Los nanotubos que se pudieron obtener fueron una mezcla de nanotubos de carbono de pared sencilla y de pared múltiple, siendo predominantes estos últimos. Tras el proceso de purificación se pudo reducir el contenido de residuos de catalizador de un 12% a un 1% sin dañar demasiado a las nanoestructuras.

Del material nanocompuesto PTT-CNT se obtuvieron alrededor de 200 gramos, sin embargo, solo el 1% de este material presentaba las propiedades características de este material.

De acuerdo con las caracterizaciones realizadas tales como análisis morfológico por microscopias, espectrometría de rayos infrarrojos, análisis de difracción de rayos X indicó que fue posible obtener el material ya que sus picos característicos fueron identificados en el patrón de difracción de rayos X y los grupos funcionales encontrados en la espectrometría de rayos infrarrojos coincidieron con la molécula del PTT.

Desafortunadamente, el material presentaba un bajo grado de cristalinidad, lo que causó fragilidad en la mayor parte del material. Esto no permitió estudiar más a fondo las propiedades del material y el efecto de los nanotubos en él.

De forma análoga se sintetizó PTT sin la presencia de nanotubos de carbono, obteniéndose resultados similares los del PTT-CNT y presentó de igual manera fragilidad el 99% del material obtenido.

Se realizó una comparativa de los resultados obtenidos en las distintas técnicas de caracterización, con el fin de ver observar las principales diferencias de sus propiedades al introducir nanotubos de carbono en su matriz polimérica y determinar la causa de la fragilidad del material.

Introducción

Desde su descubrimiento en 1991 por Iijima [1], los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) han sido objeto de múltiples estudios debido a sus excelentes propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas junto a sus diámetros de escala nanométrica, una alta relación radio-longitud y una baja densidad [2-4].

Para la producción de CNT comúnmente se emplean tres técnicas, dos de ellas basadas en una fuente sólida de carbono y una basada en una fuente gaseosa de carbono. La descarga de arco y la ablación láser son las técnicas basadas en una fuente sólida de carbono. Estas presentan algunas desventajas como son dificultad de escalar el proceso a un nivel industrial, la presencia de impurezas debidas a residuos de partículas de los metales empleados como catalizadores y la obtención de formas de carbono no deseadas.

La última técnica es la deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), la cual emplea una fuente gaseosa de carbono. Las ventajas de esta técnica son un menor consumo de energía, se desarrolla a menores temperaturas y sus productos presentan una pureza relativamente mayor a la de las otras técnicas. Estas ventajas permiten que este proceso pueda escalado a un nivel industrial,

La síntesis de CNT mediante CVD se lleva a cabo en un sustrato catalizador dentro de una cámara aislada. Dentro de ella se hace circular un gas inerte junto a la fuente gaseosa de carbono a la cual se le agrega energía mediante un plasma o bobina (alta temperatura) para crear depósitos de nanoestructuras de carbono [5, 6].

Los nanotubos obtenidos por estas técnicas pueden ser clasificados de acuerdo con el arreglo que posean, pudiendo ser estos nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT por sus siglas en inglés), nanotubos de carbono de pared doble

(DWCNT por sus siglas en inglés) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés) tal como se ilustran en la Figura 1.

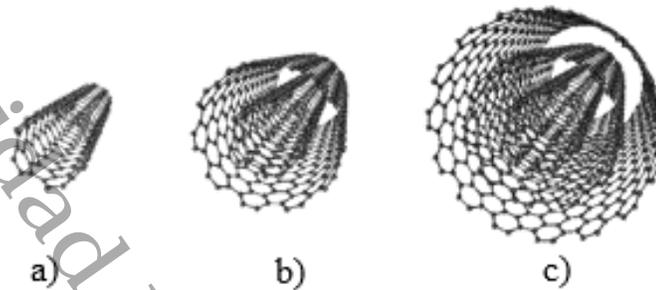


Figura 1. Clasificación de nanotubos de carbono a) pared sencilla b) pared doble c) pared múltiple.

Los SWCNT presentan una única capa cilíndrica mientras que los DWCNT y MWCNT presentan dos o múltiples capas cilíndricas concéntricas de hojas de grafeno respectivamente. Dependiendo de las estructuras que posean, sus diámetros y su quiralidad variaran la magnitud de las propiedades que estos posean. Las principales propiedades de los nanotubos se encuentran resumidas en la Tabla 1 [5, 7].

Tabla 1. Propiedades de los nanotubos de carbono [7]

Propiedad	SWCNT	DWCNT	MWCNT
Resistencia tensil (GPa)	50–500	23–63	10–60
Módulo de elasticidad (TPa)	~1	–	0.3–1
Elongación al quiebre (%)	5.8	28	–
Densidad (g/cm ³)	1.3–1.5	1.5	1.8–2.0
Conductividad eléctrica (S/m)		~10 ⁶	
Estabilidad térmica		>700 °C (en aire)	
Diámetro típico	1 nm	~5nm	~20nm
Área específica de superficie		10–20m ² /g	

Para los nanotubos de carbono existen una amplia gama de aplicaciones. Una estas emplearlos como agentes de reforzamiento para compuestos poliméricos de alto desempeño. Los primeros trabajos sobre la síntesis de polímeros reforzados con nanotubos de carbono surgen a partir de 1994 y estos se evocan a reportar su procesamiento y el comportamiento de sus propiedades [3].

La principal dificultad que ha presentado la síntesis de estos materiales ha sido lograr una distribución homogénea de los nanotubos en la matriz polimérica, debido a su incapacidad para dispersarse correctamente y a la pobre interacción interfacial asociada a la superficie de los nanotubos [8].

Una de las alternativas para lograr una mejor dispersión ha sido la modificación de la superficie de los nanotubos de carbono. Esto ha sido a través tratamientos físicos y químicos, pero aún continúa siendo un reto lograr una mejor distribución en la estructura de los materiales reforzados con nanotubos.

Otro aspecto que afecta la distribución y la dispersión de los nanotubos es la técnica empleada la síntesis del nanocompuesto. Las técnicas principalmente empleadas son: el mezclado en solución, el mezclado en fundido y la polimerización *in situ* o policondensación [2, 7].

El mezclado en fundido se considera el método más simple, eficaz y económico (desde una perspectiva industrial), debido a su velocidad y simplicidad, no obstante, es inefectivo para eliminar la aglomeración de los nanotubos. El mezclado en solución representa una opción que facilita la separación y la dispersión de los nanotubos, sin embargo, debido al uso de solventes, existe el riesgo de una contaminación la cual podría resultar letal.

La polimerización *in situ* consiste en que a través de la policondensación de monómeros en presencia de nanotubos de carbono, se permite un contacto más cercano entre el polímero y los nanotubos durante la síntesis del nanocompuesto [2-4, 9].

Distintos polímeros han sido empleados para ser mejorados con la incorporación de CNT, muy comúnmente los pertenecientes al grupo de los poliésteres. Casos comunes son el tereftalato de polietileno (PET por sus siglas en inglés) y el tereftalato de polibutileno (PBT por sus siglas en inglés). Los cuales han demostrado que los poliésteres presentan resultados prometedores para la síntesis de nanocompuestos [10].

Un relativamente nuevo poliéster es el tereftalato de politrimetileno (PTT por sus siglas en inglés). Su bajo costo, su origen biológico y tener las características de un termoplástico lo convierten en alternativa a los plásticos basados en hidrocarburos y en un candidato para la síntesis de nanocompuestos. Fue sintetizado por primera vez en 1941 pero su comercialización se llevó a cabo hasta 1990 cuando se desarrolló un método de síntesis más económico del 1,3 propanodiol (PDO por sus siglas en inglés) a través de la fermentación de jarabe de maíz [3, 10, 11].

El PTT puede ser obtenido a través de la transesterificación de PDO con tereftalato de dimetilo o por esterificación de PDO con ácido tereftálico (TPA por sus siglas en inglés). La reacción se realiza en presencia de un catalizador metálico a una temperatura aproximada de 260°C, como se ilustra en la Figura 2 [11]. Al ser un material muy prometedor, el reforzamiento de este polímero es un objeto de estudio de vital importancia para la industria y la ciencia

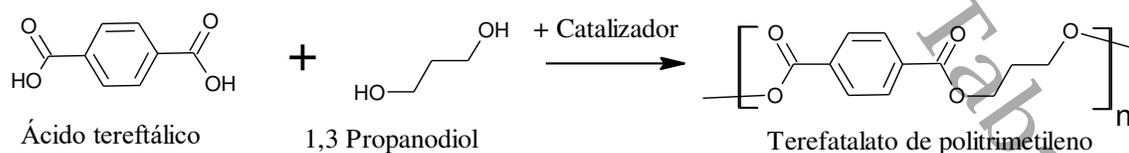


Figura 2. Reacción de esterificación para la obtención del PTT.

CAPITULO I. Marco teórico

1.

1.1. Conceptos de nanotubos de carbono

En la naturaleza, existen materiales que tienen propiedades distintas incluso siendo conformados de los mismos átomos. Uno de ellos es el caso las diferentes nano estructuras del carbono. La primer nano estructura de carbono descubierta fueron los fullerenos en 1985. Fueron descubiertos accidentalmente cuando se encontraron resultados extraños en los espectros de masas de muestras de carbono evaporado. Los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) fueron la segunda nano estructura descubierta. Esto fue en el año de 1991 por Sumio Iijima [1] en el hollín recuperado de la descarga de un arco eléctrico entre electrodos de grafito. Encontró tubos altamente delgados de carbono los que denomino nanotubos. Los CNT son alótopos de carbono con una nano estructura cilíndrica formada de láminas enrolladas de una o de múltiples capas de grafito [12-14].

Su nombre se deriva de su tamaño, ya que el diámetro de un nanotubo es del orden de unos pocos nanómetros y estos exhiben propiedades físicas y químicas únicas. Los nanotubos han revolucionado varios campos de la ciencia y contribuido como componente principal en la nanotecnología. Son uno de los materiales más fuertes y rígidos en términos de esfuerzo y módulo elástico por lo cual han recibido mucha atención [9, 13, 15].

Han sido estudiados en todo el mundo, tanto para su análisis científico como para posibles aplicaciones en los campos de almacenamiento de energía, electrónica molecular, dispositivos nano mecánicos y materiales compuestos. Debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas y su alta relación de aspecto, los CNT se suelen emplear para para el reforzamiento de polímeros. El uso de CNT como

relleno dentro de matrices basadas en polímeros para formar nanocompuestos ha revolucionado la ciencia y la tecnología de los materiales [9, 12, 16].

1.1.1. Estructura de los nanotubos de carbono

Existen en dos principales variedades de nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés), los compuestos por una única lámina de grafeno llamada nanotubos de carbono de pared única (SWCNT por sus siglas en inglés) Figura 3a) y una serie de nanotubos coaxiales conocidos como nanotubos de carbono de pared múltiple Figura 3b) cuyas propiedades son diferentes entre sí. Los diámetros exteriores típicos son aproximadamente de 1 a 6 nm para los nanotubos de carbon de pared sencilla y de 6 a 100 nm para los nanotubos de carbon de pared múltiple. Geométricamente, los CNT tienen una de las relaciones de aspecto más altas que cualquier objeto en la naturaleza [5, 16, 17].

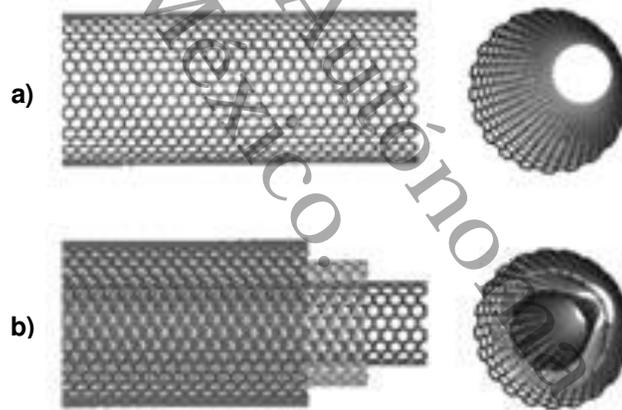


Figura 3. Variedades de nanotubos a) pared sencilla (SWCNT), b) pared múltiple (MWCNT).

Las características de los nanotubos de carbono y la posición de cada átomo en él se pueden determinar con solo dos números enteros. El vector quiral C_h es el vector entre los dos átomos del grafeno, es parte de una red cristalina de dos dimensiones y se denota por los dos índices enteros, n y m llamados enteros de Hamada. El ángulo quiral se define como el ángulo entre el vector quiral C_h y el vector unitario a_1 . El vector quiral se puede expresar en términos de los vectores

unitarios a_1 y a_2 por medio n y m también conocidos como índices quirales, tal como se ilustra en la Figura 4 [12, 18, 19].

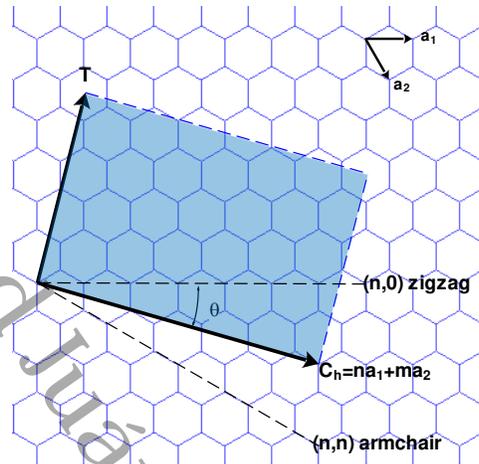


Figura 4. Vector quiral en la red cristalina de los CNT.

La envoltura de la hoja de grafeno se rige por las diferentes orientaciones del vector quiral lo que produce las diferentes geometrías de CNT. Un nanotubo de carbono puede pertenecer a uno de tres tipos de geometrías, dependiendo de la orientación en la cual se pliegan los planos gráfiticos.

Cuando los índices quirales son diferentes ($n \neq m$), el nanotubo se llama quiral (Figura 5a) y su ángulo quiral se encuentra en el intervalo $0^\circ < \theta < 30^\circ$. Si uno de los índices quirales es cero ($n, 0$) o $(0, m)$, el CNT se nombra zigzag (Figura 5b), y en su ángulo quiral es 0° . En otros casos cuando los índices son iguales ($n = m$), los CNT se llama arm chair (Figura 5c), el ángulo quiral es de 30° [5, 19, 20].

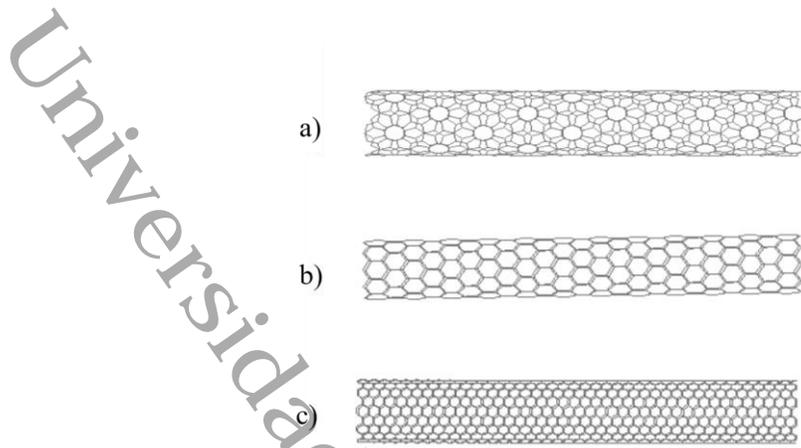


Figura 5. Tipos de geometrías CNT: a) quiral, b) zigzag y c) arm chair.

1.1.2. Métodos de síntesis de los nanotubos de carbono

1.1.2.1. Método de descarga de arco

El método de descarga de arco fue inicialmente utilizado para la producción de fullerenos. Es la forma más común y quizás la más fácil de producir nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés), ya que es bastante simple. Sin embargo, produce una mezcla compleja de componentes y requiere de purificación adicional para separar los CNT del hollín y los metales catalíticos residuales presentes en el producto crudo [12, 13].

Este método crea CNT a través de la vaporización de arco de dos barras de carbono colocadas de extremo a extremo, separadas por aproximadamente 1 mm, en un recinto que es usualmente lleno de gas inerte a baja presión. Una corriente continua de 50 a 100 amperes es impulsada por una diferencia de potencial de aproximadamente 20 voltios, lo cual crea una descarga de alta temperatura entre los dos electrodos.

La descarga vaporiza la superficie de uno de los electrodos de carbono, y forma un pequeño depósito en forma de barra en el otro electrodo. El esquema del aparato empleado en el método de descarga de arco se presenta en la Figura 6 [12, 21].

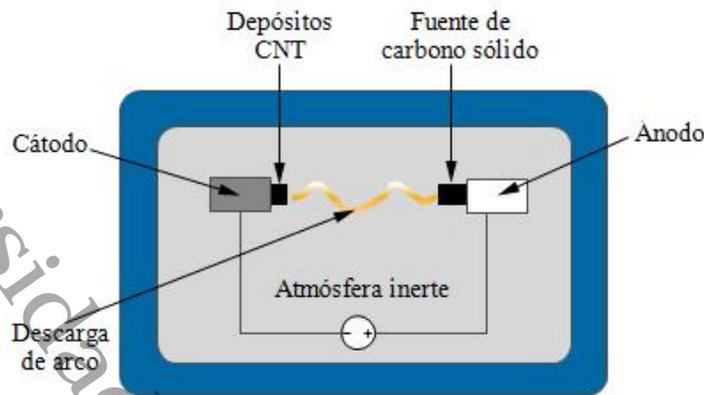


Figura 6. Dispositivo empleado en método de descarga de arco.

1.1.2.2. Método de ablación láser

En el método de ablación con láser, un pulso láser vaporiza un objetivo de grafito a alta temperatura, mientras se inyecta un gas inerte en la cámara donde ocurre la reacción. La ablación con láser cerca de la superficie del objetivo crea un flujo casi continuo de átomos e iones de carbono calientes los cuales son conducidos hacia una cámara de recolección [13, 22].

Esta técnica produce nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) de casi tan alta calidad como la descarga de arco. Las temperaturas alcanzadas son de entre 1200 a 2000 K. El objetivo está compuesto de partículas de catalizador metálico y de grafito para sintetizar nanotubos de carbono de paredes simples. En este proceso la velocidad de ablación, los parámetros objetivo, la presión y el gas ambiente determinan el tiempo de formación y, en consecuencia, el tamaño de los nanotubos [12, 23].

Cuando del vapor de carbono alcanza la temperatura y la densidad donde la probabilidad de unión carbono-carbono se vuelve significativa, comienza la formación de nanotubos de carbono. Se emplea una superficie refrigerada por agua como sistema para la recolección de los nanotubos. El método de ablación láser tiene un rendimiento de alrededor del 70% y produce principalmente nanotubos de carbono de pared simple cuyo diámetro es determinado por la

temperatura de reacción. El esquema de operación del aparato de ablación láser puede apreciarse en la Figura 7 [12, 13].

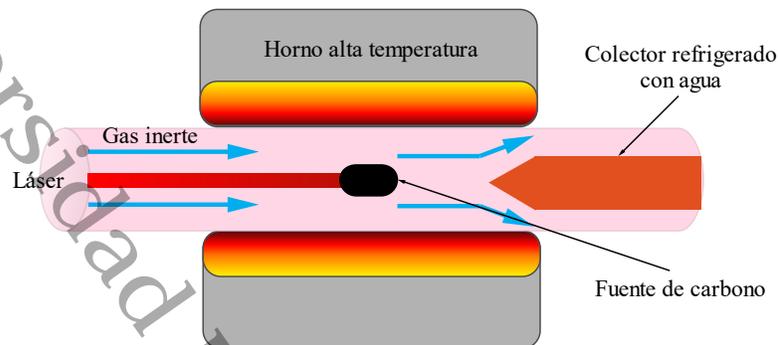


Figura 7. Dispositivo empleado en el método de ablación láser.

1.1.2.3. Método de deposición química de vapor

En esta técnica, se emplea una fuente de carbono en la fase gaseosa y un plasma o una bobina calentada de forma resistiva para transferir energía a moléculas de carbono. Para el proceso de deposición, se emplea un sustrato con una capa de partículas de catalizador metálico. Los comúnmente empleados son níquel, cobalto, hierro, o una combinación estos [13, 24].

Una reacción de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés) a baja temperatura (600-900 °C) produce nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés), mientras que la reacción a alta temperatura (900-1200 °C) favorece el crecimiento de nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT por sus siglas en inglés). Los diámetros de los nanotubos que se están relacionados con el tamaño de las partículas metálicas. La reacción emplea dos gases los cuales son mezclados en el reactor: uno es el gas de proceso (tal como amoníaco, nitrógeno o hidrógeno o argón) y el otro es un gas que contiene carbono [12, 25, 26].

Los nanotubos crecen cuando los átomos de carbono son separados del gas que contiene carbono y son transportados a los bordes de la partícula del catalizador

metálico donde se forman los nanotubos. Un esquema del reactor empleado se puede observar en la Figura 8. [5, 12].

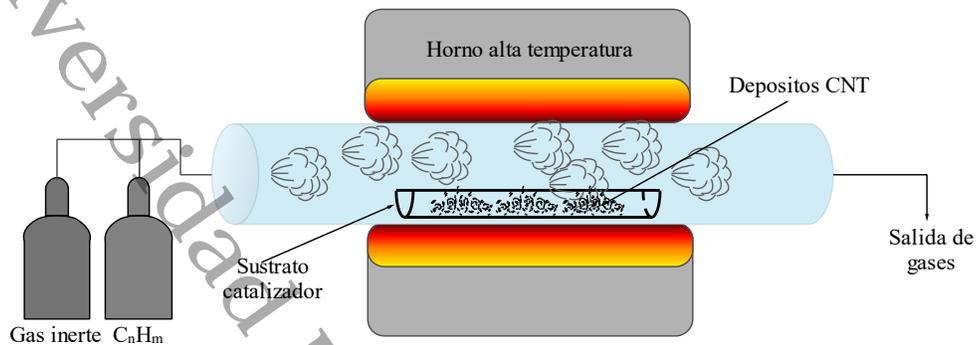


Figura 8. Dispositivo empleado en el método de deposición química de vapor.

1.2. Conceptos de polímeros

Los polímeros son macromoléculas las cuales son la unión de un gran número de moléculas mucho más pequeñas. Los polímeros convencionales consisten en un mínimo de varios cientos de átomos unidos covalentemente y cuyas masas molares claramente están por encima de los 10³ g/mol. Cuando se habla de polímeros, uno se refiere a materiales cuyas masas moleculares pueden alcanzar cientos o miles de unidades. Las altas masas molares y la arquitectura en forma de cadena dan como resultado propiedades bastante diferentes de las de sustancias de baja masa molecular. Los polímeros pueden ser procesados en forma de películas, tubos y otros productos de rendimiento [27-29].

1.2.1. Definición de monómero

Las moléculas pequeñas que se combinan entre sí para formar moléculas de polímeros se denominan monómeros, y las reacciones mediante las cuales se combinan se denominan polimerizaciones. En una reacción química entre dos moléculas, la constitución del producto de reacción puede deducirse inequívocamente si los materiales de partida poseen grupos funcionales que reaccionan selectivamente en las condiciones elegidas [27, 28, 30].

1.2.2. Definición de oligómero

Los miembros de tamaño mediano de series poliméricas homólogas, como dímeros, trímeros, etc., se llaman oligómeros. Pueden ser lineales o cíclicos y a menudo se encuentran como subproductos de la síntesis de polímeros [27].

1.2.3. Proceso de policondensación

Las polimerizaciones de condensación (policondensaciones) son reacciones por etapas entre componentes bifuncionales o polifuncionales, que presentan la eliminación de pequeñas moléculas como agua, alcohol o hidrógeno para la formación de sustancias macromoleculares. Las policondensaciones están limitadas a reacciones en las que se expulsan pequeñas moléculas tales como agua durante la polimerización. La reacción puede partir de un monómero, que tiene dos grupos diferentes adecuados para la policondensación o se inicia a partir de dos monómeros diferentes, cada uno de los cuales posee un par de grupos reactivos idénticos que pueden reaccionar entre sí. En las policondensaciones el tamaño de las moléculas de polímero aumenta a una velocidad relativamente lenta. Se parte de monómero a un dímero, aun trímero, a un tetrámero, a un pentámero y así sucesivamente hasta que finalmente se han formado moléculas de polímero de gran tamaño [28, 31].

1.2.4. Definición de poliésteres

Los poliésteres son macromoléculas cuyas unidades monoméricas están unidas a un grupo éster. Pueden ser sintetizados a partir de dioles por esterificación con di ácidos o por intercambio del grupo éster con di-ésteres. Los grupos funcionales carboxilo empleados para sintetizar poliésteres se pueden proveer mediante el uso de di ácidos, anhídridos ácidos, cloruros di ácidos, o ésteres de dimetilo. Dado que la poli esterificación, como muchas polimerizaciones por pasos, es una reacción de equilibrio, el agua debe ser eliminada de forma continua para

conseguir altas conversiones y masas moleculares. Sus propiedades dependen marcadamente de su composición química [27, 28, 30].

1.3. Tereftalato de politrimetileno

El tereftalato de politrimetileno (PTT por sus siglas en inglés) es un poliéster aromático lineal, el cual contiene tres grupos metileno en su unidad de repetición química. Se ha convertido en uno de los materiales poliméricos más importantes desde que uno de sus monómeros, el 1,3-propanodiol (PDO por sus siglas en inglés) disminuyó su al poder derivarse del jarabe de maíz, un recurso renovable. El PTT ha llamado considerable la atención como una alternativa a los plásticos basados en combustibles fósiles tradicionales, ya que posee un origen biológico y a pesar de ello tiene las excelentes propiedades de un termoplástico de ingeniería [3, 10, 32].

En los últimos años, atrajo mucho interés por su aplicación en fibras y termoplásticos de ingeniería, debido a sus excelentes propiedades como lo son su buen comportamiento a la tracción, buena resistencia y recuperación elástica. Combina las propiedades mecánicas deseables del tereftalato de polietileno (PET por sus siglas en inglés) con las características de procesamiento del tereftalato de polibutileno (PBT por sus siglas en inglés), que lo hacen un candidato prometedor en aplicaciones tanto en fibras como en la ingeniería [5, 10, 32, 33].

Las aplicaciones del uso final de esta fibra incluyen prendas de vestir listas para usar, de uso activo, intimas, interiores revestimientos donde la recuperación elástica, la suavidad, la mano y el drapeado son los atributos clave; alfombras donde la elasticidad, la resistencia a las manchas y la baja generación de electricidad estática son propiedades buscados actualmente en algunos segmentos del mercado; automotriz y hogar en tapicería que requiere fácil teñido, resistencia a las manchas y propiedades de recuperación de elástica [34].

1.3.1. Métodos de síntesis del tereftalato de politrimetileno

El tereftalato de polítrimetileno (PTT por sus siglas en inglés) es obtenido mediante la policondensación en fundido por la transesterificación de 1,3-propanodiol con tereftalato de di metileno o por la esterificación de 1,3-propanodiol con ácido tereftálico. La reacción se realiza en presencia de oligómeros del PTT que actúan como un medio de reacción y aumentan la solubilidad de ácido tereftálico; bajo una presión de 70-150 kilo pascales a una temperatura de 260 °C. Estudios recientes muestran que la selección del catalizador representa un papel importante en la velocidad de reacción y las propiedades de PTT. Los catalizadores comúnmente empleados son titanio, estaño y antimonio, cada uno con sus propias limitaciones. Los catalizadores a base de titanio están todo el tiempo activos, pero el PTT obtenido presenta falta de pigmentación, los catalizadores basados en antimonio son tóxicos y solo son activos en la policondensación mientras que los compuestos a base de estaño tienen una actividad catalítica muy baja [11].

1.4. Conceptos de nanocompuestos

Históricamente, los nanocompuestos no son completamente nuevos, ya que algunos nanocompuestos como el negro de humo y los polímeros cargados de sílice se han usado desde hace mucho tiempo. Los primeros materiales compuestos poliméricos utilizando los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) como relleno se obtuvieron en 1994. Desde entonces, ha habido muchos artículos y patentes dedicadas al procesamiento y relacionados con las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales compuestos poliméricos y su fabricación [3, 5].

Un material compuesto se forma de múltiples fases a partir de la combinación de materiales que difieren en composición o forma, conservan sus propias propiedades químicas y físicas, y poseen una interfaz entre los componentes que actúan en conjunto para proporcionar características sinérgicas no obtenibles por ninguno de los componentes originales solos. Cualquier nanocompuesto se

compone de dos categorías de materiales: el refuerzo o relleno y la matriz. Los refuerzos aportan propiedades útiles (mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, etc.) para mejorar las propiedades de la matriz [5, 35].

La incorporación de nanotubos de carbono en una matriz de polimérica es una forma muy atractiva de combinar las propiedades mecánicas y eléctricas que estos poseen con las ventajas de los plásticos. Sin embargo, el desarrollo de compuestos de polímeros con CNT funcionales y comerciales se ve seriamente obstaculizado debido a la escasa dispersión de los CNT en las matrices de polímeros [3, 4].

1.4.1. Métodos de síntesis de los nanocompuestos

1.4.1.1. Método de mezclado en fundido

El procesamiento en estado fundido es el método más común para fabricar materiales compuestos basados en polímeros con nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés). Este método emplea matrices termoplásticas debido a su bajo costo y su capacidad de adaptación de su síntesis a gran escala para aplicaciones industriales. Los polímeros amorfos se pueden procesar arriba su temperatura de transición vítrea mientras que los polímeros semi cristalinos necesitan ser calentados por encima de su temperatura de fusión para inducir el ablandamiento suficiente. El flujo de un polímero fundido induce elevadas fuerzas de corte que ayudan a la desaglomeración parcial de los grupos de CNT y a su dispersión dentro de la matriz. El mezclado en fundido se puede llevar a cabo en forma discontinua o continúa utilizando alto cizallamiento y extrusión, respectivamente [4, 5, 36].

Sin embargo, es importante que las condiciones de procesamiento estén optimizadas para toda la gama de combinaciones de nanotubos con polímeros. Las elevadas fuerzas de cizallamiento, temperatura y el flujo del polímero son capaces de romper los enlaces de los nanotubos de carbono y pueden afectar además las propiedades de fusión tales como la viscosidad, lo que resulta en la

degradación inesperada del polímero. En este método son empleadas temperaturas elevadas para fundir la matriz polimérica termoplástica receptora, que forman un líquido viscoso y se hace fluir [4, 5, 37, 38].

Tras haber sido agregado el relleno, la mezcla cae como hebras semisólidas, que pueden ser enfriadas a través de enfriado por aire o mediante el paso a través de un baño de agua y se corta en gránulos para su uso posterior. Las ventajas de la técnica de mezclado en fundido son su velocidad y su simplicidad, pero es ineficaz para eliminar la aglomeración de los CNT siendo esta su mayor desventaja. Un ejemplo del equipo empleado por esta técnica y el diagrama del proceso pueden ser observados en la Figura 9 [3, 5, 39, 40].

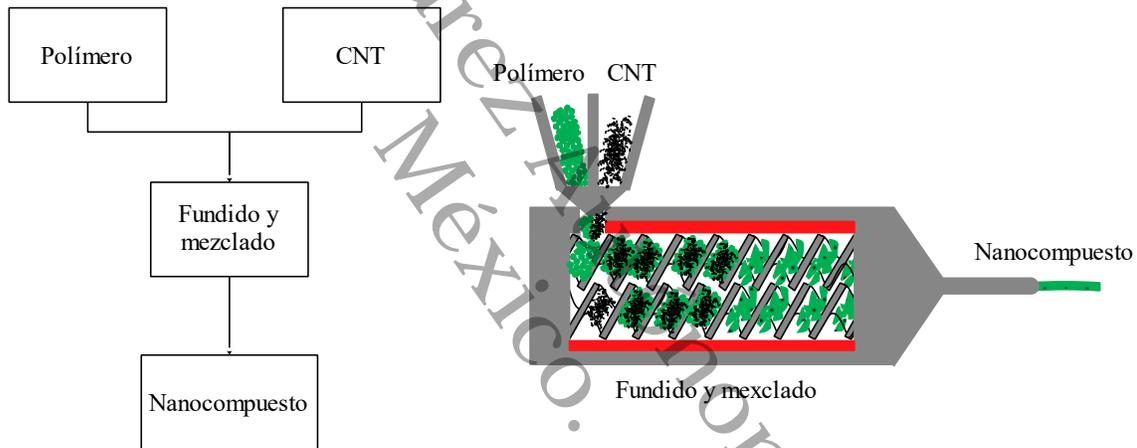


Figura 9. Diagrama y dispositivo en el método de mezclado en fundido.

1.4.1.2. Método de mezclado en solución

El mezclado en solución es la técnica más común para formar nanocompuestos de basados en polímeros con nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés). Esta técnica emplea agitación intensa para formar una mezcla rigurosa y completa de CNT con el polímero en un disolvente. Una de las ventajas de este método es que la agitación del polvo de nanotubos en un disolvente facilita la desagregación y dispersión de los nanotubos. Una vez que se han mezclado completamente los nanotubos y el polímero en el disolvente adecuado se

proceda a evaporar el disolvente para formar una película de material compuesto, tal como se puede observar en el diagrama de la Figura 10. Es importante tener en cuenta que esta técnica se encuentra limitada a los polímeros que son solubles en disolventes [4, 5, 36].

La elección del disolvente se rige principalmente por la solubilidad de la matriz polimérica. Un proceso típico de mezclado en solución implica la dispersión de los nanotubos en el disolvente adecuado y la mezcla polímero en solución aplicando agitación energética. En general, la agitación se proporciona mediante agitación magnética, mezcla de cizallamiento, reflujo o ultra sonicación. La sonicación puede ser proporcionada en dos formas, sonicación suave en un baño o de alta potencia de sonicación usando sondas de punta o de cuerno, seguido de esto se procede con la formación de la película y la evaporación del disolvente dejando tras la película de nanocompuesto [4, 5, 39, 40].

Aunque la mezcla en solución facilita la desagregación de los nanotubos y la dispersión por medio de la sonicación o agitación vigorosa en un solvente, la contaminación por disolventes tóxicos puede ser fatal. Otro limitante encontrado muy a menudo en el mezclado en solución es que la lenta evaporación del disolvente proporciona tiempo suficiente para que los CNT se re aglomeren y ocurra una sedimentación diferencial, dando como resultado una dispersión no homogénea de los CNT en la matriz y como consecuencia de ello propiedades inferiores y no uniformes [3, 5, 7, 38].

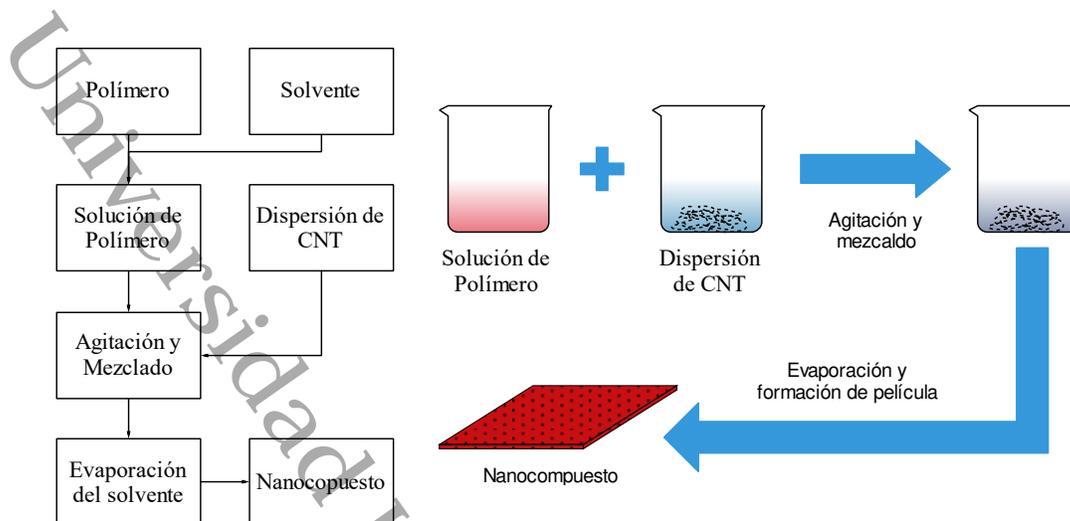


Figura 10. Diagrama y esquema del método de mezclado en solución.

1.4.1.3. Método de polimerización *in situ*

El método de policondensación o polimerización *in situ* la reacción es análogo a la reacción convencional, siendo la única diferencia que los monómeros se encuentran en presencia de nanotubos de carbono. Es un enfoque prometedor para obtener una distribución homogénea de los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) debido a un contacto más estrecho de polímero y la carga durante la síntesis y es un método libre de solventes. Este método ha sido utilizado para sintetizar materiales poliméricos compuestos con CNT, por ejemplo, termoplásticos, termoestables o polímeros basados en matrices conjugadas [3, 5, 7, 40].

En la polimerización *in situ* sigue siendo la única opción viable para la preparación de materiales compuestos a base de matrices poliméricas insolubles o térmicamente inestables que no pueden ser procesadas por solución o fundición. Una de las ventajas que posee es generar una interfaz más fuerte y activa entre los nanotubos y el polímero, lo que es fundamental para mejorar el rendimiento nanocompuestos empleados para aplicaciones estructurales, electrónicas, electromagnéticas o electroquímicas. Este método produce nanocompuestos con CNT mezclados e injertados en las cadenas del polímero lo que resulta en una

dispersión homogénea de los CNT en la matriz polimérica como se explica en la Figura 11 [4, 36, 39, 41].

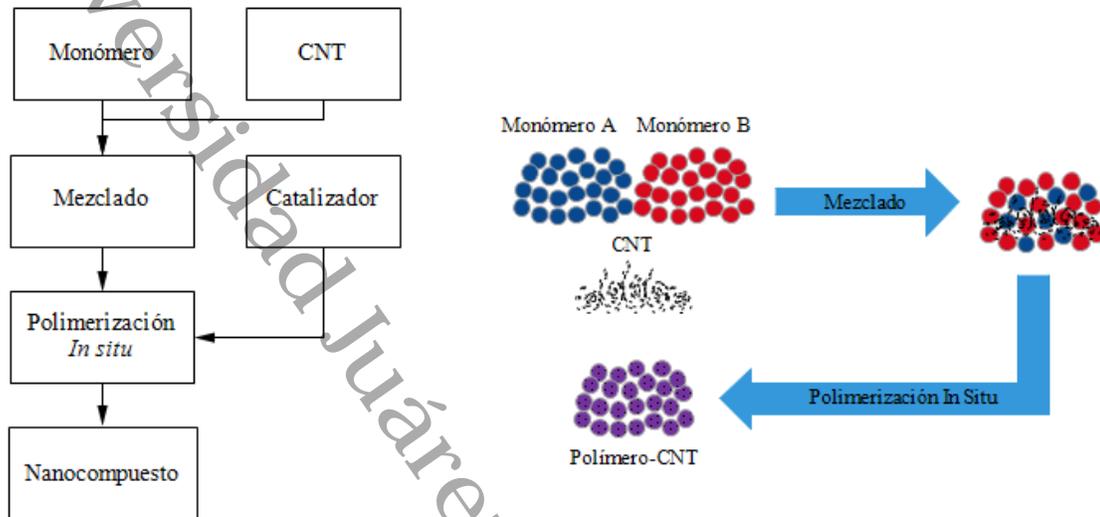


Figura 11. Diagrama y esquema del método de polimerización in situ.

1.5. Definición de fibras

Se le puede llamar fibra a elementos de proporciones similares a las de un cabello, a los tejidos de una planta o a cualquier otra sustancia que su diámetro es mucho más pequeño con respecto a su longitud. Durante los últimos 30 años, los compuestos han saturado casi todo el material mobiliario de casa, embalaje, automóviles, industria aeroespacial, transporte, deporte, ocio, etc. Estas fibras se pueden clasificar en varios tipos tales como fibras naturales y artificiales. Un ejemplo de las fibras naturales son la seda y algodón se utilizan especialmente en ropa y textiles [42, 43].

Las fibras sintéticas se pueden definir como fibras fabricadas por procesos industriales, ya sea a partir de polímeros naturales transformados por la adición de reactivos químicos o a través de polímeros obtenidos por síntesis química. Para la obtención de fibras de un polímero este puede ser procesado en varios estados de agregación: en solución, en dispersión y en fundido, esto dependerá

de si el polímero puede ser fundido sin descomposición y si es soluble. El método más común es el hilado en fundido, el cual consiste en la extrusión de un polímero fundido a través de un dado definido desde el cual el filamento se puede conformar una fibra estirándola mediante el uso de rodillos con diferentes velocidades tal como se puede ver en el esquema de la Figura 12 [27, 42].

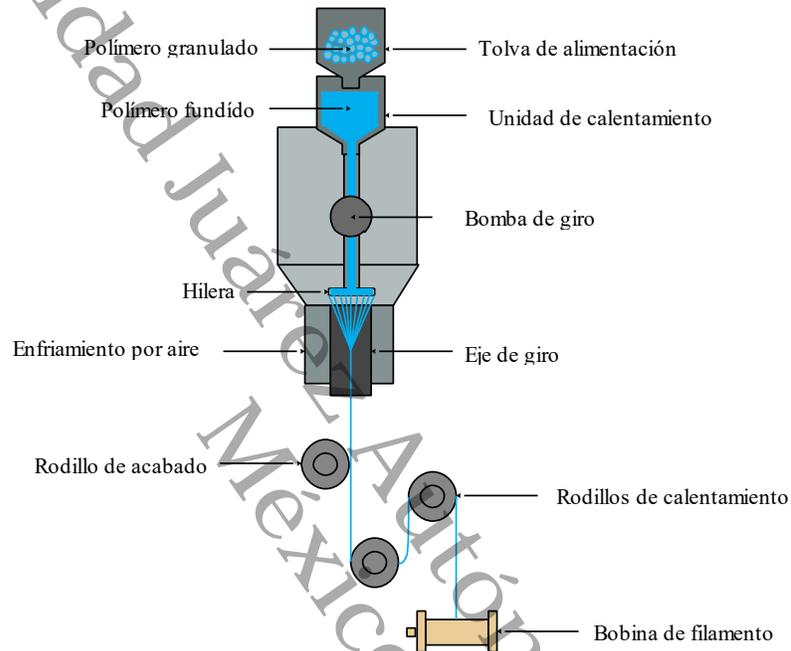


Figura 12. Esquema del procesado extrusión.

Todas las fibras de polímeros sintéticos (termoplásticos, termoestables y elastómeros) pueden ser utilizadas como matrices para la creación de compuestos reforzados con partículas nanométricas. La ventaja más importante de estas estructuras compuestas a base de polímeros son las propiedades mecánicas más elevadas obtenidas de los compuestos cuando es reforzada la fibra. Desde puntos de vista económicos, tecnológicos y medioambientales, la mejora de la mecánica y las propiedades de los materiales poliméricos están recibiendo mucha atención en los estudios recientes [43].

1.6. Técnicas de Caracterización

1.6.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es la más conocida y ampliamente utilizada de las técnicas analíticas superficiales se utiliza para la observación de la morfología de las muestras. La muestra es irradiada con un haz fino de electrones, estos electrones pueden ser reflejados elásticamente con una pérdida de energía (electrones retro dispersados), ser absorbidos y producir electrones de muy baja energía (electrones secundarios) junto con rayos X, ser convertidos o producir emisión de luz visible o pueden dar lugar a un aumento de las corrientes eléctricas dentro de la muestra. Todos estos efectos causados por el haz de electrones logran ser utilizados para producir imágenes [27, 44-46].

El microscopio SEM se emplea los electrones secundarios para la producción de imágenes, un ejemplo de la construcción básica de este se puede observar en la Figura 13. Los electrones secundarios se atraen selectivamente a una rejilla con un bajo potencial positivo (50 voltios) con respecto a la muestra. Detrás de la rejilla hay un disco conformado por una capa de centelleo recubierto con una fina capa de aluminio con un potencial positivo de 10 kilovoltios.

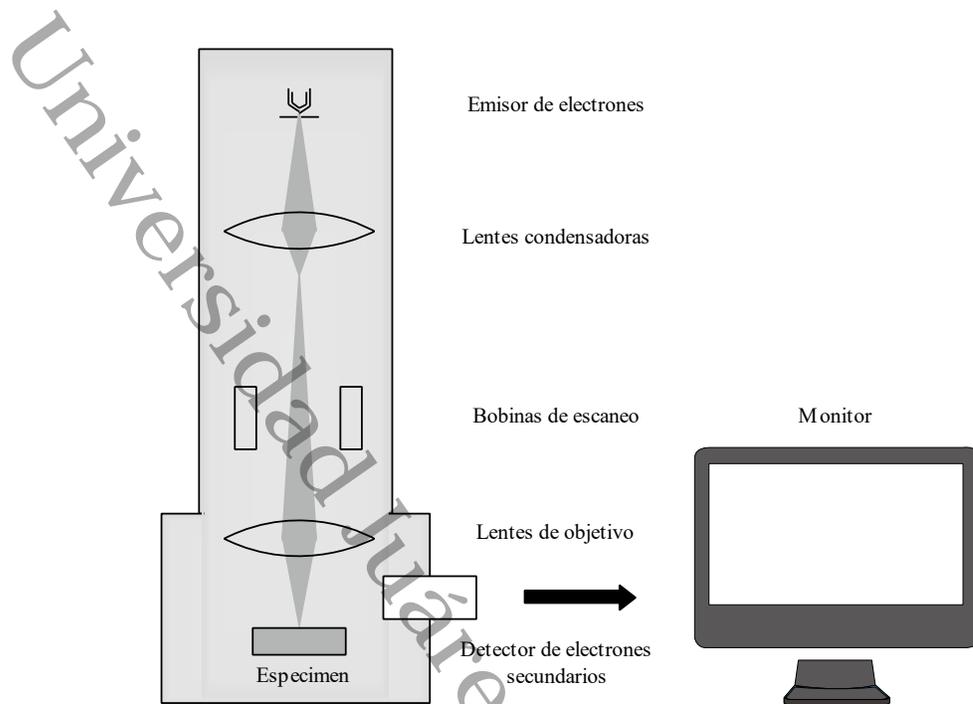


Figura 13. Construcción básica de un microscopio SEM.

Los electrones secundarios al pasar a través de la rejilla y golpear el disco, causan la emisión de luz en la capa centelleante. La luz es conducida una a un tubo de fotomultiplicador que convierte los fotones de luz en un voltaje. El voltaje es procesado fuera de la columna del microscopio y se amplifica para generar un punto de brillo en una pantalla de tubo de rayos catódicos donde una imagen se construye simplemente escaneando el haz de electrones a través de la muestra en sincronía con la exploración del haz de electrones en el tubo de rayos catódicos [44-47].

Las imágenes y los patrones de difracción correspondientes son igualmente importantes para una interpretación más detallada; ambos deben ser producidos siempre en la misma área seleccionada, con la orientación de la muestra sin cambios. Las muestras convenientes para las mediciones de SEM incluyen la mayoría de los sólidos que son estables bajo vacío, estas muestras deben ser inferiores a 2 Armstrong de diámetro. Las muestras no conductoras suelen estar recubiertas con una capa delgada de carbono u oro para evitar la carga electrostática [44, 48].

1.6.2. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La interacción de un haz de electrones con los átomos en una muestra provoca transiciones de energéticas que resultan en la emisión de rayos X, esta radiación emitida tiene una energía característica para cada elemento debido a que los elementos no son numerosos y difieren notablemente en sus propiedades. La detección y medición de esta energía permite el análisis elemental conocido como espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) [27, 49].

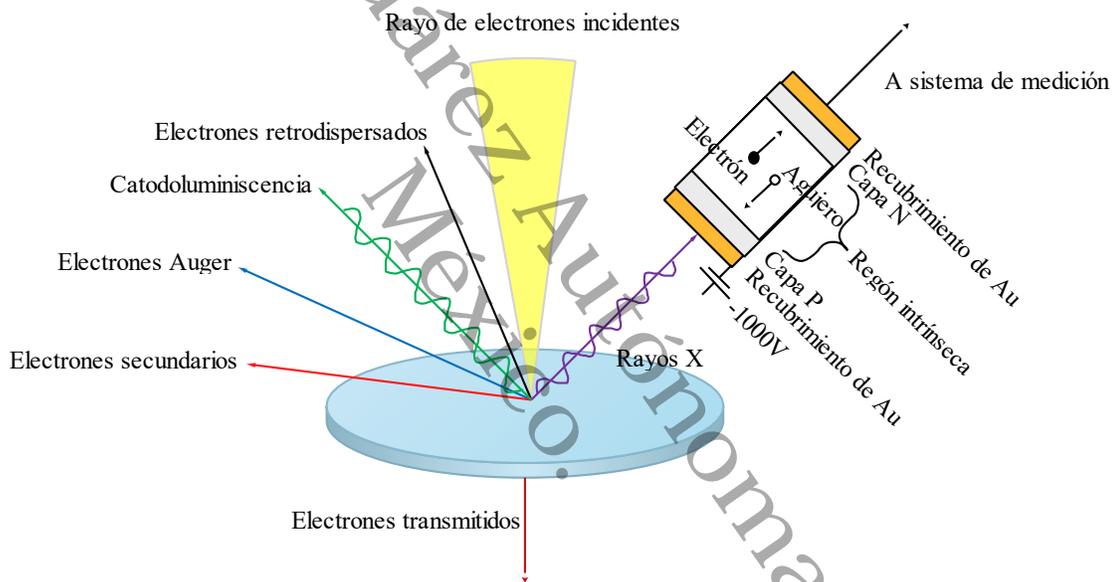


Figura 14. Esquema y constitución básica de un detector EDS.

El espectrómetro de energía dispersiva de rayos X se utiliza para analizar espectros de rayos X característicos midiendo las energías de los rayos X. Como se muestra en la Figura 14 se puede observar en el que cuando estos rayos son emitidos por la muestra entran en el detector fabricado de semiconductores generando pares de agujeros de electrones cuyas corrientes eléctricas al medirse corresponden a la energía de rayos X [45].

El EDS puede proporcionar un análisis cualitativo o incluso cuantitativo rápido de con una profundidad de muestreo de 1–2 milímetros, los rayos X también se pueden utilizar para formar mapas o perfiles de línea, mostrando la distribución elemental en una superficie de muestra [27].

1.6.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) produce una imagen de alta resolución, en blanco y negro de la interacción que tiene lugar entre muestras preparadas y electrones energéticos en la cámara de vacío. Un haz de electrones altamente concentrados y altamente energizados pasan a través de múltiples lentes electromagnéticas las cuales consisten en solenoides formados por un tubo con una bobina envuelta alrededor de ellos hacia una muestra sólida y debido a que el haz de electrones pasa a través de la muestra, la microscopía electrónica de transmisión revela el interior de la muestra [27, 50, 51].

Las imágenes producidas en microscopía electrónica de transmisión se deben esencialmente a fenómenos de difracción local por lo que el contraste de absorción desempeña sólo un papel menor. Las áreas más claras de la imagen representan los lugares donde un mayor número de electrones pudieron pasar a través de la muestra y las áreas más oscuras reflejan las áreas densas del objeto. Esta técnica es sensible a la estructura interna del material, su composición, la estructura cristalina de las fases y el carácter de los defectos cristalinos [44, 50, 51].

Un microscopio de transmisión electrónica típico puede ser observado en la Figura 15 a una tensión de aceleración de 75 kV funciona con electrones que tienen una longitud de onda inferior a 5 picómetros. Esto hace que la resolución teórica sea cerca de cien mil veces mejor que la de la luz. Desafortunadamente, esta resolución teórica nunca ha llegado a estar cerca de ser alcanzada, sin

embargo, con las resoluciones alcanzadas se puede obtener excelente información en la ciencia [27, 44, 50].

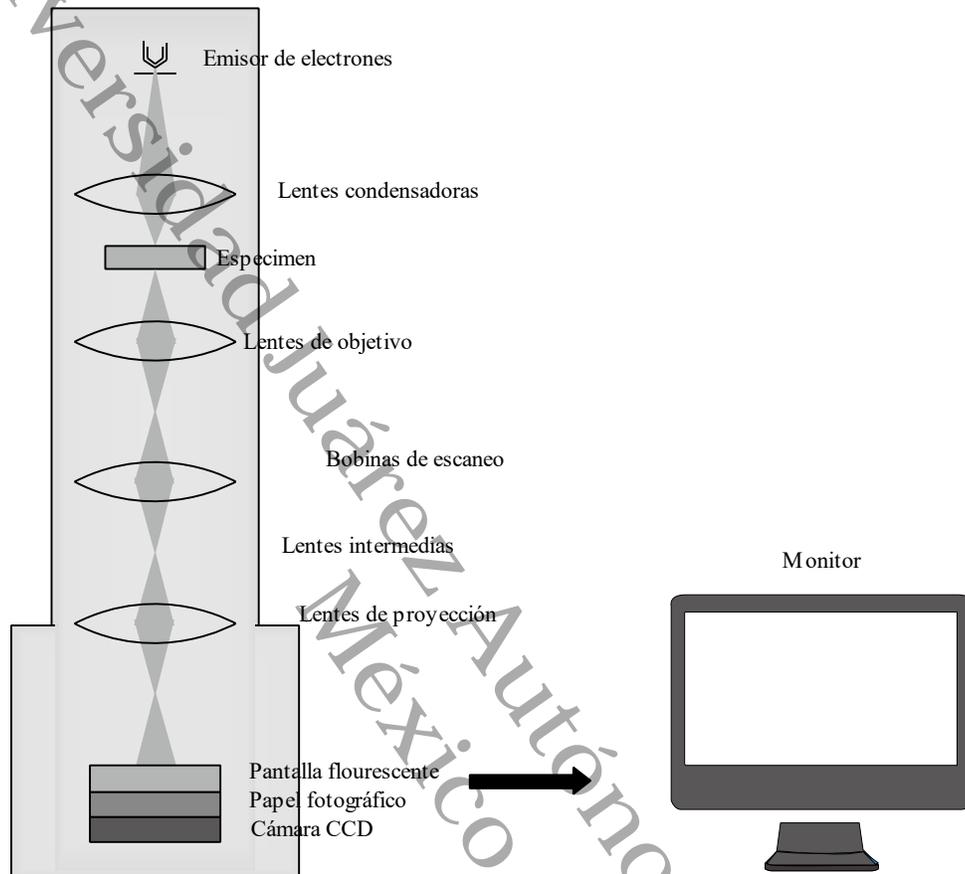


Figura 15. Construcción básica de un microscopio TEM.

Las muestras en la micrografía TEM necesitan ser cortadas lo suficientemente finas para que pasen electrones a través de ellas, una propiedad conocida como transparencia electrónica. Las muestras necesitan ser capaces de soportar la cámara de vacío y frecuentemente requieren una preparación especial como pueden ser deshidratación, recubrimiento por pulverización catódica de materiales no conductivos, fijación criogénica, incrustación en resinas duras, seccionamiento y tinción para protección contra contraste de muestras [50, 51].

1.6.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas analíticas más importantes disponibles para los científicos de hoy. Una de las grandes ventajas que posee es que prácticamente cualquier muestra en prácticamente cualquier estado puede ser estudiada. Aunque existen sus limitaciones cuando se analizan mezclas o trazas de compuestos. Es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula al pasar radiación electromagnética con longitudes de onda de aproximadamente de los 760 nm hasta 1 mm a través de una muestra y determinar qué fracción de la radiación incidente se absorbe a una energía particular [27, 49, 52].

La energía en la que un pico de absorción del espectro aparece corresponde a la frecuencia de la vibración de una parte de una molécula de la muestra y depende de la estructura, de la simetría del esqueleto de la molécula, y de su distribución de electrones. Los espectros son analizados utilizando bibliotecas electrónicas de espectros infrarrojos compuestas por tablas de referencia que contengan: a) números de onda específicos de bandas de absorción de diferentes grupos funcionales y b) bandas de absorción específicas (fuerte, medio o débil) [27, 49, 52].

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se basa en la idea de la interferencia de la radiación entre dos haces para producir un interferograma el cual es una señal producida en función del cambio de longitud de la ruta entre dos haces. Los dominios de la distancia y la frecuencia son interconvertibles por el método matemático de la transformación de Fourier. Los componentes básicos de un espectrómetro FTIR se muestran en la Figura 16, en este se observa como la radiación de la fuente se pasa a través de un interferómetro a la muestra antes de llegar a un detector. Los datos se convierten a forma digital y se transfieren al ordenador para la transformación de Fourier generando un espectro el cual se almacena digitalmente en el ordenador, desde el que se puede recuperar para su uso posterior [52, 53].

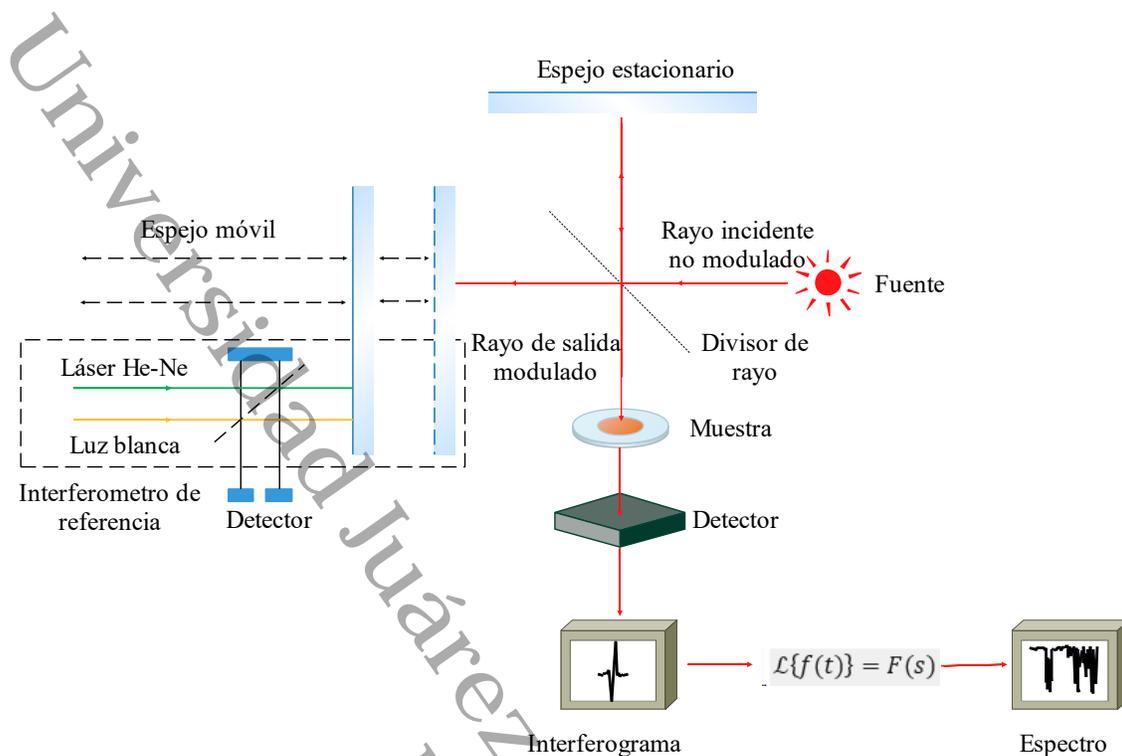


Figura 16. Construcción básica de un espectrómetro FTIR.

1.6.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una forma de espectroscopía molecular en la que la muestra es irradiada por rayos láser intensos en la región UV-visible y la luz dispersada es observada generalmente en la dirección perpendicular al haz incidente. Es una técnica no destructiva y normalmente requiere poca o ninguna preparación de la muestra. se puede utilizar para el análisis cualitativo y cuantitativo es capaz de diferenciar las moléculas en especies químicas que son muy similares. Los análisis Raman son tan rápidos que puede tardar sólo unos segundos [54, 55].

En la espectroscopía Raman, se sondean los modos vibratorios, modos rotacionales, y otros modos de baja frecuencia de las moléculas. La luz dispersa consta de dos tipos: uno, llamado dispersión Rayleigh, es fuerte y tiene la misma frecuencia que el rayo incidente y el otro, llamado dispersión Raman, es muy

débil y tiene frecuencias mayores o menores a la frecuencia del haz incidente [54, 55].

La Figura 17 a) ilustra la dispersión de Raman en términos de un nivel de energía diatómica simple. Se elige la línea de excitación E_0 para que su energía esté muy por debajo del primer estado excitado electrónico. la energía del láser incidente es denominada $h\nu_0$ es mientras que $h\nu_m$ es la energía vibracional de la molécula. La línea de puntos indica un "estado virtual" para distinguirlo del estado excitado real. Las líneas $h\nu_0 - h\nu_m$ y $h\nu_0 + h\nu_m$ se denominan líneas Stokes y anti-Stokes, respectivamente. Las líneas de Stokes son más fuertes que las líneas anti-Stokes en condiciones normales y dado que ambas dan la misma información, es costumbre medir solamente el lado de Stokes del espectro [54].

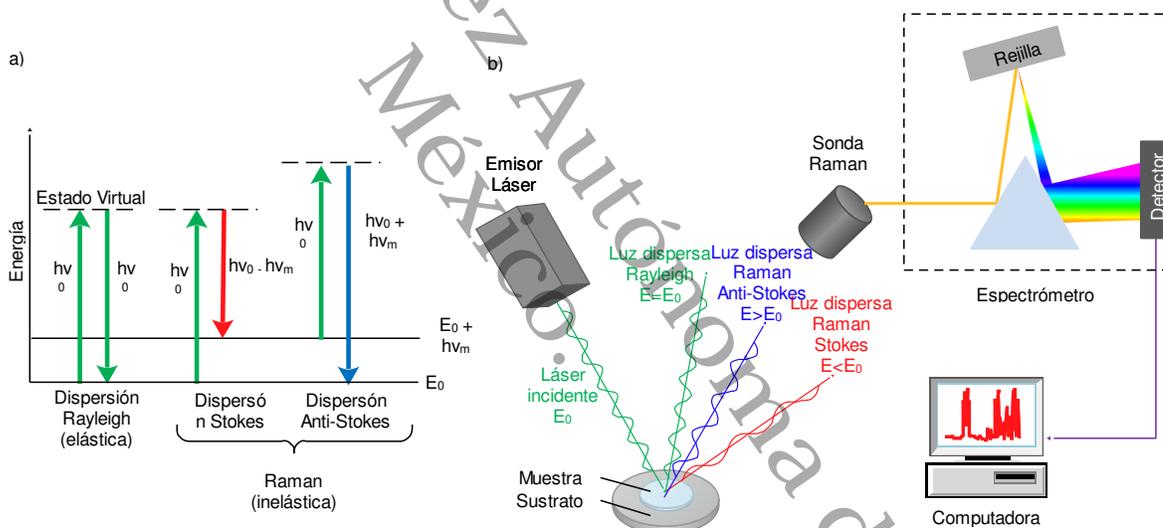


Figura 17. Espectrometría Raman a) diagrama de energía cuantica b) esquema de una unidad espectrometro Raman.

La Figura 17 b) muestra los tres componentes principales en una unidad de espectrómetro Raman: el láser, el espectrómetro, y la sonda de muestreo. El láser deberá tener una serie de características como un ancho de línea estrecho, factor de forma pequeño, bajo consumo de energía y una salida de energía extremadamente estable. El siguiente componente es el espectrómetro, el cual

deberá tener una alta resolución, bajo nivel de ruido, pequeño factor de forma y bajo consumo de energía. El tercer componente es la interfaz de muestreo, la interfaz más utilizada en muchos espectrómetros Raman es la sonda de fibra óptica, que proporciona una interfaz de muestreo muy flexible [55].

La espectroscopia de Raman es sensible a la anisotropía de las muestras, lo que significa que los espectros pueden depender de las condiciones de orientación y polarización. La espectroscopia de Raman también proporciona información sobre la estructura cristalina (por ejemplo, ordenamientos locales y de larga distancia, influencia de la tensión, temperatura y dopaje), formas polimorfas, transiciones de fase, entre otros [56].

1.6.6. Análisis de difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) se utiliza para determinar la estructura de sólidos inorgánicos y orgánicos y la identificación de las fases cristalinas. Esta técnica emplea la dispersión de la radiación electromagnética para obtener información sobre estructuras dentro de los materiales que tienen dimensiones del mismo orden que la longitud de onda de la radiación. En este tipo de análisis, se emplea la teoría de la difracción y la comparación de las posiciones e intensidades de los picos de difracción con bibliotecas de materiales cristalinos conocidos, con lo que se pueden identificar varias fases en una muestra [27, 49].

La radiación empleada en esta técnica (rayos X) puede ser generada en laboratorio o en un anillo de almacenamiento de alta energía de optimizado para la generación de radiación llamado sincrotrón o también pueden ser empleados neutrones producidos en un reactor o fuente de radiación. La longitud de onda comúnmente utilizada para un experimento de difracción de polvo se encuentra en el rango de 0.1 a 5 Å lo que es comparable con los espaciamientos entre planos cristalinos. Con esta radiación es irradiada la muestra y se registra el patrón de dispersión resultante, es decir, la intensidad de la radiación en función

del ángulo de dispersión. Es entonces que la estructura que causó el patrón observado puede ser calculada. Los datos se pueden recopilar en modos de transmisión o reflexión, en función de la fuerza con la que la muestra absorbe la radiación empleada [27, 57].

En la Figura 18 se pueden observar los componentes esenciales de un difractor de rayos X típico utilizado en un laboratorio de análisis de materiales: una fuente de rayos X, usualmente un tubo de rayos X sellado, un "goniómetro", que proporciona movimientos mecánicos precisos del tubo, muestra y, un detector de rayos X con electrónica para conteo de pulsos en sincronización con las posiciones del goniómetro.

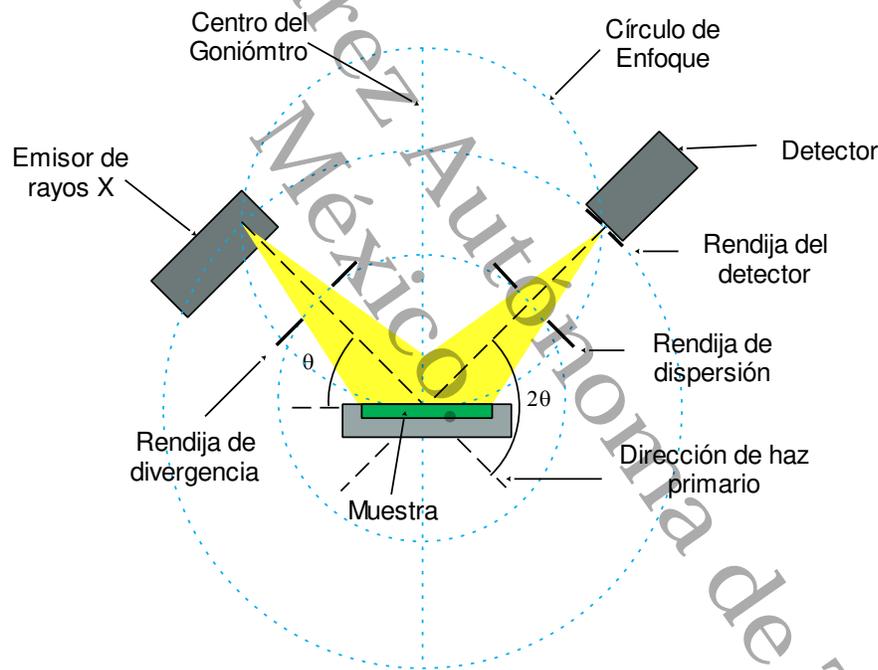


Figura 18. Espectrometría de difracción de rayos X.

El sistema detector es una parte crucial de cualquier experimento de difracción de polvo. Con sistemas detectores multicanales equipados con la electrónica de lectura rápida, los patrones de difracción se pueden medir repetidamente en pocos milisegundos, permitiendo la investigación de sistemas que evolucionan rápidamente durante las mediciones [57, 58].

1.6.7. Espectroscopía de luz ultravioleta y visible (UV-Vis)

La espectroscopía en las regiones ultravioleta y visible del espectro (UV-Vis) implica la observación de “la excitación de los electrones. Cuando la radiación interactúa con la materia, una serie de procesos pueden producirse como reflexión, dispersión, absorbancia, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y la reacción fotoquímica (absorbancia y ruptura de enlaces). Generalmente al medir espectros de radiación UV-Vis, se espera que sólo se produzca el proceso de absorbancia ya que la luz al ser una forma de energía, la absorción de la luz por la materia causa que el contenido energético de las moléculas (o átomos) aumente. La energía potencial total de una molécula generalmente se representa como la suma de su energía electrónica, energía vibracional y energía rotacional. La cantidad de esta energía que posee una molécula en cada forma no es continua sino una serie de niveles o estados discretos [44, 59].

En algunas moléculas y átomos, los fotones de la radiación ultravioleta y luz visible tienen la suficiente energía para causar transiciones entre diferentes niveles de energía electrónica. La longitud de onda de la luz absorbida es la que tiene la energía requerida para mover un electrón de un nivel de energía más bajo a un nivel de energía más alto.

Un electrón se excita si la frecuencia de la radiación electromagnética incidente coincide con la diferencia de energía entre dos estados electrónicos. Esta diferencia de energía depende de la estructura electrónica de la molécula que se investiga y su ambiente [44, 59].

Estas transiciones deben dar lugar a bandas de absorbancia muy estrechas en longitudes de onda muy características de la diferencia entre los niveles de energía de las especies absorbentes, lo cual es cierto para átomos, como se muestra en la Figura 19 a). Sin embargo, para moléculas, energía vibracional y rotacional se superponen a los niveles de energía electrónica debido a que

pueden producirse muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se ensancharán como se puede observar en la Figura 19 b).

Las bandas en la espectroscopía UV-VIS son generalmente anchas. Estas proporcionan poca información sobre el estructura molecular y grupos funcionales presentes, especialmente para la espectroscopía de líquidos y sólidos, pero permite llevar a cabo determinaciones cuantitativas mucho más precisas y reproducibles. Tanto las mezclas como las sustancias puras se pueden estudiar y sus componentes determinados cuantitativamente por métodos de análisis multicomponente [44, 59].

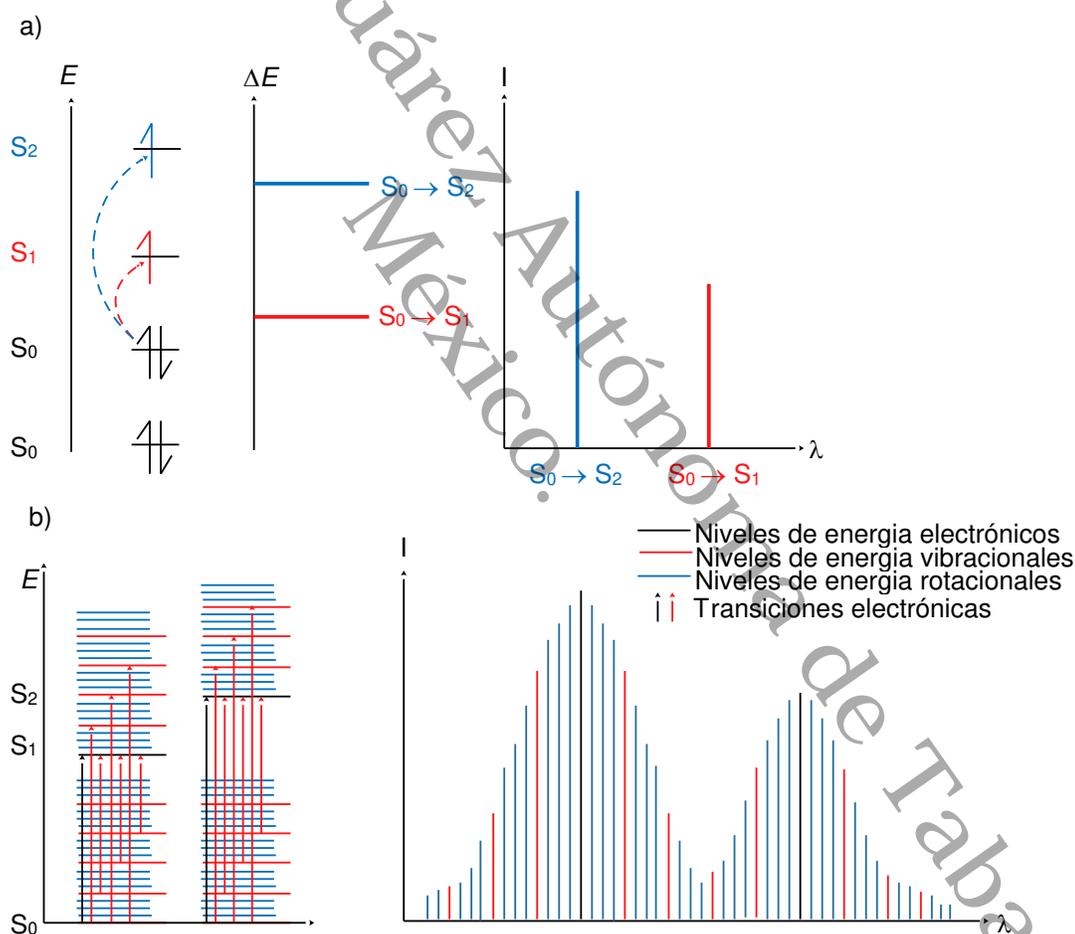


Figura 19. Transiciones electrónicas y su espectro UV-Vis a) atómica b) molecular.

Los espectrómetros modernos operan muy rápidamente tienen la ventaja sobre otros métodos de análisis de ser utilizables no sólo para observar sistemas estacionarios, sino también para llevar a cabo repetidas determinaciones muy rápidamente, a veces en cuestión de milisegundos. Con el propósito de identificación se utilizan comúnmente tablas de valores de referencia de, longitudes de onda a máximos de absorción y absortividades molares, así como espectros completos incluidos en colecciones espectrales contenidos en bases de datos y bibliotecas electrónicas. Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética. Los componentes clave de un espectrofotómetro se muestran en la Figura 20 y eso son una fuente que genera una amplia banda de radiación, un dispositivo de dispersión que selecciona de la banda ancha radiación de la fuente una longitud de onda determinada, un área de muestra y finalmente uno o más detectores para medir la intensidad de radiación [44, 59].

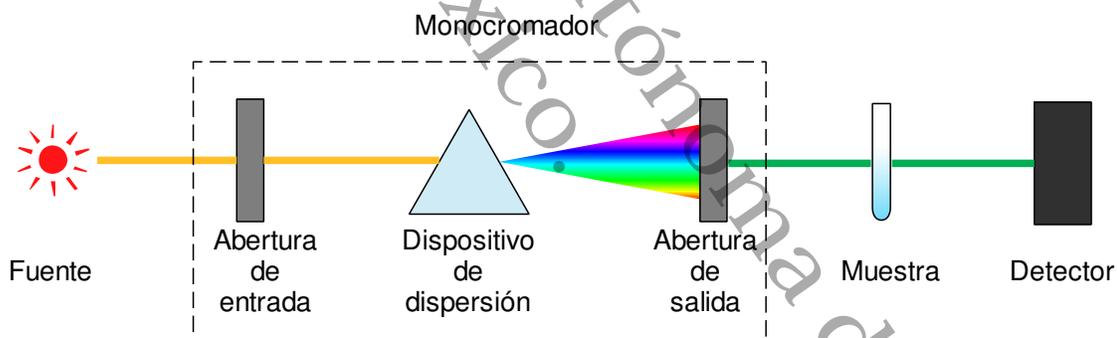


Figura 20. Esquema de un espectrómetro UV-Vis convencional.

CAPITULO II. Metodología

2.1. Síntesis nanotubos de carbono

La síntesis de nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) se efectuó mediante un proceso de deposición química de vapor en un reactor de deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), este equipo consiste en un tubo de acero inoxidable acoplado en dos hornos. En el primer horno (Horno 1) se generó la fuente gaseosa de carbono, mientras que en el segundo (Horno 2) se llevó a cabo el proceso de deposición. En la Figura 21 se puede observar la configuración del reactor empleado en esta reacción.

Como fuente gaseosa de carbono se emplearon los productos de la pirólisis de 35 gramos de tereftalato de polietileno (PET por sus siglas en inglés), esta se llevará a cabo en una atmosfera inerte con un flujo nitrógeno en sentido opuesto del catalizador para evitar que este sea contaminado antes de que sea reducido.

El proceso de la pirolisis del PET consistió en tres etapas: En la primera etapa (secado) se procedió con el secado del PET a temperatura de 170°C durante dos horas en las cuales se eliminó toda la humedad que este podía contener, en la siguiente etapa (degradación) se eliminaron los productos no deseados calentando el polímero a una temperatura de 300°C por un periodo de dos horas.

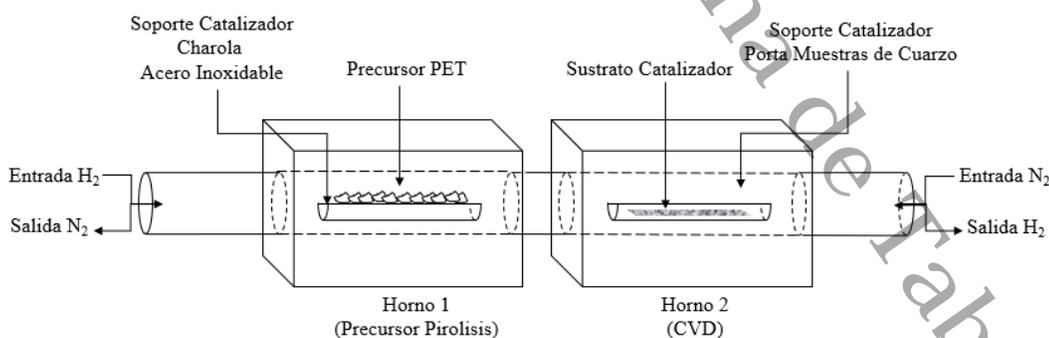


Figura 21. Esquema del reactor CVD para la síntesis de CNT.

Cuando el PET alcanzó la temperatura de 250 °C comenzó su degradación térmica dando lugar a la escisión de los enlaces del grupo éster a través de la escisión aleatoria en los enlaces éster o a través de los extremos de la cadena dando lugar a un aumento de terminaciones de cadena con grupos carboxilo.

Los grupos metileno que se encuentra en la posición beta para el grupo carbonílico es el punto principal donde se inicia el proceso de descomposición. La formación subproductos se explica generalmente a través de un reordenamiento de McLafferty que implica un estado de transición de seis miembros, el cual ocurre a través intercambios de hidrogeno de manera inter o intramolecular en el grupo metileno [60, 61]. Lo principales mecanismos de la degradación del PET se pueden observar en la Figura 22.

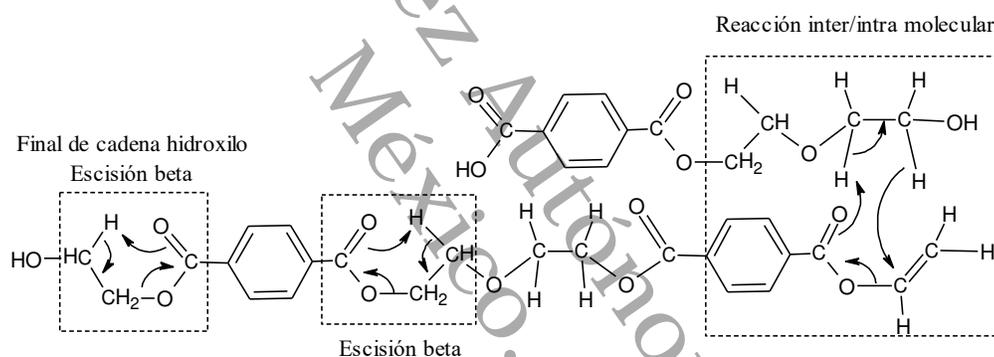


Figura 22. Principales mecanismos de degradación térmica del PET

En su etapa final (producción) se incrementó la temperatura hasta alcanzar el rango los 500°C, en los que ocurre la liberación de los hidrocarburos de cadenas cortas (fracciones C5-C10) las cuales son las óptimas para la síntesis de los CNT. Esta etapa se llevó a cabo casi simultáneamente con la reducción de 0.15 gramos del catalizador óxido de hierro para dar paso al proceso de deposición el cual tuvo una duración de 45 minutos [60].

De manera paralela a la pirolisis del PET se encendió el Horno 2 de tal manera que cuando este alcanzó la temperatura de 900°C, el PET ya se encontraba a 500°C. Fue en ese momento cuando se realizó el cambio atmósfera al sustituir

el flujo de nitrógeno por hidrógeno, así como la inversión de su sentido el cual ahora será en sentido del catalizador el cual se encontraba contenido en un porta muestras de cuarzo.

2.2. Purificación nanotubos de carbono

Posterior a su síntesis los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) fueron sometidos a una serie de tratamientos para su purificación. El primer tratamiento que les fue aplicado fue una oxidación seca (tratamiento térmico) para eliminar el carbon amorfo, para ello los nanotubos fueron colocados en crisoles de porcelana, y calentados en el interior de una mufla a temperaturas de 250 °C y 400 °C por periodos de 1 y 4 horas con atmosfera ambiental.

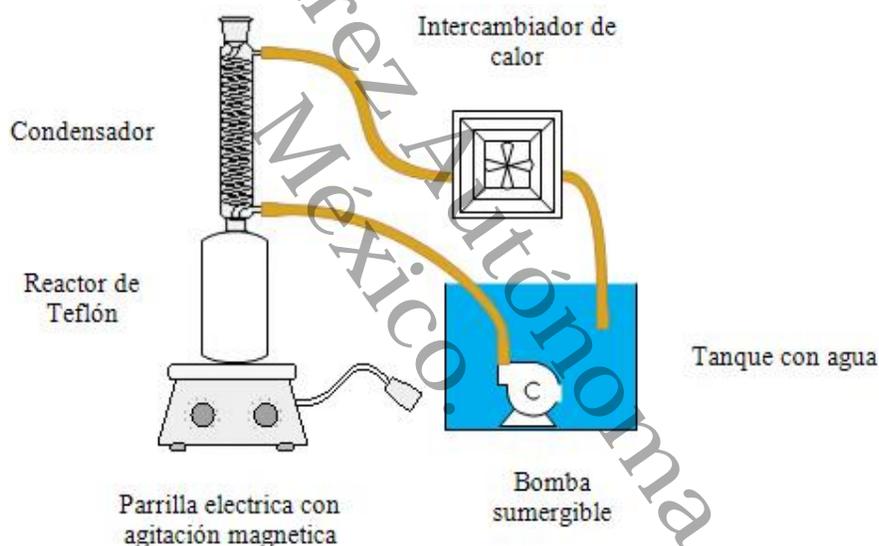


Figura 23. Reactor de purificación de CNT.

Después del tratamiento térmico se les aplicó una oxidación húmeda (baño ácido) en la cual los nanotubos de carbono fueron sumergidos en una solución de ácido clorhídrico (HCl) con concentraciones de 1 y 5 molar. Una vez colocados en la solución, esta fue calentada en un reactor de teflón a la temperatura de 80°C a la vez que eran agitados por medio de un agitador magnético. Para evitar la evaporación de la solución el reactor de teflón contaba con un sistema de condensación el cual consistirá en un condensador que empleó agua como

líquido refrigerante, la cual era enfriada a través de un intercambiador de calor. Este proceso se tuvo una duración de 3 horas, empleando una configuración de reactor como la que se aprecia en el diagrama de la Figura 23.

Finalmente, se les realizó una serie de lavados y centrifugación a 3500 rpm por 30 minutos con agua desionizada hasta que se removió el ácido del tratamiento y la solución alcanzó un pH neutro.

Tabla 2. Tratamientos de purificación.

Muestra	Tratamiento de oxidación seca (Aire)		Tratamiento de oxidación húmeda (HCl)		
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Concentración	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
S1	250	1	1 M	80	3
S2	250	4	1 M	80	3
S3	250	1	5 M	80	3
S4	250	4	5 M	80	3
S5	400	1	1 M	80	3
S6	400	4	1 M	80	3
S7	400	1	5 M	80	3
S8	400	4	5 M	80	3

En la Tabla 2 se muestran a detalle las distintas configuraciones de los tratamientos a los que fueron sometidos los nanotubos de carbono para su purificación. Esta serie de combinaciones se creó para determinar cuál es el tratamiento óptimo para la remoción de residuos de catalizador y que dañe menos a las estructuras. Las combinaciones de tratamientos fueron denominadas de S1 a S8 y a la muestra de nanotubos previa a su tratamiento de purificación se le nombró S0.

2.3. Síntesis de tereftalato de polítrimetileno

La obtención de fibras de tereftalato de polítrimetileno (PTT por sus siglas en inglés) fue mediante la esterificación con una relación molar 1.6:1 de 1,3 propanodiol (PDO por sus siglas en inglés) con respecto al ácido terftálico (TPA por sus siglas en inglés). Se emplearon 114.95 gr de TPA, 80 mililitros de PDO y 0.0882 mililitros de tetraisopropóxido de titanio (TTIP por sus siglas en inglés) como catalizador para la obtención de 206 gr de polímero.

La primera etapa de la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 220 °C por 4 horas a presión atmosférica con agitación de 150 RPM. La siguiente etapa de la reacción se llevó a cabo a 270 °C por 4 horas a presión de vacío, toda la reacción se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable PARR con agitación mecánica con controladores de temperatura NOVUS 1040 modificados con relevadores de estado sólido externos, conectado a un sistema evaporador para evitar la condensación de líquidos y evitar reflujos, un sistema de condensación por medio de un sistema de refrigeración con agua, un manómetro para el monitoreo de la presión, una trampa de vacío para recuperar el PDO en exceso, conexión a un flujo continuo de nitrógeno y una bomba de vacío acoplados de acuerdo al esquema de la Figura 24 [62, 63].

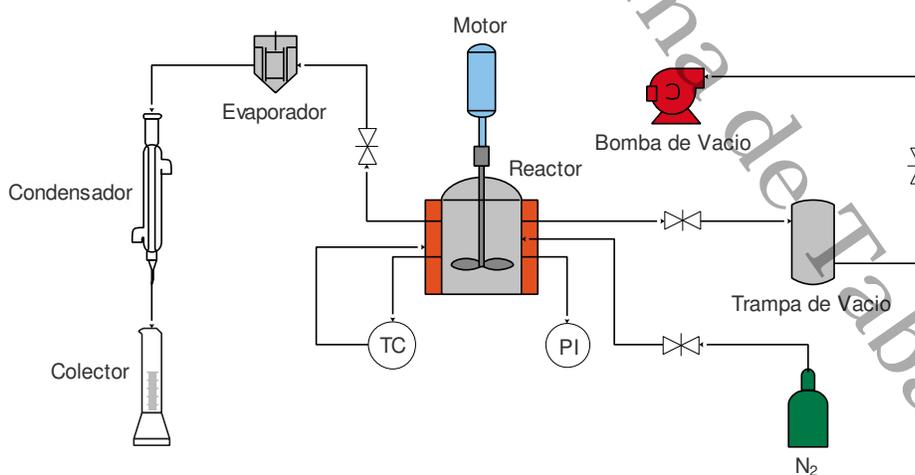


Figura 24. Esquema del reactor PARR para la síntesis de PTT.

comenzó a operar la bomba de vacío con la finalidad de remover el exceso de PDO y obtener finalmente el polímero Figura 27.

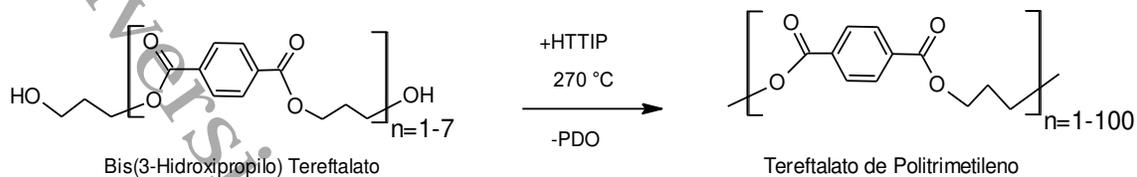


Figura 27. Polimerización BHT.

El mecanismo de reacción propuesto es similar al que describe [65] en el que se propone que un primer paso para la esterificación sería la formación de un complejo intermedio entre el HTTIP y el TPA Figura 28 a) en el que dependerá de la interacción entre el oxígeno del carbonilo y titanio del catalizador donde el oxígeno del grupo hidroxipropoxy realiza un ataque nucleófilo al carbono de grupo carbonilo carboxílico.

Al interactuar el complejo intermedio con el PDO Figura 28 b) el titanio es nuevamente atacado por el átomo de oxígeno nucleofílico del grupo hidroxilo del alcohol lo cual provocará la liberación del ion hidroxilo del grupo carboxílico que al combinarse con el hidrógeno libreado por el alcohol formará la molécula del agua. Finalmente, se romperá el enlace entre el titanio y el oxígeno del grupo carboxílico dando nuevamente formación de un grupo carbonilo Figura 28 c) para dar lugar a la formación del polímero.

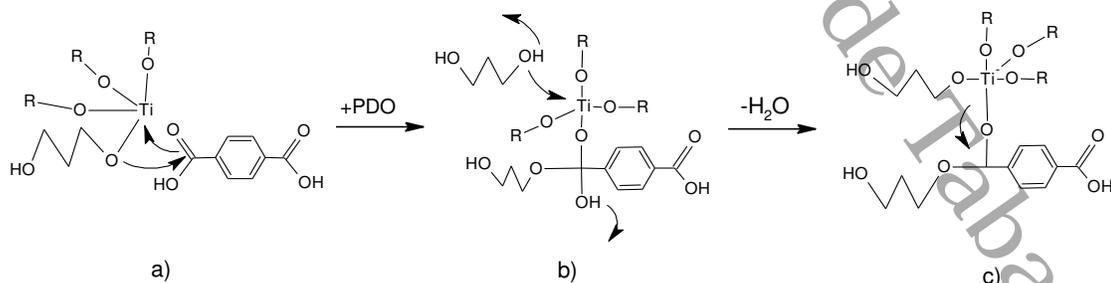


Figura 28. Mecanismos de reacción polimerización.

Para la etapa de recuperación de la fibra se desenroscó la tuerca tipo tapón del disparo que posee el reactor en su parte inferior, se acopló al disparo un cabezal de impresora 3D MK8 modificado como es ilustrado en la Figura 29. El dispositivo extrusor acoplado consistió en una garganta tipo tornillo M4 de 30mm de longitud con un diámetro interno de 4mm enroscado a un bloque de aluminio de 2 mm x 2 mm con una resistencia de calentamiento con temperatura controlada por un controlador NOVUS 1040.

Una vez que la garganta alcanzó la temperatura de fusión del polímero se cerraron todas las válvulas del reactor dejándolo a presión atmosférica y en atmosfera de nitrógeno para evitar la degradación de polímero. La fibra fue extruida por gravedad y esta una vez al salir de la garganta de extrusión se dejó caer en una piscina de agua helada para su enfriamiento y solidificación para su posterior almacenamiento.

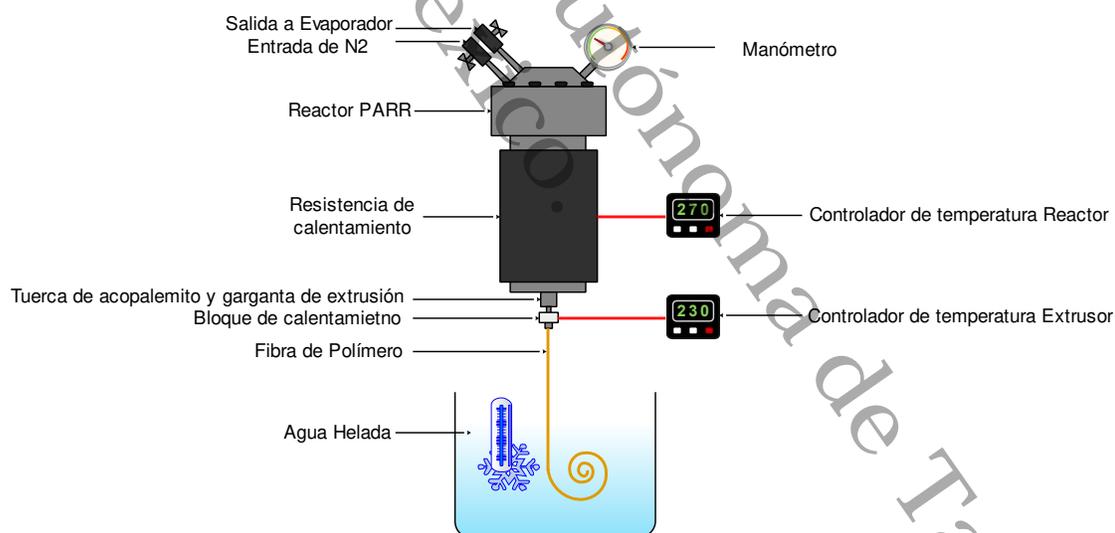


Figura 29. Sistema de extrusión acoplado al reactor PARR.

2.4. Síntesis de nanocompuesto tereftalato de polítrimetileno – nanotubos de carbono

La síntesis de fibra de tereftalato de polítrimetileno reforzado con nano compuestos (PTT-CNT por sus siglas en inglés) se llevó a cabo de igual manera que con la síntesis de fibra de tereftalato de polítrimetileno descrita en el apartado anterior. La diferencia con la metodología de la síntesis de la fibra de tereftalato de polítrimetileno (PTT por sus siglas en inglés) es únicamente la modificación del proceso al incorporar a los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) como reactivo en el mezclado de los monómeros, precediendo igual manera que en el método descrito anteriormente. En forma resumida este proceso se ilustra en el diagrama de la Figura 30.

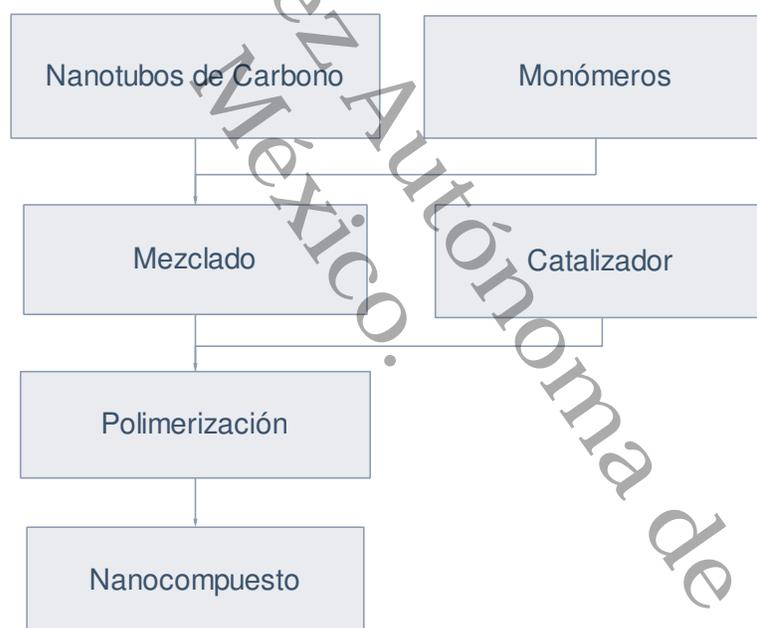


Figura 30. Diagrama de flujo para la obtención de nanocompuestos PTT-CNT.

En la síntesis de la fibra de PTT-CNT se empleó una relación molar 1.6:1 de PDO con respecto a TPA y una carga de CNT en porcentaje de peso del 0.1%. Los cuales fueron sometidos a sonicación por 30 minutos en el PDO previo a su colocación en el reactor. Se emplearon 114.95 gr de TPA, 80 mililitros de PDO,

0.1428 gr y 0.0882 mililitros de TTIP como catalizador para obtener tentativamente 206 gr de polímero.

La primera etapa de la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 220 °C por 4 horas a presión atmosférica con agitación de 150 RPM. De acuerdo con la estequiometría de la reacción se debían recuperar 24.93 mililitros H₂O de los cuales fueron recuperados 22.8 mililitros. La siguiente etapa de la reacción se llevó a cabo a 270 °C por 4 horas a presión de vacío.

2.5. Preparación de las muestras para su caracterización

2.5.1. Análisis morfológico y elemental SEM – EDS

Se realizó análisis morfológico SEM para determinar la microestructura de los nanotubos de carbono y ver el ordenamiento de las fibrillas de los materiales basados en tereftalato de polítrimetileno. Se pesaron 0.1 gramos de muestra y se montaron sobre cinta conductora de carbón de doble cara en un porta-muestra de aluminio. Posteriormente fueron observados en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6010LA a 20 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 500X. Se utilizó un detector de energía dispersiva (EDS) acoplado al SEM para realizar el análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en la superficie de las muestras.

2.5.2. Análisis morfológico TEM

Se realizó un análisis morfológico TEM a las muestras de nanotubos para determinar la existencia de nanotubos y observar la estructura que estos presentan como son su número de capas y distancias inter planares. Las muestras fueron preparadas colocando dos gotas de una solución de nanotubos de carbono y alcohol isopropílico con una concentración de un 0.1 mg/mililitros sobre rejillas de cobre montadas sobre carbono perforado las cuales fueron colocadas en un desecador por 24 horas. Las micrografías se obtuvieron en un

microscopio electrónico de barrido JEOL JEM-2100 a 200 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 500X.

2.5.3. Análisis espectroscópico FTIR

Se empleó el análisis de espectrometría por transformada de Fourier para identificar las bandas características y los grupos funcionales de cada muestra y sus interacciones. Previamente a su preparación las muestras fueron secadas en una mufla a 120°C por 8 horas, posteriormente se mezclaron 2 mg de muestra con aproximadamente 200 mg de bromuro de potasio (KBr). La mezcla fue molida con un mortero de ágata y un pistilo y sometido a una presión de cerca de 105 kg m⁻² en un dado evacuado para producir un disco transparente y claro. Todos los espectros se adquirieron midiendo transmitancia con un instrumento IRAffinity-1 Shimadzu. Los espectros se adquirieron en el rango de escaneo 4700-340 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y un total de 40 escaneos.

2.5.4. Análisis espectroscópico RAMAN

La espectroscopía Raman fue obtenida empapelando 0.1 gramos de muestra del material montados en porta muestra de vidrio a temperatura ambiente un rayo láser con una longitud de onda de 532 nanómetros directamente en muestras del carbón en un equipo Xplora HORIBA.

2.5.5. Análisis de patrones de difracción XRD

Se realizó análisis XRD para determinar el grado de cristalinidad de las muestras. Las muestras de polvos fueron molidas con un mortero de ágata y un pistilo, mientras que las fibras fueron cortadas en filamentos cortos y compactadas, las muestras fueron posteriormente transferidas al soporte de la muestra. Los datos se recopilaron en incrementos de 0.02° con un tiempo por paso de barrido de 76.4 segundos por paso, empelando radiación CuK α en todas las mediciones con un equipo difracción de rayos-X Bruker D2 Phaser.

2.5.6. Análisis espectroscópico UV-Vis

Los espectros UV-VIS fueron analizados en cubetas de cuarzo de 1 cm utilizando un espectrofotómetro UV-VIS Rayleigh UV-1800 a una velocidad de escaneo de 60 nm min⁻¹ en el rango 190 – 500 nm. La posición y la intensidad del máximo de pico se determinó utilizando la función “Peak Picking” en el software EssentialFTIR.

Se obtuvieron suspensiones acuosas-estables dispersando masa de sólido seco en agua desionizada en concentraciones de 0,1 mg mililitros⁻¹ aplicando sonicación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las muestras se dejaron reposando durante toda la noche y el sobrenadante fue analizado para determinar el comportamiento de las suspensiones acuosas de nanotubos de carbono.

CAPITULO III Resultados y discusión

3.

3.1. Nano relleno

3.1.1. Nanotubos de carbono sin purificar

En la Figura 31 a) se muestra la micrografía a los nanotubos tal como fueron recolectados tras su síntesis (nanotubos crudos). En la imagen se observan estructuras cilíndricas similares a nanotubos de carbono con diámetros aproximados de 70 nm, también pueden ser observadas otras estructuras de formas esféricas las cuales se cree pueden ser residuos de partículas metálicas del catalizador, formas alotrópicas de carbono, o carbono formado durante del proceso de deposición. La presencia de estas impurezas puede confirmarse en el análisis elemental realizado a la muestra de nanotubos crudos (S0).

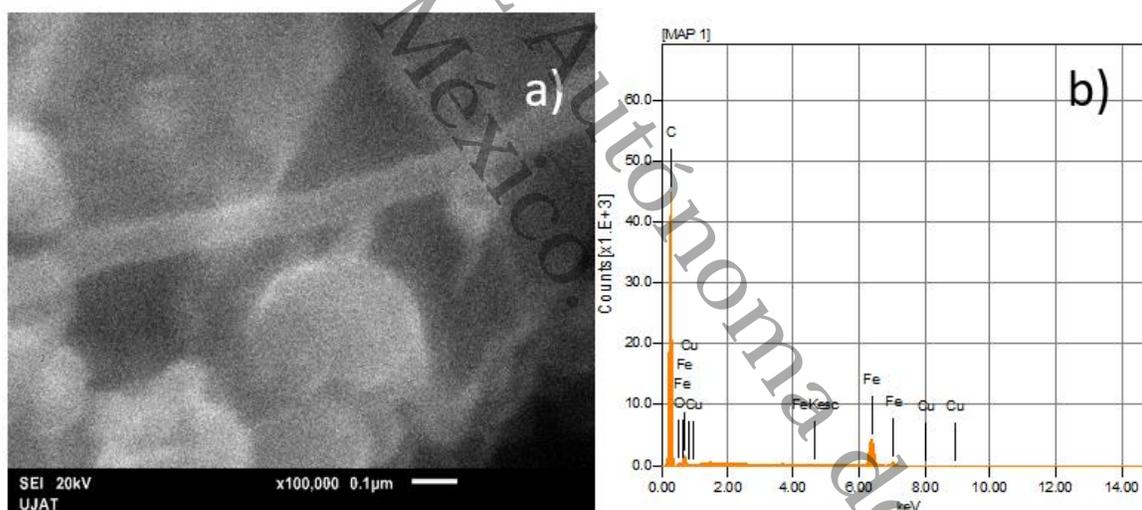


Figura 31. Micrografía SEM y su respectivo espectro EDS de los nanotubos crudos.

El análisis elemental de la Figura 31 b) presenta que la muestra está compuesta por carbono en un 86.61%, oxígeno en un 0.16 %, hierro en un 13.06% y cobre con un 0.17%. El alto contenido de carbono implica que el tereftalato de polietileno (PET por sus siglas en inglés) fue degradado eficientemente en hidrocarburos de cadena corta lo cuales se depositaron sobre el sustrato catalizador, la ausencia de oxígeno sugiere que el catalizador fue reducido

efectivamente y que las partículas de hierro y cobre favorecieron para el crecimiento de los nanotubos tras la reacción de la reducción [66, 67].

La micrografía de la Figura 32 a) muestra aglomerados de estructuras cilíndricas con diámetros variados de entre 25 y 43 nanómetros. Estas estructuras coinciden con lo observado en las micrografías de barrido de electrones. La diferencia de diámetros entre las micrografías de barrido de electrones y las de transmisión de electrones indica que existe una distribución no homogénea del tamaño de los residuos de partículas del catalizador como la que se observa en la Figura 32 b) de entre 80 y 150 nanómetros generando nanotubos con diámetros mayores a los de las estructuras que no contienen partículas en su interior.

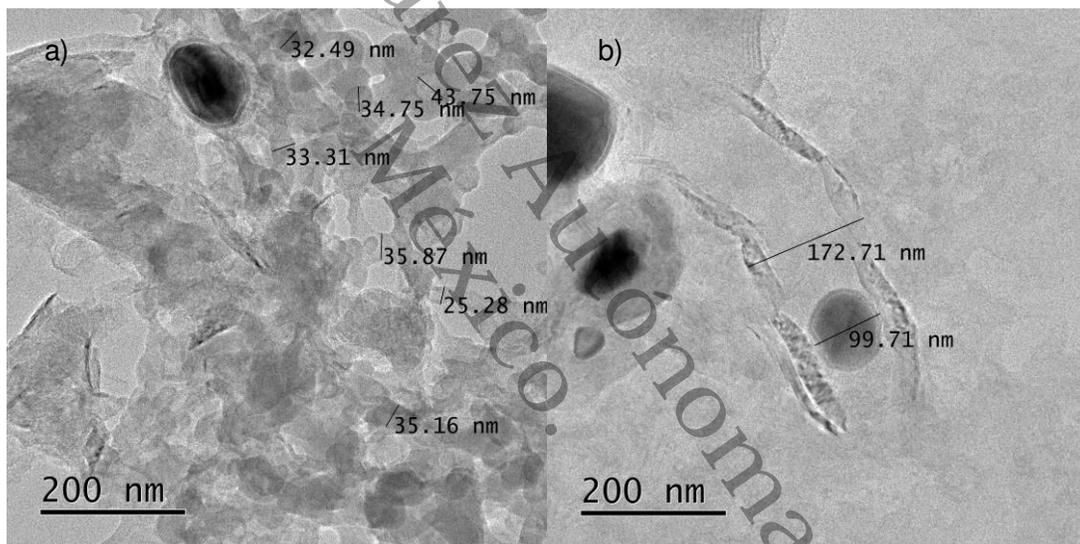


Figura 32. Micrografía TEM de nanotubos de carbono crudos micrografía.

Haciendo un acercamiento a estas estructuras se puede observar que dichas estructuras son en efecto nanotubos de pared múltiple como puede observarse en la Figura 33 donde a través de la transformada de Fourier rápida inversa (IFFT por sus siglas en inglés) se determinó que posee 58 capas con una distancia inter planar de 0.375 nanómetros, lo que corresponde con reportado para los nanotubos de pared múltiple en la literatura [68]. Esto nos indica que la variación

de los diámetros de los nanotubos también puede ser causada por la variación del número de paredes de estos.

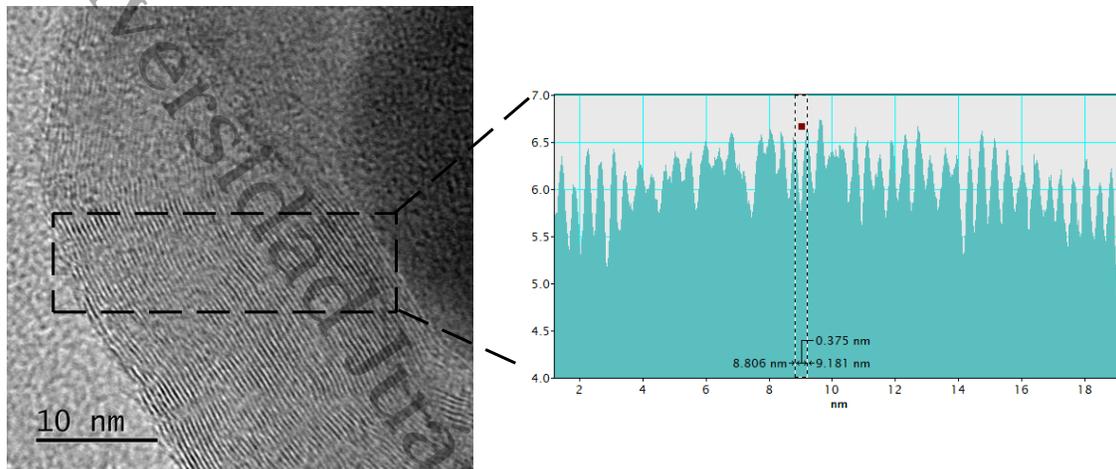


Figura 33. Micrografía de las paredes de un nanotubo de carbono y su IFFT.

En espectrometría Raman realizada a los nanotubos crudos, mostrada en la Figura 34 se pueden observar tres picos que corresponden a las bandas características de los nanotubos de carbono. La primera banda que podemos observar es la banda D en 1350.64cm^{-1} , a esta banda D se suele atribuir a la presencia de carbono amorfo o desordenado en las muestras de nanotubos de carbono. La intensidad de la banda D se considera dependiente de los defectos asociados con las vacantes y la presencia de otras impurezas carbonáceas que destruyen la simetría gráfitica.

Cuanto mayor sea el número de defectos, mayor será la intensidad de la banda D [53, 69-71]. La siguiente banda que podemos observar es la banda G 1576.12cm^{-1} , esta banda se origina a partir del estiramiento tangencial en el plano de los enlaces carbono-carbono en las láminas de grafeno. El pico G solo se dispersa comúnmente en carbón desordenado, donde la dispersión es proporcional al grado de desorden [53, 69, 72, 73].

La última banda observable es la 2D en 2689.48cm^{-1} , esta es también conocida como la banda G', es un sobre tono de la banda D, puede ser usada para la

caracterización del número de capas de grafeno y su orientación mutua, para caracterizar la defectuosidad de los materiales basados en grafeno y es asociada con el grado de cristalinidad de los CNT [70, 72, 74, 75].

En el inserto de la Figura 34 se puede observar una serie de picos en la región de 100 a 600 cm^{-1} los cuales pueden corresponder a una serie de señales conocidas como modos de respiración radial (RBM por sus siglas en inglés) y estas son exclusivas de nanotubos de pared sencilla (SWCNT por sus siglas en inglés) y como su nombre indica, corresponden a la expansión y contracción de los tubos. La frecuencia de estas bandas puede correlacionarse con el diámetro de SWCNT y consiguen proporcionar información importante sobre su estado de agregación. [76, 77].

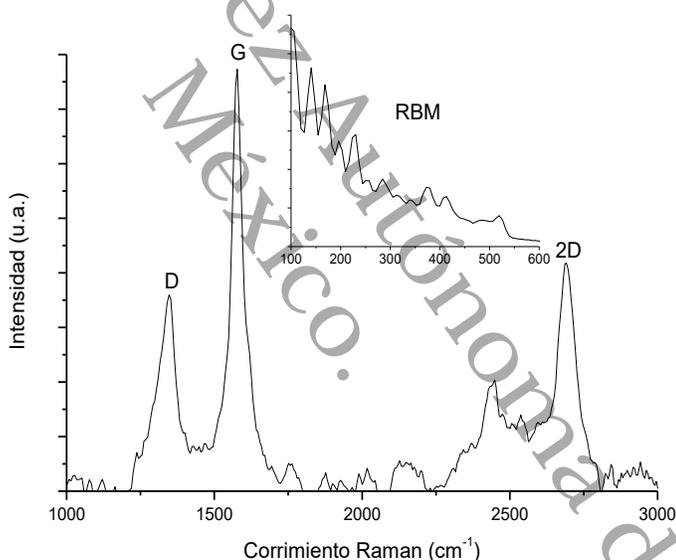


Figura 34. Espectros Raman de la muestra de CNT crudo con RBM como inserto.

3.1.2. Purificación de nanotubos de carbono

Tras haber sido sometidos a los distintos tratamientos de purificación descritos en la Tabla 2, los nanotubos previos a su purificación (S0) y los nanotubos purificados (S1-S8) fueron caracterizados para evaluar su pureza y determinar cuál es el tratamiento de purificación óptimo. Las técnicas empleadas fueron espectrometría Raman y análisis elemental; los resultados fueron corroborados

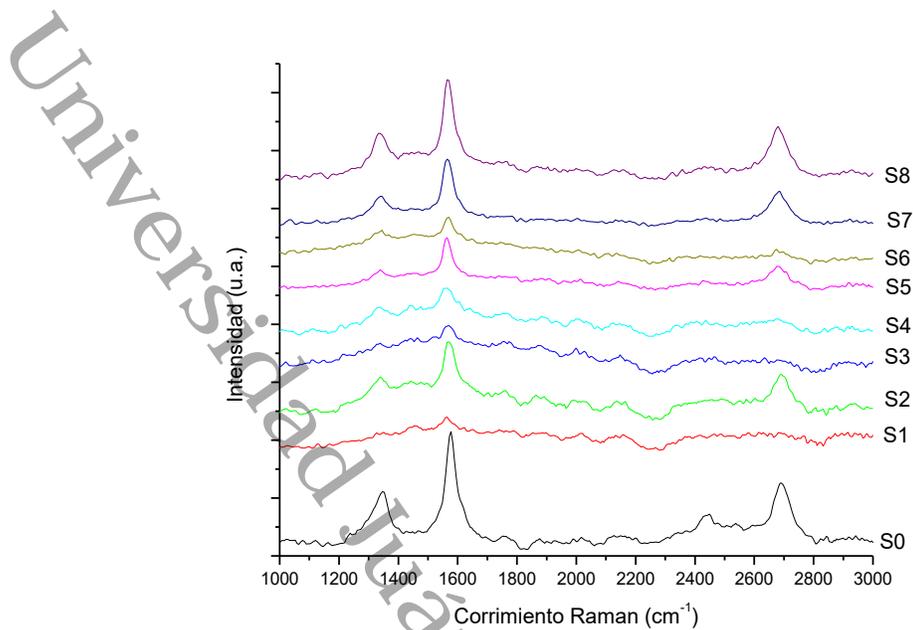


Figura 35. Espectros Raman de muestras de CNT muestras S0-S8.

con microscopía de transmisión de electrones (TEM por sus siglas en inglés). Los resultados de la espectroscopia Raman pueden ser observados en la Figura 35. Para analizar los resultados de la espectrometría Raman se emplearon las relaciones de intensidades de las bandas y la ubicación de las bandas ambas resumidas en la Tabla 3.

Tabla 3. Ubicación de bandas D, G y 2D y relaciones de intensidad muestras de CNT S0-S8.

Muestra	Bandas						Relaciones de intensidad		
	D		G		2D		ID/IG	IG'/IG	IG'/ID
	Ubicación (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Ubicación (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Ubicación (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)			
S0	1350.64	1189.54	1576.12	3281.38	2689.48	1677.44	0.363	0.71	1.41
S1	1345.62	133.12	1577.69	230.75	2685.34	121.57	0.577	0.56	0.91
S2	1338.16	505.19	1576.69	1346.96	2690.60	1157.96	0.375	0.52	2.29
S3	1342.75	148.96	1578.26	438.90	2686.51	265.44	0.339	0.19	1.78
S4	1334.72	404.12	1573.63	632.45	2685.34	208.44	0.639	0.28	0.52
S5	1342.75	289.99	1577.69	714.92	2690.60	577.20	0.406	0.48	1.99
S6	1340.46	286.29	1569.00	685.26	2693.52	256.05	0.418	0.21	0.89
S7	1342.75	503.29	1577.69	1333.87	2684.17	927.78	0.377	0.56	1.84
S8	1333.57	917.98	1566.10	2539.75	2679.49	1438.12	0.361	0.59	1.57

Las bandas D, G y 2D continúan siendo observables, lo que indica que las estructuras de nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) no fueron destruidas completamente [73]. Todos los tratamientos muestran una disminución en la banda D, así como un corrimiento hacia abajo en la posición esta, indicándonos que se destruyeron materiales como el carbono amorfo y dejando solamente estructuras con un grado de orden mayor [69, 78].

La disminución de la banda G en las muestras indica que ocurrió una disminución de estructuras gráficas y un incremento en el diámetro promedio de los nanotubos y observándose una disminución en su anchura del pico que indica una mayor pureza, los corrimientos hacia abajo de las muestras cuyo tiempo de oxidación seca fue de 4 horas (S2, S4, S6 y S8) observados son atribuidos a la relajación de los enlaces C-C debido a la eliminación de partículas de catalizador dentro del canal intersticial de los tubos, mientras que el corrimiento hacia arriba de las muestras cuyo tiempo de oxidación seca fue de 1 hora (S1, S3, S5 y S7) puede ser atribuido a la adición de moléculas del ácido y de aniones junto a una pobre eliminación de partículas metálicas [73, 74, 79, 80].

La disminución en todas las muestras de la banda 2D indica que disminuyó el grado de cristalinidad de los nanotubos posiblemente debido a los daños estructurales que el ácido causando defectos en la superficie de los nanotubos destruyendo algunas capas de estos causando un corrimiento hacia abajo en las muestras cuya oxidación húmeda empleó soluciones ácidas de 5 molar (S3, S4, S7 y S8) indicando una disminución en el diámetro de los nanotubos, mientras que en las muestras cuya oxidación húmeda empleó soluciones ácidas de 1 molar (S1, S2, S5 y S6) se produce un corrimiento hacia arriba causado por la disminución de material compuesto por carbono con hibridación trigonal de doble enlace (sp^2) [81-83].

En la Figura 36 se observa una disminución significativa en los modos de respiración radial (RBM por sus siglas en inglés), esto podría deberse a que el tratamiento oxidativo con el ácido clorhídrico destruyó las estructuras nanotubos

de pared sencilla (SWCNT por sus siglas en inglés) o que estas intensidades estaban realmente asociadas a la presencia de defectos y a la presencia de hierro catalizador en las muestras [77].

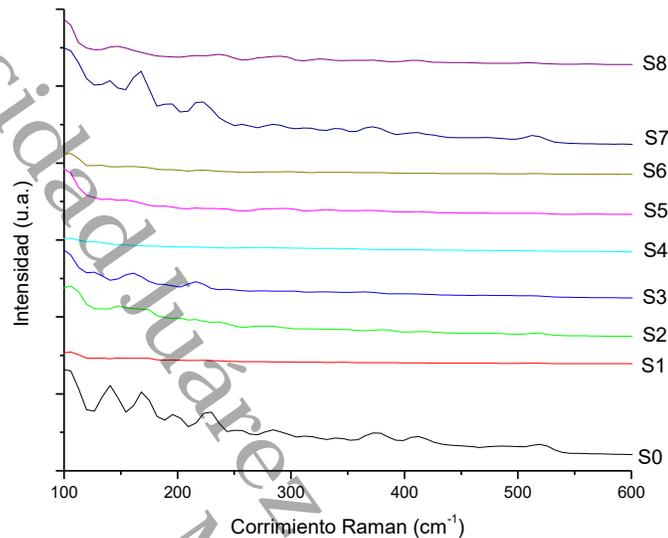


Figura 36. Modos de respiración radial de las muestras S0-S8.

El cociente de la intensidad de la banda D (ID) y la intensidad de la banda G (IG) se utiliza generalmente como parámetro de calidad, sin embargo, la interpretación de datos de ID/IG no es sencillo debido al efecto de impurezas de carbono en estas intensidades. Publicaciones recientes indican que una mejor alternativa es la intensidad de la banda 2D (I2D) ya que esta tiene origen en el proceso de doble resonancia, como la banda D, pero no presenta restricción de conservación, por lo que es particularmente sensible a la pureza de la muestra, originando que las relaciones I2D/ID y I2D/IG sean utilizadas para medir la calidad de CNT [53, 74, 77, 84].

La relación de intensidades I2D/IG está relacionada con la cristalinidad y el diámetro promedio de los nanotubos, una alta relación I2D/IG indica el desarrollo de un orden gráfico de largo alcance, por lo que cuanto mayor sea I2D/IG, menor será el número de capas de y estos tendrán buena cristalinidad y pureza [71, 75, 85].

A su vez la relación de intensidades I2D/ID posee una dependencia lineal con el diámetro promedio de nanotubos de carbono por lo que una relación de intensidades I2D/ID alta implica un aumento del diámetro de nanotubos indicando que los tubos son más gruesos y menos defectuosos [72].

La disminución del cociente ID/IG de las muestras S3 y S8 con respecto a la muestra S0 nos indica que el contenido relativo de especies amorfas de carbono ha disminuido y una parte de carbono gráfico disminuye, mientras que el incremento para las muestras S1, S2, S4, S5, S6, y S7 es debido a los defectos estructurales en la superficie de los nanotubos del carbón aumentan y a la destrucción de la integridad gráfico y la posterior formación de pequeños fragmentos de gráficos. La relación de intensidades I2D/ID de las muestras S2, S3, S5, S7 y S8 presentaron valores por encima de la muestra cruda, lo que implica un incremento el diámetro promedio de los nanotubos, a su vez las muestras S1, S4 y S6 mostraron una disminución en la relación de intensidades lo que puede ser debido a una disminución en el diámetro promedio de las estructuras o al aumento de defectos y de esta manera presentando un aumento de la intensidad en la band D.

El cociente I2G/IG de todas las muestras tratadas es inferior al de la muestra cruda sin embargo se consideraron los valores más cercanos al valor de la muestra cruda dando como resultado que las muestras S1, S2, S7 y S8 son las que poseen los valores más altos lo cual nos indica un alto nivel de cristalinidad, un mayor orden gráfico y un mayor número de capas.

Cabe destacar que al hacer uso de las relaciones de intensidad no existe una correlación directa con los parámetros de los tratamientos de purificación, sin embargo, si existe correlación entre estos y las intensidades de las muestras. Todas las muestras presentaron disminución la banda D sin importar su tratamiento, la banda G resultó ser inversamente proporcional al tiempo de oxidación seca y la banda 2D inversamente proporcional a la concentración molar.

Los resultados de la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) muestran que todos los tratamientos presentaron una disminución en el contenido de hierro y cobre, tal como se puede observar en la Figura 37 las muestras que tuvieron una mayor remoción de residuos del catalizador fueron las muestras S5, S6, S7 y S8. La muestra S8 es la que presenta una mayor eliminación al reducir el contenido de residuos del catalizador hierro de un 13.22% a un 1.21% y cobre de un 0.17% a un 0.05%, siendo también una de las muestras con menor contenido de residuos de ácido con un 0.16%.

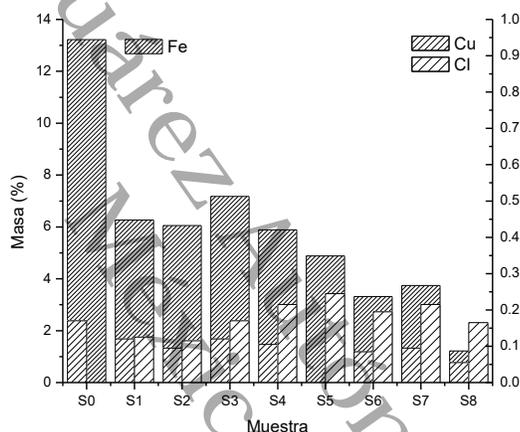


Figura 37. Efecto de los tratamientos en la eliminación de residuos de catalizador.

Los espectros normalizados de la espectroscopía UV-vis realizados al material sobrenadante recuperado de las muestras S0-S8 como se describe en la página 47, se pueden observar en la Figura 38, en esta se puede observar que la absorbancia de las muestras decrece conforme la longitud de onda incrementa. Los espectros de absorción de las muestras estudiadas son similares, pero difieren en la intensidad que se determina con diferentes concentraciones de nanotubos en suspensiones acuosas. Ya que de acuerdo con la Ley de Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración [86, 87].

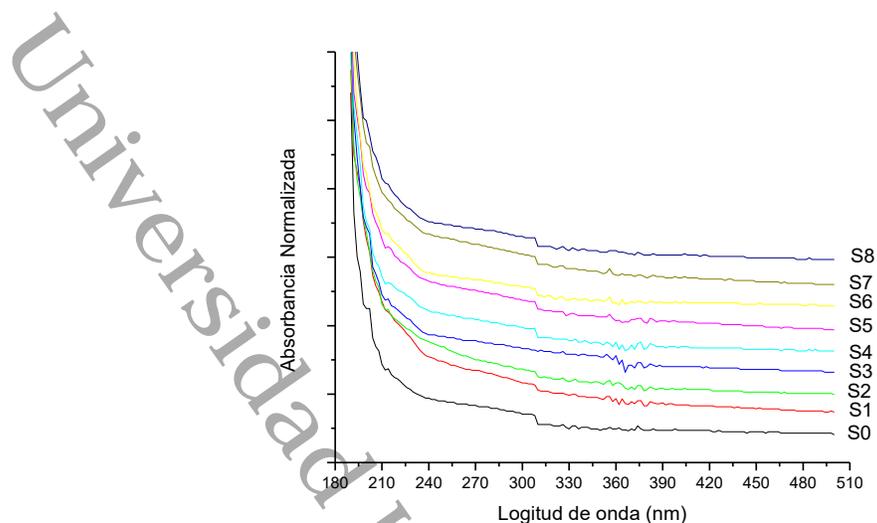


Figura 38. Espectros UV-Vis normalizados de las muestras S0-S8.

La ausencia de surfactantes o polímeros, comúnmente utilizados para la solubilización de los CNT, asegura que todas las características espectroscópicas observadas pertenecieran a los nanotubos. De esta manera la absorción observada en el rango de 200 – 300 nm es causada por la absorción de los nanotubos. Un máximo de absorción es claramente observable en el espectro ultravioleta para todas las muestras de nanotubos, entre 200 y 250 nm [87, 88].

En las muestras S0, S3, S4 y S5 se observa ligeramente un pico de absorción a 213 nm empleando la función “Peak Picking” del software EssentialFTIR. Este pico es apenas observable en las muestras S1, S2, S6, S7 y S8, pero no es detectable por el software. Esta banda de absorción comúnmente es asociada a las transiciones entre picos en las densidades de los estados en la estructura electrónica de los tubos [89].

A comparación con la muestra S0, la cual es la muestra sin purificar, el área bajo los espectros fue incrementada en todas las muestras con excepción de la muestra S6 la cual presentó una reducción del 2.06%, la muestra S1 fue la que presentó el mayor incremento de un 48.78% en el área bajo el espectro lo cual es atribuible a una mayor concentración de nanotubos en la muestra. En la Tabla

4 se muestra el área bajo cada espectro en donde se puede concluir que con la purificación ha incrementado en gran medida la capacidad de los nanotubos para dispersarse y permanecer en suspensión [90].

Tabla 4. Área bajo el espectro UV-Vis de las muestras S0-S8.

Muestra	Área bajo el espectro
S0	20.0532
S1	29.8354
S2	26.1327
S3	23.8713
S4	21.7526
S5	26.5092
S6	19.6392
S7	26.8766
S8	21.8310

Para designar el mejor tratamiento de purificación se emplearon los parámetros del contenido de residuos de catalizador obtenidos en el análisis elemental y la espectroscopía Raman. Se llegó a la conclusión de que el mejor tratamiento fue el con la mayor temperatura (400°C) y tiempo (4 horas) de oxidación seca, y con la mayor concentración molar de ácido clorhídrico (5 molar), el tratamiento de la muestra S8 ya que es la única que cumple todos con los parámetros de pureza establecidos la espectrometría Raman.

La disminución de intensidad y el corrimiento hacia abajo de la banda D en la muestra S8 indica una eliminación de carbon amorfo y una disminución en el desorden, su intensidad de la banda G es la más alta de todos los tratamientos lo que nos indica una ligera destrucción de material sp^2 y su corrimiento hacia abajo indica que el estrés en su espacio intersticial fue disminuido al eliminar las partículas dentro de los nanotubos. Su intensidad de banda 2D y el corrimiento hacia abajo que esta presenta indica que existen daños estructurales y que el número de capas de los nanotubos fue disminuido posiblemente a causa del tratamiento ácido.

Su bajo valor del cociente ID/IG siendo uno de los dos tratamientos por debajo de la muestra cruda Indica que los defectos estructurales en la superficie de los nanotubos del carbón disminuyeron; la relación I2D/ID nos indica una disminución del diámetro promedio al tener un valor por encima de la muestra cruda, mientras que su valor de I2D/IG es uno de los mayores solo superado por la muestra cruda lo cual nos indica que el material predominante son nanotubos de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en ingles)

De igual manera los resultados del EDS concuerdan con observado con Raman, S8 es la muestra que presenta una mayor eliminación de residuos del catalizador, muy por encima de los otros tratamientos al estar conformada la muestra en un 98% por carbono. Finalmente, para corroborar estos datos se realizó una micrografía TEM a la muestra S8. Está a pesar de estar conformada predominantemente por MWCNT, mostró la presencia de SWCNT en forma de aglomerados, tal como se observa en la Figura 39, lo cual confirma que los pequeños picos en la región RBM de la Figura 36 corresponden a la presencia de SWCNT en pequeñas concentraciones.

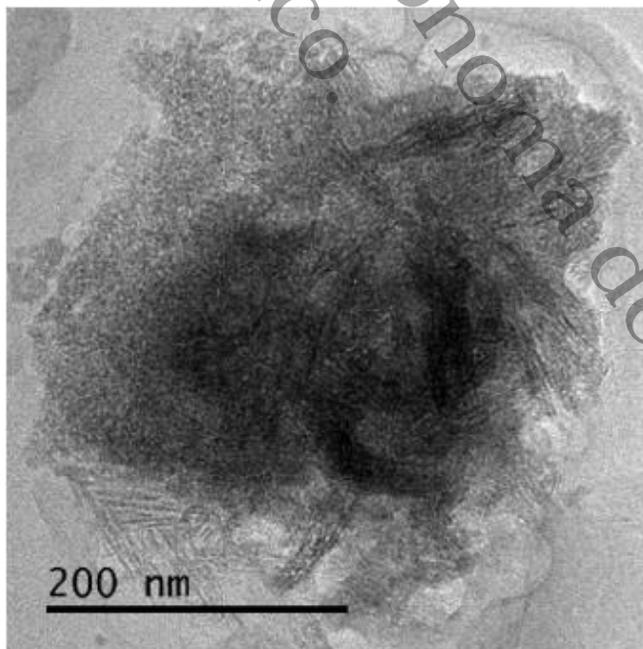


Figura 39. Aglomeración de nanotubos de carbono de pared sencilla muestra S8.

En las micrografías de la Figura 40 se puede observar nanotubos de pared múltiple con diámetros aproximados de entre 10 y 20 nm lo cual indica una clara reducción del diámetro de estos en comparación con los nanotubos observados previos al proceso de purificación y mostrado que ya no existe presencia de los residuos del catalizador. En la Figura 40 a) se tiene un MWCNT de 25 capas con 21.61 nanómetros de diámetro con un espacio intersticial de 5.19 nanómetros y en la Figura 40 b) podemos observar otro MWCNT pero de 12 capas con 10.98 nanómetros de diámetro con un espacio intersticial de 2.4 nanómetros

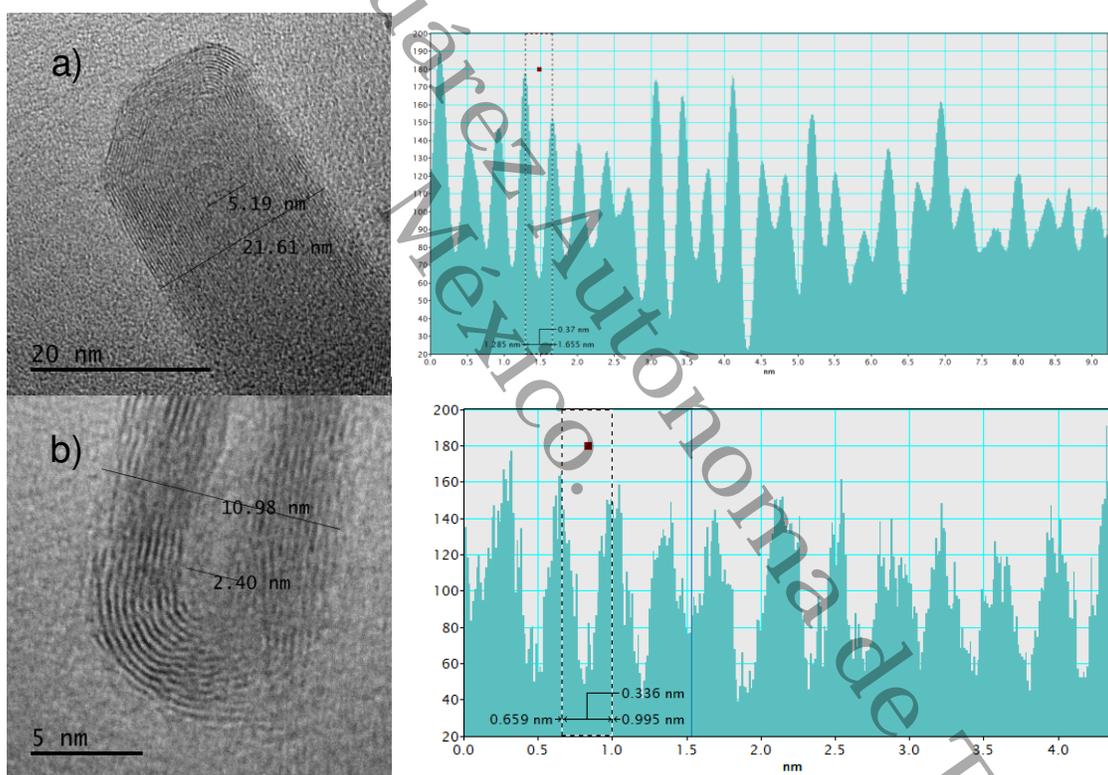


Figura 40. Muestra la micrografía S8 TEM.

3.2. Fibras poliméricas

3.2.1. Fibra de tereftalato de politrimetileno

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se debieron haber recuperado 24.93 mililitros de agua de los cuales solo fueron recuperados 15 mililitros. Esto puede ser debido al tiempo y temperatura de reacción o a que el restante quedo entrampado en la tubería del reactor. De igual manera y acorde a la estequiometría de la reacción se debían recuperar 30 mililitros del 1,3-propanodiol en exceso de los cuales fueron recuperados 26.8 mililitros. esto pudo ser causado por baja eficiencia de la bomba de vacío o el tiempo de reacción.

Del material obtenido solo el 2% de este presentó las propiedades deseadas en este tipo de fibras, mientras que el resto era completamente quebradizo. Al material no quebradizo se le denominó muestra PTT 01 y al material quebradizo se le denominó como muestra PTT 02. En la Figura 41 a) se observa una fotografía de la muestra PTT 01, esta muestra como la fibra tiene un mejor ordenamiento y es translúcida, mientras que la muestra PTT 02 a pesar de tener una apariencia similar esta presenta un rizado en su estructura.



Figura 41. Fotografías muestras a) PTT 01, b) PTT 02.

Las muestras fueron sometidas a espectrometría infrarroja por transformada de Fourier para analizar sus grupos funcionales. Los espectros obtenidos de las muestras PTT 01 y PTT 02 se encuentran en la Figura 42. En esta imagen se puede observar que la muestra PTT 01 presenta picos más definidos que la muestra PTT 02 sin embargo la intensidad de los picos es mucho mayor en la muestra PTT 02.

Con ayuda del software Essential FTIR y la función "Peaks Picking" se identificaron los picos en los espectros y con el software irAnalyze se reconocieron los grupos funcionales asociados a los números de onda en las que se localizaron los pico detectados.

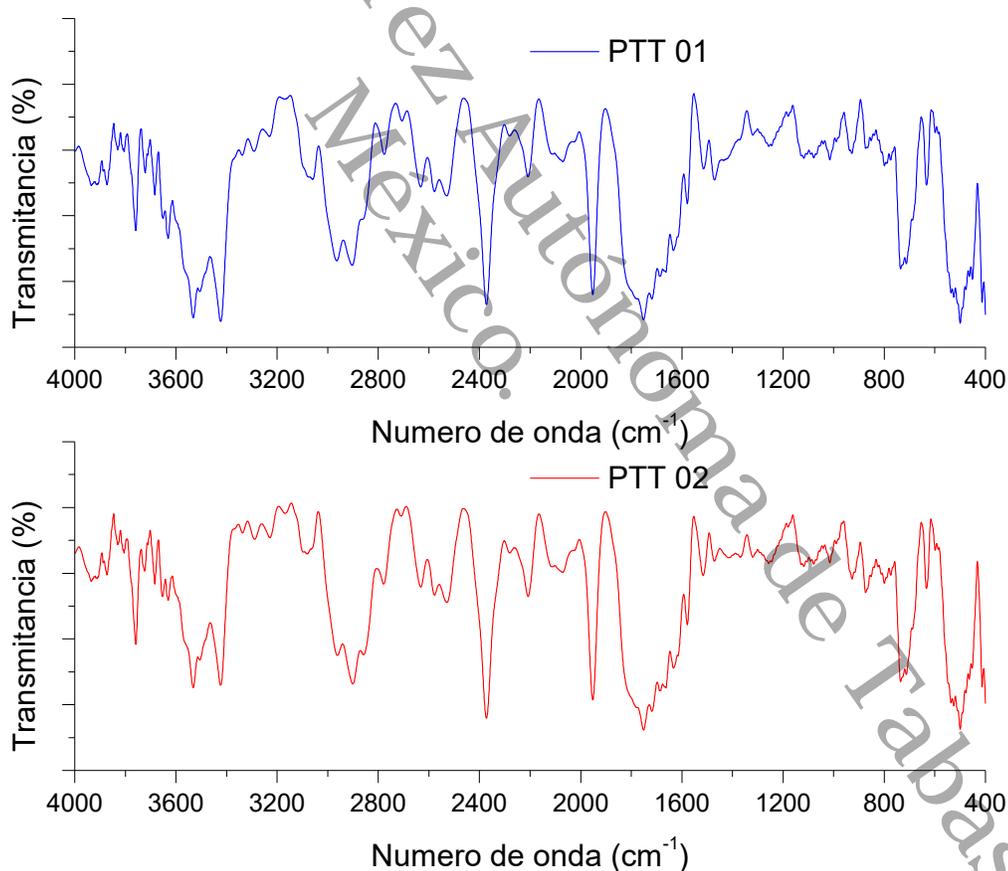


Figura 42. Espectros FTIR de las muestras PTT 01 y PTT 02.

En la Tabla 5 y la Tabla 6 para la muestra PTT 01 y para la muestra PTT 02 respectivamente se encuentran resumidas las vibraciones y sus correspondientes grupos funcionales de los números de onda asociados a los picos detectados con ayuda del software. En la muestra PTT 01 se pueden observar vibraciones del tipo C=C “Estiramiento” en el número de onda 1638.12 cm^{-1} la cual es asociada con un ácido carboxílico conjugado que corresponde con los enlaces de carbon en el anillo de benceno del ácido tereftálico.

Tabla 5. Grupos funcionales identificados de la muestra PTT 01.

Número de onda (cm^{-1})	Altura	Vibración	Grupo funcional
595.92	102.86	Esquelético	Éster alifático-carbonilo compuesto
677.90	100.87	C-H Tijereteo, FDP	Ácido carboxílico aromático, 1, 3-sustituido
723.82	98.45	CH ₂ Balanceo	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
787.84	101.32	C-H Tijereteo, FDP	Éster aromático, hidrox-sustituido
871.74	99.79	Esquelético	Éster alifático-carbonilo compuesto
1019.29	97.35	C-O-C Estiramiento, sim	Éster alifático-carbonilo compuesto
1111.87	97.15	C-O Estiramiento	Éster Aromático
1168.77	99.04	C-C Estiramiento	Cadena lineal
1287.39	97.34	C-O Estiramiento, Ácido	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1402.15	97.96	C-H Tijereteo, Alfa CH ₂	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1456.75	98.18	C-H Tijereteo, CH ₂ /CH ₃	Éster alifático-carbonilo compuesto
1508.23	98.17	C-C Estiramiento, Anillo	Éster Aromático, hidrox-sustituido
1576.71	100.37	C-C Estiramiento, Anillo	Ácido carboxílico aromático, 1, 3-sustituido
1638.12	99.60	C=C Estiramiento	Ácido carboxílico alifático conjugado
1666.02	98.59	C=O Estiramiento, Ácido	Ácido carboxílico aromático, éster sustituido
1680.88	97.96	C=O Estiramiento, Ácido	Éster Aromático, hidrox-sustituido
1713.28	97.18	C=O Estiramiento	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1740.65	97.52	C=O Estiramiento	Éster alifático-carbonilo compuesto
1944.14	101.92	C=O Metal Carbonilo	Carbonilo metálico
2899.85	99.35	C-H Estiramiento, Alquilo	Carbonilo posiblemente ácido conjugado
2956.75	98.99	C-H Estiramiento, Alquilo	Éster alifático-carbonilo compuesto
3055.11	100.63	C-H Estiramiento, Arilo/Alquilo	Éster Aromático, hidrox-sustituido
3498.75	99.27	O-H Estiramiento	Éster Aromático, hidrox-sustituido
3525.75	98.08	O-H Estiramiento	Éster Aromático, hidrox-sustituido

También pueden observarse vibraciones del tipo C=O “Estiramiento” en los números de onda 1944.14, 1740.65, 1713.28, 1680.88 y 1666.02 cm^{-1} las que esta asociadas un ácido carboxílico aromático lo que corresponde al grupo carboxilo del grupo éster del tereftalato de polítrimetileno. La vibración del tipo C-C “Estiramiento” en la numero de onda 1168.77 cm^{-1} está asociada a una cadena

lineal o a un éster alifático lo cual corresponde con los tres grupos metil presentes en la molécula.

Tabla 6. Grupos funcionales identificados de la muestra PTT 02.

Número de onda (cm ⁻¹)	Altura	Vibración	Grupo funcional
500.20	100.41	Esquelético	Éster alifático-carbonilo compuesto
636.17	101.98	C-H Tijereteo, FDP	Ácido carboxílico aromático, 1, 3-sustituido
676.41	101.04	C-H Tijereteo, FDP	Ácido carboxílico aromático, 1, 3-sustituido
725.45	98.99	C-H Balanceo, CH ₂	Cadena lineal
788.47	99.28	C-H Tijereteo, FDP	Éster aromático, hidroxi-sustituido
876.07	98.15	Esquelético	Éster alifático-carbonilo compuesto
927.13	97.85	C-O-H Deformation	Ácido carboxílico aromático, 1, 3-sustituido
1015.51	97.51	C-O-C Estiramiento, sim	Éster alifático-carbonilo compuesto
1117.29	97.30	C-O-C Estiramiento, syn	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1461.31	97.80	C-H Tijereteo, CH ₂ /CH ₃	Éster alifático-carbonilo compuesto
1509.36	98.17	C-C Estiramiento, Anillo	Éster Aromático, hidroxi-sustituido
1578.21	98.17	C-C Estiramiento, Anillo	Ácido carboxílico aromático, 1, 3-sustituido
1638.50	97.64	C-C Estiramiento, Anillo	Éster Aromático, hidroxi-sustituido
1665.59	97.55	C=O Estiramiento, Ácido	Ácido carboxílico aromático, éster sustituido
1681.22	97.75	C=O Estiramiento, Ácido	Éster Aromático, hidroxi-sustituido
1714.21	97.85	C=O Estiramiento	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1743.02	97.88	C=O Estiramiento	Éster alifático-carbonilo compuesto
1952.13	99.64	C=O Metal Carbonilo	Carbonilo metálico
2904.83	97.34	C-H Estiramiento, Alquilo	Carbonilo posiblemente ácido conjugado
2967.66	97.19	C-H Estiramiento, Alquilo	Éster alifático-carbonilo compuesto
3058.89	98.06	C-H Estiramiento, Aryl/Alquilo	Éster Aromático, hidroxi-sustituido
3504.71	95.60	O-H Estiramiento	Éster Aromático, hidroxi-sustituido
3530.56	95.17	O-H Estiramiento	Éster Aromático, hidroxi-sustituido

Mientras que las vibraciones C-C “Estiramiento” en 1576.71 y 1508.23 cm⁻¹ están asociadas a un éster aromático o a un ácido carboxílico aromático corresponden a el “estiramiento” de los átomos de carbono en el anillo de benceno de la molécula. Las vibraciones C-H “Tijereteo” en 1456.75, 1402.15, 787.84 y 677.90 cm⁻¹ están asociadas a un éster aromático, a un ácido carboxílico aromático o un hidrocarburo de cadena larga, esto corresponde con el anillo de benceno o a los metilos del grupo propoxi.

Las vibraciones C-H “Estiramiento” en 3055.11, 2956.75 y 2899.85 cm⁻¹ están asociada a un éster alifático, a un éster aromático o un ácido carboxílico correspondientes con los metil del grupo propoxi unidos al grupo éster del grupo tereftalato o al benceno del mismo grupo. En 723.82 cm⁻¹ podemos encontrar una

vibración CH₂ "Balanceo" la cual está asociada a un ácido carboxílico de cadena larga lo que corresponde con el grupo propoxi unido al grupo carboxilo del TPA.

En 1111.87 cm⁻¹ se observa una vibración C-O "Estiramiento" la cual está asociada a un ácido carboxílico corresponde con el grupo carbonilo del ácido tereftálico. La vibración simétrica C-O-C "Estiramiento" ubicada en 1287.39 y 1019.29 cm⁻¹ está asociada al grupo éster que une el grupo tereftalato con el grupo hidroxil propoxi del PDO.

Las vibraciones en 871.74 y 595.92 cm⁻¹ están asociadas a las vibraciones esqueléticas de un éster alifático compuesto carbonílico lo que corresponde con el grupo propoxi que está unido al grupo carbonilo del PTT. Finalmente, las vibraciones O-H "Estiramiento" en 3525.75 y 3498.75 cm⁻¹ las que están asociadas al grupo funcional hidroxil pueden indicar que aún existe oligómero sin polimerizar o la presencia de residuos de TPA o PDO ya que ambos contienen el grupo hidroxilo. Esto podría implicar que el polímero obtenido tiene una baja masa molecular. Estos resultados corresponden con la información de en la literatura disponible [91-93].

La muestra PTT 02 presenta picos muy similares a los de la muestra PTT 01 algunos con mayor intensidad, pero de igual manera menos definidos. Los picos en 1714.21, 1681.22, 1665.59, 1638.50, 1509.36, 788.47 y 676.41 cm⁻¹ permanecieron iguales en ambas muestras. Algunos picos desaparecieron como es el caso de 1402.15, 1287.39 y 1168.77 cm⁻¹.

Los picos 1015.51 cm⁻¹ y 500.20 cm⁻¹ presentaron un corrimiento al rojo con respecto a PTT 01, mientras que los picos 3530.56, 3504.71, 3058.89, 2967.66, 2904.83, 1952.13, 1743.02, 1578.21, 1461.31, 1117.29, 876.07 y 725.45 cm⁻¹ presentaron corrimiento al azul con respecto a la muestra PTT 01. Aparecieron nuevos picos en los números de onda 927.13 cm⁻¹ y 636.17 cm⁻¹.

La vibración C-O-H "Deformation" en 927.13 cm⁻¹ está asociada a un ácido carboxílico aromático lo cual concuerda con el grupo carboxilo del ácido

tereftálico la existencia de oligómero sin polimerizar o la presencia de residuos de TPA. La vibración C-H "Tijereteo" en 636.17 cm^{-1} está asociada a un ácido carboxílico aromático lo cual concuerda con el anillo aromático del TPA.

Los picos menos definidos de la muestra PTT 02 nos indica que el material es menos cristalino que indicarnos que el materia es menos cristalino en comparación con la muestra PTT 01 ya que las bandas cristalinas son estrechas y bien definidas [91]. Esto de igual manera explica la aparición y desaparición de ciertas bandas en los espectros y concuerda con la fragilidad que presenta la muestra PTT 02

Las muestras PTT 01 y PTT 02 fueron sometidas a un análisis de difracción de rayos X, los patrones de difracción obtenidos de ambas muestras pueden ser observados en la Figura 43.

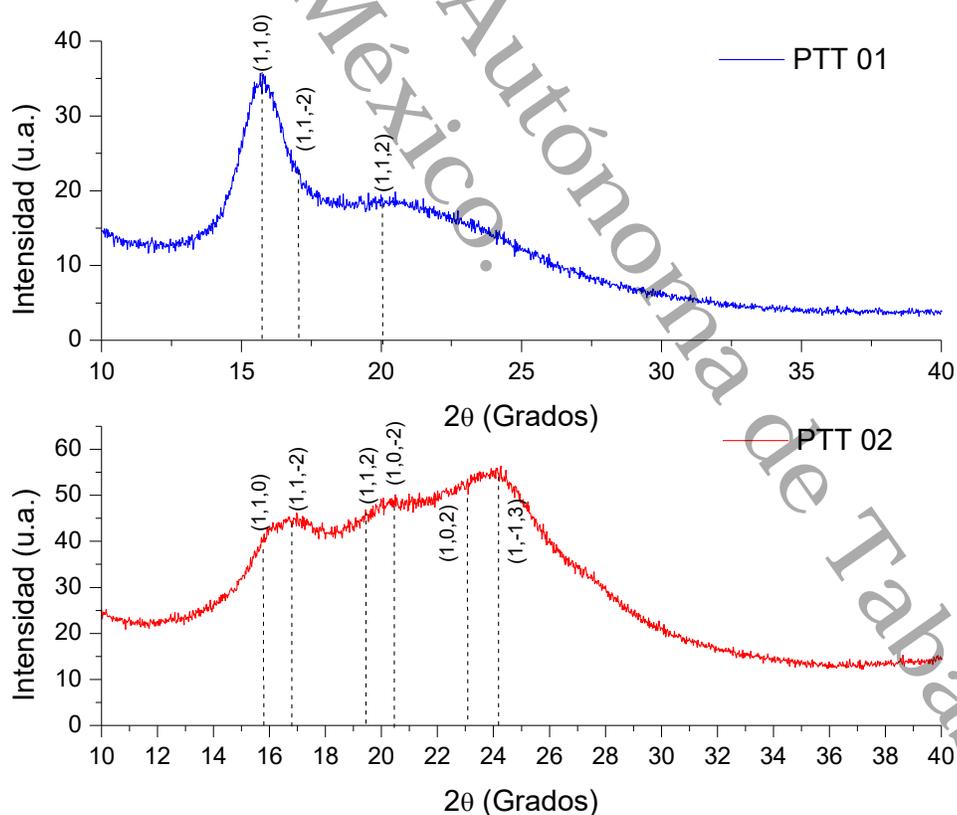


Figura 43. Patrones de difracción de rayos X de las muestras PTT 01 y PTT 02.

Con ayuda del software Match 3 se identificaron los picos de difracción y se separó la radiación de fondo de la generada por los picos para conocer el grado de cristalinidad de las muestras. En la Tabla 7 y Tabla 8 se pueden observar los picos encontrados en las muestras PTT 01 y PTT 02 respectivamente.

Tabla 7. Lista de picos de difracción muestra PTT 01.

No.	2theta [°]	I/I0	FWHM
1	15.57	927.06	1.1048
2	16.94	359.36	0.9412
3	19.98	85.30	0.2864

Tabla 8. Lista de picos de difracción muestra PTT 02.

No.	2theta [°]	I/I0	FWHM
1	15.78	566.81	0.5320
2	16.93	599.61	3.0690
3	19.82	224.98	0.1637
4	22.30	433.61	0.5729
5	23.50	853.09	0.8184
6	24.63	849.88	0.6547

Estos resultados son muy parecidos a lo reportado en la literatura, ángulos de dispersión 15.6, 16.8, 19.4, 21.8, 23.6, 24.6 y 27.5 a los que les corresponden los planos de reflexión (110), (11-2), (112), (10-2), (102, -112), (1-13, -113) y (10-4, -114) respectivamente [94-96]. Ambas muestras presentan en su mayoría los picos que caracterizan al PTT sin embargo en la muestra PTT 01 los picos 21.8, 23.6, 24.6 y 27.5 están ausentes, mientras que en la muestra PTT 02 se pueden identificar claramente todos los picos a excepción del ubicado en 27.5.

A pesar de la ausencia de los picos en la muestra PTT 01 esta presenta un mayor grado de cristalinidad del 9.44% que la muestra PTT 02 que presenta un 4.90% como puede observarse en los perfiles de área integrada mostrados en la Tabla 9 para la muestra PTT 01 y la Tabla 10 para la muestra PTT 02.

Tabla 9. Perfil de área integrada muestra PTT 01.

Perfil de área	Conteos	Porcentaje
Perfil de difracción general	16619	100.00%
Radiación de fondo	15051	90.56%
Picos de difracción	1569	9.44%

Tabla 10. Perfil de área integrada muestra PTT 02.

Perfil de área	Conteos	Porcentaje
Perfil de difracción general	38233	100.00%
Radiación de fondo	36361	95.10%
Picos de difracción	1872	4.90%

Se puede percibir que la muestra PTT 02, la cual es la muestra quebradiza presenta una cristalinidad menor que la muestra PTT 01 la cual presenta una dureza concordante con lo esperado para una fibra de este material.

Se realizaron microscopías SEM en ambas muestras para conocer las características morfológicas en ambas muestras. La Figura 44 a) muestra una vista longitudinal de la superficie de la fibra de PTT 01 extruida. En esta se puede observar que las fibrillas poliméricas están orientadas preferentemente de forma paralela al eje longitudinal de la fibra. Esto es debido a que el proceso de extrusión orienta las cadenas moleculares del polímero PTT longitudinalmente [97].

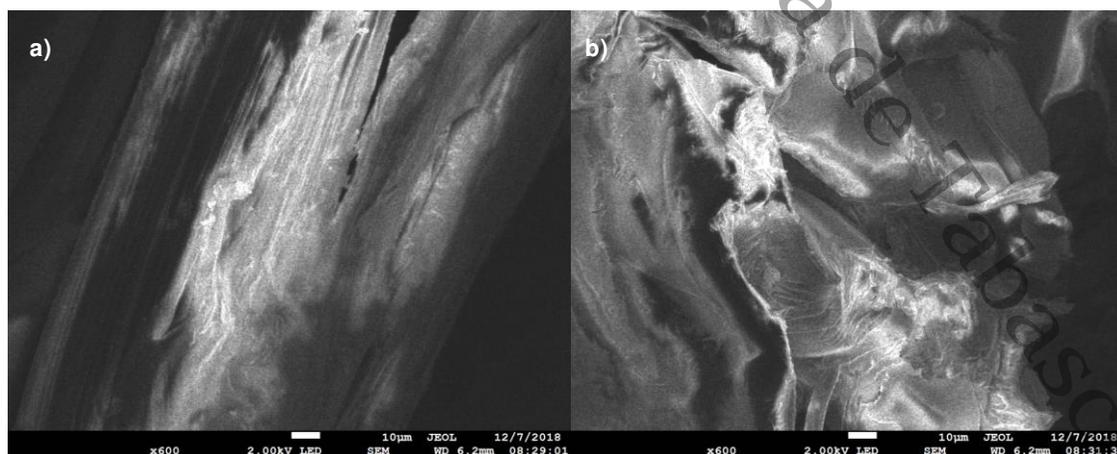


Figura 44. Micrografías SEM a) muestra PTT 01, b) muestra PTT 02.

La fibra PTT 02 que se muestra en la Figura 44 b) al contrario que la muestra PTT 01 las fibrillas poliméricas no presentan una orientación definida. Este desorden en las fibrillas poliméricas puede ser la causa de la fragilidad de la muestra PTT 02, por lo que la causa de esto puede encontrarse en el proceso de extrusión.

La muestra PTT 02 a pesar de pertenecer al mismo lote que la muestra PTT 01, posee un menor grado de cristalinidad lo cual fue confirmado a través del análisis XRD. Esto puede ser atribuido a la poca intensidad de los picos cristalinos causado por el pobre ordenamiento de las cadenas poliméricas como puede observarse en la micrografía SEM de la Figura 44 b).

En el análisis FTIR los picos atribuidos a la vibración O-H son más intensos en la muestra PTT 02 y la aparición de la vibración C-O-H "Deformation" indica que aún existe oligómero sin polimerizar o que existen residuos de TPA y PDO.

3.2.2. Fibra de tereftalato de politrimetileno – nanotubos de carbono

Se sintetizó fibra de tereftalato de politrimetileno – nanotubos de carbono reforzada con nanotubos de carbono (PTT-CNT) para conocer el efecto en sus propiedades al incorporar el nano-relleno. De acuerdo con la estequiometría de la reacción, se debieron haber recuperado 24.93 mililitros de agua de los cuales solo fueron recuperados 22.8 mililitros. Esto puede ser debido al tiempo y temperatura de reacción o a que el restante quedó atrapado en la tubería del reactor. De igual manera y acorde a la estequiometría de la reacción se debían recuperar 30 mililitros del 1,3-propanodiol en exceso de los cuales fueron recuperados 25.4 mililitros. esto pudo ser causado por baja eficiencia de la bomba de vacío o el tiempo de reacción.

Menos del 1 % del material obtenido presentó las propiedades deseadas en este tipo de fibras, el resto era completamente quebradizo. Al material no quebradizo se le denominó muestra PTT-CNT 01 y al material quebradizo se le denominó como muestra PTT-CNT 02.

La fotografía de la Figura 45 a) se observa la muestra PTT-CNT 01, esta muestra de la fibra presenta ordenamiento y presenta una coloración oscura semi translúcida atribuible a la presencia de los nanotubos de carbono, por otro lado la muestra PTT-CNT 02 presenta una apariencia similar a las fibras de la muestra PTT-CNT 01, pero presentado en algunos caso un levemente un rizado en su estructura y un diámetro no homogéneo.

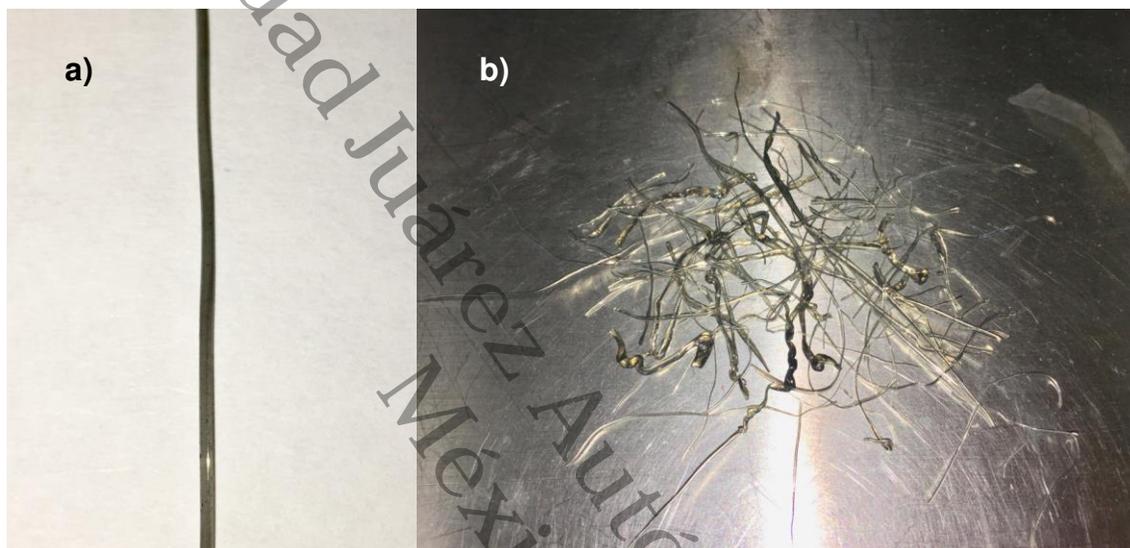


Figura 45. Fotografías muestras a) PTT-CNT 01, b) PTT-CNT 02.

Se analizaron los grupos funcionales de ambas muestras mediante espectrometría FTIR. Los espectros de las muestras PTT-CNT 01 y PTT-CNT 02 pueden ser observados en la Figura 46. En la imagen se puede observar que el espectro de la muestra PTT-CNT 01 presenta picos más definidos que la muestra PTT 02 sin embargo la intensidad de los picos es mucho mayor en la muestra PTT 02.

Con ayuda del software Essential FTIR y la función "Peaks Picking" se identificaron los picos en los espectros y con el software irAnalyze se reconocieron los grupos funcionales asociados a las longitudes de onda en las que se localizaron los pico detectados.

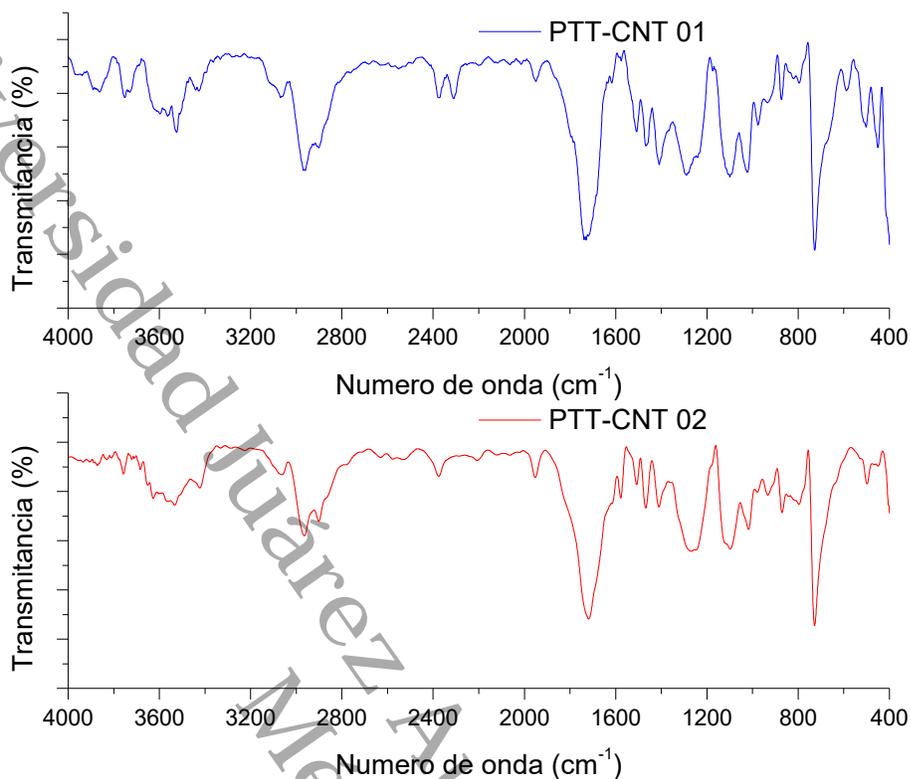


Figura 46. Espectros FTIR de las muestras PTT-CNT 01 y PTT-CNT 02.

Las vibraciones en los números de onda correspondientes a los picos detectados con ayuda del software y sus grupos funcionales asociados se encuentran en la Tabla 11 y Tabla 12 para las muestras PTT-CNT 01 y PTT-CNT 02 respectivamente.

La muestra PTT-CNT 01 presenta vibraciones del tipo C=O “Estiramiento” en los números de onda 1935.50, 1737.76 y 1715.58 cm^{-1} las cuales son asociadas con un ácido carboxílico aromático lo cual corresponde al grupo carboxilo del grupo éster del tereftalato de polítrimetileno.

La vibración del tipo C-C “Estiramiento” en la numero de onda 1507.27 cm^{-1} está asociada a una cadena lineal o a un éster alifático lo cual corresponde con los tres grupos metil presentes en la molécula.

Tabla 11. Grupos funcionales identificados de la muestra PTT-CNT 01

Número de onda (cm ⁻¹)	Altura	Vibración	Grupo funcional
592.07	100.79	CCOC Def	Carbonilo, posiblemente metil cetona
671.15	99.03	C-H Tijereteo, FDP	Ácido carboxílico aromático, 1, 3-sustituido
726.12	95.38	CH2 Balanceo	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
790.73	100.58	C-H Tijereteo, FDP	Éster Aromático, hidrox-sustituido
871.74	98.62	C-H Tijereteo, FDP	Hidrocarburo aromático, 1, 3 sustituido
973.00	97.30	C-O Estiramiento	Éster aromático, no conjugado
1016.40	95.37	C-O Estiramiento	Éster aromático, no conjugado
1108.01	94.97	C-O Estiramiento	Éster aromático
1285.48	94.97	C-O Estiramiento, Ácido	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1405.08	95.97	C-H Tijereteo, Alfa CH2	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1465.82	96.95	C-H Tijereteo, CH2/CH3	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1507.27	97.44	C-C Estiramiento, Anillo	Hidrocarburos aromáticos genéricos
1715.58	95.13	C=O Estiramiento	Ácido carboxílico, di ácido
1737.76	95.11	C=O Estiramiento	Éster alifático-carbonilo compuesto
1935.50	102.17	C=O Metal Carbonilo	Carbonilo metálico
2895.06	98.95	C-H Estiramiento, CH3	Hidrocarburo ramificado, múltiples metilo I
2959.27	98.08	C-H Estiramiento, CH2	Anillo grande o cadena larga
3055.13	100.73	C-H Estiramiento, Aryl/Alquilo	Ácido carboxílico aromático, éster sustituido
3489.68	99.70	O-H Estiramiento	Éster Aromático, hidrox-sustituido
3531.54	97.28	O-H Estiramiento	Éster Aromático, hidrox-sustituido

La vibración del tipo C-C-O-C "Deformation" en la numero de onda 592.07 cm⁻¹ está asociada a un grupo carbonilo lo cual corresponde con el grupo carboxilo del TPA unido al grupo propoxi del PDO.

Las vibraciones C-H "Tijereteo" en 1405.08, 1465.82, 671.15, 790.73 y 871.74 cm⁻¹ están asociadas a un éster aromático, a un ácido carboxílico aromático o un hidrocarburo de cadena larga, esto corresponde con el anillo de benceno o a los metilos del grupo propoxi.

Las vibraciones C-H "Estiramiento" en 3055.13, 2959.27 y 2895.06 cm⁻¹ están asociada a un éster alifático, a un éster aromático o un ácido carboxílico estos corresponden con los metilos del grupo propoxi unidos al grupo éster del grupo tereftalato o al benceno del mismo grupo.

En 726.12 cm⁻¹ podemos encontrar una vibración CH2 "Balanceo" la cual está asociada a un ácido carboxílico de cadena larga lo que corresponde con el grupo propoxi unido al grupo carboxilo del TPA. En 1111.87 cm⁻¹ se observa una

vibración C-O “Estiramiento” la cual está asociada a un ácido carboxílico corresponde con el grupo carbonilo del ácido tereftálico.

Tabla 12. Grupos funcionales identificados de la muestra PTT-CNT 02

Número de onda (cm ⁻¹)	Altura	Vibración	Grupo funcional
640.24	101.47	C-CH3 Deformation	Éster alifático, acetato
728.81	89.04	CH2 Balanceo	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
800.25	100.31	C-H Tijereteo, FDP	Éster Aromático, hidroxí-sustituido
872.23	95.38	C-H Tijereteo, FDP	Hidrocarburo aromático, 1, 3 sustituido
931.80	94.52	C-O Estiramiento	Éster aromático, no conjugado
977.88	94.82	C-O Estiramiento	Éster aromático, no conjugado
1016.72	90.86	C-O Estiramiento	Éster aromático
1097.87	88.94	C-O Estiramiento	Éster aromático
1177.28	97.38	C-C Estiramiento	Cadena lineal
1271.29	88.65	C-O-C Estiramiento, asyrm.	Éster alifático-carbonilo compuesto
1409.61	93.10	C-H Tijereteo, Alfa CH2	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1466.40	95.34	C-H Tijereteo, CH2/CH3	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1506.97	98.91	C-C Estiramiento, Anillo	Hidrocarburos aromáticos genéricos
1578.22	100.48	C-C Estiramiento, Anillo	Éster aromático
1718.64	88.80	C=O Estiramiento	Ácido carboxílico, cadena larga, sólido
1951.94	104.16	C=O Metal Carbonilo	Carbonilo metálico
2901.41	95.77	C-H Estiramiento, CH3	Hidrocarburo ramificado, múltiples metilo I
2965.42	93.98	C-H Estiramiento, CH2	Longitud de la cadena alquilo más de C4
3060.68	99.56	C-H Estiramiento, Aryl/Alquilo	Ácido carboxílico aromático, éster sustituido
3507.56	95.91	O-H Estiramiento	Éster Aromático, hidroxí-sustituido
3530.29	95.15	O-H Estiramiento	Éster Aromático, hidroxí-sustituido

Finalmente, las vibraciones O-H “Estiramiento” en 3531.54 y 3489.68 cm⁻¹ las cuales están asociadas al grupo funcional hidroxí pueden indicar que aún existe oligómero sin polimerizar o la presencia de residuos de ácido tereftálico (TPA por sus siglas en inglés) o 1,3-propanodiol (PDO por sus siglas en inglés) ya que ambos contienen el grupo hidroxilo.

De igual manera que los espectros infrarrojos de la fibra de PTT sin reforzar estos resultados coinciden con los modos vibratorios de los grupos funcionales de este polímero descritos en la información de en la literatura disponible [91-93].

En la muestra PTT-CNT 02 se pueden observar picos muy similares a los de la muestra PTT-CNT 01, algunos de estos con mayor intensidad, pero mucho más definidos. Los picos en 3530.29, 1506.97, 1466.40, 1016.72 y 872.23 cm⁻¹

permanecieron iguales en ambas muestras. algunos picos desaparecieron como es el caso de 1737.76, 671.15 y 592.07 cm^{-1} . Los picos 1271.29 y 1097.87 cm^{-1} presentaron un corrimiento al rojo con respecto a la muestra PTT-CNT 01, mientras que los picos 3507.56, 3060.68, 2965.42, 2901.41, 1951.94, 1718.64, 1409.61, 977.88, 800.25 y 728.81 cm^{-1} presentaron corrimiento al azul con respecto a PTT-CNT 01.

Aparecieron nuevos picos en los números de onda 1578.22, 1177.28, 931.80 y 640.24 cm^{-1} . Los picos en 1578.22 y 1177.28 cm^{-1} corresponden a la vibración del tipo C-C "Estiramiento" en la numero de onda 1507.27 cm^{-1} está asociada a una cadena lineal o a un éster aromático lo cual corresponde con el grupo benceno y a los grupos metil presentes en la molécula.

En 640.24 cm^{-1} podemos encontrar una vibración C-CH₃ "Deformation" la cual está asociada a un éster alifático lo que corresponde con el grupo propoxi del PDO unido al grupo carboxilo del TPA.

Finalmente se observa un pico en 931.80 cm^{-1} al cual le corresponde una vibración del tipo C-O "Estiramiento" la cual está asociada a un ácido carboxílico o a un éster aromático lo que corresponde con el grupo carbonilo del ácido tereftálico.

Los picos menos definidos de la muestra PTT-CNT 02 nos indica que el material es menos cristalino que indicarnos que el materia es menos cristalino en comparación con la muestra PTT-CNT 01 ya que las bandas cristalinas son estrechas y bien definidas [91]. Esto de igual manera explica la aparición y desaparición de ciertas bandas en los espectros y concuerda con la fragilidad que presenta la muestra PTT-CNT 02

Los patrones de difracción obtenidos de las muestras PTT-CNT 01 y PTT-CNT 02 al ser sometidas a un análisis de difracción de rayos X, pueden observarse en la Figura 47. Los picos de difracción se identificaron con ayuda del software Match 3 y con este se separó la radiación de fondo de la generada por los picos

y así determinar el grado de cristalinidad de las muestras. La Tabla 13 y la Tabla 14 nos muestran los picos encontrados en las muestras PTT-CNT 01 y PTT-CNT 02 respectivamente.

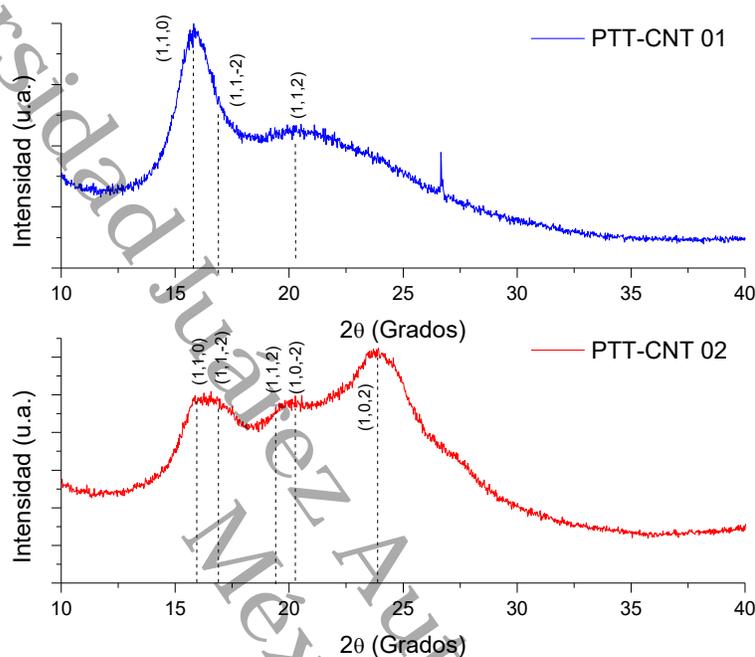


Figura 47. Patrones de difracción de rayos X de las muestras PTT-CNT 01 y PTT-CNT 02.02.

Tabla 13. Lista de picos de difracción muestra PTT-CNT 01.

No.	2theta [°]	I/I0	FWHM
1	15.61	674.4	1.1048
2	16.94	359.36	0.9412

Tabla 14. Lista de picos de difracción muestra PTT-CNT 02.

No.	2theta [°]	I/I0	FWHM
1	15.83	831.36	1.1458
2	16.84	632.29	3.1099
3	22.89	504.68	0.6956
4	23.69	961.06	1.3504
5	24.60	877.14	0.8593

Estos resultados coinciden de manera similar a lo reportado en la literatura para el PTT, ángulos de dispersión característicos de este son 15.6, 16.8, 19.4, 21.8,

23.6, 24.6 y 27.5 a los que les corresponden los planos de reflexión (110), (11-2), (112), (10-2), (102, -112), (1-13, -113) y (10-4, -114) respectivamente [94-96]. En ambas muestras se observan la mayoría los picos que caracterizan al PTT sin embargo en la muestra PTT-CNT 01 los picos 19.4, 21.8, 23.6, 24.6 y 27.5 se encuentran ausentes, sin embargo, en la muestra PTT-CNT 02 se pueden encontrar todos los picos a excepción del ubicado en 27.5.

La muestra PTT-CNT 01 a pesar de no presentar la ausencia de algunos picos esta presenta grado de cristalinidad del 9.35%, el cual es mayor que la muestra PTT-CNT 02 la cual presenta un grado de cristalinidad del 6.61% como puede observarse en los perfiles de área integrada mostrados en la Tabla 14 para la muestra PTT-CNT 01 y la Tabla 16 para la muestra PTT-CNT 02.

La muestra que presenta un mayor grado de cristalinidad es la muestra que presenta una mayor dureza, en este caso la muestra PTT-CNT 01 presentó un grado de cristalinidad mayor que la muestra PTT-CNT 02, siendo la primera la única que presenta las propiedades esperadas en una fibra de este material.

Tabla 15. Perfil de área integrada muestra PTT-CNT 01.

Perfil de área	Conteos	Porcentaje
Perfil de difracción general	16619	100.00%
Radiación de fondo	15065	90.65%
Picos de difracción	1555	9.35%

Tabla 16. Perfil de área integrada muestra PTT-CNT 02.

Perfil de área	Conteos	Porcentaje
Perfil de difracción general	39249	100.00%
Radiación de fondo	36657	93.39%
Picos de difracción	2593	6.61%

A ambas muestras se les realizaron análisis de microscopías SEM para conocer las características morfológicas. En la Figura 48 a) se puede observar la vista superficial longitudinal de la fibra de PTT-CNT 01. La orientación de las fibrillas poliméricas es preferentemente en dirección paralela al eje longitudinal de la fibra

formado una estructura de múltiples capas. Esto es debido a que el proceso de extrusión orienta las cadenas moleculares del polímero longitudinalmente [97].

En la micrografía de la Figura 48 b) se muestra la fibra PTT-CNT 02 que en contraste con la muestra PTT-CNT 01 sus fibrillas poliméricas no presentan una orientación definida o un orden aparente. La fragilidad de esta muestra puede ser atribuida al desorden que presenta en las fibrillas poliméricas por lo que la causa de esto puede encontrarse en el proceso de extrusión.

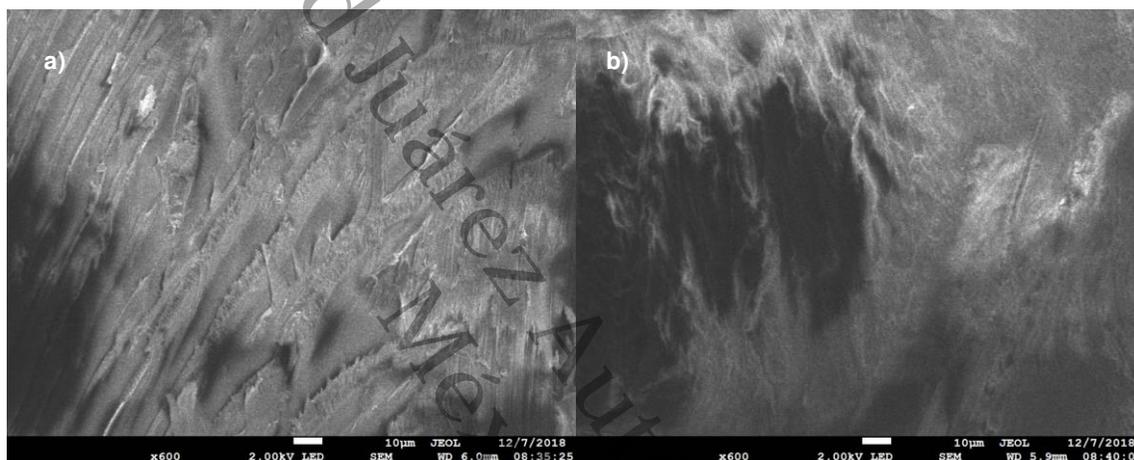


Figura 48. Micrografías SEM a) muestra PTT-CNT 01, b) muestra PTT-CNT 02.

Las muestras PTT-CNT 01 y PTT-CNT 02 a pesar de pertenecer al mismo lote, presentan distintos grados de cristalinidad, siendo en este caso la muestra PTT-CNT 01 la fibra más resistente, la que mostró un mayor grado cristalinidad y esto fue confirmado a través del análisis XRD.

Se puede atribuir la poca intensidad de los picos cristalinos carente orden de las cadenas poliméricas, esto puede observarse en la Figura 48 b) donde se muestra una micrografía SEM de la muestra PTT-CNT 02.

En el análisis FTIR los picos atribuidos a la vibración O-H son más intensos en la muestra PTT-CNT 02 y la aparición de la vibración C-O-H "Deformation" indica que aún existe oligómero sin polimerizar o que existen residuos de TPA y PDO.

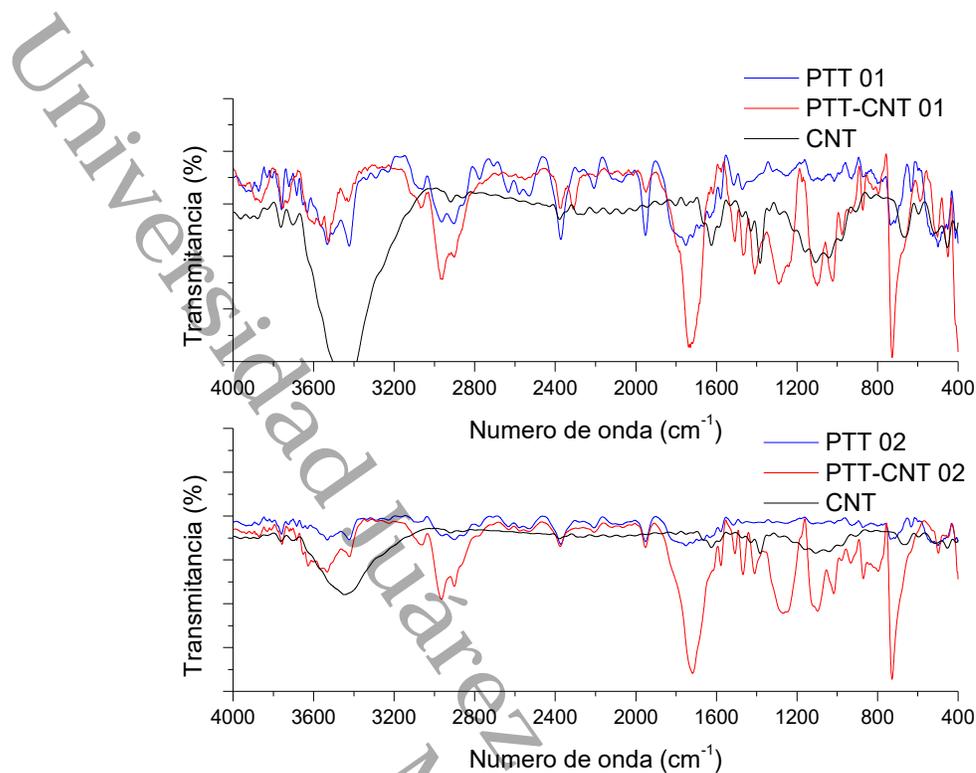


Figura 49. Comparativa de los espectros FTIR de las muestras PTT y PTT-CNT.

En la Figura 49 se hace una comparación entre los espectros FTIR de las fibras de PTT y de las fibras de PTT reforzadas con CNT. Si se comparan los modos vibratorios de las muestras que presentaron las mejores propiedades, en este caso las muestras PTT 01 y PTT-CNT 01 ambas comparten en su mayoría los mismos modos vibratorios con excepción de los ubicados en la región de 1700 a 1550 cm^{-1} donde en la muestra PTT 01 se encuentran más definidos los picos que en la muestra PTT-CNT 01.

Al comparar las muestras PTT 02 y PTT-CNT 02 se observa la ausencia de picos en la región de 1700 a 1600 cm^{-1} donde existen picos definidos en la muestra PTT 02 y están ausentes en la muestra PTT-CNT 02. La muestra PTT-CNT también presentó la aparición de nuevos picos en la región de 1450 a 950 cm^{-1} los cuales son atribuibles a los modos vibratorios del tipo C-C y C=O.

Al comparar todas las muestras se puede observar que las muestras que contienen CNT presentan sin importar el grado de cristalinidad de las muestras

un pico 975 cm^{-1} el cual está asociado a la vibración del tipo C-O “Estiramiento” así como una serie de picos definidos en la región de 1700 a 1550 cm^{-1} . Estos picos si se comparan con el espectro de los nanotubos concuerdan con este. Esto nos permite afirmar que para identificar la presencia de nanotubos en una matriz polimérica basada en el PTT se puede hacer observando la región 1700 a 1550 cm^{-1} , lo cual las diferencia de las muestras del PTT puro.

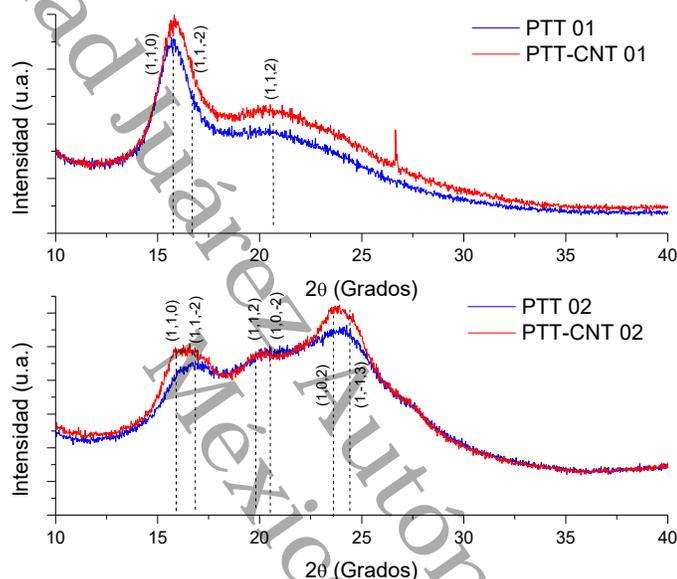


Figura 50. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de las muestras PTT y PTT-CNT.

En la Figura 50 se comparan los patrones XRD de las muestras puras contra sus contrapartes reforzadas con CNT. Se puede observar que las muestras que presentaron mayor resistencia mecánica presentan espectros similares y tal como se puede apreciar en la Tabla 17 son las que poseen un grado de cristalinidad por arriba del 9%.

Tabla 17. Grados de cristalinidad de las distintas fibras sintetizadas.

Muestra	Grado de cristalinidad
PTT 01	9.44%
PTT 02	4.90%
PTT-CNT 01	9.35%
PTT-CNT 02	6.61%

Los patrones XRD de las muestras PTT 02 y PTT-CNT 02 poseen picos similares, sin embargo, en la muestra PTT-CNT 02 la cual presenta un mayor grado de cristalinidad que la muestra PTT 02 los picos cristalinos son más intensos.

Comparando las morfologías de las fibras se puede observar que las fibras con mayor resistencia presentan un ordenamiento paralelo al eje longitudinal de la fibra, ya que las fibras quebradizas el orden en las fibrillas no muestra ningún patrón.

México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

CAPITULO IV. Conclusiones

Se comprobó que con el método de deposición química de vapor es posible obtener nanotubos de carbono tanto de pared sencilla como de pared múltiple empleando los subproductos de la pirólisis selectiva del tereftalato de polietileno. Estos resultados fueron corroborados mediante micrografías, sin embargo, se encontró que estos contenían un 12% de residuos de catalizador de hierro.

Tras haber realizado distintos tratamientos de purificación se determinó que el tratamiento óptimo para la purificación de los nanotubos consiste en una oxidación seca por 4 horas a una temperatura de 400°C, seguido de una oxidación húmeda empleado una solución acida al 5 molar acompañada de calentamiento (80°C) y agitación.

Con dicho tratamiento de purificación se logró reducir el contenido de residuos de catalizador de un 12% a un 1% sin dañar significativamente la estructura de los nanotubos de carbono, lo cual fue corroborado mediante microscopia de transmisión de electrones. Esto permitió usar los nanotubos como nano relleno en las fibras de polímeros reforzados.

Se pudieron obtener fibras de tereftalato de politrimetileno y tereftalato de politrimetileno reforzado con nanotubos de carbono empleando el método de síntesis de polimerización *in situ*. Esto fue a través de la esterificación de ácido terftálico y 1,3-propanodiol.

De cada lote solo el 1% presentaba las propiedades esperadas para este material. Al realizar un análisis de patrones de difracción de rayos X se determinó que las fibras más con mayor dureza presentaban un grado de cristalinidad por encima del 9%. El análisis morfológico reveló que estas mostraban un ordenamiento en sus fibrillas poliméricas paralelo al eje longitudinal de la fibra.

Mediante la espectrometría de rayos infrarrojos por transformada de Fourier se pudo identificar los grupos funcionales que corresponden en ambos casos al tereftalato de polítrimetileno. De igual forma se observó que las muestras que contenían nanotubos de carbono al 0.1% de peso presentaron un pico en 975 cm^{-1} el cual está asociado a la vibración del tipo C-O “Estiramiento” y una serie de picos definidos en la región de 1700 a 1550 cm^{-1} . Estas bandas encontradas permiten identificar de forma rápida la presencia de nanotubos en la matriz polimérica de nanotubos de carbono.

La fragilidad que presentaron las muestras es atribuible a la baja cristalinidad que presentaron, se presume que es pudo ser causado por que la reacción necesitaba mas tiempo para completar la polimerización y el incremento de la masa molecular del polímero.

De igual manera se cree que el método de extrusión empleado no fue el adecuado ya que es este el que le proporciona una orientación a las fibras y las micrografías de barrido de electrones mostraron que el material frágil carecía de orden.

CAPITULO V. Recomendaciones y perspectivas

Mejorar las condiciones de operación del reactor o realizar la reacción en un reactor con controladores y sensores más precisos.

Incrementar el tiempo de deshidratación en la primera etapa de la reacción de policondensación para recuperar toda el agua posible y permitir reaccionar todo el TPA.

Incrementar el tiempo de vacío en la segunda etapa de la reacción de policondensación para recuperar todo el PDO que se encontraba en exceso y no reaccionó.

Modificar la longitud de la garganta de extrusión para permitir un ordenamiento de las fibrillas del polímero para que al ser solidificado este sea más resistente o como alternativa obtener pellets del polímero y posteriormente en un dispositivo adecuado producir la fibra y obtener la cantidad suficiente para ser caracterizada mecánicamente.

Hacer micrografías TEM a películas longitudinales y transversales hechas con microtomo, de las fibras obtenidas para conocer la distribución de los nanotubos en la matriz polimérica

Repetir los experimentos, pero con distintas concentraciones de peso de nanotubos de carbono para determinar cuál presenta las mejores propiedades mecánicas.

Encontrar un uso o aplicaciones al material: se plantea emplear la fibra con mejores propiedades mecánicas para hacer un tejido y realizar pruebas de balística para determinar si puede ser usado como alternativa para el Kevlar en la fabricación de blindajes.

CAPITULO VI. Referencias

1. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
2. Gupta, A. and V. Choudhary, *Effect of multi-walled carbon nanotubes on mechanical and rheological properties of poly(trimethylene terephthalate)*. Journal of Materials Science, 2014. **49**(10): p. 3839-3846.
3. Chen, Z., et al., *Preparation and characterization of poly(trimethylene terephthalate)-poly(ethylene oxide terephthalate) segmented copolymer/multiwalled carbon nanotubes composites by in situ polymerization*. Polymer Engineering & Science, 2012. **53**(5): p. 914-922.
4. Beyou, E., et al., *Polymer Nanocomposites Containing Functionalised Multiwalled Carbon NanoTubes: a Particular Attention to Polyolefin Based Materials*, in *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*. 2013, InTech.
5. Khan, W., R. Sharma, and P. Saini, *Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications*, in *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*. 2016, InTech.
6. Ismail, A.F., et al., *A REVIEW OF PURIFICATION TECHNIQUES FOR CARBON NANOTUBES*. Nano, 2008. **03**(03): p. 127-143.
7. Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 837-867.
8. Fan, J., et al., *Kevlar nanofiber-functionalized multiwalled carbon nanotubes for polymer reinforcement*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **141**(2-3): p. 861-868.
9. Dai, L. and J. Sun, *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes-Polymer Composites*, in *Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites*. 2016, InTech.
10. Gupta, A. and V. Choudhary, *Effect of multiwall carbon nanotubes on thermomechanical and electrical properties of poly(trimethylene terephthalate)*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. **123**(3): p. 1548-1556.
11. Chin, C., Sarathchandran, and S. Thomas, *Poly (trimethylene terephthalate) The New Generation of Engineering Thermoplastic Polyester*, in *Polyester*. 2012, InTech.
12. Rolant, E.M., *Carbon Nanotube Synthesis*, in *Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices*, J.M. Marulanda, Editor. 2011, InTech.
13. Sur, U.K., *Carbon Nanotube Radio*, in *Carbon Nanotubes-From Research to Applications*. 2011, InTech.
14. Lee, C.-S. and Y. Hyun, *Preparation and Characterization of Carbon Nanofibers and its Composites by Chemical Vapor Deposition*. 2016.
15. Duong, H.M., et al., *Advanced Fabrication and Properties of Aligned Carbon Nanotube Composites: Experiments and Modeling*. 2016.
16. Liu, C. and H.-M. Cheng, *Carbon nanotubes: controlled growth and application*. Materials Today, 2013. **16**(1-2): p. 19-28.
17. Georgakilas, V., et al., *Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures*. Chemical Reviews, 2015. **115**(11): p. 4744-4822.
18. Sanchez-Valencia, J.R., et al., *Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes*. Nature, 2014. **512**: p. 61.
19. Liu, J., et al., *The formation mechanism of chiral carbon nanotubes*. Physica B: Condensed Matter, 2018. **530**: p. 277-282.

20. Wang, H., et al., *Catalysts for chirality selective synthesis of single-walled carbon nanotubes*. Carbon, 2015. **81**: p. 1-19.
21. Zhao, S., et al., *Carbon Nanostructures Production by AC Arc Discharge Plasma Process at Atmospheric Pressure*. Journal of Nanomaterials, 2011. **2011**: p. 1-6.
22. Scott, C.D., et al., *Erratum to: Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser ablation process*. Applied Physics A, 2002. **74**(1): p. 11-11.
23. Chrzanowska, J., et al., *Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength*. physica status solidi (b), 2015. **252**(8): p. 1860-1867.
24. Kumar, M. and Y. Ando, *Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010. **10**(6): p. 3739-3758.
25. Kumar, M., *Carbon nanotube synthesis and growth mechanism*, in *Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications*. 2011, InTech.
26. Kato, T. and R. Hatakeyam, *Recent Progress of Plasma CVD for Structure Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes*, in *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*. 2013, InTech.
27. Braun, D., et al., *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. 2013: Springer Nature.
28. Odian, G., *Principles of Polymerization, Fourth Edition*. 2004: John Wiley and Sons Ltd.
29. Wypych, G., *Handbook of Polymers*. 2016: Elsevier Science.
30. Nicholson, J.W., *The Chemistry of Polymers*. 2017: Royal Society of Chemistry.
31. Fink, J.K., *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers (Plastics Design Library)*. 2017: William Andrew.
32. Wu, D., et al., *Electrospinning of poly(trimethylene terephthalate)/carbon nanotube composites*. European Polymer Journal, 2011. **47**(3): p. 284-293.
33. Xu, Y., et al., *Crystallization behavior of poly(trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites*. Journal of Materials Science, 2007. **43**(1): p. 417-421.
34. Chuah, H.H., *Poly (trimethylene terephthalate)*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2003.
35. Liu, Z., K. Chen, and D. Yan, *Nanocomposites of poly(trimethylene terephthalate) with various organoclays: morphology, mechanical and thermal properties*. Polymer Testing, 2004. **23**(3): p. 323-331.
36. Choudhary, V., B.P. Singh, and R.B. Mathur, *Carbon Nanotubes and Their Composites, in Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*. 2013, InTech.
37. Mark, J.E., *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2007: Springer-Verlag GmbH.
38. Wu, C.-S., *Synthesis and characterization of poly (trimethylene terephthalate) nanocomposites incorporating multi-walled carbon nanotubes*. Journal of applied polymer science, 2009. **114**(3): p. 1633-1642.
39. Hamadneh, N., W. Khan, and W. Khan, *Polymer nanocomposites – synthesis techniques, classification and properties*. 2016.
40. Camargo, P., K.G. Satyanarayana, and F. Wypych, *Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities*. Vol. 12. 2009.
41. *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*, ed. K.K. Kar, J.K. Pandey, and S. Rana. 2015: Springer Nature.
42. Bansal, S. and P. Raichurkar, *Review on the Manufacturing Processes of Polyester-PET and Nylon-6 Filament Yarn*. Vol. 2. 2016. 23-28.

43. Taşdemir, M., et al., *Investigation of Properties of Polymer/Textile Fiber Composites*. International Journal of Polymeric Materials, 2010. **59**(3): p. 200-214.
44. Helmut Günzler, I.I. and A. Williams, *Handbook of analytical techniques*. Vol. 1. 2001: Wiley-VCH. 1-2.
45. JEOL. *Scanning Electron Microscope A To Z - Basic Knowledge For Using The SEM*. Available from: https://www.jeol.co.jp/en/applications/pdf/sm/sem_atoz_all.pdf.
46. Syed, J., *Scanning Electron Microscopy in Oral Research*. Vol. 26. 2018. 189-195.
47. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, in *Electron Microscopy of Polymers*, G.H. Michler, Editor. 2008, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 87-120.
48. Tripathi, G., et al., *A comparative study of arc discharge and chemical vapor deposition synthesized carbon nanotubes*. international journal of hydrogen energy, 2012. **37**(4): p. 3833-3838.
49. Milman, B.L., *Techniques and Methods of Identification*, in *Chemical Identification and its Quality Assurance*, B.L. Milman, Editor. 2011, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 23-39.
50. anka, P., *Uses of Transmission Electron Microscope in Microscopy and its Advantages and Disadvantages*. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 2018. **7**(05): p. 743-747.
51. *Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials*. 2013: Springer.
52. Stuart, B.H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications (Analytical Techniques in the Sciences (AnTs) *)*. 2004: Wiley.
53. Antunes, E.F., et al., *Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation*. Carbon, 2006. **44**(11): p. 2202-2211.
54. Ferraro, J.R., *Introductory Raman Spectroscopy*. 2002: ACADEMIC PR INC.
55. Thompson, T. *Fundamentals of Raman Spectrometry*. 2012; Available from: <http://bwtek.com/handheld-raman/app-note-fundamentals-of-raman-spectroscopy/>.
56. Lewandowska, R., *Raman Microscopy: Analysis of Nanomaterials*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H.J. Buschow, et al., Editors. 2010, Elsevier: Oxford. p. 1-6.
57. Dinnebier, R.E. and S.J.L. Billinge, *Powder diffraction: theory and practice*. 2008: Royal Society of Chemistry.
58. Fultz, B. and J. Howe, *Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer*, in *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 2013, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-57.
59. Owen, T., *Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy: A Primer*. edit. Agilent Technologie, German, 2000.
60. Hujuri, U., A.K. Ghoshal, and S. Gumma, *Temperature-dependent pyrolytic product evolution profile for polyethylene terephthalate*. Journal of Applied Polymer Science, 2013: p. n/a-n/a.
61. Venkatachalam, S., et al., *Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate)*, in *Polyester*. 2012, InTech.
62. Burch Jr, R.R., et al., *Polymerizations based on cyclic oligomer*. 2001, Google Patents.
63. Kurian, J.V. and Y. Liang, *Preparation of poly (trimethylene terephthalate)*. 2001, Google Patents.

64. Habib, O.M.O. and J. Málek, *The activity of metal ions in catalytic esterification of aromatic carboxylic acids with aliphatic glycols*. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1976. **41**(9): p. 2724-2736.
65. Sivaram, S., V.K. Upadhyay, and I.S. Bhardwaj, *Synthesis, characterization and polycondensation of Bis-(4-hydroxybutyl) terephthalate*. Polymer Bulletin, 1981. **5**(3-4): p. 159-166.
66. Moisała, A., A.G. Nasibulin, and E.I. Kauppinen, *The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review*. Journal of Physics: condensed matter, 2003. **15**(42): p. S3011-S3011.
67. Park, J.-B., et al., *Characterization of Fe-catalyzed carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition*. Journal of Crystal Growth, 2002. **244**(2): p. 211-217.
68. Palser, A.H.R., *Interlayer interactions in graphite and carbon nanotubes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. **1**(18): p. 4459-4464.
69. Datsyuk, V., et al., *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. Carbon, 2008. **46**(6): p. 833-840.
70. Zobir, S.A.M., et al., *Raman Spectroscopic Study of Carbon Nanotubes Prepared Using Fe/ZnO-Palm Olein-Chemical Vapour Deposition*. Journal of Nanomaterials, 2012. **2012**: p. 1-6.
71. Ramakrishnan, S., et al., *Synthesis of Carbon Nanotubes from Ethanol Using RF-CCVD and Fe–Mo Catalyst*. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2014. **44**(6): p. 873-876.
72. Kuznetsov, V.L., et al., *Raman spectra for characterization of defective CVD multi-walled carbon nanotubes*. physica status solidi (b), 2014. **251**(12): p. 2444-2450.
73. Hussain, S., S.S. Islam, and T. Islam, *Purification and oxidation studies of multiwall carbon nanotubes using Raman spectroscopy*. Asian Journal of Chemistry, 2011. **23**(12): p. 5639-5639.
74. Hodkiewicz, J., *Rapid quality screening of carbon nanotubes with Raman spectroscopy*. Thermal Fischer Scientific, Application Note, 2010. **51947**.
75. Biris, A.R., et al., *Multiwall carbon nanotubes synthesized by RF-CCVD on novel CaO supported catalysts*. Physics Letters A, 2008. **372**(42): p. 6416-6419.
76. Hodkiewicz, J., *Characterizing carbon materials with Raman spectroscopy*. Thermo Scientific Application Note, 2010. **51946**.
77. Lehman, J.H., et al., *Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes*. Carbon, 2011. **49**(8): p. 2581-2602.
78. Keszler, A.M., et al., *Characterization of carbon nanotube materials by Raman spectroscopy and microscopy—A case study of multiwalled and singlewalled samples*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2004. **6**(4): p. 1269-1274.
79. Rasmussen, K., et al., *Multi-walled Carbon Nanotubes, NM-400, NM-401, NM-402, NM-403: Characterisation and Physico-Chemical Properties In: NM-Series of Representative Manufactured Nanomaterials*. Ispra, Italy: Joint Research Centre of the European Commission, 2014.
80. Childres, I., et al., *Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials*. 2013. 403-418.
81. Bokova, S.N., et al., *Raman diagnostics of multi-wall carbon nanotubes with a small wall number*. physica status solidi (b), 2010. **247**(11-12): p. 2827-2830.

82. Mi, H., Z. Ma, and J.P. Blanchard, *Raman Spectroscopy for Monitoring Strain on Graphene and Oxidation Corrosion on Nuclear Claddings*. 2017.
83. Das, A., B. Chakraborty, and A.K. Sood, *Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects*. Bulletin of Materials Science, 2008. **31**(3): p. 579-584.
84. Irurzun, V.M., M.P. Ruiz, and D.E. Resasco, *Raman intensity measurements of single-walled carbon nanotube suspensions as a quantitative technique to assess purity*. Carbon, 2010. **48**(10): p. 2873-2881.
85. Lin, C.-C. and Y.-W. Lin, *Synthesis of Carbon Nanotube/Graphene Composites by One-Step Chemical Vapor Deposition for Electrodes of Electrochemical Capacitors*. Journal of Nanomaterials, 2015. **2015**: p. 1-8.
86. Li, Z.F., et al., *The quantitative characterization of the concentration and dispersion of multi-walled carbon nanotubes in suspension by spectrophotometry*. Nanotechnology, 2006. **17**(15): p. 3692-3698.
87. Karachevtsev, V.A., et al., *Decrease of carbon nanotube UV light absorption induced by π - π -stacking interaction with nucleotide bases*. Carbon, 2010. **48**(13): p. 3682-3691.
88. Rance, G.A., et al., *UV-vis absorption spectroscopy of carbon nanotubes: Relationship between the π -electron plasmon and nanotube diameter*. Chemical Physics Letters, 2010. **493**(1): p. 19-23.
89. Tan, K.H., et al., *Optical Studies on Multiwalled Carbon Nanotubes via Modified Wolff-Kishner Reduction Process*. Advanced Materials Research, 2011. **194-196**: p. 618-624.
90. Arepalli, S., et al., *Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality*. Carbon, 2004. **42**(8): p. 1783-1791.
91. Kim, K.J., J.H. Bae, and Y.H. Kim, *Infrared spectroscopic analysis of poly(trimethylene terephthalate)*. Polymer, 2001. **42**(3): p. 1023-1033.
92. Piccinini, P., C. Senaldi, and J.A. Lopes, *Fibre Labelling: Polytrimethylene Terephthalate-PTT-DuPont*. Report EUR, 2013. **25777**.
93. Chen, Z., J.N. Hay, and M.J. Jenkins, *FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization*. European Polymer Journal, 2012. **48**(9): p. 1586-1610.
94. Liu, J., et al., *Thermal degradation and isothermal crystalline behavior of poly(trimethylene terephthalate)*. Chinese Chemical Letters, 2009. **20**(4): p. 487-491.
95. Wang, B., et al., *Poly (trimethylene terephthalate) crystal structure and morphology in different length scales*. Polymer, 2001. **42**(16): p. 7171-7180.
96. Szymczyk, A., et al., *The influence of soft segment length on structure and properties of poly(trimethylene terephthalate)-block-poly(tetramethylene oxide) segmented random copolymers*. Polymers for Advanced Technologies, 2010. **22**(1): p. 72-83.
97. Ribeiro, R.F., et al., *Thermal Stabilization study of polyacrylonitrile fiber obtained by extrusion*. Polímeros, 2015. **25**(6): p. 523-530.