

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**DISPERSIÓN DE NITRURO DE BORO Y DISULFURO DE MOLIBDENO EN  
POLIPROPILENO INJERTADO CON UN DERIVADO DE PIRENO**

**PRESENTA  
ING. ANGEL ALBERTO AGUILAR MORONES**

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

**NOVIEMBRE, 2018**

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



**TESIS**

**DISPERSIÓN DE NITRURO DE BORO Y DISULFURO DE MOLIBDENO EN  
POLIPROPILENO INJERTADO CON UN DERIVADO DE PIRENO**

**PRESENTA**  
**ING. ANGEL ALBERTO AGUILAR MORONES**

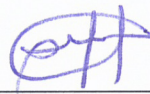
**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO**

**NOVIEMBRE, 2018**

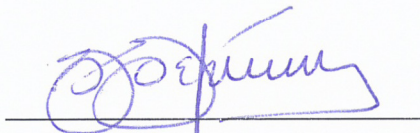
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “DISPERSIÓN DE NITRURO DE BORO Y DISULFURO DE MOLIBDENO EN POLIPROPILENO INJERTADO CON UN DERIVADO DE PIRENO”, realizada por el alumno ANGEL ALBERTO AGUILAR MORONES, con número de matrícula 1375981, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.



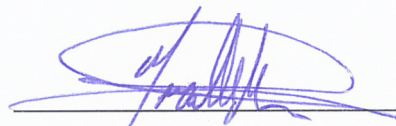
Director de tesis

Dra. Sofía Vázquez Rodríguez



Revisor

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán



Revisor

Dra. Nora A. García Gómez



Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado

## **Agradecimientos**

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de la maestría y por el apoyo recibido a través del Proyecto de Investigación de Ciencia Básica 240271.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por permitirme realizar mis estudios de maestría.

A mi asesora, la Dra. Sofía Vázquez, por su dirección y consejo.

Al Centro de innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, en especial al departamento de Materiales Avanzados.

Al laboratorio de Microscopía Electrónica y a la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada, en especial a la Dra. Ivana Moggio y al Dr. Eduardo Manuel Arias Marín por la caracterización de microscopía de fluorescencia y de Resonancia Magnética Nuclear de Protón.

Al departamento de difracción de rayos X de Centro de investigación y desarrollo tecnológico de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, en especial a la M.C. Gabriela González Juárez.

A los sinodales, Dra. Selene Sepúlveda Guzmán y a la Dra. Nora A. García Gómez por dedicar parte de su tiempo en la revisión de esta tesis.

## **Dedicatoria**

A mi familia, por su apoyo incondicional

A mis amigos, por su comprensión y crítica

## CONTENIDO

Resumen.....	7
Capítulo I .....	9
Introducción y antecedentes .....	9
1.1 Introducción.....	9
1.2 Antecedentes .....	11
1.2.1 Materiales compuestos y nanocompuestos.....	11
1.2.2 Rutas para mejorar la dispersión de nanopartículas en matrices poliméricas.....	17
1.2.3 Funcionalización covalente mediante la modificación química de la superficie del BN y MoS <sub>2</sub> .....	18
1.2.4 Funcionalización no covalente.....	19
1.2.5 Polímeros funcionales como agentes compatibilizantes.....	22
1.2.6 Materiales compuestos poliméricos con partículas 2D funcionalizadas no covalentemente usando derivados de pireno.....	25
1.3 Justificación .....	26
1.4 Hipótesis .....	27
1.5 Objetivo general .....	27
1.5.1 Objetivos específicos:.....	27
Capítulo II.....	29
Parte experimental y caracterización.....	29
2.1 Materiales.....	29
2.2 Síntesis de 1,12-bis(pirenilimina) dodecano.....	30
2.3 Sonicación de BN y MoS <sub>2</sub> en xileno.....	30
2.3.1 Separación de partículas mediante centrifugado .....	31
2.4 Reacción de injerto del iminopireno en el polipropileno modificado con anhídrido maléico, para obtener el polímero PPgIPs y PPgIPp.....	32
2.5 Preparación de los materiales compuestos con polipropilenos modificados .....	32
2.5.1 Prensado de los materiales compuestos .....	33
2.6 Caracterización.....	34
2.6.1 Espectroscopia de UV-Vis.....	34

2.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	34
2.6.3 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....	35
2.6.4 Microscopía óptica de luz visible .....	35
2.6.5 Espectroscopia de Fluorescencia .....	35
2.6.6 Microscopía confocal de fluorescencia .....	36
2.6.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	36
2.6.8 Difracción de rayos X (DRX) .....	37
<b>Capítulo III.....</b>	<b>38</b>
<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>38</b>
3.1 Caracterización óptica de las partículas procesadas por ultrasonido. .....	38
3.2 Caracterización morfológica de las partículas procesadas por ultrasonido.....	40
3.3 Modificación de polipropileno injertado con anhídrido maleico utilizando un derivado de pireno. ....	42
3.4 Evaluación de la dispersión de BN en las distintas matrices poliméricas. ....	46
3.5 Evaluación de la dispersión de MoS <sub>2</sub> en las distintas matrices poliméricas. ....	50
3.6 Estudio de la fluorescencia de los materiales compuestos .....	54
3.7 Cambios fisicoquímicos y estructurales de las películas de los materiales compuestos.....	64
<b>Capítulo IV .....</b>	<b>69</b>
<b>Conclusión .....</b>	<b>69</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>71</b>
<b>Índice de figuras .....</b>	<b>75</b>
<b>Índice de tablas .....</b>	<b>77</b>
<b>Apéndices.....</b>	<b>78</b>
<b>Apéndice 1. Caracterización de 1,12-bis(pirenilimina) dodecano (IP) ....</b>	<b>78</b>
Apéndice 1.1. Espectroscopia FTIR. ....	78
Apéndice 1.2. Resonancia Magnética Nuclear de protón (NMR <sup>1</sup> H).....	79
Apéndice 1.3. Espectroscopia UV-Vis.....	81
Apéndice 1.4. Espectroscopia de fluorescencia .....	83

<b>Apéndice 2. Propiedades ópticas de las partículas en el sobrenadante de la primera centrifugación a 5000 rpm (descartadas).....</b>	<b>84</b>
<b>Apéndice 3. Curvas de calibración para determinar concentración de partículas en xileno.....</b>	<b>85</b>
<b>Apéndice 4. Espectroscopia de fluorescencia de las películas de materiales compuestos con matriz de PPgAM. ....</b>	<b>87</b>
<b>Apéndice 5. Desviación estándar para caracterización de DSC .....</b>	<b>89</b>



## Resumen

La dificultad de obtener una buena dispersión de partículas nanométricas en matrices poliméricas es un problema recurrente en el diseño de materiales nanocompuestos. El potencial uso de nanopartículas tipo 2D con excelentes propiedades como el BN y MoS<sub>2</sub> en materiales nanocompuestos, se ha visto limitado debido a la falta de una apropiada funcionalización de estas partículas para mejorar su dispersión y evitar la formación de aglomerados de partículas dentro del polímero.

En este trabajo de investigación, se procesaron partículas de BN y MoS<sub>2</sub> por medio de exfoliación en líquido asistido por ultrasonido, las cuales fueron utilizados para preparar materiales compuestos de matriz polimérica procesados en solución. Las matrices utilizadas fueron la comercialmente disponible PPgAM y una modificación de la misma mediante la reacción entre el anhídrido maleico y un compuesto derivado de pireno. Se caracterizaron las partículas después de su procesamiento, su dispersión en las diferentes matrices, la fluorescencia de los grupos pireno del polímero en la presencia de las diferentes partículas, así como las propiedades fisicoquímicas de los compuestos poliméricos.

Los resultados indicaron que hay una interacción entre las partículas de carga y los grupos pireno en el polímero, la cual favorece la dispersión y mayor presencia de las partículas en el polímero modificado con pireno, esto en comparación al polímero PPgAM. La interacción favorable de BN y MoS<sub>2</sub> con polímeros modificados con derivados de pireno, deja la puerta abierta para el estudio de materiales compuestos utilizando este tipo de matriz.

## Capítulo I

### Introducción y antecedentes

#### 1.1 Introducción

La clasificación más elemental usada para identificar los materiales va de acuerdo a sus composición química y tipo de enlace; metales, cerámicos y polímeros. Adicionalmente, existen los materiales compuestos los cuales están constituidos por dos tipos de los materiales básicos, quienes poseen una sinergia de propiedades que no son posibles en los materiales básicos.

Un material compuesto contiene dos fases, una fase continua y una fase dispersa, donde la última refuerza alguna propiedad que en la matriz sea deficiente. Si la fase dispersa está constituida por un material con alguna de sus dimensiones por debajo de los 100 nm, entonces se le denomina “material nanocompuesto”. Los materiales nanocompuestos de matriz polimérica han demostrado tener mejores propiedades que sus homólogos micro y macro, debido a que la gran área superficial de sus cargas permite un contacto más íntimo entre las fases. Además, algunas propiedades de los materiales de carga son drásticamente mejoradas cuando tienen dimensiones nanométricas, debido a que la probabilidad de presentar defectos tales como fallas de apilamiento en la estructura de la carga, se reduce conforme se disminuyen sus dimensiones.

Un inconveniente con el que se enfrenta cuando se trabaja con materiales con dimensiones nanométricas es la formación de aglomerados o agregados de estas partículas debido a su alta energía superficial. La formación de agregados de partículas dentro de una matriz polimérica impacta negativamente en el apropiado reforzamiento de las propiedades finales del material compuesto.

Afortunadamente existen diversas formas de mejorar la dispersión de las cargas, como lo son la modificación de la superficie, creando un enlace químico entre el material de carga y el polímero, pero con el inconveniente de afectar las propiedades de las cargas debido a la modificación de su estructura cristalina (creación de defectos). Una estrategia recientemente usada para funcionalizar la superficie de las partículas de carga sin modificar sus propiedades es la llamada “funcionalización no covalente”, la cual aprovecha las interacciones creadas por moléculas con enlaces híbridos  $sp^2$ , como los encontrados en los hidrocarburos aromáticos cíclicos, y que crean interacciones supramoleculares como las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , catión- $\pi$ , anión- $\pi$ , etc.

En el presente trabajo se utiliza un compuesto derivado de pireno, el cual se incorpora mediante la reacción entre un iminopireno y el anhídrido maleico injertado en el polipropileno. Al polímero modificado se le agregaron cargas 2D, esperando una interacción entre los dos componentes, propiciando una

distribución homogénea de partículas dentro de la matriz polimérica, evitando la formación de agregados.

## **1.2 Antecedentes**

### **1.2.1 Materiales compuestos y nanocompuestos**

En la selección y diseño de materiales es común enfrentarse con el problema de no poder encontrar un material que cubra una combinación de propiedades poco usuales, como podría ser el caso de una alta resistencia y baja densidad. Es aquí donde los materiales compuestos de matriz polimérica han cubierto este tipo de necesidades, ya que brindan el mejor desempeño (relación resistencia/densidad) debido a que la matriz tiene baja densidad, y donde el bajo módulo de elasticidad de los polímeros es compensado utilizando cargas que soporten los esfuerzos aplicados al material compuesto.

El estudio de materiales compuestos a base de poliolefinas y otros polímeros dio inicio casi de inmediato después de su lanzamiento comercial, usando cargas de tamaño micrométrico con alta resistencia, tales como la mica, fibra de vidrio, carburo de boro, carbonato de calcio, entre otros<sup>1</sup>. En tales sistemas las propiedades finales del material compuesto pueden ser predichas a través de la regla de mezclas, ya que la resistencia del compuesto depende directamente

del porcentaje en volumen de la carga en el compuesto y de los módulos de elasticidad del polímero y la carga. De este modo, para mejorar de manera efectiva el módulo elástico del material compuesto, es necesario utilizar porcentajes en peso o en volumen de las partículas con respecto al polímero de entre el 30 al 70%<sup>1</sup>.

A diferencia de los compuestos macro o micro, en los nanocompuestos las nanopartículas y las moléculas poliméricas están en contacto a un nivel molecular, lo cual permite obtener un reforzamiento adecuado de la matriz con porcentajes en peso menores al 10% de partículas de carga; siempre y cuando se cuiden algunos factores clave, como lo son la geometría de las nanopartículas y su grado de dispersión en la matriz, así como la compatibilidad entre la nanopartícula y la matriz polimérica.

La dispersión homogénea de la carga y la compatibilidad con la matriz, generalmente se consigue a través de la modificación o funcionalización de su superficie, lo cual permite hacerla más afín al polímero y además evita la formación de agregados con otras partículas, debida a que se pasiva la alta energía superficial de las nanopartículas.

Las nanopartículas se pueden clasificar según su geometría en tipo 1D, las cuales solo tienen solo una dimensión fuera de la escala nanométrica

( $\leq 100\text{nm}$ ), como por ejemplo el largo de un nanotubo o una nanofibras; los tipo 2D que tiene dos dimensiones fuera, como lo son el largo y el ancho de una hojuela o plaqueta, manteniendo solo el espesor dentro de la escala nanométrica; y las tipo 0D que tienen todas sus dimensiones por debajo de los 100nm como los son las estructuras tipo esfera o puntos cuánticos (Figura 1).

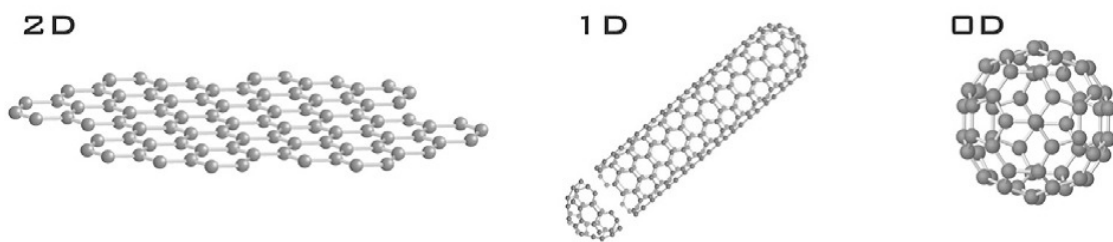


Figura 1. Alótropos de carbono representando las nanopartículas 2D (grafeno), 1D (nanotubo de carbono) y 0D (fullereno)<sup>2</sup>.

De entre las geometrías en las partículas usadas como cargas en compuestos poliméricos, las cargas tipo 2D pueden ser potencialmente ventajosas en comparación a las cargas del tipo barra o 1D, debido a que si las partículas tienden a alinearse durante el procesamiento, las barras solo proporcionarán reforzamiento en la dirección de alineamiento de la fibra pero no en las otras 2 direcciones ortogonales. Por otra parte, en un compuesto con partículas tipo hoja o 2D, la partícula reforzará al compuesto en todas las direcciones dentro del plano de alineación, aunque no en la dirección perpendicular<sup>3</sup>. Ventajas

como la anteriormente mencionada, han mantenido a las partículas tipo 2D como la principal geometría seleccionada para reforzar materiales.

Una desventaja de las cargas tipo 2D, es que en su forma de bulto la estructura laminar provoca una alta anisotropía en sus propiedades físicas. No obstante, este tipo de desventaja puede ser superada si a las cargas se les somete a un proceso de intercalación, oxidación, o ultrasonido (Figura 2), para exfoliarlas y obtener partículas con pocas capas en donde dicha anisotropía es reducida considerablemente<sup>4</sup>.



*Figura 2.* Exfoliación química del grafito a hojas de óxido de grafeno (GO)<sup>4</sup>.

Este tipo de procesamiento permitió que se produjeran los primeros materiales nanocompuestos con una gran variedad de partículas como las que se muestran en la Tabla 1. Recientemente, el grafeno y sus derivados han sido las nanopartículas 2D más utilizadas, ya que se caracterizan por tener muy altos valores de conductividad eléctrica y térmica, además de excelentes



propiedades mecánicas, de forma que ha sido aprovechado para la preparación de una gran variedad de materiales compuestos con excelentes propiedades<sup>5</sup>.

*Tabla 1.* Partículas con estructura laminar o 2D utilizadas como cargas en polímeros.

Familias de compuestos laminares	Partículas
Arcillas o silicatos en capas	Esmectitas, micas, caolinita, halloysita
Dicalcogenuros de metales de transición	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub> , TiS <sub>2</sub> , etc.
Otros	Derivados de grafito y grafeno, BN.

A pesar de ello, algunas aplicaciones necesitan materiales compuestos con propiedades diferentes a las que ofrece el grafeno y sus derivados. Por ello, algunos materiales análogos al grafeno pero de naturaleza inorgánica, como el MoS<sub>2</sub> y el BN, han sido sujetos de estudio en el área de los materiales nanocompuestos. En la Tabla 2 se muestra una comparativa de las propiedades del grafeno y sus análogos inorgánicos.

*Tabla 2.* Propiedades físicas del grafeno, BN y MoS<sub>2</sub><sup>5-10</sup>.

Propiedad	Grafeno	h-BN	2H-MoS <sub>2</sub>
Módulo elástico (GPa)	1000	198 - 328	330 ±70

Resistencia a la rotura (GPa)	130	31	22 ±4
Brecha de energía (eV)	0	5.6 - 6	1.89
Conductividad térmica (W/mK)	5300	243	52

Más allá de mejorar la conductividad térmica y las propiedades mecánicas del material compuesto debido a las excelentes propiedades de las cargas, éstas pueden dar una mayor estabilidad térmica, un menor coeficiente de expansión, así como una mejora en la propiedad de barrera de gases, cuando las partículas presentan una dispersión homogénea en la matriz polimérica<sup>5</sup>.

Se han reportado trabajos en donde nanopartículas de BN han sido utilizado como carga en polimetilmetacrilato (PMMA)<sup>11</sup> y se observó que las partículas tienen una buena afinidad con polímeros polares, como es el caso del PMMA, reforzando apropiadamente las propiedades mecánicas en el material compuesto.

Por otra parte, partículas de MoS<sub>2</sub> previamente exfoliadas ha sido usado en compuestos con PMMA<sup>12</sup> y poliestireno (PS)<sup>13</sup> procesados en solución para mejorar su dispersión. A pesar de observar que las partículas presentaron una buena distribución en las matrices, aun se observó la presencia de grandes tactoides de MoS<sub>2</sub> en el PMMA y una pobre afinidad entre las partículas y la matriz, permitieron solo un ligero aumento en la estabilidad térmica de los

polímeros y una ligera mejora en la propiedad de barrera de gases para el PMMA.

### **1.2.2 Rutas para mejorar la dispersión de nanopartículas en matrices poliméricas**

A excepción de algunos casos puntuales en que alguna nanopartícula es afín a cierto tipo de polímero, como el caso presentado del BN y el PMMA, en la mayoría de los sistemas en materiales nanocompuestos se presenta el problema de la agregación de las nanopartículas debida a la diferencia química entre las partículas y el polímero, así como a la alta energía superficial de las nanopartículas y a las fuerzas del tipo van der Waals provocando la re-apilación o aglomeración de las nanopartículas 2D y por consiguiente la pérdida de las propiedades dependientes de las dimensiones nanométricas. Lo anterior se puede evitar si se modifica o funcionaliza la superficie de la partícula. Entre las modificaciones de superficie más comunes destacan aquellas que hacen a las cargas inorgánica afín al polímero, usando agentes de acoplamiento (silanos) y de no-acoplamiento (titanatos), los cuales forman un enlace entre la carga y el polímero o solamente con la carga, utilizando los grupos hidroxilo y carbonilo presentes en las superficies de partículas de arcillas, LDHs, y en alótopos del grafito producidos a través de una reacción química<sup>1</sup>. Sin embargo, las nanopartículas con mejores propiedades físicas, como el grafeno, BN y los dicalcogenuros, se distinguen por la ausencia de grupos funcionales en sus

superficies<sup>14,15</sup>, de modo que hace imposible el uso de agentes de acoplamiento para funcionalizar estas cargas. En la búsqueda de nuevas rutas para mejorar su afinidad a las matrices poliméricas, recientemente se han conseguido a través de la creación de grupos reactivos en las partículas, utilizando un surfactante o mediante el uso de un polímero con grupos funcionales que promueven una interacción no covalente entra matriz y carga.

### **1.2.3 Funcionalización covalente mediante la modificación química de la superficie del BN y MoS<sub>2</sub>**

A diferencia de la facilidad de inducir la creación de defectos en los alótropos de carbono con enlaces híbridos  $sp^2$  a través de oxidación química, el BN y el MoS<sub>2</sub> son notablemente inertes hacia tales reacciones. Debido a lo anterior, se han buscado rutas más complicadas para inducir defectos en la superficie del BN y MoS<sub>2</sub> para su posterior funcionalización covalente.

Recientemente, el MoS<sub>2</sub> ha sido exitosamente modificado basándose en los principios de la química *click*, injertando moléculas con tioles en su estructura, cuyo átomo de azufre se une químicamente a las orillas de la superficie del MoS<sub>2</sub> donde se han creado posteriormente algunas vacancias<sup>14</sup>. Debido a que esta funcionalización del MoS<sub>2</sub> no se ha usado en alguna aplicación, no se

conoce el impacto que la modificación de la estructura del MoS<sub>2</sub> pueda tener en las propiedades físicas y químicas del material.

La funcionalización covalente del BN ha sido lograda por al menos dos rutas, en donde una de ellas induce la creación de defectos en el BN con una molienda de alta energía, aprovechándolos para unir químicamente una amina a la superficie del BN, a través de una reacción larga que además requiere alta temperatura<sup>15</sup>. El otro procedimiento reportado oxida las partículas de BN empleando ácido sulfúrico y ácido nítrico durante largos periodos en ultrasonido, para finalmente injertar un silano en la superficie del BN bajo atmósfera controlada y a alta temperatura<sup>16</sup>.

#### **1.2.4 Funcionalización no covalente**

El término funcionalización no covalente se refiere a la adsorción de moléculas en partículas sin crear un enlace químico entre la carga y el molécula, lo cual evita la modificación de las propiedades intrínsecas de las partículas<sup>17</sup>.

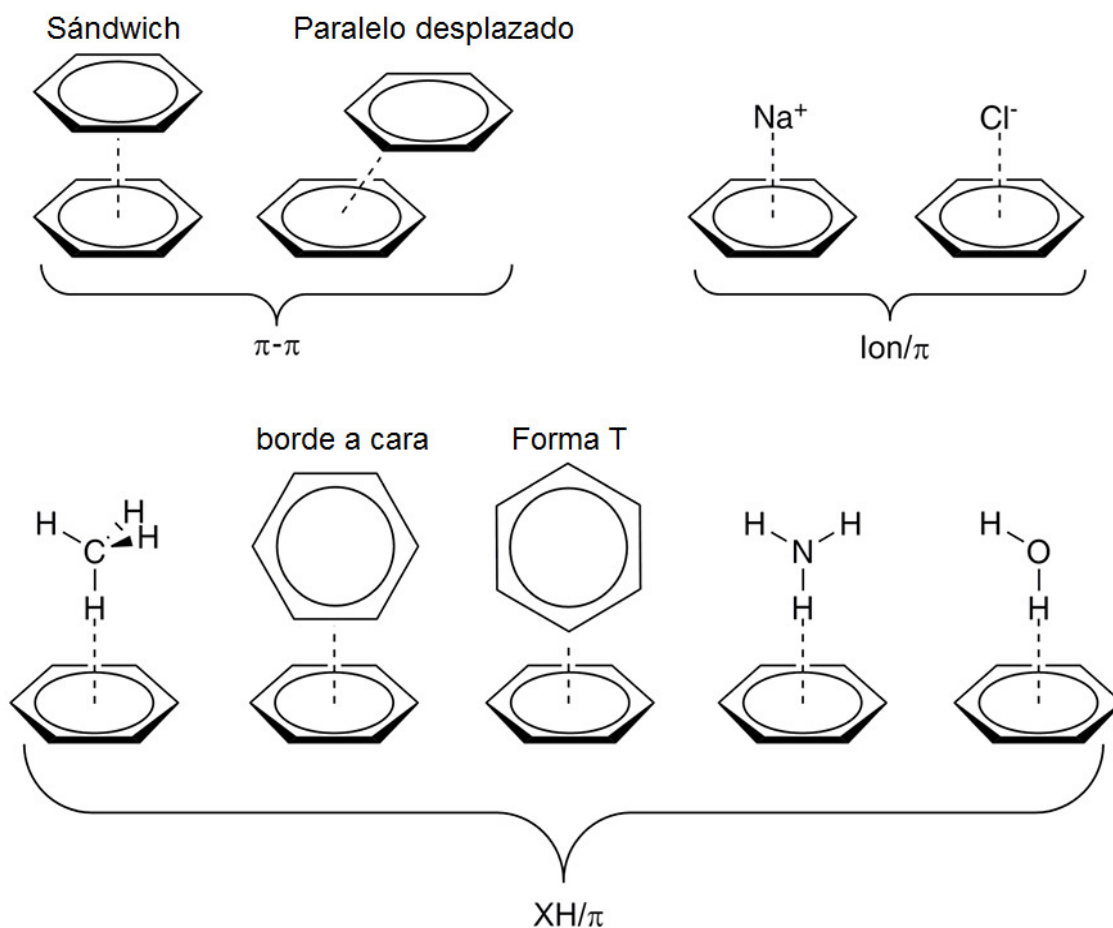
Las principales formas de conseguir la adsorción de moléculas en partículas son a través de estrategias electrostáticas usando surfactantes iónicos, mediante el uso de moléculas anfifílicas o polímeros polares, de forma que una parte de la molécula sea afín a la partícula y la otra al medio en el cual están

dispersos (solvente o matriz polimérica). La otra estrategia es empleando moléculas con anillos aromáticos, en donde los electrones deslocalizados crean interacciones débiles provocadas por fuerzas de dispersión de London.

La estrategia de usar surfactantes iónicos, normalmente presenta la desventaja de no poder eliminar por completo el surfactante residual, lo cual va en detrimento de las propiedades mecánicas del compuesto final<sup>18</sup>. Las moléculas anfifílicas necesitan estar en un sistema polar para poder actuar de una forma eficiente, en donde la parte hidrofóbica es compatible con la partícula, de modo que el polímero debe ser hidrofílico para que la molécula funcione adecuadamente<sup>19</sup>; mientras tanto que el uso de moléculas aromáticas depende mucho de que la partícula presente electrones deslocalizados como en el grafeno para poder obtener una interacción fuerte<sup>20</sup>.

La funcionalización no covalente empleando moléculas aromáticas con enlaces deslocalizados  $\pi$  en su estructura, crean las llamadas “interacciones  $\pi$ - $\pi$ ” o también llamado “efecto de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ ” cuya atracción se debe principalmente a las fuerzas de dispersión de London, la cual se crean entre dipolos instantáneos auto-inducidos producidos en la distribución electrónica de los átomos o moléculas<sup>21</sup>. La interacción de moléculas aromáticas no se limita a la interacción  $\pi$ - $\pi$  que existe entre dos moléculas con anillos aromáticos, también surgen interacciones entre un anillo aromático y un ion ( $\text{ion}/\pi$ ), y entre

un enlace especial de hidrógeno (XH/ $\pi$ ) (Figura 3). Además, se ha observado que la interacción entre una molécula aromática y una molécula cíclica saturada (no aromática, como por ejemplo un benceno diseccionado teórico) es igual o un poco más favorable que la interacción entre dos anillos aromáticos<sup>22</sup>, lo cual abre la puerta al diseño de sistemas en los cuales se aprovechen las interacciones que crea una molécula aromática, para que esta se apile o adsorba en alguna otra molécula no aromática o partícula con una estructura cristalina de arreglo hexagonal.



*Figura 3.* Tipos de interacciones no covalentes que involucran anillos aromáticos<sup>21</sup>.

Utilizando este tipo de interacciones, Raston, Zhang y colaboradores, utilizaron una molécula anfifílica de pireno conjugada con ácido hialurónico, durante el proceso de ultrasonido de grafito, BN, MoS<sub>2</sub> y otras nanopartículas alótopos del carbono<sup>23</sup>. La molécula facilitó la exfoliación de los materiales en agua, debido a que la parte hidrofóbica (pireno) funciona como “una cuña” para separar los materiales, obteniendo como resultado suspensiones coloidales estables con nanopartículas 2D de pocas capas de espesor y diámetros menores a los 500 nm. Este es uno de los primeros reportes de funcionalización no covalente de BN y MoS<sub>2</sub> utilizando derivados de pireno, sin embargo, la adsorción del pireno en la partícula no puede ser adjudicada de forma inequívoca a la interacción de los electrones deslocalizados del pireno, ya que esta adsorción pudo haber sido dominada por la naturaleza anfifílica de la molécula.

### **1.2.5 Polímeros funcionales como agentes compatibilizantes.**

Una alternativa para conseguir un material compuesto con partículas dispersadas homogéneamente en una mayor variedad de polímeros, es el uso de agentes compatibilizantes, los cuales son polímeros afines tanto a las partículas como a otros polímeros.



La funcionalización por adsorción de polímeros como el acetato de polivinilo (PVA) ha sido utilizada tanto en BN como en MoS<sub>2</sub>. Park et al., observaron que el MoS<sub>2</sub>, mostró excelente afinidad, adjudicada a una interacción entre O-H...S, permitiendo aumentar en 65% el módulo elástico del PVA<sup>24</sup>. Por su parte Coleman y colaboradores, estudiaron el sistema PVA/BN, donde el BN tuvo una ligera interacción con la cadena polimérica debida principalmente al balance de energía superficial del sistema de partícula-solvente-polímero, lo cual permitió aumentar en un 36% el módulo elástico del polímero<sup>3</sup>. Estas estrategias de funcionalización no covalente resultaron muy efectivas para ciertos sistemas en concreto, por ejemplo, el uso de surfactantes iónicos requiere de partículas con una carga iónica obtenida durante el procesamiento. Por otro lado, la funcionalización usando polímeros con grupos OH resulta muy benéfico para dicalcogenuros de metales de transición (TMDs) con estructura homologa a la del MoS<sub>2</sub> aprovechando una interacción OH...S, pero no así para el sistema PVA-BN. Sin embargo, el uso de polímeros polares como agentes compatibilizadores está restringido solo a sistemas polares y no a los más comunes como el PP y PE de naturaleza apolar y que representan hasta un 50% del consumo global total<sup>25</sup>.

Una alternativa para la dispersión adecuada de nanopartículas en los polímeros no polares ha sido el uso de compatibilizadores formados por una cadena principal de tipo olefina, pero con grupos laterales polares o reactivos, como

grupos acrilato y anhídrido maleico (AM), de modo que se minimiza la separación de fases entre los polímeros debido a sus diferencias en polaridades<sup>26</sup>.

El polipropileno injertado con anhídrido maleico (PPgAM) ha sido usado exitosamente como compatibilizante para dispersar nanotubos de carbono multicapa (MWCNT), debido a un enlace de hidrógeno entre los grupos ácidos en la superficie del MWCNT y el AM<sup>26</sup>. Este concentrado de PPgAM-MWCNT con partículas homogéneamente dispersas, facilita la preparación de materiales compuestos con polipropileno para reforzar adecuadamente sus propiedades físicas del material compuesto final.

No obstante, a la fecha no ha habido reporte alguno de materiales compuestos reforzados con BN y MoS<sub>2</sub> usando como agente compatibilizante el PPgAM, lo cual puede deberse a que la ausencia de grupos reactivos en estas partículas. No obstante, el polímero se puede modificar con algún otro grupo funcional que pueda interaccionar adecuadamente con este tipo de cargas.

### **1.2.6 Materiales compuestos poliméricos con partículas 2D funcionalizadas no covalentemente usando derivados de pireno**

A la fecha, se han reportado solo algunos trabajos en los cuales se provecha la funcionalización no covalente utilizando moléculas aromáticas en cargas tipo 2D como el grafeno<sup>27</sup>, el BN<sup>17,28</sup> con el fin de formar compuestos poliméricos. Para el caso del MoS<sub>2</sub> no hay reporte de un compuesto polimérico funcionalizado no covalentemente con moléculas derivadas del pireno.

En un estudio utilizando un derivado del grafeno, realizado por Blanco-Flores, la adición de 5% de agente compatibilizante de PPgAM modificado con derivado de pireno en PP, mejoró la dispersión de 1% de óxido de grafeno (RGO) en el PP<sup>27</sup>.

Por lo que respecta a BN, Liu y colaboradores estudiaron la funcionalización con ácido pirenbutirico (PBA) en una resina epoxi y encontraron que la adición del 10% en peso de BN, aumentó 7.3 veces la conductividad térmica del material compuesto con respecto al polímero sin carga y 1.5 veces contra el material compuesto con BN pero sin PBA (no funcionalizado)<sup>28</sup>. En otro estudio, Jeon et al., analizaron la influencia en las propiedades mecánicas, en donde la adición de 0.3% de BN funcionalizado con PBA aumentó en 107% la tenacidad

del compuesto, con respecto al epoxi puro; mientras que el compuesto de epoxi con BN pero sin PBA, solo aumentó en un 65% la tenacidad<sup>17</sup>.

En la literatura antes citada, la funcionalización no covalente utilizando derivados de pireno evitó la formación de grandes agregados, además de mantener las buenas propiedades mecánicas y térmicas del BN y el RGO. Además, la funcionalización de la carga con el derivado de pireno mejoró la afinidad entre la carga y la matriz, lo cual permite la adecuada transferencia de esfuerzos del polímero a la partícula.

Los anteriores resultados demuestran que la funcionalización no covalente de materiales de carga para materiales compuestos permite el reforzamiento apropiado de las propiedades del material polimérico.

### **1.3 Justificación**

Las rutas normalmente usadas para funcionalizar partículas de carga y mejorar su dispersión y afinidad a los polímeros, no es efectiva para partículas como el BN y MoS<sub>2</sub> debido a la ausencia de grupos reactivos en sus superficies. Una funcionalización no covalente, permitiría la correcta funcionalización de estas partículas, sin la necesidad de modificar sus propiedades intrínsecas, al no crear defectos en su estructura. Además, a la fecha, no hay reporte de una

funcionalización de este tipo con el MoS<sub>2</sub> o BN con una poliolefina injertada con una molécula aromática para su uso en materiales nanocompuestos.

#### **1.4 Hipótesis**

El polipropileno injertado con iminopireno promueve una interacción no covalente con partículas de BN y MoS<sub>2</sub>, promoviendo cambios fisicoquímicos en el polímero.

#### **1.5 Objetivo general**

Observar si existe una interacción del pireno injertado en el polímero con las partículas de carga, a través de técnicas espectroscópicas y el cambio en las propiedades fisicoquímicas del polímero.

##### **1.5.1 Objetivos específicos:**

- Preparar materiales compuestos realizando la reacción de injerto de pireno en el polímero *in situ*.
- Evaluar la dispersión de las partículas en los materiales compuestos en las diferentes matrices poliméricas.

- Estudiar la posible interacción entre las partículas y el grupo pireno injertado en el polímero a través de cambios en su fluorescencia.
- Caracterizar las propiedades estructurales y fisicoquímicas de las matrices poliméricas por la adición de las partículas.

## Capítulo II

### Parte experimental y caracterización

#### 2.1 Materiales

Los reactivos usados en la síntesis del 1,12-bis(pirenilimina)dodecano fueron el 1-pirencarboxaldehído (99%, Sigma–Aldrich) y el 1,12-diaminododecano (99% Sigma-Aldrich). Los solventes utilizados fueron: xileno grado reactivo (99.8%, Fermont), alcohol etílico absoluto (99.9% CTR Scientific), alcohol metílico RA (99.97% CTR Scientific) y cloroformo RA (99%, CTR Scientific).

Los materiales con estructura laminar utilizados como cargas en los compuestos fueron el nitruro de boro (BN) con tamaño de partícula aproximado de 1  $\mu\text{m}$  (CAS 255475) y el disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) con un tamaño de partícula promedio no mayor a 2  $\mu\text{m}$  (CAS 234842), los cuales fueron suministrados por Sigma Aldrich.

El polímero utilizado fue un polipropileno injertado con 1% en peso de anhídrido maleico (PPgAM) de nombre comercial POLYBOND 3200 de Chemtura, el cual tiene una densidad de 0.91  $\text{g}/\text{cm}^3$  y un punto de fusión de 160-170°C.

## **2.2 Síntesis de 1,12-bis(pirenilimina) dodecano.**

La síntesis del 1,12-bis(pirenilimina) dodecano (también referido en este trabajo como iminopireno o IP) se realizó mediante una reacción de condensación entre el 1-pirencarboxaldehído con la 1,12-diaminododecano, siguiendo el procedimiento reportado<sup>29</sup>. Se adicionó gota a gota una solución de 1 g de 1-pirencarboxaldehído disuelto en 200 mL de alcohol etílico a 45°C a 3.47 g de 1,12-diaminododecano en 180 mL de alcohol etílico, bajo agitación continua durante 16 h a temperatura ambiente. Se filtró a vacío y se lavó cuatro veces en alcohol etílico. Por último se secó a 60°C a vacío. Caracterización en Apéndice 1.

## **2.3 Sonicación de BN y MoS<sub>2</sub> en xileno**

La exfoliación de las partículas de BN y MoS<sub>2</sub> se realizó mediante el método de exfoliación en líquido<sup>30</sup>, que consiste en la dispersión del material laminar en un solvente, sometiénolo a largos periodos de ultrasonido. La dispersión se realizó en un reactor de vidrio con chaqueta de enfriamiento. El enfriamiento se realizó mediante la recirculación de agua a una temperatura ( $\leq 15^{\circ}\text{C}$ ) para evitar el sobrecalentamiento del solvente durante el proceso de



ultrasonido. La concentración inicial de material que se utilizó fue de 0.7 mg/mL en 50 mL de xileno, y las partículas se utilizaron sin tratamiento previo.

El equipo de ultrasonido utilizado fue el modelo FB-705 de Fisher Scientific con una sonda de titanio de ½ pulgada de diámetro. El tiempo de ultrasonido fue de 1 h, en ciclos de 30 s de ultrasonido y 30 s de reposo (para evitar daño en los componentes y sobrecalentamiento). La amplitud de la sonda fue de 85% con una potencia entre 55 a 60 watts, sumergiendo la sonda en el reactor de vidrio a 1 ½" de la superficie del solvente.

### **2.3.1 Separación de partículas mediante centrifugado**

Se utilizó el equipo Allegra X-22R de Beckman Coulter para centrifugar las dispersiones obtenidas tras el procesamiento de ultrasonido. La obtención de partículas con mejor relación de aspecto se obtiene centrifugando las partículas en suspensión a alta velocidad (5000rpm) por 20 min. Primero se descarta el sobrenadante que contiene las partículas más pequeñas (Apéndice 2). Posteriormente enseguida se vierten 50 mL de xileno en el vial para redispersar el material que se encuentra sedimentado, la redispersión es asistida por un baño de ultrasonido de baja potencia, durante 1 min. Se centrifuga nuevamente a una velocidad baja (1500rpm) por 20 min, y se colecta el sobrenadante que contiene material suspendido<sup>31</sup>.

## **2.4 Reacción de injerto del iminopireno en el polipropileno modificado con anhídrido maléico, para obtener el polímero PPgIPs y PPgIPp.**

La reacción de injerto se llevó a cabo según lo reportado en la literatura<sup>27</sup>. Primeramente se secó el PPgAM a vacío a una temperatura de 100°C durante 20 h con el fin de eliminar la humedad y el anhídrido maléico residual del material, así como para evitar la conversión del anhídrido maléico en grupos ácidos por la reacción con la humedad atmosférica. La relación molar utilizada fue de 1:1 de IP por anhídrido maléico, adicionando 0.5 g de PPgAM y 30 mL de xileno en un matraz bola de 100 mL acoplado a un condensador Allihn para mantener el sistema en reflujo con agitación, a una temperatura de 130°C, durante 1 h. Enseguida, la solución se precipita gota a gota en alcohol metílico frío manteniéndolo bajo agitación durante 15 min, para después ser filtrado a vacío. Se procedió a lavar el polímero en una solución 1:1 de cloroformo-alcohol metílico bajo agitación durante 30 min, para después ser filtrado a vacío. El material obtenido se secó en una estufa a vacío, durante 4 h a una temperatura de 80°C.

## **2.5 Preparación de los materiales compuestos con polipropilenos modificados**

En la preparación de los materiales compuestos se estudió el efecto de la dispersión de las partículas de BN y MoS<sub>2</sub> en el PPgAM comercial, y en el PPgIP procesado de dos maneras. La primera *in situ* (PPgIPs), donde se realizó el injerto del IP en el PPgAM en presencia de las partículas y la segunda utilizando el PPgIP previamente injertado (PPgIPp). De esta forma, las dispersiones de partículas en xileno anteriormente obtenidas se agregaron al polímero en un matraz bola de acoplado a un condensador Allihn en reflujo y agitación, a 130°C durante 1 h. A continuación, se precipitó la solución gota a gota en alcohol metílico frío, en agitación durante 15 min, para después ser filtrado a vacío. El material obtenido en forma de polvo de baja densidad se secó en una estufa a vacío, durante 4 h a 80°C. El porcentaje en peso de las partículas en el material compuesto fue de 0.1 % en peso con respecto al polímero.

### **2.5.1 Prensado de los materiales compuestos**

El material obtenido del apartado 2.5 **Preparación de los materiales compuestos con polipropilenos modificados** fue procesado mediante moldeo por compresión en una prensa hidráulica marca Carver. Se colocaron 0.4 g de muestra entre dos placas de acero cubiertas con tela de teflón-fibra de vidrio (de nombre comercial “vitriflon”), el cual funciona como antiadherente, a una temperatura de 160°C durante 1 min sin ejercer fuerza con el fin de reblandecer el material; posteriormente se aplicó una presión de 1.9 MPa durante 3 min. Las

placas se enfriaron mediante recirculación de agua por 3 minutos, para finalmente extraer la película a una temperatura aproximada a los 90 °C. El espesor de las películas finales fue de  $0.11 \pm 0.02$  mm y con dimensiones de 4 cm x 4 cm.

## **2.6 Caracterización**

### **2.6.1 Espectroscopia de UV-Vis**

La concentración de las partículas en xileno procesadas por ultrasonido después de la centrifugación, fue determinada mediante los espectros obtenidos en modo absorbancia. El equipo utilizado fue un espectrómetro UV-Vis-NIR Cary 5000, de Varian. Los espectros se obtuvieron en el intervalo de los 800 a los 200 nm. Se utilizaron celdas de cuarzo con caras pulidas de 1 cm de longitud de trayectoria. La medición del porcentaje de transmitancia y la absorbancia de las películas del material compuesto se realizó en el rango de los 800 a los 200 nm en modo de porcentaje de transmitancia haciendo uso de la esfera de integración.

### **2.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Las imágenes de la morfología y dimensiones de las partículas antes y después del proceso de ultrasonido, fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEI Nova NanoSEM 200, el cual operó a 10 KeV a una distancia de trabajo de 5 mm. Las partículas en xileno fueron depositadas en un *wafer* de silicio.

### **2.6.3 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)**

La reacción de injerto para obtener el PPgIP fue caracterizado mediante FTIR, analizado el material en película. El equipo usado fue el FTIR Nicolet 6700 de Thermo Scientific, en modo absorbancia en el rango de los 4000 a los 400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 32 barridos por muestra.

### **2.6.4 Microscopía óptica de luz visible**

La distribución de las partículas en las películas de los materiales compuestos fue caracterizada mediante microscopía óptica, bajo luz reflejada en un equipo Olympus BX51M, usando una lente objetiva de 20x.

### **2.6.5 Espectroscopia de Fluorescencia**

Un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS55 fue utilizado para medir la fluorescencia de las películas por compresión de PP modificado con iminopireno. Se utilizó una longitud de onda de excitación de 345 nm que corresponde a la máxima absorción del iminopireno, con una velocidad de barrido de 100 nm/min. Las aperturas de excitación y emisión utilizadas fueron de 5 y 10 nm respectivamente.

#### **2.6.6 Microscopía confocal de fluorescencia**

Las películas con polímero modificado con iminopireno fue caracterizado usando un microscopio láser confocal de barrido Zeiss Pascal 5, usando como fuente de excitación un láser de He-Ne de 5 mW (atenuado a 50%) y con un filtro de emisión de  $\geq 490$  nm.

#### **2.6.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Los valores de temperatura de inicio de la cristalización y entalpía de fusión de los diferentes compuestos fueron obtenidos mediante el uso de un equipo de calorimetría diferencial de barrido Perkin Elmer Diamond DSC. Se utilizó aproximadamente 5 mg de muestra, tomadas de las películas por compresión. El programa de calorimetría consto de un ciclo de calentamiento para borrar la historia térmica del polímero de temperatura ambiente hasta 200°C, seguido de

una isoterma a 200°C por 2 min. Posteriormente se realizó un enfriamiento desde 200 °C hasta los 40°C, seguido de una isoterma de 2 min. Finalmente se volvió a calentar la muestra hasta 200°C. La velocidad de enfriamiento y calentamiento fue de 10 °C/min. El porcentaje de cristalinidad de las muestras se calculó mediante la fórmula  $X_c = \Delta H_f / \Delta H_{f0} \times 100$ , donde  $\Delta H_f$  es la entalpía de fusión de la muestra y  $\Delta H_{f0}$  la entalpía teórica para una muestra de polipropileno 100% cristalina, la cual corresponde a 207J/g [32].

### **2.6.8 Difracción de rayos X (DRX)**

La caracterización de DRX fue realizada en un difractómetro D8 Advance de Bruker con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). El equipo fue operado a 40 kV y 30 mA. El rango de recopilación de datos de  $2\theta$  fue en el rango de 10° a 30° a una tasa de barrido de 2°/min.

## Capítulo III

### Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y las discusiones pertinentes a las caracterizaciones de las partículas procesadas en líquido por ultrasonido; la reacción de injerto de la molécula de pireno en el polímero solo e *in situ*; la evaluación de la distribución o dispersión de las partículas en las diferentes matrices poliméricas; y las propiedades fisicoquímicas de los materiales compuestos finales.

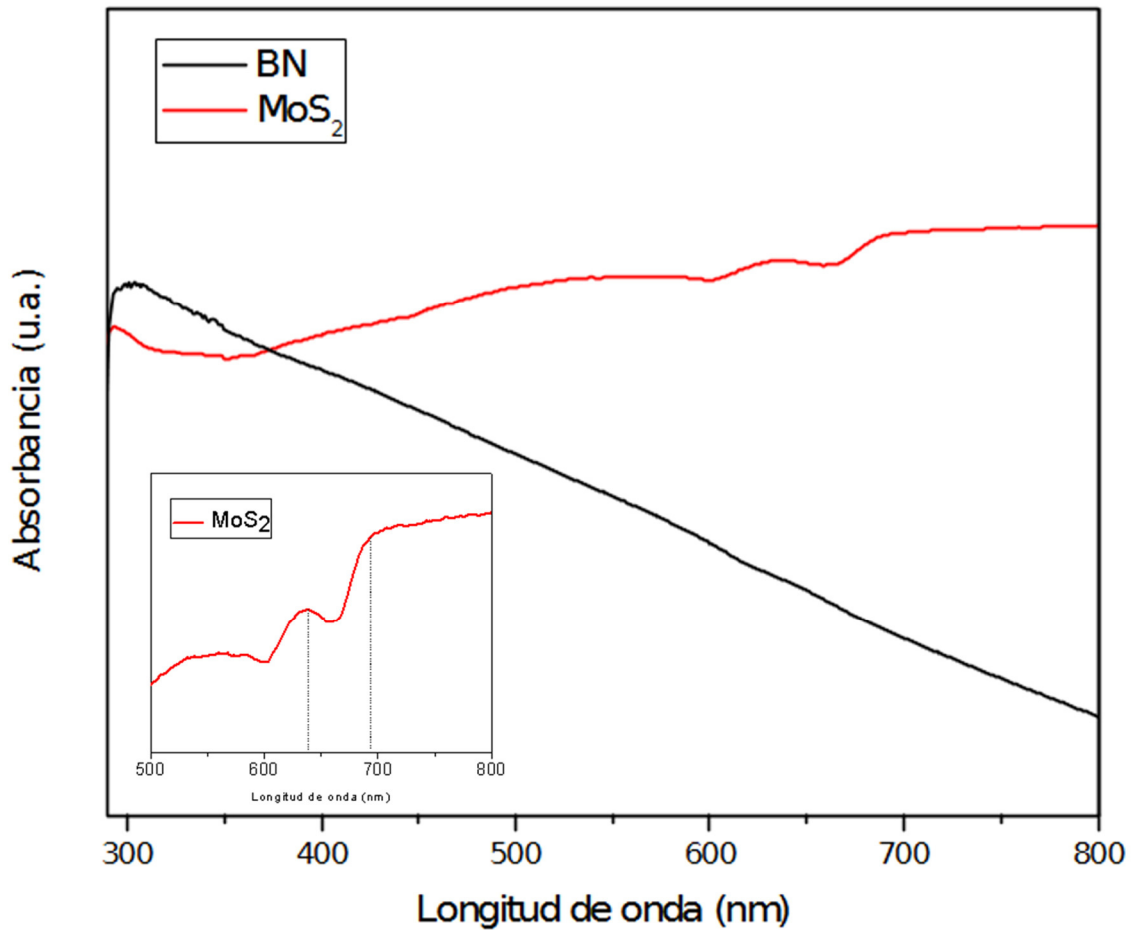
#### 3.1 Caracterización óptica de las partículas procesadas por ultrasonido.

El material en xileno obtenido después del proceso de ultrasonido y centrifugado, fue caracterizado mediante espectrofotometría UV-Vis para calcular la concentración de partículas en el solvente (Figura 4). En los espectros de ambos materiales se observa un fondo causado por la dispersión tipo Mie<sup>33</sup>, la cual sigue una forma de ley de potencia ( $\lambda^{-n}$ ), donde el exponente depende del tamaño de las partículas dispersas<sup>30</sup>. El BN se caracteriza por tener una banda en la región del UV situada entre los 210-220nm originada de la transición entre bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  [34], la cual lamentablemente no se logra apreciar debido a que el xileno solo es transparente hasta cerca de los 290nm. El espectro de MoS<sub>2</sub>, además del fondo creado por la dispersión tipo Mie,



presentó bandas a aproximadamente 691 y 634nm los cuales son atribuidos a la formación de los excitones A y B asociados con las transiciones ópticas y cuya diferencia en energía de aproximadamente 172meV surge de la división de la banda de valencia<sup>35</sup> (Inserción Figura 4). Las bandas del 2H-MoS<sub>2</sub> multicapa se ubican originalmente a aproximadamente 670 y 614nm, tal cambio puede ser atribuido al apantallamiento dieléctrico (*dielectric screening*) de las interacciones coulombicas entre los electrones y huecos, y que afecta las energías de enlace de los excitones<sup>[36]</sup>. Además, se puede observar un corrimiento hacia el rojo de las energías de los excitones del MoS<sub>2</sub>, el cual se presenta cuando se encuentra inmerso en solventes con constantes dieléctricas menores a 18, como es el caso de la mezcla de xilenos que se utilizó como solvente ( $\kappa = 2.27-2.57$ )<sup>[36]</sup>.

La concentración de las dispersiones se calculó mediante el valor de la absorbancia a una longitud de onda fija, haciendo uso de una curva de calibración creada con dispersiones de concentración conocida y procesadas de igual forma por ultrasonido (Apéndice 3). La concentración final de los sobrenadantes usados para preparar los materiales compuestos fue de 0.036mg/ml para el MoS<sub>2</sub> y 0.061mg/ml para el BN.



*Figura 4.* Espectros de absorbancia UV-Vis de las partículas de BN y MoS<sub>2</sub> en xileno, tomadas del sobrenadante de la centrifugación. La inserción muestra a detalle el espectro de MoS<sub>2</sub> en el rango de los 500 a los 800 nm.

### 3.2 Caracterización morfológica de las partículas procesadas por ultrasonido.

Debido a que la morfología de los materiales de carga en materiales compuestos de matriz polimérica tiene un papel determinante en las

propiedades mecánicas y térmicas del material final, se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) las partículas de BN y MoS<sub>2</sub>, antes y después del ultrasonido.

En la Figura 5a se observa que las partículas de BN antes del ultrasonido son generalmente planas y de forma hexagonal con bordes bien definidos, mientras que las de MoS<sub>2</sub> (Figura 5b) tienen formas irregulares, aunque ambos materiales se caracterizan por estar conformados por grandes apilamientos de láminas. Después de procesar los materiales por ultrasonido y separarlas por centrifugación, se observó una ligera disminución en el tamaño lateral de las partículas de BN (Figura 5c), mientras que el tamaño lateral de las partículas de MoS<sub>2</sub> (Figura 5d) disminuyó considerablemente, así como la formación de bordes más irregulares tras ser sometidos a ultrasonido, en comparación a como se obtuvieron del proveedor. Lo más relevante fue el cambio del espesor de las partículas, el cual se ve reducido después del proceso de ultrasonido, debido a un proceso de exfoliación mecánica.

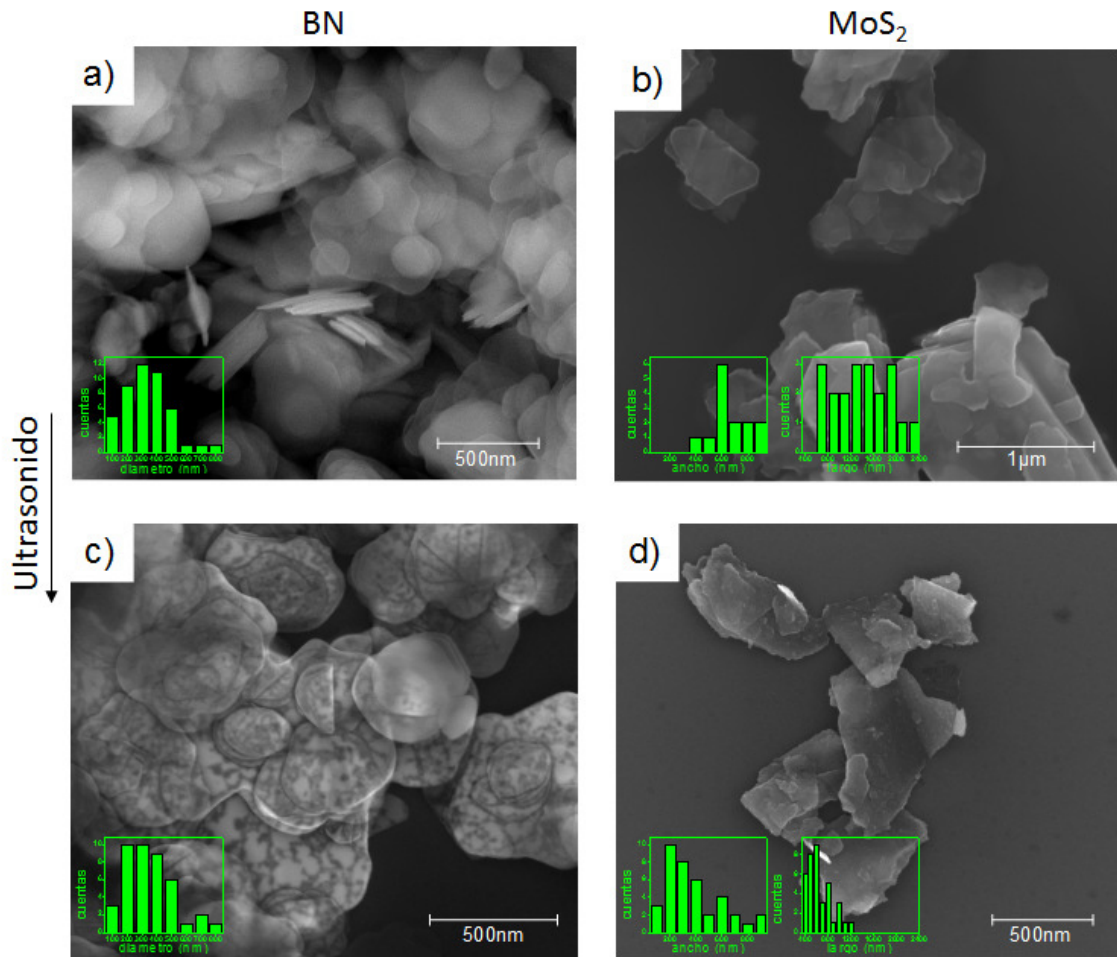


Figura 5. Imágenes de SEM de las partículas de BN y MoS<sub>2</sub> como se recibieron del proveedor (a y b) y las obtenidas del proceso de ultrasonido y centrifugado (c y d). La inserción muestra histogramas del tamaño lateral de las partículas.

### 3.3 Modificación de polipropileno injertado con anhídrido maleico utilizando un derivado de pireno.

La reacción de modificación con grupos pireno del PPgAM fue analizado por la técnica de FTIR. Como se describió en la parte experimental, la reacción entre

el grupo pireno y el anhídrido maleico se realizó de dos maneras, la primera en presencia de las partículas y la segunda sin partículas. En el resto del documento se referirá a la reacción realizada en presencia de partículas de carga como reacción *in situ* (PPgIPs), mientras que a la reacción realizada en ausencia de BN o MoS<sub>2</sub> se referirá como PPgIPp.

En la Figura 6 se muestra el espectro de PPgAM en la región de 2000 a 1500 cm<sup>-1</sup>, en donde se puede apreciar las bandas a 1782 y 1710cm<sup>-1</sup> correspondientes al estiramiento simétrico del grupo carbonilo (C=O) del anhídrido maleico, y la vibración del grupo carbonilo del ácido carboxílico del anhídrido maleico en su forma hidrolizada<sup>27</sup>. En el espectro de PPgIPp se observa la aparición de la banda ubicada a 1702cm<sup>-1</sup> que corresponde al estiramiento del grupo carbonilo de la imida producto de la adición nucleofílica de la amida secundaria de la molécula del IP al grupo carbonilo del anhídrido maleico<sup>29</sup> (Figura 7). Cabe resaltar que el polímero es solo injertado con grupos pireno de forma parcial, ya que el polímero tras la reacción aún presenta la banda a 1782cm<sup>-1</sup> del anhídrido maleico.

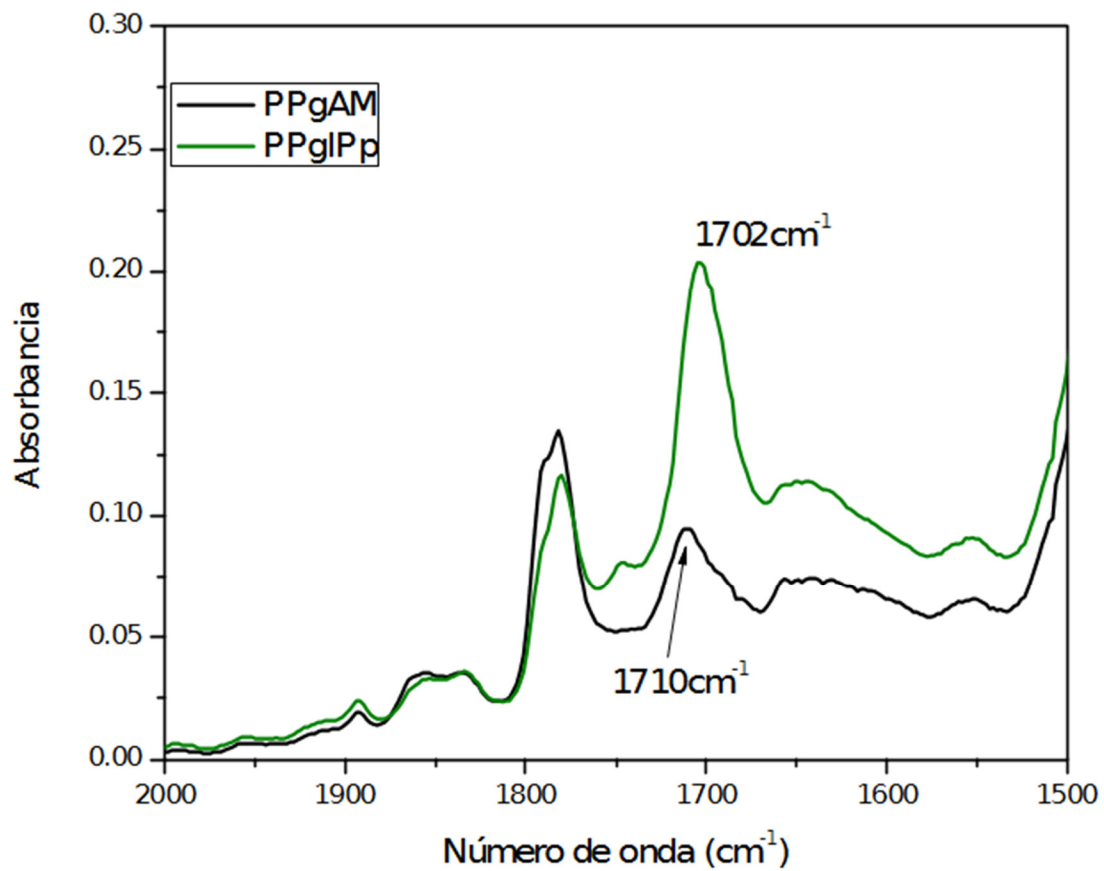


Figura 6. Espectros de FTIR de las películas de PPgAM y PPgIPp.

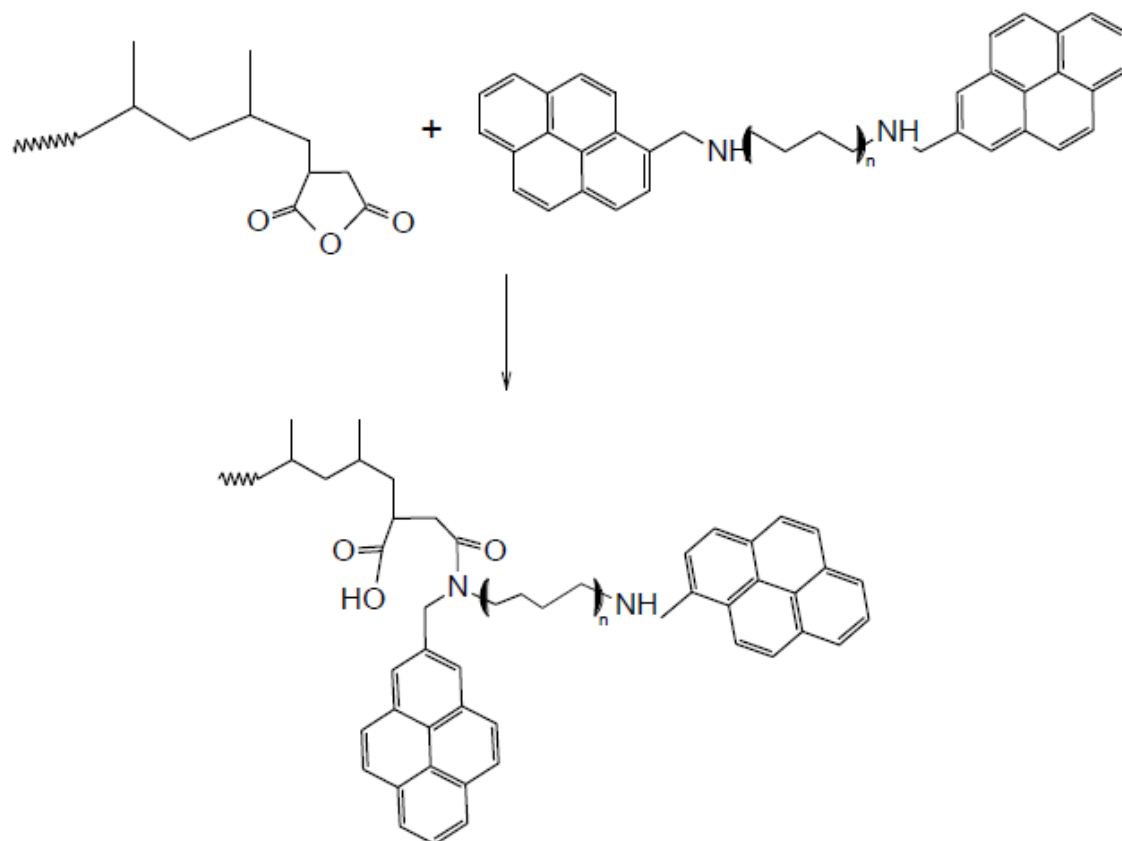


Figura 7. Reacción de funcionalización del PPgAM con el iminopireno hidrolizado<sup>27</sup>.

En la Figura 8 se muestran los espectros de la reacción *in situ* en presencia de BN y MoS<sub>2</sub> (PPgIPs/BN y PPgIPs/MoS<sub>2</sub>), en los cuales también se observó la aparición de la banda a 1702cm<sup>-1</sup> del carbonilo perteneciente a la imida. Este resultado indica que la adición de las partículas durante la reacción no impide el injerto de la molécula de IP al PPgAM. La reacción *in situ* permitiría la reducción de pasos durante el procesamiento del material compuesto final.

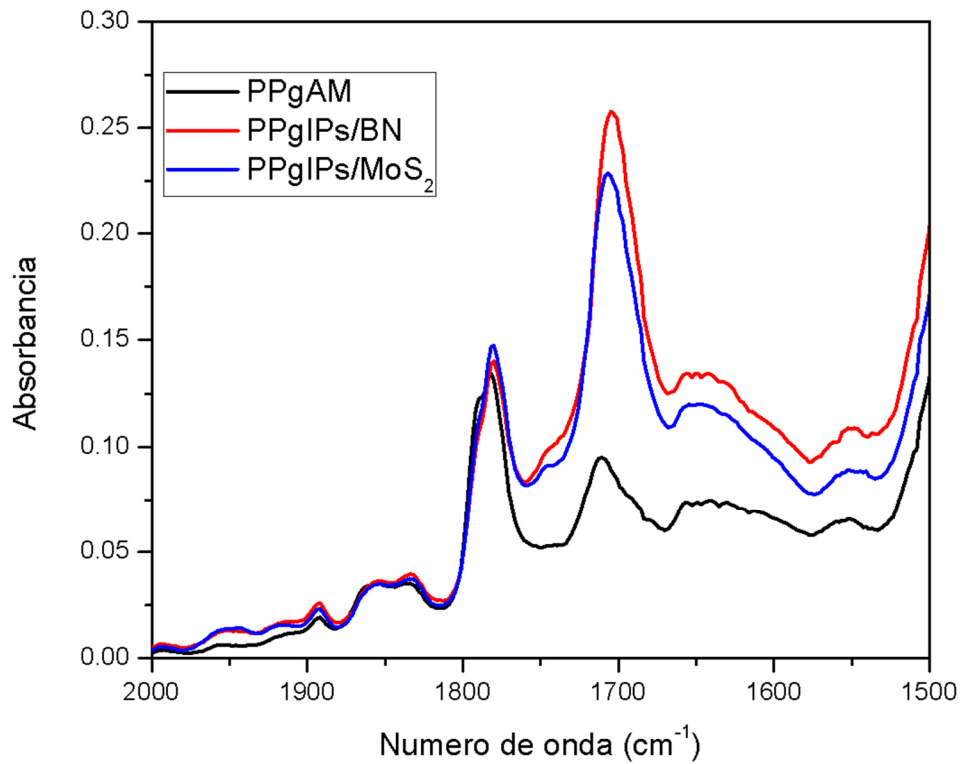


Figura 8. Espectros de FTIR de las reacciones *in situ*. Se muestra el espectro de PPgAM como referencia.

### 3.4 Evaluación de la dispersión de BN en las distintas matrices poliméricas.

La evaluación directa de la dispersión de las partículas de BN dentro de las matrices poliméricas se realizó mediante inspección visual, microscopía óptica de luz reflejada y porcentaje de transmitancia en el rango de luz UV y visible.



En la Figura 9 se muestran fotografías de las películas con BN y sus respectivas micrografías obtenidas en un microscopio óptico. Para las muestras de BN se pueden observar a simple vista líneas blancas continuas que pudieran asociarse a aglomerados de BN en la película de PPgAM/BN (Figura 9a). Por otro lado, las muestras de PPgIPs/BN (Figura 9c) y PPgIPp/BN (Figura 9e) no presentan estas líneas y presentan una coloración uniforme. La coloración amarilla que tiene el PPgIPs/BN puede asignarse a un exceso de grupos pireno presentes en la película.

En las micrografías correspondientes a las películas de PPgAM/BN y PPgIPs/BN (Figura 9b y d) se pueden apreciar una buena cantidad de aglomerados, tomando en cuenta que las partículas aisladas de BN en su mayoría tienen un tamaño muy pequeño, por lo que no es posible observarlas por esta técnica. Por otra parte, el PPgIPp/BN (Figura 9f) muestra una baja cantidad de aglomerados en comparación a los compuestos con BN en las otras matrices.

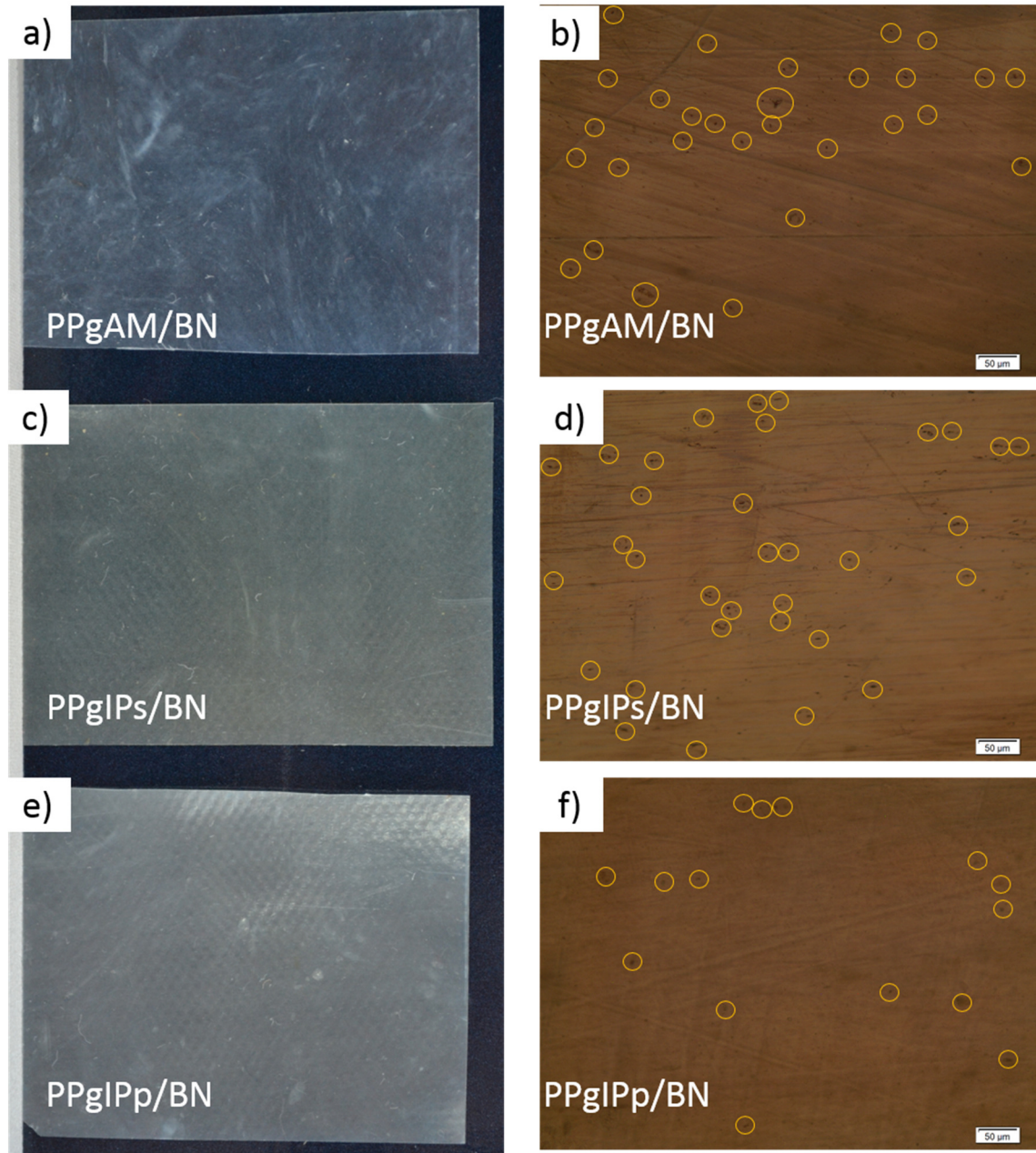


Figura 9. Fotografías digitales y micrográficas de PPgAM/BN (a y b), PPgIPs/BN (c y d) y PPgIPp/BN (e y f). Barra de escala 50  $\mu\text{m}$ .

El porcentaje de transmitancia en las películas de los materiales compuestos da indicios de la dispersión de las cargas en las matrices poliméricas. En la Figura

10 se muestran los espectros de UV-Vis en modo de porcentaje de transmitancia para los compuestos de BN. A una longitud de onda de 600 nm, el PPgAM/BN muestra una transmitancia del 81%, mientras que los compuestos con los polímeros modificados con pireno (PPgIPs/BN y PPgIPp/BN) muestran una transmitancia del 85 y 86%. Lo anterior concuerda con lo que se comentó en la inspección visual, ya que la distribución no homogénea de partículas de BN en el PPgAM disminuye el porcentaje de transmitancia. Además, surgió la aparición de una banda ubicada a 688 nm, la cual puede ser atribuido a efectos excitónicos observados en h-BN de bajas dimensiones<sup>37</sup>; esta banda característica aparece en los tres espectros, pero presenta una mayor absorción en la muestra PPgIPp/BN, lo cual puede ser debido a que en la película de PPgIPp/BN hay una mayor población de partículas de BN sin aglomerarse (partículas individuales), confirmando la baja presencia de agregados apreciada a través de microscopía óptica de luz visible para el polímero PPgIPp/BN.

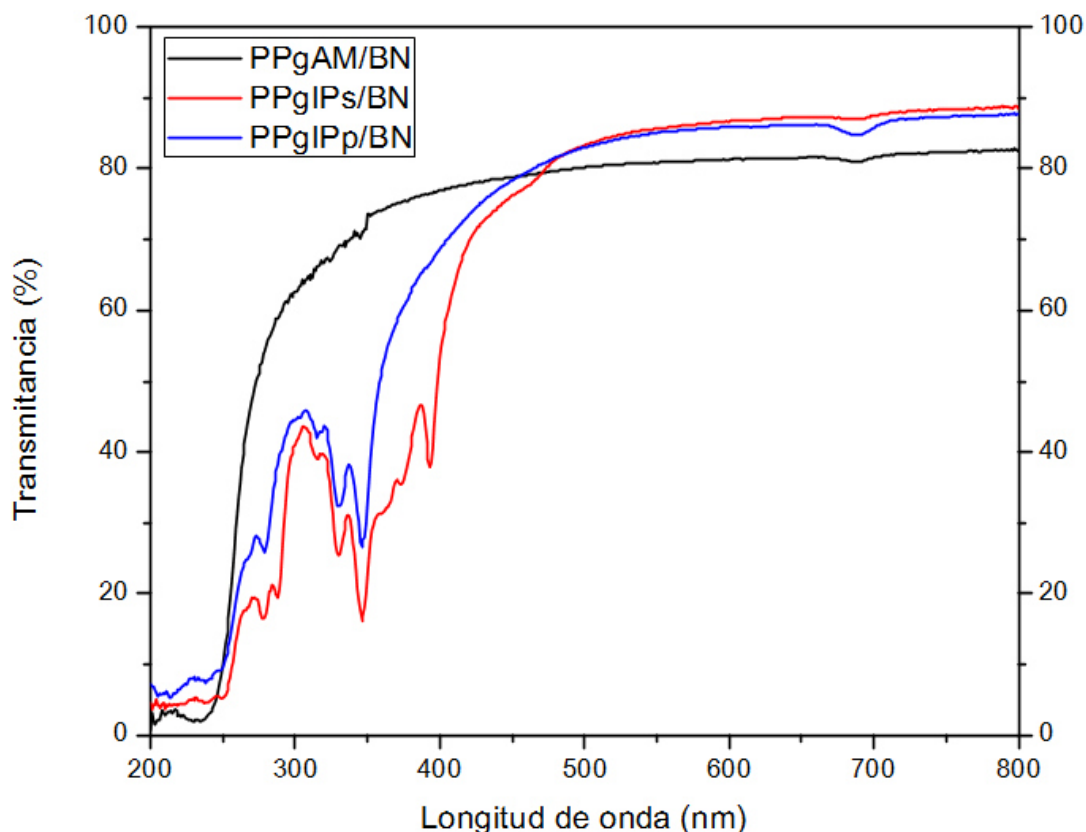


Figura 10. Porcentaje de transmitancia UV-Vis de los materiales compuestos con partículas de BN.

### 3.5 Evaluación de la dispersión de MoS<sub>2</sub> en las distintas matrices poliméricas.

Al igual que los compuestos poliméricos de BN, se evaluó la dispersión de las partículas de MoS<sub>2</sub> dentro de las diferentes matrices poliméricas a través de la inspección visual, microscopía óptica de luz reflejada y porcentaje de transmitancia UV-Vis.

En la Figura 11 se muestran las fotografías y micrografías de los compuestos con MoS<sub>2</sub>. En las fotografías digitales, todas las muestras con partículas muestran una coloración gris debida al color de las partículas del MoS<sub>2</sub>. Sin embargo, la película de PPgIPs/MoS<sub>2</sub> (Figura 11c) muestra pequeños puntos más oscuros, lo cuales probablemente sean partículas aglomeradas de la carga.

La micrografía del PPgAM/MoS<sub>2</sub> (Figura 11b) muestra una gran cantidad de agregados entre los 3 y 15  $\mu\text{m}$ ; mientras que la película de PPgIPs/MoS<sub>2</sub> (Figura 11d) presenta una dispersión no uniforme con agregados de tamaños desde los 10 $\mu\text{m}$  y algunos de hasta 200  $\mu\text{m}$ . Caso contrario, la película de PPgIPp/MoS<sub>2</sub> (Figura 11f) presentó una dispersión uniforme y con la presencia de solo algunos agregados menores a los 5  $\mu\text{m}$ .

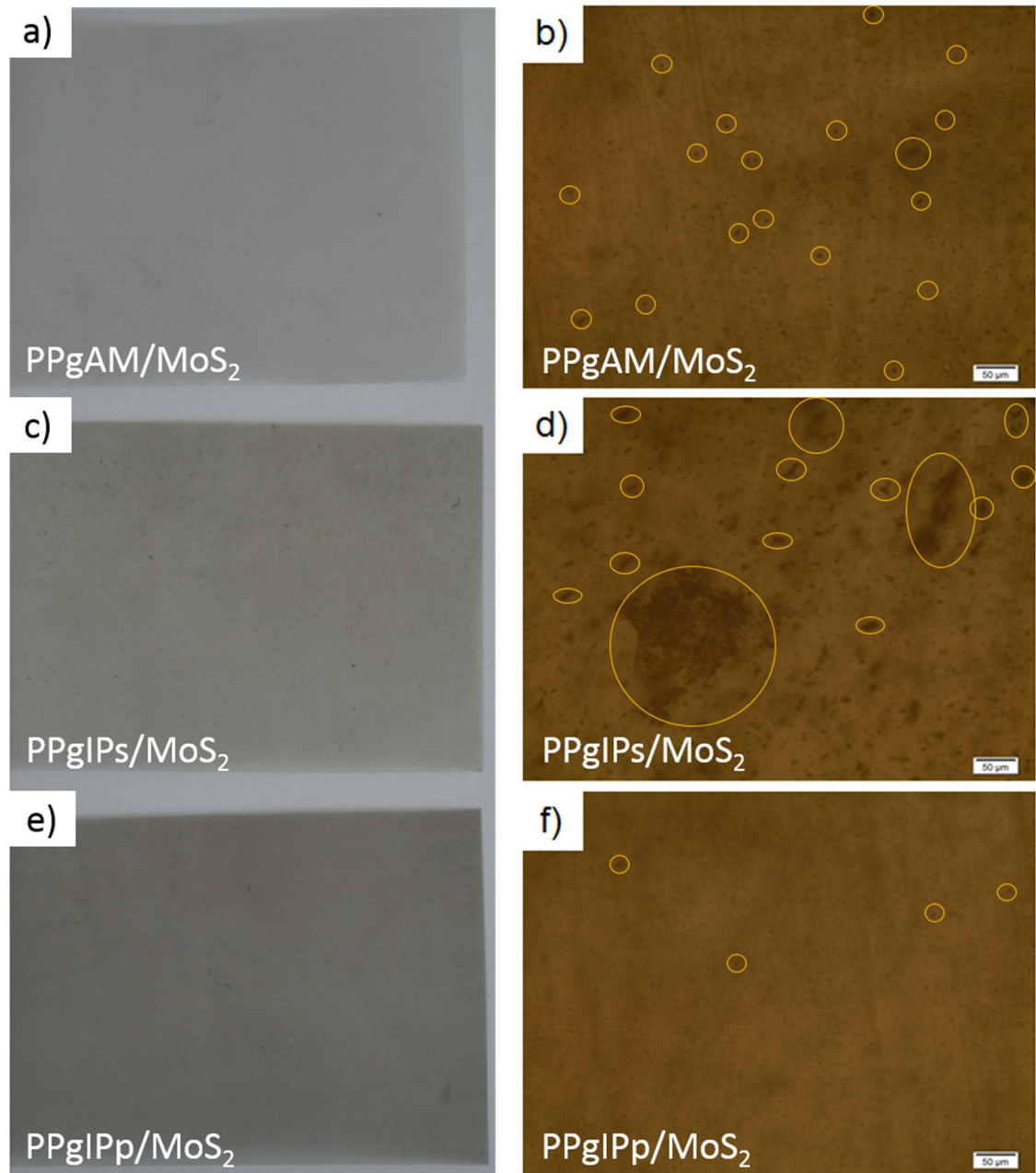


Figura 11. Fotografías digitales y micrografías de PPgAM/MoS<sub>2</sub> (a y b), PPgIPs/MoS<sub>2</sub> (c y d) y PPgIPp/MoS<sub>2</sub> (e y f).

En los espectros de UV-Vis, el porcentaje de transmitancia (Figura 12) a 600 nm de la película PPgAM/MoS<sub>2</sub> fue del 75%, mientras que los compuestos

PPgIPs/MoS<sub>2</sub> y PPgIPp/MoS<sub>2</sub> tuvieron un 70 y 61% respectivamente. La disminución de la transparencia del compuesto PPgIPs/MoS<sub>2</sub> pueden ser adjudicados a la presencia de grandes aglomerados de partículas, mientras que al compuesto PPgIPp/MoS<sub>2</sub> se le puede atribuir a la gran cantidad de partículas de MoS<sub>2</sub> dispersadas apropiadamente en la matriz polimérica PPgIPp, ya que disminuyó el porcentaje de la transmitancia de las bandas a 670 y 614 nm pertenecientes a los excitones del MoS<sub>2</sub>. Lo anterior confirma lo observado en las imágenes digitales de las películas.

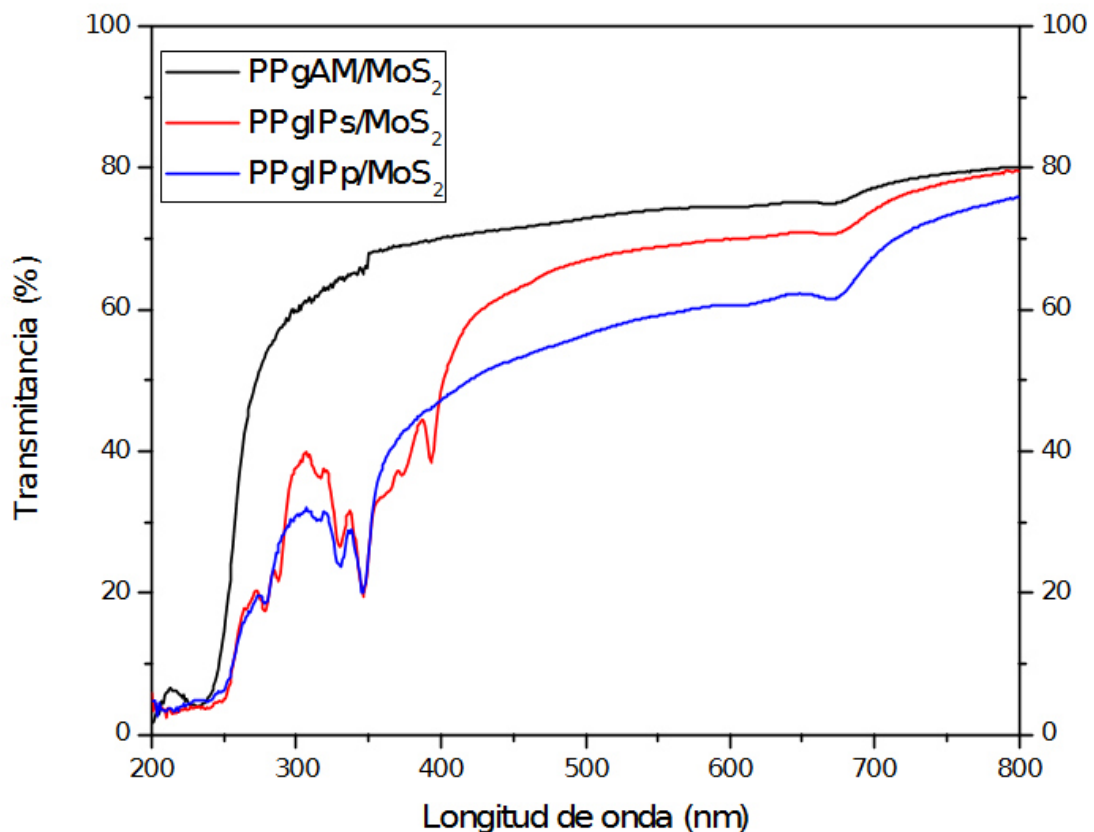
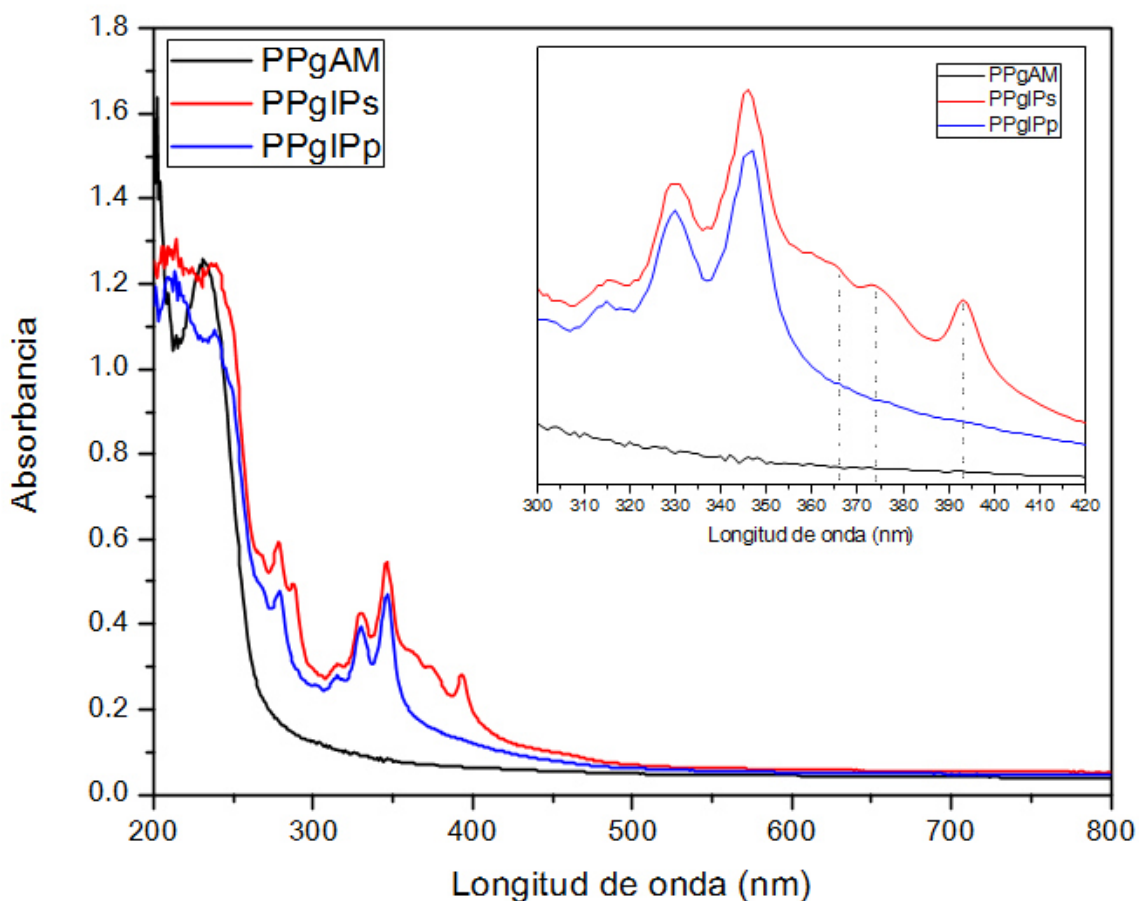


Figura 12. Espectros de porcentaje de transmitancia UV-Vis de las películas con partículas con MoS<sub>2</sub>.

### 3.6 Estudio de la fluorescencia de los materiales compuestos

A través de espectroscopia de fluorescencia, se estudió el efecto de la adición de MoS<sub>2</sub> y BN en las emisiones del grupo pireno de las matrices poliméricas. Con el fin de conocer la absorbancia de las matrices, primero se estudiaron los polímeros sin partículas a través de la técnica de espectroscopia UV-Vis (Figura 13). El espectro de PPgAM muestra una sola banda aproximadamente a 230 nm debida a las transiciones de los grupos fenólicos, propios de los antioxidantes agregados durante su procesamiento de origen<sup>38</sup>. En el PPgIPs se pueden observar una serie de bandas ubicadas a 360, 373 y 393 nm, que corresponden a la transición del segundo nivel energético singlete (S<sub>2</sub>) del reactivo 1-pirencarboxaldehído (Apéndice 1.3), así como las bandas asociadas a las transiciones del IP, ubicadas a 315, 330 y 345nm, las cuales corresponden al segundo nivel energético singlete (S<sub>2</sub>) del iminopireno<sup>39</sup>. Por otro lado, la matriz polimérica PPgIPp muestra las bandas del IP, mientras que las bandas del 1-pirencarboxaldehído son levemente esbozadas, lo cual hace pensar la presencia en del reactivo en un porcentaje mínimo. La considerable disminución en la absorción del 1-pirencarboxaldehído en el PPgIPp puede deberse a que la reacción de injerto del pireno en el polímero se realizó antes de preparar el material compuesto, lo cual permitió la casi completa remoción de las moléculas del reactivo 1-pirencarboxaldehído que no se enlazó químicamente al polímero.





*Figura 13.* Espectros de absorción UV-Vis de las películas de las diferentes matrices poliméricas. En el recuadro de la figura se muestran solo las bandas que pertenecen a las transiciones de las diferentes moléculas de pireno.

En la Figura 14 se muestran los espectros de fluorescencia de las películas de PPgIPs con y sin carga. El espectro de emisión del PPgIPs muestra las bandas vibronicas I, III, V de los grupos pireno en su forma de monómero a 378, 388, 398 nm<sup>40</sup> y una banda a aproximadamente 420nm debida al 1-pirecarboxaldehído (Apéndice 1.4). También se observa una banda ancha alrededor de los 500 nm, la cual se asocia a la emisión tipo excimérica,

presente frecuentemente a altas concentraciones en solución o en estado sólido (Apéndice 1.4). La muestra de PPgIPs/BN mostró una relación mayor en las intensidades de la emisión del excímero, comparada con la muestra PPgIPs. Por otra parte, la muestra PPgIPs/MoS<sub>2</sub> mostró solamente una emisión del tipo monomérica. Los anteriores resultados nos indican que la adición de BN al polímero propicia la formación de agregados de pireno (excímeros), mientras que el MoS<sub>2</sub> evita su formación. Los excímeros se presentan en sistemas en solución con altas concentraciones de cromóforos debido a que se propicia una mayor cantidad de colisiones. En estado sólido, los excímeros se presentan debido a que la distancia interplanar del cristal de pireno es menor a la distancia crítica para la acción atractiva para formar un excímero<sup>41</sup>. Como referencia, en el Apéndice 4 se muestran los espectros de emisión del PPgAM y de sus materiales compuestos, en los cuales se observa el mismo efecto extinción de la fluorescencia en la banda de emisión del antioxidante en la presencia de las partículas del MoS<sub>2</sub>.

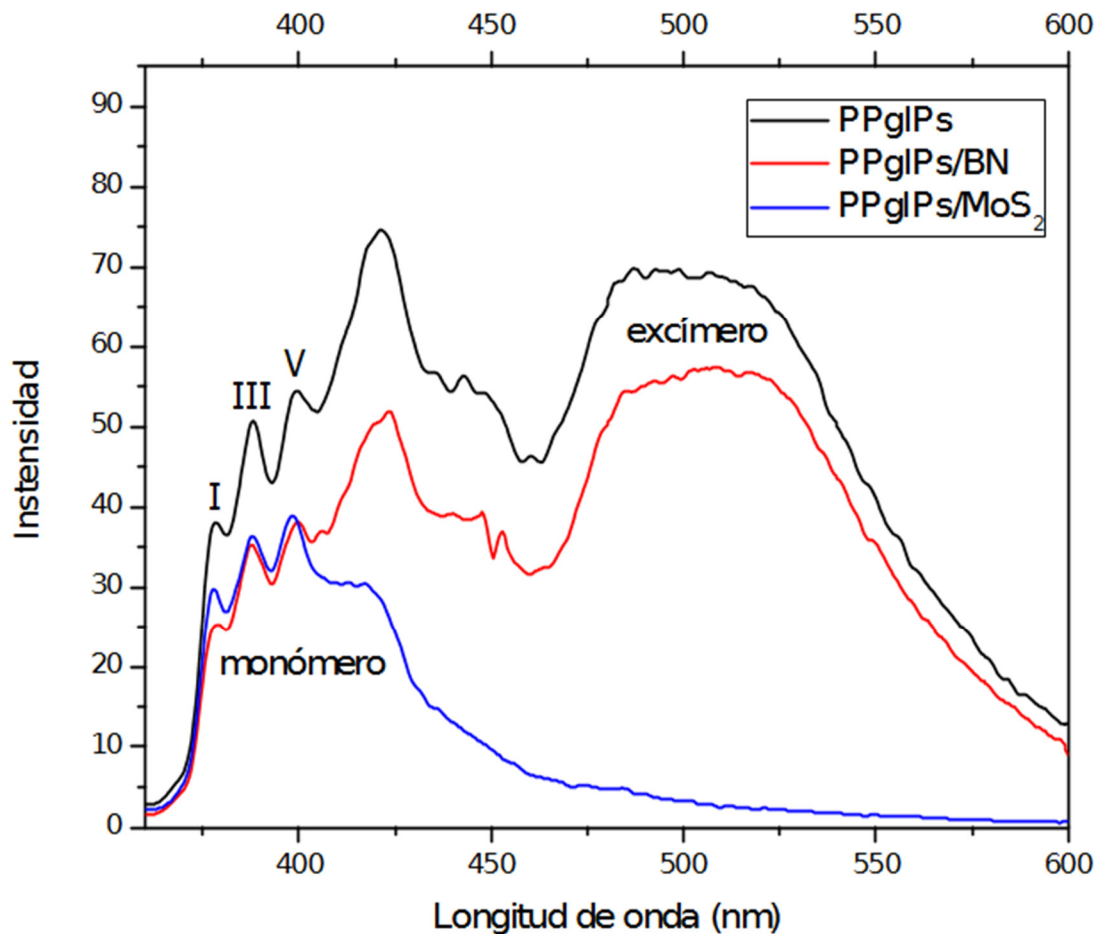


Figura 14. Espectros de fluorescencia de los materiales hechos a base del polímero PPgIPs. Longitud de onda de excitación de 345 nm.

Los espectros de fluorescencia de las muestras preparadas con PPgIPp se muestran en la Figura 15. La muestra de PPgIPp/BN muestra una disminución hasta en la mitad de la intensidad de la fluorescencia en general en comparación al PPgIPp, esto sin una aparente modificación en la relación de intensidades en las emisiones excimérica y monomérica. El material compuesto PPgIPp/MoS<sub>2</sub> a la vez que disminuye aún más la intensidad de la fluorescencia con respecto a la muestra PPgIPp, extingue también por completo la emisión

del excímero. El posible mecanismo de la extinción de la fluorescencia del grupo pireno ante la presencia del MoS<sub>2</sub> puede ser debida a que la mayoría de los iones de los metales de transición poseen propiedades intrínsecas de *extinguimiento* como se ha reportado y aprovechado en algunas aplicaciones empleando dicalcogenuros<sup>42,43</sup>.

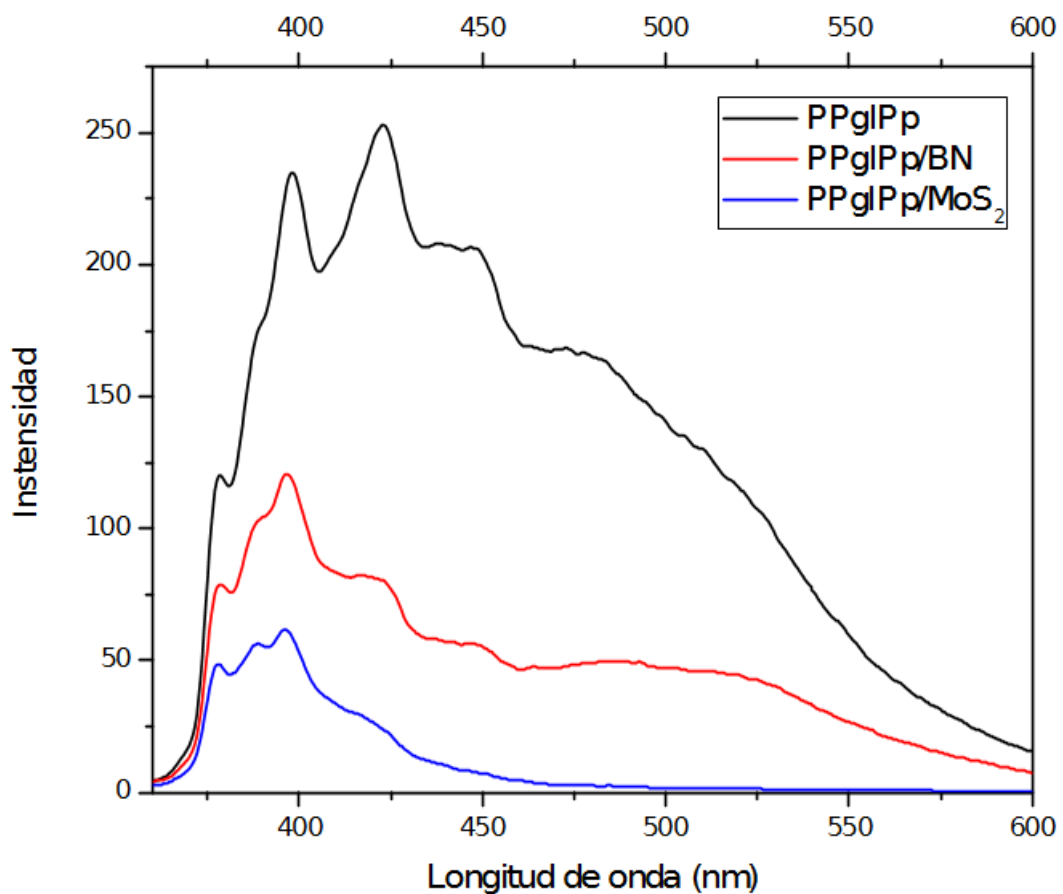
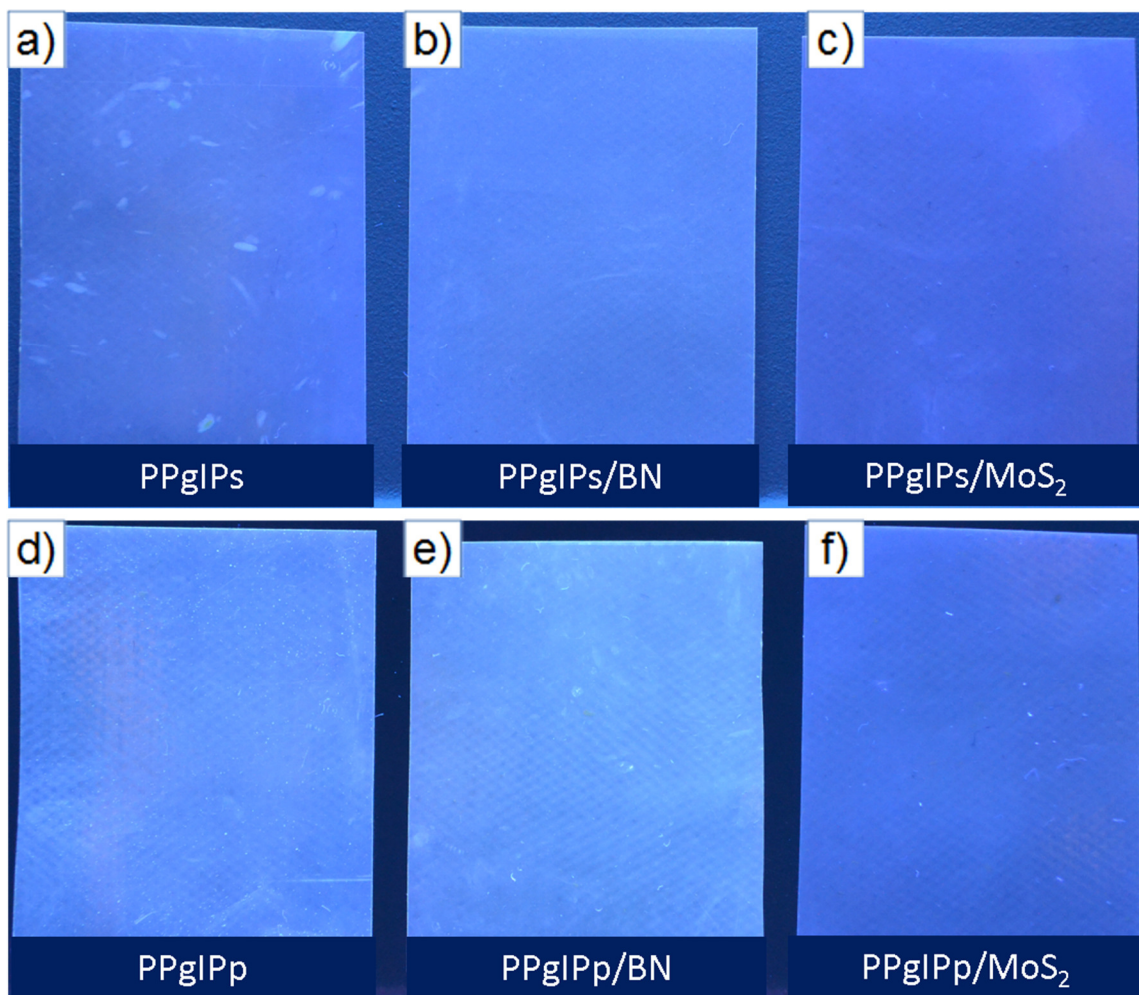


Figura 15. Espectros de fluorescencia de los materiales hechos a base del polímero PPgIPp. Longitud de excitación de 345 nm.

Las películas de los materiales compuestos también se observaron bajo lámpara de luz UV. La película PPgIPs (Figura 16a) presento zonas donde hay una mezcla de emisiones azules o violeta (380-420 nm) y zonas con emisiones en el verde (~500nm). Las emisiones en el verde podrían ser causadas por agregados de pireno. La película de PPgIPs/BN (Figura 16b), hace más evidentes los resultados de la espectroscopia de fluorescencia, en donde la emisión se hace predominantemente en el rango verde (agregados) y además homogénea con respecto a la película PPgIPs. Por otra parte, la adición de MoS<sub>2</sub> a la matriz de PPgIPs (PPgIPs/MoS<sub>2</sub> Figura 16c) produce una clara extinción de la emisión en el verde, mostrando solo la emisión en el azul. Los mismos cambios observados para el PPgIPs y sus materiales compuestos con BN y MoS<sub>2</sub>, se presentaron para los compuestos con PPgIPp (Figura 16d, e y f), pero aún más evidente debido a la mayor intensidad en la fluorescencia, debida a la menor presencia de especies de pireno en el polímero.

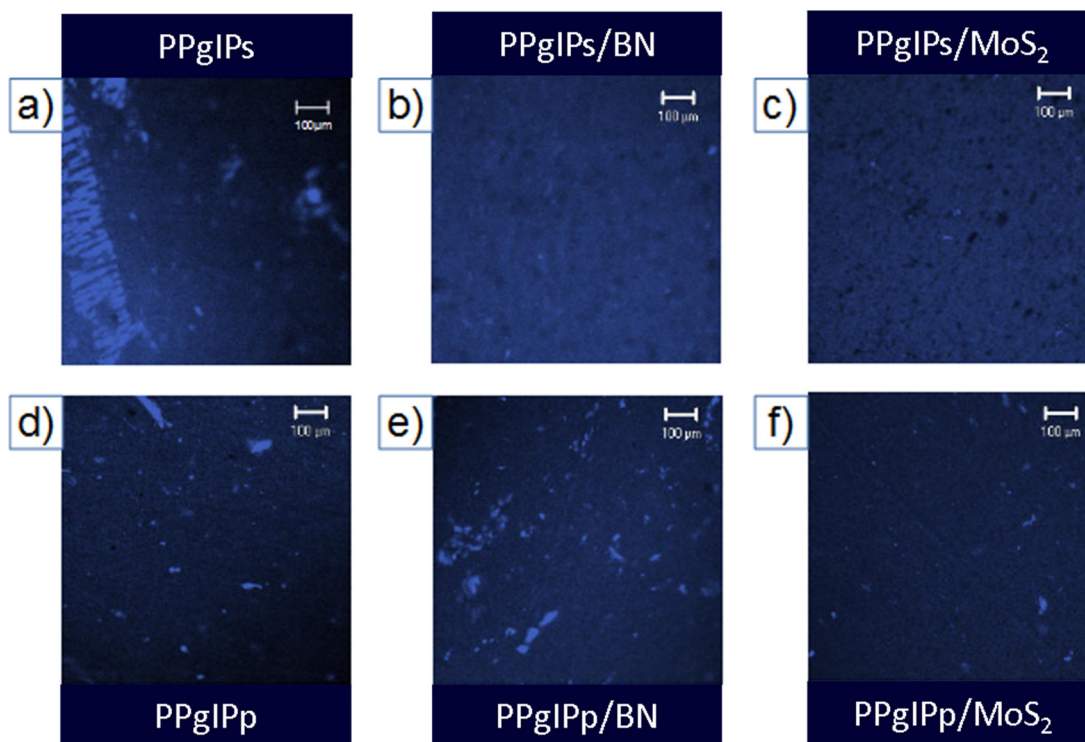


*Figura 16.* Fotografías bajo luz UV ( $\lambda = 365$  nm) de las películas a) PPgIPs, b) PPgIPs/BN, c) PPgIPs/MoS<sub>2</sub>, d) PPgIPp, e) PPgIPp/BN y f) PPgIPp/MoS<sub>2</sub>.

Con el fin de ver más claramente y a menor escala la presencia de agregados de pireno en las matrices poliméricas y en sus compuestos, se tomaron micrografías por la técnica confocal de fluorescencia, las cuales se presentan en la Figura 17.

Las muestra de PPgIPs (Figura 17a) muestra grandes agregados de pireno, distribuidos de manera no homogénea. Las muestras de PPgIPs/BN y PPgIPs/MoS<sub>2</sub> al tener grandes agregados de partículas de carga (zonas oscuras en Figura 17b y c) como se mostró en las micrografías de luz visible, no permitieron su apropiada caracterización. La muestra de PPgIPp (Figura 17d) muestra pocos agregados de pireno, mientras que la muestra PPgIPp/BN (Figura 17e) presenta más agregados, lo cual va de acuerdo a lo antes observado en la espectroscopia de fluorescencia e imágenes bajo luz UV. De igual forma, la película de PPgIPp/MoS<sub>2</sub> (Figura 17f) nos permite confirmar que la adición de MoS<sub>2</sub> al polímero modificado con pireno, disminuye la formación de agregados. Cabe resaltar los materiales compuestos hechos a base de PPgIPp permitieron la apropiada absorción y emisión de luz para el correcto uso de la técnica, lo cual indica la ausencia de grandes agregados de partículas.

En la caracterización de la fluorescencia de los grupos pireno, fue claro que la adición de las cargas genera un tipo de interacción entre estas y el IP. Estas evidencias dejan la gran interrogante de cual mecanismo o que propiedades de las cargas son las que dictan que uno de ellos provoque la formación de excímeros y agregados de pireno (BN), mientras que el otro impide su formación (MoS<sub>2</sub>).



*Figura 17.* Micrografías obtenidas por microscopía confocal de fluorescencia con filtro de <490 nm de las películas a) PPgIPs, b) PPgIPs/BN, c) PPgIPs/MoS<sub>2</sub>, d) PPgIPp, e) PPgIPp/BN y f) PPgIPp/MoS<sub>2</sub>.

La caracterización realizada para evaluar directa e indirectamente la dispersión de las cargas en los polímeros, permite elucidar que factores determinaron su comportamiento tras la adición de las partículas. La formación de aglomerados en los materiales compuestos preparados por el método *in situ* pueden ser adjudicados a que las impurezas en el IP, es decir, la gran presencia de 1-pirencarboxaldehído que pudo haber interaccionado con las partículas al igual que lo hicieron las moléculas de IP, pero debido a que el 1-pirencarboxaldehído residual no se encuentra enlazado químicamente al polímero, su libertad le



permitió unirse con otro grupo pireno para formar agregados. Además, la adición de IP al polímero permitió la retención de más partículas en la matriz polimérica durante los lavados con solventes en la etapa de modificación y adición de las cargas al polímero, como se puede observar en las fotografías o en las intensidades de las bandas correspondientes del BN y MoS<sub>2</sub> del PPgIPp. Lo anterior sugiere que exista una mayor afinidad de los grupos pireno con las partículas en comparación a la poca afinidad entre el polímero y las partículas. El comportamiento de los sistemas de las diferentes matrices se ilustra en la Figura 18.

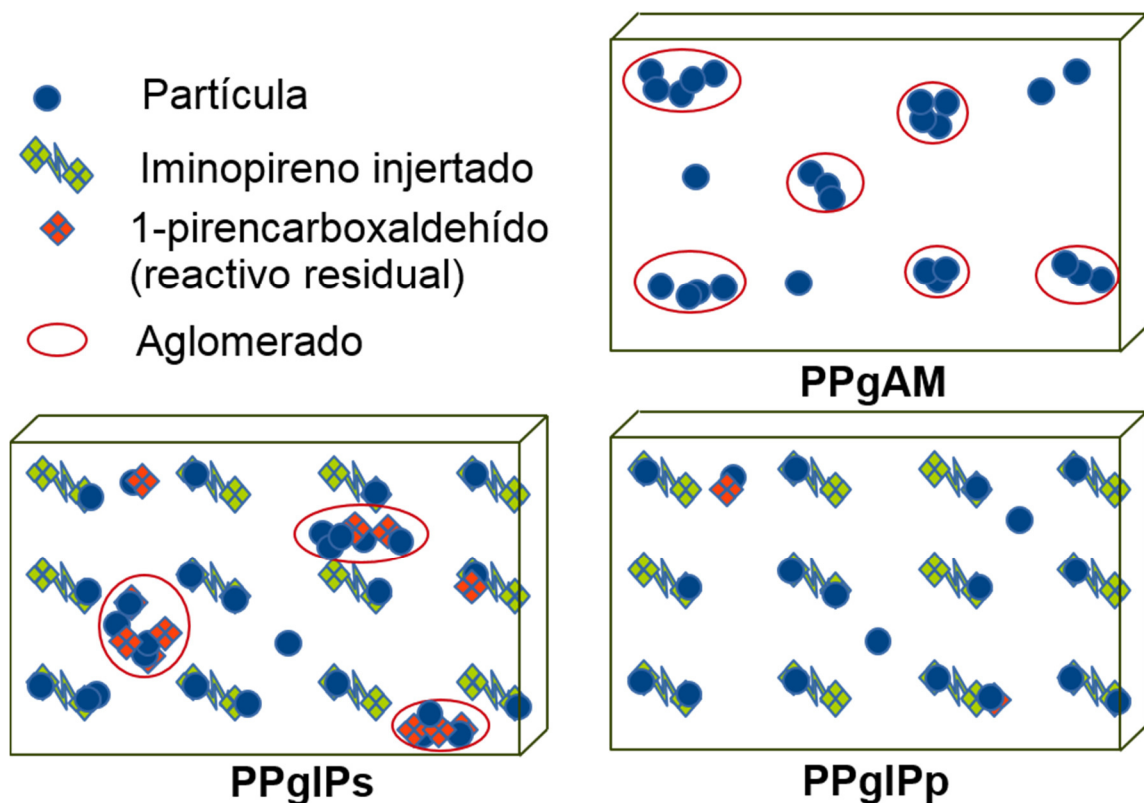


Figura 18. Representación esquemática de la dispersión de las partículas en las

diferentes matrices poliméricas.

### **3.7 Cambios fisicoquímicos y estructurales de las películas de los materiales compuestos.**

La modificación química de los grupos laterales de los polímeros modifica sus propiedades fisicoquímicas, lo cual provoca cambios en la cristalización del material compuesto. Además, la adición de cargas a una matriz polimérica, impacta normalmente a la temperatura de inicio de la cristalización, porcentaje de cristalinidad y la promoción de distintas fases cristalinas, por lo cual se optó por caracterizar las películas mediante calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X.

En la Tabla 3 se presentan los valores de la temperatura de inicio de la cristalización, la entalpía de fusión y el porcentaje de cristalinidad de las diferentes películas. La modificación del PPgAM con el grupo pireno para obtener los polímeros PPgIPs y PPgIPp no cambio significativamente la temperatura de inicio de cristalización, ya que solo retrasó en máximo 1 °C la cristalización, con respecto al PPgAM. En cambio, la cristalinidad del PPgIPp sufrió una ligera disminución en aproximadamente 2% respecto al PPgAM. La disminución en el porcentaje de cristalinidad del polímero PPgIPp, puede ser asociado a que los grupos pireno al estar bien dispersos en la matriz (baja

presencia de excímeros), pueden ser tomados como un componente “en fase líquida” debida a la alta miscibilidad de la molécula de IP otorgada por su cadena alifática, impidiendo o distorsionando el empaquetamiento molecular de las cadenas de PP<sup>44</sup>.

En cuanto a la influencia de la adición de materiales de cargas a estas matrices en la modificación de la temperatura de inicio de cristalización, se observa que para el caso del PPgAM/BN y PPgAM/MoS<sub>2</sub>, existe un aumento en la temperatura de 1 y 2°C respectivamente, con respecto al polímero PPgAM. Lo anterior puede deberse a que las cargas actúen como agentes nucleantes, lo cual facilita la cristalización del polímero como ha sido ampliamente reportado en la literatura<sup>44</sup>. A diferencia de los resultados con PPgAM, los materiales compuestos PPgIPs/BN y PPgIPs/MoS<sub>2</sub>, presentaron solo un ligero aumento menor a un grado hacia una temperatura mayor. Por último los compuestos de PPgIPp, mostraron comportamientos diferentes según la carga, en donde el PPgIPp/BN presentó un aumento de 1.5°C con respecto al polímero sin carga, lo cual podría asignarse a que la partícula actúa como agente nucleante, mientras tanto, el MoS<sub>2</sub> no muestra un cambio en la temperatura de inicio de la cristalización.

Tabla 3. Valores obtenidos a través de DSC de las películas.

Propiedades	Partículas	Matriz polimérica		
		PPgAM	PPgIPs	PPgIPp
Inicio de $T_c$ (°C)	-	122.7	121.8	122.1
	BN	123.8	122.2	123.6
	MoS <sub>2</sub>	124.8	122.2	122.2
$\Delta H_f$ (J/g)	-	108.8	108.4	105.2
	BN	108.7	103.5	100.4
	MoS <sub>2</sub>	107.4	95.5	98.1
Cristalinidad (%)	-	52.0	51.9	50.3
	BN	52.0	49.5	48.0
	MoS <sub>2</sub>	51.4	46.2	46.9

*Desviación estándar muestral  $T_c = 0.05^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f = 0.3 \text{ J/g}$  y cristalinidad = 0.2% (Apéndice 5).*

La adición de cargas en el porcentaje de cristalinidad tuvo un comportamiento muy distinto para el polímero PPgAM y los polímeros modificados con IP. Los materiales compuestos con PPgAM, no mostraron un cambio significativo (<0.6%) en la cristalinidad en la presencia de las partículas de carga. Mientras

tanto, ambos polímero modificados con IP mostraron una disminución en la cristalinidad por la presencia de las partículas, siendo del 2% en PPgIPs/BN y PPgIPp/BN, mientras que las películas de PPgIPs/MoS<sub>2</sub> y el PPgIPp/MoS<sub>2</sub> presentaron una disminución del 5 y 3% respectivamente. La disminución en el porcentaje de cristalinidad puede ser atribuido a la gran afinidad entre los grupos pireno injertados en el polímero y las partículas, lo cual dificulta el movimiento de las cadenas poliméricas durante la cristalización<sup>11,24</sup>.

Debido a que se observó una disminución en la cristalinidad de los materiales compuestos a base de polímeros modificados con pireno, con respecto al polímero sin partículas, se procedió a estudiarlos a través de difracción de rayos X. Los patrones de difracción se presentan en la Figura 19 de las películas con PPgAM y PPgIPp; se eligieron estos dos sistemas por ser los más representativos.

En la Figura 19a se muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras de PPgAM y los materiales compuestos con el mismo polímero, en los cuales podemos ver las reflexiones a 14°, 17°, 18.5°, 21° y 22° que corresponden a los planos cristalinos (110), (040), (130), (111) y (131) de la fase  $\alpha$  (monoclínica) del polipropileno<sup>45</sup>. En la Figura 19b se muestran los patrones de las películas con el polímero PPgIPp, el cual presenta las reflexiones propias del PP. Cabe destacar que los patrones de difracción del PPgIPp/MoS<sub>2</sub> y

PPgIPp/BN muestran menor intensidad en las reflexiones, lo cual puede ser adjudicado que existe una fuerte interacción entre las partículas y el polímero modificado con grupos pireno, perturbando el empaquetamiento molecular del PP en estructuras cristalinas, disminuyendo así su grado de cristalinidad, concordando con lo observado previamente a través de la caracterización por DSC<sup>24</sup>.

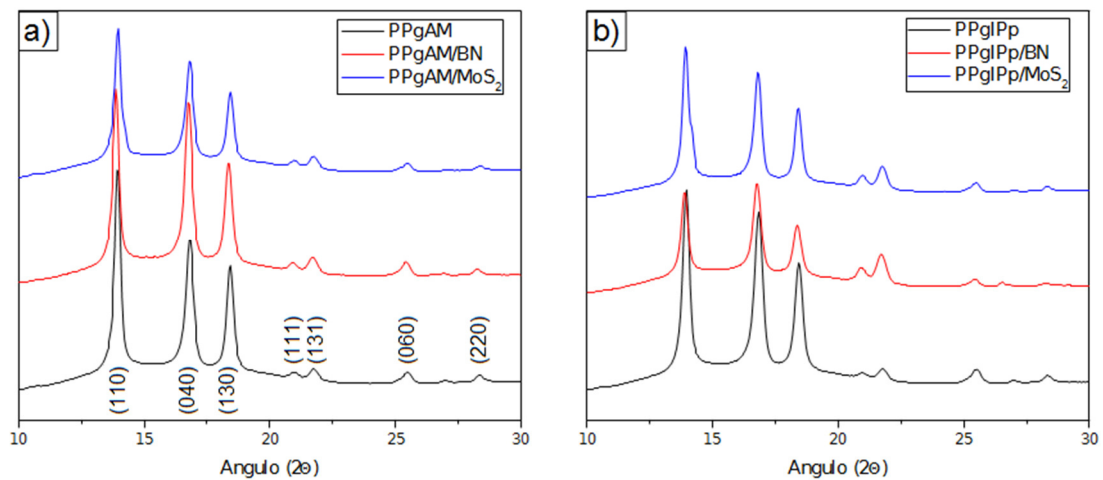


Figura 19. Patrones de difracción de las películas hechas a base del polímero a) PPgAM y b) PPgIPp.

## Capítulo IV

### Conclusión

El tratamiento en ultrasonido y centrifugación de las partículas, resulto efectivo y práctico para obtener partículas 2D en xileno.

La reacción de injerto en presencia de las partículas, no afecta la evolución de la reacción. Sin embargo, surge el problema de la incompleta remoción de moléculas de pireno no enlazadas, debido a la imposibilidad de lavar el polímero apropiadamente por la posible remoción de las partículas.

Tomando en cuenta el aspecto, las micrografías y la absorbancia de UV-Vis de las películas, estas indican la presencia de una mayor cantidad de partículas apropiadamente dispersas en los materiales compuestos a base de polipropileno modificado con IP modificado previamente (PPgIPp).

El cambio y disminución en la emisión de fluorescencia del IP injertado en el polímero tras la adición de las cargas, sugiere la existencia de una interacción entre ellos, aunque diferente para cada partícula. Además, la disminución de la cristalinidad del polímero modificado con iminopireno en presencia de las partículas, puede asociarse a que la interacción es más fuerte entre los grupos pireno del polímero y las partículas, distorsionando así el empaquetamiento cristalino del polímero; mientras que en los sistemas con PPgAM, la interacción

entre el AM y las partículas no provocó grandes cambios en la cristalización del polímero.

En conclusión, la modificación del PP con grupos pireno mejoró la dispersión de las nanopartículas de BN y MoS<sub>2</sub>, además de mejorar la afinidad entre las partículas y el polímero, gracias a la interacción no covalente del grupo pireno en la cadena polimérica con las partículas de carga.



## Bibliografía

- (1) Xanthos, M. *Functional Fillers for Plastics*; 2010.
- (2) In-Yup Jeon, D. W. C.; Baek, N. A. K.; Jong-Beom, A. Functionalization of Carbon Nanotubes. In *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*; 2011; pp. 91–110.
- (3) Khan, U.; May, P.; O'Neill, A.; Bell, A. P.; Boussac, E.; Martin, A.; Semple, J.; Coleman, J. N. Polymer Reinforcement Using Liquid-Exfoliated Boron Nitride Nanosheets. *Nanoscale* **2013**, *5*, 581–587.
- (4) Xie, R.; Fan, G.; Ma, Q.; Yang, L.; Li, F. Facile Synthesis and Enhanced Catalytic Performance of Graphene-Supported Ni Nanocatalyst from a Layered Double Hydroxide-Based Composite Precursor. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7880.
- (5) Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Graphene-Based Polymer Nanocomposites. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52*, 5–25.
- (6) Alam, M. T.; Bresnehan, M. S.; Robinson, J. a.; Haque, M. a. Thermal Conductivity of Ultra-Thin Chemical Vapor Deposited Hexagonal Boron Nitride Films. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 13113.
- (7) Sahoo, S.; Gaur, A. P. S.; Ahmadi, M.; Katiyar, R. S. Temperature-Dependent Raman Studies and Thermal Conductivity of Few-Layer MoS<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9042–9047.
- (8) Song, L.; Ci, L.; Lu, H.; Sorokin, P. B.; Jin, C.; Ni, J.; Kvashnin, A. G.; Kvashnin, D. G.; Lou, J.; Yakobson, B. I.; *et al.* Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3209–3215.
- (9) Bertolazzi, S.; Brivio, J.; Kis, A. Stretching and Breaking of Ultrathin MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano* **2011**, *5*, 9703–9709.
- (10) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- (11) Zhi, C.; Bando, Y.; Tang, C.; Kuwahara, H.; Golberg, D. Large-Scale Fabrication of Boron Nitride Nanosheets and Their Utilization in Polymeric Composites with Improved Thermal and Mechanical Properties. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2889–2893.
- (12) Zhou, K.; Liu, J.; Wang, B.; Zhang, Q.; Shi, Y.; Jiang, S.; Hu, Y.; Gui, Z. Facile Preparation of Poly(methyl methacrylate)/MoS<sub>2</sub> Nanocomposites via in Situ Emulsion Polymerization. *Mater. Lett.* **2014**, *126*, 159–161.
- (13) Matusinovic, Z.; Shukla, R.; Manias, E.; Hogshead, C. G.; Wilkie, C. a. Polystyrene/molybdenum Disulfide and Poly(methyl

- Methacrylate)/molybdenum Disulfide Nanocomposites with Enhanced Thermal Stability. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 2481–2486.
- (14) Chou, S. S.; De, M.; Kim, J.; Byun, S.; Dykstra, C.; Yu, J.; Huang, J.; Dravid, V. P. Ligand Conjugation of Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4584–4587.
- (15) Lin, Y.; Williams, T. V.; Cao, W.; Elsayed-Ali, H. E.; Connell, J. W. Defect Functionalization of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17434–17439.
- (16) Hou, J.; Li, G.; Yang, N.; Qin, L.; Grami, M. E.; Zhang, Q.; Wang, N.; Qu, X. Preparation and Characterization of Surface Modified Boron Nitride Epoxy Composites with Enhanced Thermal Conductivity. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 44282–44290.
- (17) Lee, D.; Song, S. H.; Hwang, J.; Jin, S. H.; Park, K. H.; Kim, B. H.; Hong, S. H.; Jeon, S. Enhanced Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites by Mixing Noncovalently Functionalized Boron Nitride Nanoflakes. *Small* **2013**, *9*, 2602–2610.
- (18) Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z.; McGovern, I. T.; *et al.* Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/water Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3611–3620.
- (19) Ahn, H. J.; Cha, S.-H.; Lee, W. S.; Kim, E. S. Effects of Amphiphilic Agent on Thermal Conductivity of Boron Nitride/poly(vinyl Butyral) Composites. *Thermochim. Acta* **2014**, *591*, 96–100.
- (20) Parviz, D.; Das, S.; Ahmed, H. S. T.; Irin, F.; Bhattacharia, S.; Green, M. J. Dispersions of Non-Covalently Functionalized Graphene with Minimal Stabilizer. **2012**, 8857–8867.
- (21) Wheeler, S. E.; Bloom, J. W. G. Toward a More Complete Understanding of Noncovalent Interactions Involving Aromatic Rings. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 6133–6147.
- (22) Bloom, J. W. G.; Wheeler, S. E. Taking the Aromaticity out of Aromatic Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 7847–7849.
- (23) Zhang, F.; Chen, X.; Boulos, R. a; Yasin, F. M.; Lu, H.; Raston, C.; Zhang, H. Pyrene-Conjugated Hyaluronan Facilitated Exfoliation and Stabilisation of Low Dimensional Nanomaterials in Water. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4845–4847.
- (24) Kim, S.-K.; Wie, J. J.; Mahmood, Q.; Park, H. S. Anomalous Nano-inclusion Effects of 2D MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> Nanosheets on the Mechanical Stiffness of Polymer Nanocomposites. *Nanoscale* **2014**, *6*, 7430–7435.
- (25) PlasticsEurope. *Plastics – the Facts 2012: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data for 2011; 2012.*
- (26) Prashantha, K. Multi-Walled Carbon Nanotube Filled Polypropylene Nanocomposites Based on Masterbatch Route: Improvement of

- Dispersion and Mechanical Properties through PP-G-MA Addition. *eXPRESS Polym. Lett.* **2008**, *2*, 735–745.
- (27) Blanco-Flores, F. Preparación Y Caracterización de Polipropileno Injertado Con Pireno Como Dispersante de Óxido de Grafeno Reducido. Tesis, FIME-UANL, 2013.
- (28) He, Y.-M.; Wang, Q.-Q.; Liu, W.; Liu, Y.-S. Functionalization of Boron Nitride Nanoparticles and Their Utilization in Epoxy Composites with Enhanced Thermal Conductivity. *Phys. Status Solidi* **2014**, *211*, 677–684.
- (29) Thomassin, J.-M.; Huynen, I.; Jerome, R.; Detrembleur, C. Functionalized Polypropylenes as Efficient Dispersing Agents for Carbon Nanotubes in a Polypropylene Matrix; Application to Electromagnetic Interference (EMI) Absorber Materials. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51*, 115–121.
- (30) Coleman, J. N.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J.; Shvets, I. V.; Arora, S. K.; Stanton, G.; Kim, H.; *et al.* Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science (80-. )*. **2011**, *331*, 568–571.
- (31) O'Neill, A.; Khan, U.; Coleman, J. N. Preparation of High Concentration Dispersions of Exfoliated MoS<sub>2</sub> with Increased Flake Size. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2414–2421.
- (32) Kong, Y.; Hay, J. N. The Enthalpy of Fusion and Degree of Crystallinity of Polymers as Measured by DSC. *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1721–1727.
- (33) He, G. S.; Qin, H.; Zheng, Q. Rayleigh, Mie, and Tyndall Scatterings of Polystyrene Microspheres in Water: Wavelength, Size, and Angle Dependences. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, 23110.
- (34) Arnaud, B.; Lebègue, S.; Rabiller, P.; Alouani, M. Huge Excitonic Effects in Layered Hexagonal Boron Nitride. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 26402.
- (35) Eda, G.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; Fujita, T.; Chen, M.; Chhowalla, M. Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5111–5116.
- (36) Lin, Y.; Ling, X.; Yu, L.; Huang, S.; Hsu, A. Dielectric Screening of Excitons and Trions in Single-Layer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5569–5576.
- (37) Ashhadi, M.; Ketabi, S. A. Quasi-Particle Energies and Excitonic Effects in Bilayer of Hexagonal Boron Nitride. *Solid State Commun.* **2014**, *187*, 1–4.
- (38) Agent, C. Photo-Oxidation of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. 1. Influence of Nanoclay and Compatibilizing Agent. **2004**, *3516*, 377–383.
- (39) Jones, C. M.; Asher, S. a. Ultraviolet Resonance Raman Study of the Pyrene S<sub>4</sub>, S<sub>3</sub>, and S<sub>2</sub> Excited Electronic States. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2649–2661.
- (40) Thomas, K. K. and J. K. Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application in Studies of Micellar Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039–2044.

- (41) Birks, J. B. Excimers. *Rep. Prog. Phys* **1975**, *38*, 903.
- (42) Xi, Q.; Zhou, D.; Kan, Y.; Ge, J.; Wu, Z.; Yu, R.; Jiang, J. Highly Sensitive and Selective Strategy for MicroRNA Detection Based on WS<sub>2</sub> Nanosheet Mediated Fluorescence Quenching and Duplex-Specific Nuclease Signal Amplification. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 1361–1365.
- (43) Zhu, C.; Zeng, Z.; Li, H.; Li, F.; Fan, C.; Zhang, H. Single-Layer MoS<sub>2</sub> - Based Nanoprobes for Homogeneous Detection of Biomolecules. **2013**, 23–26.
- (44) Pracella, M.; Chionna, D.; Fina, A.; Tabuani, D.; Frache, A.; Camino, G. Polypropylene-POSS Nanocomposites : Morphology and Crystallization Behaviour. *Macromol. Symp.* **2006**, *234*, 59–67.
- (45) Machado, G.; Denardin, E. L. G.; Kinast, E. J.; Gonc, M. C.; Luca, M. A. De; Teixeira, S. R.; Samios, D. Crystalline Properties and Morphological Changes in Plastically Deformed Isotactic Polypropylene Evaluated by X-Ray Diffraction and Transmission Electron Microscopy. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 129–138.
- (46) Sigma-Aldrich. FTNMR - 1-Pyrenecarboxaldehyde  
<http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR001258.PDF>.
- (47) Bandyopadhyay, A.; Yamijala, S. S. R. K. C.; Pati, S. K. Tuning the Electronic and Optical Properties of Graphene and Boron-Nitride Quantum Dots by Molecular Charge-Transfer Interactions: A Theoretical Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13881–13887.
- (48) Štengl, V.; Henych, J. Strongly Luminescent Monolayered MoS<sub>2</sub> Prepared by Effective Ultrasound Exfoliation. *Nanoscale* **2013**, *5*, 3387–3394.

## Índice de figuras

Figura 1. Alótropos de carbono representando las nanopartículas 2D (grafeno), 1D (nanotubo de carbono) y 0D (fullereno) <sup>2</sup> . .....	13
Figura 2. Exfoliación química del grafito a hojas de óxido de grafeno (GO) <sup>4</sup> . ....	14
Figura 3. Tipos de interacciones no covalentes que involucran anillos aromáticos <sup>21</sup> . .....	22
Figura 4. Espectros de absorbancia UV-Vis de las partículas de BN y MoS <sub>2</sub> en xileno, tomadas del sobrenadante de la centrifugación. La inserción muestra a detalle el espectro de MoS <sub>2</sub> en el rango de los 500 a los 800 nm. ....	40
Figura 5. Imágenes de SEM de las partículas de BN y MoS <sub>2</sub> como se recibieron del proveedor (a y b) y las obtenidas del proceso de ultrasonido y centrifugado (c y d). La inserción muestra histogramas del tamaño lateral de las partículas. ....	42
Figura 6. Espectros de FTIR de las películas de PPgAM y PPgIPp. ....	44
Figura 7. Reacción de funcionalización del PPgAM con el iminopireno hidrolizado <sup>27</sup> . .....	45
Figura 8. Espectros de FTIR de las reacciones in situ. Se muestra el espectro de PPgAM como referencia. ....	46
Figura 9. Fotografías digitales y micrografías de PPgAM/BN (a y b), PPgIPs/BN (c y d) y PPgIPp/BN (e y f). Barra de escala 50µm. ....	48
Figura 10. Porcentaje de transmitancia UV-Vis de los materiales compuestos con partículas de BN. ....	50
Figura 11. Fotografías digitales y micrografías de PPgAM/MoS <sub>2</sub> (a y b), PPgIPs/MoS <sub>2</sub> (c y d) y PPgIPp/MoS <sub>2</sub> (e y f). ....	52
Figura 12. Espectros de porcentaje de transmitancia UV-Vis de las películas con partículas con MoS <sub>2</sub> . ....	53
Figura 13. Espectros de absorbancia UV-Vis de las películas de las diferentes matrices poliméricas. En el recuadro de la figura se muestran solo las bandas que pertenecen a las transiciones de las diferentes moléculas de pireno. ....	55
Figura 14. Espectros de fluorescencia de los materiales hechos a base del polímero PPgIPs. $\lambda_{excitación} = 345 \text{ nm}$ . ....	57
Figura 15. Espectros de fluorescencia de los materiales hechos a base del polímero PPgIPp. $\lambda_{excitación} = 345 \text{ nm}$ . ....	58
Figura 16. Fotografías bajo luz UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) de las películas a) PPgIPs, b) PPgIPs/BN, c) PPgIPs/MoS <sub>2</sub> , d) PPgIPp, e) PPgIPp/BN y f) PPgIPp/MoS <sub>2</sub> . ....	60
Figura 17. Micrografías obtenidas por microscopía confocal de fluorescencia con filtro de $<490 \text{ nm}$ de las películas a) PPgIPs, b) PPgIPs/BN, c) PPgIPs/MoS <sub>2</sub> , d) PPgIPp, e) PPgIPp/BN y f) PPgIPp/MoS <sub>2</sub> . ....	62
Figura 18. Representación esquemática de la dispersión de las partículas en las diferentes matrices poliméricas. ....	63

Figura 19. Patrones de difracción de las películas hechas a base del polímero a) PPgAM y b) PPgIPp.....	68
Figura A 1. Espectros de FTIR en la región de 1800 a 1400 $\text{cm}^{-1}$ del reactivo 1-pirencarboxaldehído y el producto 1,12-bis(pirenilimina) dodecano (IP). .....	79
Figura A 2. Espectro de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ (NMR $^1\text{H}$ ) del IP.	81
Figura A 3. Espectros absorbancia UV-Vis del IP y 1-pirencarboxaldehído disueltos en xileno. ....	82
Figura A 4. Espectro de fluorescencia de IP y 1-pirencarboxaldehído en solución y en estado sólido. Longitud de excitación de 345 nm.....	84
Figura A 5. Espectros de absorbancia UV-Vis (—) y de fluorescencia (---) de las partículas presentes en el sobrenadante de la centrifugación a 5000 rpm. Longitud de onda de excitación de 345 nm. ....	85
Figura A 6. Espectros de absorbancia UV-Vis partículas de BN y $\text{MoS}_2$ (a y b) en xileno procesadas por ultrasonido de concentración conocida y las respectivas regresiones lineales de absorbancia contra concentración a 600 y 634 nm para el BN y $\text{MoS}_2$ (c y d).....	87
Figura A 7. Espectros de fluorescencia del PPgAM, PPgAM/BN y PPgAM/ $\text{MoS}_2$ . Longitud de excitación de 345 nm. ....	88

## Índice de tablas

Tabla 1. Partículas con estructura laminar o 2D utilizadas como cargas en polímeros. ....	15
Tabla 2. Propiedades físicas del grafeno, BN y MoS <sub>2</sub> <sup>5-10</sup> . ....	15
Tabla 3. Valores obtenidos a través de DSC del inicio de la temperatura de cristalización (T <sub>c</sub> ), y la entalpía de fusión (ΔH <sub>f</sub> ) del segundo calentamiento. ....	66

## Apéndices

### Apéndice 1. Caracterización de 1,12-bis(pirenilimina) dodecano (IP)

#### Apéndice 1.1. Espectroscopia FTIR.

El espectro de FTIR del 1-pirencarboxaldehído en la figura A 1, muestra una banda aproximadamente a  $1680\text{ cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento C=O del grupo aldehído, las bandas a  $1508\text{ cm}^{-1}$  y  $1594\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al estiramiento C-C del anillo aromático del pireno. Por otro lado, el IP presenta, además de la banda a  $1594\text{ cm}^{-1}$ , una banda intensa a  $1625\text{ cm}^{-1}$  que se asocia a la formación el enlace C=N de la imina, producto de la reacción entre la diamina y el aldehído (desaparición de pico a  $1680\text{ cm}^{-1}$ ). Además, se puede observar la banda a  $1460\text{ cm}^{-1}$  de la flexión de los grupos metileno de la cadena alifática<sup>27</sup>.



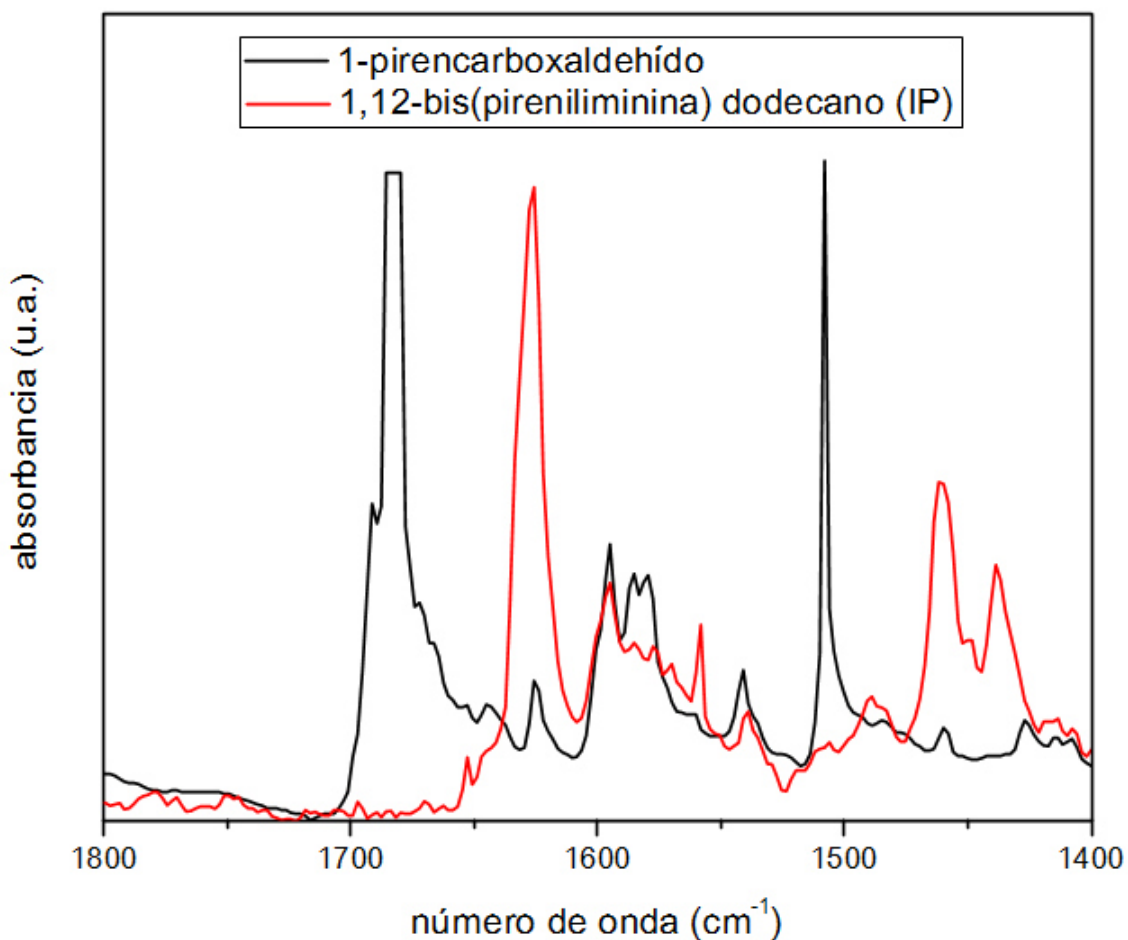


Figura A 1. Espectros de FTIR en la región de 1800 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  del reactivo 1-pirencarboxaldehído y el producto 1,12-bis(pirenilimina) dodecano (IP).

#### Apéndice 1.2. Resonancia Magnética Nuclear de protón (NMR $^1\text{H}$ ).

Con el fin de corroborar los resultados obtenidos por FTIR, se caracterizó el IP a través de NMR  $^1\text{H}$ , el cual se muestra en la Figura A 2. Los picos a 9.3, 8.8, 8.5 y 8.2 ppm corresponden a los protones de los anillos aromáticos del pireno, mientras los picos del enlace imina se encuentran a 8 ppm, superpuestos a los

picos de los anillos aromáticos. Los protones del metileno unido a la imina ( $-\text{CH}_2\text{-N=}$ ) muestra un triplete a 3.8 ppm, mientras que los protones de los metilenos ( $-\text{CH}_2-$ ) presenta 3 multiplicidades a desplazamientos de 1.8, 1.6 y 1.3 ppm<sup>27</sup>.

El singlete a 10.7 ppm corresponde al grupo funcional aldehído del 1-pirencarboxaldehído, lo cual confirma la presencia del reactivo en el producto IP<sup>46</sup>. Además, el triplete a 2.6 ppm corresponde al desplazamiento del protón del metileno unido a una amina ( $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$ ), lo cual indica la presencia de algunas moléculas con grupos amina primario entre los productos de la reacción<sup>29</sup>.

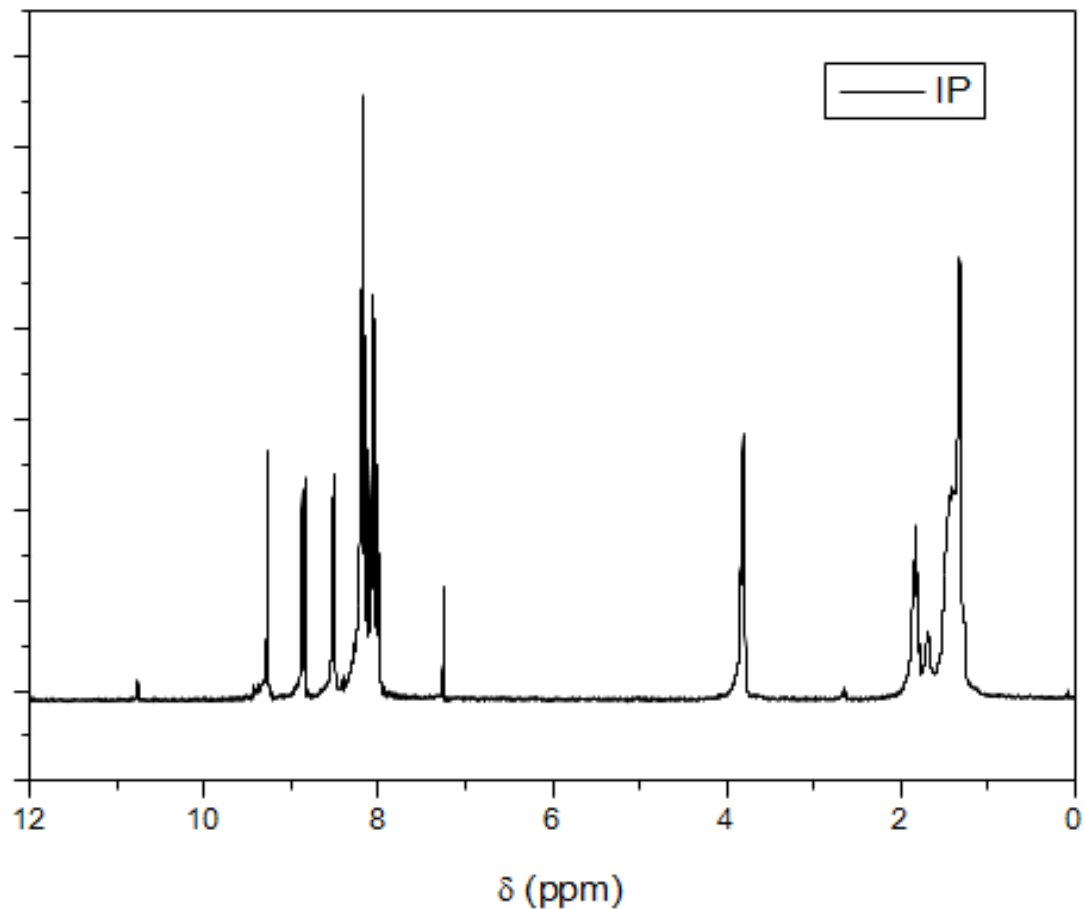


Figura A 2. Espectro de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (NMR  $^1\text{H}$ ) del IP.

### Apéndice 1.3. Espectroscopia UV-Vis

Durante la caracterización de las propiedades ópticas del producto IP a través de la espectroscopia UV-Vis, se encontró un espectro diferente al reportado en la literatura. En la Figura A 3 se observan las absorciones del IP (315, 330, y 345 nm), el cual muestra traslapadas las bandas correspondientes al reactivo 1-pirecarboxaldehído ubicadas a 362, 368 y 389 nm, pero con un corrimiento

hacia el azul de su posición original (364, 375, 395 nm). Esta falta de purificación del IP se puede apreciar en la diferencia en los espectros de absorbancia de la figura 3.11 en el PPgIPs, en comparación con el espectro del PPgIPp, que presenta solo las bandas del IP.

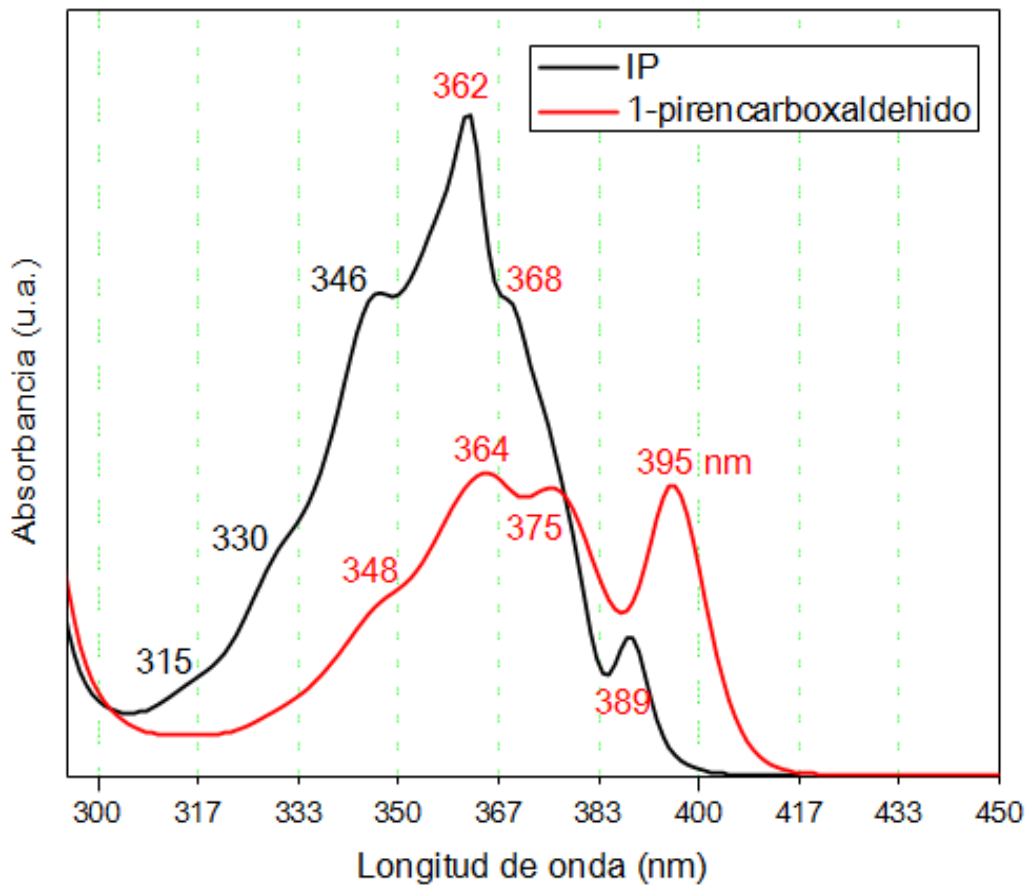


Figura A 3. Espectros absorbancia UV-Vis del IP y 1-pirencarboxaldehído disueltos en xileno.

#### Apéndice 1.4. Espectroscopia de fluorescencia

En la Figura A 4, el espectro de IP muestra dos picos ubicadas aproximadamente a 393 y 414 nm, los cuales pertenece a los picos número V de los monómeros del IP y del 1-pirencarboxaldehído, y una emisión cercana a los 500 nm que pertenece al excímero. El 1-pirencarboxaldehído muestra dos bandas (I y V) a 390 y 415 nm las cuales corresponden a la emisión monomérica del pireno. En los espectros de estado sólido se puede ver claramente los excímeros de ambas moléculas ubicados alrededor de los 516 y 543 nm para el IP y el 1-pirencarboxaldehído. La banda a aproximadamente 485 nm se presentó en la mayoría de las muestras en estado sólido y son debidas al material del porta muestra.

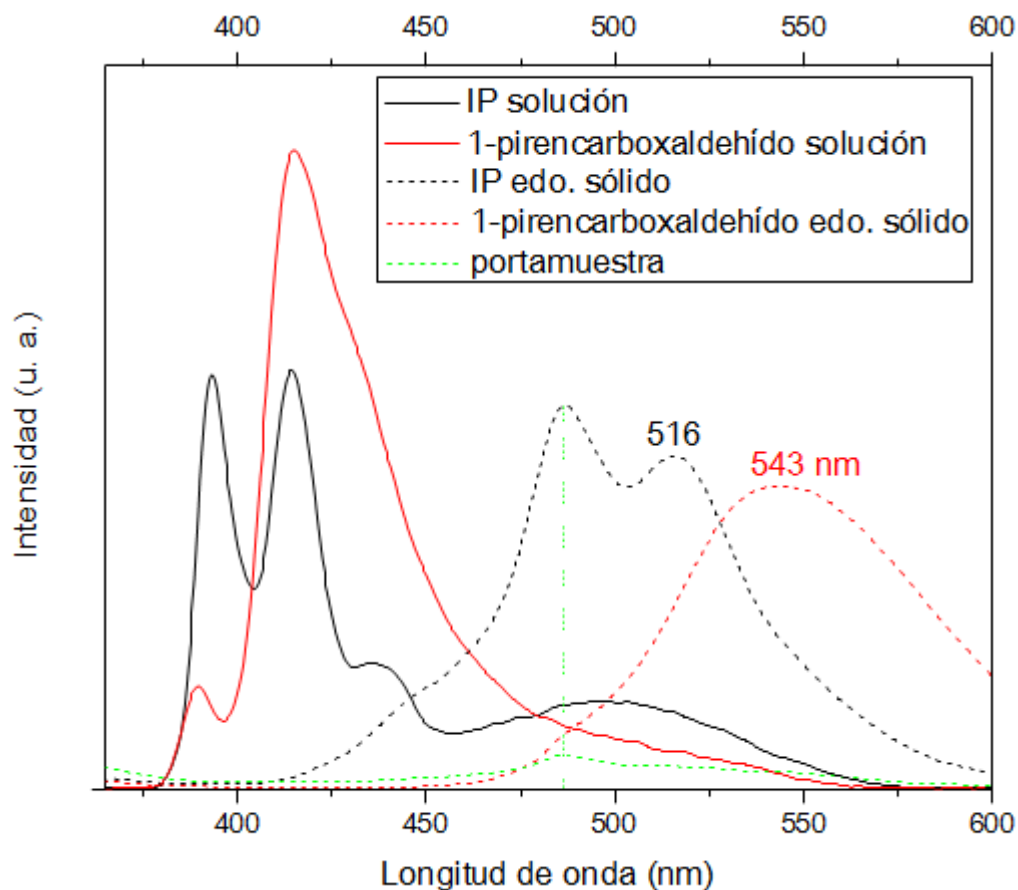


Figura A 4. Espectro de fluorescencia de IP y 1-pirencarboxaldehído en solución y en estado sólido. Longitud de excitación de 345 nm.

**Apéndice 2. Propiedades ópticas de las partículas en el sobrenadante de la primera centrifugación a 5000 rpm (descartadas).**

Los espectros de absorbancia UV-Vis del BN y MoS<sub>2</sub> en la Figura A 5 muestran una sola banda amplia entre los 360 y 300 nm, sugiriendo un posible efecto de confinamiento cuántico de partículas (*quantum dots*) de un diámetro menor a los 4 nm, creados tras la fragmentación de las hojuelas durante el

procesamiento de ultrasonido<sup>47,48</sup>. Estas partículas de BN y MoS<sub>2</sub>, muestran un pico de emisión centrado a 426 nm.

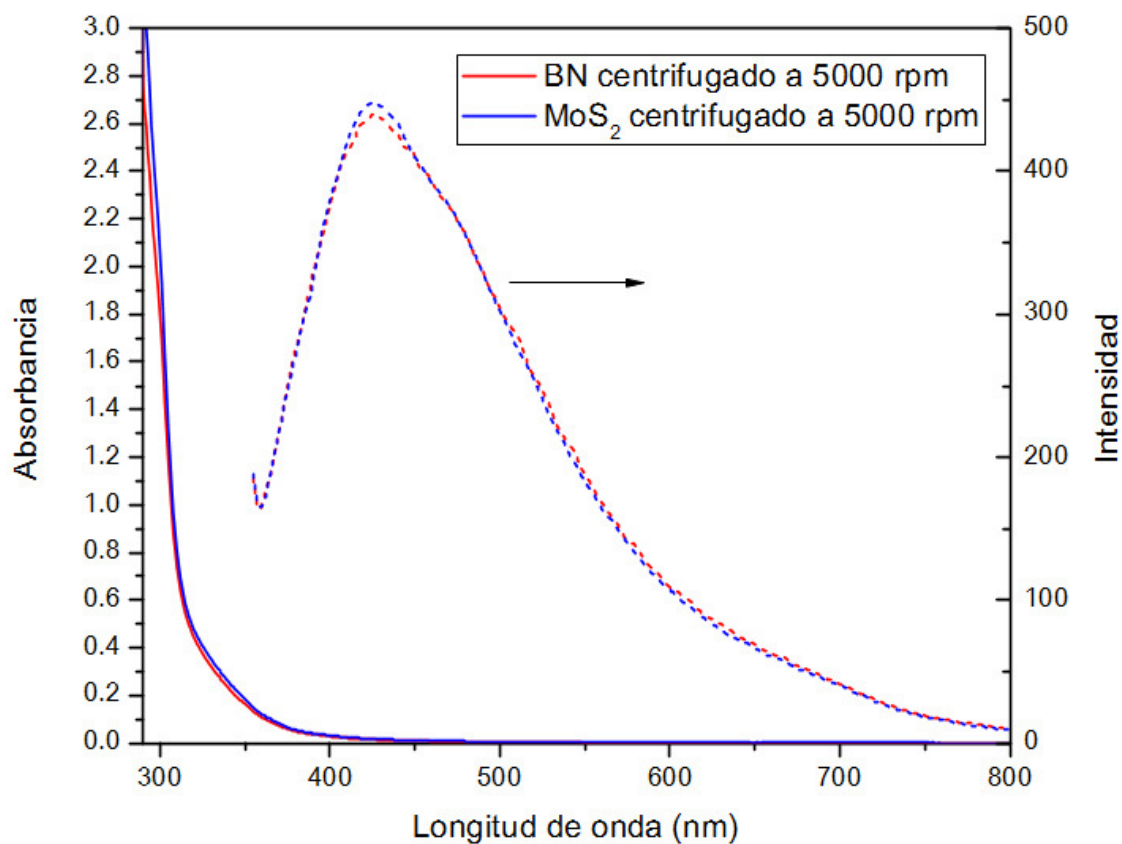


Figura A 5. Espectros de absorción UV-Vis (—) y de fluorescencia (----) de las partículas presentes en el sobrenadante de la centrifugación a 5000 rpm. Longitud de onda de excitación de 345 nm.

### Apéndice 3. Curvas de calibración para determinar concentración de partículas en xileno.

De las regresiones lineales obtenidas de las curvas de calibración (Figura A 6) se obtuvieron las ecuaciones Ecuación A1 y Ecuación A2 para el BN y MoS<sub>2</sub> respectivamente, en donde la concentración (x) de los sobrenadantes obtenidos de las dispersiones tras su centrifugación, se puede calcular fácilmente, substituyendo el valor de absorbancia (y) a una longitud de onda fija.

$$y = 7.653 x - 0.108 \quad (\text{Ecuación A1})$$

$$y = 10.973 x - 0.093 \quad (\text{Ecuación A2})$$



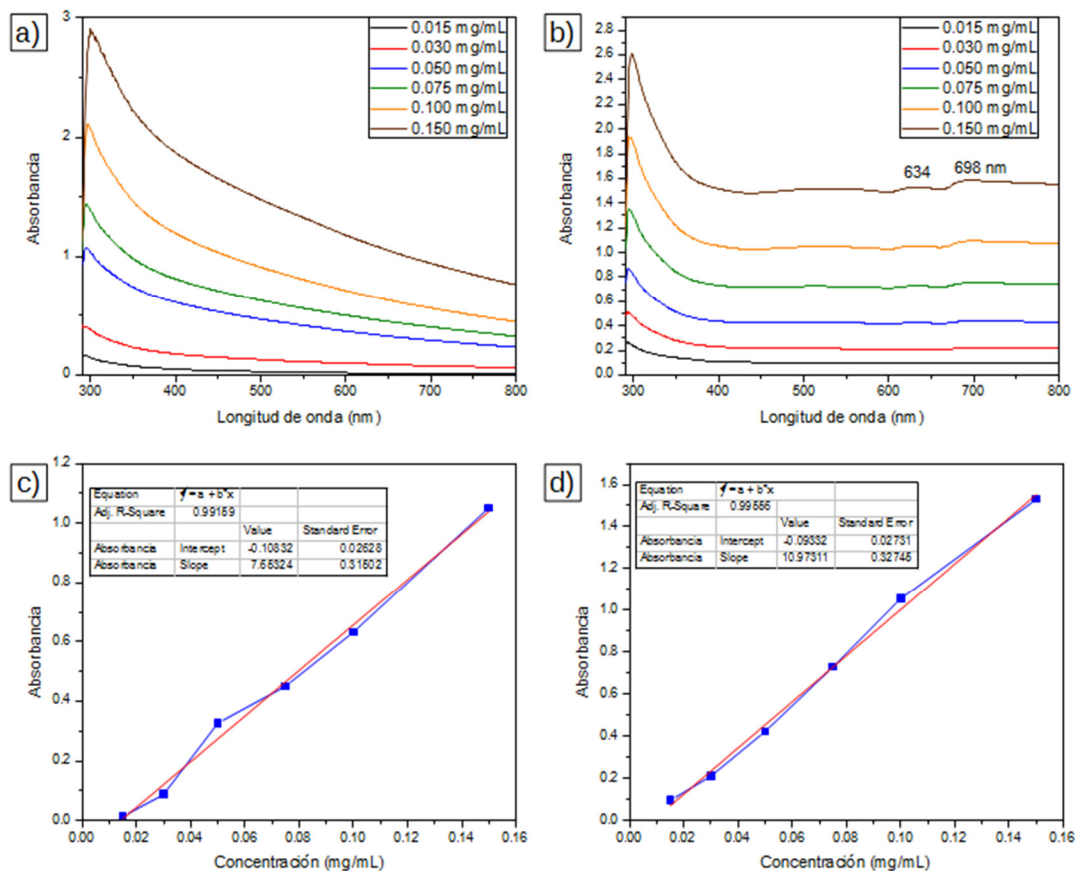


Figura A 6. Espectros de absorbancia UV-Vis partículas de BN y MoS<sub>2</sub> (a y b) en xileno procesadas por ultrasonido de concentración conocida y las respectivas regresiones lineales de absorbancia contra concentración a 600 y 634 nm para el BN y MoS<sub>2</sub> (c y d).

#### Apéndice 4. Espectroscopia de fluorescencia de las películas de materiales compuestos con matriz de PPgAM.

En la Figura A 7 se muestran los espectros de fluorescencia de los materiales hechos con la matriz polimérica PPgAM. El PPgAM puro tiene una banda

centrada aproximadamente a 415 nm sin una estructura definida y puede deberse a los grupos fenólicos usados como antioxidantes durante su procesamiento de fábrica<sup>38</sup>. La disminución en la intensidad de la muestra PPgAM/MoS<sub>2</sub> en comparación a las muestras PPgAM y PPgAM/BN, puede ser adjudicada a la alta densidad óptica del MoS<sub>2</sub>, o a la extinción de la fluorescencia por algún mecanismo de desactivación en el que participan las partícula de MoS<sub>2</sub>.

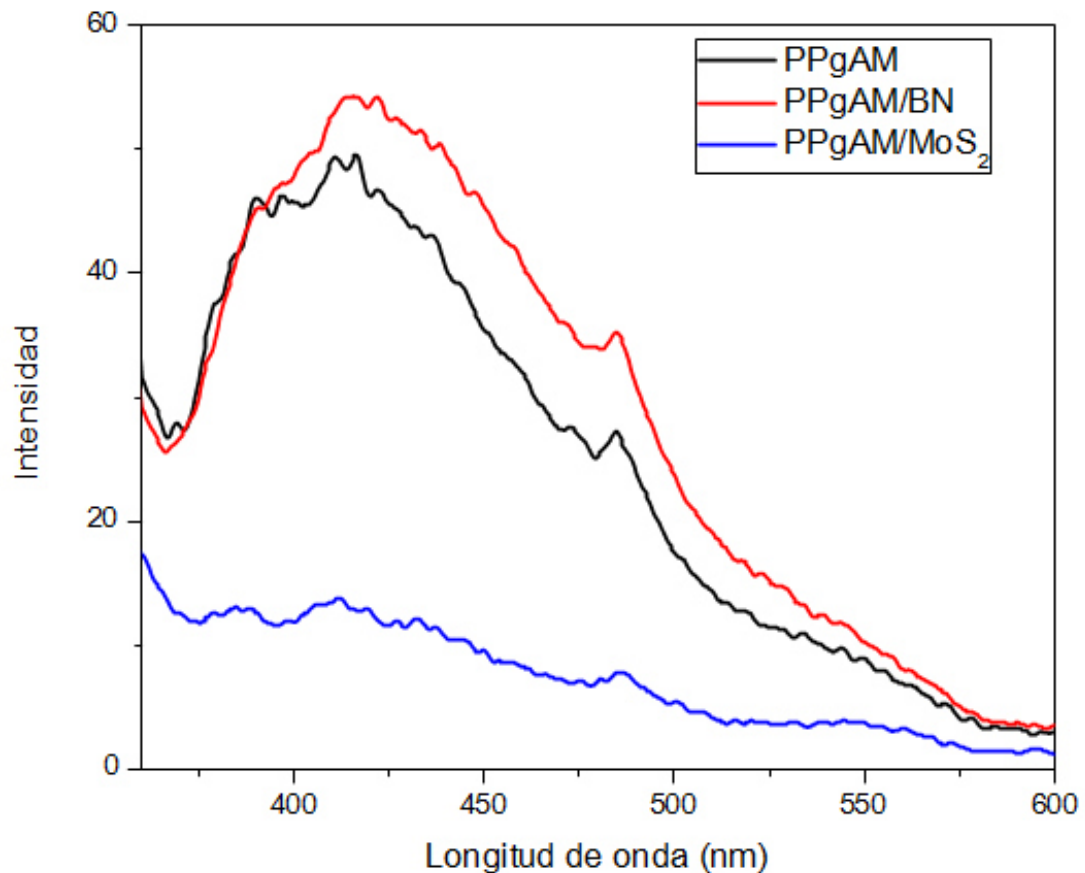


Figura A 7. Espectros de fluorescencia del PPgAM, PPgAM/BN y PPgAM/MoS<sub>2</sub>.

Longitud de excitación de 345 nm.

## Apéndice 5. Desviación estándar para caracterización de DSC

Tabla A 1. Desviación estándar de la temperatura de inicio de la cristalización, entalpía de fusión y porcentaje de cristalinidad, calculado de tres muestras de PPgAM.

Propiedades	PPgAM			Desviación estándar
	muestra 1	muestra 2	muestra 3	
Inicio de $T_c$ (°C)	122.74	122.85	122.86	0.05
$\Delta H_f$ (J/g)	108.78	109.41	109.80	0.33
Cristalinidad (%)	52.55	52.85	53.04	0.20