

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 074**

51 Int. Cl.:

C08F 8/30 (2006.01)

C09K 5/14 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

C01B 32/174 (2007.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2016** **PCT/EP2016/053790**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016** **WO16135152**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2016** **E 16708621 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024** **EP 3261987**

54 Título: **Aditivo dispersante**

30 Prioridad:

23.02.2015 DE 102015102553

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2024

73 Titular/es:

**TECHNISCHE HOCHSCHULE
NUERNBERGGEORG-SIMON-OHM (100.0%)
Kesslerplatz 12
90489 Nuremberg, DE**

72 Inventor/es:

**WEHNERT, GERD;
STECKLEIN, KATHARINA;
HELBIG, JENS y
SCHLACHTER, HERBERT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 991 074 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivo dispersante

5 Campo de la invención

La invención se refiere a una dispersión de un nanomaterial de carbono en un medio de dispersión. Además se refiere al uso de un compuesto deficiente en electrones en un medio de dispersión. Finalmente, la invención se refiere a un procedimiento mejorado para producir un material que contiene polímero.

10 Antecedentes de la invención

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono (CNT) son excepcionales. Los CNT tienen con una densidad de 1,3 a 1,4 g/cm³ una enorme resistencia a la tracción de varios Megapascuales. En comparación con esto, el acero tiene con una densidad de al menos 7,8 g/cm³ una resistencia a la tracción máxima de sólo aproximadamente 2 MPa, de lo que resulta una relación calculada de resistencia a la tracción con respecto a densidad para CNT individuales al menos 135 veces mejor que para el acero. En el campo de la electrónica son de especial interés la capacidad de carga de corriente y la conductividad eléctrica y térmica. Se estima que la capacidad de carga de corriente se encuentra 1000 veces mayor que la de los cables de cobre, mientras que la conductividad térmica a temperatura ambiente es casi el doble que la del diamante. Debido a sus propiedades mecánicas y eléctricas, los nanotubos de carbono también se pueden utilizar en plásticos como aditivos para polímeros. De esta manera, por ejemplo, se mejoran enormemente las propiedades mecánicas de los plásticos. Además, es posible producir de esta manera plásticos eléctricamente conductores. La mejora de las propiedades se realiza a este respecto incluso en proporciones de peso bajas, con lo que de ese modo este material compuesto es adecuado de manera excelente para la construcción ligera.

Un problema importante para el uso eficaz de tales nanopartículas en polímeros puede ser su dispersabilidad, porque se atraen fuertemente entre sí mediante fuerzas de van der Waals y, debido al proceso de fabricación, suelen enredarse y aglomerarse fuertemente. Para aprovechar las ventajas de las propiedades de los nanotubos de carbono, estos deberían estar presentes, si es posible, como tubos aislados en el material compuesto. Esto es fundamentalmente difícil, ya que deben superarse las fuertes fuerzas de Van der Waals entre los nanotubos de carbono. Si es posible separar los CNT, estos tienden a reaglomerarse nuevamente.

Los procedimientos conocidos pueden presentar el inconveniente de que no se puede conseguir una distribución homogénea de los CNT en el polímero, dado que la dispersión uniforme de los nanotubos de carbono en el polímero fundido es insuficiente. Los CNT son muy difíciles de convertir en dispersiones estables, en particular porque los nanotubos de carbono (CNT) disponen de una relación de aspecto muy alta y habitualmente se encuentran muy aglomerados y/o entrelazados. Por lo tanto, no han faltado intentos en el estado de la técnica de dispersar CNT de manera estable. Sin embargo, los procedimientos conocidos por el estado de la técnica no son muy adecuados para generar dispersiones estables y concentradas de CNT: En la mayoría de los casos, los procedimientos del estado de la técnica no conducen a dispersiones estables en almacenamiento, y además, en la mayoría de los casos, la concentración de CNT en las dispersiones del estado de la técnica es extremadamente baja.

Además de los planteamientos de dispersantes puramente mecánicos, existe adicionalmente la posibilidad de funcionalizar los CNT para mejorar las interacciones. Esto se realiza o bien directamente mediante funcionalización química, covalente de los CNT o mediante adición de aditivos dispersantes, que sirven como mediadores de fase. También existen algunos métodos de dispersión especiales, como la polimerización *in situ*, en la que se dispersan los CNT en primer lugar en el monómero y a continuación se realiza la polimerización de los elementos constituyentes monoméricos o la colada con disolvente, en la que el polímero se disuelve y se mezcla con los CNT. Las posibles desventajas de las estrategias de dispersión se enumeran a continuación:

50 Dispersión puramente mecánica

- Sin separación ni homogeneización completa;
- mala estabilidad a largo plazo, dado que se produce la reaglomeración de los CNT;
- la estructura de los CNT se daña en condiciones duras de dispersión, con lo que se pierden en parte propiedades especiales del material.

Dispersión mecánica y funcionalización covalente

- La estructura de los CNT (hibridación sp²) se daña durante la funcionalización química, con lo que se pierden en parte propiedades especiales (conductividad eléctrica, estabilidad mecánica) del material.
- La modificación covalente debe adaptarse a cada polímero de forma compleja. Esto es difícil de implementar a gran escala e implica altos costos.

65 Dispersión mecánica con aditivos dispersantes

- Las interacciones entre los CNT y los aditivos no son muy fuertes (normalmente no son más fuertes que las interacciones entre los propios CNT);
 - baja actividad, especialmente en concentraciones más altas de CNT;
- 5 • aditivos dispersantes iónicos (por ejemplo: poli(sulfonato de estireno) PSS, cloruro de cetilpiridio (CPC)) pueden usarse para la dispersión de CNT en agua, sin embargo no son adecuados para su uso en polímeros.

Otros métodos de dispersión

- 10 • La polimerización *in situ* sólo puede usarse en elementos constituyentes monoméricos especiales. Puede producirse una alteración de la reacción de polimerización;
- en el caso de la colada con disolvente (véanse, por ejemplo, los documentos US 2004/0131859A1 y WO 02/076888A1) pueden usarse sólo polímeros solubles;
- En ambos casos debe separarse el disolvente en una etapa de procedimiento adicional;
- 15 • ambos métodos facilitan la dispersabilidad al reducir la viscosidad. No se impide el esfuerzo de reaglomeración.

20 Los procedimientos del estado de la técnica descritos anteriormente dan como resultado principalmente dispersiones de nanotubos de carbono no homogéneas, con frecuencia no estables a largo plazo con bajas concentraciones o bajos contenidos de CNT. Además, las dispersiones del estado de la técnica muestran normalmente, en comparación con el agente dispersante o medio de dispersión puro, un aumento de la viscosidad de alto a extremo, con al mismo tiempo sólo bajos contenidos de partículas de nanotubos de carbono de generalmente sólo hasta aproximadamente el 1 % en peso.

25 La Tabla 1 a continuación proporciona una breve descripción de los procedimientos de dispersión y procedimientos de producción de materiales compuestos de CNT-polímero:

Tabla 1: Procedimientos de dispersión y procedimientos de producción de materiales compuestos de CNT-polímero

Tipo	A base de solvente	Prepolímero reactivo	Masa fundida de polímero
Variantes	• Disolvente puro como precursor • Polímero disuelto (colada con disolvente) • Dispersión en monómero, luego polimerización (polimerización <i>in situ</i>)	• Resinas reactivas	• Mezclado en fundido
Procedimiento de dispersión	• Ultrasonido • Molino de bolas • Microfluidizadores	• Molino de tres rodillos (también se puede utilizar con viscosidad muy alta) • (Molino de bolas) • (Dispersor)	• Prensa extrusora • Máquina de moldeo por inyección
Ventajas	• La viscosidad puede ajustarse	• El disolvente no es absolutamente necesario	• Método más directo y económico, para producir un compuesto de CNT • Universalmente aplicable a todos los polímeros
Desventajas	• Debe eliminarse el disolvente • La colada con disolvente y la polimerización <i>in situ</i> solo se pueden aplicar a polímeros adecuados	• Limitado a precursores poliméricos reactivos • Procesamiento difícil con altos contenidos de material de relleno debido a la alta viscosidad	• Los aglomerados se fragmentan mal • Los CNT deben tratarse previamente
Posible adición de aditivos	• Adición en la etapa de dispersión • En el caso de polimerización <i>in situ</i>, posible alteración de la reacción de polimerización	• Adición directa en la etapa de dispersión o adición después de la predispersión en disolvente	• Adición después de la predispersión en disolvente

30 Los coadyuvantes de dispersión, que contienen pirenos, son conocidos en sí y se han usado ya por Lou *et. al.*, Chem. Mater, 16, 4005-4011,2004, así por Bahun *et. al.*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 44, 1941-1951,2006, para la

dispersión de nanotubos de carbono como aditivo en disolventes orgánicos. Sin embargo, estos coadyuvantes de dispersión no fueron muy eficaces en los disolventes orgánicos y solo se consiguió una baja solubilidad (es decir, una solución finamente dispersa) de los CNT hasta como máximo 0,65 mg/ml en THF.

- 5 En el documento EP 1965451 A1 se consiguió un efecto dispersante igualmente pobre con coadyuvantes dispersantes que están constituidos por una cabeza aromática, que forma la cadena principal, y una cola alifática, que forma la cadena lateral.

- 10 El documento DE102009013418 A1 divulga un procedimiento para la dispersión de nanopartículas, en particular nanotubos de carbono, en un medio fluido de viscosidad media, en el que las nanopartículas y el medio fluido pasan juntos a través de un número m de pasos de una o varias prensas extrusoras de múltiples husillos con una o varias zonas de amasado, en donde m es un número entero y mayor o igual a 1.

- 15 En el documento DE 102009012675 A1 se describe un procedimiento para la dispersión de nanopartículas similares al grafito, en el que las nanopartículas similares al grafito se dispersan en una fase líquida continua con aporte de energía en presencia del coadyuvante de dispersión. Los agentes dispersantes están constituidos por copolímeros de bloque, de los cuales al menos un bloque lleva un grupo aromático, que están unidos a la cadena principal del copolímero de bloque mediante eslabones de cadena alifática.

- 20 El documento DE 102009012674 A1 divulga composiciones de poliuretano (PUR) semicristalinas, rellenas con nanotubos de carbono, que se obtienen a base de mezclas de poliuretano-CNT de base acuosa. Se divulga además un procedimiento para producir las composiciones de poliuretano, en el que se han mezclado látex de poliuretano de base acuosa con nanotubos de carbono, que están dispersados en agua. La invención se refiere además a películas que se producen mediante procedimiento de moldeo por inyección a presión o procesamiento de soluciones de fundición.

- 25 El documento DE 102006055106 A1 describe un procedimiento para la dispersión nanotubos de carbono en una fase continua, en particular en al menos un agente dispersante, en donde los nanotubos de carbono se dispersan en una fase continua, en particular en al menos un agente dispersante, en presencia de al menos un agente dispersante con la introducción de un aporte de energía suficiente para la dispersión.

- 30 El documento DE10301996 A1 divulga un procedimiento para la dispersión de polímeros reforzados con nanotubos de carbono, con las etapas de procedimiento de sintetizar el polímero mediante una reacción de policondensación, y mezclar nanotubos de carbono.

- 35 Por el documento WO 2013073259 A1 se conoce (una sal de) un ácido poliestirenosulfónico, que es adecuado como agente dispersante para producir una dispersión acuosa de un nanomaterial de carbono tal como un nanotubo de carbono, grafeno o fullereno o una dispersión acuosa de un polímero conductor, como un politiofeno, polipirrol, polianilina, polifenilvinileno o poli(sulfuro de fenileno).

- 40 El documento WO 2012177975 A1 divulga un procedimiento para producir películas de nanotubos de carbono. A, en presencia de un ácido fuerte, los nanotubos de carbono (CNT) reaccionan con compuestos que presentan restos poliaromáticos.

- 45 El documento KR 2008 0015532 A describe un procedimiento para producir una dispersión de nanomaterial de carbono.

- 50 Por el documento US 2009/061125 A1 se conocen estructuras térmica y eléctricamente conductoras con nanotubos de carbono.

- El documento US 2014/001416 A1 divulga un procedimiento para producir mezclas de polímero-nanotubos de carbono en forma de polvo.

- 55 Por el documento US 2012/298925 A1 se conocen materiales de relleno eléctricamente conductores para la producción de plásticos eléctricamente conductores.

Objetivo de la invención

- 60 La invención se basa en el objetivo de proporcionar una dispersión mejorada de un nanomaterial de carbono en un medio de dispersión. En particular, debería ser posible adaptar, por ejemplo empeorar o mejorar, el comportamiento de dispersión del nanomaterial de carbono en la dispersión a los respectivos requisitos técnicos de la dispersión. Además, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un nuevo uso de un compuesto deficiente en electrones en un medio de dispersión. En particular, con la invención debería ser posible crear mediante el uso del compuesto de deficiencia de electrones en el medio de dispersión, dispersiones con propiedades nuevas beneficiosas, por ejemplo, propiedades mecánicas, eléctricas, químicas o térmicas ventajosas. Finalmente, la invención se basa en el
- 65 objetivo de proporcionar un procedimiento mejorado para producir un material que contiene polímero.

Solución de acuerdo con la invención

En un aspecto de la invención, el objetivo se soluciona mediante una dispersión con las características de la reivindicación 1. En otro aspecto, el objetivo se soluciona mediante una dispersión con las características de la reivindicación 3. Con la invención puede aprovecharse ventajosamente que los compuestos deficientes en electrones pueden interactuar con los nanomateriales de carbono. Con la invención puede conseguirse que el compuesto deficiente en electrones cambie, por ejemplo mejore o empeore, la compatibilidad de los nanomateriales de carbono con el medio de dispersión mediante la interacción con los nanomateriales de carbono. En particular, con la invención puede conseguirse que se vea influido, por ejemplo se mejore o se empeore, el comportamiento de dispersión de los materiales de carbono en el medio de dispersión.

En el sentido de la presente invención, "nanomaterial de carbono" es un término genérico que comprende los tipos de nanomateriales de carbono de nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, nanorollos de carbono, grafeno y fulereno y sus derivados. Un nanomaterial de carbono puede estar constituido por uno o por una mezcla de los tipos de nanomateriales de carbono mencionados anteriormente.

Los "nanotubos de carbono" (también designados como Carbon Nanotubes o CNT) son estructuras tubulares de una red de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Los átomos de carbono adoptan una estructura similar a un panal con hexágonos y en cada caso tres componentes de unión (predeterminado por la hibridación sp^2). Se diferencia básicamente entre nanotubos de carbono de pared simple (single-walled carbon nanotubes, SWCNT) y nanotubos de carbono de paredes múltiples (multi-walled carbon nanotubes, MWCNT). Si bien los SWCNT están constituidos por una única capa de grafito ensamblada para dar un tubo, los MWCNT presentan al menos dos de estas capas, que están dispuestas concéntricamente una en otra. Además, se diferencia entre nanotubos tipo sillón, en zigzag y quirales, en donde para esta distinción es decisivo el ángulo en el que las capas de grafito se han unido para formar una forma tubular. Además se diferencia entre nanotubos de carbono abiertos y cerrados, en donde estos últimos están cerrados en uno o ambos extremos con una tapa a modo de estructura de fulereno. Los nanotubos de carbono pueden estar vacíos o rellenos.

Las "nanofibras de carbono" son nanoestructuras cilíndricas similares a los CNT. Las capas individuales de grafeno se apilan a este respecto una encima de otra de manera transversal a la longitud de la fibra. Las capas de grafeno pueden ser a este respecto planas, angulares, curvadas o en forma de conos.

Los "nanorollos de carbono" en el sentido de la presente invención se diferencian de los nanotubos de carbono de múltiples paredes debido a que las paredes del tubo no están cerradas, sino que están enrolladas sobre sí mismas a modo de espiral y a este respecto presentan uno o varios bordes de la capa de carbono o de las capas de carbono que forman la pared, que se extienden en la dirección longitudinal del nanorollo. A este respecto, una sola pared o varias paredes apiladas pueden enrollarse sobre sí mismas. Al igual que los nanotubos de carbono, los nanorollos de carbono pueden estar vacíos o rellenos.

"Grafeno" en el sentido de la presente invención designa una modificación de carbono, que, al igual que las paredes de los nanotubos de carbono y los nanorollos de carbono, constan de una red de átomos de carbono con hibridación sp^2 , en donde los átomos de carbono adoptan una estructura similar a un panal con hexágonos y en cada caso tres componentes de unión (predeterminado por la hibridación sp^2). Sin embargo, a diferencia de los nanotubos de carbono, no están ensamblados formando un tubo y, a diferencia de los nanorollos, no están enrollados sobre sí mismos. Se diferencia entre grafeno monocapa y multicapa, en donde un grafeno monocapa consiste en una única red de una sola capa de estos átomos de carbono con hibridación sp^2 , mientras que en el caso de un grafeno multicapa, varias y en concreto diez de estas capas están superpuestas unas sobre otras en una especie de estructura de grafito.

Los "fulerenos" en el sentido de la presente invención son moléculas esféricas de átomos de carbono. Los átomos de carbono están ensamblados parcialmente para dar pentágonos y parcialmente para dar hexágonos, en donde la imposibilidad de cubrir completamente un plano con pentágonos regulares o con una combinación de pentágonos y hexágonos regulares da como resultado la curvatura esférica. El fullereno más pequeño es un dodecaedro, C_{20} , y está constituido sólo por anillos de carbono pentagonales. Otro fullereno, C_{60} , está ensamblado por pentágonos y hexágonos a modo de pelota de fútbol. Al igual que los nanotubos de carbono, los fulerenos también pueden tener una o varias capas, así como estar rellenos o no rellenos.

Los "compuestos deficientes en electrones" en el sentido de la presente invención son compuestos químicos, que presentan enlaces deficientes en electrones. Los compuestos deficientes en electrones son a su vez compuestos químicos, en los que determinados átomos están polarizados positivamente por grupos aceptores de electrones vecinos mediante efectos inductivos o mesoméricos. Para ello, los compuestos deficientes en electrones normalmente presentan grupos aceptores de electrones, como, por ejemplo, $-COOR$, $-COOH$, $-CHO$, $-C(=O)R$, $-CN$, $-CH=CHCOOH$, $-NO_2$, $=O$ o $-NO$.

Una "dispersión" en el sentido de la presente invención es una mezcla heterogénea del nanomaterial de carbono y un medio de dispersión, en el que se ha dispersado el nanomaterial de carbono. La dispersión de acuerdo con la invención

incluye formas de realización en las que el medio de dispersión comprende aún otros componentes además del compuesto deficiente en electrones. El medio de dispersión puede ser líquido o también sólido.

En otro aspecto de la invención, el objetivo se soluciona mediante el uso con las características de la reivindicación 7. "Modificar" significa que el comportamiento de dispersión del nanomaterial de carbono depende de la presencia o del tipo de compuesto deficiente en electrones. El uso de acuerdo con la invención incluye formas de realización en las que el medio de dispersión comprende aún otros componentes además del compuesto deficiente en electrones.

En otro aspecto de la invención, el objetivo se soluciona mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 8.

Con la invención puede aprovecharse que se pueden proporcionar compuestos deficientes en electrones, que interactúan mejor con el nanomaterial de carbono, que las partículas del nanomaterial de carbono entre sí. En este sentido, la invención puede diferenciarse de forma especialmente ventajosa de los sistemas de aditivos conocidos por el estado de la técnica, en los que la interacción entre el aditivo y las partículas del nanomaterial de carbono así como la interacción entre las partículas del nanomaterial de carbono son casi idénticas. Una ventaja que puede conseguirse con la invención es incrustar nanomateriales de carbono, por ejemplo, nanotubos de carbono, permanentemente en una matriz polimérica. Con la invención se puede conseguir reforzar mecánicamente una matriz polimérica.

Configuraciones preferidas de la invención

Configuraciones y perfeccionamientos ventajosos, que pueden utilizarse individualmente o en combinación entre sí, son objeto de las reivindicaciones dependientes.

En una realización preferida de la invención, el compuesto deficiente en electrones es el único compuesto deficiente en electrones en el medio de dispersión. En una realización alternativa de la invención, el medio de dispersión comprende, además del compuesto deficiente en electrones, uno o varios compuestos deficientes en electrones adicionales.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el compuesto deficiente en electrones es un compuesto aromático deficiente en electrones. Un "compuesto aromático deficiente en electrones" en el sentido de la presente invención es un compuesto deficiente en electrones que presenta al menos un sistema de anillo que según la regla de Hückel en dobles enlaces conjugados, pares libres de electrones u orbitales p desocupados contienen un número de $4n + 2$ electrones deslocalizados, en donde es $n \geq 0$. El compuesto aromático deficiente en electrones es un compuesto aromático que está conjugado con uno o más grupos laterales aceptores de electrones, por ejemplo -COOR, -COOH, -CHO, -C(=O)R, -CN, -CH=CHCOOH, -NO₂, =O o -NO. Esta realización de la invención permite aprovechar el hecho de que los compuestos aromáticos deficientes en electrones pueden presentar interacciones π especialmente fuertes con el nanomaterial de carbono. Un sistema aromático, como también lo presenta el nanomaterial de carbono, forma complejos π con compuestos aromáticos deficientes en electrones. En el caso de complejos π , la fuerza de atracción de las moléculas involucradas es significativamente mayor que en una interacción π sin un compuesto aromático deficiente en electrones. Este fenómeno fue descrito por primera vez por Fritzsche utilizando el ejemplo de picratos cristalinos (J. Fritzsche, "Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure", Journal für praktische Chemie, pág. 282-292, 1858). Compuestos aromáticos deficientes en electrones adecuados son, por ejemplo, los picratos.

Una ventaja alcanzable de esta realización de la invención es que este último puede funcionalizarse de forma permanente estable debido al acoplamiento especialmente fuerte del compuesto deficiente en electrones con el nanomaterial de carbono. En particular, debido a ello, el comportamiento de dispersión del nanomaterial de carbono se puede adaptar, por ejemplo puede mejorarse o empeorarse, ventajosamente a los requisitos respectivos.

De acuerdo con la invención, el medio de dispersión comprende un polímero. Un "polímero" en el sentido de la presente invención es una macromolécula que está constituida por una o más unidades estructurales, las denominadas unidades de repetición. Dado que los polímeros son los componentes principales de los plásticos, mediante esta realización de la invención pueden proporcionarse dispersiones de nanomateriales de carbono en plásticos. Una ventaja alcanzable de la invención es que al incorporar nanomateriales de carbono en los plásticos de esta manera, pueden proporcionarse plásticos con propiedades nuevas, ventajosas, por ejemplo, propiedades mecánicas, eléctricas, químicas o térmicas ventajosas. Un polímero adecuado es un termoplástico, por ejemplo un poliestireno (PS), polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliamida (PA), etc. Otro polímero adecuado es un durómetro o un elastómero, por ejemplo un caucho de butadieno, o un elastómero termoplástico. En una realización preferida de la invención, la dispersión contiene una mezcla de varios polímeros, por ejemplo varios del grupo de los polímeros mencionados anteriormente, por ejemplo dos, tres o cuatro polímeros.

El polímero de acuerdo con la invención es diferente del compuesto deficiente en electrones, incluso si el compuesto de deficiencia de electrones, como se describe a continuación, en sí mismo es un polímero. En el sentido de la presente invención, los polímeros son "diferentes", si están formados por diferentes unidades de repetición, por ejemplo, el poliestireno es diferente del polietileno. Si el medio de dispersión presenta uno o más compuestos deficientes en

electrones además del compuesto deficiente en electrones, el polímero preferido se diferencia de manera especialmente preferida también del o de todos los compuestos deficientes en electrones adicionales. El compuesto deficiente en electrones puede actuar ventajosamente como intermediario entre el nanomaterial de carbono y el polímero. También es posible que el/los otros compuestos deficientes en electrones actúen como intermediarios entre el nanomaterial de carbono y el polímero.

El medio de dispersión puede contener un disolvente, en el que se ha disuelto el polímero o, en el caso de un medio de dispersión con varios polímeros, se han disuelto varios o todos los polímeros del medio de dispersión. Un disolvente preferido es un disolvente orgánico, por ejemplo éter de petróleo, tolueno, cloroformo, diclorometano, dicloroetileno, tetracloroetileno, dietil éter, acetato de etilo, acetona, etanol. Sin embargo, la invención comprende también formas de realización con disolventes inorgánicos, por ejemplo agua.

El medio de dispersión es preferiblemente líquido en el momento de dispersar el nanomaterial de carbono en el medio de dispersión. De manera especialmente preferida se solidifica en un momento posterior a la dispersión del nanomaterial de carbono, por ejemplo por eliminación del disolvente, por enfriamiento o por una reacción química en el medio de dispersión.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención, el compuesto deficiente en electrones es un polímero deficiente en electrones. Un "polímero deficiente en electrones" en el sentido de la presente invención es un polímero, en el que al menos una parte de las unidades de repetición son unidades de repetición deficientes en electrones. Las "unidades de repetición deficientes en electrones" en el sentido de la presente invención son unidades de repetición, que, como monómero, serían compuestos deficientes en electrones en el sentido de la definición mencionada al principio. Preferiblemente más de dos, de manera especialmente preferida más de una décima parte, de manera especialmente preferida más de una cuarta parte, de manera especialmente preferida más de la mitad de las unidades de repetición son unidades de repetición deficientes en electrones. En esta realización de la invención puede aprovecharse el hecho de que la interacción entre el nanomaterial de carbono y el polímero deficiente en electrones puede multiplicarse por un gran número de unidades de repetición deficientes en electrones. Una ventaja alcanzable de esta realización de la invención es que es posible una funcionalización especialmente estable del nanomaterial de carbono mediante una pluralidad de compuestos deficientes en electrones en el polímero deficiente en electrones. Debido a ello puede mejorarse ventajosamente la interacción entre el nanomaterial de carbono y el medio de dispersión. En particular, es posible cambiar, por ejemplo que se mejore o se empeore, la dispersabilidad del nanomaterial de carbono en el medio de dispersión.

Una unidad de repetición deficiente en electrones preferida en el polímero deficiente en electrones es un compuesto aromático deficiente en electrones. Si el polímero deficiente en electrones es un homopolímero, por ejemplo, puede ser un polinitroestireno, un polidinitroestireno o un politrinitroestireno.

Un polímero deficiente en electrones preferido es un copolímero. Un "copolímero" en el sentido de la presente invención es un polímero que está compuesto de dos o más unidades de repetición diferentes. Al menos una parte de las unidades repetitivas del polímero son unidades de repetición deficientes en electrones. El copolímero puede ser, por ejemplo, un copolímero estadístico o un copolímero alterno. La unidad de repetición deficiente en electrones preferida del copolímero es un compuesto aromático deficiente en electrones, por ejemplo dinitroestireno o trinitroestireno. La invención comprende también formas de realización en las que el copolímero presenta como unidades de repetición varias unidades de repetición deficiente en electrones diferentes, por ejemplo del grupo mencionado anteriormente de unidades de repetición deficientes en electrones.

De acuerdo con el primer aspecto de la invención, el polímero deficiente en electrones es un copolímero de bloque. El copolímero de bloque comprende al menos dos bloques de diferentes unidades de repetición. Las unidades de repetición de al menos uno de los bloques son unidades de repetición deficientes en electrones. En una realización de la invención, el polímero deficiente en electrones es un copolímero de injerto. En este caso, la unidad de repetición al menos de la cadena principal o al menos de una parte de los injertos es una unidad de repetición deficiente en electrones. Una ventaja alcanzable del copolímero es que puede formar enlaces, preferiblemente enlaces de valencia secundaria, tanto con el nanomaterial de carbono, preferiblemente a través de interacción π , como con otro polímero.

De acuerdo con el otro aspecto de la invención, la dispersión presenta, además del polímero deficiente en electrones, un polímero adicional, es decir, el polímero adicional es diferente del polímero deficiente en electrones. El polímero adicional es, por ejemplo, uno del grupo de los termoplásticos, por ejemplo un PS, PE, PP, PVC, PA, del grupo de los termoplásticos, por ejemplo una resina fenólica o epoxídica, o del grupo de los elastómeros, por ejemplo un caucho de butadieno o un elastómero termoplástico. En esta realización de la invención, el polímero deficiente en electrones puede actuar como mediador entre el nanomaterial de carbono y el otro polímero o los otros polímeros. En particular, puede cambiarse, por ejemplo mejorarse o empeorarse, el comportamiento de dispersión del nanomaterial de carbono en el otro polímero. Para ello, el polímero deficiente en electrones presenta de manera especialmente preferida unidades de repetición o, en el caso de un copolímero de bloque o de injerto, bloques o injertos que forman fuerzas de valencia secundarias más fuertes con el otro polímero que el nanomaterial de carbono.

En una realización preferida de la invención, el nanomaterial de carbono contiene nanotubos de carbono. De manera

especialmente preferida está constituido por nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono pueden presentar propiedades especialmente favorables en términos de resistencia mecánica y conductividad electrónica y térmica. También pueden dotar plásticos de propiedades similares, si se añaden a éstos como material de relleno. Sin embargo, los nanotubos de carbono tienden a formar aglomerados de manera pronunciada debido a las fuertes fuerzas de Van der Waals entre los nanotubos de carbono y a las interacciones incompatibles entre los nanotubos de carbono y la matriz de plástico. Esto puede tener un efecto desfavorable en el uso práctico de nanotubos de carbono como material de relleno, por ejemplo, porque los aglomerados no se humedecen completamente con el plástico. De hecho, por este motivo, las propiedades mecánicas del polímero pueden incluso deteriorarse con la adición de nanotubos de carbono. El compuesto deficiente en electrones de acuerdo con la invención puede contrarrestar la formación de aglomerados.

Los nanotubos preferidos tienen diámetros en el intervalo de 1 a 50 nanómetros.

En una realización preferida de la invención, el nanomaterial de carbono, preferiblemente nanotubos de carbono, se dispersa adicionalmente por medio de un procedimiento mecánico antes o durante la dispersión del nanomaterial de carbono en el medio de dispersión de acuerdo con la invención; el experto conoce los procedimientos mecánicos adecuados por el estado de la técnica. En el caso de la dispersión mecánica en presencia del compuesto deficiente en electrones, puede realizarse la dispersión con menos entrada de fuerza y puede mejorarse claramente la estabilidad de la dispersión. A este respecto, puede contrarrestarse ventajosamente también el posible problema de que las partículas separadas de nanomateriales de carbono, en particular nanotubos de carbono, pueden provocar un fuerte aumento de la viscosidad incluso con proporciones en peso pequeñas del nanomaterial de carbono, lo que puede dificultar adicionalmente la dispersión.

En una realización de la invención, la dispersión mecánica tiene lugar antes de la dispersión en el medio de dispersión de acuerdo con la invención, de manera especialmente preferida en un disolvente, por ejemplo en uno de los disolventes mencionados anteriormente. El disolvente puede proporcionar ventajosamente la movilidad de los componentes que se requiere hasta cierto punto en la mayoría de los procedimientos de dispersión. Con el procedimiento de dispersión mecánica pueden romperse ventajosamente los aglomerados del nanomaterial de carbono, lo que puede ser ventajoso en el caso de los nanotubos de carbono o el grafeno, por ejemplo, que suelen estar inicialmente muy aglomerados debido al proceso de fabricación.

En una dispersión preferida, las partículas del nanomaterial de carbono están distribuidas de forma homogénea. Mediante esto puede conseguirse un refuerzo mecánico especialmente alto, por ejemplo con un plástico como medio de dispersión.

En otra dispersión preferida, el nanomaterial de carbono se distribuye de forma no homogénea en el medio de dispersión. Una distribución no homogénea del nanomaterial de carbono puede repercutir positivamente sobre la conductividad eléctrica. Preferiblemente, las partículas del nanomaterial de carbono, de manera especialmente preferida nanotubos de carbono, están en contacto directo entre sí. En una realización preferida de la invención se utilizan dos compuestos deficientes en electrones distintos de acuerdo con la invención. De manera especialmente preferida, el compuesto deficiente en electrones separa las partículas del nanomaterial de carbono, por ejemplo los nanotubos de carbono, y con el otro compuesto deficiente en electrones se unen las partículas del nanomaterial de carbono, por ejemplo, los nanotubos de carbono puntualmente entre sí. En el caso de un procedimiento de acuerdo con la invención preferido, en la dispersión está contenido un polímero y este polímero es igual al polímero con el que se mezcla la dispersión. "Igual" significa "no diferente" en el sentido de la invención. En el caso de un proceso preferido según la invención, el polímero con el que se mezcla la dispersión es diferente del compuesto deficiente en electrones de la dispersión.

50 Breve descripción de los dibujos

La invención se explica con más detalle a continuación con ayuda de dibujos esquemáticos. Muestran

- Figura 1: Decoloración de soluciones de naftaleno (0,8 mol/l) y pireno (1,3 mol/l) en cloroformo bajo la influencia de la luz después de ① 0 minutos ② 2 minutos ③ 3 minutos ④ 4 minutos ⑤ 9 minutos ⑥ 47 minutos; Orden de soluciones de izquierda a derecha: solución de naftaleno en aire, solución de naftaleno bajo atmósfera de argón, solución de pireno en aire y solución de pireno bajo atmósfera de argón;
- Figura 2: Un montaje experimental para la mononitración de poliestireno;
- Figura 3: Un montaje para hacer precipitar la solución;
- Figura 4: Un montaje para filtrar el precipitado;
- Figura 5: Una muestra de poliestireno después de una nitración simple y antes de la disolución en DMF a) escamas amarillas b) precipitado grumoso amarillo debido a que precipitó demasiado rápido en 2-propanol;
- Figura 6: Producto de reacción secado después de la mononitración del poliestireno;
- Figura 7: Precipitado grumoso de color marrón formado durante la nitración;

	Figura 8:	Producto de reacción secado después de la dinitración de poliestireno en cloroformo;
	Figura 9:	Precipitado grumoso de color marrón verdoso formado durante la nitración en 1,2-dicloroetano;
	Figura 10:	Producto de reacción secado después de dinitración en 1,2-dicloroetano;
	Figura 11:	Un montaje experimental para la trinitración de poliestireno;
5	Figura 12:	Un montaje para hacer precipitar la solución;
	Figura 13:	Producto de reacción secado después de la trinitración;
	Figura 14:	Un montaje para la documentación fotográfica del comportamiento de sedimentación;
	Figura 15:	Un registro detallado del montaje para la documentación fotográfica del comportamiento de sedimentación;
10	Figura 16:	Un montaje para la sonicación;
	Figura 17:	Reacción cromática de las soluciones aceptoras con la adición de naftaleno;
	Figura 18:	Formación de cristales tras la formación de un complejo de naftaleno con a) DDQ y b) TCNE;
	Figura 19:	Espectro de extinción de naftaleno, DDQ y del complejo DDQ-naftaleno en el intervalo de longitud de onda de 500-800 nm;
15	Figura 20:	Espectro de extinción del pireno, DDQ y del complejo DDQ-pireno en el intervalo de longitud de onda de 450-900 nm;
	Figura 21:	Espectro de extinción de coroneno, DDQ y del complejo DDQ-coroneno en el intervalo de longitud de onda de 700-900 nm;
	Figura 22:	Espectro de extinción de naftaleno, TCNE y del complejo TCNE-naftaleno en el intervalo de longitud de onda de 350-600 nm;
20	Figura 23:	Espectro de extinción del pireno, TCNE y del complejo TCNE-pireno en el intervalo de longitud de onda de 400-800 nm;
	Figura 24:	Espectro de extinción de coroneno, TCNE y del complejo TCNE-coroneno en el intervalo de longitud de onda de 500-900 nm;
25	Figura 25:	Gráfico de trabajo del complejo DDQ-naftaleno a 621 nm;
	Figura 26:	Gráfico de trabajo del complejo DDQ-pireno a 846 nm;
	Figura 27:	Gráfico de trabajo del complejo DDQ-coroneno a 833 nm;
	Figura 28:	Gráfico de trabajo del complejo TCNE-naftaleno a 430 nm;
	Figura 29:	Gráfico de trabajo del complejo TCNE-pireno a 494 nm;
30	Figura 30:	Gráfico de trabajo del complejo TCNE-coroneno a 725 nm;
	Figura 31:	Espectro de extinción del complejo DDQ-naftaleno con variación de la concentración de naftaleno y concentración constante de DDQ de 0,4 mmol/l;
	Figura 32:	Espectro de extinción del complejo DDQ-pireno con variación de la concentración de pireno y concentración constante de DDQ de 0,4 mmol/l;
35	Figura 33:	Espectro de extinción del complejo DDQ-coroneno con variación de la concentración de DDQ y concentración de coroneno constante de 0,7 mmol/l;
	Figura 34:	Espectro de extinción del complejo TCNE-naftaleno con variación de la concentración de naftaleno y una concentración constante de TCNE de 2,5 mmol/l;
	Figura 35:	Espectro de extinción del complejo TCNE-pireno con variación de la concentración de pireno y concentración constante de TCNE de 0,6 mmol/l;
40	Figura 36:	Espectro de extinción del complejo TCNE-coroneno con variación de la concentración de TCNE y concentración de coroneno constante de 0,4 mmol/l;
	Figura 37:	Constantes de formación y coeficientes de extinción de diversos complejos de transferencia de carga;
45	Figura 38:	Espectro FT-IR de poliestireno (rojo) y poliestireno mononitrado (azul);
	Figura 39:	Espectro FT-IR de poliestireno (rojo) y poliestireno dinitrado en cloroformo (púrpura);
	Figura 40:	Espectro FT-IR de poliestireno (rojo) y poliestireno dinitrado en 1,2-dicloroetano (verde);
	Figura 41:	Espectro FT-IR de poliestireno dinitrado en cloroformo (rojo) y poliestireno trinitrado (azul);
	Figura 42:	Medición por CPG del poliestireno utilizado para la mononitración;
50	Figura 43:	Medición por CPG del poliestireno mononitrado;
	Figura 44:	Medición por CPG del poliestireno utilizado para la dinitración en 1,2-dicloroetano;
	Figura 45:	Medición por CPG del poliestireno dinitrado en 1,2-dicloroetano;
	Figura 46:	Medición por CPG del poliestireno utilizado para la dinitración en cloroformo;
	Figura 47:	Medición por CPG del poliestireno dinitrado en cloroformo;
55	Figura 48:	Medición por CPG del poliestireno trinitrado;
	Figura 49:	Medición termogravimétrica de la muestra de poliestireno (negro) y del producto de la reacción de la mononitración (verde);
	Figura 50:	Medición termogravimétrica de la muestra de poliestireno (negro) y del producto de reacción de la dinitración en cloroformo (azul);
60	Figura 51:	Medición termogravimétrica de la muestra de poliestireno (negro) y del producto de reacción de la dinitración en 1,2-dicloroetano (azul);
	Figura 52:	Medición termogravimétrica del producto de reacción de la dinitración en cloroformo (negro) y del producto de reacción de la trinitración verde)
	Figura 53:	Muestras 1, 2 y 3 directamente después de la sonicación;
65	Figura 54:	Muestras 1, 2 y 3 después de tres días de almacenamiento;
	Figura 55:	Muestras 4, 5, 6, 7 y 8 directamente después de la sonicación;

- Figura 56: Muestras 4, 5, 6, 7 y 8 directamente después de la centrifugación;
 Figura 57: Comparación de las muestras por medio de las masas de los CNT depositados;
 Figura 58: Comparación de las masas de los CNT, que se dispersaron adicionalmente en DMF mediante un aditivo;
 5 Figura 59: Donadores de electrones utilizados;
 Figura 60: Registro REM de los MWCNT Nanocyl™ NC7000 con un aumento de 500x;
 Figura 61: Registro REM de los MWCNT Nanocyl™ NC7000 con un aumento de 1000x;
 Figura 62: Aceptores de electrones utilizados;
 10 Figura 63: Fórmulas estructurales de poliestireno, poli(4-mononitro-estireno), poli-(2,4-dinitro-estireno) y poli-(2,4,6-trinitro-estireno)
 Figura 64: Diagramas para calcular las constantes de formación y coeficientes de extinción de diversos complejos de transferencia de carga;
 Figura 65: Geometría del rotor JA-14 de Beckman Coulter; y
 Figura 66: Un copolímero de bloque deficiente en electrones de acuerdo con la invención.
 15 Figura 67: Síntesis de un poli(estireno-co-isopreno)
 Figura 68: Hidrogenación del poli(estireno-co-isopreno)
 Figura 69: Nitración del copolímero de bloque poli(estireno-co-2-metilbutileno)

Descripción detallada por medio de ejemplos de realización

1 Ensayos y síntesis

A continuación, la invención se explica con más detalle por medio de ensayos y síntesis a modo de ejemplo. Los números entre corchetes se refieren a referencias bibliográficas. En virtud de la referencia, el contenido del pasaje de la bibliografía al que se hace referencia en el contexto de la referencia forma parte de la presente divulgación.

1. 1 Primera formación de complejos con compuestos deficientes en electrones

Para identificar los compuestos más deficientes en electrones a partir de los compuestos deficientes en electrones de bajo peso molecular sometidos a estudio en este caso, inicialmente se realizaron ensayos con el donador de electrones naftaleno. En estos ensayos se observó el cambio de color que se produce durante la formación de complejos de transferencia de carga. A este respecto, se prepararon soluciones de 0,1 mol/l de aceptores y donadores de electrones. Se utilizó cloroformo como disolvente. A continuación, se mezclaron en cada caso 10 ml de la solución de aceptor con en cada caso 10 ml de la solución de naftaleno en un vaso de precipitados de 100 ml. Entonces, estas muestras se agitaron por medio de un agitador magnético y de una barra agitadora durante 15 minutos a 400 rpm (revoluciones por minuto). Los cambios de color están representados en la Sección 2.1.

Entonces, estas soluciones se dejaron abiertas en la campana de extracción (vaso de precipitados de 100 ml), lo que permitió que el disolvente se evaporara y se formaran cristales. En los primeros ensayos previos en una placa de Petri (Ø 90 mm) se realizó la evaporación del disolvente demasiado rápido y no se pudieron formar cristales.

1.2 Mediciones UV/Vis

Utilizando mediciones UV/Vis se determinaron las estequiometrías y las constantes de formación de los complejos de transferencia de carga entre los donadores naftaleno, pireno y coroneno y los compuestos deficientes en electrones DDQ (2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona) y TCNE (tetracianoetileno). Para ello se realizaron dos series diferentes de mediciones.

Para determinar la estequiometría, se prepararon soluciones de donador y de aceptor de la misma concentración en cloroformo (como disolvente) en cada caso en un matraz de fondo redondo de 100 ml. A este respecto, las soluciones de DDQ, TCNE y coroneno se calentaron hasta 50 °C y se agitaron adicionalmente a 400 rpm (revoluciones por minuto) utilizando un agitador magnético y una barra agitadora. Además, al matraz de fondo redondo se le conectó un condensador de reflujo con un tubo de secado. Mediante el calentamiento de las soluciones pudieron conseguirse concentraciones más elevadas.

A continuación, se mezclaron diferentes cantidades de estas muestras en cubetas de cuarzo de 3 ml (véase la Tabla 2). Luego, se midió la extinción de estas muestras a 25 °C por medio de un espectrómetro UV/Vis (véase la Sección 3.1.4).

Tabla 2: Cantidades utilizadas para la medición UV/Vis para determinar la estequiometría

Medición	Solución de donador [ml]	Solución de aceptor [ml]
1	0,3	2,7
2	0,6	2,4
3	1,0	2,0
4	1,2	1,8
5	1,5	1,5
6	1,8	1,2
7	2,0	1,0
8	2,4	0,6
9	2,7	0,3

A diferencia de esto, se utilizaron soluciones en cloroformo para calcular las constantes de formación, en las que la concentración del aceptor o del donador aumentó considerablemente. A este respecto, debido a la baja solubilidad de los compuestos deficientes en electrones de bajo peso molecular, la concentración del donador aumentó por lo general. Las soluciones se reconstituyeron en un matraz de fondo redondo de 100 ml. A este respecto, las muestras de DDQ, TCNE y coroneno se prepararon calentando como en las mediciones anteriores y luego se transfirieron diversas cantidades (véase la Tabla 3) a cubetas de 3 ml. A este respecto, el volumen de la solución con menor concentración se mantuvo constante y el volumen de la otra solución aumentó gradualmente. A continuación se llenó la cubeta con cloroformo. Luego se midió nuevamente la extinción de todas las muestras a 25 °C.

Tabla 3: Ejemplo de cantidades utilizadas para la medición UV/Vis para determinar la constante de formación

Medición	Solución de donador [ml]	Solución de aceptor [ml]	Cloroformo [ml]
1	0,6	0,3	2,1
2	0,9	0,3	1,8
3	1,2	0,3	1,5
4	1,5	0,3	1,2
5	1,8	0,3	0,9
6	2,1	0,3	0,6
7	2,4	0,3	0,3
8	2,7	0,3	

Durante la realización de las mediciones UV/Vis pudo determinarse una decoloración de las soluciones de naftaleno y pireno en cloroformo a altas concentraciones. Después de unas pocas horas de almacenamiento, la solución de naftaleno incolora se volvió azul y la solución de pireno amarilla/naranja se volvió verde.

Para poder excluir la influencia del oxígeno y, por tanto, la oxidación de estos dos donadores de electrones en la solución, se prepararon diversas soluciones de naftaleno (0,8 mol/l) y pireno (1,3 mol/l) en cloroformo. A este respecto, se preparó en cada caso una solución al aire y otra solución bajo atmósfera de argón.

En las soluciones mencionadas en último lugar, se lavó adicionalmente el cloroformo con argón y se mantuvo libre de agua con un tamiz molecular (véase la Sección 3.1.4).

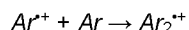
A continuación, se iluminaron todas las soluciones con tres lámparas de luz diurna en espiral de la empresa Walimex (125 W) y se registraron las decoloraciones con una cámara (véase la Sección 3.1.4). Los resultados de estos ensayos están representados en la figura 1.

En estos registros, las muestras del exterior de cada caja cambiaron de color primero. Esto fue consecuencia de la irradiación no homogénea de las muestras. La luz se dirigía sobre las soluciones desde la izquierda, desde la derecha y desde arriba.

La documentación fotográfica de la decoloración en la Figura 1 muestra que todas las soluciones se decoloran por la irradiación con las lámparas de luz diurna en espiral. Estos cambios de color se mantuvieron incluso después de algunas semanas en ausencia de luz. Debido a la decoloración de todas las soluciones se puede excluir la influencia del oxígeno sobre la decoloración.

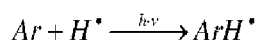
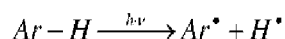
Una posible causa de la decoloración de las soluciones podría ser la formación de cationes radicales. Un suministro de energía mediante irradiación luminosa conduce en el caso de los compuestos aromáticos (Ar) pireno y naftaleno a una ionización. A este respecto se forma un catión radical (Ar^{•+}) sobre el estado triplete del compuesto aromático, que puede reaccionar con otro compuesto aromático para formar un catión radical dimérico (Ar₂^{•+}) (M. Hara *et al.*, "Formation and decay of pyrene radical cation and pyrene dimer radical cation in the absence and presence of cyclodextrins during resonant two-photon ionization of pyrene and sodium 1 -pyrene sulfonate", Physical Chemistry Chemical Physics, pág. 3215-3220, 2004.) (A. Kira *et al.*, "Spectroscopic Study on Aggregate Ion Radicals of Naphthalene and Pyrene in γ -Irradiated Alkane Glasses", The Journal of Physical Chemistry, pág. 1445-1448, 1976.) (J. T. Richards *et al.*, "Formation of Ions and Excited States in the Laser Photolysis of Solutions of Pyrene", The Journal

of Physical Chemistry, pág. 4137-4141, 1970.) (A. Liu *et al.*, "Transient absorption spectra of aromatic radical cations in hydrocarbon Solutions", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, pág. 197-208, 1992.)



Se pueden medir nuevas bandas de extinción tanto para los cationes radicales como para los cationes radicales diméricos. Sin embargo, estos cationes recién formados tienen una vida media muy corta (por ejemplo, Py_2^{*+} : $\tau_{1/2} = 51$ ns) a una concentración de pireno de 3 mmol/l y un tiempo de irradiación de 5 ns por medio de un láser (M. Hara *et al.*, "Formation and decay of pyrene radical cation and pyrene dimer radical cation in the absence and presence of cyclodextrins during resonant two-photon ionization of pyrene and sodium 1 -pyrene sulfonate," Physical Chemistry Chemical Physics, pág. 3215-3220, 2004.).

Otra explicación para la decoloración sería la formación de radicales no cargados ($Ar^{\bullet}$ y $ArH^{\bullet}$), que también deberían mostrar nuevas bandas de extinción.



Se supone que en los ensayos realizados se forman más radicales debido a las concentraciones más altas (por ejemplo, pireno 1,3 mol/l) y a la iluminación más duradera, lo que entonces conduce a una fuerte decoloración de la solución.

Sin embargo, los ensayos mostrados en la Figura 1 no concuerdan con la formación de cationes radicales de vida corta, ya que la decoloración de las soluciones de pireno y naftaleno persistió durante varias semanas (a diferencia de la vida media de los cationes radicales de $\tau_{1/2} = 51$ ns). Se desconoce la vida media de los compuestos aromáticos radicalarios postulados.

Este asunto no fue investigado más en este caso. Para realizar un análisis sería necesaria la espectroscopía de resonancia de espín electrónico (ESR). Se despreció la influencia de la decoloración de las soluciones sobre las mediciones UV/Vis. Con estos donadores de electrones no se pudo medir ninguna extinción en el intervalo de longitud de onda considerado y la decoloración sólo apareció después del primer almacenamiento de las soluciones.

1.3 Nitración de poliestireno

En este trabajo se nitró poliestireno utilizando tres variantes diferentes. Se realizaron ensayos para la mono-, di- y trinitración. Estos ensayos están resumidos en esta sección.

1.3.1 Mononitración

El montaje para la mononitración de poliestireno está representado en la

Figura 2. Para la nitración se añadieron en primer lugar 3 g de poliestireno y 60 ml de cloroformo a un matraz de tres bocas de 250 ml. El poliestireno se disolvió en cloroformo con agitación constante usando un agitador magnético. La solución de poliestireno se enfrió hasta de 5 a 10 °C con agua helada.

Mientras tanto, se preparó el ácido sulfonítrico en un matraz Erlenmeyer. A este respecto se añadió en primer lugar 2,5 ml de agua, luego 3,5 ml de ácido nítrico fumante y finalmente 7,2 ml de ácido sulfúrico concentrado al matraz Erlenmeyer. El matraz se enfrió constantemente con agua helada y la solución se agitó a 400 rpm durante cinco minutos.

A continuación, se introdujo el ácido sulfonítrico en el embudo de goteo y se añadió lentamente gota a gota a la solución de poliestireno. La solución se agitó a este respecto a 400 rpm y se enfrió hasta de 5 a 10 °C con agua helada. Durante la adición gota a gota, la solución de poliestireno incolora se volvió marrón. La adición de ácido sulfonítrico se realizó durante un espacio de tiempo de 45 minutos.

Luego, la solución se agitó durante tres horas más a de 5 a 10 °C y a continuación se vertió en 150 ml de 2-propanol enfriado con hielo con agitación (600 rpm) (véase la Figura 3). A este respecto, la solución se volvió amarilla y pudo detectarse una formación de escamas amarillas. Además, durante la rápida precipitación se había formado un precipitado grumoso de color amarillo.

Después de diez minutos de agitación lenta (300 rpm), el precipitado se filtró usando un embudo Büchner (filtro banda azul) (véase la Figura 4) y se lavó con 2-propanol. El residuo (véase la Figura 5) se secó sobre una placa calentadora en un cuenco de porcelana ($\varnothing$ 160 mm) hasta peso constante.

Para la recrystalización, este precipitado se disolvió a continuación en 100 ml de N,N-dimetilformamida con agitación constante y después de una hora, esta solución se precipitó muy lentamente en agua desionizada agregándola mediante una varilla de vidrio. El baño de agua se agitó a 400 rpm a una temperatura de 40 °C. Se volvieron a formar escamas amarillas y el agua se volvió ligeramente amarilla.

Después de cuatro horas, el precipitado se filtró por medio de un embudo Büchner (filtro banda azul) y se lavó con agua y 2-propanol. El precipitado amarillento se secó sobre una placa calentadora en un cuenco de porcelana (Ø 160 mm) hasta peso constante (2,45 g). Este precipitado está representado en la Figura 6.

En la Tabla 4 y la Tabla 5 se muestran el rendimiento y los resultados del análisis elemental de este producto de reacción.

Tabla 4: Rendimiento en caso de mononitración de poliestireno

Rendimiento [g]	Rendimiento en caso de mononitración completa [%]	Valor de bibliografía [%]	Fuente
2,45	57,05	80	W. Berger <i>et al</i> , "Elektrophile und nukleophile Substitution an Aromaten - Nitrierung", en Organikum, Johann Ambrosius Barth Verlag, 1996, pág. 340-343.

Tabla 5: Resultados del análisis elemental del producto de la reacción de mononitración

Análisis elemental:	Elemento	medido	calculado
	C	86,9 %	64,4 %
	H	7,1 %	4,7 %
	N	1,7 %	9,4 %
	O	4,3 %	21,5 %

1.3,2 Dinitración

La dinitración se realizó basándose en la mononitración. El montaje para la mononitración también se usó para la dinitración (véase la Figura 2). Al inicio se disolvieron 5 g de poliestireno en 50 ml de cloroformo en un matraz de tres cuellos con agitación constante a 400 rpm por medio de un agitador magnético (barra agitadora). La solución de poliestireno se enfrió hasta 5-10 °C con agua helada.

Durante el enfriamiento, el ácido sulfonítrico se colocó en un matraz Erlenmeyer, también con enfriamiento con hielo y agitación constante. A este respecto, se añadieron al matraz Erlenmeyer en primer lugar 10 ml de ácido nítrico fumante y luego 14 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Después de agitar brevemente, el ácido sulfonítrico se vertió en un embudo de goteo de 250 ml mediante un embudo de vidrio y a continuación se añadió gota a gota a la solución de poliestireno. A este respecto, la temperatura de la solución debía encontrarse entre 5 y 10° C. El control de la temperatura se realizó mediante un termoelemento PT100 en un dedo de vidrio relleno de aceite de silicona. Después de la primera adición de ácido sulfonítrico se produjeron escamas marrones. Además, la solución se volvió marrón al cabo de unos segundos.

El control de la temperatura fue muy difícil con esta nitración. Mientras se añadía gota a gota el ácido sulfonítrico, la temperatura aumentó hasta 21 °C debido a la reacción extremadamente exotérmica. Por este motivo, se detuvo una vez el goteo y la temperatura volvió a descender lentamente hasta 7 °C. A continuación se añadió el ácido sulfonítrico restante. La adición adicional no provocó ningún cambio adicional en la temperatura de la solución. Se sospechaba que la reacción no se reinició.

Una vez añadido todo el ácido sulfonítrico, se retiró el baño de hielo y la temperatura aumentó a este respecto lentamente hasta 27 °C. La solución se agitó nuevamente durante 3 horas a 400 rpm (barra agitadora). De las escamas marrones, que se habían formado durante el goteo, se formó un precipitado grumoso de color marrón pegajoso, que se hizo cada vez más grande durante la agitación (véase la Figura 7).

Después del tiempo de reacción de tres horas, la solución se vertió lentamente en 200 ml de 2-propanol enfriado con hielo con agitación constante (600 rpm). El 2-propanol estaba a este respecto en un vaso de precipitados de 500 ml, que estaba equipado con un agitador. A este respecto, el precipitado marrón tuvo que ser previamente raspado del fondo del matraz de tres cuellos. Esta solución se agitó durante otras tres horas y el tamaño de las escamas más grandes en la solución se redujo en este sentido considerablemente.

A continuación se filtró el precipitado dos veces con un embudo Büchner y un filtro banda azul y se lavó con 2-propanol. Luego, este precipitado se añadió a un matraz de fondo redondo de 250 ml para su recrystalización y se disolvió añadiendo 100 ml de N,N-dimetilformamida. La solución inmediatamente se volvió marrón y el residuo sólido se

disolvió rápidamente.

Después de agitar a 300 rpm durante 17 horas, la solución se añadió muy lentamente sobre una varilla de vidrio a un vaso de precipitados lleno con 400 ml de agua desionizada. El agua se calentó hasta 40 °C por medio de una placa calentadora y se agitó a 600 rpm. Tras la precipitación, se formaron inmediatamente escamas de color amarillo anaranjado en la solución.

Luego, la solución se agitó durante otras cuatro horas a 400 rpm y 40 °C. A continuación, se filtró el precipitado por medio de un embudo Büchner (banda azul) y se lavó en primer lugar con agua desionizada y luego con 2-propanol.

El precipitado se secó hasta peso constante (7,78 g) en un cuenco de porcelana (Ø 160 mm) sobre una placa calentadora a 80 °C. Esta muestra está representada en la Figura 8 después del secado. En la Tabla 6 y la Tabla 7 se muestran el rendimiento y los resultados del análisis elemental.

Tabla 6: Rendimiento en caso de dinitración de poliestireno en cloroformo

Rendimiento [g]	Rendimiento en caso de mononitración completa [%]	Valor de bibliografía [%]	Fuente
7,78	83,39	80	W. Berger <i>et al</i> , "Elektrophile und nukleophile Substitution an Aromaten - Nitrierung", en Organikum, Johann Ambrosius Barth Verlag, 1996, pág. 340-343.

Tabla 7: Resultados del análisis elemental del producto de reacción de la dinitración de poliestireno en cloroformo

Análisis elemental:	Elemento	medido	calculado
	C	57,4 %	49,5 %
	H	4,1 %	3,1 %
	N	11,3 %	14,4 %
	O	27,2 %	33,0 %

Dado que durante la dinitración del poliestireno en cloroformo se habían formado escamas marrones, también se realizaron ensayos con 1,2-dicloroetano como disolvente. En esta nitración el control de la temperatura también resultó muy problemático.

Incluso con este disolvente, inmediatamente precipitaron escamas de la solución y también se formó un precipitado pegajoso y grumoso en la solución (véase la Figura 9). Sin embargo, pudo detectarse un cambio de color diferente en comparación con la dinitración en cloroformo. Se formaron escamas de color marrón verdoso, que luego se habían depositado en el fondo del matraz de tres cuellos.

La muestra nitrada secada también mostró un color diferente al producto de reacción de la dinitración en cloroformo (véase la Figura 10). A efectos de verificación, se analizaron tanto las muestras procedentes de la dinitración en cloroformo como las muestras procedentes de la nitración en 1,2-dicloroetano.

Tabla 8: Rendimiento en caso de dinitración de poliestireno en 1,2-dicloroetano

Rendimiento [g]	Rendimiento en caso de mononitración completa [%]	Valor de bibliografía [%]	Fuente
7,02	75,30	80	W. Berger <i>et al</i> , "Elektrophile und nukleophile Substitution an Aromaten - Nitrierung", en Organikum, Johann Ambrosius Barth Verlag, 1996, pág. 340-343.

Tabla 9: Resultados del análisis elemental del producto de reacción de la dinitración de poliestireno en 1,2-dicloroetano

Análisis elemental:	Elemento	medido	calculado
	C	59,1 %	49,5 %
	H	4,2 %	3,1 %
	N	10,9 %	14,4 %
	O	25,7 %	33,0 %

1.3.3 Trinitración

El montaje de la trinitración correspondía casi al montaje de la dinitración. Sin embargo, en este caso no se necesitaba el embudo de goteo. Debido a la menor aproximación, sólo se utilizó un matraz de tres cuellos de 100 ml (véase la Figura 11).

Para la trinitración se utilizó el poliestireno ya nitrado procedente de la dinitración en cloroformo. Se trituró 1 g de esta muestra con un mortero y se colocó en el matraz de tres cuellos.

5 Se añadieron 5 ml adicionales de ácido sulfúrico concentrado al matraz de tres cuellos y a continuación se colocó el matraz en un baño de hielo. El poliestireno se disolvió en ácido sulfúrico y a este respecto se agitó constantemente a 400 rpm por medio de un agitador magnético (barra agitadora). La temperatura, que estaba a 6 °C al inicio de la reacción, se controló con un termoelemento en el dedo de temperatura de vidrio.

10 Durante el enfriamiento con hielo, se añadieron rápidamente 2,5 g de tetrafluoroborato de nitronio al matraz de tres cuellos usando una espátula. Además, se añadieron adicionalmente otros 5 ml de ácido sulfúrico concentrado con una pipeta de vidrio.

15 Luego se colocó un condensador de reflujo con un tubo de secado (re lleno con CaCl_2) sobre el matraz de tres cuellos y el tercer cuello se cierra con un tapón de vidrio. Se retiró el baño de hielo del matraz y la temperatura aumentó lentamente hasta 20 °C. La solución de poliestireno era marrón en este punto y el poliestireno estaba completamente disuelto.

20 A continuación, se colocó un baño de aceite de silicona por debajo del matraz de tres cuellos. Se envolvió el matraz de tres cuellos y el baño de aceite de silicona con papel de aluminio. Luego, se calentó el aceite de silicona con una placa calentadora. Debido a ello se ajustó en la solución de poliestireno una temperatura de 150 °C después de tres horas.

25 Tras otras tres horas de agitación (a 150 °C), se hicieron visibles en el fondo del matraz de tres cuellos unas escamas sólidas de color marrón oscuro. Para disolver estas escamas marrones nuevamente, se añadieron a la solución otros 10 ml de ácido sulfúrico concentrado. A este respecto, la temperatura descendió hasta 120 °C y a continuación aumentó de nuevo hasta 150°C. Sin embargo, las partes constituyentes sólidas marrones que se pegaron al fondo del matraz de tres cuellos no se disolvieron de nuevo. Para una nitración completa, la muestra nitrada debía disolverse constantemente. G. A. Olah y H. C. Lin, "Synthetic Methods and Reactions; XI. A Convenient Direct Preparation of 1,3,5-Trinitrobenzene from m-Dinitrobenzene by Nitration with Nitronium Tetrafluoroborate in Fluorosulfuric Acid", Synthesis, pág. 444-445, junio de 1974.

35 Después de un total de 3,8 horas de tiempo de reacción, la solución se añadió muy lentamente a través de una varilla de vidrio a un vaso de precipitados (1000 ml) re lleno con 500 ml de agua helada (véase la Figura 12). A este respecto, el agua helada se agitó constantemente a 600 rpm. Durante este proceso de precipitación se liberó mucho calor con desprendimiento de gas, lo que provocó la formación de espuma en la superficie del agua. A este respecto, el agua se volvió naranja y el precipitado se volvió marrón oscuro.

40 El agua se agitó adicionalmente a 300 rpm durante un total de 17 horas. A continuación, se filtró el precipitado por medio de un embudo Büchner (banda azul) y se lavó con una solución de bicarbonato de sodio al cinco por ciento.

El precipitado marrón se secó sobre una placa calentadora en un cuenco de porcelana ($\varnothing$ 160 mm) a 80 °C. El peso de la muestra se encontraba finalmente en 0,83 g. Este precipitado se muestra en la Figura 13. En las siguientes tablas se muestran el rendimiento y los resultados del análisis elemental.

45

Tabla 10: Rendimiento en caso de trinitración de poliestireno dinitrado

Rendimiento [g]	Rendimiento en caso de mononitración completa [%]	Valor de bibliografía [%]	Fuente
0,83	67,09	49,3	G. A. Olah y H. C. Lin, "Synthetic Methods and Reactions; XI. A Convenient Direct Preparation of 1,3,5-Trinitrobenzene from m-Dinitrobenzene by Nitration with Nitronium Tetrafluoroborate in Fluorosulfuric Acid", Synthesis, pág. 444-445, junio de 1974.

Tabla 11: Resultados del análisis elemental del producto de reacción de la trinitración de poliestireno dinitrado

Análisis elemental:	Elemento	medido	calculado
	C	47,0 %	40,2 %
	H	3,0 %	2,1 %
	N	13,5 %	17,6 %
	O	36,1 %	40,1 %

50 1.4 Seguimiento del comportamiento de sedimentación de los nanotubos de carbono

Para determinar la influencia de los compuestos deficientes en electrones sobre la dispersabilidad de los CNT en un

disolvente, se observó el comportamiento de sedimentación de estos CNT. Para ello se usaron los CNT descritos en la Sección 3.1.1.2.

Para analizar el comportamiento de sedimentación se instaló un dispositivo, con el que pudieron irradiarse las muestras en los tubos de centrifuga (véase la Figura 14). Para ello, se forró completamente con papel de aluminio una pantalla de una lámpara fotográfica (véase la Sección 3.1.4) y, a continuación, se cubrió con una caja circular de cartón, que también se recubrió con papel de aluminio en su interior.

Se cortó una abertura rectangular ($l = 6$ cm, $b = 1$ cm) en la caja de cartón (véase la Figura 15). Para una colocación más precisa de los tubos de centrifuga, se colocaron dos cubos de poliestireno de color negro en los dos lados de la abertura rectangular de la caja de cartón. Mediante este montaje pudo irradiarse un haz de luz rectangular a través de la muestra.

A continuación se dividen los estudios en compuestos deficientes en electrones de bajo peso molecular y de alto peso molecular.

1.4.1 Compuestos deficientes en electrones de bajo peso molecular

Para los estudios de compuestos deficientes en electrones de bajo peso molecular, se prepararon soluciones de DDQ y TCNE en una concentración de en cada caso 4 mmol/l en cloroformo. En primer lugar, se colocaron 4 mg de CNT en tres tubos de centrifuga de 50 ml (polipropileno). A continuación, se añadieron 40 ml de DMF (muestra 1) a uno de los tubos, en otro 40 ml de la solución de DDQ (muestra 2) y en el último 40 ml de solución de TCNE (muestra 3).

Luego, estas muestras se sonicaron directamente durante cinco minutos cada una con un sonotrodo (véase la Sección 3.1.4) con una amplitud del 50 % y un ciclo de 0,5. A este respecto, el tubo de centrifuga se colocó en un vaso de precipitados (600 ml) relleno con agua helada (véase la Figura 16). Para comparar, se tomaron imágenes fotográficas de las distintas muestras directamente después de la sonicación y tras tres días de almacenamiento.

1.4.2 Compuestos deficientes en electrones de alto peso molecular

Para los estudios, cinco tubos de centrifuga ($V=50$ ml, polipropileno) se secaron primero en un horno a 90 °C durante doce horas y a continuación se colocaron en un desecador durante cinco horas. A continuación, se determinó el peso en vacío de los recipientes de centrifuga.

Luego se prepararon en estos recipientes las muestras (4 a 8) que se muestran en la Tabla 12. A continuación, se sonicaron estas muestras durante cinco minutos cada una con una amplitud del 50 % y un ciclo de 0,5. A este respecto, los recipientes de muestra también se enfriaron con agua helada (véase la Figura 16). Después de la centrifugación, las soluciones eran negras y parecían bien dispersas.

Tabla 12: Muestras para el estudio del comportamiento de sedimentación de CNT bajo la influencia de compuestos deficientes en electrones de alto peso molecular

Número de muestra	Masa de los CNT	Aditivo utilizado	Masa del PS utilizado	Volumen de DMF
4	10 mg	-	-	40 ml
5	10 mg	Poliestireno puro	10 mg	40 ml
6	10 mg	Producto de reacción de la mononitración de poliestireno	10 mg	40 ml
7	10 mg	Producto de reacción de la dinitración de poliestireno en 1,2-dicloroetano	10 mg	40 ml
8	10 mg	Producto de reacción de la trinitración de poliestireno	10 mg	40 ml

A continuación, estas muestras se centrifugaron a 7000 rpm durante tres horas. Esto corresponde a una aceleración centrípeta relativa de 6683 g (con $g = 9,81$ m/s²). El cálculo de la aceleración centrípeta está descrito en la Sección 3.5.

También se tomaron fotografías de las muestras anteriores directamente después del tratamiento con el sonotrodo y después de la centrifugación. A continuación, las partes del líquido en el que estaban suspendidos los CNT se retiraron de todas las muestras utilizando una pipeta. Como resultado, los CNT que se depositaron durante la centrifugación permanecieron en los recipientes. A continuación se secaron estos recipientes a 90 °C durante tres días a vacío (100 mbar) y a continuación se pesaron de nuevo. Para obtener muestras en blanco de los tubos de centrifuga para comparar, se secaron y pesaron tres recipientes adicionales como se ha descrito anteriormente.

Problemas encontrados: Este estudio estuvo plagada de muchos errores. La balanza utilizada (véase la Sección 3.1.4) solo podía mostrar masas con una precisión de 0,1 mg. Además, la extracción del líquido de muestra de los tubos de centrifuga fue muy difícil, porque los CNT se desprendían repetidamente de las paredes y podían ser recogidos

fácilmente por la pipeta.

2 Resultados y evaluación

2.1 Formación de complejos

El cambio de color de la solución de aceptor respectiva cuando se añade la solución de naftaleno se muestra en la Figura 17. Se observó un cambio de color en los tres aceptores cloranilo, DDQ y TCNE tras la adición de la solución de naftaleno. Sólo en los aceptores DDQ y TCNE pudo detectarse también una formación de cristales después de la evaporación del disolvente. Los cristales se muestran ampliados en la Figura 18. Basándose en estos resultados, las mediciones restantes se llevaron a cabo sólo con los compuestos deficientes en electrones DDQ y TCNE. Los aceptores de electrones restantes no se tuvieron en cuenta debido a la baja interacción con naftaleno.

2.2 Determinación de la estequiometría de los complejos

Los complejos de transferencia de carga absorben en diferentes intervalos de longitud de onda que los respectivos donadores y aceptores. Los intervalos de extinción medidos de los complejos de transferencia de carga de los donadores de electrones naftaleno, pireno y coroneno y de los aceptores de electrones DDQ y TCNE se muestran en la Figura 19 a la Figura 24.

En las mediciones UV/Vis con frecuencia sólo se midieron valores de extinción muy pequeños (véase, por ejemplo, la Figura 24). Esto se debe a que no se pudieron conseguir concentraciones más altas en el disolvente cloroformo. Las longitudes de onda en las que se produce un máximo de extinción se resumen en la Tabla 13.

Tabla 13: Longitudes de onda medidas en caso de máxima extinción de diversos complejos de transferencia de carga

Aceptor	Donador	Longitud de onda con máxima extinción [nm]
DDQ	Naftaleno	621
DDQ	Pireno	539, 846
DDQ	Coroneno	833
TCNE	Naftaleno	560, 430
TCNE	Pireno	494, 738
TCNE	Coroneno	725

Para determinar la estequiometría de estos complejos de transferencia de carga, se utilizan los denominados gráficos de trabajo (véase (I. Ostromisslensky, "Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode einiger binären (sic!) Verbindungen", *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, pág. 268-273, 1911.) (P. Job, "Formation and stability of inorganic complexes in Solution", *Annales de chimie*, pág. 1 13-203, 1928.) (J. S. Renny *et al.*, "Method of Continuous Variations: Applications of Job Plots to the Study of Molecular Associations on Organometallic Chemistry", *Angewandte Chemie International Edition*, pág. 2-18, 2013.) (W. Likussar y D. F. Boltz, "Theory of Continuous Variations Plots", *Analytical Chemistry*, pág. 1265-1272, 10 de agosto de 1971.)) registrados en las longitudes de onda mencionadas anteriormente. Estos se muestran en la Figura 25 a la Figura 30. A partir de estos diagramas puede determinarse claramente que todos los complejos se encuentran en una estequiometría de 1:1.

2.3 Determinación de las constantes de formación de complejos

Los resultados de las mediciones UV/Vis, con variación de la concentración del aceptor o donador de electrones, se muestran en la Figura 31 a la Figura 36.

Con la longitud de onda, a la que se produce la máxima extinción, se calcula la constante de formación K_{CT} y el coeficiente de extinción ϵ_{CT} utilizando la forma de Scotts de la ecuación de Benesi-Hildebrand (Fórmula 1, H. Benesi y J. Hildebrand, "A Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Iodine with Aromatic Hydrocarbons", *Journal of The American Chemical Society*, pág. 2703-2707, 1949.) y la ecuación de Benesi-Hildebrand (Fórmula 2, R. L. Scott, "Some Comments on the Benesi-Hildebrand-Equation", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, pág. 787-789, 1956.). Los diagramas correspondientes se muestran en la Sección 3.3.

Los valores calculados se muestran en la Figura 37. La altura de la constante de formación representa una afirmación sobre la estabilidad del complejo. Cuanto mayor sea la constante, más estable es el complejo (R. L. Scott, "Some Comments on the Benesi-Hildebrand-Equation", *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, pág. 787-789, 1956.) (A.-G. EL-Kourashy, "Intermolecular charge-transfer studies on p-tolythiourea-iodine System", *Spectrochimica Acta*, pág. 399-403, 1981.) (R. Abu-Eittah y F. Al-Sugeir, "Charge-transfer interaction of bithienyls and some thiophene derivatives with electron acceptors", *Canadian Journal of Chemistry*, pág. 3705-3712, 1976.).

La Figura 37 muestra que las constantes de formación de los complejos de transferencia de carga aumentan al usar compuestos aromáticos policíclicos más grandes. Además, está claro que DDQ obviamente forma complejos de

transferencia de carga más fuertes que TCNE. Sin embargo, las constantes de formación sólo alcanzan valores bajos, como máximo 93 L/mol (a modo de comparación, un complejo de imidazol y DDQ: $K_{CT} = 507,6 \cdot 10^3$ L/mol) (A. Mostafa y H. S. Bazzi, "Synthesis and spectroscopic studies on charge-transfer molecular complexes formed in the reaction of imidazole and 1-benzylimidazole with σ - and π -acceptors", *Spectrochimica Acta Part A*, pág. 1613-1620, 2011.).

Por lo tanto, los complejos formados por compuestos deficientes en electrones de bajo peso molecular con compuestos aromáticos no son lo suficientemente estables para desarrollar un aditivo de CNT basado en este principio. Para superar este problema, se propuso utilizar polímeros con compuestos aromáticos deficientes en electrones en cada unidad de repetición (G. Wehnert, persönliche Mitteilung, TH Nürnberg, 2014.). Esto debería permitir multiplicar la constante de formación de complejos baja. Se eligió polinitroestireno como polímero deficiente en electrones para este trabajo.

Dado que los polinitroestirenos no están disponibles comercialmente, se realizaron ensayos de mono-, di- y trinitración de poliestireno. Los resultados de estos ensayos están representados a continuación.

Dado que los polinitroestirenos no están disponibles comercialmente, se realizaron ensayos de mono-, di- y trinitración de poliestireno. Los resultados de estos ensayos están representados a continuación.

2.4 Caracterización de los poliestirenos nitrados

Para facilitar la comprensión, los productos de reacción de la mono-, di- y trinitración también se denominan poliestireno mononitrado, dinitrado y trinitrado. El grado real de nitración se determinó mediante análisis elemental (Sección 6.4.4).

2.4.1 Determinación del peso

Para las nitraciones se utilizaron diferentes cantidades de poliestireno. Las muestras nitradas se secaron en cada caso y a continuación se pesaron. A partir de estos valores se calculó el rendimiento de poliestireno nitrado con la nitración al 100 por ciento. Estos valores se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 14: Cantidades determinadas y el rendimiento de las distintas nitraciones

	Masa pesada de poliestireno utilizado [g]	Poliestireno nitrado obtenido [g]	Rendimiento en caso de nitración completa [%]	Valores bibliográficos para el rendimiento [%]
Mononitración	3,0004	2,4513	57,05	80
Dinitración en cloroformo	5,0006	7,7816	83,39	80
Dinitración en 1,2-dicloroetano	5,0038	7,0241	75,30	80
Trinitración	1,0023	0,8283	67,09	49,3

Referencias literarias: Para la mononitración, la dinitración en cloroformo y la dinitración en 1,2-dicloroetano (W. Berger *et al.*, "Elektrophile und nukleophile Substitution an Aromaten - Nitrierung", en *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, 1996, pág. 340-343.); para la trinitración (G. A. Olah y H. C. Lin, "Synthetic Methods and Reactions; XI. A Convenient Direct Preparation of 1,3,5-Trinitrobenzene from m-Dinitrobenzene by Nitration with Nitronium Tetrafluoroborate in Fluorosulfuric Acid", *Synthesis*, pág. 444-445, junio de 1974.)

El rendimiento en caso de mononitración es comparativamente bajo (57,05 %), en la bibliografía se informa un rendimiento del 80 % (W. Berger *et al.*, "Elektrophile und nukleophile Substitution an Aromaten - Nitrierung", en *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, 1996, pág. 340-343.). Sin embargo, este valor se aplica a la mononitración completa. El grado real de nitración se muestra en la Sección 2.4.4.

2.4.2 Mediciones de infrarrojo por transformada de Fourier

A continuación, las muestras producidas se caracterizaron mediante una medición FT-IR. Los espectros registrados no se pudieron comparar con la base de datos. No estaban depositados espectros de poliestireno mono-, di- o trinitrado. Por lo tanto, además de los espectros FT-IR de los poliestirenos nitrados, también se prepararon espectros de los poliestirenos utilizados. Las comparaciones de estas muestras se pueden ver en la Figura 38 a la Figura 41.

Pueden determinarse nuevas bandas en todos los espectros en comparación con el poliestireno utilizado. Éstas indican una nitración exitosa de los poliestirenos. Las bandas características de los grupos nitro a 1345 cm^{-1} y 1520 cm^{-1} se pueden encontrar en los espectros de los poliestirenos nitrados. Sin embargo, estas dos bandas son muy pequeñas en el poliestireno mononitrado (véase la Figura 38). Otra banda nueva puede observarse en 856 cm^{-1} en las muestras mono- y dinitradas. Esto es característico de un anillo de benceno sustituido en 1,2,4. Esto indica una dinitración del poliestireno (M. D. Fernández, M. J. Fernández y I. J. McEwen, "Blends of poly(styrene-ran-2,4-

dinitrostyrene with poly(vinyl methyl ether) and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)", Polymer, pág. 2767-2772, 1997.). Además, esta banda está desplazada en el caso del poliestireno trinitrado y se encuentra en 847 cm⁻¹.

2.4.3 Mediciones por CPG

En la siguiente etapa, se realizaron mediciones por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Se utilizó DMF como disolvente. Las mediciones individuales pueden observarse en la Figura 42 a la Figura 48. El resumen de los resultados está contenido en la Tabla 15 ($M_{nwmedido}$).

Tabla 15: Grado de nitración de los poliestirenos nitrados calculado por medio de los pesos moleculares

	Material	$M_{nwmedido}$ [g·mol ⁻¹]	$M_{nwcalculado}$ [g·mol ⁻¹]	Grado de nitración
Mononitración	Poliestireno (producto de partida)	65,22	-	-
	Poliestireno mononitrado	7097	9340	20,4 % de mononitrado
Dinitración	Poliestireno (producto de partida)	11901	-	-
	Poliestireno dinitrado (en 1,2-dicloroetano)	18025	22186	100 % de mononitrado 19,09 % de dinitrado
Trinitración	Poliestireno (producto de partida 1)	12548	-	-
	Poliestireno dinitrado (en cloroformo, producto de partida 2)	20976	23392	100 % de mononitrado 55,45 % de dinitrado
	Poliestireno trinitrado	11461	28814	-

El peso molecular aumentó en las muestras de mono- y dinitración. Esto se puede atribuir a los grupos nitro que se incorporaron. Sin embargo, el peso molecular del producto de la reacción de trinitración ha disminuido en comparación con la muestra de poliestireno dinitrado utilizada, lo que sugiere una degradación de las cadenas poliméricas. Sin embargo, se pueden detectar intensas bandas de nitro en el espectro FT-IR (véase la Figura 41). Para determinar el grado de nitración de los productos de reacción de las nitraciones, en primer lugar se calculan los pesos moleculares de los poliestirenos nitrados en caso de nitración completa. El cálculo para esto se muestra en la Sección 3.4. Los resultados ($M_{nwcalculado}$) se enumeran en la Tabla 15.

Dado que el peso molecular del poliestireno trinitrado ha disminuido, su grado de nitración no se pudo calcular a partir del peso molecular. Esto se determinó mediante análisis elemental (véase la Sección 2.4.4). De la tabla 15 se desprende ya que no se ha producido una mononitración y dinitración completa del poliestireno.

2.4.4 Análisis elemental

Un procedimiento mucho más preciso para determinar el grado de nitración es el análisis elemental. Los resultados de estas mediciones se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 16: Resultados medidos y calculados del análisis elemental de los productos de reacción de las distintas nitraciones de poliestireno

	C [%] med.	cal.	H [%] med.	cal.	N [%] med.	cal.	O [%] med.	cal.
Mononitración	86,9	64,4	7,1	4,7	1,7	9,4	4,3	21,5
Dinitración en cloroformo	57,4	49,5	4,1	3,1	11,3	14,4	27,2	33,0
Dinitración en 1,2-dicloroetano	59,1	49,5	4,2	3,1	10,9	14,4	25,7	33,0
Trinitración	47,0	40,2	3,0	2,1	13,5	17,6	36,1	40,1
Observaciones: med.) medido; cal.) calculado								

La tabla anterior muestra que no ha tenido lugar ninguna mono-, di- y trinitración completa del poliestireno. Los resultados de los análisis elementales indican los siguientes grados de nitración de los productos de reacción:

- Mononitración: 13,3 % nitrado
- Dinitración en cloroformo: 131,2 % nitrado → 31,2 % dinitrado
- Dinitración en 1,2-dicloroetano: 124,9 % nitrado → 24,9 % dinitrado
- Trinitración: 176,9 % nitrado → 76,9 % dinitrado

La mononitración del poliestireno no tuvo éxito. Sólo se pudo nitrar el 13,3 % de los grupos estireno. El uso de un ácido más fuerte debería aumentar el nivel de nitración. Esto ya se puede observar en los productos de la reacción de

dinitración. Sin embargo, la dinitración del poliestireno no produjo poliestireno completamente dinitrado. Esto podría deberse a un control deficiente de la temperatura durante la nitración (véase la Sección 1.3.2). Aunque el producto de reacción de la trinitración presenta el mayor grado de nitración, sin embargo, no se pudo producir poliestireno trinitrado. Además, en esta reacción tuvo lugar una degradación de la cadena polimérica (véase la Sección 2.4.3).

2.4.5 Comportamiento térmico

Se calentaron muestras de las diversas nitraciones al rojo vivo en un tubo incandescente. El poliestireno mono- y dinitrado se descompuso con total normalidad, produciendo humo. La muestra trinitrada mostró ligeras tendencias hacia una reacción exotérmica. En ningún caso se observó deflagración ni siquiera descomposición explosiva.

Adicionalmente a los estudios mencionados anteriormente, se realizaron termogramas de las muestras de las distintas nitraciones. Para la comparación se analizaron también las muestras de poliestireno utilizadas. Las muestras se calentaron a este respecto bajo inundación de nitrógeno (20 ml/min) en cada caso con 10 K/min hasta una temperatura de 1000 °C. Estos termogramas registrados pueden observarse en la Figura 49 a la Figura 52. Cuando se calientan, las muestras nitradas se comportan de manera similar al poliestireno puro.

2.5 Comportamiento de sedimentación de nanotubos de carbono

2.5.1 Compuestos deficientes en electrones de bajo peso molecular

En la Figura 53 se muestran la muestra de referencia y la muestra con DDQ y TCNE después de la dispersión por medio de un sonotrodo. En la muestra 3 ya se pueden detectar grandes aglomerados. Las otras dos muestras también muestran una fuerte formación de aglomerados cuando se irradian con luz transmitida.

Después de tres días de almacenamiento, esta formación de aglomerados puede observarse más claramente. Pueden observarse otros registros de estas muestras en la Figura 54. Estos registros muestran claramente que los compuestos deficientes en electrones de bajo peso molecular no son suficientes para la funcionalización de los CNT. Esto también se refleja en las bajas constantes de formación (véase la Sección 2.3).

2.5.2 Compuestos deficientes en electrones de alto peso molecular

En la Figura 55 se muestran registros de las diversas muestras de CNT y poliestireno y poliestirenos nitrados en DMF directamente después de la dispersión por medio de un sonotrodo. Los registros muestran que los CNT están muy bien dispersados en todas las muestras. No pueden distinguirse aglomerados.

Sin embargo, después de la centrifugación de estas soluciones, aparece una imagen completamente nueva (véase la Figura 56). En el caso de las muestras 4 (CNT en DMF), 5 (poliestireno) y 8 (poliestireno trinitrado), pueden observarse CNT depositados en las paredes del tubo de centrifuga. Cuando las muestras se irradian con lámparas de luz diurna en espiral (véase la Sección 3.1.4), los líquidos aparecen más claros. En el caso del poliestireno mononitrado y dinitrado (muestras 6 y 7), los CNT permanecen en suspensión incluso después de una centrifugación larga y fuerte (3 horas, aprox. 6700 g). Estos dos aditivos mejoran enormemente la dispersión de los nanotubos de carbono.

2.5.3 Determinación de las masas de CNT dispersados

No sólo la documentación fotográfica del comportamiento de sedimentación muestra una mejora en la dispersión mediante poliestireno mononitrado y dinitrado. Esto también queda claro determinando el peso de los recipientes de muestra. La Figura 57 muestra que se pueden dispersar más CNT en el disolvente DMF mediante los productos de reacción de la mono- y dinitración de poliestireno. El cálculo subyacente para ello se expone en la Sección 3.6.

Con la ayuda de este ensayo puede determinarse qué cantidad de CNT pueden dispersarse adicionalmente en DMF usando 10 mg del aditivo. Estos resultados están resumidos en la Figura 58. La Figura 58 muestra que pueden dispersarse 2,2 mg de CNT con 10 mg del producto de reacción de la dinitración.

El producto de reacción de la trinitración también muestra una mejora a este respecto en la dispersabilidad, aunque tuvo lugar una degradación de la cadena polimérica. Estos resultados muestran que los polímeros deficientes en electrones, como por ejemplo el polinitrostireno, tienen un potencial muy alto para desarrollar aditivos eficaces para materiales compuestos de CNT-polímero.

3 Materiales y Métodos

3.1 Materiales y equipos de laboratorio utilizados

3.1.1 Donadores

3.1.1.1 Compuestos aromáticos condensados

Los donadores de electrones utilizados se indican en la Figura 59.

3.1.1.2 Nanotubos de carbono

Para el estudio de la influencia de los compuestos deficientes en electrones con respecto al comportamiento de sedimentación de los nanotubos de carbono se usaron los MWCNT "Nanocyl™ NC7000" de la empresa Nanocyl (sede en Auvelais, Bélgica). Estos CNT se prepararon mediante deposición catalítica en fase gaseosa de carbono (CCVD). Las propiedades de estos CNT se muestran en la siguiente tabla (N. S.A., "Nanocyl - The Carbon Nanotube Specialist", 10 de marzo de 2009. [En línea]. Disponible: [http://www. nanocyl .com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotubes](http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotubes). [Consultado el 18 de septiembre de 2014].).

Tabla 17: Propiedades de "Nanocyl™ NC7000" (N. S.A., "Nanocyl - The Carbon Nanotube Specialist", 10 de marzo de 2009. [En línea]. Disponible: [http://www. nanocyl .com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotubes](http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotubes). [Consultado el 18 de septiembre de 2014].)

Propiedad	Valor	Unidad	Método de medición
Pureza	90	%	TGA
Óxidos metálicos	10	%	TGA
Diámetro medio	9,5	nm	TEM
Longitud promedio	1,5	µm	TEM
Superficie específica	250-300	m ² ·g ⁻¹	BET

Se crearon registros de estos CNT por medio de un microscopio electrónico de barrido (véase la Sección 3.1.4). Estos pueden observarse en la Figura 60 y la Figura 61. En estas figuras puede detectarse una fuerte formación de aglomerados de los CNT.

3.1.2 Aceptores

3.1.2.1 Compuestos deficientes en electrones de bajo peso molecular

Los aceptores de electrones utilizados se muestran en la Figura 62. Las sustancias nitrosobenceno y clorhidrato de anilina se seleccionaron específicamente según los parámetros de Hammett.

3.1.2.2 Compuestos deficientes en electrones de alto peso molecular

Se utilizó poliestireno nitrado como compuesto deficiente en electrones de alto peso molecular. Para ello, en este trabajo se realizaron ensayos sobre la mono-, di- y trinitración del poliestireno. El poliestireno puro utilizado fue producido especialmente (O. Repp, Untersuchungen zur Polymerisation von Styrol, Diplomarbeit, TH Nürnberg, 2012.).

Se utilizaron muestras de poliestireno de los siguientes ensayos:

- Poliestireno amorfo (para mono- y dinitración en cloroformo)
- Poliestireno amorfo y cristalino (para dinitración en 1,2-dicloroetano)

El peso molecular de estas muestras está indicado en la Sección 2.4.3. En la Figura 63 se muestran las fórmulas estructurales del poliestireno y poliestireno mono-, di- y trinitrado. Se muestra en cada caso una posible forma de sustitución para los poliestirenos nitrados.

3.1.3 Otros productos químicos

Tabla 18: Productos químicos utilizados

Nombre	Propiedades	Número CAS	Proveedores	Número de artículo
Cloroformo	≥ 99 %, para síntesis	67-66-3	Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Alemania)	Y015.2
2-Propanol	≥ 99,5 %, para síntesis	67-63-0	Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Alemania)	9866,1
1,2-Dicloroetano	≥ 99 %, para síntesis	107-06-2	Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Alemania)	T869.2

(continuación)

Nombre	Propiedades	Número CAS	Proveedores	Número de artículo
N,N-Dimetilformamida (DMF)	≥ 99,5 %, para síntesis	68-12-2	Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, Alemania)	6251,1
Ácido sulfúrico	solución aprox. al 96 % en agua, para análisis	7664-93-9	Acros Organics, parte de Fischer Scientific GmbH (Nidderau, Alemania)	124640011
Ácido nítrico	100 %, fumante, para análisis	7697-37-2	Merck KGaA (Darmstadt, Alemania)	100455
Tetrafluoroborato de nitronio	96 %	13826-86-3	Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Alemania)	B20167

3.1.4 Equipos de laboratorio y coadyuvantes químicos utilizados

5 **Balanza analítica**

Las muestras se pesaron en cada caso con la balanza analítica Sartorius BA 110 S de la empresa Sartorius (Göttingen, Alemania). Esta balanza tiene una capacidad máxima de 110 g y una legibilidad de 0,1 mg.

10 **Gas protector de argón**

Se usó Argon 6.0 de la empresa Westfalen AG (Münster, Alemania). El grado de pureza del argón asciende al 99,9999 % en volumen. Las partes constituyentes secundarias son nitrógeno (< 0,0001 % en volumen), oxígeno (< 0,00005 % en volumen), agua e hidrocarburos (< 0,00001 % en volumen). Adicionalmente, este gas se hizo pasar a través de un cartucho de purificación posterior de gas.

Cartucho de purificación posterior de gas

Se utilizó el cartucho pequeño ALPHAGAZ Purifier O₂-Free de la empresa Air Liquide (París, Francia). Con este cartucho puede separarse oxígeno (pureza final < 5 ppb) y humedad (pureza final < 30 ppb) del gas.

Espectrómetro FT-IR

Los espectros IR se registraron en un espectrómetro FT-IR Nicolet 6700 de la empresa Thermo Scientific (Waltham, EE.UU.).

Agitador magnético

Se usó el agitador magnético RCT basic de la empresa IKA (Staufen, Alemania). El intervalo de temperatura de calentamiento se encuentra entre 25 °C y 310 °C con una potencia de calentamiento de 600 W. El intervalo de número de revoluciones se encuentra entre 0 y 1500 rpm.

Tamiz molecular

Se usó el tamiz molecular 4A del tipo 514 en forma de perlas de la empresa Carl Roth (Karlsruhe, Alemania) (número de artículo: 8471.2).

Microscopio electrónico de barrido

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido LEITZ AMR - 1000 para obtener registros de los CNT. El intervalo de aumento va desde 10 : 1 hasta 100.000 : 1.

Lámpara de luz diurna en espiral

Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara de luz diurna en espiral de la empresa Walimex. Ésta tiene un consumo de energía nominal de 125 W. La temperatura de color asciende a 5400 K y el índice de reproducción cromática Ra 82-85. La lámpara de luz diurna en espiral se presentó con la pantalla mate Helios BIGLAMP 501 Mega de la empresa B.I.G. Brenner Import- und Großhandels GmbH (Weiden). El reflector de aluminio tiene un diámetro de 30 cm.

Pulverizador catódico

Para el registro de imágenes REM de los CNT, las muestras se trataron con el Mini Sputter Coater SC7620 de Quorum

Technologies. La pulverización catódica se llevó a cabo durante 90 segundos bajo atmósfera de argón con una corriente de 18 mA. En la pulverización catódica se utiliza un objetivo de oro y paladio.

Cámara reflex

5 Las fotografías mostradas fueron tomadas con la cámara reflex digital Olympus E-5 de la empresa Olympus (Shinjuku, Japón). El objetivo utilizado fue el Olympus Zuiko Digital ED 12-60 mm, F2.8-4.0 SWD.

Dispositivo de medición de temperatura

10 La temperatura se midió durante la nitración por medio de un aparato de medición de temperatura VOLTcraft K101 de la empresa Voltcraft (Wollerau, Alemania). Éste puede mostrar temperaturas de -200 a +1370 °C. Como sensor de temperatura se utilizó un termoelemento PT100.

Microbalanza térmica

15 Los termogramas se registraron en la microbalanza térmica TG 209 F1 Libra® de la empresa NETZSCH (Selb, Alemania).

Procesador de ultrasonido

20 Para la dispersión de los CNT se utilizó el procesador de ultrasonido UP400S (400 vatios, 24 kHz) de la empresa Hielscher Ultrasonics (Teltow, Alemania). El sonotrodo de titanio tiene un diámetro de 22 mm.

Espectrómetro UV/vis

25 Los espectros UV/Vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 100 Scan UV/Vis de la empresa VARIAN (Santa Clara, EE.UU.) a 25 °C. Para las mediciones se utilizaron cubetas de cuarzo de 3 ml y 10 mm de anchura. Además, se usó la Finnpiptette® F3 de la empresa Thermo Scientific para llenar las cubetas de cuarzo. Por medio de esta pipeta pueden transferirse volúmenes de 100 a 1000 µl.

Sistema de bomba de vacío

35 Se usó el sistema de bomba de vacío PC 2004 VARIO de la empresa Vacuubrand (Wertheim, Alemania). Con una velocidad máxima de succión de 3,8 m³/h se puede alcanzar un vacío final de hasta 2 mbar.

Armario de secado a vacío

40 Las muestras se secaron en el armario de secado a vacío APT.line™ BD (E2) de la empresa Binder (Tuttlingen, Alemania).

Centrifugadora

45 Se utilizó la centrifugadora Beckman J2-21 de la empresa Beckman Coulter (Brea, California). La potencia asciende a 5000 W. La energía cinética es de 175300 Nm. Para la centrifugación se utilizó el rotor JA-14. Se pueden alcanzar hasta 50400 g.

3.2 Parámetros de Hammett

50 La siguiente tabla muestra los parámetros de Hammett de algunos sustituyentes seleccionados, que fueron determinados por Corwin Hansch, ordenados según el tamaño del efecto mesomérico. Tabla 19: Parámetros de Hammett de varios sustituyentes (C. Hansch, A. LEO y R.W. Taft, "A Survey of Hammett Substituent Constants and Resonance and Field Parameters", Chemical Reviews, pág. 165-195, 1991.)

N.º	Sustituyente	σ_m	σ_p	$\sigma_m - \sigma_p (\approx \pm M)$
31	NO	0,62	0,91	-0,29
325	CH=C(CN) ₂	0,66	0,84	-0,18
84	CN	0,56	0,66	-0,10
64	COCl	0,51	0,61	-0,10
118	COOH	0,37	0,45	-0,08
127	CONH ₂	0,28	0,36	-0,08
32	NO ₂	0,71	0,78	-0,07
117	CHO	0,35	0,42	-0,07
66	CCl ₃	0,4	0,46	-0,06
175	C≡CH	0,21	0,23	-0,02

(continuación)

N.º	Sustituyente	σ_m	σ_p	$\sigma_m - \sigma_p (\approx \pm M)$
189	CH ₂ CN	0,16	0,18	-0,02
101	CHCl ₂	0,31	0,32	-0,01
120	CH ₂ Cl	0,11	0,12	-0,01
43	H	0	0	0,00
193	CH=CH ₂	0,06	-0,04	0,10
5	Cl	0,37	0,23	0,14
2	Br	0,39	0,23	0,16
28	I	0,35	0,18	0,17
58	NH ₃ ⁺	0,86	0,6	0,26
15	F	0,34	0,06	0,28
45	OH	0,12	-0,37	0,49
51	NH ₂	-0,16	-0,66	0,50

En esta tabla, al NH₃⁺ se le atribuye un efecto mesomérico positivo (M = 0,26). Sin embargo, no está claro que este sustituyente deba presentar un efecto +M. Para someter a estudio este sustituyente, el clorhidrato de anilina se incluyó en la serie de ensayos como compuesto deficiente en electrones. En el experimento (véase la Sección 2.1) no se pudo detectar ninguna interacción π del clorhidrato de anilina.

3.3 Diagramas para la determinación de las constantes de formación y coeficientes de extinción de complejos de transferencia de carga

Los diagramas se muestran en la Figura 64, que fueron creados para calcular las constantes de formación y los coeficientes de extinción de los complejos de transferencia de carga.

3.4 Cálculo del peso molecular y del grado de nitración de los poliestirenos nitrados

Los siguientes cálculos se basan en el supuesto de que no tuvo lugar ninguna degradación de la cadena polimérica durante la nitración. Esto significa que el grado de polimerización se mantiene después de la nitración.

3.4.1 Peso molecular

El grado de polimerización P del poliestireno (PS) utilizado y el peso molecular de los poliestirenos nitrados se calculan como sigue.

$$P = \frac{M_{PS}}{M_{Estireno}}$$

$$M_{PSmonom.} = M_{PS} - P \cdot M_{\frac{1}{2}H_2} + P \cdot M_{NO_2}$$

$$M_{PSdin.} = M_{PS} - P \cdot 2 \cdot M_{\frac{1}{2}H_2} + P \cdot 2 \cdot M_{NO_2}$$

$$M_{PStrin.} = M_{PS} - P \cdot 3 \cdot M_{\frac{1}{2}H_2} + P \cdot 3 \cdot M_{NO_2}$$

Los pesos moleculares necesarios para ello se resumen en la Tabla 20.

Tabla 20: Peso molecular de estireno, hidrógeno y un grupo nitro			
	Estireno	Hidrógeno	Grupo nitro
Peso molecular M [g mol ⁻¹]	104,15	1,008	46,010

3.4.2 Grado de nitración de la mononitración

Para calcular el grado de nitración, debe conocerse el número (AZ) de grupos estireno nitrados. Por medio de las siguientes ecuaciones y de los pesos moleculares determinados mediante la medición por CPG, el número de grupos estireno nitrados se calcula de la siguiente manera.

$$AZ_{GrEstirenomonon} = \frac{M_{PSmonon,exp} - M_{PS}}{M_{NO_2} - M_{\frac{1}{2}H_2}}$$

Finalmente, el grado de nitración (NG) puede calcularse por medio de estos valores.

$$NG_{Monon} = \frac{AZ_{GrEstirenomonon}}{P}$$

3.4.3 Grado de nitración de la dinitración

El cálculo del grado de nitración de la dinitración se basa en el supuesto de que inicialmente todos los grupos estireno están completamente mononitrados. Por tanto, para el peso molecular de los grupos nitro añadidos mediante dinitración se aplica la siguiente ecuación:

$$M_{Gr-NO_2añad} = M_{PSdinep} - M_{PSmonon}$$

Ahora se puede determinar el número de grupos nitro adicionales.

$$AZ_{Gr-NO_2añad} = \frac{M_{Gr-NO_2añad}}{M_{NO_2} - M_{\frac{1}{2}H_2}}$$

Esto da como resultado el grado de nitración:]

$$NG_{Dip} = \frac{AZ_{Gr-NO_2añad}}{P}$$

El grado de nitración de la trinitración no se puede calcular utilizando los valores de la medición por CPG, ya que el peso molecular del poliestireno disminuyó después de la nitración.

3.5 Cálculo del número g

Para la centrifugación se utilizó el rotor JA-14 de la empresa Beckman Coulter. En este rotor se pueden colocar seis recipientes de centrifuga de 250 ml. La geometría de este rotor se muestra en la Figura 65. Los radios ($r_{m\acute{a}x}$, r_{pro} , $r_{m\acute{i}n}$) se indican para tubos de centrifuga de 250 ml (véase la Tabla 21).

Dado que en las investigaciones de este trabajo se utilizaron insertos adaptadores, pudieron utilizarse tubos de centrifuga de 50 ml. Por esta razón, los radios $r_{m\acute{a}x}$ y $r_{m\acute{i}n}$ indicados en la Figura 65 deben corregirse en función del espesor de pared de estos insertos (15 mm). Los valores corregidos se muestran en la Tabla 21 a continuación.

Tabla 21: Valores indicados y corregidos para los radios del rotor JA-14 de Beckman Coulter (Beckman Coulter, *Beckman Coulter JA-14 Fixed Angle Rotor Manual*, 2014.)

	$r_{m\acute{a}x}$ [mm]	r_{pro} [mm]	$r_{m\acute{i}n}$ [mm]
Valores indicados	137	86	35
Valores corregidos	122	86	50

Las aceleraciones centrípetas relativas se calcularon por medio de las siguientes ecuaciones a_z para los radios corregidos de la Tabla 21 como múltiplo de la aceleración debida a la gravedad g .

$$a_z = \frac{r \cdot \omega^2}{g} \text{ con } \omega = 2 \cdot \pi \cdot n_D$$

En estas ecuaciones, n_D corresponde al número de revoluciones y ω a la velocidad angular. Con un número de revoluciones de 7000 rpm, se obtienen las siguientes aceleraciones centrípetas para los radios corregidos indicados en la Tabla 22:

Tabla 22: Aceleración centrípeta como múltiplo de g con un número de revoluciones del rotor de 7000 rpm

$a_{Zm\acute{a}x} \cdot 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$	$a_{Zpro} \cdot 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$	$a_{Zmin} \cdot 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
6683	4711	2739

3.6 Cálculo de las masas de los CNT dispersados

Tras 24 horas de secado a 90 °C, se determina en primer lugar el peso vacío de los recipientes de muestra $m_{vacío}$.

- 5 Tras llenar los tubos de centrifuga con los CNT, los aditivos y DMF, se someten a sonicación las muestras y, a continuación, se extraen los CNT dispersados en DMF utilizando una pipeta. A este respecto, no se puede eliminar todo el líquido, de lo contrario, también se eliminarán los CNT no dispersados. La cantidad de líquido que queda se define como V_{resto} .
- 10 Luego, los recipientes de muestra se secan a vacío a 90 °C durante tres días y a continuación se pesan (m_{seco}). Debido a ello puede determinarse la siguiente modificación de masa (m_{dif}).

$$m_{dif} = m_{seco} - m_{vacío}$$

- 15 Debido a que en todas las muestras se disuelven 10 mg de aditivo en 40 ml de DMF, la concentración es constante en estas muestras ($c = 0,25 \text{ mg/ml}$). Por consiguiente puede determinarse el peso del aditivo.

$$m_{aditivo} = c \cdot V_{resto}$$

- 20 Para tener en cuenta la influencia de los recipientes de muestra sobre la modificación de peso, los tubos de centrifuga vacíos (muestras cero) primero se secan en el horno a 90 °C durante 24 horas y luego se pesan. A continuación se secan éstos a vacío a 90 °C durante tres días en el armario de secado y se pesan nuevamente. A este respecto, puede determinarse una pérdida de peso media de $m_{pérdida} = 2,7 \text{ mg}$.

- 25 Con estos valores, ahora puede determinarse la masa de los CNT dispersados y no dispersados.

$$m_{nodisp} = m_{dif} - m_{aditivo} + m_{pérdida}$$

$$m_{disp} = 10 \text{ mg} - m_{nodisp}$$

- 30 Finalmente, restando la cantidad de CNT dispersados en la muestra de referencia 4 (solo DMF), se calcula la masa de los CNT dispersados mediante el aditivo.

$$m_{aditivodisp} = m_{disp} - m_{DMFdisp}$$

- 35 En la siguiente tabla se resumen los datos medidos y calculados.

Tabla 23: Determinación del peso de los tubos de centrifuga

Número de muestra	4	5	6	7	8
Peso de los tubos de centrifuga vacíos $m_{vacío}$ [g]	10,4595	10,4542	10,4515	10,4477	10,4461
Peso de los tubos de centrifuga después de la sonicación y el secado	10,4599	10,4549	10,4511	10,4462	10,4473
m_{seco} [g] Diferencia m_{dif} [mg]	0,4	0,7	-0,4	-1,5	1,2
Volumen residual V_{resto} [ml]	6	3	1,5	1,3	6
Masa de aditivo en tubo de centrifuga $m_{aditivo}$ [mg]	-	0,8	0,4	0,3	1,5
Diferencia sin aditivo y con consideración adicional de las muestras cero m_{nodisp} [mg]	3,1	2,6	1,9	0,8	2,4
CNTS dispersados m_{disp} [mg por 10 mg de aditivo]	6,9	7,4	8,1	9,2	7,6
CNTS dispersados mediante el aditivo $m_{aditivodisp}$ [mg por 10 mg de aditivo]	-	0,4	1,2	2,2	0,7

- 40 **4 Copolímero deficiente en electrones**

4.1 Copolímero de bloque deficiente en electrones

- 45 La Figura 66 muestra a modo de ejemplo un polímero deficiente en electrones de acuerdo con la invención. El polímero es un copolímero de bloque con un bloque deficiente en electrones, que en el ejemplo es un dinitropoliestireno (las unidades de repetición son los compuestos deficientes en electrones dinitroestireno) y un bloque adicional, que en el ejemplo es un polietileno. Mientras que el bloque de dinitropoliestireno, gracias a la interacción π del nanomaterial de carbono, en el ejemplo un nanotubo de carbono, es afín, es afín el bloque adicional para el polímero, en el que se va a dispersar el nanomaterial de carbono.

- 50 **4.2 Ejemplo de obtención de un polímero deficiente en electrones**

4.2.1 Síntesis de un poli(estireno-co-isopreno)

Se realizó la síntesis del copolímero de bloque de poli(estireno-co-isopreno), como se representa en la Figura 67, mediante una polimerización aniónica a temperatura ambiente. Para ello, se selló con un tabique un matraz Schlenk (100 ml) que se había secado durante la noche a 120 °C y se calentó con una pistola de aire caliente con la llave de paso abierta. Una vez que el matraz se enfrió, se inundó con argón a través del tabique utilizando un globo y una cánula. Esto sucedió con la llave de paso abierta durante un espacio de tiempo de 15 minutos. Para evitar la entrada de aire en el pistón, el globo de argón sólo se retiró durante la reacción, para rellenarlo. La adición del disolvente, del iniciador y de los productos de partida se realizó sólo con inyección a través del tabique con la llave de paso abierta. La llave de paso estuvo cerrada durante la reacción.

Se colocaron 50 ml de ciclohexano (presecado y recién destilado) como disolvente en el recipiente de reacción libre de oxígeno y de agua. A esto, se añadió cuidadosamente gota a gota n-BuLi (1,6 M en ciclohexano), hasta que apareció un ligero color amarillo, que no desapareció después de 10 minutos de agitación. Luego se añadieron otros 100 µl (0,16 mmol) de n-BuLi. Después de agitar durante 15 minutos, se inyectaron en el matraz 13,32 ml (9,06 g = 133 mmol) de isopreno (presecado y recién destilado). La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas, en donde el color amarillo continuó intensificándose durante las primeras 2 horas.

Al día siguiente, se realizó la adición de 4,52 ml (4,10 g = 39,5 mmol) de estireno (presecado y recién destilado), con lo cual apareció un color naranja claro, que se volvió rojo con el tiempo. Después de agitar durante 17 horas, se detuvo la reacción con una pequeña cantidad de metanol. A este respecto, el color de la mezcla de reacción desapareció.

La solución se precipitó en 500 ml de metanol helado, en el que se disolvieron 0,26 g de 2,6-di-terc-butil-p-cresol, utilizando una varilla de vidrio. El sólido blanco obtenido tenía una consistencia a modo de resina. Para la purificación, el polímero resultante se lavó tres veces con en cada caso 50 ml de metanol frío después de la separación por filtración con succión y se secó en un horno de vacío a 40 °C durante 2 días. El producto era 11,62 g de un polímero blanquecino, esto corresponde a un rendimiento del 88,3 %.

4.2.2 Hidrogenación del poli(estireno-co-isopreno)

Para la hidrogenación, como se representa en la Figura 68, se dispusieron 320 ml de una mezcla de isómeros de xileno en un matraz de tres cuellos de 500 ml y en éste se disolvieron 6,25 g del copolímero de bloque poli(estireno-co-isopreno) con agitación. Esta cantidad contiene un número de aproximadamente 63 mmol de equivalentes de doble enlace. Se añadió nitrógeno a la mezcla de reacción a través de un tubo de vidrio durante la reacción, adicionalmente había un condensador de reflujo sobre el matraz. Después de calentar hasta 135 °C en un baño de aceite, se añadieron a través de un embudo de polvo 23,44 g (126 mmol) de p-toluenosulfonilhidrazida y se cerró el aparato. Luego, la mezcla se agitó durante 17 horas.

La solución aún caliente se precipitó lentamente en 700 ml de metanol helado a través de una varilla de vidrio. Después de la separación por filtración con succión, el polímero se lavó dos veces con 100 ml de agua caliente y se secó durante la noche a 50 °C en un horno de vacío. El producto era 5,37 g de un polímero transparente, esto corresponde a un rendimiento del 84,3 %.

4.2.3 Nitración del copolímero de bloque poli(estireno-co-2-metilbutileno)

Para la nitración que se muestra en la Figura 69, se conectó un condensador de reflujo con un tubo de secado y un sensor de temperatura a un matraz de tres cuellos de 100 ml. En el matraz se dispusieron 50 ml de cloroformo, en el que se disolvieron 1,77 g del copolímero durante un espacio de tiempo de una hora con agitación. Para el enfriamiento se dispuso de una mezcla fría de cloruro de calcio y hielo en una relación de 1:1. El ácido sulfonítrico se preparó a partir de 5 ml de ácido nítrico (p>99 %) y 7 ml de ácido sulfúrico (p=96 %) en un vaso de precipitados en un baño de hielo. Después de que la solución de polímero en cloroformo se enfriara hasta -10 °C, el ácido sulfonítrico se añadió cuidadosamente gota a gota a través de un embudo de goteo con presión compensada, para que la temperatura no superara 0 °C. A continuación, se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente. Apareció una decoloración marrón amarillenta, después de algún tiempo se pudo reconocer un sólido amarillento, que se despegó.

La solución de reacción se precipitó cuidadosamente en 200 ml de isopropanol enfriado con hielo con desarrollo de humo blanco. Se formó un sólido amarillo, que se separó por filtración con succión y se lavó dos veces con 50 ml de isopropanol frío. Para una purificación adicional, el sólido se disolvió en 100 ml de DMF, la solución se filtró y luego se precipitó en 500 ml de agua. Después de la separación por filtración con succión, se lavó cuatro veces con 100 ml de agua y 2 veces con 50 ml de isopropanol. El producto eran 1,74 g de un polvo amarillo, esto corresponde a un rendimiento del 79,6 % suponiendo que esté presente una dinitración completa. Las características descritas en la descripción anterior, las reivindicaciones y los dibujos pueden ser importantes tanto individualmente como en cualquier combinación para la implementación de la invención en sus diversas realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de un nanomaterial de carbono en un medio de dispersión, en donde el medio de dispersión contiene un polímero deficiente en electrones y un polímero distinto del polímero deficiente en electrones, caracterizada por que el polímero deficiente en electrones es un copolímero de bloque.
2. Dispersión según la reivindicación 1, caracterizada por que el polímero deficiente en electrones presenta un compuesto aromático deficiente en electrones.
3. Dispersión de un nanomaterial de carbono en un medio de dispersión, en donde el medio de dispersión contiene un polímero deficiente en electrones, en donde al menos una parte de las unidades de repetición del polímero deficiente en electrones son compuestos aromáticos deficientes en electrones, compuestos aromáticos deficientes en electrones que están conjugados con uno o varios grupos laterales aceptores de electrones, caracterizada por que el medio de dispersión presenta además del polímero deficiente en electrones otro polímero, que es diferente del polímero deficiente en electrones.
4. Dispersión según la reivindicación 3, caracterizada por que el polímero deficiente en electrones es un copolímero.
5. Dispersión según la reivindicación 4, caracterizada por que el polímero deficiente en electrones es un copolímero de bloque.
6. Dispersión según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el nanomaterial de carbono comprende nanotubos de carbono.
7. Uso de un polímero deficiente en electrones en un medio de dispersión para modificar el comportamiento de dispersión del nanomaterial de carbono en el medio de dispersión, en donde al menos una parte de las unidades de repetición del polímero deficiente en electrones son compuestos aromáticos deficientes en electrones, compuestos aromáticos deficientes en electrones que están conjugados con uno o varios grupos laterales aceptores de electrones; caracterizado por que el medio de dispersión presenta además del polímero deficiente en electrones otro polímero, que es diferente del polímero deficiente en electrones.
8. Procedimiento para producir un material que contiene polímero, en el que se mezcla una dispersión de un nanomaterial de carbono con un medio de dispersión, que contiene un polímero deficiente en electrones, con un polímero, que es diferente del polímero deficiente en electrones, caracterizado por que el polímero deficiente en electrones es un copolímero de bloque.

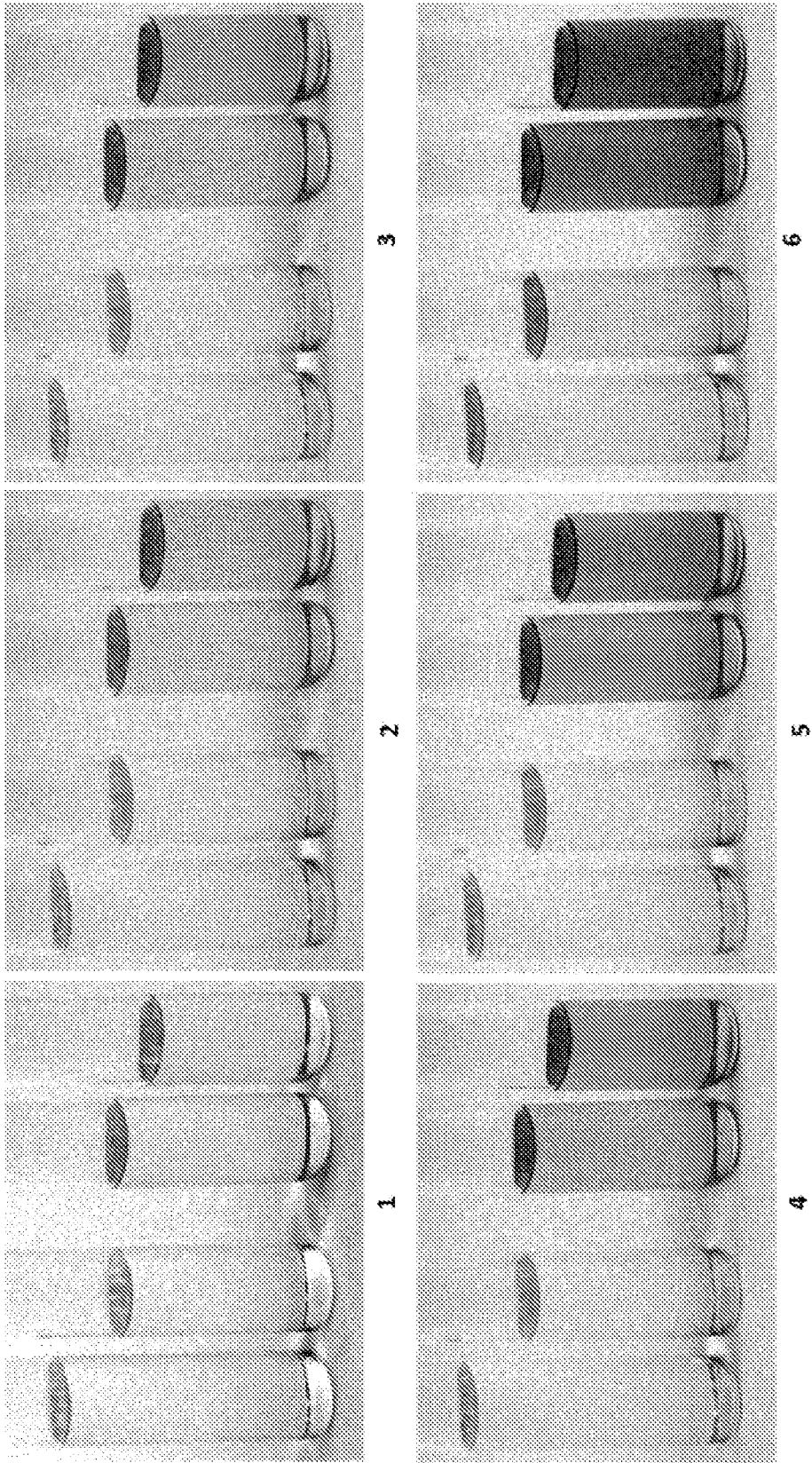


Figura 1

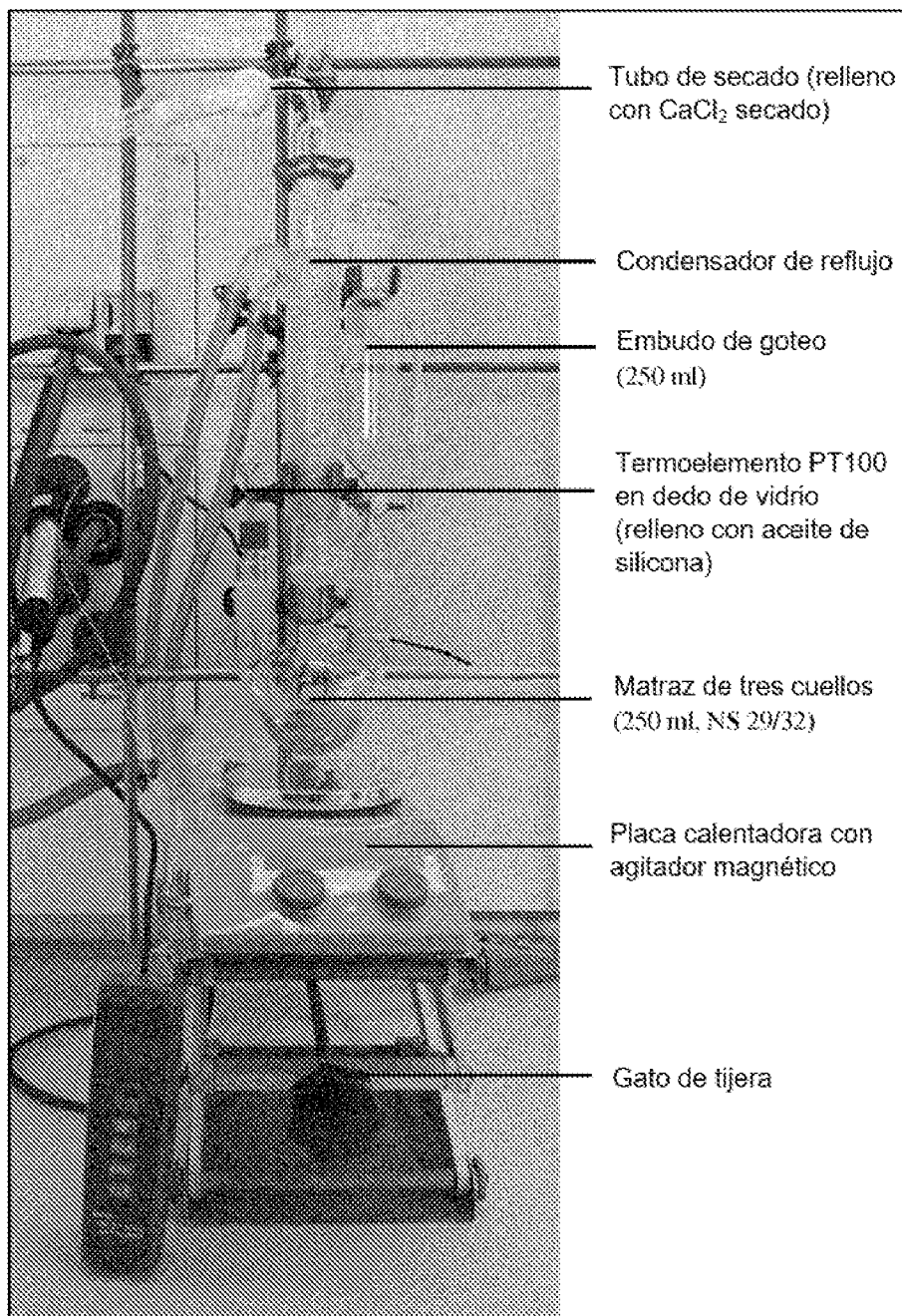


Figura 2

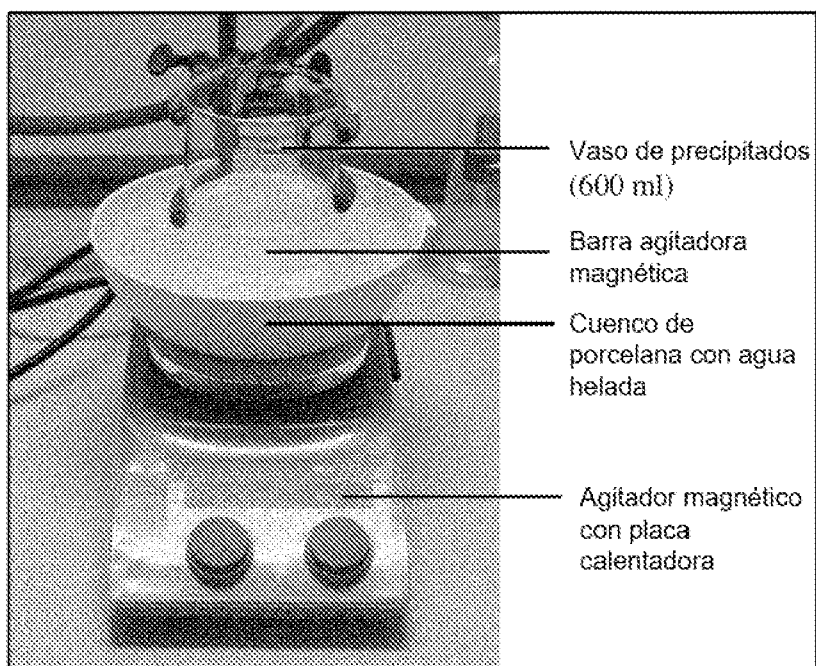


Figura 3

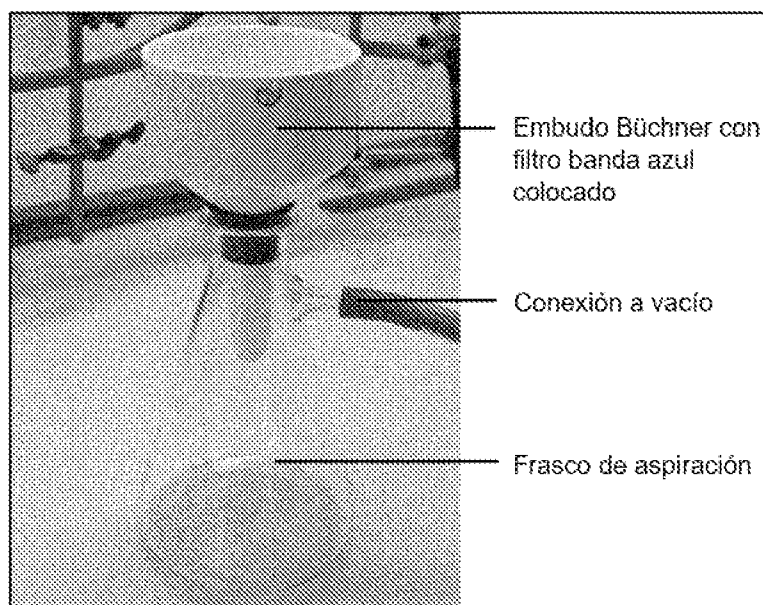


Figura 4

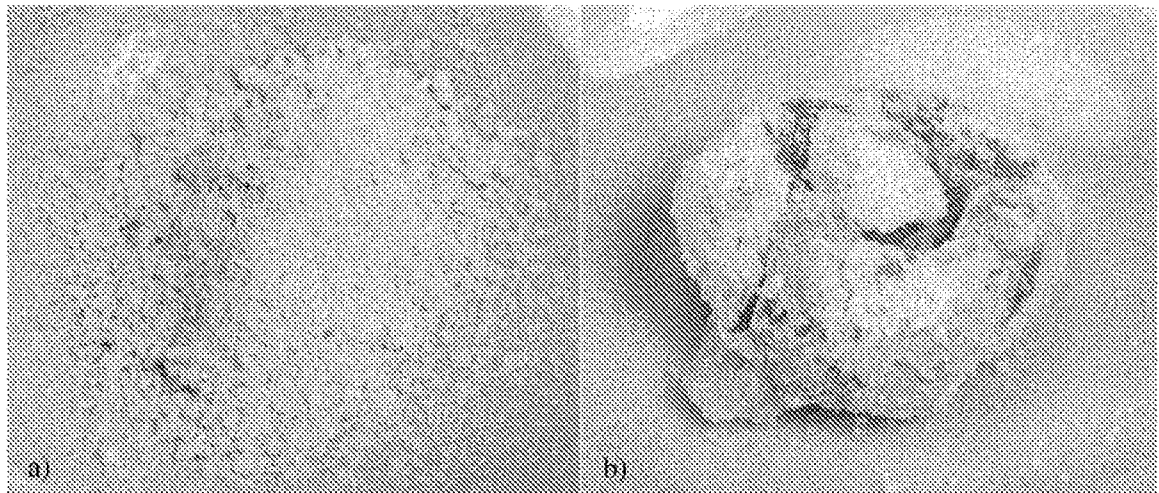


Figura 5

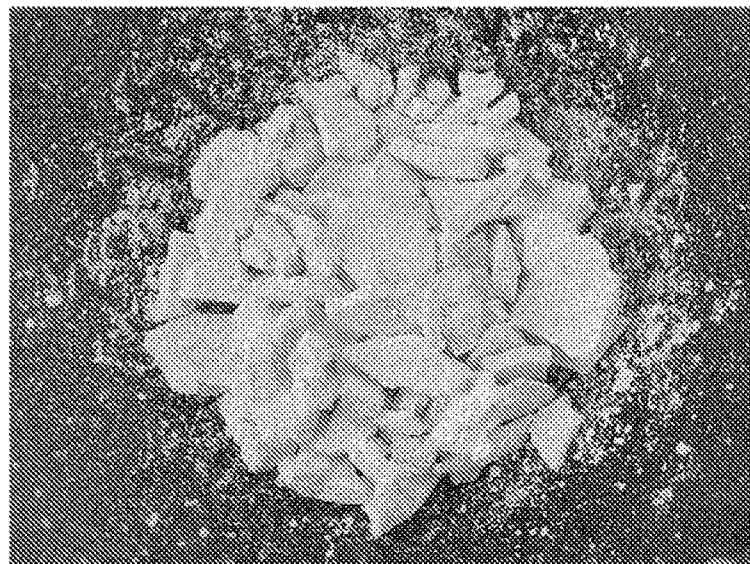


Figura 6



Figura 7

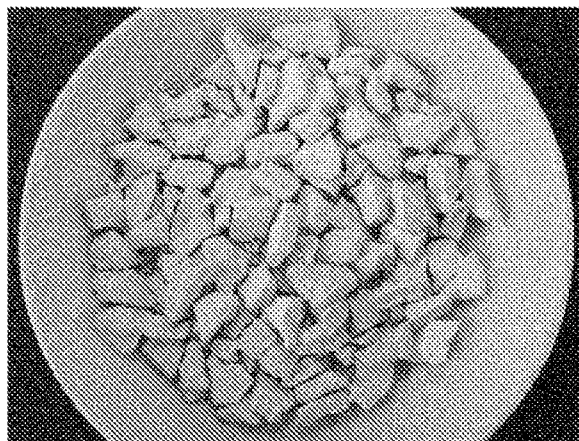


Figura 8

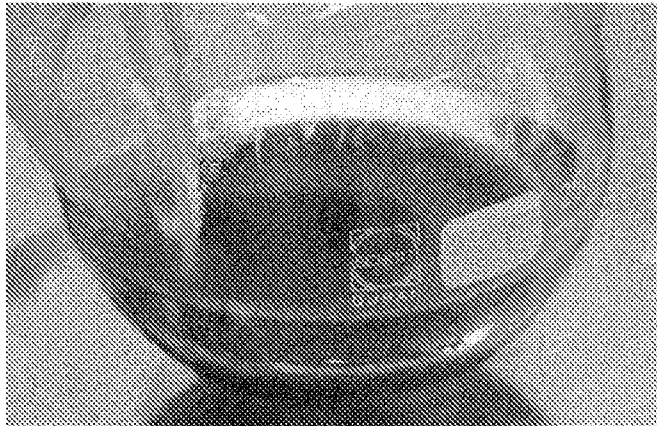


Figura 9

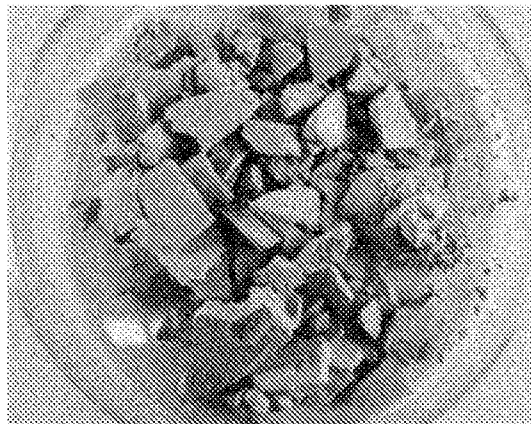


Figura 10

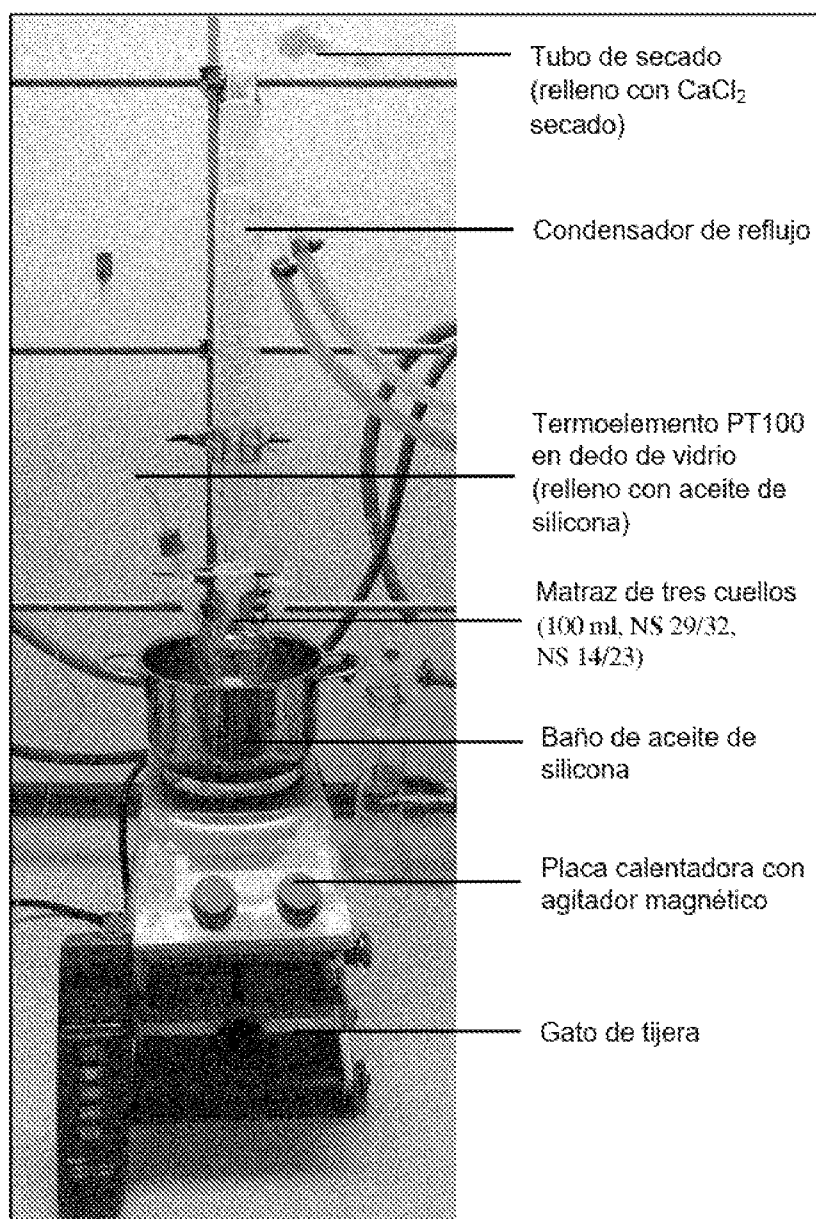


Figura 11

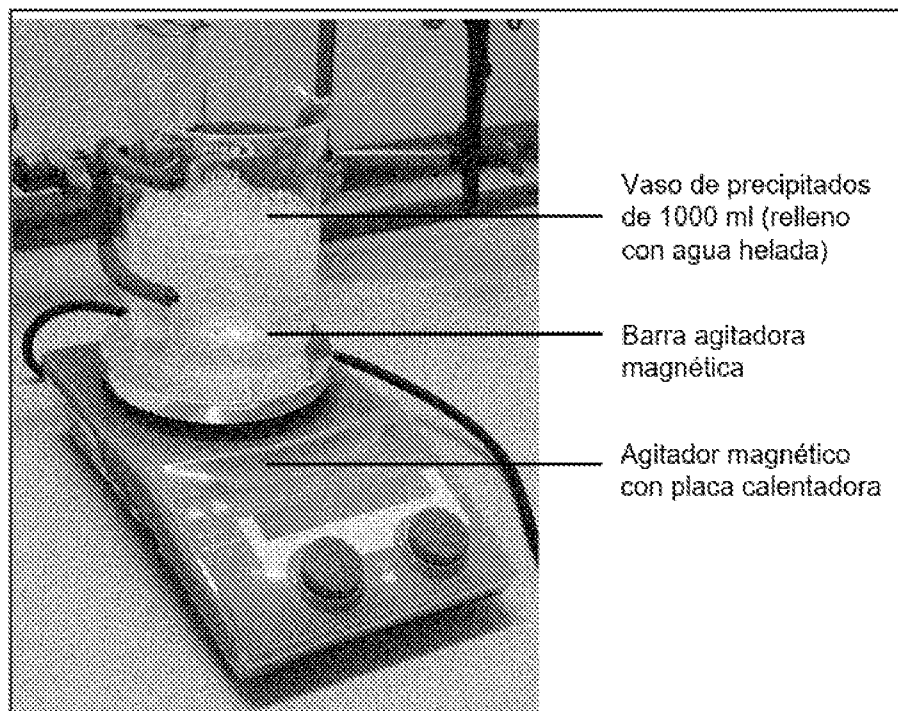


Figura 12

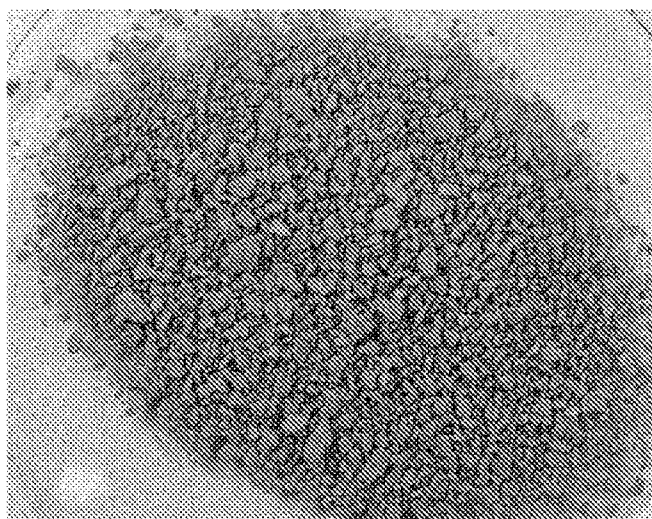


Figura 13

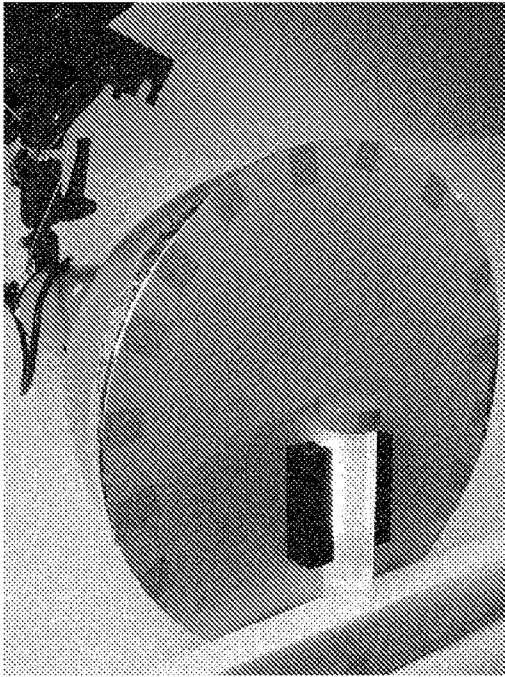


Figura 14

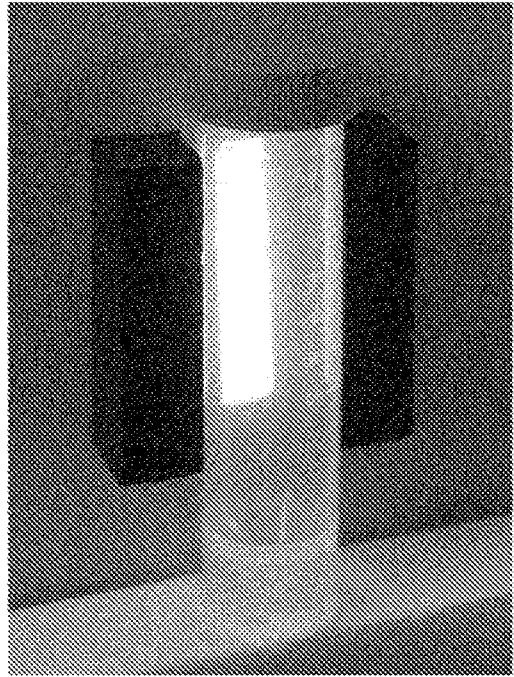


Figura 15

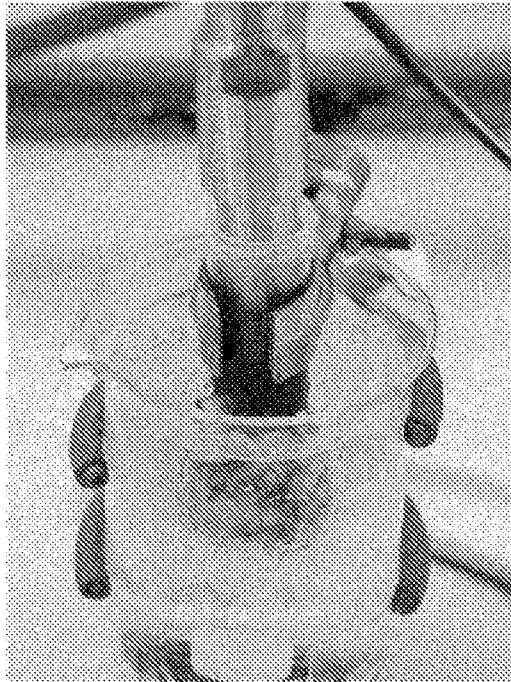


Figura 16

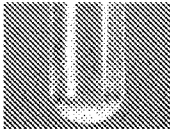
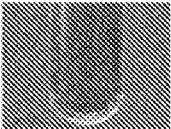
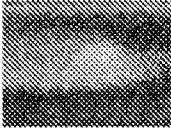
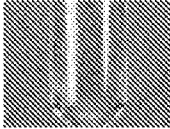
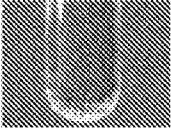
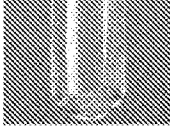
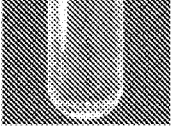
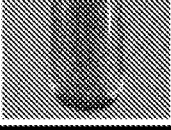
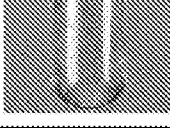
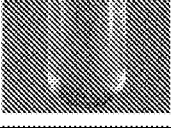
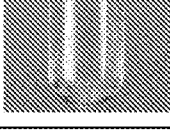
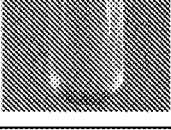
Aceptor	Color de polvo	Color de la solución en cloroformo	Color de después de la adición de naftaleno	Formación de cristal
Cloranilo	amarillo 	amarillo 	naranja 	no 
1,4-Benzo-quinona	amarillo 	amarillo 	naranja 	no 
Cloruro de cianuro	blanco 	incolore 	incolore 	no 
2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ)	amarillo/naranja 	amarillo/naranja 	verde oscuro 	sí 
7,7,8,8-Tetracianoquino-dimetano (TCNQ)	marrón/verde 	marrón/verde 	marrón/verde 	no 
Tetraciano-etileno (TCNE)	gris 	incolore 	violeta 	sí 
Nitrosobenceno	beige 	azul 	azul 	no 
Clorhidrato de anilina	blanco 	incolore 	incolore 	no 

Figura 17

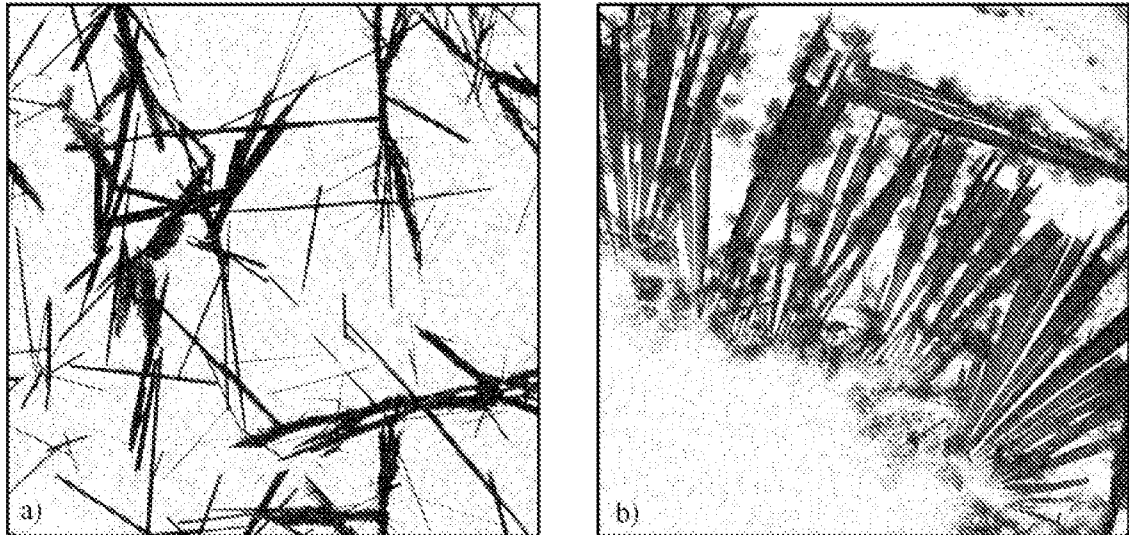


Figura 18

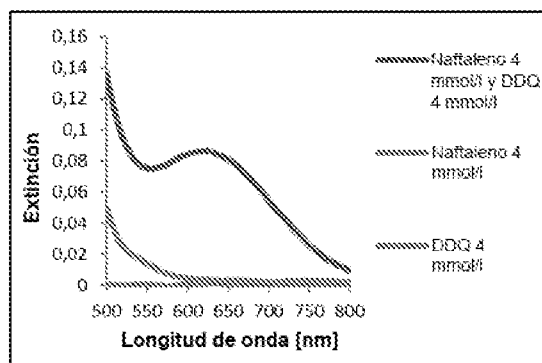


Figura 19

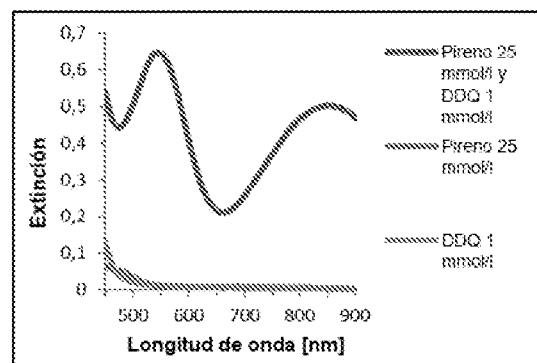


Figura 20

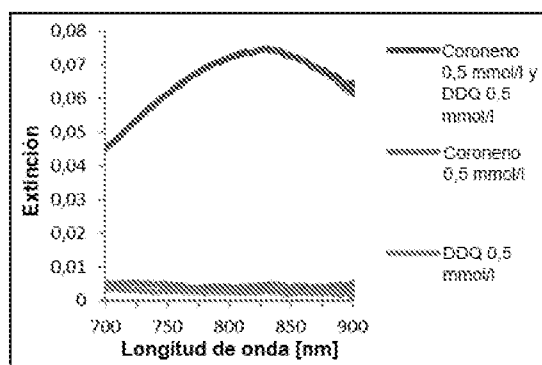


Figura 21

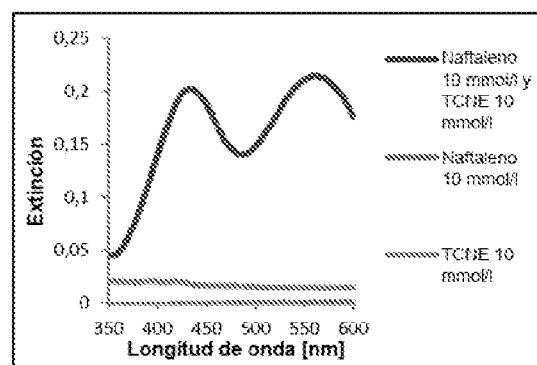


Figura 22

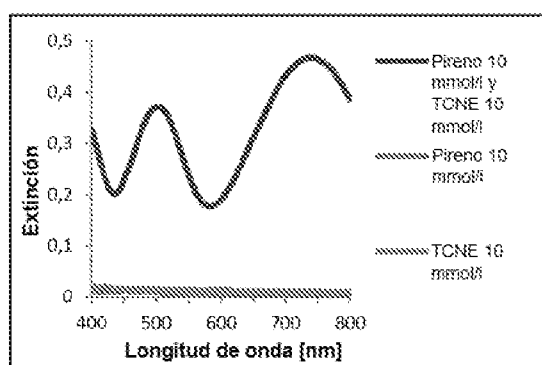


Figura 23

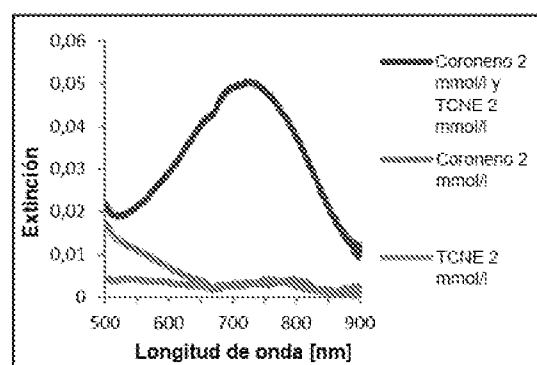


Figura 24

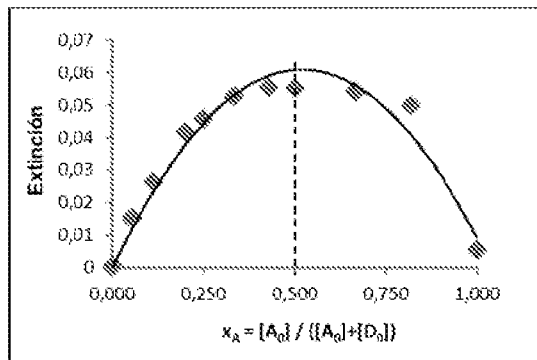


Figura 25

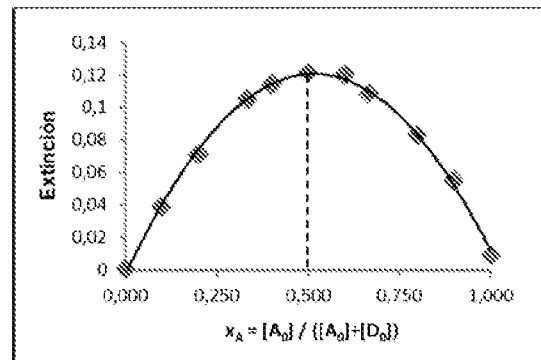


Figura 26

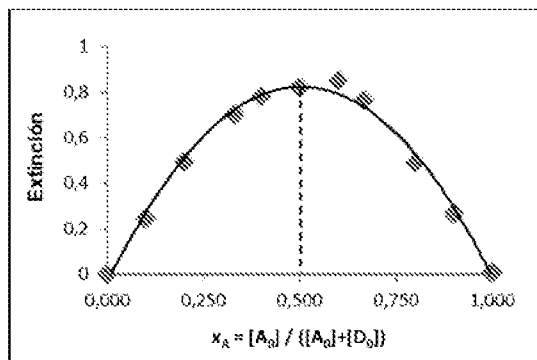


Figura 27

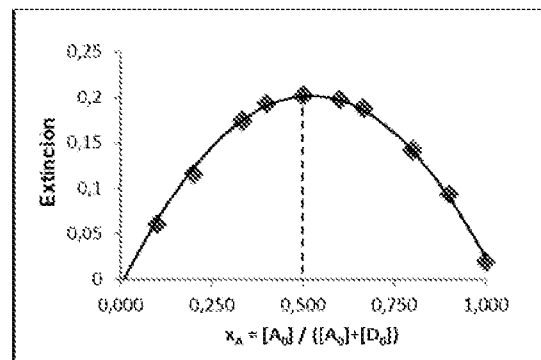


Figura 28

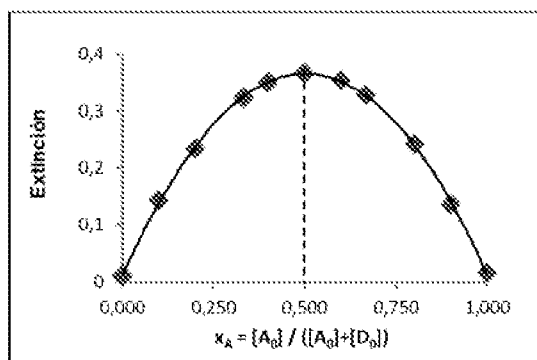


Figura 29

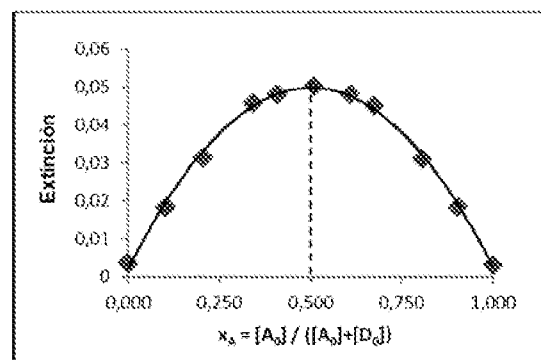


Figura 30

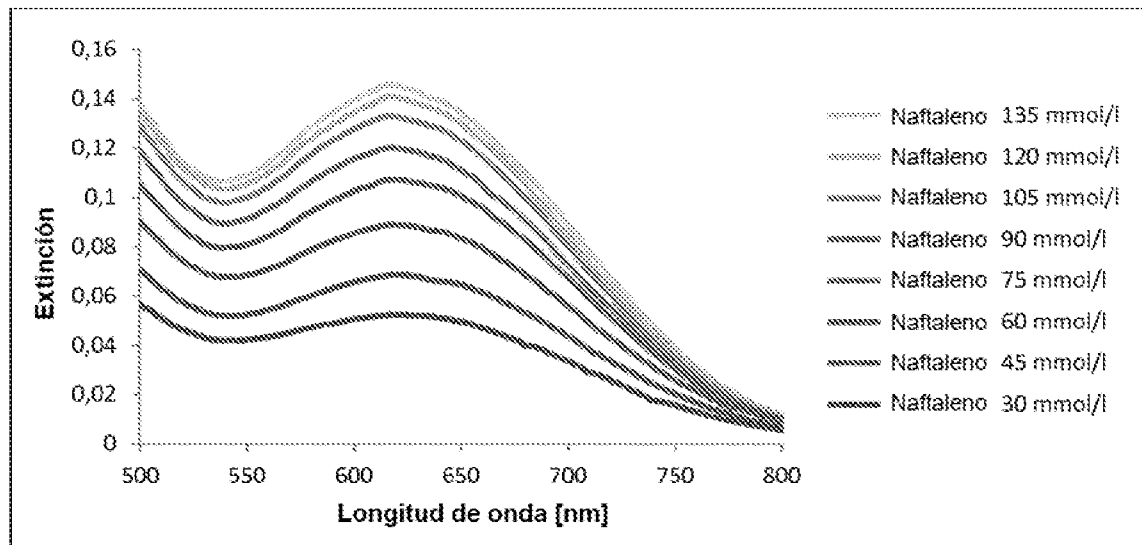


Figura 31

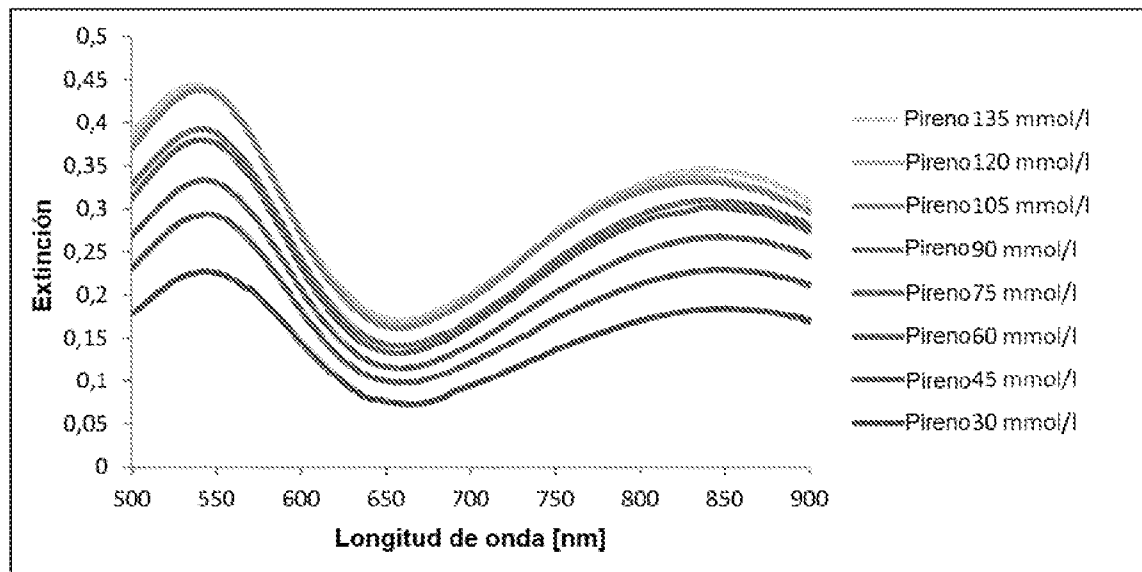


Figura 32

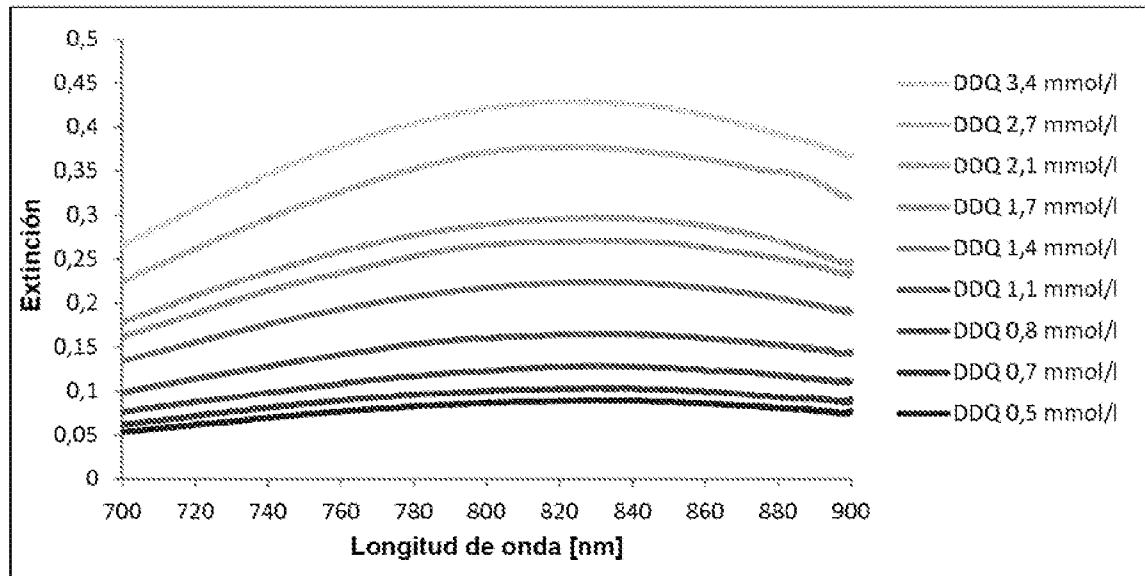


Figura 33

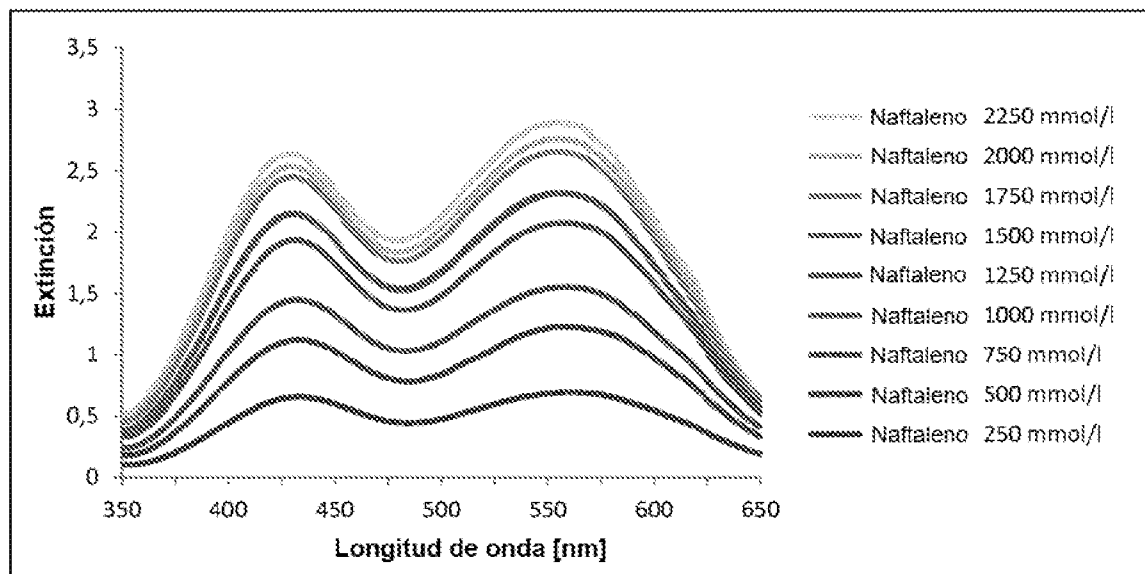


Figura 34

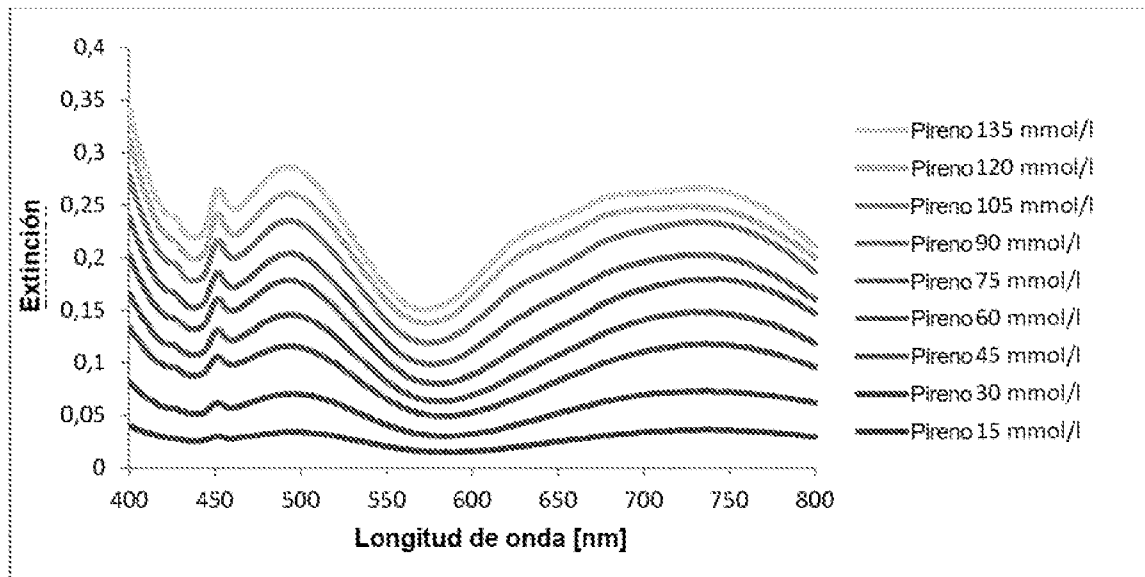


Figura 35

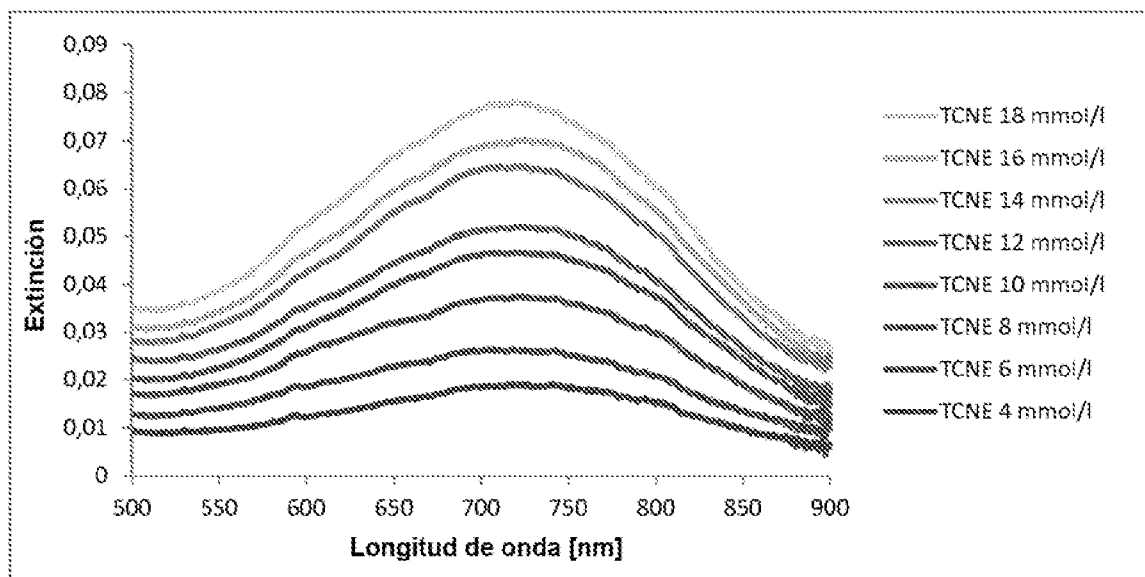
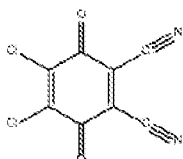
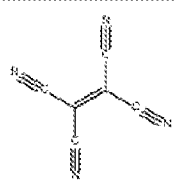


Figura 36

Fórmula 1					Fórmula 2		
$\frac{[A_0] \cdot [D_0] \cdot s_K}{Abs} = \frac{[D_0]}{\varepsilon_{CT}} + \frac{1}{K_{CT} \cdot \varepsilon_{CT}}$					$\frac{[A_0] \cdot s_K}{Abs} = \frac{1}{\varepsilon_{CT}} + \frac{1}{K_{CT} \cdot \varepsilon_{CT} \cdot [D_0]}$		
Componente de complejo	Máximo de pico en longitud de onda	K_{CT} [l·mol ⁻¹]	ε_{CT} [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Coefficiente de determinación R^2	K_{CT} [l·mol ⁻¹]	ε_{CT} [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Coefficiente de determinación R^2
 DDQ							
Naftaleno 	621	6,26	815,86	0,9945	6,35	809,00	0,9722
Pireno 	539	18,25	1598,16	0,9952	19,34	1560,11	0,9952
	846	21,48	1172,14	0,9924	22,88	1144,79	0,9963
Coroneno 	833	67,43	3681,75	0,9941	93,23	2752,85	0,7605
 TCNE							
Naftaleno 	560	0,66	1969,67	0,9973	0,70	1900,42	0,9972
	430	0,69	1772,83	0,9819	0,72	1722,98	0,9817
Pireno 	494	2,80	1645,14	0,9989	2,55	1775,51	0,9780
	738	4,22	1187,13	0,9987	4,34	1162,55	0,9818
Coroneno 	594*	10,36	807,69	0,9975	10,55	794,34	0,8339

* La longitud de onda no corresponde al valor máximo, dado que allí no era posible una valoración (constante de formación será negativa). La constante de formación puede calcularse con cada longitud de onda

Figura 37

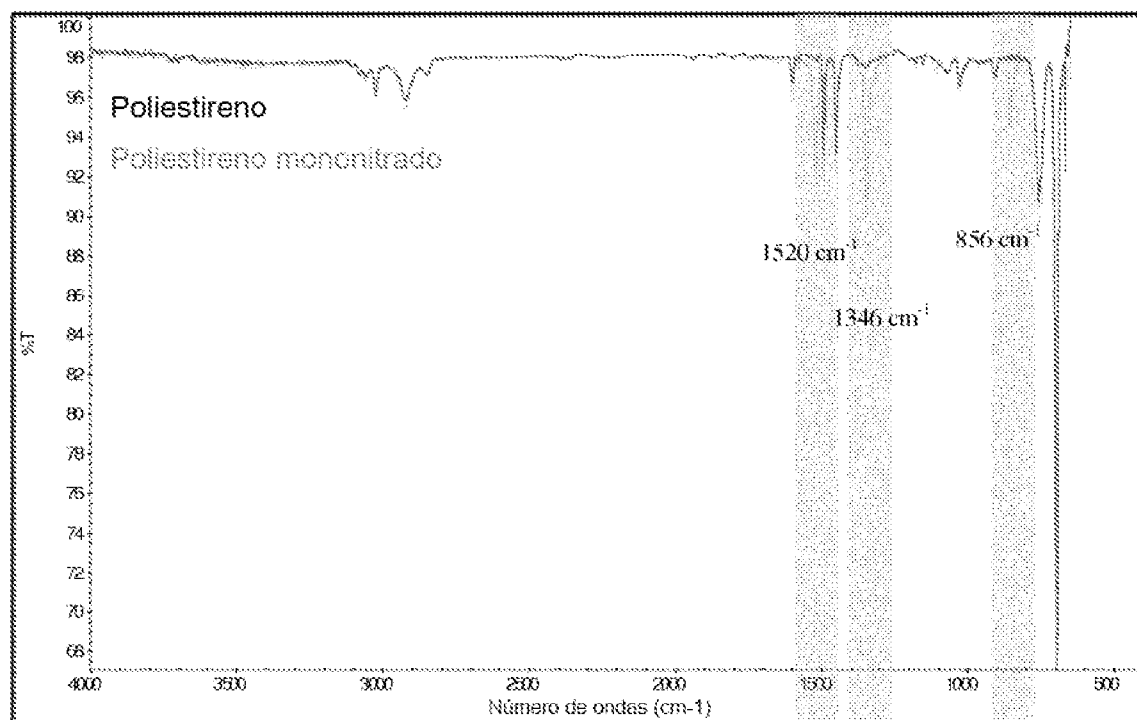


Figura 38

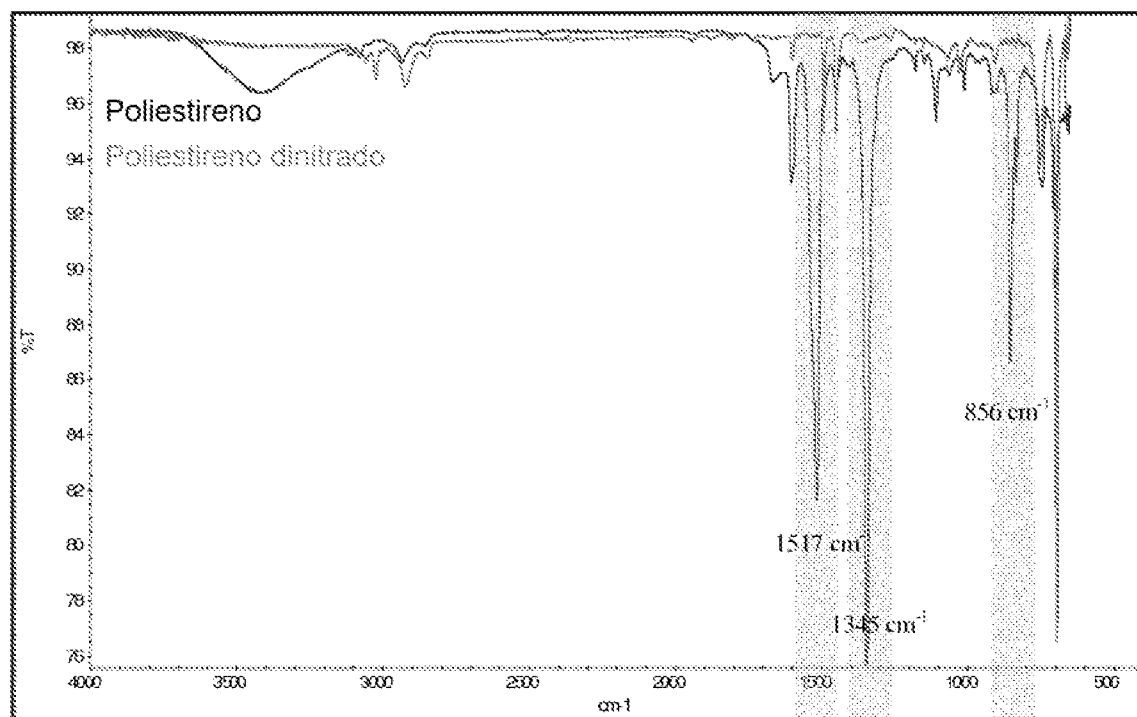


Figura 39

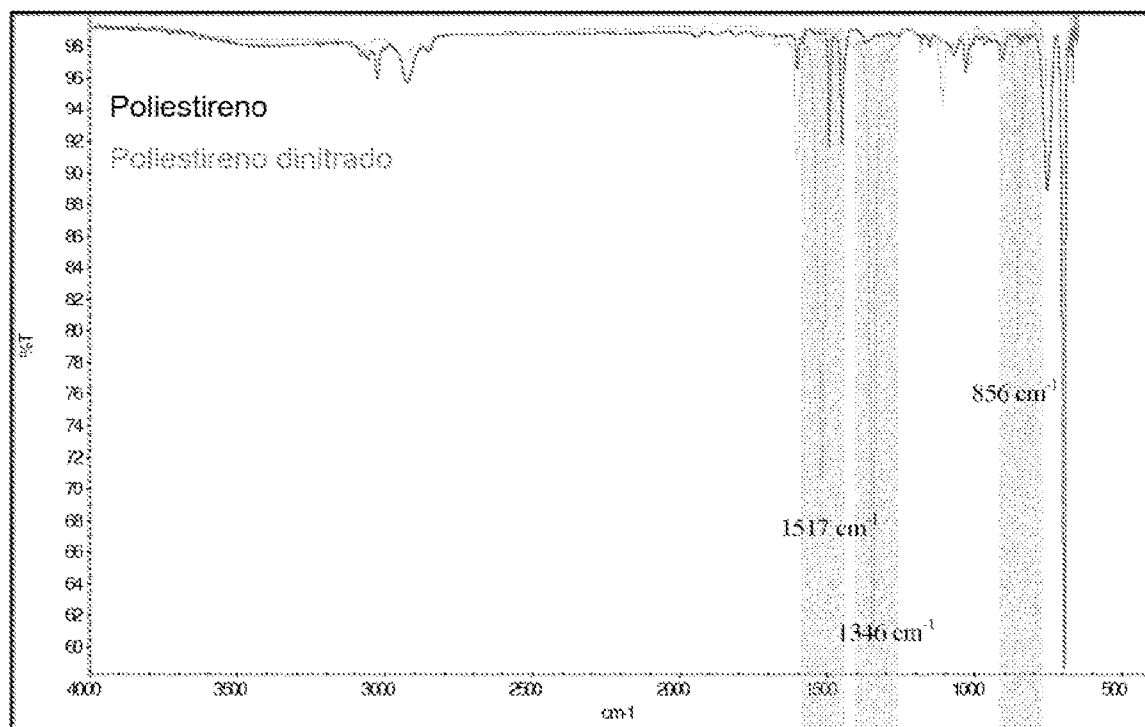


Figura 40

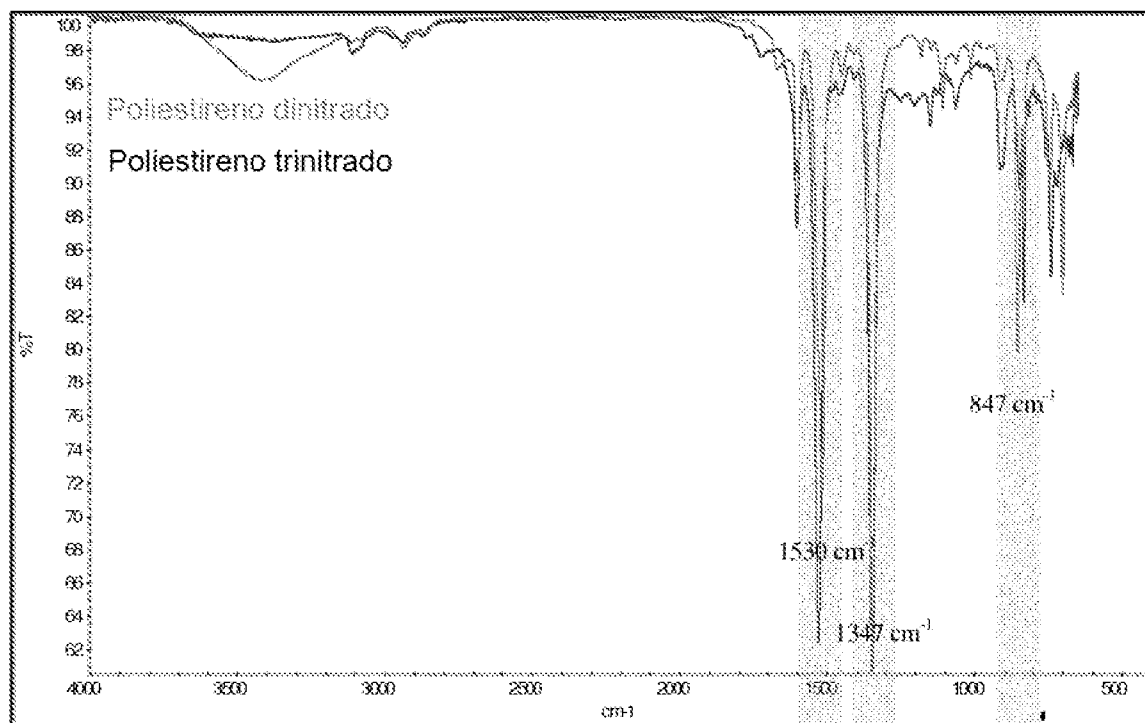


Figura 41

11'

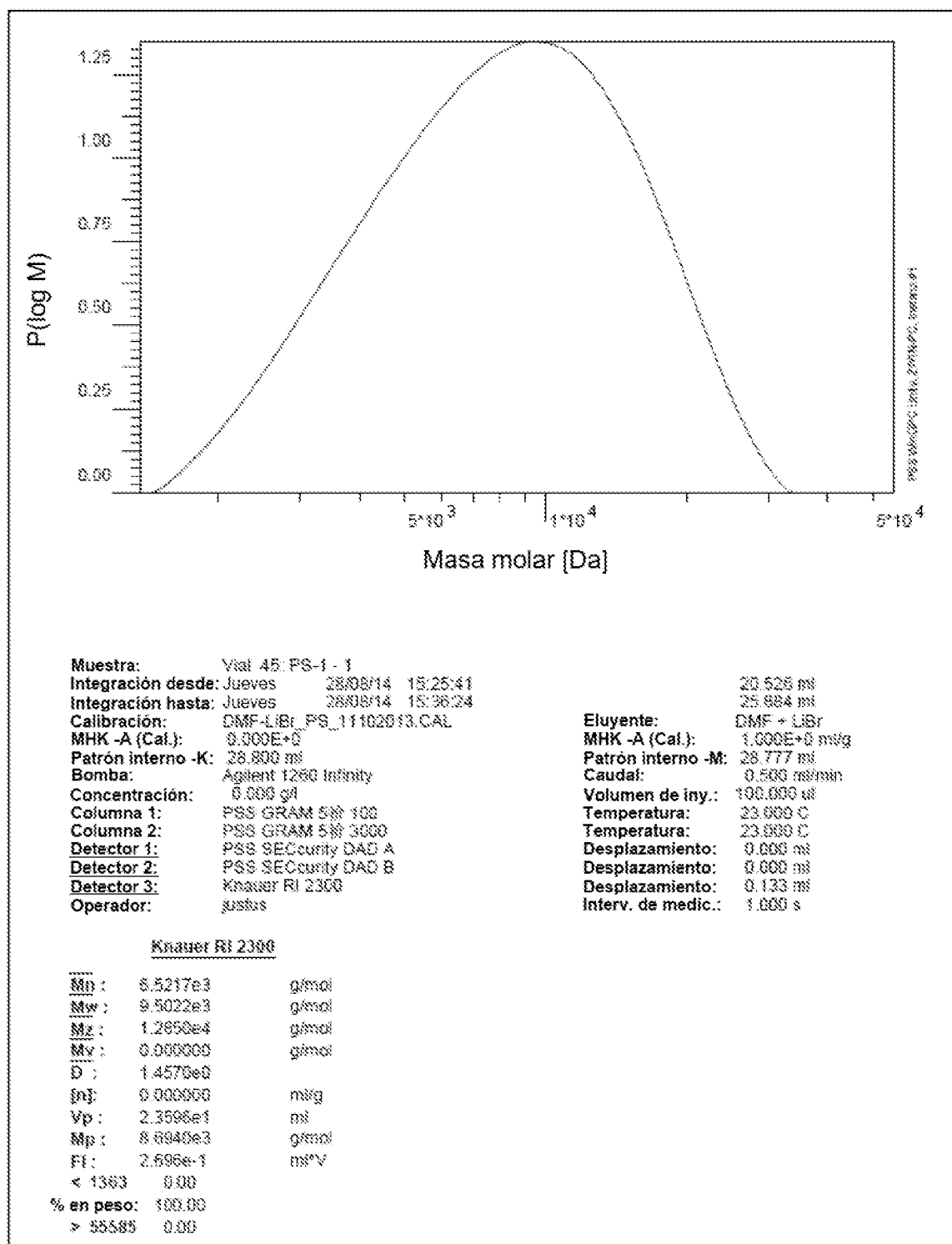


Figura 42

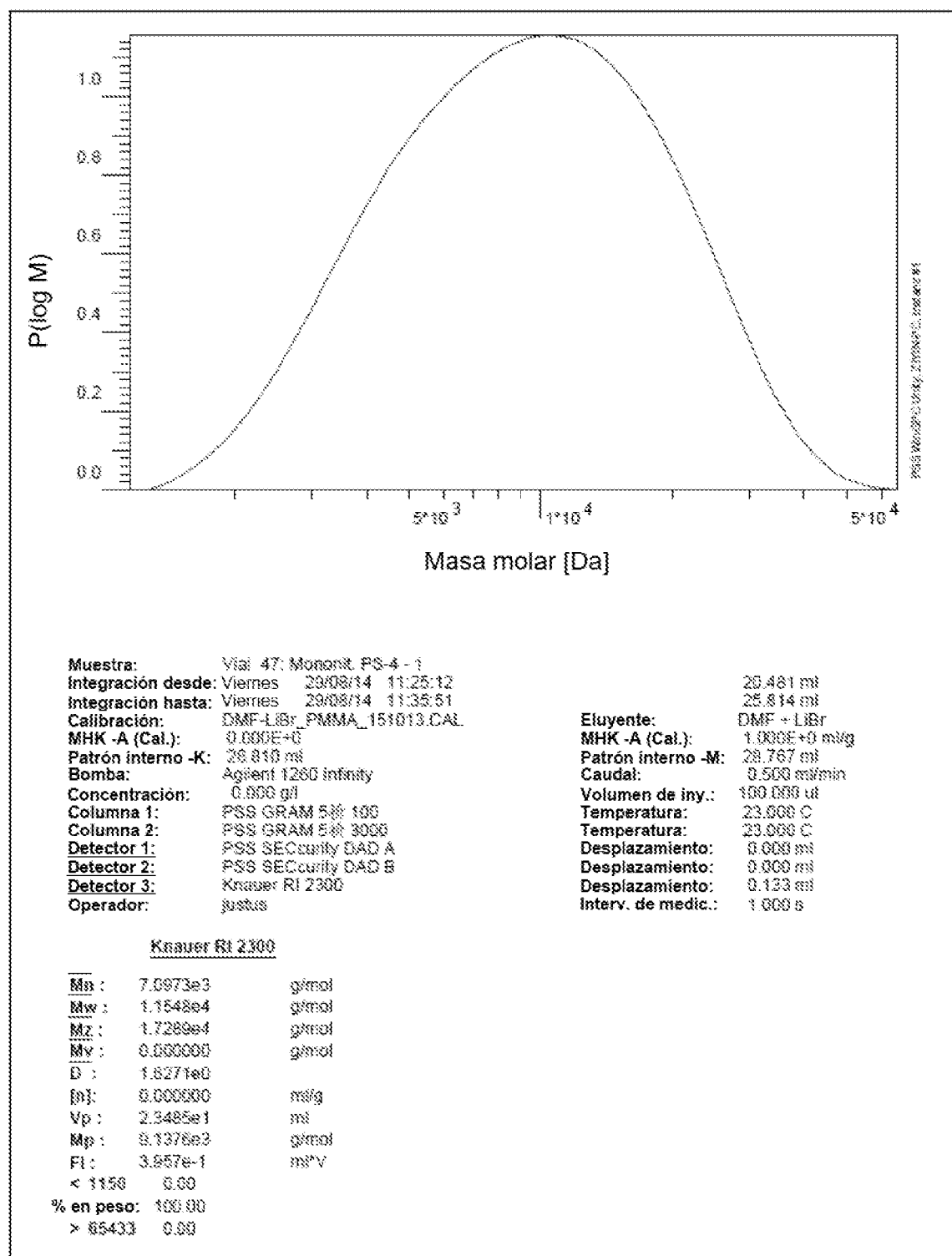


Figura 43

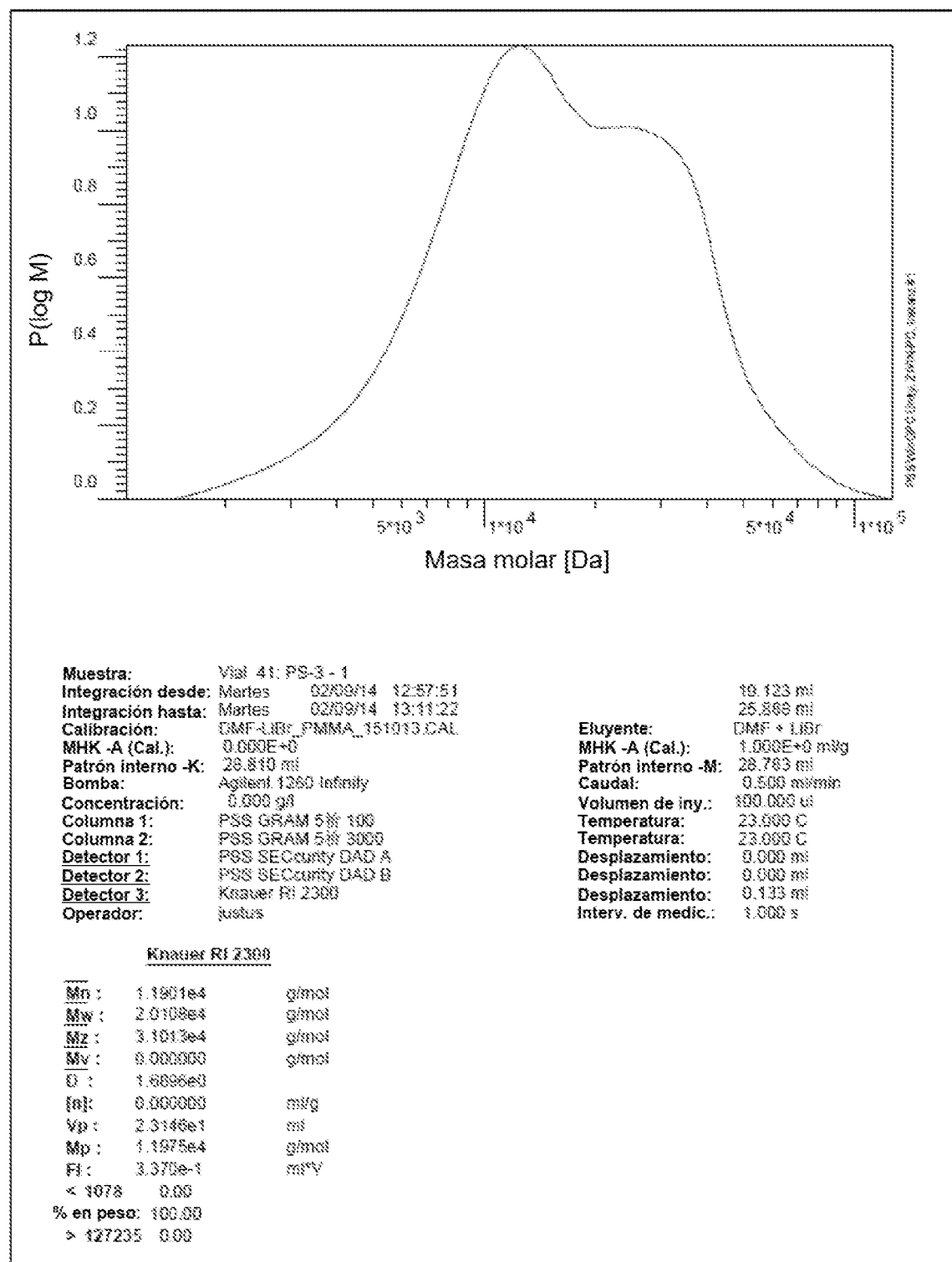


Figura 44

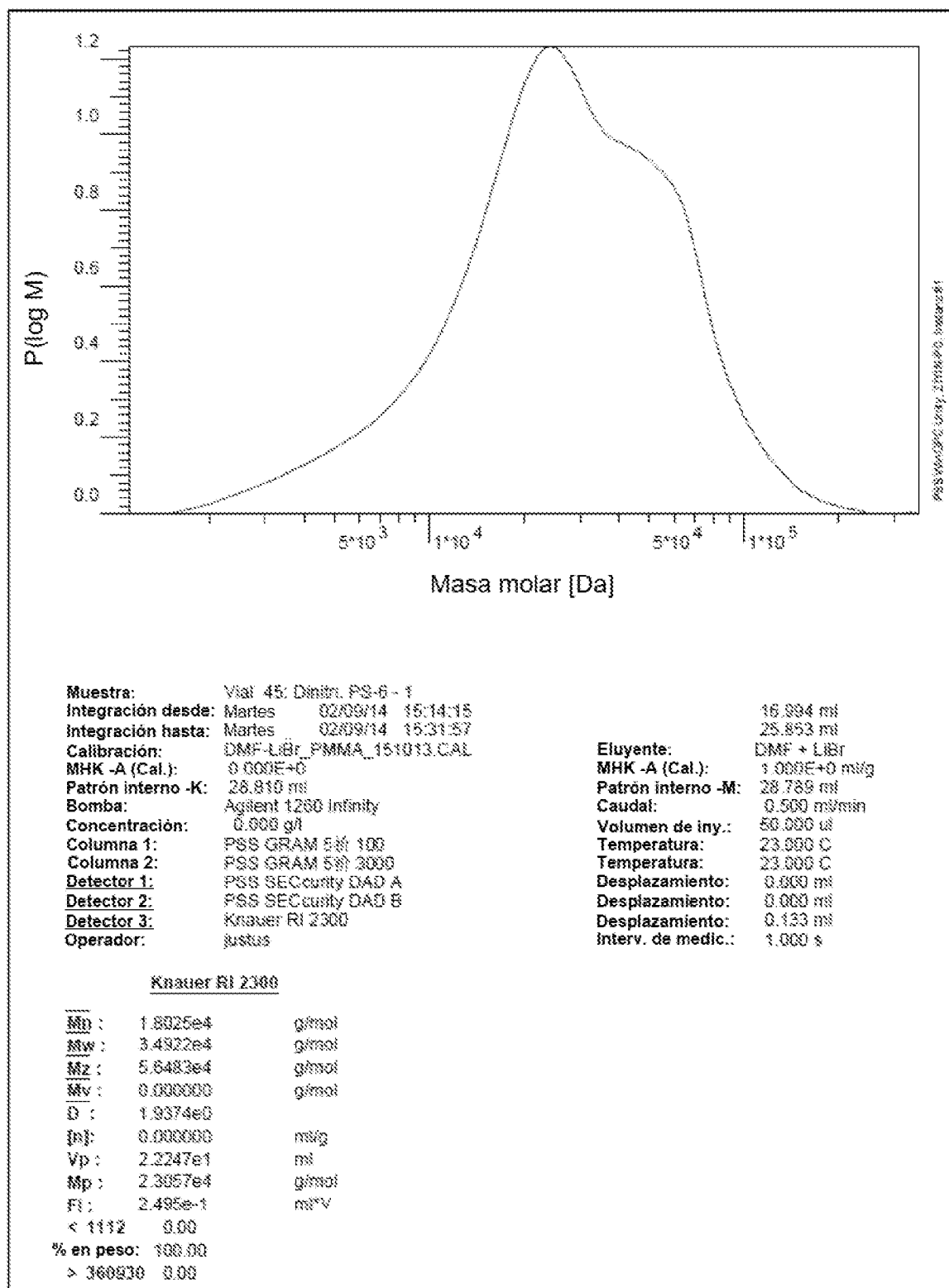


Figura 45

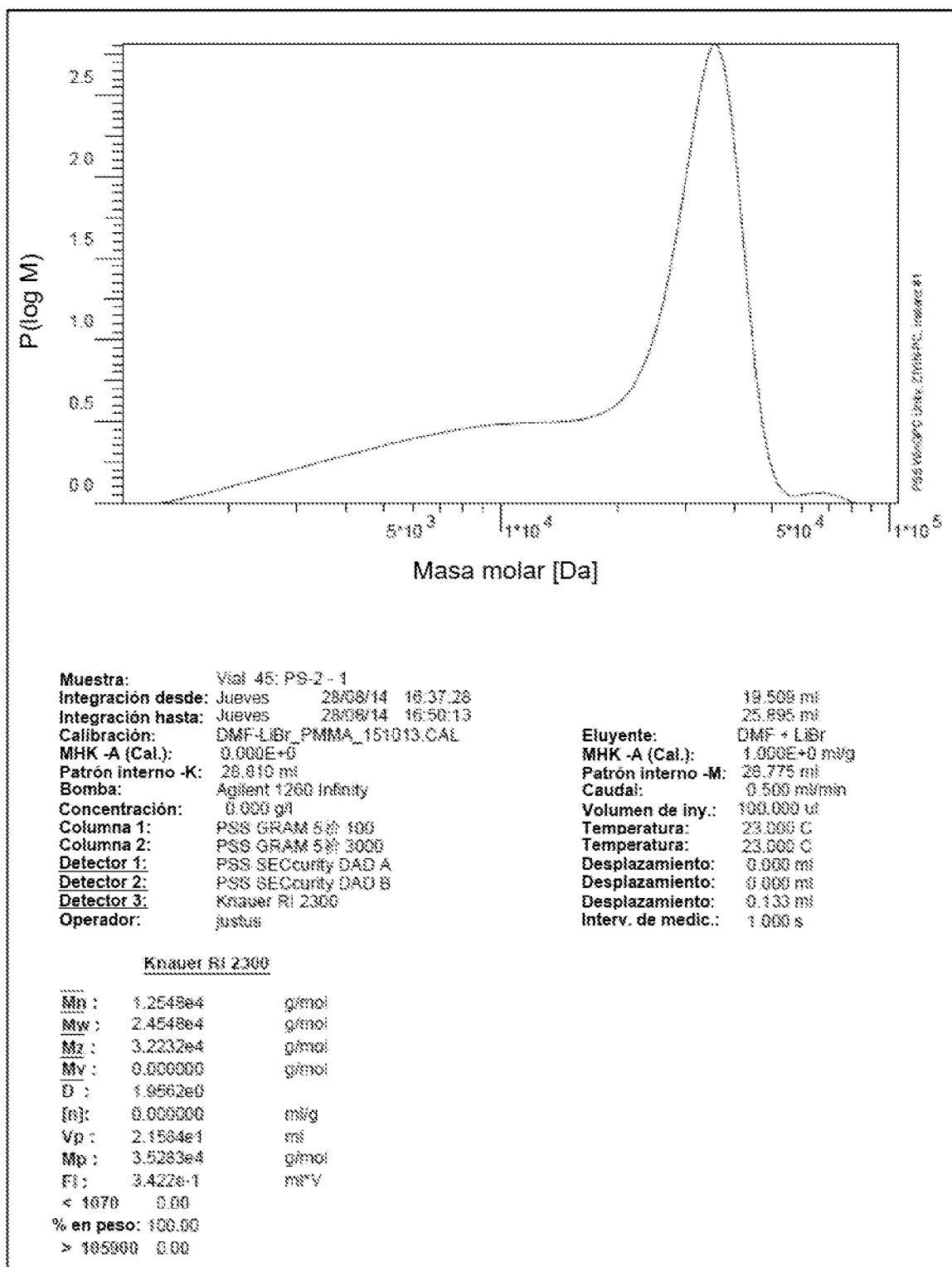


Figura 46

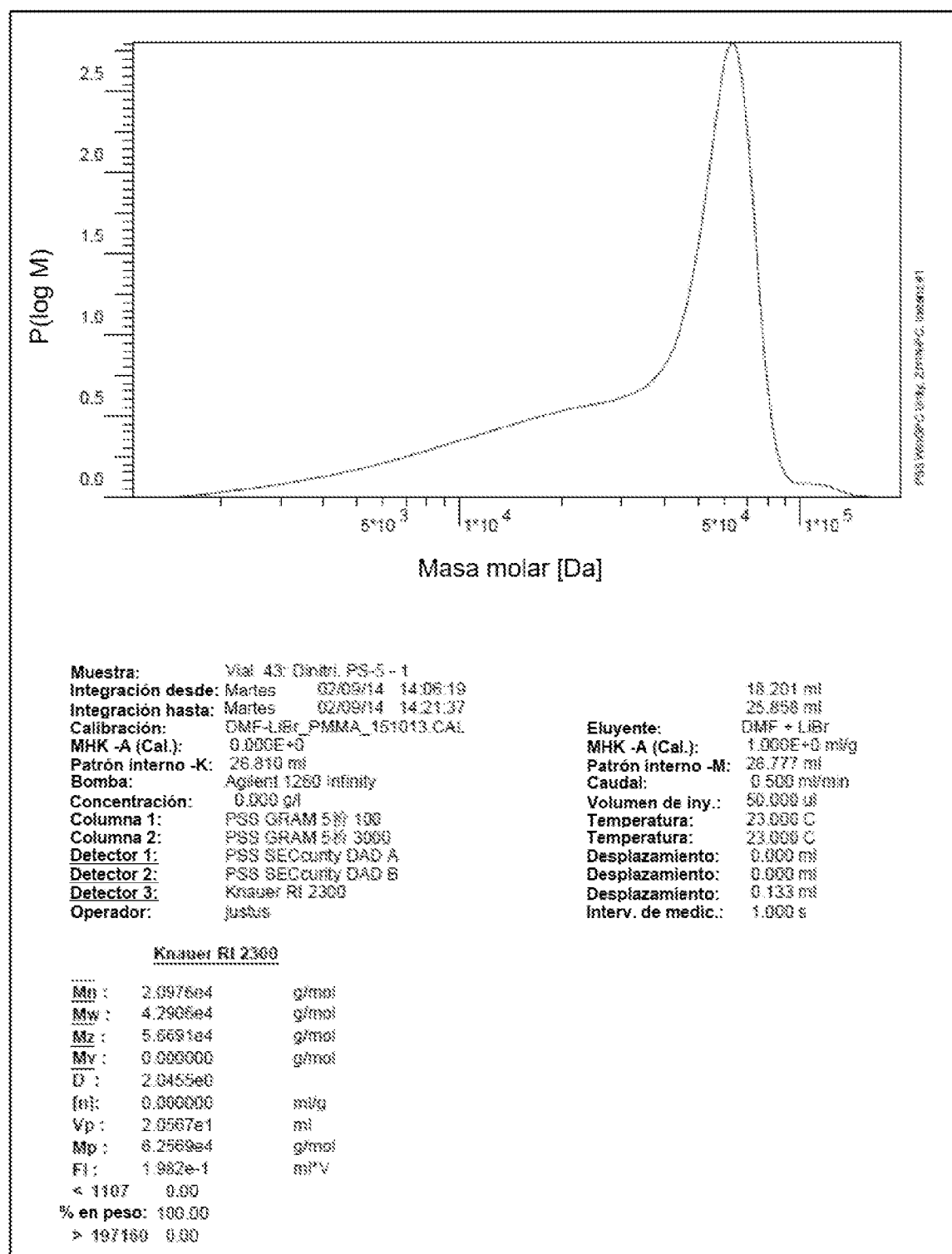


Figura 47

1.1.1 Poliestireno trinitrado

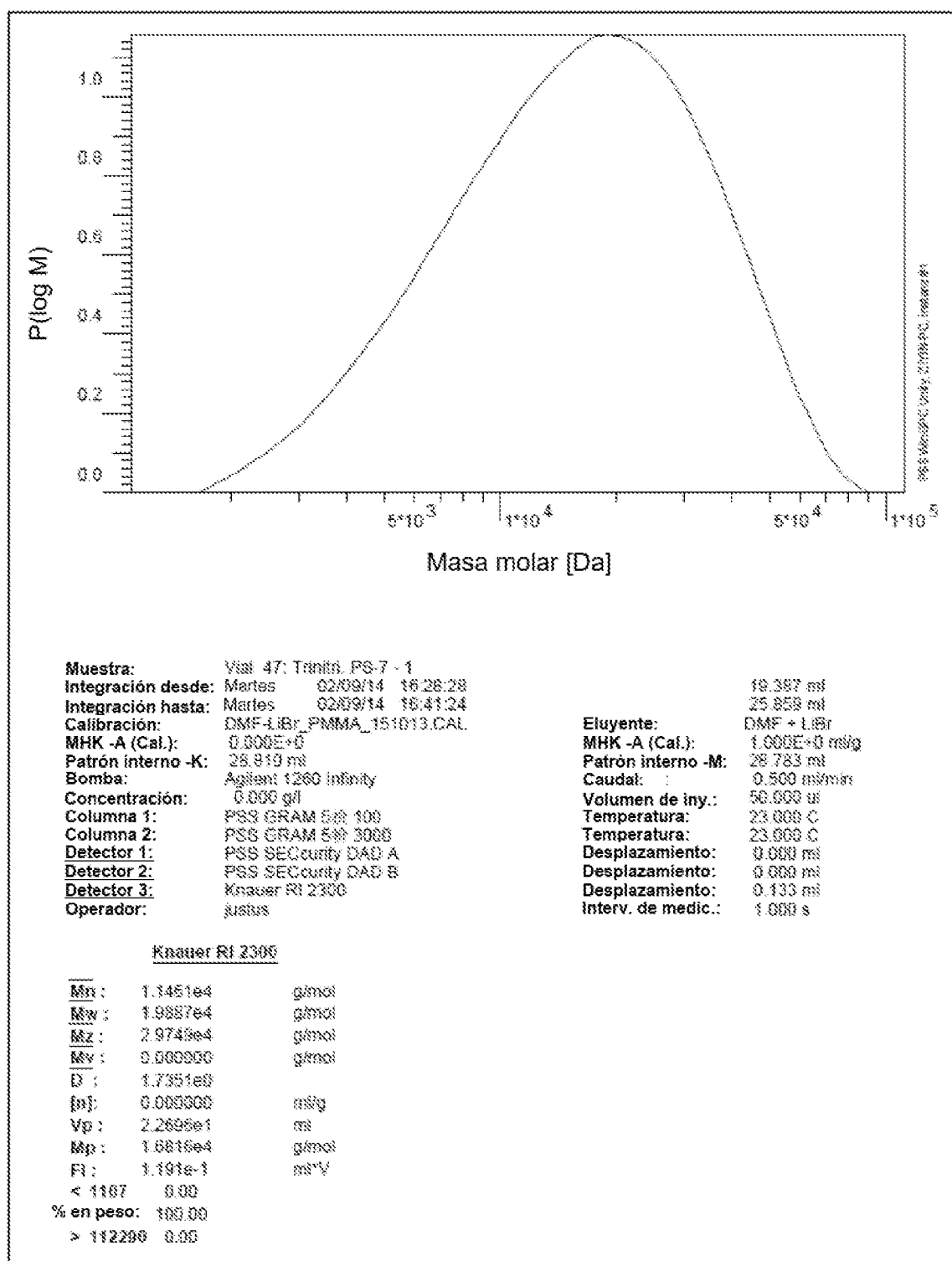


Figura 48

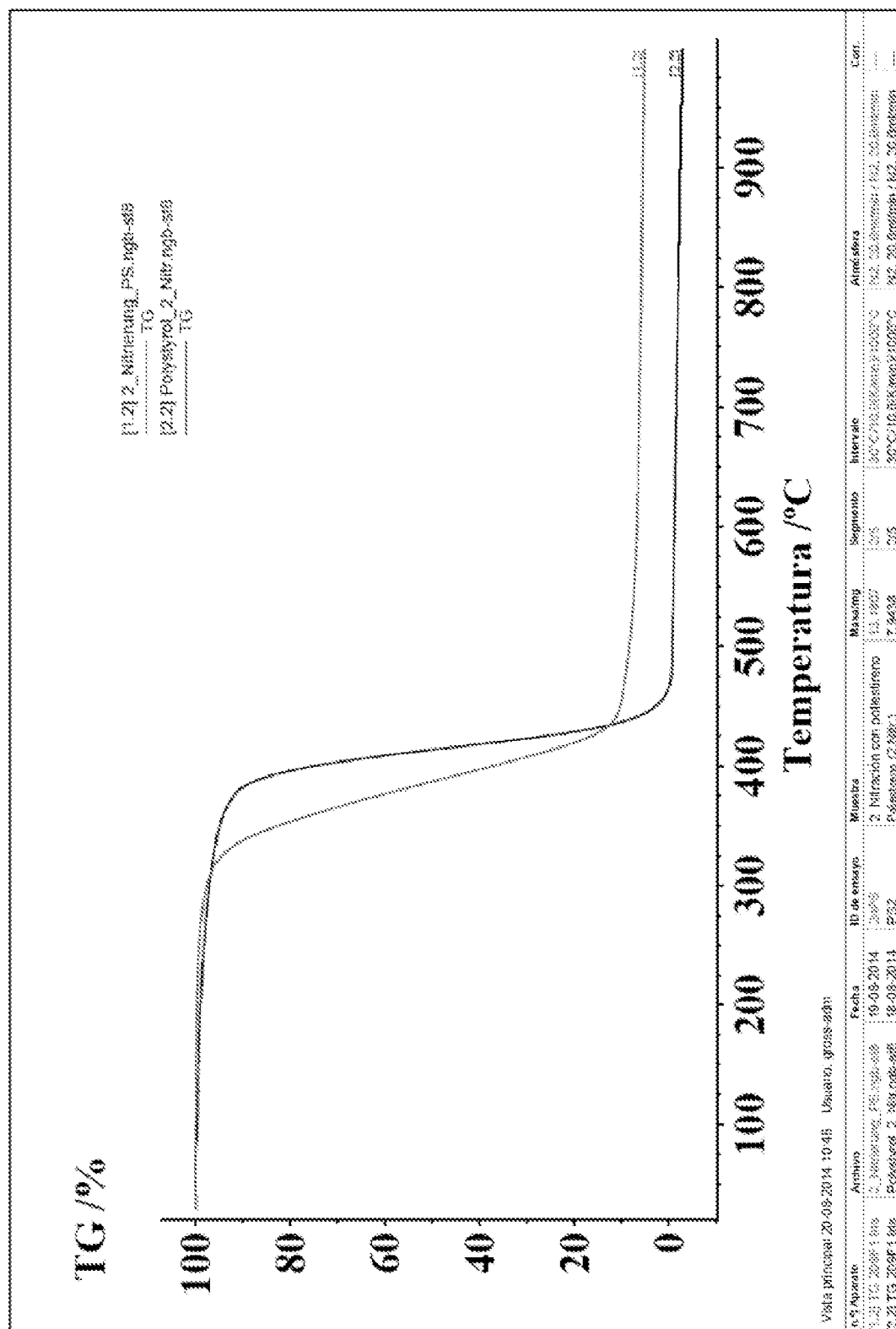


Figura 49

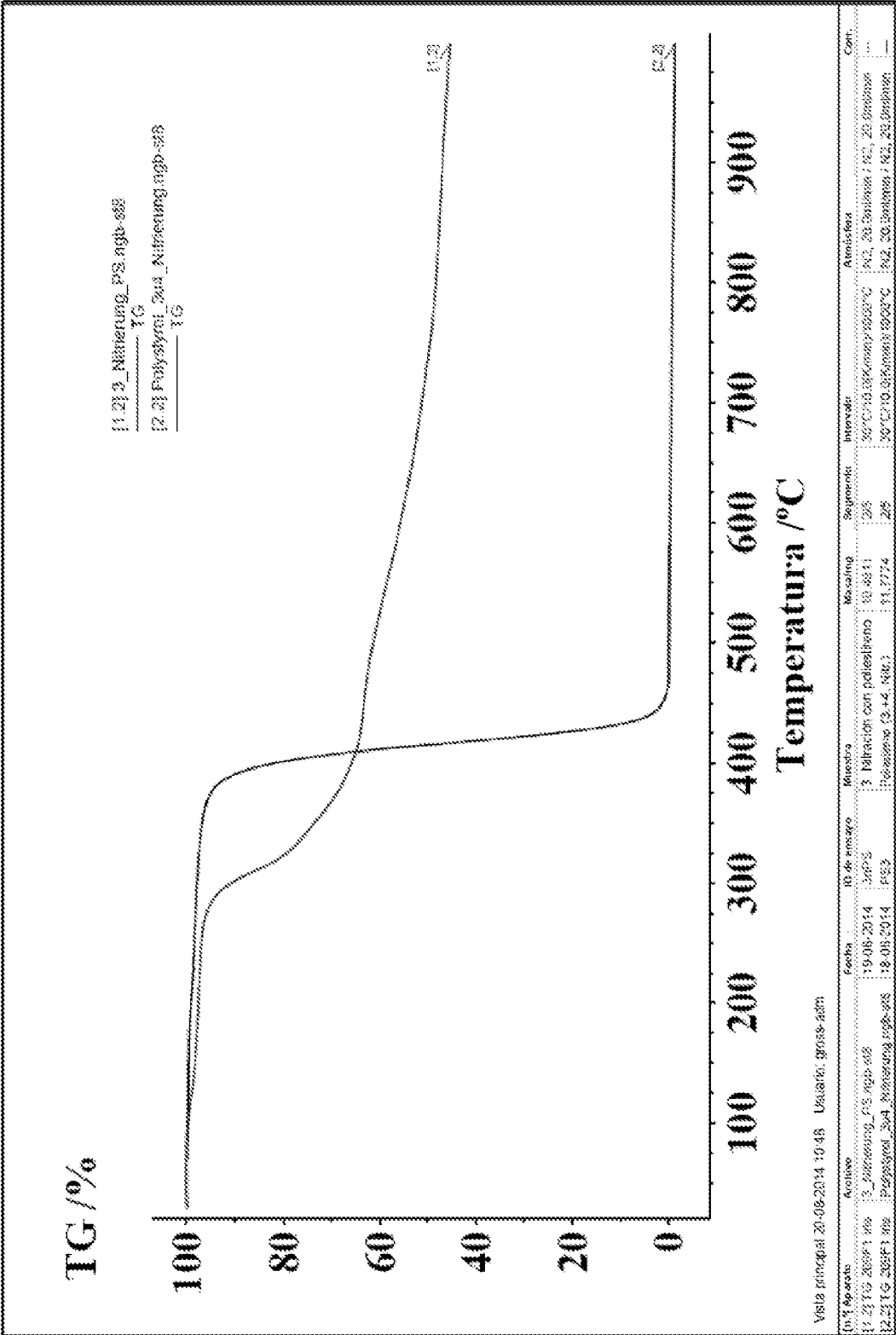


Figura 50

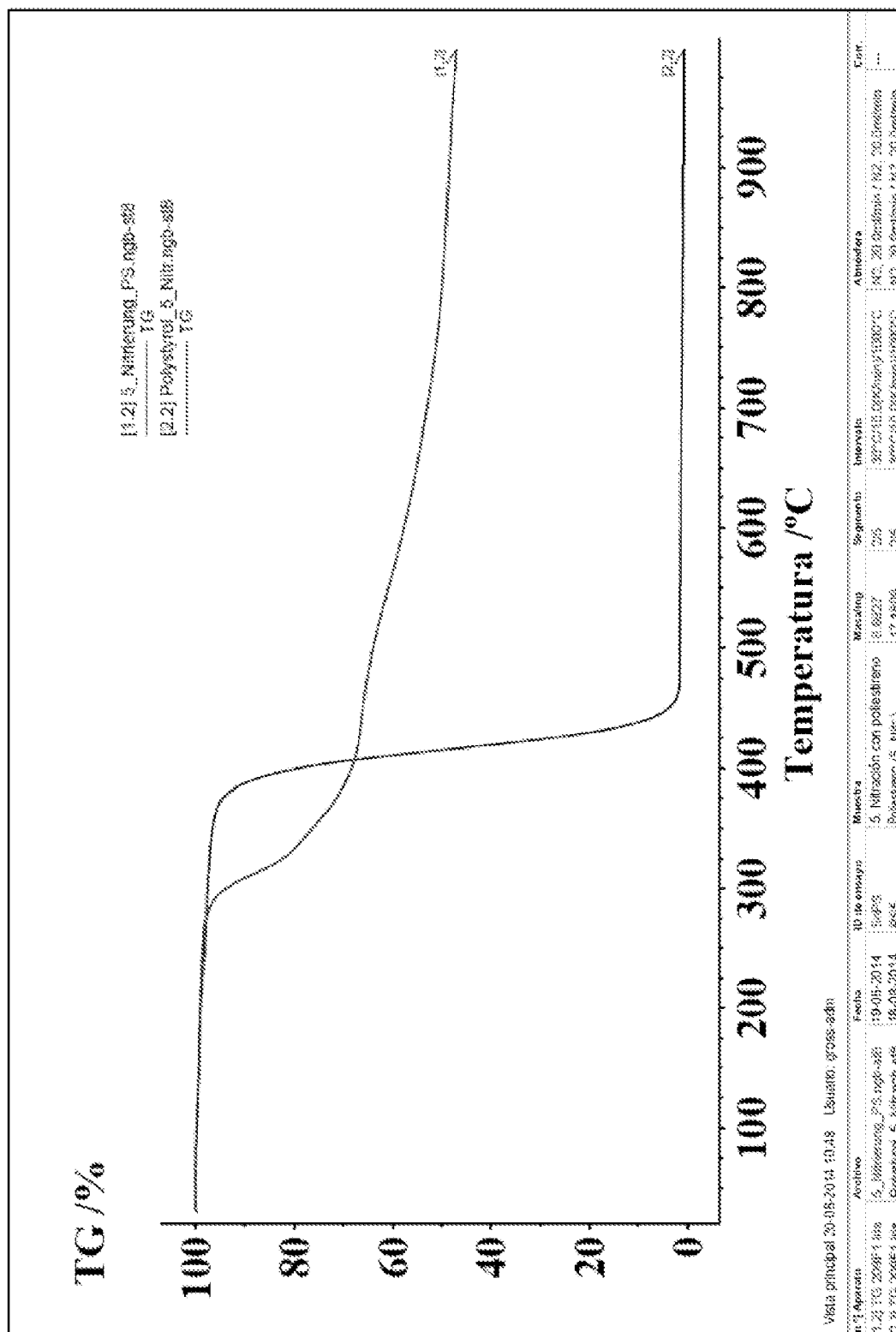


Figura 51

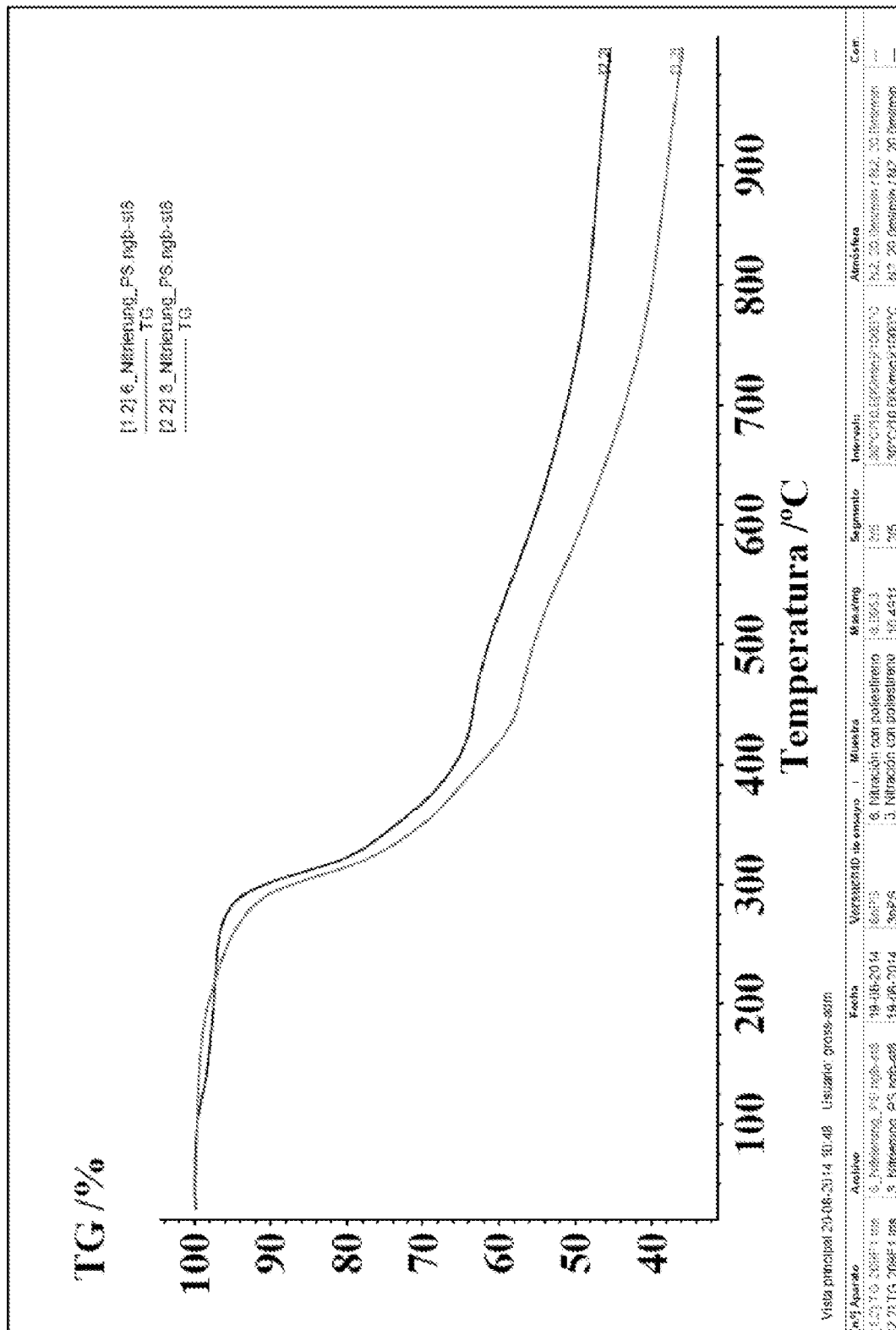


Figura 52

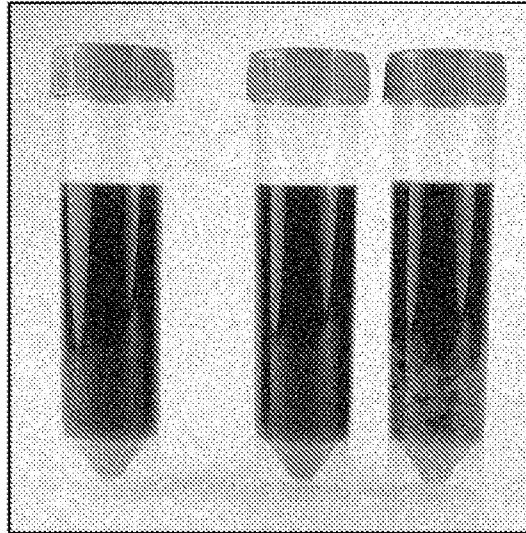


Figura 53

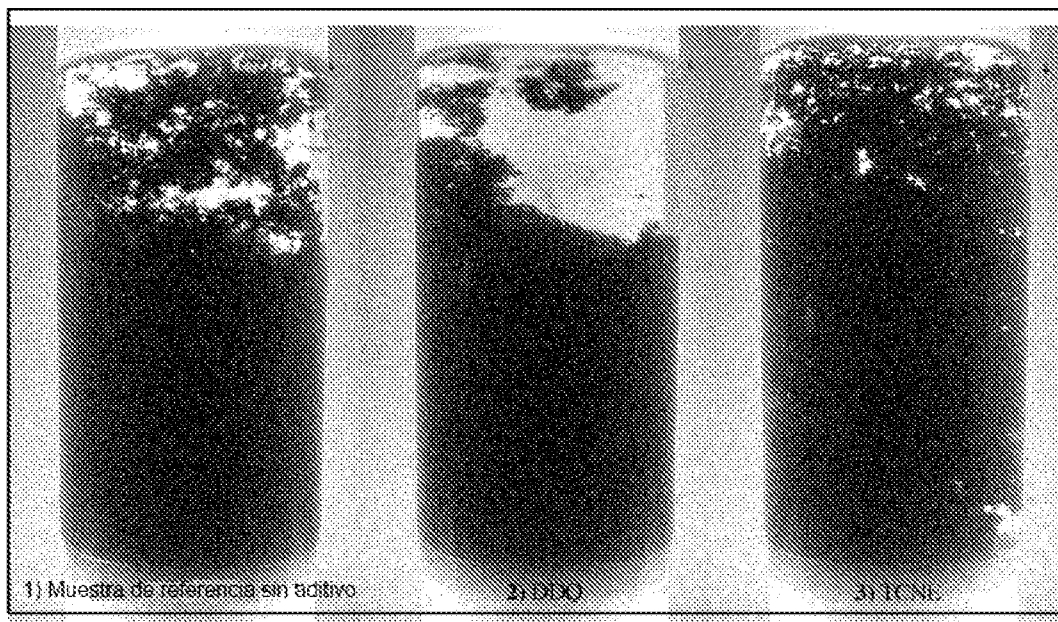


Figura 54

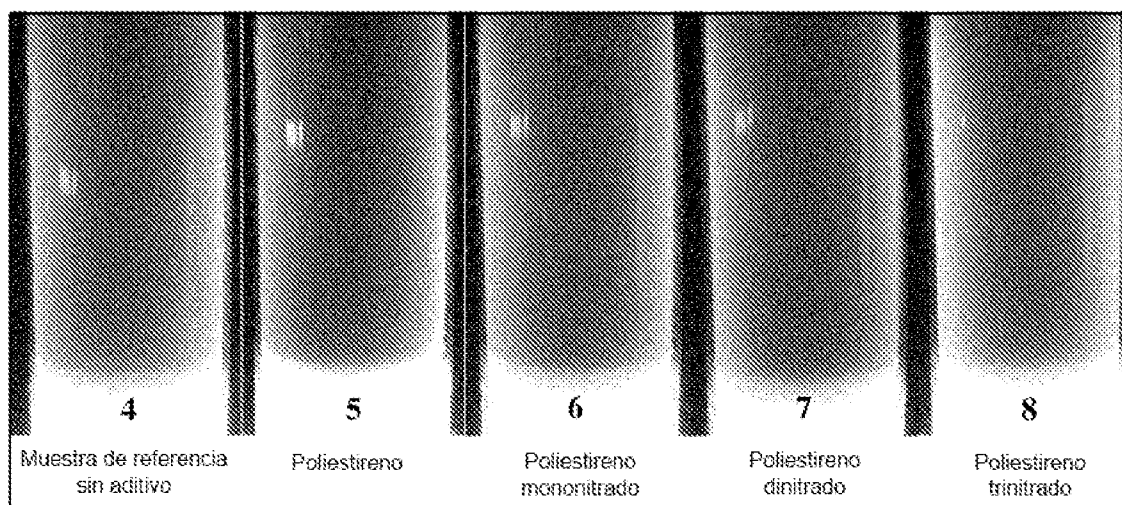


Figura 55

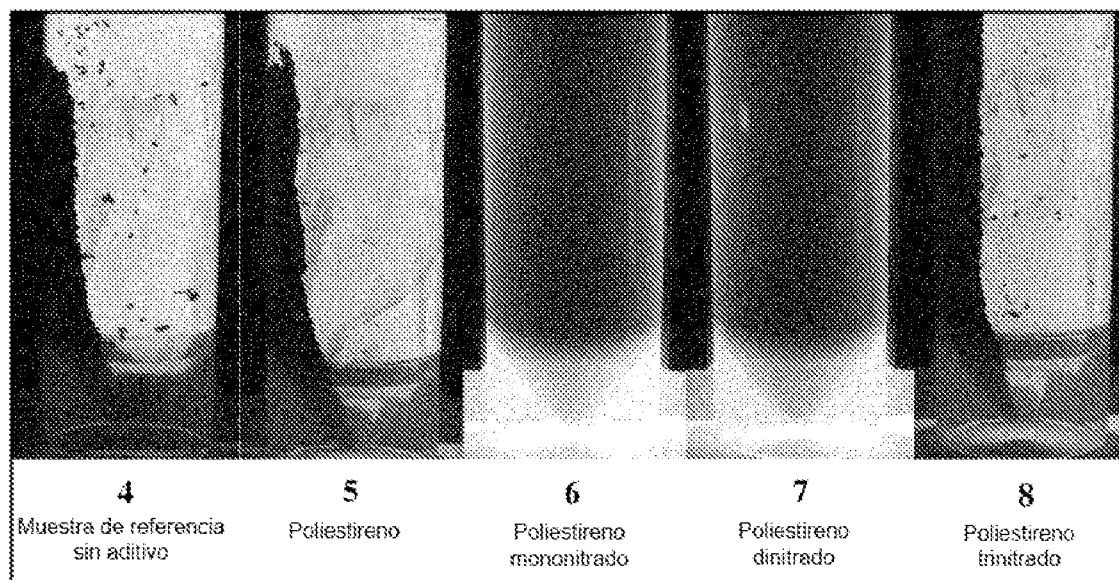


Figura 56

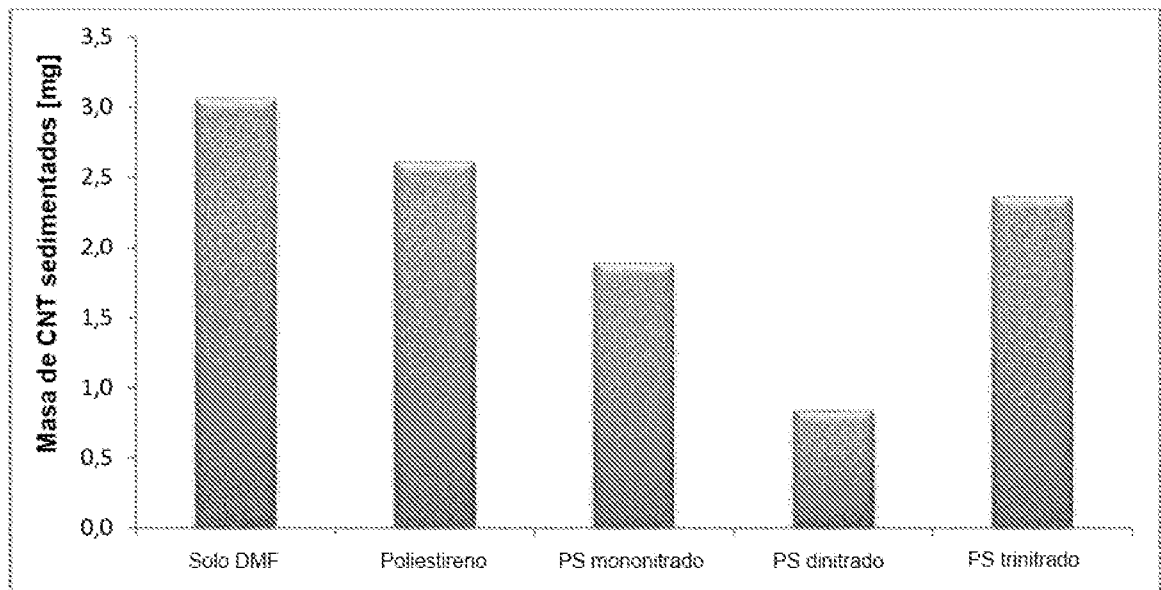


Figura 57

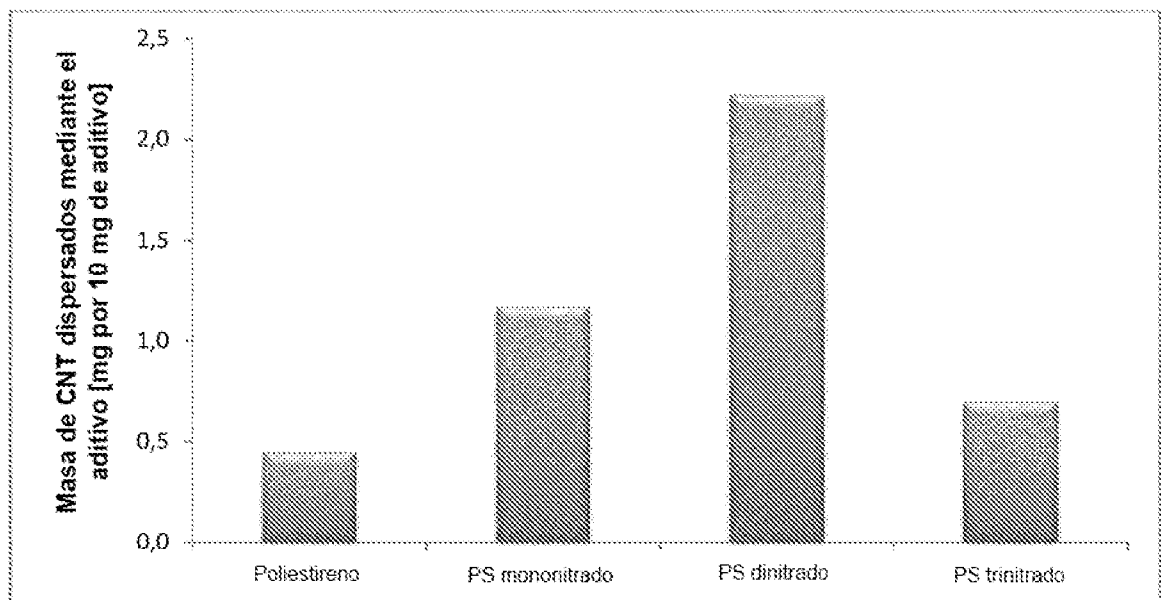


Figura 58

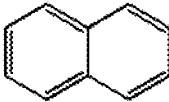
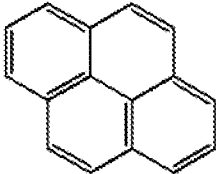
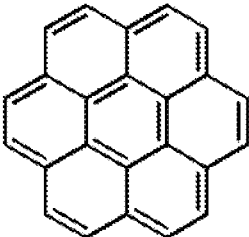
Sustancia	Peso molecular M [g·mol ⁻¹]	Número CAS	Proveedor	N.º de artículo
Naftaleno 	128,17	91-20-3	Merck KGaA (Darmstadt, Alemania)	8208461000
Pireno 	202,26	129-00-0	Sigma-Aldrich Co, LLC (St. Louis EE.UU.)	185515-100G
Coroneno 	300,36	191-07-1	TCI Deutschland GmbH (Eschborn, Alemania)	C0386

Figura 59

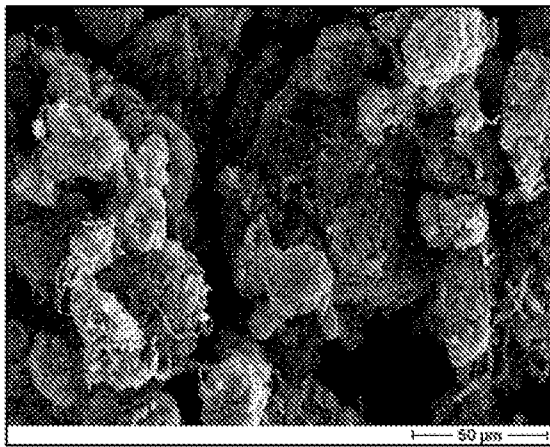


Figura 60

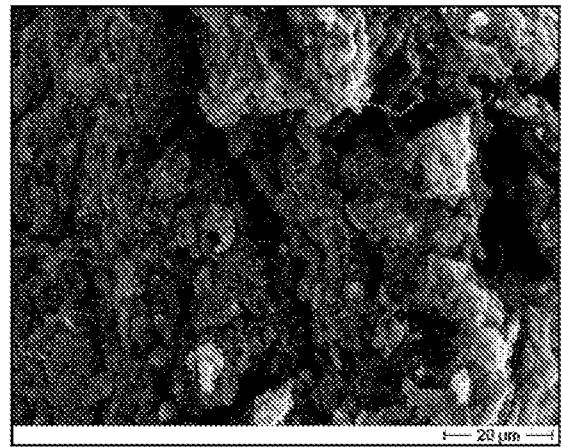


Figura 61

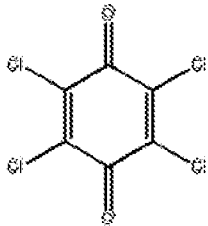
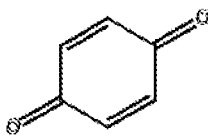
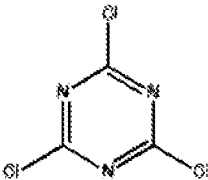
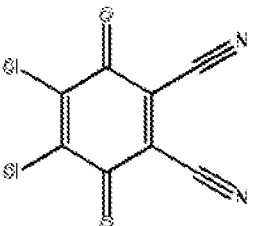
Sustancia	Peso molecular M [g·mol ⁻¹]	Número CAS	Proveedor	N.º de artículo
Tetracloro-p-benzoquinona, Cloranilo 	245,88	118-75-2	Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Alemania)	A13495
1,4-Benzoquinona 	108,1	106-51-4	Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Alemania)	A13162
Cloruro de cianuro 	184,41	108-77-0	Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Alemania)	L03442
2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) 	227,01	84-58-2	Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Alemania)	A11879

Figura 62

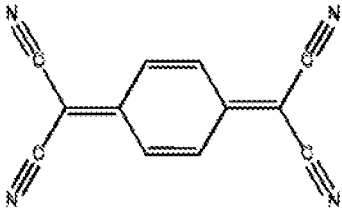
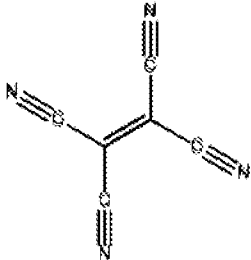
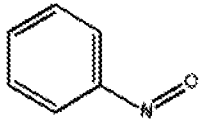
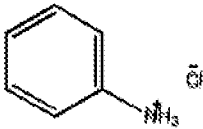
Sustancia	Peso molecular M [g·mol ⁻¹]	Número CAS	Proveedor	N.º de artículo
7,7,8,8-Tetracianoquinodimetano (TCNQ) 	204,19	1518-16-7	Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Alemania)	A10779
Tetracianoetileno (TCNE) 	128,09	670-54-2	Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe, Alemania)	A13945
Nitrosobenceno 	107,11	586-96-9	Sigma-Aldrich Co. LLC (St. Louis, EE.UU.)	N24609-10G
Clorhidrato de anilina 	129,59	142-04-1	Sigma-Aldrich Co. LLC (St. Louis, EE.UU.)	10414-50G-F

Figura 62 (continuación)

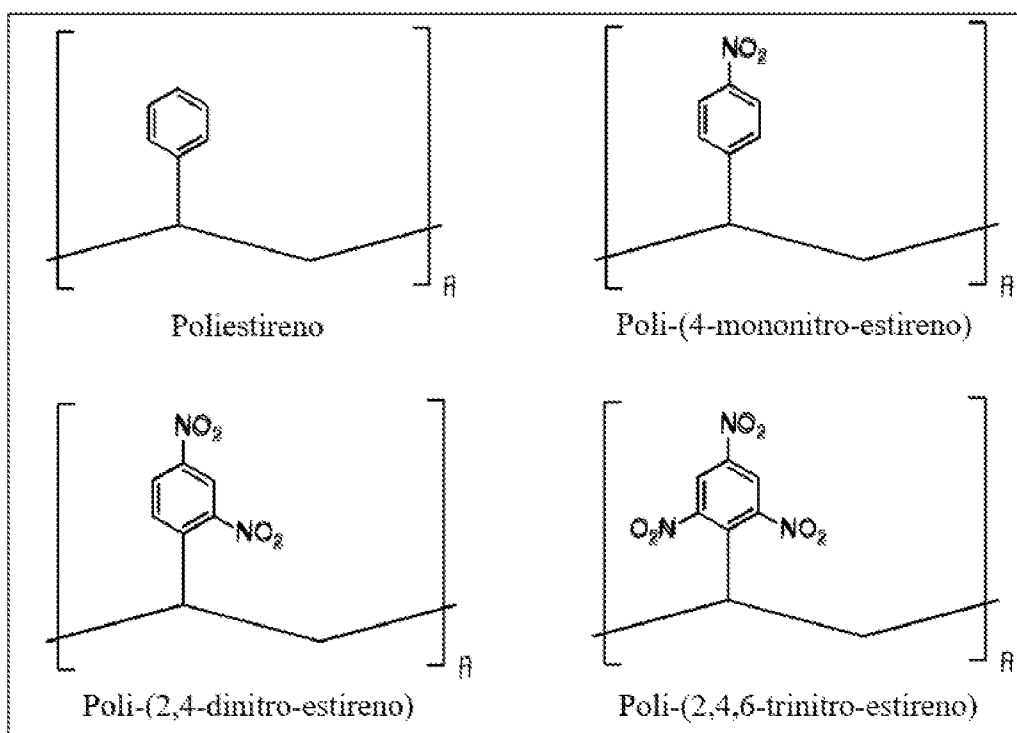


Figura 63

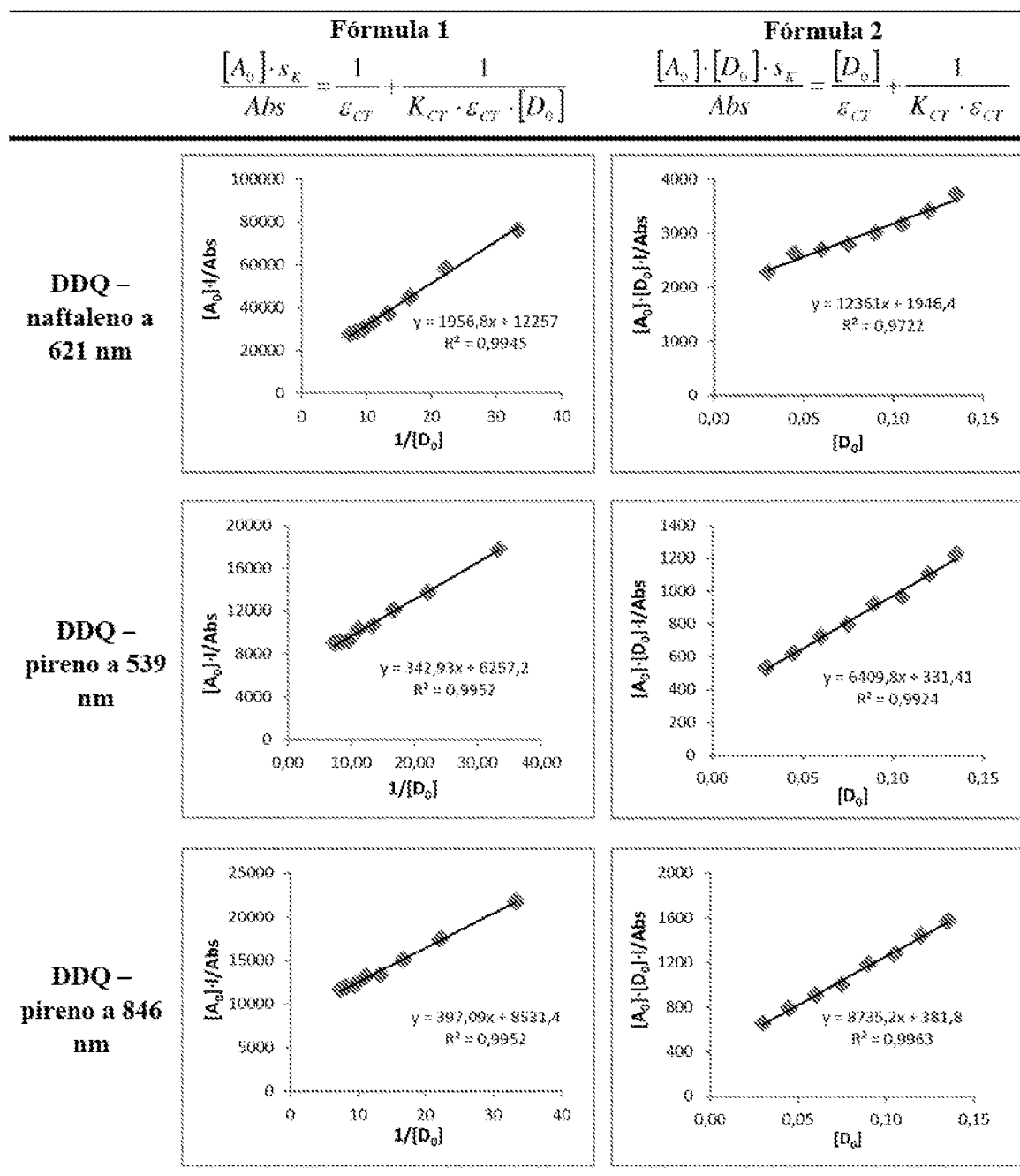


Figura 64

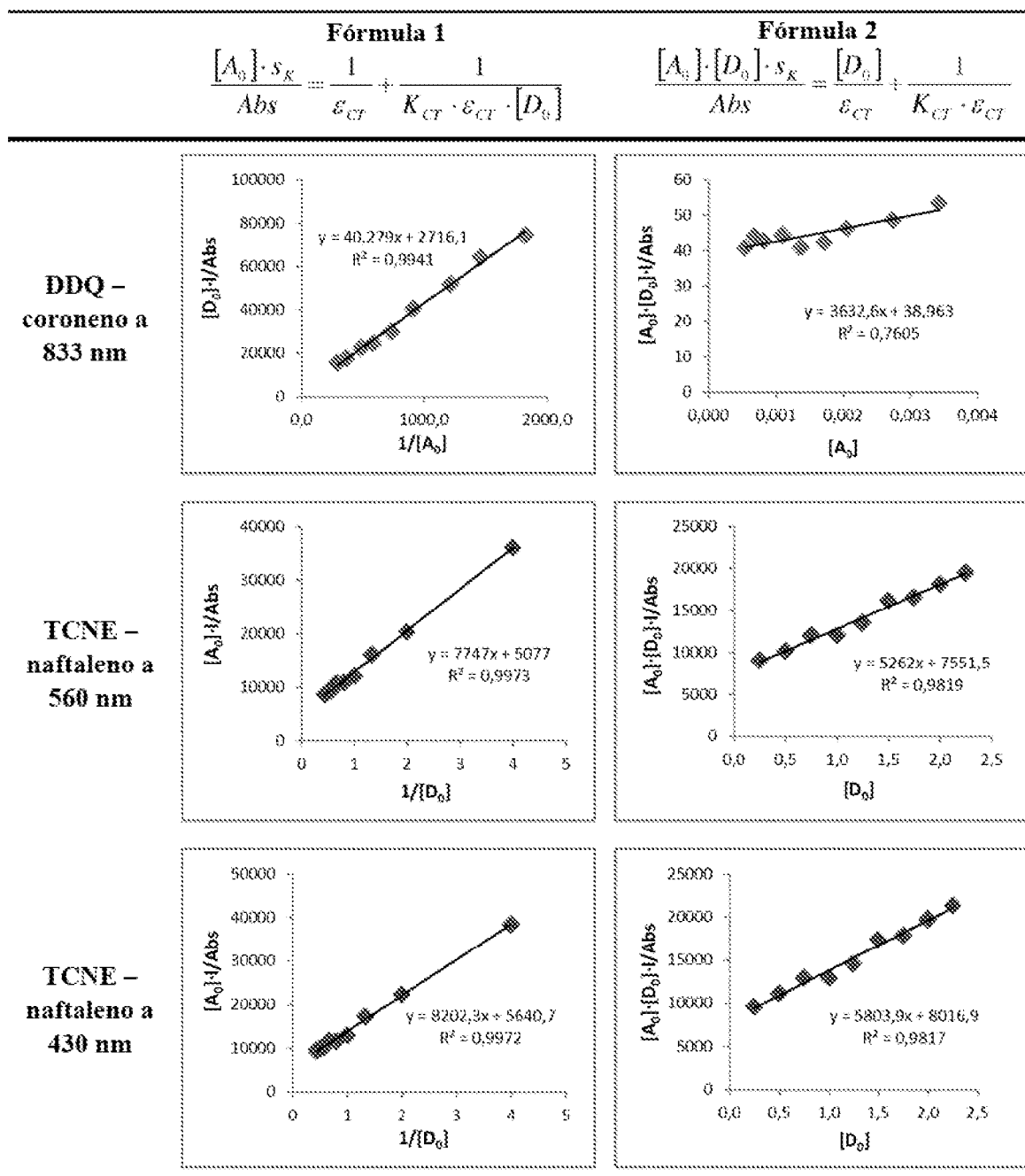


Figura 64 (continuación)

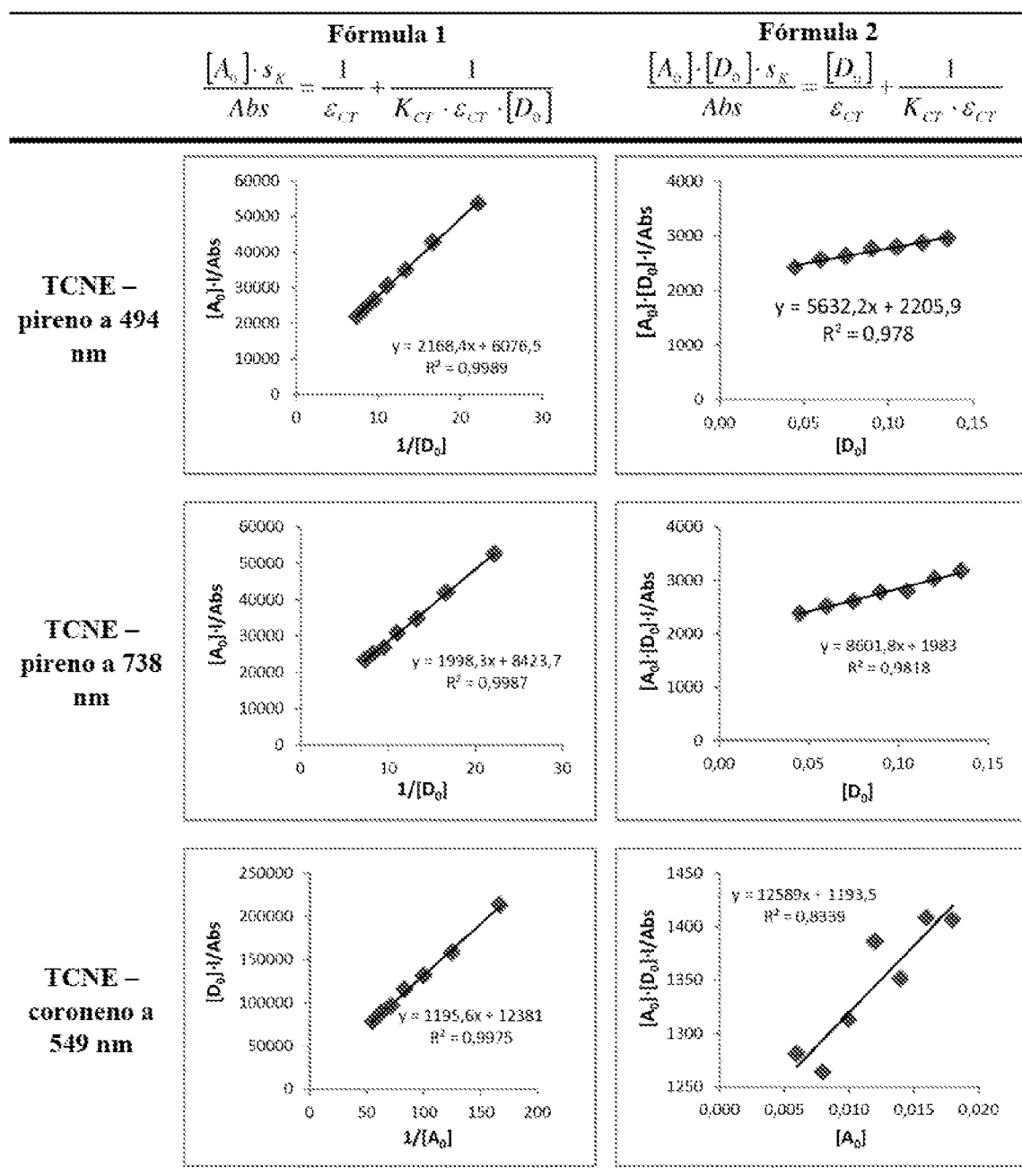


Figura 64 (continuación)

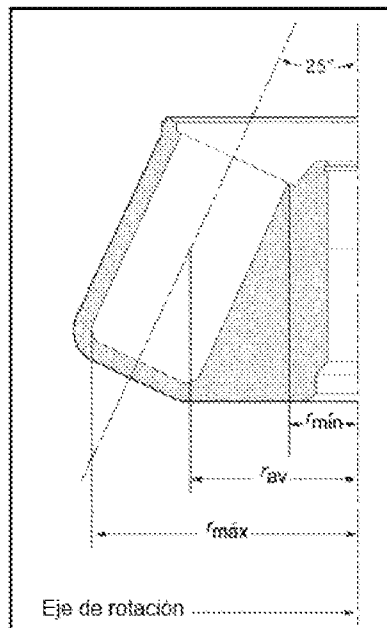


Figura 65

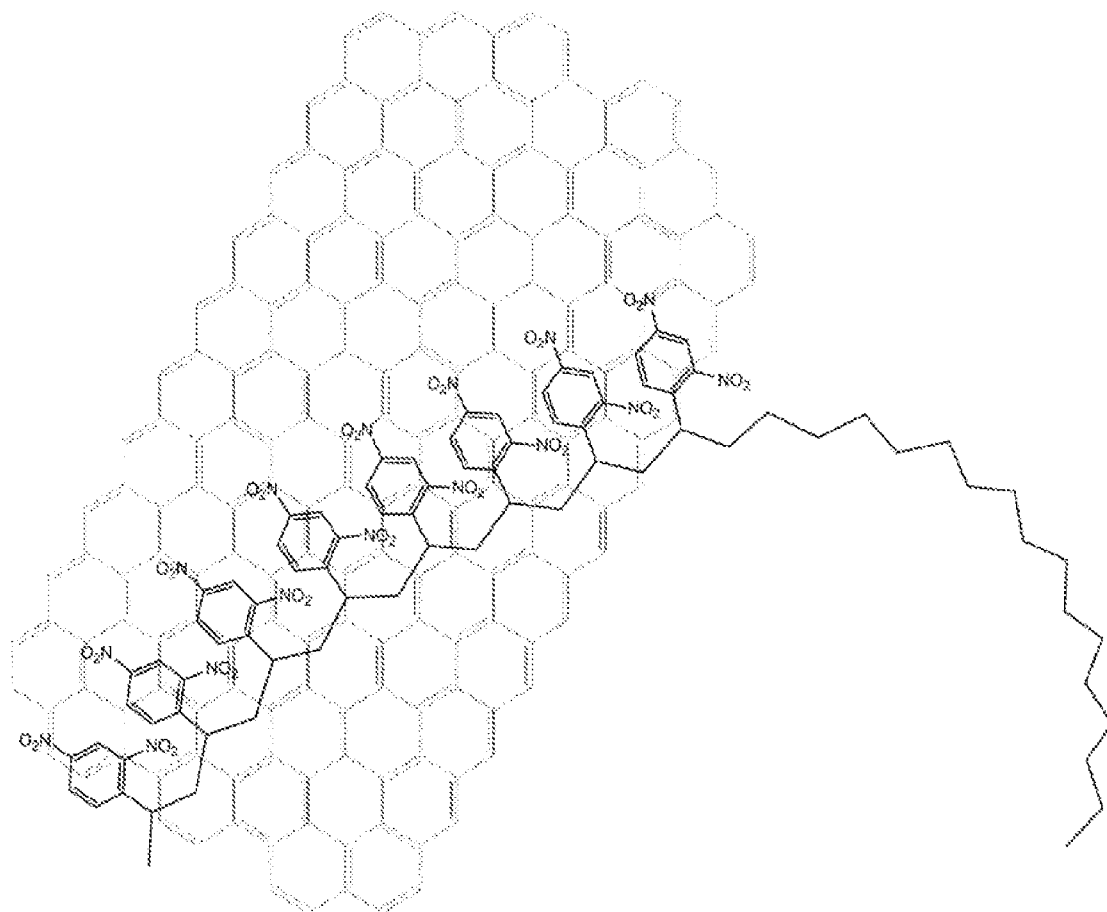


Figura 66

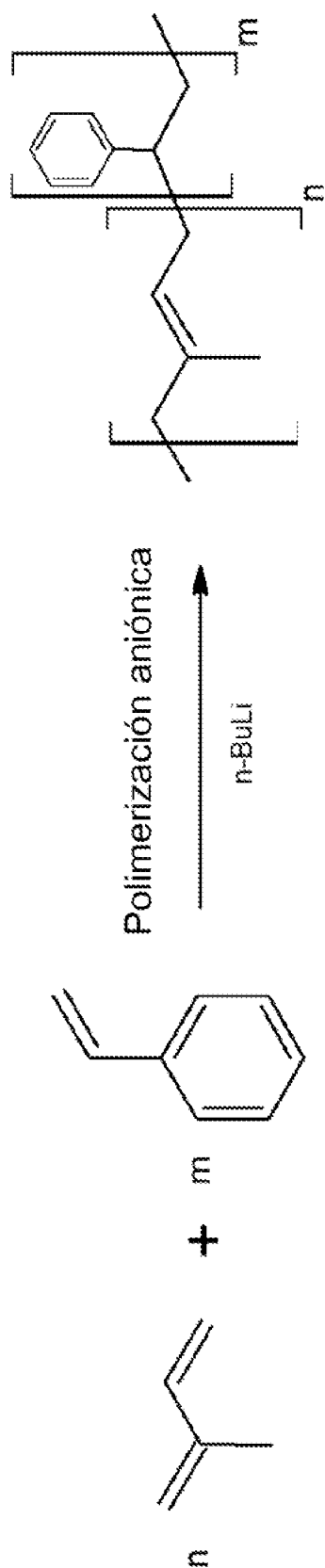


Figura 67

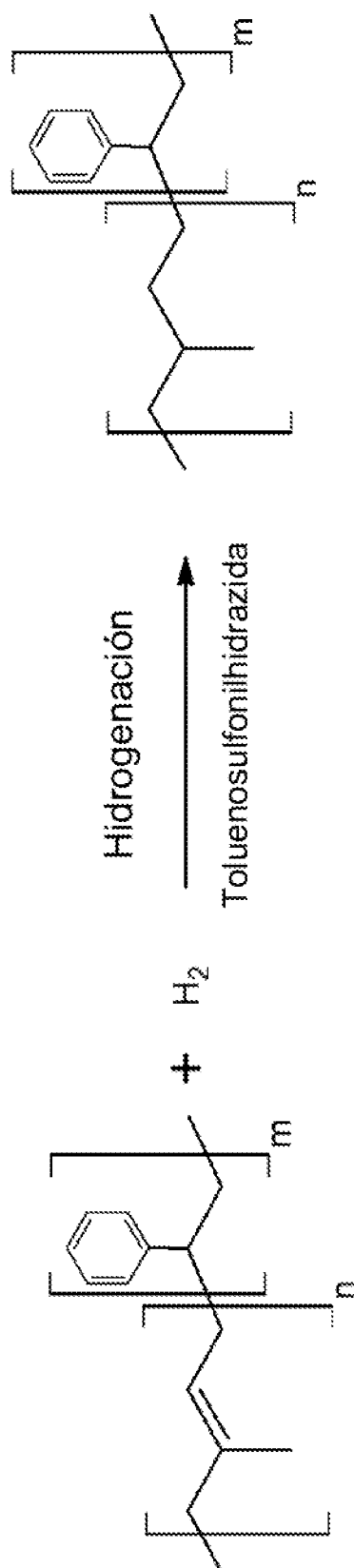


Figura 68

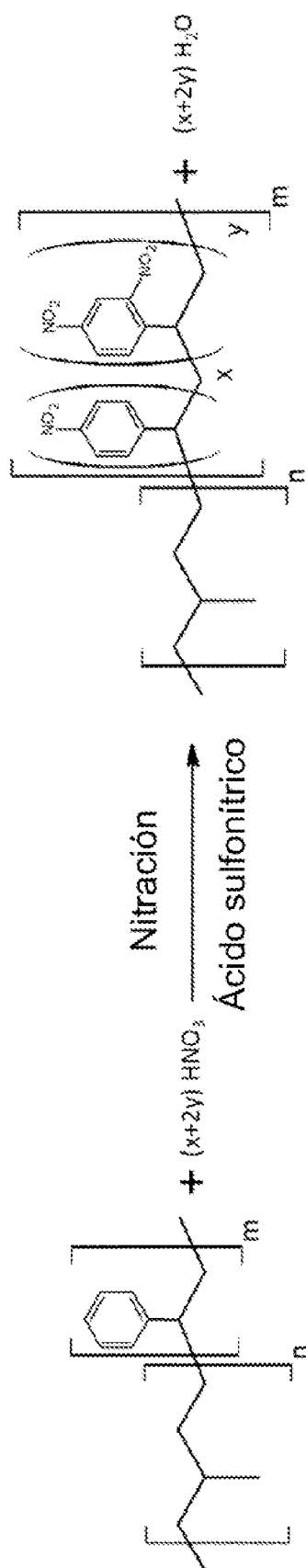


Figura 69