

Caracterización de la matriz polimérica de poli(ácido acrílico-co-acrilato de butilo) reforzada con nanotubos de carbono

NUNEZ-RIVERA, J. C.*† y NÚÑEZ-PÉREZ, Francisco``

†UNADM, Puebla #14, Col. Roma, CP. 06700, México DF. .

``Universidad Politécnica de Lázaro Cárdenas Michoacán, Avenid Galeanas SN, Las 600 casas, CP. 60950, Lázaro Cárdenas Michoacán

Recibido 3 de Abril, 2015; Aceptado 25 de Junio, 2015

Resumen

En este trabajo fueron preparados nanocompuestos, utilizándose nanotubos como material reforzante de una matriz de poli(ácido acrílico-co-acrilato de butilo) [poli(AA-co-AB)]. Los nanotubos de carbono se prepararon por la técnica de deposición química en fase vapor (CVD) utilizando alúmina como soporte. Purificándose con vapor de agua sobrecalentado o una disolución de ácido nítrico (HNO₃). Para la funcionalización se utilizó cloruro de tionilo (SOCl₂, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) Se tomaron micrografías por las técnicas de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM).

Abstract

In this work were prepared nanocomposites , using nanotubes as reinforcing material in a matrix of poly (acrylic acid -co-butyl acrylate) [poly (AA -co- AB)] . Carbon nanotubes were prepared by the technique of chemical vapor deposition (CVD) using alumina as support. Purifying with superheated steam or a solution of nitric acid (HNO₃) . Thionyl chloride (SOCl₂ chloride , infrared spectroscopy was used Fourier transform (FT- IR for functionalization) micrographs were taken by the techniques of scanning electron microscopy high resolution (HRSEM) .

Citación: NUNEZ-RIVERA, J. C. y NÚÑEZ-PÉREZ, Francisco. Caracterización de la matriz polimérica de poli(ácido acrílico-co-acrilato de butilo) reforzada con nanotubos de carbono. Revista de Ciencias Naturales y Agropecuarias 2015, 2-3: 500-510

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Los nanotubos de carbono (CNTs) son estructuras tubulares con diámetros nanométricos que exhiben extraordinarias propiedades mecánicas, químicas y eléctricas, debido a ello, desde su descubrimiento, han llamado la atención de la comunidad científica. Los CNTs se aislaron por vez primera por Iijima en 1991 durante un experimento relacionado con la síntesis de los fullerenos. Anteriormente, en 1952, Radushkevich y Lukyanovich obtuvieron micrografías de transmisión electrónica de nanofibras, o “partículas de hollín”. En ese entonces se estableció que la formación de filamentos de carbono podría ser producto de la interacción entre hidrocarburos y otros gases de origen orgánico con metales, tales como fierro, cobalto y níquel.

En la década de 1960 se desarrollaron las fibras de carbono (típicamente con un diámetro de 7-10 μm) mientras que las nanofibras de carbono (con diámetros externos típicos de 50-200 nm) fueron producidas en la década de 1980. En 1985 el buckminsterfullerano C₆₀ (un alótropo de carbono también conocido como buckyball o simplemente fullerano), fue observado por primera vez por Kroto et. al; lo cual hizo posible que obtuviera el premio Nobel de química en 1997.

Existen dos tipos principales de CNTs cuya estructura puede ser claramente diferenciable: los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWNT), que consisten en hojas de grafeno envueltas en forma de un tubo cilíndrico y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT), que están comprimidos y concéntricamente anidados alrededor de un hueco central con separación intercalada de ~ 0.34 nm. Los SWNT poseen diámetros en el rango de 0.7 a 1.4 nm y se ha reportado que sus longitudes puede alcanzar más de 4 mm.

Se sabe que los CNTs pueden ser obtenidos por distintos métodos: vaporización inducida por pulsos láser (PLV), descarga de arco, deposición química en fase vapor (CVD), alta presión (HiPCO), pirólisis catalítica de hidrocarburos y por plasma. En la década de 1990 la deposición química catalítica en fase vapor con plasma mejorado (C-PECVD) hizo posible un control adicional del crecimiento de nanoestructuras de carbono. La técnica de síntesis más conveniente es la de CVD por la pureza de las nanoestructuras finales y la posibilidad de alcanzar una alineación controlada. La CVD, además, hace posible una producción a gran escala a temperaturas relativamente bajas, permitiendo un control sobre la alineación, la densidad y el diámetro de los CNTs.

Experimentación

Reactivos utilizados

Los reactivos que se usaron en este trabajo para preparar los nanotubos de carbono son: alcohol etílico 96% (Fermont), nitrato férrico 98.2% (Golden Bell), ácido clorhídrico 2 N (Golden Bell) y gas argón con una pureza mayor al 99%. La preparación del poli(AA-co-AB) fue hecha por polimerización en emulsión y para la síntesis se utilizó ácido acrílico 99% (Sigma-Aldrich), acrilato de butilo 99% (Sigma-Aldrich), dodecilsulfato de sodio (SDS) 99% (Sigma-Aldrich), persulfato de potasio (KPS) 99% (Alfa Aesar), agua bidestilada y gas nitrógeno. Para el tratamiento de los CNTs con ácido nítrico se utilizó HNO₃ 68% (Golden Bell), mientras que para la funcionalización se usó cloruro de tionilo (SOCl₂) (Aldrich). Para la caracterización de los copolímeros y los materiales compuestos se usó tetrahidrofurano (THF) marca Analytyka y n-octano 99.5% (Fluka AG).

Preparación de nanotubos de carbono “crudos”

En este trabajo se llamarán nanotubos de carbono “crudos” a los CNTs que se obtengan directamente de la síntesis por la técnica de CVD utilizando un soporte de alúmina. Para ello se preparó una solución al 5% en peso de nitrato férrico en alcohol etílico y en ella se sumergieron los botes de alúmina durante 24 horas. Posteriormente, los botes se colocaron dentro de un tubo de acero (que funciona como soporte para los botes) previamente lavado y secado. Dicho tubo se introdujo en un horno tubular (se mete únicamente un bote de alúmina por preparación).

Purificación de los nanotubos de carbono “crudos” con una solución de ácido nítrico (HNO₃)

El tratamiento de CNTs con HNO₃ ha sido llevado a cabo con anterioridad por Hui Hu et. al. En este trabajo, para llevarlo a cabo, se tomó un gramo de CNTs “crudos” y se colocaron en un filtro de papel (cartucho) que a su vez fue introducido en la cámara de un equipo Soxhlet. Se utilizó un reactor de dos bocas como depósito para contener 150 mL de HNO₃ a una concentración 7 M, donde también se introdujo una barra magnética (mosca). En la parte superior del Soxhlet se adaptó un condensador Allihn (rosario) sometido a enfriamiento constante. El depósito se calentó en un baño de aceite de silicón en contacto con una parrilla hasta conseguir una temperatura de 130 °C. La limpieza se desarrolló bajo agitación constante de una mosca magnética manteniendo el sistema a reflujo constante durante 6 horas.

Transcurridas las 6 horas, se dejó enfriar el equipo Soxhlet para luego desmontarlo. El filtro de papel fue retirado de la cámara y se colocó sobre una caja de Petri, donde se dejó escurrir el ácido nítrico de exceso.

Finalmente el ácido se evaporó en el interior de una campana de extracción durante 1 hora. La caja de Petri con el filtro de papel se introdujo a una estufa de vacío a una temperatura de 50 °C. Después de 24 horas se retiró el filtro de papel y se recuperaron los CNTs purificados. Posteriormente los CNTs fueron pesados y depositados en un vaso de precipitados. Entonces se agregaron 100 mL de agua bidestilada y la dispersión se calentó a una temperatura de 70 °C bajo agitación constante con una mosca magnética. De esta forma se lavaron los CNTs durante 8 horas agregando agua bidestilada eventualmente. Finalmente los CNTs se secaron en una estufa de vacío a una temperatura de 50 °C y se mantuvieron en su interior hasta ser tratados en una reacción posterior.

Funcionalización de los CNTs purificados con HNO₃ utilizando cloruro de tionilo (SOCl₂)

La funcionalización de los CNTs purificados con HNO₃ por un tratamiento con cloruro de tionilo (SOCl₂) se llevó a cabo siguiendo un trabajo previo reportado por Yi Lin et. al. En un tratamiento típico se emplearon 0.32 g de los CNTs y se sometieron a un tratamiento a reflujo en un equipo Soxhlet, de manera similar a como se hizo para la purificación con HNO₃, pero ahora en el depósito se agregaron 90 mL de SOCl₂. El procedimiento es muy delicado, debido a que el SOCl₂ es un reactivo sumamente corrosivo que reacciona con agua y otros reactivos produciendo ácido clorhídrico (HCl) y dióxido de azufre (SO₂). Por ello se evitó en todo momento tener contacto con ambientes húmedos. El sistema fue llevado a una temperatura de 110 °C y mantenido así por 24 horas en una campana de extracción. Terminado esto, se retiró la fuente de calor y con cuidado se quitó el matraz donde estaba el SOCl₂ tapando sus dos bocas. Transcurrida una hora aproximadamente se llevó a confinamiento el SOCl₂ usado.

El matraz fue colocado nuevamente en la parte inferior del Soxhlet. El condensador fue retirado y por la parte superior del extractor se agregaron 90 mL de cloroformo, se recogió del matraz el cloroformo antes agregado con la ayuda de una pipeta para volver a añadirlo al sistema. Se repitió este procedimiento 4 veces, se retiró el cartucho con los CNTs ya lavados y se desmontó el equipo. Entonces se colocaron los CNTs en una caja de Petri donde se dejó evaporar el cloroformo remanente en el interior de una campana de extracción durante 30 minutos. La caja de Petri fue introducida en una estufa de vacío donde permaneció a 50 °C durante tiempo indefinido. Para evitar reacciones indeseables, los CNTs funcionalizados estuvieron en la estufa evitando su contacto directo con el medio ambiente. Los materiales de vidrio utilizados fueron enjuagados con cloroformo antes de ser lavados con agua y jabón.



Figura 1 Sistema usado para funcionalizar CNTs con SOCI₂.

Caracterización por microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)

Las micrografías obtenidas por esta técnica se tomaron utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM7000F operando a 10.0 kV y equipado con emisión de campo (FEM). Para estos experimentos se depositó una película de oro sobre la muestra. La Figura 3.7 muestra una fotografía del equipo empleado.

Cinética de la polimerización de ácido acrílico y acrilato de butilo

Para estudiar la polimerización de ácido acrílico y acrilato de butilo se obtuvieron las cinéticas de polimerización de los copolímeros sintetizados a todas las relaciones monoméricas descritas. Se encontró que a las 2 horas y 10 minutos de iniciada la reacción se alcanza el máximo de conversión (independientemente de la relación monomérica usada). Las conversiones máximas fueron 71, 81, 85 y 86 % para las relaciones monoméricas 20/80, 40/60, 60/40 y 80/20 (AA/AB) respectivamente. Destaca que la conversión aumenta conforme se incrementa la cantidad de ácido acrílico en la formulación inicial [Fig. 4.2]. Una tendencia similar se encontró cuando se sintetizaron los nanocompuestos.

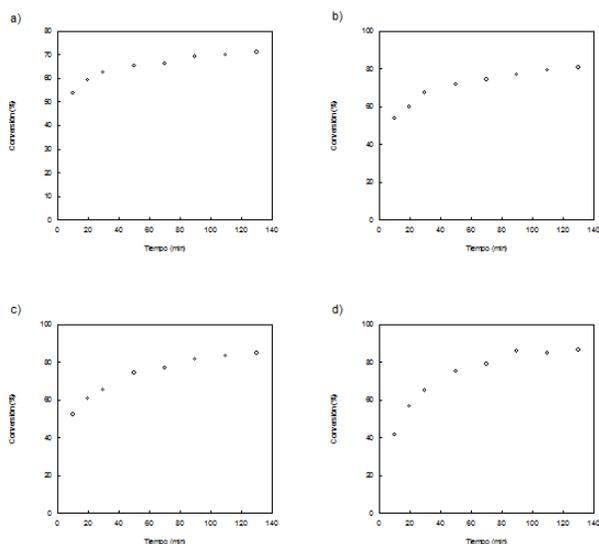


Figura 2 Gráficas de conversión (global) contra tiempo para la síntesis del poli(ácido acrílico-co-acrilato de butilo) y poli(ácido acrílico) para las relaciones monoméricas de AA/AB en % peso: a) 20/80, b) 40/60, c) 60/40 y d) 80/20.

En una copolimerización, un comonómero puede presentar una tendencia a reaccionar consigo mismo o con el otro monómero dependiendo de las relaciones de reactividad. Por tal motivo, se calcularon las relaciones de reactividad para el AA (r_1) y el AB (r_2) en base al esquema Q-e de Alfrey-Price:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = Q_1/Q_2 \quad e^{(-e_1)} \quad (1)$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = Q_2/Q_1 \quad e^{(-e_2)} \quad (2)$$

Donde Q y e corresponden a las medidas de reactividad y polaridad respectivamente de un monómero vinílico. Se eligió que Q1 y e1 representaran las medidas de reactividad y polaridad del AA mientras que Q2 y e2 las de reactividad y polaridad para el AB. En la Tabla 4.1 se listan los valores de Q y e encontrados en la literatura.

Valores de Q y e		
Monómero	Q	E
Ácido acrílico	0.83	0.88
Acrilato de butilo	0.38	0.85

Tabla 1 Valores de Q y e para la copolimerización por radicales libres del AA y el AB.

Calculando r_1 y r_2 con las ecuaciones 1 y 2 respectivamente, se encontró que, el AA presenta una relación de reactividad $r_1 = 2.13$, mucho mayor a la del AB, $r_2 = 0.47$. Por tal razón se obtuvieron conversiones más elevadas al incrementar el contenido de AA en la formulación inicial.

Adicionalmente el AA es un monómero soluble en agua, que es el medio continuo de una polimerización en emulsión directa [como el utilizado para la síntesis del poli(AA-co-AB)], lo que permite que haya un buen suministro de monómero de AA hacia las partículas en crecimiento. Las formulaciones para polimerización en emulsión a nivel industrial frecuentemente involucran comonómeros solubles en agua como los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico; los látex así preparados se caracterizan por su alta estabilidad coloidal, tal y como los sintetizados en este trabajo. ,

La alta reactividad del AA y el análisis de los termogramas de los látex de los nanocompuestos presentados en la sección 4.9 permite presentar la hipótesis de que durante la síntesis del poli(ácido acrílico-co-acrilato de butilo) también se formaría poli(ácido acrílico) como producto secundario. Esto es, el material en forma de película obtenido de la polimerización de AA y AB podría ser en realidad, una mezcla del copolímero de poli(AA-co-AB) y del homopolímero poli(AA). Las curvas de conversión contra tiempo del poli(ácido acrílico-co-acrilato de butilo) presentadas en la Figura 4.2 podrían entonces, ser curvas de conversión global, esto es, involucran la formación de poli (AA-co-AB) y de poli(AA).

Para tener elementos para probar esta hipótesis se hizo una purificación de las películas formadas durante la polimerización de AA y AB, con el interés adicional de evaluar en su caso el rendimiento en la síntesis del poli(AA-co-AB). Como el agua disuelve al poli(AA), se llevó a cabo el siguiente procedimiento de purificación: las películas fueron recortadas en trozos pequeños, las cuales se colocaron en un vaso de precipitados al que se le agregaron 60 mL de agua destilada a una temperatura de 50 °C. El sistema se agitó vigorosamente durante 60 minutos con una barra agitadora. Pasado este tiempo, el líquido que probablemente contenía poli(AA) disuelto fue decantado hacia un tubo para centrífuga, mismo que fue introducido en una centrífuga Marca Beckman Coulter modelo Allegra X-22. La centrifugación fue hecha a una velocidad de 9000 rpm durante 10 minutos dos veces. El líquido del tubo de la centrífuga fue decantado y vertido en una caja de Petri. El líquido se eliminó por evaporación en una estufa de venteo donde se mantuvo durante 24 horas a una temperatura de 60 °C. Transcurrida la evaporación se obtuvo un sólido color amarillo paja muy tenue, el cual se analizó por FT-IR. El espectro de dicho sólido pudo ser identificado como el espectro del poli(AA). Esto probó que sí se lleva a cabo la síntesis de poli(AA) simultáneamente a la del copolímero de poli(AA-co-AB). Por gravimetría se determinó la cantidad de poli(AA) presente en la mezcla de poli(AA) y poli(AA-co-AB). Los resultados obtenidos se listan en la Tabla 4.2.

Relación monomérica en % peso (AA/AB)	Poli(AA) en % peso
20/80	9
40/60	24
60/40	37.5
80/20	38.4

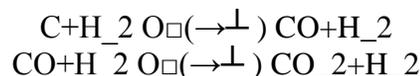
Tabla 2 Cantidad de poli(AA) en % peso presente en la mezcla de poli(AA) y poli(AA-co-AB) para las polimerizaciones realizadas a las relaciones monoméricas en % peso: 20/80, 40/60, 60/40 y 80/20 (AA/AB).

Como cabría esperar, el contenido del homopolímero de poli(AA) se incrementa conforme la formulación inicial es más rica en el monómero de AA. Es evidente que para las relaciones de AA/AB más ricas en AA, el contenido de poli(AA) es significativo.

Síntesis de los nanotubos de carbono “crudos”

Los nanotubos de carbono “crudos” se sintetizaron por la técnica de CVD utilizando un soporte de alúmina. Estas nanoestructuras a base de carbono tienen propiedades mecánicas, eléctricas y químicas únicas debidas a los arreglos de enlace en sus paredes y a las posibles configuraciones electrónicas de los átomos de carbono en dichas paredes. Estos factores son cruciales en las propiedades de los CNTs.³² De hecho, los CNTs ya sea de pared sencilla o múltiple pueden ser conductores o semiconductores de la electricidad. En base a esto, una manera sencilla de comprobar la formación de los CNTs en el bote de alúmina, es haciendo pasar un imán por el vial que los contenía. De esta manera fue posible observar una clara influencia del campo magnético del imán sobre los CNTs

La purificación de los CNTs con vapor sobrecalentado se basa en las siguientes reacciones de descomposición⁹:



Para la purificación se tomó un gramo de CNTs “crudos” de los cuales solamente 0.89 g fueron recuperados

Para la purificación con HNO₃ se pesó un gramo de CNTs “crudos”. Al final del proceso se recuperaron 0.876 g de CNTs. Inicialmente se intentó hacer la purificación en un sistema de reflujo de ácido nítrico utilizando un equipo Soxhlet.

Sin embargo, después de cierto tiempo, los CNTs abandonaron el filtro de papel donde se depositaron y fueron arrastrados por el flujo de HNO₃

Para hacer la funcionalización de los CNTs previamente purificados con HNO₃, se tomaron 0.32 g de éstos, y al final del proceso se recuperaron 0.225 g. Algunos CNTs se perdieron por arrastre con el flujo de SOCl₂ durante el proceso de funcionalización. En un primer experimento, se observó que el filtro de papel no estaba bien colocado en posición vertical en la cámara del Soxhlet y el nivel de SOCl₂ condensado en dicha cámara superó la altura del cartucho, provocando el arrastre de los CNTs. En experimentos posteriores, se utilizó un filtro de papel con altura suficiente para evitar que los CNTs fueran arrastrados.

Se realizó un análisis de los espectros IR de los CNTs funcionalizados con SOCl₂ y de los CNTs “crudos”. Los espectros de estas nanoestructuras se muestran en la Figura 4.2. Para los CNTs funcionalizados con SOCl₂ se observa un pico a 557 cm⁻¹ debido a la vibración del enlace C-Cl característico del grupo cloruro de acilo. Este pico no se detectó en el espectro de los CNTs “crudos”. Por otra parte, ambos tipos de CNTs muestran un pico en 1515 cm⁻¹, y corresponde a uno de los modos característicos de estiramiento C-C de los segmentos cilíndricos de los CNTs del tipo zigzag y armchair.

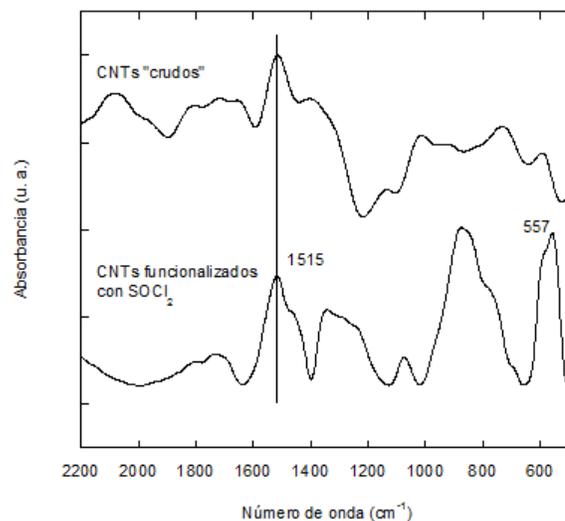


Figura 3 Espectros IR de CNTs “crudos” y de CNTs funcionalizados con SOCl₂.

En la Figura 3 se presentan espectros IR de los CNTs funcionalizados con SOCl₂ antes y después de reaccionar con AA durante las polimerizaciones denominadas de “siembra”. Destaca el agotamiento, en el espectro de los CNTs, que se hicieron reaccionar con AA, del pico característico del enlace C-Cl después de que los CNTs funcionalizados reaccionaron con el AA; a su vez aparece un pico de absorción a 1178 cm⁻¹ que ilustra la formación de los enlaces C-O de los grupos anhídridos obtenidos por reacción entre los grupos C-Cl de los CNTs y los grupos OH de la matriz de poli(AA-co-AB).

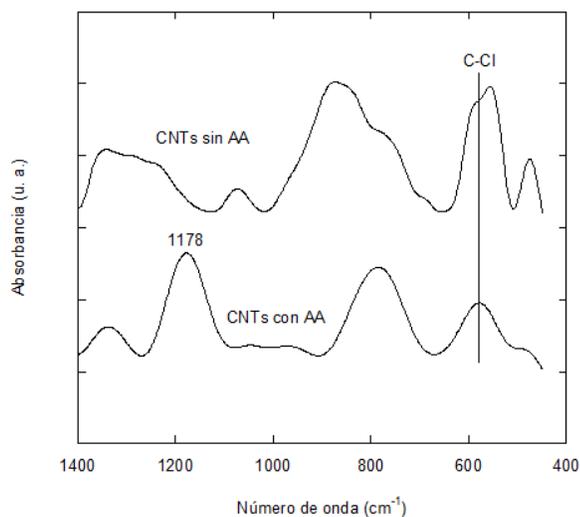


Figura 4 Espectros IR de CNTs funcionalizados con SOCl₂ antes y después de reaccionar con AA.

Se hizo un análisis por espectroscopia infrarroja del copolímero de poli(AA-co-AB) y de los nanocompuestos preparados con CNTs funcionalizados. En la Figura 4, se muestran los espectros de los copolímeros y los nanocompuestos preparados a las relaciones monoméricas mencionadas en la sección experimental. Los nanocompuestos fueron preparados por polimerización in situ sembrando los CNTs que ya habían reaccionado con parte del AA necesario para cada formulación. En los ocho espectros se observa el pico de absorción característico para las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos (OH) libres (que forman parte de los ácidos carboxílicos) en 3520 cm⁻¹. También se distingue el pico de absorción característico para las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) en 1760 cm⁻¹. Ambas contribuciones espectrales son características del AA.

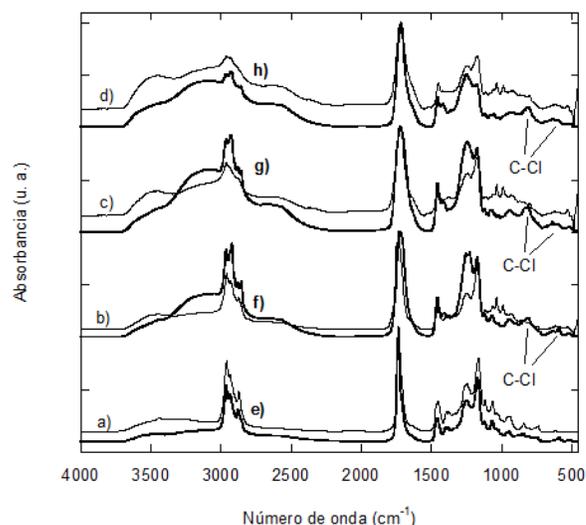


Figura 5 Espectros IR de los copolímeros de poli(AA-co-AB) preparados a las relaciones AA/AB en % peso de: a) 20/80, b) 40/60, c) 60/40 y d) 80/20 y de los nanocompuestos también preparados a las relaciones AA/AB en % peso de: e) 20/80, f) 40/60, g) 60/40 y h) 80/20.

Caracterización de los CNTs por microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)

Los CNTs obtenidos por CVD fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM). En la Figura 5 se muestra una micrografía de las nanoestructuras obtenidas. Por la capacidad de la microscopía HRSEM sólo se pueden medir longitudes y diámetros externos de los CNTs. El análisis se hizo utilizando el programa Image 6 - Pro Plus.

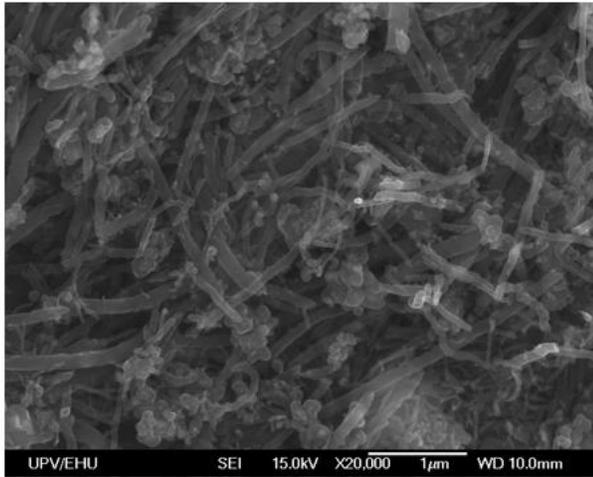


Figura 6 Micrografía de CNTs crudos obtenida por HRSEM.

En la Figura 6 se muestra un histograma obtenido de la evaluación de una población de 194 CNTs “crudos” estudiados con el programa mencionado. Se determinó que los CNTs alcanzan diámetros externos en el rango de 34 – 216 nm con un promedio de 90 ± 27 nm. Esto concuerda con lo reportado previamente por Kirsten Edgar y John L. Spencer para MWNTs.

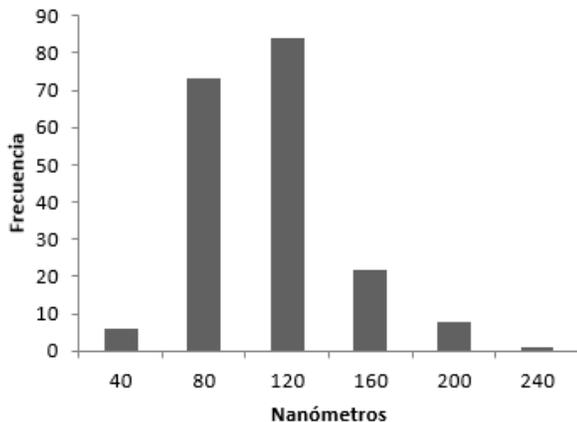


Figura 7 Histograma de los diámetros externos de una población de CNTs crudos.

Las longitudes de los CNTs se representan en el histograma de la Figura 7. La longitud mínima de los CNTs es de 197 nm y la longitud máxima es de 12 μ m. La longitud promedio de los CNTs está en el rango de 1897 ± 1057 nm, lo que indica una distribución de tamaños bastante amplia, como ha sido reportado en la literatura. La población de CNTs analizados fue de 192.

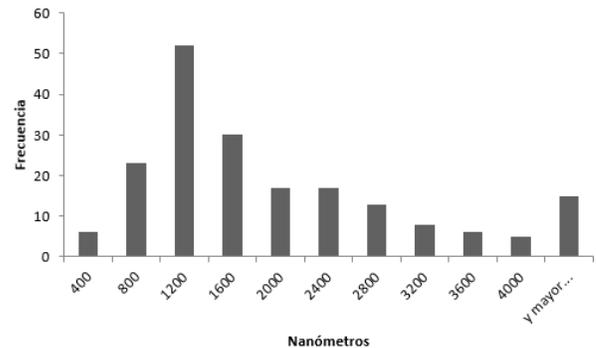


Figura 7 Histograma de la población de longitudes de los CNTs crudos evaluados.

Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron CNTs por la técnica de deposición química en fase vapor (CVD). Los CNTs sintetizados se purificaron con vapor sobrecalentado o HNO_3 y se funcionalizaron con SOCl_2 . Se encontraron las condiciones adecuadas para lograr la purificación con vapor sobrecalentado y HNO_3 y la funcionalización con SOCl_2 . Los CNTs obtenidos, fueron caracterizados por las técnicas de: a) espectroscopia infrarroja; b) espectroscopia Raman; c) microscopía electrónica de barrido y d) microscopía electrónica de transmisión.

Mediante espectroscopia infrarroja se observaron diferencias apreciables entre los CNTs “crudos” y los CNTs funcionalizados con SOCl_2 .

En los espectros de los CNTs funcionalizados se detectaron las contribuciones espectrales de la vibración de los átomos de cloro presentes en los CNTs funcionalizados. Esta es una prueba del éxito de la funcionalización

Referencias

- S. Iijima, *Nature (London)*; 354, 56 (1991). (sintesis nanotubos/review nanotubos.pdf p.2)
- L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, *Zh. Fiz. Khim*; 26, 88 (1952). (sintesis nanotubos/review nanotubos.pdf p.2)
- G. G. Tibbetts, M. G. Devour: Regulation of pyrolysis methane concentration in the manufacture of graphite fibers, U.S. patent 4,565,684 (1986). (Nanocomposites/composites3.pdf p.1)
- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature (London)*; 318, 162 (1985). (sintesis nanotubos/review nanotubos.pdf p.2)
- Ray H. Baughman, Anvar A. Zakhidov, Walt A. de Heer, *Science*; 297 (2002). (Nanocomposites/review composites8.pdf p.2)
- Awasthi, K.; Srivastava, A.; Srivastava, O. N. J. *Nanosci. Nanotechnol.* 5, 1616 (2005). (Nanocomposites/Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes.pdf. p.2)
- Satish Kumar, Tao Liu, T.V. Sreekumar, Tetsuya Uchida and Xiefei Zhang. *Proceedings of SAMPE 2004, Long Beach, CA (2004)* (Nanocomposites/composites3.pdf).
- Limin Huang, Xiaodong Cui, Brian White, and Stephen P. O'Brien. *J. Phys. Chem B*; 108, 16451 (2004). (sintesis nanotubos/CVD con etanol.pdf p.1)
- Melechko A. V.; Merkulov V.I.; McKnight T.E.; Guillorn M.A.; Klein K.L.; Lowdnes D.H. and Simpson M.L. *J. Appl. Phys*; 97, 041301 (2005). (sintesis nanotubos/review nanotubos.pdf p.2)
- Limin Huang, Xiaodong Cui, Brian White, and Stephen P. O'Brien. *J. Phys. Chem B*; 108, 16451 (2004). (sintesis nanotubos/CVD con etanol.pdf p.1)
- Hui Hu, Bin Zhao, Mikhail E. Itkins, and Robert C. Haddon. *J. Phys. Chem. B*; 107, 13838. 2003 (purificar y funcionalizar/purificar/purif acido nítrico.pdf p.1)
- Yi Lin, Apparao M. Rao, Bindu Sadanadan, Edward A. Kenik, and Ya-Ping Sun. *J. Phys. Chem. B*; 106, 1294. 2002. (purificar y funcionalizar/funcionalizar/func con aminopolimeros.pdf. p.2)
- J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke. *Polymer Handbook*. 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
- Buscall, R. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. 1*; 77, 909, 1981. (Matriz polimérica/ Effects of Poly(AA) Electrosteric...pdf p.1)
- Napper, D. H. *Polymeric stabilization of colloidal dispersions*; Academic: London, 1983. (Matriz polimérica/ Effects of Poly(AA) Electrosteric...pdf p.1)
- Li Han, Wendy Wu, F. Louis Kirk, Jin Luo, Mathew M. Maye, Nancy N. Kariuki, Yuehe Lin, Chongmin Wang, and Chuan-Jian Zhong. *Langmuir*; 20, 6019, 2004. (Nanocomposites/A direct route toward assembly of nanoparticle-carbon nanotube composite materials.pdf p.1)
- R. M. Silverstein and Francis X. Webster. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.

Takashi Yumura, Daijirou Nozaki, Shunji Bandow, Kazunari Yoshizawa, and Sumio Iijima. J. Am. Chem. Soc; 127, 11769, 2005. (end-cap effects on vibrational structures of finite-length CNTs.pdf p.6)

Barbara H. Stuart. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications (Analytical techniques in the sciences). John Wiley & Sons, Ltd; England, 2004. (de internet)

Boon-Siang Yeo, Zhi-Hua Chen, and Wee-Sun Sim. Langmuir; 19, 2787, 2003.

Kirsten Edgar, L. John Spencer. Current Applied Physics; 4, 121, 2004. (Nanocomposites/review composites8.pdf p. 5)