

# Caracterización de nanofibras de carbono modificadas superficialmente con plasma de etileno

## Characterization of carbon nanofibers superficially modified with ethylene plasma

J. Borjas Ramos<sup>1</sup>, M. Téllez Rosas<sup>1</sup>, F. Ávalos Belmontes<sup>1</sup>, G. Neira Velázquez<sup>2</sup>, F. Ramos de Valle<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Docente e investigador, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Departamento de Posgrado en Ciencia y Tecnología de Materiales.*

<sup>2</sup> *Docente e Investigador, Centro de Investigación en Química Aplicada, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Grupo de investigadores del CIQA. e-mail: jborjas@ciqa.mx*

Recibido 15/10/11, Aceptado 1/12/2011

### Resumen

Nanofibras de carbono (CNFs) han sido tratadas superficialmente mediante polimerización por plasma de etileno. Después del tratamiento, las CNFs fueron caracterizadas por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Difracción de Rayos X (WAXS) y Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM- Jeol JSM7401F) en modalidad de transmisión (STEM). Finalmente, las CNFs tratadas y no tratadas fueron probadas en agua, cloroformo y triclorobenceno (TCB) con la finalidad de observar el grado de dispersión de las fibras en estos solventes.

El análisis por FTIR muestra señales correspondientes a la parte orgánica depositada sobre la superficie de las CNFs. En el análisis por TGA se puede apreciar una mayor pérdida en peso para las CNFs tratadas en comparación con las CNFs no tratadas. Las pruebas de dispersión muestran que las CNFs tratadas y no tratadas exhiben un comportamiento distinto en cada uno de los solventes usados. Además, los resultados obtenidos por STEM indican que las CNFs tratadas tienen diferentes características morfológicas respecto a las no tratadas.

**Palabras Clave:** Nanofibras de Carbono, Nanocompuestos, Polimerización por Plasma.

### Abstract

Carbon nanofibers (CNFs) have been surface modified by plasma polymerization of ethylene. After treatment, the CNFs were characterized by spectroscopy Fourier Transform Infrared (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), X-ray diffraction (WAXS) and Scanning Electron Microscopy Field Emission (FESEM- Jeol JSM7401F) in transmission mode (STEM). Finally, the CNFs treated and untreated were tested in water, chloroform and trichlorobenzene (TCB) in order to observe the degree of dispersion of the fibers in these solvents.

The FTIR analysis shows signals corresponding to the organic part deposited on the surface of the CNFs. In the TGA analysis can be seen a greater loss weight for treated CNFs compared to untreated CNFs. Dispersion test show that the treated and untreated CNFs exhibit a different behavior in each of the solvents used. Moreover, the results obtained by STEM indicated that treated CNFs have different morphological characteristics compared to the untreated.

**Keywords:** Carbon Nanofibers, Nanocomposites, Plasma Polymerization.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las nanofibras de carbón han llegado a sustituir a las fibras de carbón convencionales y a los nanotubos de carbón. Debido a su bajo precio respecto al costo de los nanotubos, en años recientes han despertado el interés de usarlas como material reforzante en la obtención de nanocompuestos poliméricos [1]. Las CNFs son modificadas superficialmente para incrementar su compatibilidad/afinidad hacia la matriz polimérica y puedan así formar nanocompuestos con alta interacción interfacial [2]. Entre mayor sea la compatibilidad/afinidad entre las CNFs y la matriz polimérica, mayor será la atracción/adhesión entre las partes. De tal manera que cuando el nanocompuesto es sometido a un esfuerzo mecánico, se produce una mayor transferencia de esfuerzo de la matriz polimérica hacia las CNFs [3-8].

La técnica de plasma es un método relativamente simple, directo y "seco" para modificar la superficie de diversos sustratos o para depositar un recubrimiento específico sobre esos sustratos. Esta técnica ha sido usada extensamente para modificar una gran variedad de matrices poliméricas, sin embargo, está empezando a usarse para la modificación superficial de diversas nanopartículas [9-12]. Distintas nanopartículas modificadas por plasma han probado la eficiencia de esta técnica dando como resultado una mejora importante en las propiedades mecánicas de sus nanocompuestos poliméricos [13-15]. Cuando en el tratamiento por plasma se usa un gas polimerizable, como etileno, se produce la denominada polimerización por plasma y sobre las nanopartículas se depositará una capa ultradelgada de polietileno.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de CNFs modificadas superficialmente mediante polimerización por plasma de etileno. Dicha caracterización se llevo a cabo por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) con la finalidad de observar algún incremento en las bandas ubicadas a 2924 y 2848  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a materia orgánica, Análisis Termogravimétrico (TGA) para determinar la pérdida en peso de las CNFs, que en caso de ser mayor en las CNFs tratadas por plasma sería indicativo de la depositación de una capa ultrafina polimérica sobre la superficie de las mismas, Difracción de Rayos X (WAXS) para observar si la estructura cristalina de las CNFs se ve afectada por el tratamiento por plasma, y finalmente Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM- Jeol JSM7401F) en modalidad de transmisión (STEM) con el objetivo de observar algún recubrimiento o cambio en la morfología superficial de las CNFs. Además, las CNFs fueron expuestas en agua, cloroformo y TCB.

## 2. METODOLOGÍA

Las CNFs utilizadas fueron compradas a la empresa Pyrograf Products Inc. Son de tipo PR-24 grado PS, con diámetros de alrededor de 100 nm, densidad de 1.95  $\text{g}/\text{cm}^3$  y una área superficial de 45  $\text{m}^2/\text{g}$ . Estas CNFs fueron modificadas superficialmente mediante polimerización por plasma usando como monómero gas de etileno (IN-FRA) de ultra alta pureza (99.99%). La finalidad de aplicar este tratamiento a las CNFs es el de depositar sobre su superficie una capa de polietileno de espesor nanométrico. Esta capa polimérica tendrá propiedades superficiales similares a la de la matriz polimérica del nanocompuesto, lo cual promoverá la compatibilidad entre ambas fases. La modificación de las nanopartículas se llevo a cabo en un reactor de plasma de radiofrecuencia marca Advance Energy RFX600 de 13.56 MHz. El tratamiento se realizó a una potencia de 40 W, a una presión de trabajo de  $2.1 \times 10^{-1}$  mbar, durante 1 h.

El análisis FTIR se realizó en un Espectrofotómetro FTIR NICOLET 710. La prueba se llevó a cabo a 32 escaneos, en modo de transmisión. Para realizar esta prueba fue necesario elaborar una pastilla de muestra/KBr.

Se utilizó un Difractómetro de Rayos X modelo Siemens d 5000 en Ángulos Amplios en un intervalo de 10 a 90° (WAXS). Las evaluaciones se realizaron con un tamaño de paso de 0.02. El ánodo utilizado es de cobre (Cu) con una longitud de onda de 1.5406 Å.

El cambio en la morfología superficial de las CNFs fue estudiado por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM- Jeol JSM7401F). Las micrografías se tomaron en la modalidad de transmisión (STEM). Para ello se utilizaron viales de 5 mL para mezclar 1 mg de CNFs y 4 mL de acetona. Estos viales se sonificaron durante 5 min con la finalidad de promover la dispersión de las CNFs. Después de dispersarlos, se tomaron las rejillas para STEM con una pinza y se sumergieron en la dispersión de CNFs/acetona. La rejilla se dejó secar dentro de un desecador durante 5 horas.

El análisis TGA de las CNFs se realizó en un equipo TA-Q500. Las condiciones de prueba fueron las siguientes: velocidad de calentamiento de 10° C/min en atmósfera de nitrógeno con un flujo continuo de 50 ml/min, la cantidad de muestra empleada fue de 0.7-2.6 mg, la temperatura fue de 25 a 800 °C.

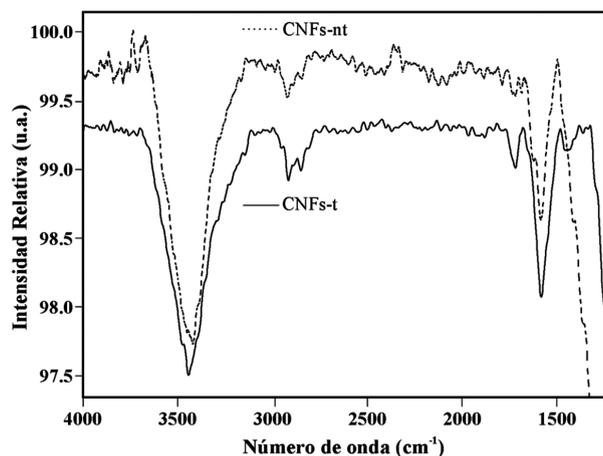
Las CNFs tratadas y no tratadas fueron expuestas en agua, cloroformo y triclorobenceno (TCB) para evaluar su comportamiento. Para ello, se pesaron  $4 \pm 1$  mg de muestra y se

depositan en un vial con 10 mL de cada uno de los solventes. Una vez hecho esto, las muestras se agitan, se dejan reposar 30 minutos y se procede a tomar las fotografías.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis FTIR de las CNFs tratadas (CNFs-t) y no tratadas (CNFs-nt) se muestran en la figura 1. Las CNFs-t presentan señales más intensas en  $2924\text{ cm}^{-1}$  y  $2848\text{ cm}^{-1}$  con respecto a las CNFs-nt. El doblete en  $2924$  y  $2848\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  [16]. La banda a  $1587\text{ cm}^{-1}$  es propia del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  de grupos aromáticos en el grafeno. Los resultados obtenidos por FTIR sugieren que el tratamiento por plasma promueve un incremento en la concentración de material orgánico depositado sobre la superficie de las CNFs-t. Este material orgánico corresponde a polietileno, el cual se obtiene del proceso de polimerización por plasma de etileno.

Figura 1. Espectro Infrarrojo de CNFs-nt y CNFs-t.  
Figure 1. Infrared Spectra of CNFs-nt and CNFs-t.



La figura 2 muestra el termograma de las CNFs-t y CNFs-nt. Antes de la descomposición de las CNFs que ocurre aproximadamente a los  $600^\circ\text{C}$ , las CNFs-nt presentan una pérdida alrededor del 0.2% a los  $300^\circ\text{C}$  mientras que las CNFs-t presentan aproximadamente una pérdida en peso del 3.0% a la misma temperatura. Esta diferencia de pérdida en peso está asociada a la pérdida de material orgánico depositado sobre la superficie de las CNFs-t como resultado de la exposición al plasma de etileno (ver ampliación).

Los patrones de difracción de rayos X de las CNFs-nt (A) y CNFs-t (B) se muestran en la figura 3. Se puede apreciar que no hay un cambio significativo en las señales de difracción. Esto sugiere que el tratamiento por plasma no destruye la estructura cristalina de las CNFs. Además, la

señal en  $26^\circ$  asociada al plano (002) que corresponde a la distancia entre las capas de grafeno que conforman a las CNFs no muestra un desplazamiento, lo cual sugiere que el tratamiento por plasma es netamente superficial y no modifica las capas internas de las CNFs. La señal más intensa propia del plano (002) está asociada con un promedio del espacio intercapa con  $0.338\text{ nm}$  [17]. Respecto a la señal ubicada a  $44^\circ$  corresponde al panel de las nanofibras de carbón como lo han indicado algunos autores [18-19]. La señal en  $53^\circ$  normalmente se debe a la presencia de residuos de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) utilizada como catalizador durante la síntesis de las CNFs.

Figura 2. Termograma de CNFs-t y CNFs-nt.  
Figure 2. Thermogram of CNFs-t and CNFs-nt.

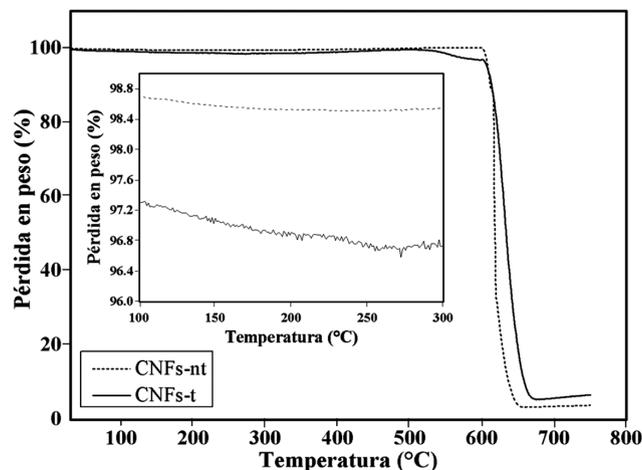
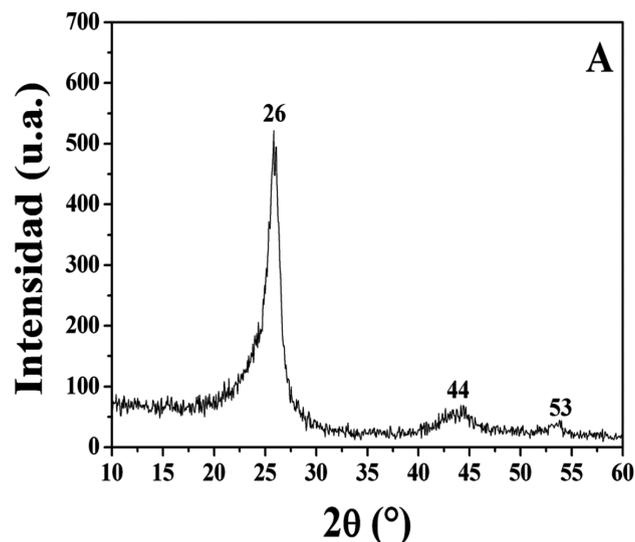
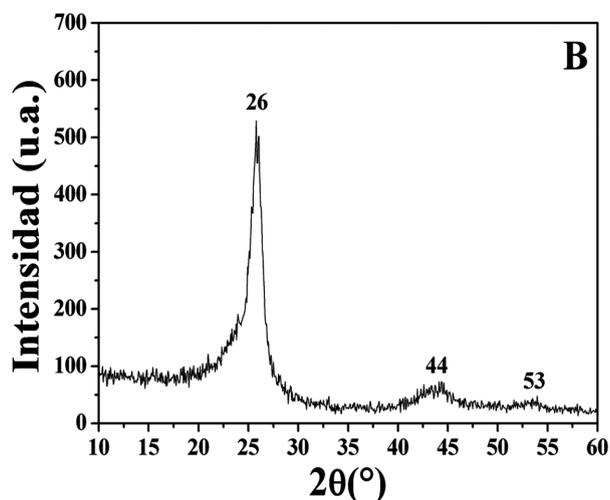


Figura 3. Difractogramas de CNFs-nt (A) y CNFs-t (B).  
Figure 3. Diffractograms of CNFs-nt (A) and CNFs-t (B).

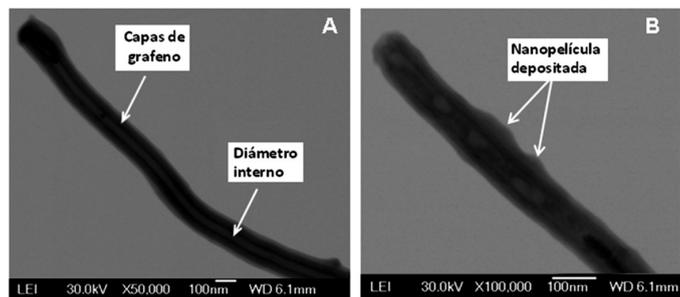




En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo en modalidad de transmisión (STEM) de las CNFs-nt (A) y CNFs-t (B).

**Figura 4.** Imágenes obtenidas por STEM de CNFs-nt (A) y CNFs-t (B).

**Figure 4.** Images obtained by STEM of CNFs-nt (A) and CNFs-t (B).



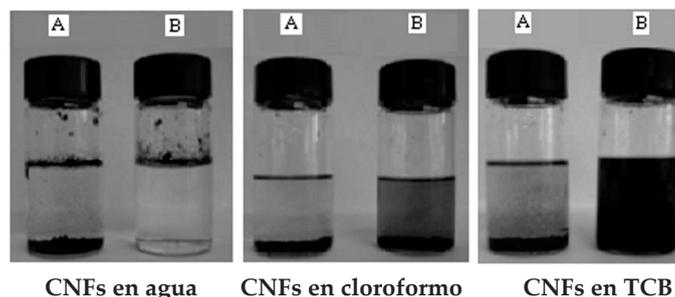
La figura 4 A presenta una superficie homogénea. Se puede observar que las CNFs presentan tres fases. La fase del centro corresponde al diámetro interno de las CNFs que es hueco. La parte oscura corresponde a las capas de grafeno que conforman a las CNFs. La última capa ultrafina puede corresponder a carbón amorfo depositado durante la síntesis de las CNFs. En la figura 4 B, se puede observar que la capa externa de las CNFs presenta irregularidades superficiales comparadas con aquellas sin tratar. Estas irregularidades superficiales pueden ser debidas a la deposición de una capa ultrafina de polímero de etileno. En el caso de las CNFs-t no es posible apreciar la fase oscura que corresponde a las capas de grafeno, esto es debido a la capa ultrafina de polietileno depositada sobre las CNFs-t.

Finalmente, en la figura 5 se muestran los resultados de dispersión de las CNFs-nt (A) y CNFs-t (B) en agua, cloro-

formo y TCB. Cuando las CNFs-nt se incorporan al agua, inmediatamente sedimentan, además, cuando son inmersas en cloroformo y TCB presentan el mismo comportamiento. Sin embargo, cuando las CNFs-t son inmersas en agua, flotan debido al recubrimiento orgánico (polietileno) depositado en su superficie, el cual posee una densidad menor a la del agua. Las CNFs-t que fueron expuestas en cloroformo y TCB, muestra claramente una diferencia significativa en las propiedades superficiales debido al tratamiento por plasma de etileno. Este comportamiento se explica por la similitud en las polaridades entre el disolvente y en recubrimiento orgánico depositado en la superficie de las CNFs-t.

**Figura 5.** Fotografías de CNFs-nt (A) y CNFs-t (B) en diferentes solventes.

**Figure 5.** Photographs of CNFs-nt (A) and CNFs-t (B) in different solvents.



Las pruebas de dispersión muestran que existe una diferencia sustancial en el comportamiento de las CNFs tratadas y no tratadas. El análisis de STEM indica que hay diferencias en la morfología superficial de las CNFs tratadas y no tratadas. El análisis por STEM muestra que las CNFs tratadas presentan una morfología superficial que no se aprecia en las CNFs no tratadas.

#### 4. CONCLUSIONES

\*Los resultados obtenidos mediante Espectroscopía Infrarroja (FTIR) muestran que en el caso de las CNFs-t hay una mayor cantidad de materia orgánica debido a que el tratamiento mediante polimerización por plasma promueve la deposición de una capa ultrafina de polietileno sobre la superficie de las CNFs.

\*En el Análisis Termogravimétrico (TGA) se pudieron constatar los resultados obtenidos por FTIR ya que a los 300°C se observa que las CNFs-t presentan una mayor pérdida en peso respecto a las CNFs-nt. Esto es debido a la pérdida de material orgánico depositado sobre la superficie de las CNFs-t.

\*El tratamiento por plasma de etileno modifica superficialmente las características químicas y morfológicas de

las CNFs, estos cambios son muy notables en las pruebas de dispersión y en el análisis por STEM.

\*El análisis de Difracción de Rayos X permite deducir que el tratamiento por plasma no destruye la estructura cristalina de las CNFs, es decir, las propiedades físicas y químicas de las CNFs permanecen íntegras.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece la valiosa participación de Pablo González Morones, Guadalupe Méndez Padilla, Blanca Huerta Martínez, María Lopez Quintanilla, Teresa Rodríguez Hernández y Luis Enrique Reyes Vielma por su colaboración en la parte técnica. Se agradece el apoyo del CONACyT por el apoyo económico a través del proyecto con clave CB-2005/49087.

## REFERENCIAS

[1] Haggemueller, R., Guthy, C., Lukes, J. R., Fischer, J. E., Winey, K. I. Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites. Thermal and Electrical Conductivity, *Macromolecules*, 40 (7), 2417-2421, 2007.

[2] Fiedler, B., Gojny, F. H., Wichmann, M. H. G., Nolte, M. C. M., Schulte, K. Fundamental Aspects of Nano-Reinforced Composites, *Comp Sci. Technol.*, 66 (16), 3115-3125, 2006.

[3] Tibbetts, G. G., McHugh, J. J. Mechanical Properties of Vapor-Grown Carbon fiber Composites with Thermoplastic Matrices, *J. Mater. Res.*, 14 (7), 2871-2880, 1999.

[4] Lozano, K., Barrera, E. V. Nanofiber Reinforced Thermoplastic Composites I. Thermoanalytical and Mechanical Analyses, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79 (1), 125-133, 2001.

[5] Carneiro, O.S., Maia, J. M. Rheological Behavior of (Short) Carbon Fiber/Thermoplastic Composites. Part II: The Influence of Matrix Type, Processes Conditions and Level of Incorporation, *Polym. Compos.*, 21 (6), 970-977, 2000.

[6] Cooper, C. A., Ravich, D., Lips, D., Mayer, J., Wagner, H. D. Distribution and Alignment of Carbon Nanotubes and Nanofibrils in a Polymer Matrix, *Compos. Sci. Technol.*, 62 (7-8), 1105-1112, 2002.

[7] Sandler, J., Windle, A. H., Werner, P., Altstadt, V., Es, M. V., Shaffer, M. S. P. Carbon Nanofibre Reinforced Poly(ether ether ketone) Fibres, *J. Mater. Sci.*, 38 (10), 2135-2141, 2003.

[8] Patton, R. D., Pittman, C. U., Wang, L., Hill, J. R. Vapor Grown Carbon Fiber Composites with Epoxy and

Poly(phenylene sulfide) Matrices, *Compos. Part A*, 30 (9), 1081-1091, 1999.

[9] Qingsong, Y., Young Jo, K. Hongbin, Ma. Plasma Treatment of Diamond Nanoparticles for Dispersion Improvement in Water, *Appl. Phys. Lett.*, 88 (23), 231503, 2006.

[10] Shi, D., He, P. Surface Modifications of Nanoparticles and Nanotubes by Plasma Polymerization, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 7 (2), 97-107, 2004.

[11] He, W., Guo, Z., Pu, Y., Yan, L., Si, W. Polymer Coating on the Surface of Zirconia Nanoparticles by Inductively Coupled Plasma Polymerization, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (6), 896-898, 2004.

[12] Zhu, F., Kong, E. S-W., Zhang, J., Zhang, Y. Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles through Plasma Polymerization of Acrylic Acid, *Chem. Phys. Lett.*, 423 (4-6), 270-275, 2006.

[13] Shi, D., He, P., Lian, J., Wang, L. M., Ooij W. J. Plasma Deposition and Characterization of Acrylic Acid Thin film on ZnO nanoparticles, *J. Mater. Res.*, 17(10), 2555-2560, 2002.

[14] Ramos-deValle, L.F., Neira-Velázquez, M.G., Hernández-Hernández, E. Surface Modification of CNFs via Plasma Polymerization of Styrene Monomer and Its Effect on the Properties of PS/CNF Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 107 (3), 1893-1899, 2008.

[15] Shi, D., Lian, J., He, Wang, L. M., van Ooij, W. J. Schulz, M., Liu, Y. Mast, D. B. Plasma Deposition of Ultrathin Polymer Films on Carbon Nanotubes, *App. Phys. Lett.*, 1 (27), 5216-5218, 2002.

[16] Ros, T. G., van Dillen, A. J., Geus, J. W., Koningsberger, D. C. Surface Oxidation of Carbon Nanofibers, *Chem. Eur. J.*, 8 (5), 1151-1162, 2002.

[17] Chamssedine, F., Dubois, M., K. Guérin, K., Giraudet, J., Masin, F., Ivanov, D. A., Vidal, L., Yazami, R., Hamwi, A. Reactivity of Carbon Nanofibers with Fluorine Gas, *Chem. Mater.*, 19 (2), 161-172, 2007.

[18] Belin, T., Epron, F. Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review, *Mat. Sci. Eng. B*, 119 (2), 105-118, 2005.

[19] Zhu, W. Z., Miser, D. E., Chan, W. G., Hajaligol, M. R. Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes Prepared by Carbon Arc Cathode Deposit, *Mat. Chem. Phys.*, 82 (3), 638-647, 2003.