

Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Ciencias Químicas / Kimika Zientzien Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

ESTUDIO DE LA PILARIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFITO CON
DIAMINAS Y LA INTERCALACIÓN DEL POLIÓXIDO DE ETILENO

Autor/a: Maitane Romatet Larrañaga

Director: Angel Alegría Loinaz

Co-director: Fabienne Barroso-Bujans

San Sebastián, febrero de 2019

GIPUZKOAKO CAMPUSA

CAMPUS DE GIPUZKOA

Pº. Manuel de Lardizabal, 3

20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN

GIPUZKOA

RESUMEN

En este trabajo se pretenden obtener estructuras de óxido de grafito (GO) pilarizadas con diaminas para evaluar la capacidad de intercalación de polióxido de etileno (PEO) en estas estructuras. Para ello se han sintetizado estructuras de GO pilarizadas con diaminas de diferente longitud de cadena (cadenas de 2, 3, 6, 8, 10 y 12 metilenos). Se han realizado pilarizaciones máximas, poniendo diamina en exceso en la síntesis, y pilarizaciones parciales, reduciendo la cantidad de diaminas utilizada. Tras lograr estructuras pilarizadas se ha intercalado el PEO en ellas.

Para determinar la estructura de las muestras se ha utilizado difracción de rayos-X (DRX). La composición de los GO pilarizados se ha determinado mediante análisis elemental (AE) y la cantidad de PEO intercalado mediante AE y análisis termogravimétrico (TGA).

Como resultado principal hemos obtenido que cuando la densidad de pilares es relativamente baja, el polímero se incorpora en el espacio interlaminar del GO en forma de monocapas manteniéndose la pilarización.

ABSTRACT

The aim of the present study is to obtain pillared structures of graphite oxide (GO) with diaminoalkanes for the evaluation of the ability of poly(ethylene oxide) (PEO) to intercalate in these structures. To achieve this, structures of GO pillared with diaminoalkanes differing in chain length (chains of 2, 3, 6, 8, 10 and 12 methylene groups) were synthesized. Maximum pillarizations have been done by using excess of diaminoalkanes in the synthesis. GO has also been partially pillared by reducing the amount of diaminoalkanes used in the synthesis. Having achieved pillared structures, PEO was intercalated in them.

X-ray diffraction (XRD) was used to determine the structure of the samples. The composition of pillared GOs was determined by elemental analysis (EA) and the amount of intercalated PEO by EA and thermogravimetric analysis (TGA).

As main result we have obtained that when pillar density is relatively low, the polymer is able to incorporate in the interlayer space of GO in monolayers arrangements by keeping the pillared structure.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1.1. ÓXIDO DE GRAFITO	1
1.2. COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN	2
1.2.1. INTERCALACIÓN REACTIVA	3
1.2.2. INTERCALACIÓN NO REACTIVA	4
OBJETIVOS	6
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	7
3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	7
EXPERIMENTAL.....	13
4.1. MATERIALES	13
4.2. MÉTODOS.....	13
4.2.1. PILARIZACIÓN DEL GO CON DIAMINAS	13
4.2.2. INTERCALACIÓN DE POLÍMEROS EN ESTRUCTURAS PILARIZADAS	14
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	14
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	17
5.1. PILARIZACIÓN DEL GO CON DIAMINAS	17
5.1.1. PILARIZACIÓN TOTAL.....	17
5.1.2. PILARIZACIÓN PARCIAL	20
5.1.3. COMPOSICIÓN DE LOS GO PILARIZADOS	24
5.2. INTERCALACIÓN DE POLÍMEROS EN ESTRUCTURAS PILARIZADAS	27
5.2.1. INTERCALACIÓN DE PEO.....	28
5.2.2. COMPOSICIÓN DE COMPUESTOS INTERCALADOS CON PEO	34
CONCLUSIONES	40
CONCLUSIONS	41
BIBLIOGRAFÍA.....	42

INTRODUCCIÓN

1.1. ÓXIDO DE GRAFITO

El óxido de grafito (GO) es un material multilaminar derivado del grafito, y es sujeto de estudio por su capacidad de intercalar iones, moléculas y polímeros entre sus capas. La intercalación de moléculas en el espacio interlaminar puede ser mediante intercalaciones reactivas o no reactivas.¹

Brodie fue el primero en sintetizar el GO, en 1850, oxidando el grafito con clorato de potasio (KClO_3) en ácido nítrico (HNO_3).² Hoy en día los métodos más frecuentes para su síntesis son los métodos de Staudenmaier³, Brodie² y Hummers⁴. La mayor diferencia entre ellos es el agente oxidante utilizado. El método de Staudenmaier utiliza ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) en combinación con HNO_3 fumante y KClO_3 mientras que en el método de Hummers se utiliza el ácido sulfúrico concentrado en ausencia de HNO_3 pero en presencia de nitrato de sodio (NaNO_3) y permanganato de potasio (KMnO_4).

Aunque la estequiometría y el grado de oxidación dependen del método utilizado para su preparación, el modelo más aceptado para explicar la estructura del GO es el propuesto por Lerf y Klinowski.⁵ Este modelo habla de dos regiones diferentes distribuidas aleatoriamente: regiones aromáticas de anillos de benceno sin oxidar y regiones de anillos alifáticos de seis carbonos (**Imagen 1.1**), siendo el grado de oxidación determinante en el tamaño relativo de las dos regiones. La estructura consta también de grupos funcionales oxigenados tales como hidroxilos, epóxidos y carboxilos. Los grupos que le dan planaridad a la red del carbono son las entidades aromáticas y los dobles enlaces, mientras que los que presentan una distorsión tetraédrica son los carbonos unidos a grupos OH y los grupos epóxidos, los cuales crean los característicos pliegues de las hojas de carbono. Los grupos epóxidos e hidroxilos se sitúan por encima y por debajo de cada capa de carbono, mientras los grupos carboxilos se encuentran en los bordes de las capas. Así pues, la oxidación provee grupos funcionales al grafito que pueden ser usados como sitios reactivos para adaptar sus propiedades fisicoquímicas.

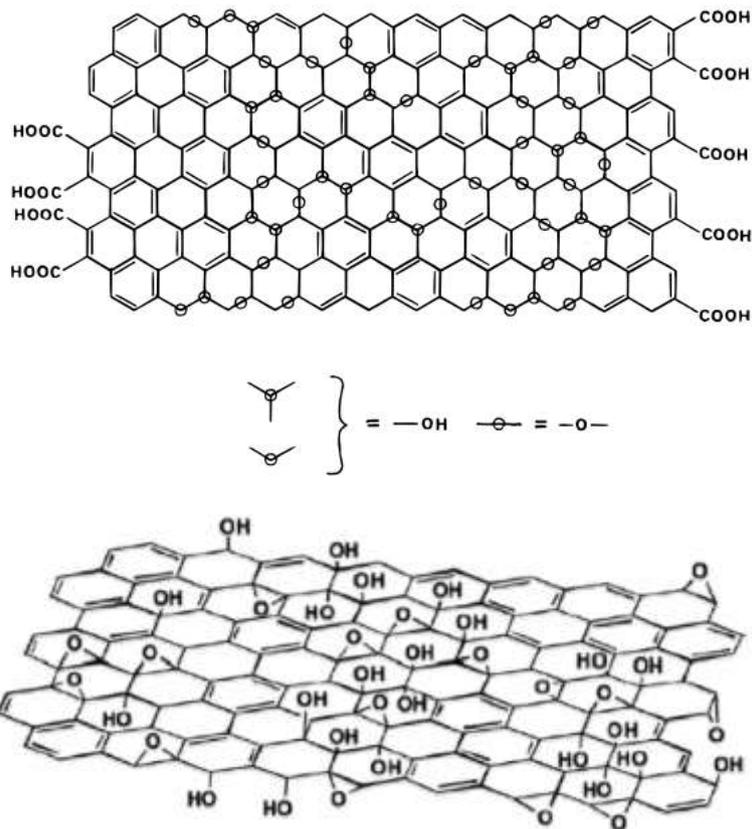


Imagen 1.1. Modelo Lerf-Klinowky para la estructura del GO.⁵

1.2. COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

Los compuestos de intercalación en óxido de grafito son materiales, donde un ion, una molécula o un polímero se encuentran intercalados entre las capas de grafito oxidado.

Los compuestos de intercalación en materiales laminares están siendo sujeto de estudio debido a las diversas aplicaciones de los sólidos resultantes. Debido a la facilidad de controlar las propiedades fisicoquímicas del producto logrado, la intercalación de moléculas orgánicas en el espacio interlaminar es una técnica de modificación común en estos materiales laminares¹. La intercalación de moléculas o polímeros en el espacio interlaminar facilita la exfoliación del material en láminas individuales. Estas láminas pueden utilizarse en la fabricación de nanocompuestos de polímero, donde su dispersabilidad en una matriz de polímero tiene un gran efecto en las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los composites resultantes^{1,6}.

Los composites se utilizan en las industrias automovilísticas y aeroespaciales debido a las propiedades de dureza y bajo peso de estos materiales^{6,7}. Aunque la aplicación de estos

composites es mayormente debido a estas propiedades, también hay evidencias que demuestran que podrían usarse en la industria del petróleo ya que también podrían ser utilizadas como membranas permeables selectivas para la separación o purificación⁶.

En el caso particular de la intercalación en óxido de grafito, debido a la presencia de grupos funcionales en su estructura, éste tiene diversas posibilidades para su modificación química. Así, se pueden obtener diferentes tipos de compuestos de intercalación, mediante la intercalación reactiva y no reactiva⁸.

1.2.1. INTERCALACIÓN REACTIVA

La estructura laminar del óxido de grafito y la abundancia de grupos epoxi e hidroxilos presentes en su superficie permiten que se den reacciones covalentes y que se modifique su estructura¹. Un ejemplo de estas reacciones puede darse mediante la intercalación de aminas monofuncionales en GO, dando lugar a la sustitución nucleofílica de los grupos epoxi⁹. Por lo tanto, podría suceder que la intercalación de una amina difuncional diera lugar a una estructura pilarizada, como se muestra en la **Imagen 1.2**. Dicha intercalación daría lugar a un incremento de la distancia interlaminar del GO (d_{001}). También puede suceder que en vez de crear una estructura pilarizada el diaminoalcano adopte una conformación semicircular o de cola mediante reacción con grupos epoxi en una misma lámina, o si la diamina reacciona sólo por uno de sus extremos, respectivamente.

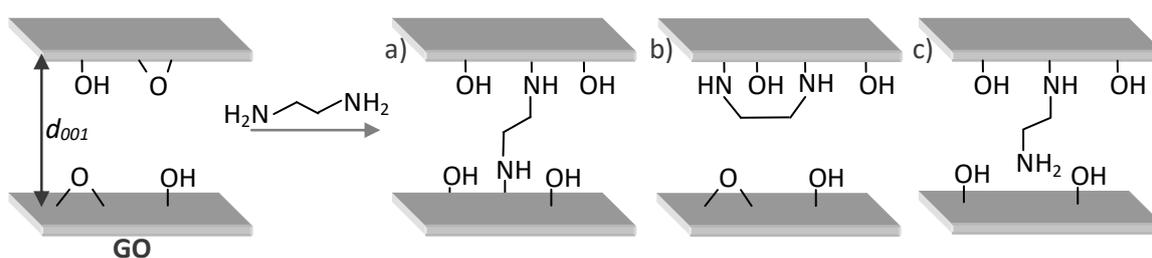


Imagen 1.2. Representación esquemática de las posibles formas de intercalación de un diaminoalcano en GO. a) estructura pilarizada. b) conformación semicircular. c) conformación de cola.

También hay compuestos que reaccionan con los grupos OH, tales como los isocianatos ($-N=C=O$)¹⁰. Otro ejemplo es la preparación de materiales con estructuras porosas

mediante la intercalación de moléculas reactivas difuncionales en GO, logrando así estructuras pilarizadas^{1,8}. Los materiales de GO pilarizado tienen posible aplicación como materiales para supercondensadores, membranas, soportes catalíticos y para el almacenamiento de gas^{1,8}.

1.2.2. INTERCALACIÓN NO REACTIVA

Diferentes compuestos pueden intercalarse de forma no reactiva entre las capas del GO, como los disolventes polares. La intercalación de éstos se da debido a la naturaleza hidrófila del GO. En estos disolventes el GO se expande aumentando la distancia interlaminar entre sus capas⁸. Se ha estudiado en profundidad la purificación del agua mediante el filtrado de iones y moléculas a través del GO¹¹⁻¹³.

Los polímeros también pueden intercalarse de forma no reactiva. La intercalación de polímeros en GO, como el polióxido de etileno, ocurre mediante la difusión de estas macromoléculas en el espacio interlaminar del GO. Los puentes de hidrógeno entre el polímero y el GO favorecen las intercalaciones y que estas macromoléculas puedan difundir y expandir el espacio interlaminar del GO desde 5,6 Å hasta $\approx 9,2$ Å¹⁴. En particular, los compuestos de GO están siendo estudiados como tamiz para la separación de macromoléculas con arquitecturas y topologías diferentes¹⁵.

Las propiedades de los materiales orgánicos normalmente dependen de su arquitectura y de la topología de las moléculas constituyentes. Las moléculas cíclicas debido a la ausencia de grupos terminales representan una interesante topología y proveen a los materiales propiedades físicas y químicas distintas a de sus homólogos lineales¹⁵. Para la purificación de estas moléculas cíclicas la separación por tamaño es uno de los métodos de separación más comunes, como por ejemplo la cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) que se basa en el volumen que ocupan las moléculas en la solución. Estos métodos requieren instrumentación especial y largo tiempo de análisis. La cromatografía líquida bajo condiciones críticas también se desarrolló para el aislamiento de polímeros cíclicos, pero en este caso las muestras son separadas por su composición química y no por su tamaño, por ejemplo, por la química de grupos terminales¹⁵. Sin embargo, identificar las condiciones críticas para un polímero específico puede ser exigente y requiere tiempo, así se observa la necesidad de desarrollar nuevos métodos de separación por topología, como por ejemplo usar materiales laminares como el GO.

Fabienne Barroso-Bujans y Angel Alegría investigaron el efecto de la topología y de los grupos funcionales en la cinética de intercalación de óxidos de pentaetileno en GO mediante la difracción de rayos-X *in situ*. Para ello estudiaron los siguientes compuestos: pentaetilen glicol (5EG_{OH}), pentaetilen glicol dimetileter (5EG_{OMe}), 15-corona-5 (15C5) y 2-hidroximetil-15-corona-5 (15C5_{OH})¹⁵ (**Imagen 1.3**).

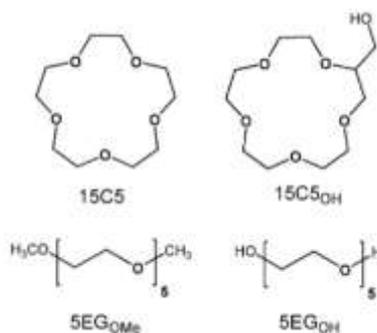


Imagen 1.3. Estructura molecular de los óxidos de pentaetileno estudiados¹⁵.

Observaron cómo en condiciones apropiadas el GO intercala preferencialmente los componentes lineales con un aumento simultáneo de fracción cíclica en el material no intercalado. Los óxidos de pentaetileno lineales intercalan en una escala de minutos, independientemente de los grupos terminales, y los éteres de corona intercalan en una escala de horas-días. Este resultado demuestra que el GO podría ser utilizado como tamiz molecular para la purificación de oligómeros cíclicos¹⁵.

OBJETIVOS

El problema fundamental que presenta el GO como tamiz es que exfolia con facilidad. Por ejemplo, cuando se sonica el GO en disoluciones como *N,N*-dimetilformamida, *N*-metil-2-pirrolidona, tetrahidrofurano y etilen glicol, se consigue obtener GO exfoliado¹⁶. Éste es un método muy utilizado para obtener grafeno. Sin sonicación el GO también intercala disolventes como alcoholes, compuestos con cloro y compuestos aromáticos, y se produce una pérdida de la estructura apilada¹⁷. Para evitar esta exfoliación, una estrategia posible es la pilarización del GO como la mencionada anteriormente (apartado 1.2.1).

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto que tiene la pilarización del GO en la capacidad de intercalación de moléculas. En particular, en este trabajo nos hemos centrado en el estudio de la pilarización del GO con diaminas de diferente longitud y en diferente concentración. Posteriormente hemos evaluado la capacidad de intercalación de un polímero de baja masa molecular.

Para ello hemos utilizado las siguientes técnicas de caracterización: difracción de rayos-X, análisis elemental y análisis termogravimétrico.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La difracción de rayos-X es una técnica analítica donde un material cristalino es bombardeado con rayos-X. Estos son dispersados por los átomos de la muestra, los cuales están organizados en formaciones ordenadas, dando lugar a un patrón de difracción de rayos-X característico del material. Como los patrones son distintivos de cada material, esta información puede utilizarse para identificar e interpretar la geometría de la estructura cristalina.

Los rayos-X son ondas electromagnéticas, que llevan asociadas campo eléctrico que oscila en un solo plano, donde el plano es perpendicular a la dirección de propagación¹⁸, tal y como muestra la **Imagen 3.1**. La longitud de estas ondas se sitúa entre 0.1 Å y aproximadamente 100 Å, lo que los hace adecuados para la caracterización estructural a nivel atómico.

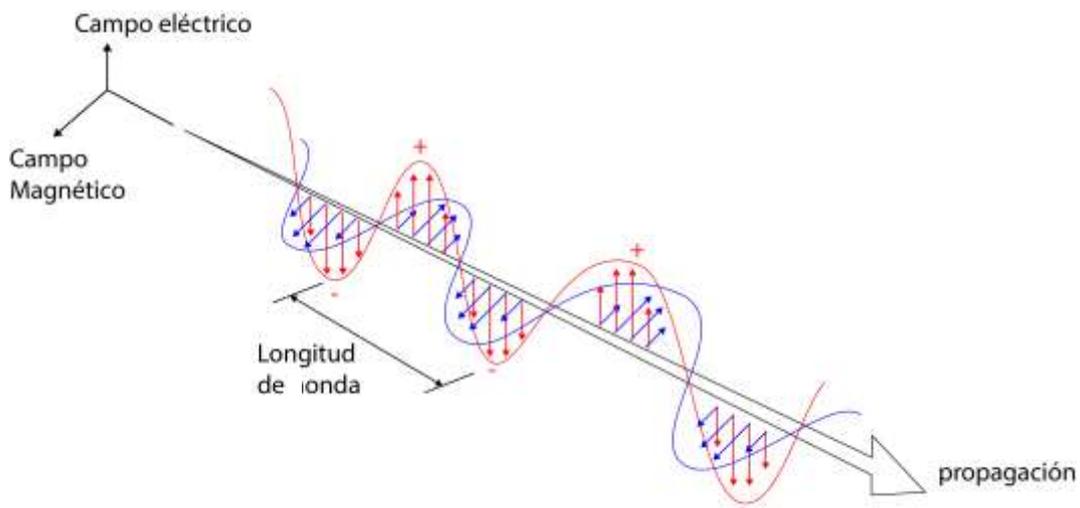


Imagen 3.1. Propagación de Rayos-X; onda electromagnética transversal polarizada.

Cuando los rayos-X alcanzan un objeto (átomo o electrón), se pueden dar diferentes tipos de dispersión: dispersión de Thomson (mayor tipo de dispersión involucrado en la difracción de rayos-X), dispersión de Compton y refracción de rayos-X. La **Imagen 3.2** ilustra la dispersión de los rayos-X por un solo electrón.

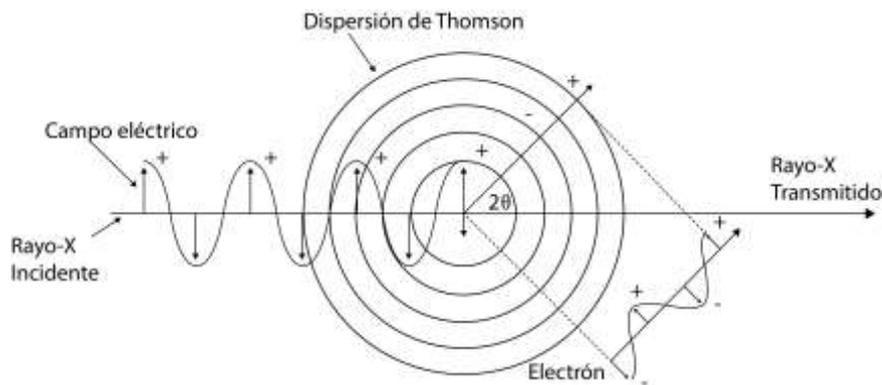


Imagen 3.2. Dispersión de rayos-X por un electrón.

Las siguientes consideraciones están en la base de la teoría de difracción¹⁸:

- La longitud de onda de los rayos-X incidentes y dispersados es exactamente la misma (dispersión elástica).

- Los rayos-X dispersados son propagados por todo el espacio. Cuando la distribución de las intensidades es anisotrópica, una dirección particular se define mediante un parámetro angular adecuado, teniendo como referencia la dirección del rayo incidente. Cuando está involucrado un solo ángulo de dispersión, como podemos ver en la **Imagen 3.2**, esa magnitud es 2θ , pero en general, la dirección en un espacio tridimensional se expresa con un vector.

- Todos los rayos-X dispersados que llegan a un punto de observación son paralelos, ya que los rayos incidentes son tomados como paralelos (aproximación de Fraunhofer). La detección se hace lejos de la región de dispersión.

- Los rayos-X dispersados no sufren ninguna interacción con otros átomos, pero sí con otros rayos-X dispersados. Esta condición es una suposición de que la probabilidad de doble dispersión es insignificante.

Teniendo en cuenta dichas bases, podemos explicar el fenómeno de difracción esquematizado en la **Imagen 3.3**. La onda que llega por la izquierda del diagrama es el frente de una sola onda de rayos-X, como la mostrada en la **Imagen 3.1**, los puntos 1 y 2 son electrones de dispersión y las ondas dispersadas esféricas salen de los electrones.

La formación de una onda compuesta por superposición de dos o más ondas es conocida como interferencia. La onda incidente, limitado inicialmente a una sola dirección de propagación, es desviada y se propaga en todas las direcciones. Esto ocurre debido al efecto

de dispersión de 1 y 2 y la resultante propagación esférica. Este fenómeno de interferencia se conoce como difracción.

Las líneas de la **Imagen 3.3** denotan las crestas de las ondas, con los mínimos en los espacios entre las líneas. Como la onda incidente alcanza 1 y 2 simultáneamente, las crestas de las ondas dispersadas que viajan en dirección A_0 (paralelo a la onda incidente) coinciden, al igual que los mínimos. Esto se evidencia en el diagrama, el cual representa el movimiento de la onda en un instante preciso, considerando una sección a lo largo de esta dirección. Sin embargo, cuando las crestas y los mínimos de dos ondas no coinciden hay una diferencia de fases, la cual se expresa habitualmente en números de onda.

Considerando las superposiciones de las ondas a lo largo de las direcciones A_I , A_{II} , B_I y B_{II} , podemos apreciar que A_I y A_{II} son similares a A_0 en que las crestas y los mínimos coinciden, habiendo así ninguna diferencia de fases, lo que resulta en ondas con amplitud doble como podemos ver para A_I en la **Imagen 3.3**. La imagen también indica como las crestas de las ondas tienden a convertirse en paralelas en puntos lejanos a los electrones de dispersión. Las líneas uniendo los puntos 1 y 2 serían paralelas, y diferirían en longitud por una cantidad de ΔA_I , ΔA_{II} , etc., dando lugar a la correspondiente diferencia de fases. Así ΔA_I iguala la longitud de onda (λ), siendo así la diferencia de fase de 2π . Si miramos en cambio la B_I mostrada en la misma imagen, podemos ver como hay una diferencia de fase de π , coincidiendo así los mínimos de una onda con las crestas de la otra, dando lugar a la anulación. El diagrama también muestra una situación intermedia donde se da la formación de una onda compuesta.

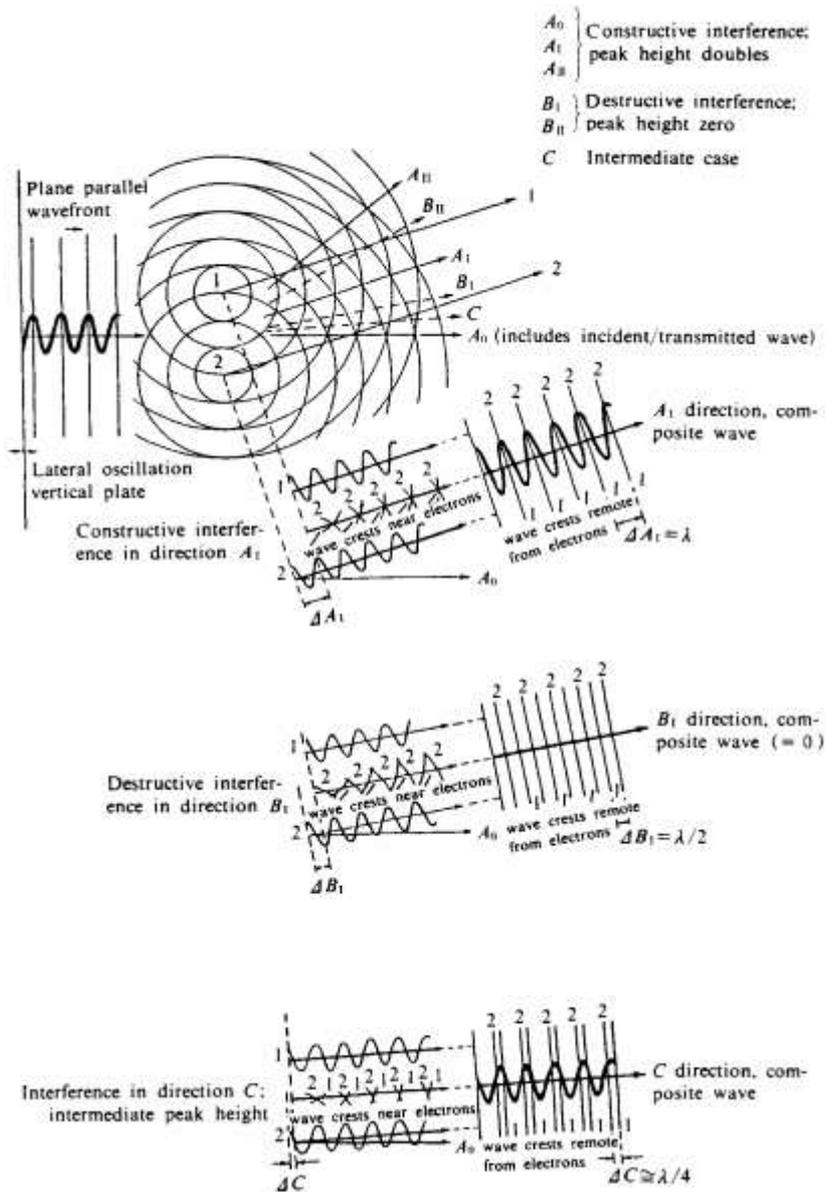


Imagen 3.3. Interferencia y dispersión desde dos centros de dispersión.¹⁸

La difracción de rayos-X se basa en la interferencia constructiva ocurrida cuando dichos rayos son dispersados por un material sólido cristalino. Cuando existe un orden y una periodicidad, hay un dominio coherente de difracción (un rango de ordenamiento periódico), en el que el sólido cristalino se comporta como una rejilla y los átomos situados en los planos de reflexión, separados por una distancia interplanar constante d (**Imagen 3.4, abajo**), actúan como centros dispersores.

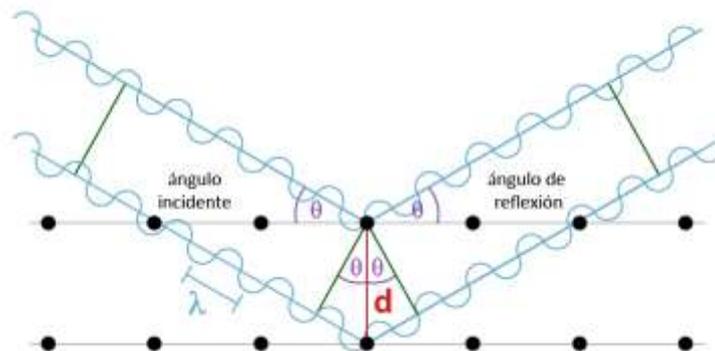
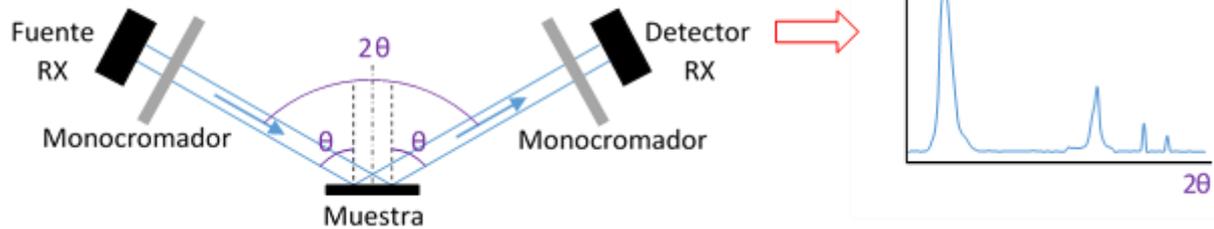


Imagen 3.4. (Arriba) Esquema del funcionamiento de un difractómetro de rayos-X. (Abajo) Esquema de la reflexión de haz en planos de átomos.

Cuando la muestra o el cristal es irradiado con un haz monocromático de rayos-X, de longitud de onda (λ), desde una fuente, tal y como se muestra en la **Imagen 3.4**, se produce un patrón de interferencia constructiva en determinadas direcciones de reflexión (θ), y el resultado se registra a modo de difractograma, el cual muestra la intensidad (I) frente al ángulo de reflexión (θ). La denominada Ley de Bragg (**Eq. 1.1**) es la condición de interferencia constructiva:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.1)$$

donde n es un múltiplo entero llamado orden de reflexión, λ es la longitud de onda del haz de rayos-X, d es la distancia entre planos y θ es el ángulo de desviación. Para una red periódica infinita solo se pueden detectar rayos-X en las direcciones que se cumple la ley de Bragg.

La ecuación de Bragg se usa en difracción para determinar la estructura de una muestra. Como la longitud de onda λ es conocida, una vez determinado el ángulo θ la distancia estructural correspondiente, d , puede calcularse.

Todo esto hace que la técnica de DRX sea apropiada para determinar el espacio interlaminar (d) del GO. Aunque es un derivado del grafito, debido a su estructura turbostrática la reflexión por la cual se obtiene la distancia entre capas no es la misma. En el caso del grafito, esta distancia no se puede medir directamente por difracción, ya que no hay simetría entre una capa de grafito y las contiguas, los carbonos no coinciden. Sin embargo, esta simetría sí que existe con la segunda capa en el eje z , y se observa un pico de difracción correspondiente a $2 * d$ (Imagen 3.5, izq.). Por otro lado, en el GO, debido a su estructura turbostrática (Imagen 3.5, dcha.), es posible determinar la distancia entre las capas directamente a partir de la reflexión principal.

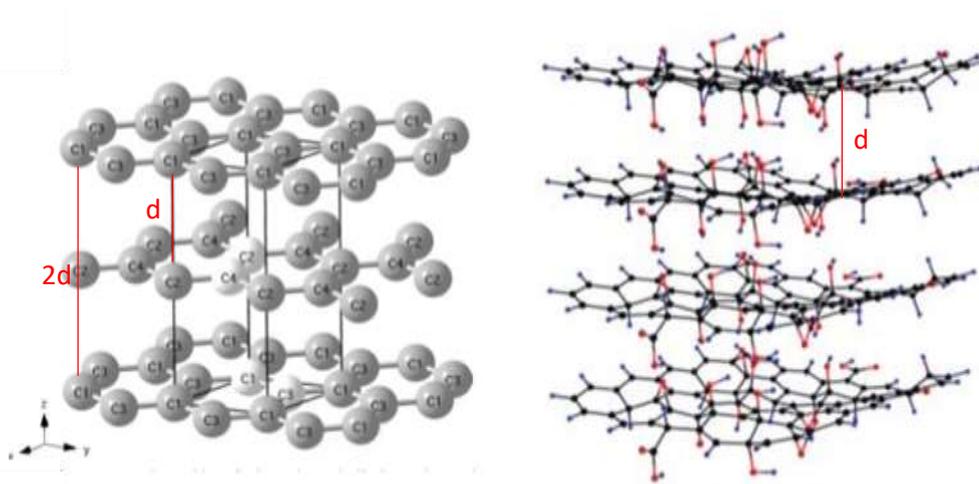


Imagen 3.5. (Izquierda) Estructura tridimensional del grafito.¹⁹ (Derecha) Estructura tridimensional de óxido de grafito.²⁰

EXPERIMENTAL

4.1. MATERIALES

Se utilizó óxido de grafito (GO) de composición química $C_8H_{1.2}O_{2.5}$, el cual fue previamente preparado en el grupo de Polímeros y Materia Blanda, del Centro de Física de Materiales (CSIC-UPV/EHU). El GO fue obtenido mediante oxidación del polvo de grafito (natural, grado universal, malla 200 [74 μm], 99,9995%) mediante una modificación del método de Brodie². Se enfrió un matraz con 200 mL de ácido nítrico fumante a 0°C en un baño criostático por 30 minutos. En agitación, se le añadieron gradualmente 10 g de polvo de grafito y después lentamente, durante 30 minutos, 80 g de clorato de potasio. Esta mezcla se mantuvo en agitación por 24 h a 0°C. Al terminar la reacción, la mezcla de reacción se diluyó en agua desionizada y se lavó varias veces, con agua desionizada, hasta que la concentración de nitrato en el líquido sobrenadante fuera menor de 1 mg/L (AQUANAL®-plus Nitrate (NO_3) 1-50 mg). El GO se secó al vacío a 80°C en un horno de vacío Thermo Scientific Heraeus® durante 96 h. El producto logrado se almacenó al vacío a temperatura ambiente hasta su uso.

Los reactivos utilizados fueron recibidos de la casa comercial Sigma-Aldrich: etilendiamina (DA_{C2}), 1,3-propanodiamina (DA_{C3}), 1,6-hexanodiamina (DA_{C6}), 1,8-octanodiamina (DA_{C8}), 1,10-decanodiamina (DA_{C10}), 1,12-dodecanodiamina (DA_{C12}) y etanol. Se utilizó polietilenglicol ditiol (PEO) de $M_n = 1000$ g/mol de Sigma-Aldrich.

En todos los experimentos se utilizó agua desionizada, calidad Milli-Q.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. PILARIZACIÓN DEL GO CON DIAMINAS

Para conseguir una pilarización máxima se disolvieron 600 mg de DA_{C2} en 35 mL de etanol para después añadir esta disolución gota a gota a una suspensión de GO en agua (200 mg GO, 33 mL agua) mientras se agitaba vigorosamente. La reacción continuó durante 24 h a temperatura ambiente. Para aislar el GO intercalado se filtró, se lavó con una disolución 1:1 etanol/agua (45 mL, x4) y se secó en una estufa de vacío a 80°C por un mínimo de 12 h antes

de proceder con la caracterización. Se siguió el mismo procedimiento para intercalar las diferentes diaminas en el óxido de grafito, siendo dichas diaminas las siguientes: DA_{C3}, DA_{C6}, DA_{C8}, DA_{C10} y DA_{C12}. Los compuestos logrados se nombraron en función del número de metilenos de las diaminas siendo así: C2, C3, C6, C8, C10 y C12.

Se pilarizó el GO también de manera parcial utilizando para esto el 20 %, 10 %, 5 % y 1 % de DA_{C2} en peso respecto al peso de GO (40 mg, 20 mg, 10 mg y 2 mg de DA_{C2} en 200 mg de GO). Para sintetizarlos se siguió el procedimiento descrito anteriormente y los productos se nombraron C2-20, C2-10, C2-5 y C2-1. También se intercaló un 1% de DA_{C6} (2 mg) en 200 mg de GO (C6-1) y un 20 %, 10 %, 5 % y 1 % de DA_{C12} en GO (C12-20, C12-10, C12-5 y C12-1).

4.2.2. INTERCALACIÓN DE POLÍMEROS EN ESTRUCTURAS PILARIZADAS

Tras pilarizar el GO con diferentes diaminas, se intercaló el polietilenglicol ditioil (PEO) en esas estructuras. Para ello, se disolvieron 35 mg de PEO en 3 mL de agua y una vez disuelto se le añadieron 70 mg de la estructura de GO pilarizada. Se agitó esta mezcla durante 5 días, se filtró con una membrana de policarbonato y se secó a 80 °C durante una noche antes de proceder con su caracterización. Los productos conseguidos mediante este proceso fueron: C2/PEO, C2-20/PEO, C2-10/PEO, C2-5/PEO, C2-1/PEO, C3/PEO, C6/PEO, C6-1/PEO, C8/PEO, C10/PEO, C12/PEO Y C12-1/PEO.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Difracción de rayos-X (DRX). Las muestras fueron medidas mediante el difractómetro de polvo Bruker D8 Advance (**Imagen 4.1**). Está equipado con una fuente de radiación Cu K α ($\lambda=1,54$ Å), un detector LynxEye y un controlador de temperatura Anton-Paar TTK450. La fuente de radiación fue operada con un generador de voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Los datos de DRX fueron tomados a 25 °C en una variación angular $2\theta = 4 - 60^\circ$ con un paso de 0.05°.



Imagen 4.1. Equipo para la difracción en polvo Bruker D8 Advance.²¹

Análisis termogravimétrico (TGA). Fue realizado en un analizador termogravimétrico Q500 de TA Instruments (**Imagen 4.2**). Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 600 °C a 5 °C/min bajo un flujo constante de N₂ a 60 mL/min. La cantidad de PEO en PEO/GO se calculó mediante el análisis residual de la muestra a 450 °C, temperatura a la cual el PEO intercalante está descompuesto. En base a esto, la cantidad de PEO en PEO/GO está dada por $W_{PEO/GO} = f_{GO}W_{GO} + f_{PEO}W_{PEO}$, donde $W_{PEO/GO}$, W_{GO} y W_{PEO} son los porcentajes en peso de los residuos a 450 °C de PEO/GO, GO y PEO, respectivamente, y f_{GO} y f_{PEO} son las fracciones en masa de GO y PEO en PEO/GO, respectivamente. Como $f_{PEO} = 1 - f_{GO}$, podemos reescribirlo como $f_{PEO} = (W_{GO} - W_{PEO/GO}) / (W_{GO} - W_{PEO})$.¹⁴



Imagen 4.2. Analizador TGA Q500.²²

Análisis elemental (AE). Fue realizado en un analizador elemental Euro EA3000 (**Imagen 4.3**) provisto por los servicios generales de investigación en la UPV/EHU. Detecta el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en la muestra. El oxígeno por tanto, se determina por diferencia.



Imagen 4.3. Analizador elemental Euro EA3000.²³

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. PILARIZACIÓN DEL GO CON DIAMINAS

5.1.1. PILARIZACIÓN TOTAL

Para estudiar la intercalación de diaminas en GO, se hizo reaccionar el GO con una serie de diaminoalcanos que diferían en las unidades de metileno (n) que separan las aminas terminales, aumentando la longitud de las cadenas de estas diaminas desde $n=2$ hasta $n=12$. Los productos logrados se nombraron en función del número de estos metilenos, obteniendo así los compuestos C2, C3, C6, C8, C10 y C12. En estos experimentos se añadió un exceso de diamina respecto a la masa de GO (3:1) para obtener estructuras pilarizadas con el máximo número de pilares que el GO pudiera incorporar. Es por eso que a este proceso se le ha llamado pilarización total.

En el **Gráfico 5.1** se muestran los difractogramas obtenidos de las muestras C2-C12. Los datos nos indican que en los GO que han sido intercalados con las cadenas que tienen mayor número de metilenos, el pico de difracción aparece a menor ángulo. Esto indica que el espacio interlaminar aumenta con el tamaño de la molécula, sugiriendo así que este espacio es sensible al tamaño del intercalante. Cuando la cadena del intercalante es más larga ($n=8-12$), el pico mostrado en el difractograma es más ancho y menos definido lo cual nos indica que la estructura lograda es más heterogénea.

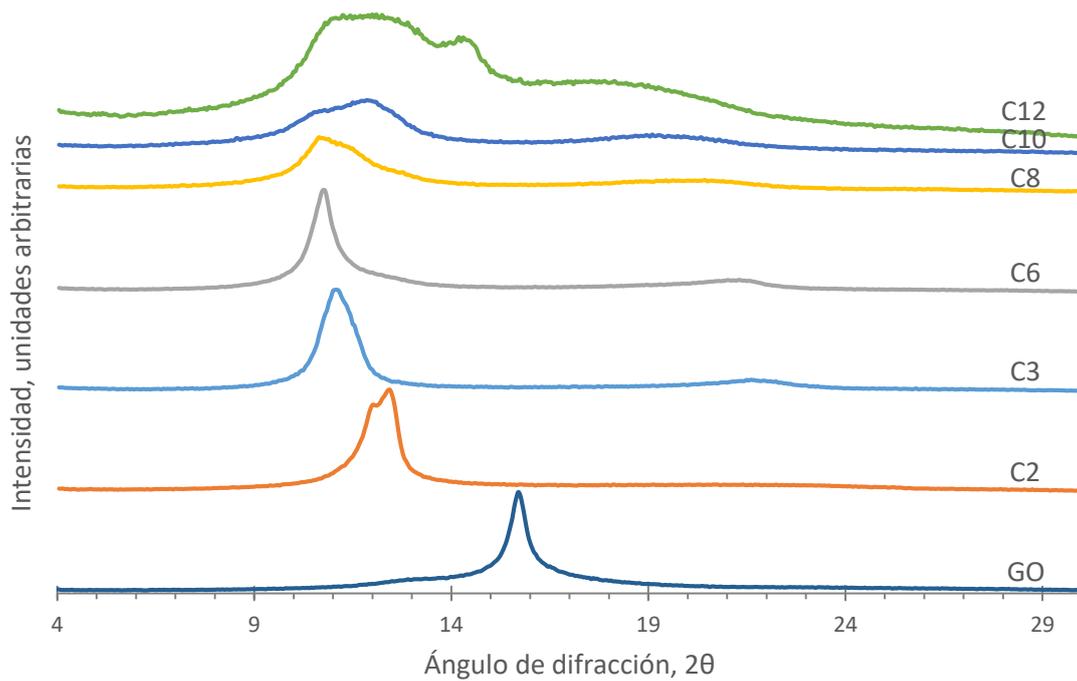


Gráfico 5.1. Patrones de difracción de rayos-X de GO y GO intercalado con diaminoalcanos.

La **Tabla 5.1** muestra una serie de datos obtenidos de los difractogramas del **Gráfico 5.1**. Se indica el ángulo en el que cada compuesto muestra un pico con intensidad máxima ($2\theta_{max}$) y la anchura del pico determinada como anchura a mitad de la altura ($\Delta 2\theta$). Dado que las estructuras logradas no son del todo homogéneas, para determinar la distancia d se ha cogido el valor del ángulo en el punto medio del pico de difracción. Las distancias se han determinado mediante la Ley de Bragg (**Eq. 5.1**):

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_{max}} \quad (5.1)$$

La **Tabla 5.1** también muestra las distancias interlaminares obtenidas de la bibliografía¹, y estas se comparan con las experimentales en el **Gráfico 5.2**, siendo la barra de error en los datos experimentales Δd , determinado como:

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2} \left[\frac{1}{\text{sen}(\theta_{max} - \Delta\theta)} - \frac{1}{\text{sen}(\theta_{max} + \Delta\theta)} \right]$$

Tabla 5.1. Datos obtenidos de los difractogramas del GO ($n=0$) y de los compuestos de intercalación C2-C12, y comparación de las distancias interplanares experimentales con las obtenidas de la bibliografía.

n	$2\theta_{\max}$	$\Delta 2\theta$	Δd (Å)	d (Å)	d (Å) bibl. ¹
0	15,70	0,8	0,28	5,6	6,4
2	12,40	1,1	0,66	7,2	-
3	11,05	1,2	0,86	7,96	-
4	-	-	-	-	8,4
6	10,7	0,75	0,57	8,3	8,8
8	10,6	1,6	1,15	8	9,3
10	11,8	2,85	1,92	8,34	9,9
12	12,05	4,85	2,78	7,46	-

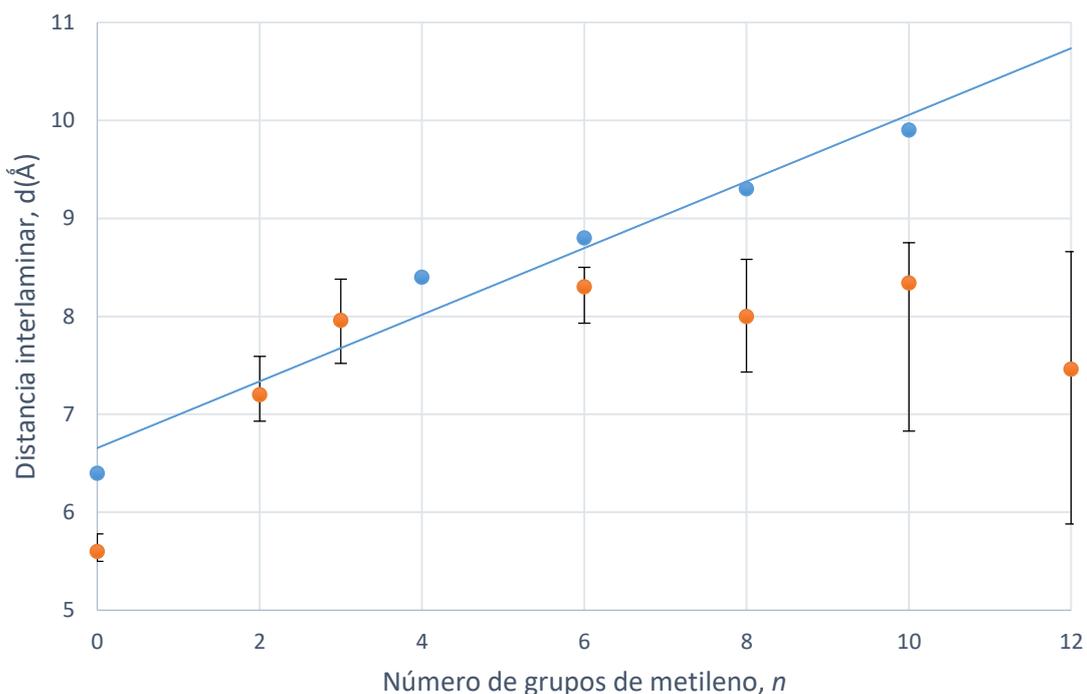


Gráfico 5.2. Espacio interlaminar del GO intercalado en función de la longitud de los diaminoalcanos (•) y los valores de lo mismo obtenido de la bibliografía (◐). La barra de error representa la anchura del pico de difracción.

Los datos de la bibliografía sugieren que el espacio interlaminar aumenta gradualmente al aumentar el número de metilenos de la diamina intercalada, sin embargo, en

nuestros resultados experimentales esta tendencia puede apreciarse únicamente en los intercalantes con menor número de metilenos. Esta diferencia podría deberse a que en el trabajo anterior¹, los autores utilizaron temperaturas superiores al ambiente en el caso de las diaminas más largas.

5.1.2. PILARIZACIÓN PARCIAL

Para estudiar el efecto que produce la cantidad de pilares en el espacio interlaminar, se realizaron experimentos donde se añadió menor cantidad de diaminas a la reacción de intercalación que en la pilarización total. De esta forma se obtuvieron estructuras de GO parcialmente pilarizadas. En estos experimentos se utilizaron las diaminas de menor y mayor número de metilenos, DA_{C2} y DA_{C12} respectivamente, así como una con un número intermedio de metilenos, DA_{C6}. Para la pilarización parcial se ha reaccionado el GO con diferentes porcentajes en peso de las diaminas, nombrando los compuestos utilizados en función de la cantidad de metilenos de las diaminas y el porcentaje en masa respecto al GO: C2-20, C2-10, C2-5, C2-1, C6-1, C12-20, C12-10, C12-5 y C12-1.

El **Gráfico 5.3** muestra los picos de difracción obtenidos mediante DRX de la serie de C2. Se puede observar cómo a medida que la cantidad de pilares incorporados en la estructura disminuye, el pico de difracción se desplaza a mayor ángulo indicando así que el interespaciado también disminuye. También se ve que al reducir la cantidad de pilares yendo desde el C2 al C2-10 aparecen dos picos que pueden atribuirse a la formación de estructuras con dos distancias interlaminares de mayor y menor tamaño que la correspondiente al C2. Este comportamiento cambia cuando la concentración baja al 5 y 1 %. El pico mostrado en el difractograma se estrecha y se desplaza a mayor ángulo en el caso de C2-5, y lo mismo ocurre en el caso de C2-1, desplazándose a mayor ángulo que el anterior. Así, se observa cómo el espacio interlaminar disminuye y dado que en ambos casos es mayor que el del óxido de grafito sin pilarizar, deducimos que se forman estructuras uniformes pilarizadas.

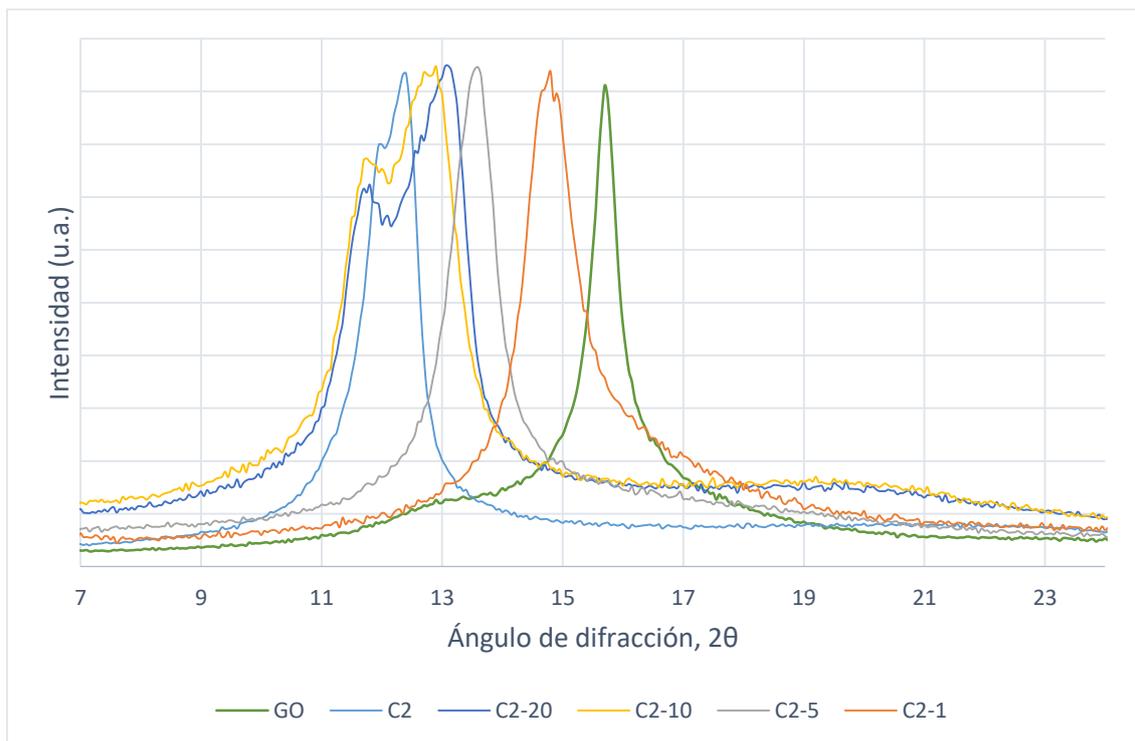


Gráfico 5.3. GO y GO intercalado con C2 en distintas proporciones. Pilarización máxima: C2. Pilarización parcial: C2-X; X=20, 10, 5, 1, que representa el porcentaje en masa de diaminas utilizado respecto a la de GO.

Los datos de DRX para las muestras C6 y C6-1 se muestran en el **Gráfico 5.4**. Se observa el mismo comportamiento que en la serie de C2. Cuando se reduce la concentración de pilares el pico de difracción se mueve a un mayor ángulo indicando que el espacio interlaminar disminuye. También se observa cómo este pico es más ancho, lo que sugiere una estructura más heterogénea, una mayor diferencia entre regiones que en el caso de pilarización total (C6).

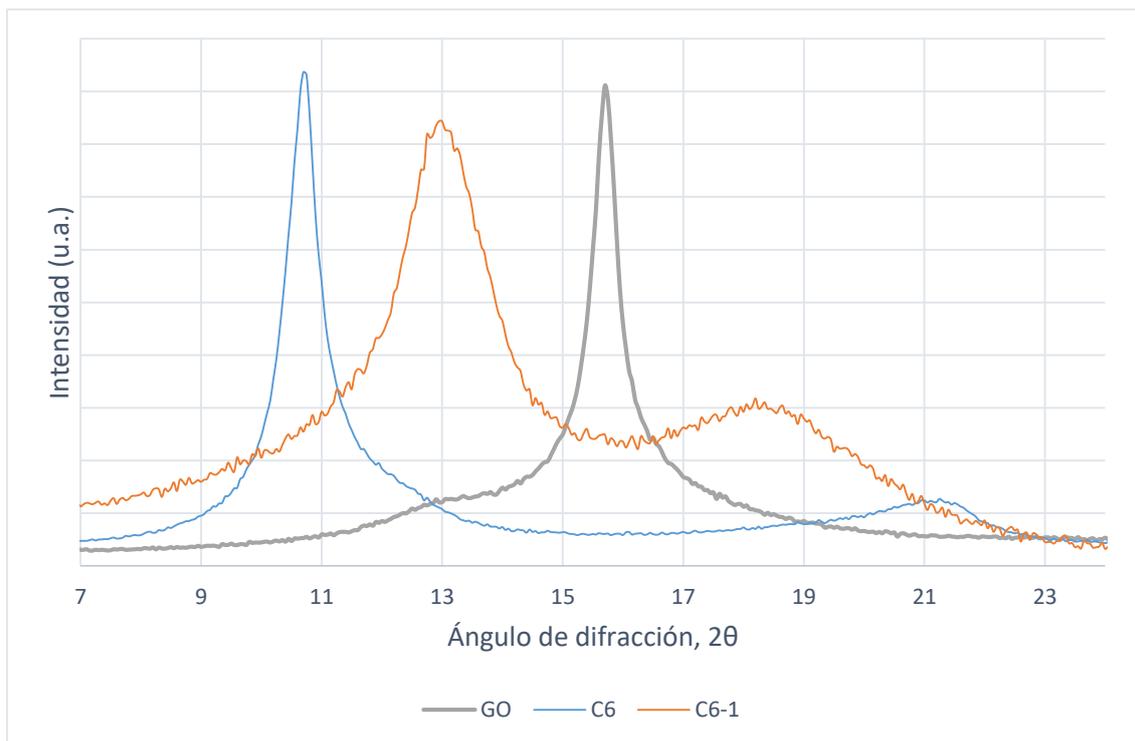


Gráfico 5.4. GO y GO intercalado con C6 en distintas proporciones. Pilarización máxima: C6. Pilarización parcial: C6-1, donde 1 representa el porcentaje en masa de diamina utilizado respecto a la masa de GO.

Los difractogramas para la serie de C12 obtenidos por DRX se muestran en el **Gráfico 5.5**. Comparando estos resultados con los de los difractogramas obtenidos en el **Gráfico 5.3** y **Gráfico 5.4**, podemos ver cómo a medida que el tamaño de la diamina intercalada aumenta, los picos mostrados en el difractograma se ensanchan, siendo esto el reflejo de una distribución más heterogénea. Es posible que los pilares no se encuentren colocados verticalmente entre las capas del GO, sino que se inserten de manera más horizontal y formando diversos ángulos. Esto se observa en el caso del C12, **Gráfico 5.5**, los picos correspondientes a las concentraciones más altas son muy anchos. Al disminuir la concentración de pilares el pico se hace más estrecho y se desplaza a mayor ángulo, indicando que el espacio interlaminar disminuye y la distribución es más uniforme. Esto podría deberse a que a menores concentraciones de intercalante, éste tiene más espacio para acomodarse por lo que podría tender a una cierta conformación siendo así la estructura resultante más uniforme.

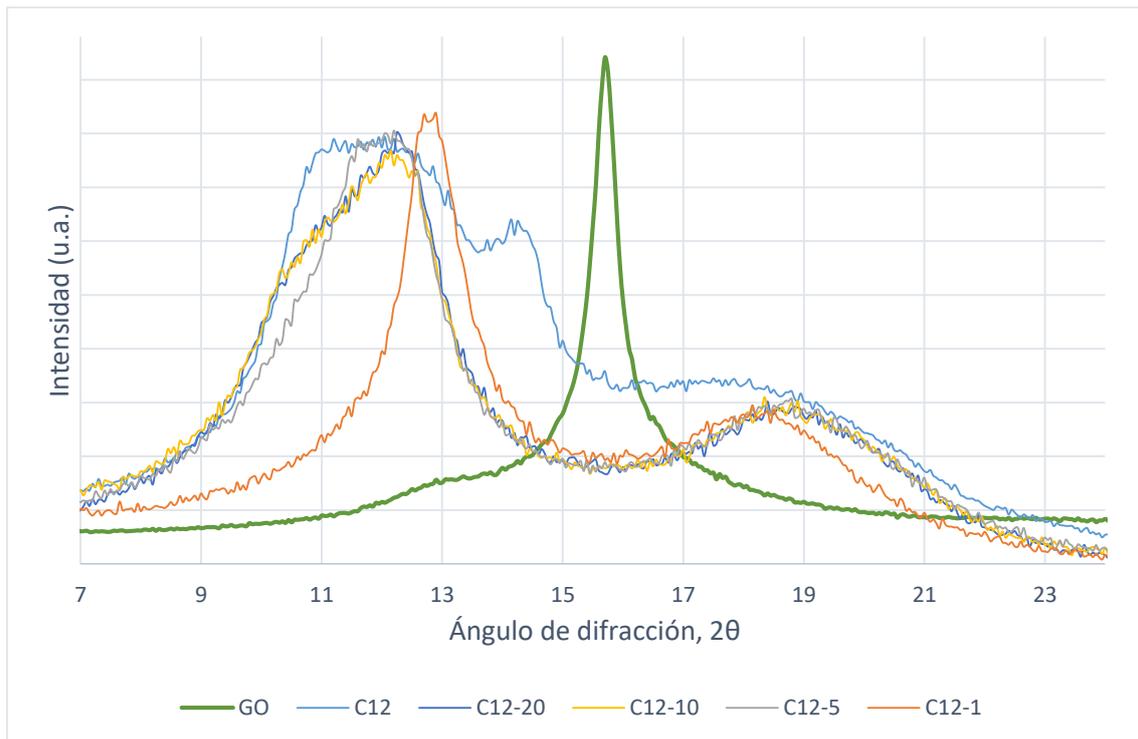


Gráfico 5.5. GO y GO intercalado con C12 en distintas proporciones. Pilarización máxima: C12. Pilarización parcial: C12-X; X=20, 10, 5, 1, que representa el porcentaje en masa de diamina utilizado respecto a la masa de GO.

El **Gráfico 5.6** muestra una comparación de GO intercalado con diferentes diaminas al 1% en peso respecto al peso de GO. Los datos muestran que el pico de difracción está en todos los casos estudiados a menor ángulo que el de GO, indicando así que las estructuras obtenidas contienen pilares. Cuando el tamaño de la diamina intercalante es mayor, C6-1 y C12-1, el pico de difracción aparece prácticamente en el mismo ángulo, sugiriendo así que cuando el intercalante tiene suficiente espacio para colocarse, el espacio interlaminar resultante es independiente de dicha longitud.

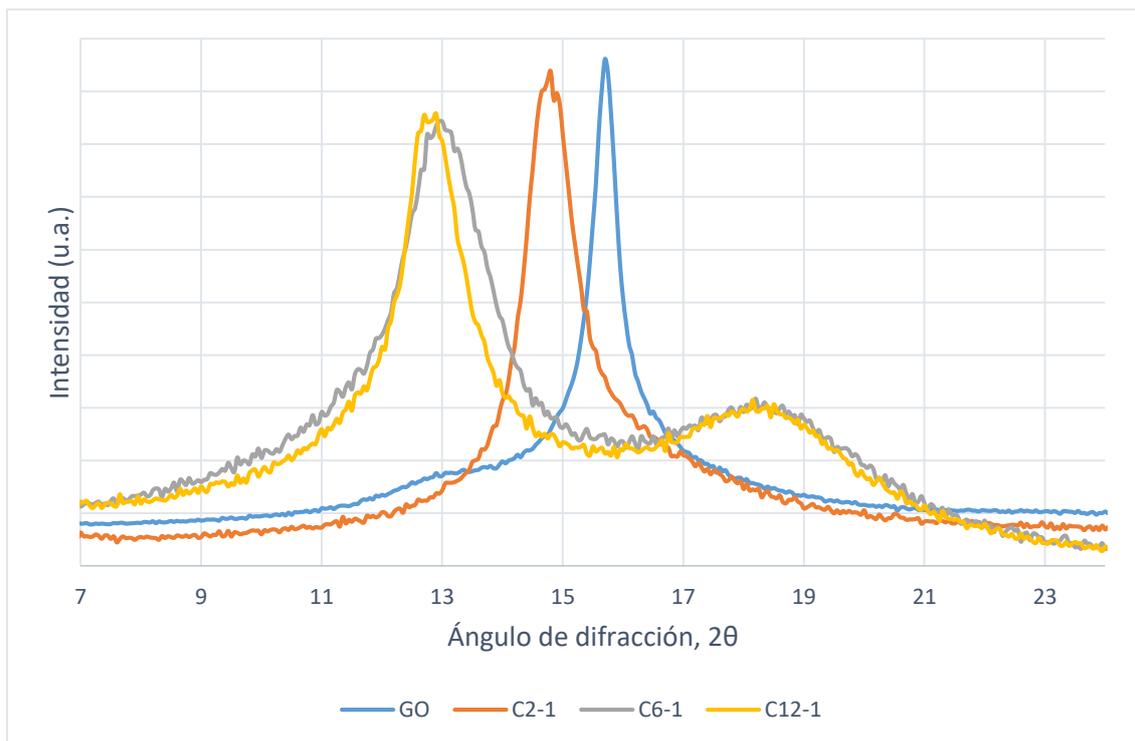


Gráfico 5.6. GO intercalado con distintas diaminas (C2, C6, C12) al 1 % en masa.

5.1.3. COMPOSICIÓN DE LOS GO PILARIZADOS

Para determinar la composición de los compuestos de intercalación y así calcular el porcentaje de pilares albergados en los mismos, las muestras de GO, C2, C3, C6, C8, C10, C12, C2-20 y C2-10 se analizaron mediante análisis elemental, obteniendo los resultados mostrados en la **Tabla 5.2**.

Los datos de la **Tabla 5.2** se han obtenido realizando una media de los resultados de 2-3 mediciones de análisis elemental; los valores negativos se consideran 0 y dado que ninguno de los compuestos contiene azufre estimamos que los valores obtenidos de azufre (<0,5 %) provienen del error del método y no se tienen en cuenta. Esta tabla también muestra los moles correspondientes al nitrógeno en cada 100 g de muestra: $n_N = \frac{\% N}{14 \left(\frac{g}{mol}\right)}$.

Tabla 5.2. Resultados de análisis elemental: los porcentajes en masa de carbono, hidrógeno y nitrógeno para cada muestra analizada. Media de 2-3 determinaciones por muestra. La última columna muestra los moles de nitrógeno en cada muestra.

	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %	n_N
GO	67,5±0,2	0,88±0,02	-	0
C2	64,2±0,4	2,04±0,04	2,4±0,2	0,171
C3	64,6±0,1	2,52±0,06	2,79±0,07	0,200
C6	66,1±0,3	2,56±0,02	2,70±0,01	0,193
C8	65,7±0,1	2,16±0,08	1,95±0,01	0,139
C10	67,7±0,1	2,00±0,02	1,38±0,01	0,099
C12	67,7±0,4	1,78±0,01	1,19±0,01	0,085
C2-20	65,1±0,6	1,76±0,06	0,99±0,08	0,071
C2-10	65±1	1,8±0,1	0,61±0,02	0,044

Los diaminoalcanos utilizados para pilarizar el GO difieren únicamente en la cantidad de metilenos (m), siendo $NH_2 - (CH_2)_m - NH_2$ la fórmula molecular general para ellos. Por ende, como el GO no contiene nitrógeno en su composición, podemos deducir que todo el nitrógeno que contienen los compuestos de la **Tabla 5.2** pertenece a los diaminoalcanos, esto es, a los pilares. Así, puede determinarse la cantidad de pilares para cada caso, teniendo en cuenta el número de metilenos del compuesto que se está intentando determinar. Para ello, se precisa trabajar en moles. Los resultados de la determinación de la cantidad de pilares se muestran de dos maneras diferentes en la **Tabla 5.3**, por una parte, se ha calculado el porcentaje en masa de los pilares respecto a la masa total, y por otra, se ha calculado cuántos átomos de carbono hay en GO por cada pilar.

Para calcular el porcentaje en peso de los pilares respecto del peso total de muestra se parte de los moles de nitrógeno del compuesto (**Tabla 5.2**). Como la diamina perderá dos hidrógenos al reaccionar con los grupos epoxi del GO, la masa de la diamina se determinará como:

$$m_{DA-2H} = m_{DA} - m_{2H} = m(-NH - (CH_2)_m - NH -)$$

Así, sabiendo los moles de nitrógeno (n_N) en los compuestos de intercalación, se calcula el porcentaje en masa de los pilares respecto a la masa de muestra como:

$$P(\%) = 100 * \frac{m_{DA-2H}(g)}{100 g muestra} = n_N * M_N + n_C * M_C + n_H * M_H$$

donde $n_C = n_N * \frac{m}{2}$ y $n_H = n_N * \frac{(2m+2)}{2}$ de acuerdo con la estequiometría de la diamina y M_N , M_C y M_H son las masas atómicas de los elementos correspondientes.

Para calcular el número de átomos de carbono de GO por cada molécula de pilar se restan los átomos de carbono correspondiente a las diaminas a los átomos totales de carbono:

$$n_{C(GO)} = n_{C_T} - n_{C_{DA}} = n_{C_T} - n_N * \left(\frac{m}{2}\right)$$

$$n^{\circ} \text{ de átomos de C de GO por pilar} = \frac{2 * n_{C(GO)}}{n_{N_{DA}}}$$

Tabla 5.3. Distancia interplanar y composición de los compuestos GO, C2, C3, C6, C8, C10 y C12.

	GO	C2	C3	C6	C8	C10	C12
d_{001} (Å)	5,60	7,20	7,96	8,30	8,00	8,34 / 7,50	7,46 / 6,19
anchura del pico a altura media	0,28	0,66	0,86	0,57	1,15	1,92	2,78
P %	-	5,0	7,2	11,0	9,9	8,4	8,4
n° de átomos de C de GO por cada pilar	-	61	51	51	71	104	121

Para facilitar la comparación, los datos de la **Tabla 5.3** muestran la distancia interlaminar de los compuestos C2-C12, el ancho de sus picos de difracción y su composición. Estos datos son los respectivos a las pilarizaciones máximas o totales. Los resultados muestran que cuando la longitud de la cadena de las diaminas es corta el porcentaje en masa de los pilares aumenta con la longitud de esas cadenas. Este comportamiento se da hasta C6, y cuando la longitud de la cadena aumenta más, se ve el efecto contrario, el porcentaje en peso de pilares disminuye. Esto podría deberse a que el volumen de estas cadenas es mayor, por lo que ocupan un mayor espacio entre las láminas del GO y esto dificulta la inserción de más diaminas. Se corrobora con el número de átomos de C de GO por cada pilar que son inversamente proporcionales a la densidad de pilares. La máxima densidad se obtiene para el C3 y C6.

Para verificar la intercalación de las diaminas en GO cuando disminuye el porcentaje en masa de diamina utilizado se analizaron las muestras C2-20 y C2-10 mediante análisis

elemental (**Tabla 5.2**). Estos datos se utilizan para determinar la cantidad de pilares, siguiendo el mismo procedimiento que con los datos referentes a la pilarización máxima. Los resultados de estos cálculos se muestran en la **Tabla 5.4**. Las muestras C2-5 y C2-1 no se analizaron puesto que el error en la determinación de pilares es muy grande debido a la poca cantidad relativa de nitrógeno en la muestra.

Tabla 5.4. Distancia interplanar y composición de los compuestos de la serie C2.

	C2	C2-20	C2-10
d_{001} (Å)	7,2	6,8	6,9
<i>anchura del pico a altura media</i>	0,66	1,20	1,17
<i>P %</i>	4,96	2,05	1,01
<i>nº de átomos de C por cada pilar</i>	60,53	151,30	246,17

Los datos mostrados en la **Tabla 5.4** confirman que las diaminas han sido intercaladas aunque se haya bajado el porcentaje en masa utilizado. Esto indica que el óxido de grafito forma estructuras pilarizadas incluso con una mínima cantidad de pilares.

5.2. INTERCALACIÓN DE POLÍMEROS EN ESTRUCTURAS PILARIZADAS

Habiendo obtenido estructuras pilarizadas, se pretende estudiar si estas son capaces de aceptar un polímero en su interior. El polímero utilizado para esto ha sido un polietilenglicol ditiol (PEO), con un peso molecular de 1000 g/mol. Se ha elegido un polímero que contiene azufre en los grupos finales (**Imagen 5.2**) para poder determinar si hay polímero en la muestra mediante la determinación del azufre por análisis elemental.

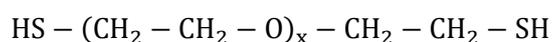


Imagen 5.2. Estructura molecular del polietilenglicol ditiol.

En estudios anteriores se ha observado que el óxido de polietileno terminado en OH¹¹ y en OMe¹⁵ se confina en el GO sin pilarizar, por lo que suponemos que lo mismo ocurre si el polímero intercalante es el PEO terminado en SH.

5.2.1. INTERCALACIÓN DE PEO

Primero, se ha intercalado el PEO en las pilarizaciones máximas de C2-C12, y los difractogramas obtenidos de DRX se muestran en el **Gráfico 5.7** en comparativa con el GO sin pilarizar intercalado con el mismo polímero. Al intercalar el PEO en una estructura, se espera que el espacio interlaminar aumente debido al volumen que ocupa el mismo, como ocurre en el caso del GO sin pilarizar. Al intercalar el polímero en GO el difractograma muestra dos picos de difracción, a 9,2 Å y 4,55 Å, los correspondientes a las reflexiones 001 y 002, respectivamente. El pico que se estudia es el correspondiente a la reflexión 001, y se observa cómo se desplaza a menor ángulo respecto al pico 001 del GO sin polímero, indicando así un aumento en el espacio interlaminar del GO desde 5,6 Å hasta 9,2 Å en la estructura intercalada. Esta expansión de la distancia interplanar (3,6 Å) indica la intercalación de monocapas de polímero.

La ausencia de picos de difracción a 9,6° (9,2 Å) y 19,5° (4,55 Å) en los compuestos pilarizados intercalados con PEO (**Gráfico 5.7**), indica que el polímero no ha podido intercalar. De haberse dado dicha intercalación los compuestos deberían mostrar picos de difracción a los ángulos mencionados y en el **Gráfico 5.7** se observa que la única muestra que podría haber intercalado el PEO es la C12/PEO puesto que se intuyen estos picos. Aun así, puede verse que en general el polímero tiene algún efecto sobre las estructuras pilarizadas. Los picos de difracción de las muestras C2/PEO, C3/PEO y C6/PEO se desplazan a mayor ángulo respecto a C2, C3 y C6, y en los casos de C2/PEO y C3/PEO además, los picos se estrechan indicando una estructura más homogénea. Es posible que el polímero ejerza algún tipo de presión desde fuera de las capas, disminuyendo así el interespaciado. Los difractogramas de las muestras C8/PEO y C10/PEO apenas muestran diferencias respecto a los de C8 y C10.

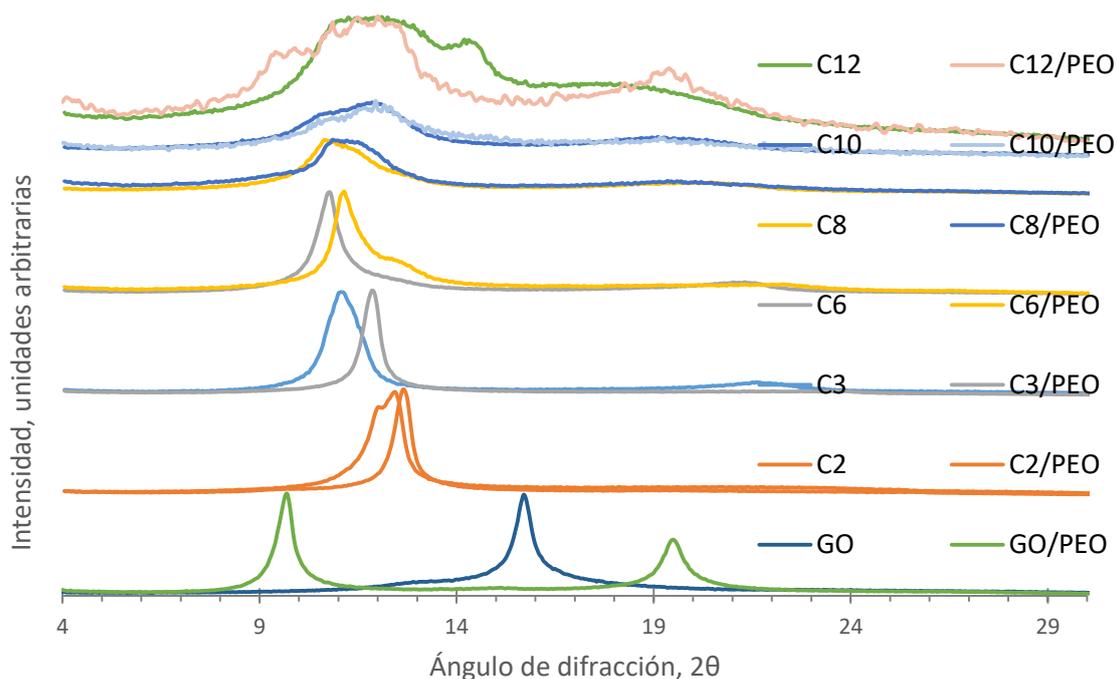


Gráfico 5.7. Diffractograma de GO y GO pilarizado con diaminas en comparativa con sus respectivas estructuras intercaladas con PEO.

Para estudiar el efecto de la concentración de pilares al intercalar PEO, se ha intercalado este polímero en las estructuras parcialmente pilarizadas de C2, C6 y C12 logradas anteriormente, y los gráficos **5.8**, **5.9** y **5.10** muestran sus diffractogramas, respectivamente.

Observando estos gráficos podemos ver cómo la concentración de pilares influye en la forma en la que el polímero afecta a la muestra. El **Gráfico 5.8** muestra el caso de C2 y se ve cómo cuando la pilarización es máxima, no hay un cambio apreciable en la posición del pico de difracción, como ocurre cuando el GO no está pilarizado (caso GO/PEO). Esto se interpreta como que el polímero no dispone del espacio suficiente para intercalarse y en vez de eso ejerce algún tipo de presión reduciendo así el espacio interlaminar. A medida que la concentración de pilares disminuye, el mismo gráfico muestra cómo empiezan a intuirse pequeños picos en los mismos ángulos donde la muestra de referencia GO/PEO muestra picos, lo que indicaría que el PEO ha conseguido intercalarse.

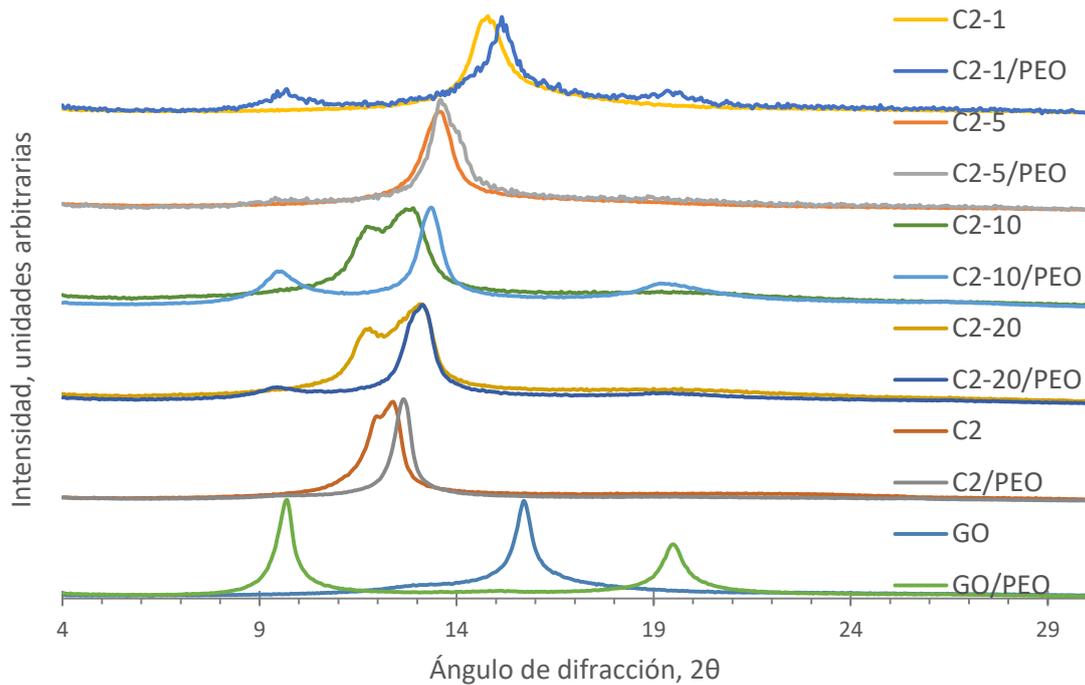


Gráfico 5.8. Difractograma de GO y GO pilarizado con C2 en distintas proporciones y sus respectivas estructuras intercaladas con PEO. Pilarización máxima: C2. Pilarización parcial: C2-X; X=20, 10, 5, 1, que representa el porcentaje en masa utilizado.

El **Gráfico 5.9** muestra los difractogramas de los compuestos C6/PEO y C6-1/PEO en comparación con GO/PEO. Aquí se observa cómo en el caso de pilarización máxima sucede lo mismo que con C2/PEO, el pico de difracción se desplaza a mayor ángulo lo que indica que la estructura no tiene suficiente espacio para que el polímero intercale pero que el PEO actúa de alguna manera reduciendo el espacio interlaminar. Cuando la concentración de C6 es de 1 % en masa respecto a la masa de GO, el polímero intercala mostrando los picos característicos del PEO intercalado en GO, pero a su vez sigue manteniendo una estructura pilarizada ya que el pico de C6-1 no desaparece por completo.

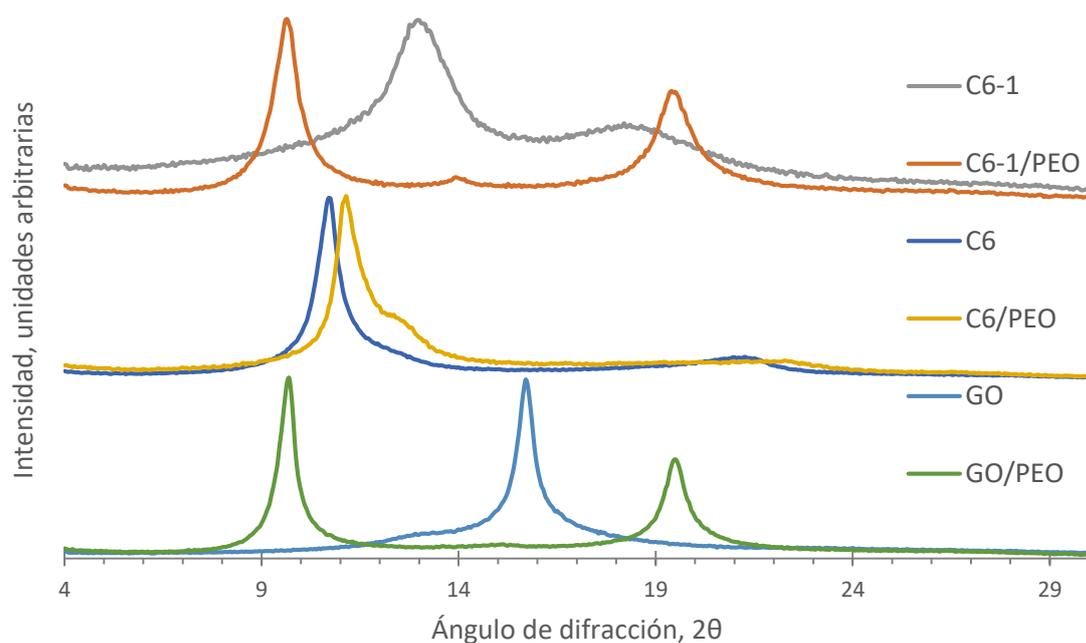


Gráfico 5.9. Diffractograma de GO y GO pilarizado con C6 en distintas proporciones y sus respectivas estructuras intercaladas con PEO. Pilarización máxima: C6. Pilarización parcial: C6-1.

En el **Gráfico 5.10** se observa el caso del C12. Hay indicios de intercalación en todos los casos. Esto se debería a la relativamente baja densidad de pilares y a que la longitud de las cadenas le da cierta flexibilidad a la estructura habilitando así que intercale el PEO. En el gráfico también se ve cómo la concentración de pilares influye dado que cuando es la mínima estudiada, la estructura pilarizada alberga mayor cantidad de polímero, manteniendo aún los pilares.

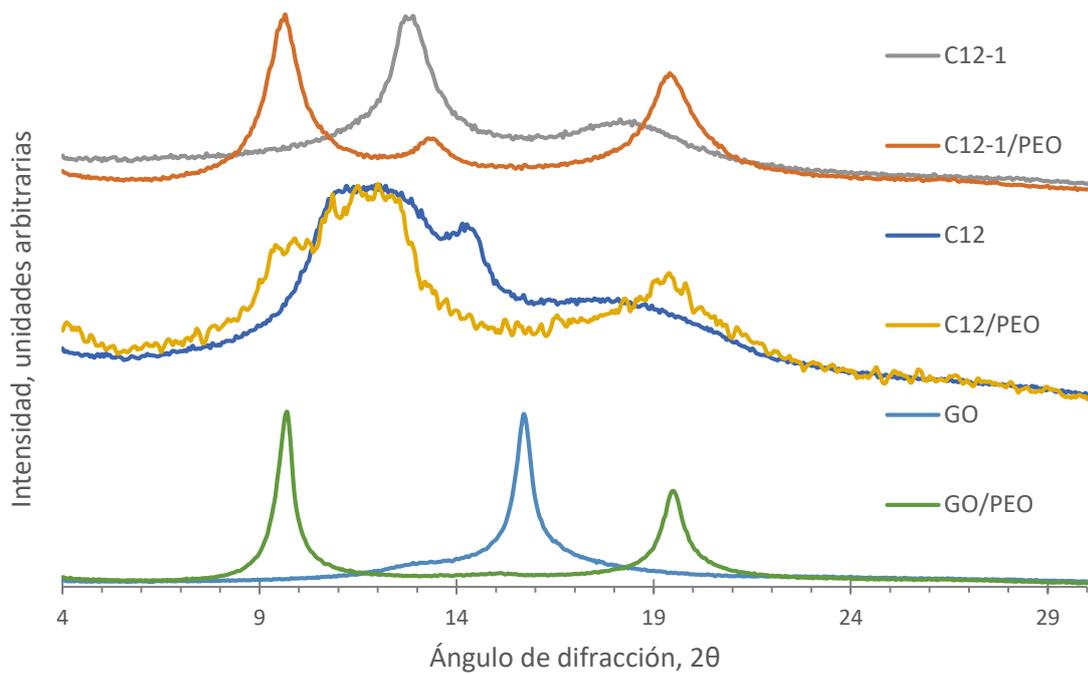


Gráfico 5.10. Difractograma de GO y GO pilarizado con C12 en distintas proporciones y sus respectivas estructuras intercaladas con PEO. Pilarización máxima: C12. Pilarización parcial: C12-1.

El **Gráfico 5.11** compara las pilarizaciones al 1 % mostradas anteriormente. Cuando lo que difiere no es la concentración de pilares sino la longitud de las diaminas intercaladas, se observa que cuanto menor número de metilenos hay, menor flexibilidad tiene la estructura pilarizada y es capaz de albergar menor cantidad de polímero.

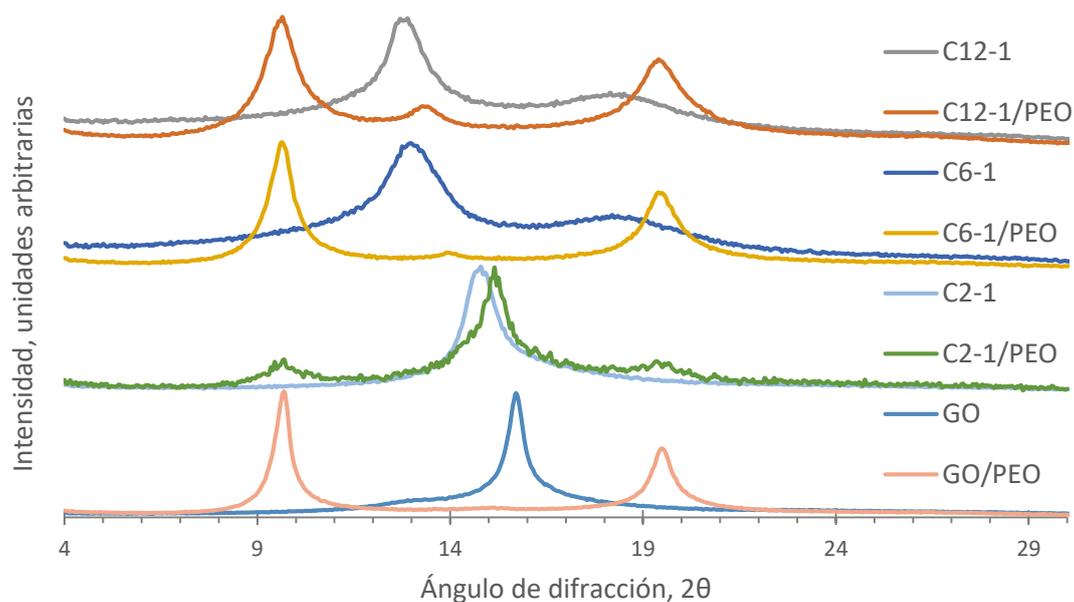


Gráfico 5.11. GO y GO pilarizado al 1 % en masa con diaminas que difieren en la longitud de cadena (C2-1, C6-1 y C12-1) y sus respectivas estructuras intercaladas con PEO.

Para visualizar los resultados obtenidos, la **Imagen 5.3** muestra un esquema explicativo de las estructuras resultantes. La estructura sin pilarizar muestra un interespaciado constante, con el polímero entre las capas de GO. Las estructuras pilarizadas son más heterogéneas, hay regiones con diferentes interespaciados. En las regiones con menos pilares el espacio entre las capas de GO es mayor debido a que el polímero es capaz de separar las capas. En las regiones pilarizadas la distancia interlaminar es menor ya que los pilares mantienen unidas las capas de GO e imposibilitan que éstas se separen y que ocurra exfoliación.

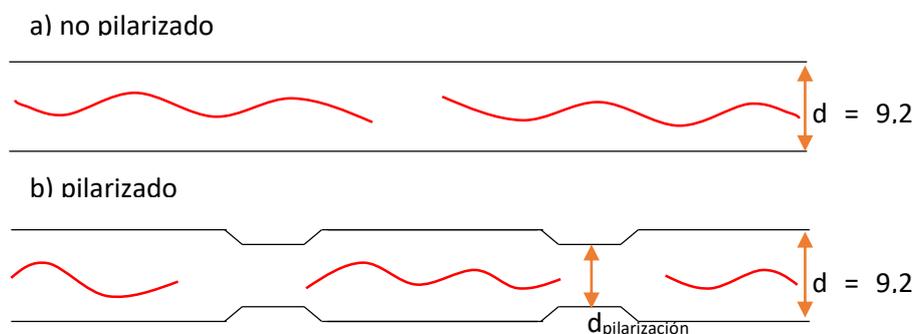


Imagen 5.3. Esquema de las estructuras resultantes. a) estructura no pilarizada. b) estructura pilarizada.

5.2.2. COMPOSICIÓN DE COMPUESTOS INTERCALADOS CON PEO

Como se ha descrito anteriormente, se ha elegido el PEO con SH para poder cuantificar la cantidad de polímero intercalado en las estructuras pilarizadas de GO mediante análisis elemental. Se han analizado las muestras de GO/PEO, C2/PEO, C3/PEO, C6/PEO, C8/PEO, C10/PEO, C12/PEO, C2-20/PEO, C2-10/PEO, C2-5/PEO, C2-1/PEO, C6-1/PEO y C12-1/PEO y los resultados se muestran en la **Tabla 5.5**.

Tabla 5.5. Resultados de análisis elemental: los porcentajes en masa de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre para cada muestra analizada. Media de 2-3 determinaciones por muestra.

	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %	Azufre %	n _s
GO/PEO	64,7±0,4	2,4±0,3	-	1,3±0,6	0,041
C2/PEO	64,24±0,04	2,0±0,2	4,0±0,4	0,1±0,2	-
C3/PEO	66±2	2,34±0,06	4,0±0,3	0,35±0,01	-
C6/PEO	65,3±0,1	2,20±0,01	2,76±0,01	0,23±0,01	-
C8/PEO	65,5±0,8	2,37±0,02	2,02±0,01	0,7±0,2	0,0214
C10/PEO	66,0±0,3	2,18±0,01	2,0±0,3	0,67±0,05	0,0209
C12/PEO	66±2	2,2±0,3	1,3±0,4	1,2±0,6	0,0369
C2-20/PEO	63±1	1,8±0,1	1,94±0,04	0,4±0,2	-
C2-10/PEO	63,81±0,08	2,30±0,01	1,94±0,07	1,02±0,01	0,0318
C2-5/PEO	64,0±0,2	1,59±0,04	-	0,66±0,08	0,0206
C2-1/PEO	65,2±0,5	2,52±0,02	-	1,39±0,05	0,0435
C6-1/PEO	66,0±0,1	2,80±0,02	0,77±0,01	1,63±0,06	0,0511
C12-1/PEO	66,7±0,5	1,35±0,08	0,79±0,03	0,75±0,04	0,0234

Los valores de la **Tabla 5.5** se han obtenido realizando una media de los resultados obtenidos mediante análisis elemental. Para realizar los cálculos para la determinación del polímero en las estructuras, los valores menores a 0,5 % (resaltados en rojo en la **Tabla 5.5**) han sido considerados cero. Este valor se obtuvo experimentalmente en muestras que no contenían, en principio, azufre en su composición (de los datos de los GO pilarizados de la

Tabla 5.2). La **Tabla 5.5** también muestra los moles correspondientes al azufre en cada 100 g de muestra: $n_S = \frac{\% S}{32 \left(\frac{g}{mol}\right)}$.

La **Tabla 5.6** muestra los resultados de la determinación de pilares y PEO en los compuestos C2/PEO-C12/PEO en comparación con GO/PEO. La cantidad de pilares en los compuestos ha sido determinada mediante el procedimiento descrito en el apartado 5.1.3.

Dado que ni el óxido de grafito ni los diaminoalcanos utilizados para lograr estructuras pilarizadas tienen azufre en sus estructuras, podemos decir que todo el azufre que contienen los compuestos analizados corresponde al PEO, por lo que para calcular la cantidad de polímero partiremos de los moles de azufre obtenidos de AE. La estructura molecular del polímero se ha descrito como $HS - (CH_2 - CH_2 - O)_x - CH_2 - CH_2 - SH$, y dado que el peso molecular del PEO utilizado es de aproximadamente 1000 g/mol, $x \cong 20$.

Así, sabiendo los moles de azufre en la muestra, se calcula el porcentaje en peso de PEO respecto a la masa de muestra como:

$$PEO(\%) = 100 * \frac{n_S * M_S + n_C * M_C + n_H * M_H + n_O * M_O}{100 \text{ g muestra}}$$

donde $n_C = n_S * \frac{(2x+2)}{2}$, $n_H = n_S * \frac{(4x+6)}{2}$ y $n_O = n_S * \frac{x}{2}$ de acuerdo con la estequiometría del polímero.

La determinación de cantidad de PEO también se realiza mediante los datos obtenidos por TGA. Los cálculos se basan en la diferencia de pérdida de masa de las muestras, que correspondería al polímero, y se calcula mediante las fórmulas descritas en el apartado 4.3. Los **Gráficos 5.12** y **5.13** muestran un ejemplo de los gráficos obtenidos mediante esta técnica, en estos gráficos se comparan el GO con el GO/PEO y el C12 con C12/PEO.

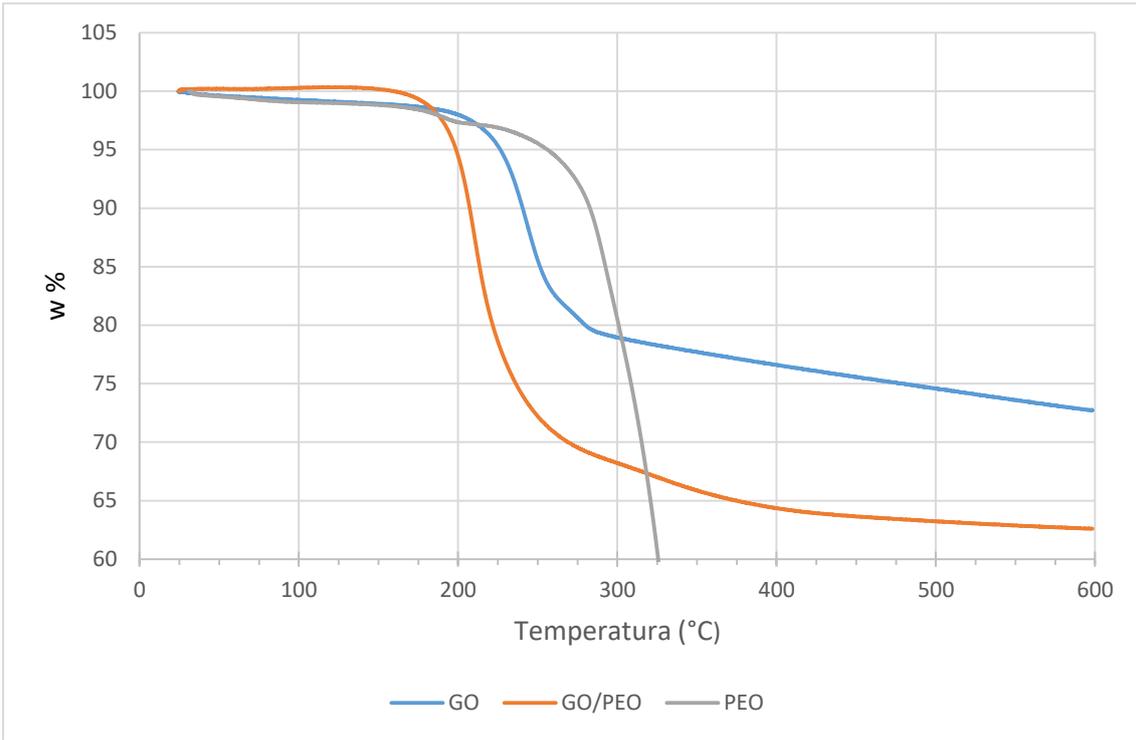


Gráfico 5.12. Datos de TGA de GO y GO/PEO en comparación con PEO (que baja hasta aproximadamente 3 %, descomponiendo casi por completo).

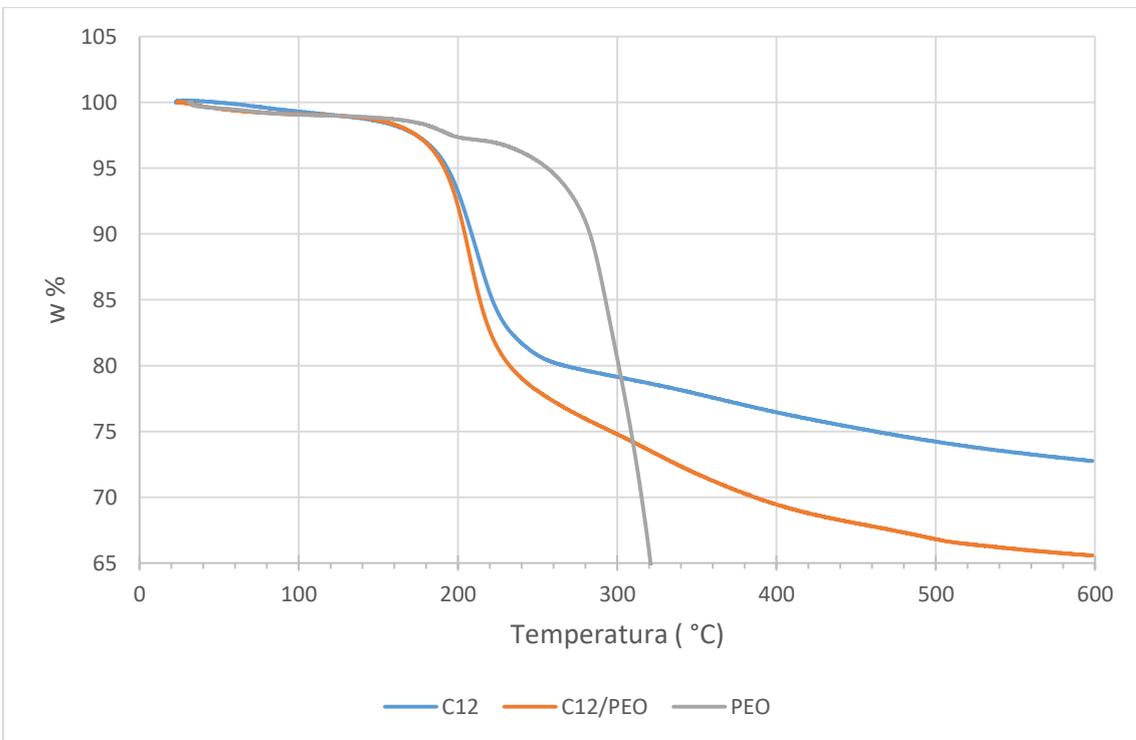


Gráfico 5.13. Datos de TGA de C12 y C12/PEO en comparación con PEO (que baja hasta aproximadamente 3 %, descomponiendo casi por completo).

Tabla 5.6. Distancia interplanar y composición de los compuestos GO/PEO, C2/PEO, C3/PEO, C6/PEO, C8/PEO, C10/PEO y C12/PEO.

	GO/PEO	C2/PEO	C3/PEO	C6/PEO	C8/PEO	C10/PEO	C12/PEO
d_{001} (Å)	9,20 / 4,55	6,98	7,50	7,92	7,79	8,15 / 7,49	9,20 / 7,55 / 4,62
<i>anchura del pico a altura media</i>	0,57 / 0,18	0,34	0,41	0,76	1,31	1,90	2,87 / 0,38
<i>P</i> (% g)	-	5,0	7,2	11,0	9,9	8,4	8,4
PEO (% g) A.E.	20	-	-	-	11	10	18
PEO (% g) TGA	18	5	0	0	4	4	10

Conviene hacer notar que la determinación mediante AE y TGA de la cantidad de PEO intercalado presenta incertidumbres importantes. En el caso del AE, el origen principal de esta incertidumbre es la baja cantidad de azufre, lo que lleva asociado un error grande en la determinación del resto de átomos de PEO. Por otro lado, en el TGA el problema principal está relacionado con la pérdida de masa debida al agua absorbida en estos materiales tan higroscópicos. No obstante, la combinación de ambos métodos nos permite tener una evaluación suficiente de la cantidad de PEO intercalado.

Para comparar más fácilmente los compuestos obtenidos, la **Tabla 5.6** muestra la distancia interlaminar y la anchura de los picos de difracción de los compuestos C2/PEO-C12/PEO y GO/PEO además de su composición. Los resultados muestran que las estructuras mantienen los pilares después de haber tratado de intercalar el polímero. Respecto a la cantidad de PEO intercalada en las muestras, podemos comprobar que los valores máximos se dan para el GO/PEO ya que, al no tener pilares en su estructura, el polímero puede ocupar todo el volumen existente en el espacio interlaminar sin barreras físicas que limiten su difusión hacia el interior del mismo. Esto facilita la inserción del polímero entre las capas y el aumento de la distancia entre las mismas. Estudios anteriores han determinado que el GO sin pilarizar es capaz de intercalar aproximadamente un 22% de óxido de polietileno¹⁴, lo que está de acuerdo con nuestros resultados. También se observa cómo al aumentar la longitud de la diamina utilizada para pilarizar el GO la densidad de pilares baja por lo que el polímero tiene

más espacio para intercalar e intercala en mayor proporción. Los datos obtenidos mediante TGA muestran la misma tendencia aunque los valores sean más bajos.

Los datos de **Tabla 5.7**, **Tabla 5.8** y **Tabla 5.9** comparan los datos obtenidos para la intercalación de PEO en pilarización máxima en cada caso con los datos obtenidos para las intercalación en muestras pilarizadas en menor concentración.

Tabla 5.7. Distancia interplanar y composición de los compuestos de la serie C2.

	C2-1/PEO	C2-5/PEO	C2-10/PEO	C2-20/PEO	C2/PEO
d_{001} (Å)	9,16 / 5,84 / 4,56	6,46	9,30 / 6,63 / 4,57	6,78	6,98
<i>anchura del pico a altura media</i>	1,10 / 0,53 / 0,19	0,60	0,92 / 0,42 / 0,41	0,55	0,34
<i>P (% g)</i>	-	-	1,01	2,05	4,96
<i>PEO (% g) A.E.</i>	22	10	16	-	-
<i>PEO (% g) TGA</i>	6	2	9	4	5

Tabla 5.8. Distancia interplanar y composición de los compuestos de la serie C6.

	C6-1/PEO	C6/PEO
d_{001} (Å)	9,20 / 6,34 / 4,57	7,92
<i>anchura del pico a altura media</i>	1,00 / 0,27 / 0,37	0,76
<i>P (% g)</i>	3,13	11,00
<i>PEO (% g) A.E.</i>	25	-
<i>PEO (% g) TGA</i>	15	0

En la **Tabla 5.7** se observa que los datos de A.E. no son coherentes con los de TGA. Mientras los últimos no muestran una variación significativa, los de A.E. sugerirían que a medida que la densidad de pilares baja, el polímero intercala en mayor medida. Por ello, estos

resultados no son concluyentes. En cualquier caso se observa mediante DRX que la estructura pilarizada se conserva en todos los casos y que para bajas concentraciones de pilares se produce una clara intercalación de PEO (**Gráfico 5.8**).

La **Tabla 5.8** muestra como la densidad de pilares en C6-1/PEO es significativamente más baja que en C6, lo cual permite que intercale el polímero. La densidad de pilares en C6 no permite que intercale el PEO, pero al bajar la concentración de pilares a 1 %, intercala gran cantidad de PEO, aproximadamente la misma cantidad que se intercala en el GO sin pilarizar, aunque en este caso se mantiene la estructura pilarizada evitando así que las capas de GO se separen.

Tabla 5.9. Distancia interplanar y composición de los compuestos de la serie C12.

	C12-1/PEO	C12/PEO
d_{001} (Å)	9,22 / 6,65 / 4,57	9,2 / 7,55 / 4,62
<i>anchura del pico a altura media</i>	1,00 / 0,32 / 0,35	2,87 / 0,38
<i>P (% g)</i>	5,59	8,4
<i>PEO (% g) A.E.</i>	12	18
<i>PEO (% g) TGA</i>	15	10

En la **Tabla 5.9** se compara C12/PEO con C12-1/PEO. En este caso, aunque la densidad de pilares es menor en C12-1/PEO los datos de A.E. indicarían que intercala menos polímero que en C12/PEO. Sin embargo, los datos de TGA sugieren lo contrario, lo que indicaría que estamos dentro de las incertidumbres de ambos métodos. Por lo tanto podríamos concluir que, en este caso, la concentración de pilares de C12 no tiene un efecto drástico en la intercalación del PEO.

Comparando todos los resultados se observa que C6-1/PEO y C12-1/PEO son los que más polímero son capaces de intercalar de entre todas las muestras, manteniendo una estructura pilarizada. Por esto, estas estructuras son las más interesantes para posibles aplicaciones como tamiz molecular.

CONCLUSIONES

En este estudio se demuestra mediante DRX que los diaminoalcanos son capaces de intercalar reactivamente entre las capas de óxido de grafito, logrando así estructuras pilarizadas con un mayor espacio interlaminar que el del GO (5,6 Å).

Los datos obtenidos mediante análisis elemental demuestran que la máxima densidad de pilares se da para los casos de las diaminas con 3 y 6 metilenos. Cuando la cantidad de metilenos en la diamina utilizada para pilarizar aumenta más, la densidad de pilares va disminuyendo.

Los resultados de DRX y análisis elemental también demuestran que es posible reducir la cantidad de pilares utilizando una misma diamina, obteniendo como resultado una estructura con menor densidad de pilares que la obtenida al realizar el experimento con la diamina en exceso.

Al incorporar el PEO en estructuras pilarizadas se ha observado que éste produce cambios en dichas estructuras incluso en los casos en los que no consigue intercalar.

Cuando la densidad de pilares es relativamente baja, los datos de DRX y análisis elemental muestran que se han logrado intercalar monocapas de polímero dentro de la estructura.

CONCLUSIONS

The present work proves by X-ray diffraction (XRD) that the diaminoalkanes intercalate reactively in the interlayer space of GO, obtaining therefore pillared structures with a higher interlayer space than GO's (5,6 Å).

The data obtained by elemental analysis reveals that the structures with the highest density of pillars are the diaminoalkanes with 3 and 6 methylene. When the methylene groups in the diaminoalkane used for pillarization is higher, the pillar density in the obtained structure decreases.

The results of XRD and elemental analysis (EA) also prove that it is possible to reduce de amount of pillars in the structure using the same diaminoalkane, having as result a pillared structure with lower pillar density than the one obtained using excess of diaminoalkane in the synthesis.

The study of the incorporation of PEO in the pillared structures of GO shows that the polymer produce changes in the structure even when intercalation does not happen.

When the pillar density is relatively low, XRD and EA have shown that monolayers of PEO intercalate in the pillared structure of GO.

BIBLIOGRAFÍA

1. Herrera-Alonso, M., Abdala, A. A., McAllister, M. J., Aksay, I. A., & Prud'homme, R. K. (2007). Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes. *Langmuir*, 23(21), 10644-10649.
2. Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259.
3. Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 31(2), 1481-1487.
4. Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
5. Lerf, A., He, H., Forster, M., & Klinowski, J. (1998). Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482.
6. Scully, K., & Bissessur, R. (2009). Decomposition kinetics of nylon-6/graphite and nylon-6/graphite oxide composites. *Thermochimica Acta*, 490(1-2), 32-36.
7. Matsuo, Y., Tabata, T., Fukunaga, T., Fukutsuka, T., & Sugie, Y. (2005). Preparation and characterization of silylated graphite oxide. *Carbon*, 43(14), 2875-2882.
8. Klechikov, A., Sun, J., Baburin, I. A., Seifert, G., Rebrikova, A. T., Avramenko, N. V., ... & Talyzin, A. V. (2017). Multilayered intercalation of 1-octanol into Brodie graphite oxide. *Nanoscale*, 9(20), 6929-6936.
9. Bourlinos, A. B., Gournis, D., Petridis, D., Szabó, T., Szeri, A., & Dékány, I. (2003). Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir*, 19(15), 6050-6055.
10. Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2006). Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, 44(15), 3342-3347.
11. Dervin, S., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2016). 2D nanostructures for water purification: graphene and beyond. *Nanoscale*, 8(33), 15115-15131.
12. Mi, B. (2014). Graphene oxide membranes for ionic and molecular sieving. *Science*, 343(6172), 740-742.
13. An, D., Yang, L., Wang, T. J., & Liu, B. (2016). Separation performance of graphene oxide membrane in aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(17), 4803-4810.

14. Barroso-Bujans, F., Fernandez-Alonso, F., Cerveny, S., Arrese-Igor, S., Alegría, A., & Colmenero, J. (2012). Two-dimensional subnanometer confinement of ethylene glycol and poly (ethylene oxide) by neutron spectroscopy: molecular size effects. *Macromolecules*, *45*(7), 3137-3144.
15. Barroso-Bujans, F., & Alegría, A. (2017). Kinetic differences in the intercalation of linear and cyclic penta (ethylene oxide) s into graphite oxide leading to separation by topology. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *19*(28), 18366-18371.
16. Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., & Tascon, J. M. D. (2008). Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, *24*(19), 10560-10564.
17. Barroso-Bujans, F., Cerveny, S., Verdejo, R., del Val, J. D., Alberdi, J. M., Alegría, A., & Colmenero, J. (2010). Permanent adsorption of organic solvents in graphite oxide and its effect on the thermal exfoliation. *Carbon*, *48*(4), 1079-1087.
18. Kakudo, M., & Kasai, N. (2005). *X-ray diffraction by macromolecules*. Kodansha Limited and Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
19. Stanjek, H., & Häusler, W. (2004). Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interactions*, *154*(1-4), 107-119.
20. Li, C., & Shi, G. (2012). Three-dimensional graphene architectures. *Nanoscale*, *4*(18), 5549-5563.
21. Bruker. (Sin fecha). Descripción general de D8 ADVANCE. Recuperado de <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-advance/overview.html>
22. LanWrench. (Sin fecha). TA Instruments Q500 | Forums, Questions, Discussions and Help | LabWrench. Recuperado de <http://www.labwrench.com/?equipment.view/equipmentNo/10197/TA-Instruments/Q500/>
23. EUROVECTOR. (Sin fecha). Eurovector EA3000 series. Recuperado de https://www.eurovector.it/media/wysiwyg/EA3000_Series_Leaflet_28Apr.2016_.pdf