

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: PABLO GONZÁLEZ MORONES FIRMA _____

TITULO: Nanocompuestos de Poliamida-6 y MWCNTs:
Funcionalización e Hibridación

ASESORES: Dr. Carlos Alberto Ávila Orta

FIRMA



Dr. Dámaso Navarro Rodríguez

FIRMA

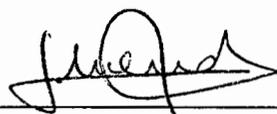


El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 20 de diciembre de 2011


Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE
POLÍMEROS

TESIS DOCTORAL

“Nanocompuestos de Poliamida-6 y Nanotubos de Carbono
de Paredes Múltiples: Funcionalización e Hibridación.”

Presenta: M.C. Pablo González Morones.

Asesores: Dr. Carlos Alberto Ávila Orta.

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez.

Saltillo, Coahuila

Diciembre

2011

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

TESIS

Nanocompuestos de Poliamida-6 y MWCNTs: Funcionalización e Hibridación

Presentada por:

PABLO GONZÁLEZ MORONES

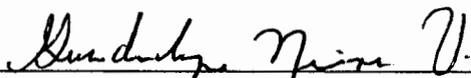
Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Carlos Alberto Ávila Orta
Dr. Dámaso Navarro Rodríguez

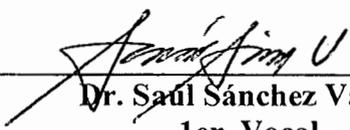
SINODALES



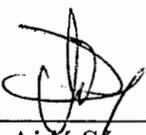
Dra. Ma. Guadalupe Neira Velázquez
Presidente



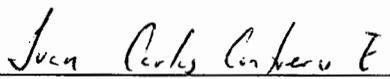
Dr. Francisco J. Rodríguez González
Secretario



Dr. Saúl Sánchez Valdés
1er. Vocal



Dra. Aidé Sáenz Galindo
2do. Vocal



Dr. Juan Carlos Contreras Esquivel
3er. Vocal

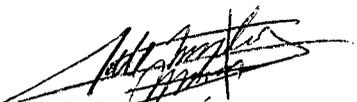
Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2011

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 20 de diciembre de 2011


PABLO GONZÁLEZ MORONES

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

Durante la realización de esta tesis doctoral: "Nanocompuestos de Poliamida-6 y Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiples: Funcionalización e Hibridación." Se realizaron trabajos experimentales y caracterizaciones, que para llevarlos a cabo se contó con la ayuda de personal técnico calificado, por lo que se mencionan sus nombres en esta sección de la tesis en forma de agradecimiento.

Personal Técnico: L.C.Q. Julieta Sánchez Salazar, Lic. Josefina Zamora Rodríguez, L.C.Q. Ma. Guadalupe Méndez P. Silvia Torres Rincón, M.C. Blanca Margarita Huerta Mtz., Q.F.B. Bertha Alicia Puente Urbina, Jesús Guadalupe Quiroz López, M.C. María Luisa López Quintanilla, Q.F.B. Myriam Lozano Estrada, Q.F.B. Jesús A. Cepeda Garza, L.Q. José Javier Borjas Ramos, Q.F.B. José Luis de la Peña Solís, Lic. Patricia Siller Flores, Lic. Juan Uriel Peña Castillo, J. A. Valdez Garza, Juan Francisco Zendejo Rdz, Ma. Concepción González Cantu, Fabián Chávez Espinoza, Gilberto Fco. Hurtado López, Lic. Diana Iris Medellín Banda, J. Guadalupe Telles Padilla y Lic. Herminia Cerda y Meneses.

Asesoría de investigadores:

Dra. Raquel Ledezma Rodríguez, Dra. Rebeca Betancourt Galindo, Juan Guillermo Martínez Colunga, Dr. Alfredo Rosales Jasso y M.C. Isaura Guadalupe Yáñez Flores.

A los sinodales de esta tesis doctoral: Dra. Guadalupe Neira Velázquez, Dr. Francisco J. Rodríguez González, Dr. Saúl Sánchez Valdez, Dra. Aidé Sáenz Galindo y Dr. Juan Carlos Contreras Esquivel, por aportar nuevas ideas y observaciones que permitieron enriquecer este trabajo de tesis; y además ayudaron en mi formación como doctor.

A los asesores de esta tesis doctoral Dr. Carlos Alberto Ávila Orta y Dr Dámaso Navarro Rodríguez por orientarme y ayudarme en mi formación como doctor en tecnología de polímeros.

Agradecimientos institucionales

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) que facilitó todo su infraestructura en equipos, materiales y recursos humanos, que permitieron el desarrollo favorable de este tesis doctoral. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de doctorado numero: 174869 otorgada del 1 de noviembre 2007 al 31 de Octubre del 2010.

Al proyecto CONACYT de ciencia básica: "Desarrollo de nanohíbridos poliméricos con funcionalidad biológica mediante métodos de química verde: Síntesis por microondas." No. proyecto: 132699. Al que pertenece la presente tesis doctoral.

Agradecimientos Personales

Al grupo de investigación del Dr. Carlos Alberto Ávila Orta, por darme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral y por ayudarme en mi formación como Doctor. En especial al Dr Carlos A. Ávila Orta, M.C. B. Liliana España Sánchez y M.C. José Alberto Rodríguez González por su amistad, enseñanzas, colaboraciones y por su auxilio en los momentos mas críticos y oscuros que se presentaron durante estos años que duro la tesis, gracias compañeros.

A mis estimados amigos Dr, Ernesto Hernández Hernández, I.Q. Arturo Juárez Cortes, M.C Yucundo Mendoza Tolentino, Dra. Rosa María Richards Uribe, I.Q. Eyra Anael Moreno Moreno y Dra. Raquel Ledezma Rodríguez por su apoyo moral, ejemplo y gran amistad que siempre me han brindado.

A mis padres, Ángel González Fuentes, Concepción Morones; mis hermanos, Piedad, Josefina, Darío, Concepción, Ángel, Cecilia, Gilberto, Ignacio y Octavio González Morones; gracias a su educación, ejemplo, apoyo moral, amor y cariño pude alcanzar este titulo de Doctorado en Tecnología en Polímeros; muchas gracias familia.

A dios, por permitirme alcanzar esta meta en mi vida, ayudarme a sobreponerme a tantas adversidades, por su amor y guía, gracias Señor.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	viii
SIGLAS Y ACRÓNIMOS	x
RESUMEN	xii
INTRODUCCIÓN	xv
1 Antecedentes.	1
1.1 Nanocompuestos poliméricos.	2
1.1.1 Síntesis.	3
1.1.2 Propiedades.	5
1.1.3 Dispersión, compatibilidad y toxicidad.	6
1.2 Nanocompuestos poliméricos híbridos.	8
1.2.1 Síntesis.	8
1.2.2 Propiedades.	9
1.3 Nanocompuestos poliméricos híbridos de Nylon-6 y CNTs.	10
1.3.1 Nylon-6.	10
1.3.1.1 Síntesis.	10
1.3.1.2 Propiedades.	12
1.3.2 Nanotubos de carbono (CNTs).	13
1.3.2.1 Síntesis.	14
1.3.2.2 Propiedades.	16
1.3.3 Síntesis del NCPH: Nylon-6/MWCNTs.	17
1.3.4 Propiedades de los NCPHs de Nylon-6/CNTs.	18
1.3.5 Procesos de interés: funcionalización e hibridación.	19
1.3.6 Funcionalización de MWCNTs por plasma.	20
1.3.7 Síntesis de NCPHs por microondas.	22
2 Justificación.	27
3 Hipótesis.	30
4 Objetivos.	32

5	Parte Experimental.	34
5.1	Materiales.	35
5.2	Métodos.	35
5.3	Técnicas de caracterización.	40
6	Presentación y Discusión de Resultados.	44
6.1	Funcionalización de MWCNTs por plasma de ácido acrílico.	45
6.1.1	Determinación de las condiciones del tratamiento de los MWCNTs por plasma de AA.	45
6.1.2	Análisis de la morfología del recubrimiento de los MWCNTs tratados con plasma de AA.	46
6.1.3	Estudio de la deposición y composición química del recubrimiento de los MWCNTs tratados con plasma de AA.	50
6.1.4	Efecto de la potencia y tiempo de tratamiento sobre la deposición y composición química del recubriendo de los MWCNTs tratados con plasma de AA.	57
6.1.5	Selección de las condiciones óptimas del tratamiento de MWCNTs por plasma de ácido acrílico.	60
6.2	Síntesis del nanocompuestos híbridos de Nylon-6 y MWCNTs por polimerización <i>in-situ</i> asistida por microondas.	65
6.2.1	Síntesis de Nylon-6 por microondas	65
6.2.2	Síntesis asistida por microondas de NCPHs de Nylon-6 con nanotubos puros y funcionalizados por plasma.	71
6.2.2.1	Estudio de los nanotubos extraídos de los NCPHs (nanohíbridos).	71
6.2.3	Efecto de la hibridación sobre las propiedades de los MWCNTs.	81
6.2.4	Efecto de los MWCNTs sobre las propiedades de los NCPHs.	83

6.3	Relación entre la hibridación de los MWCNTs con la composición química, peso molecular, conversión y velocidad de calentamiento de los NCPHs.	88
6.4	Relación entre la hibridación de los MWCNTs con la morfología de los NCPHs.	90
6.5	Efecto de la hibridación sobre el grado de dispersión de los MWCNTs y la conductividad eléctrica de los NCPHs.	96
6.6	Efecto de la hibridación de los MWCNTs con el comportamiento térmico de los NCPHs.	101
7	Conclusiones.	105
8	Trabajo a futuro.	107
9	Referencias.	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. A) CNTs de paredes múltiples (MWCNTs) y de pared sencilla.....14 (SWCNTs) ¹ . B) CNTs quirales y no quirales del tipo Zigzag y Armchair ² .	
Figura 1.2. Esquema de la erosión/degradación y funcionalización.....21 /recubrimiento de los CNTs tratados con plasma de gases oxidativos y monómeros.	
Figura 5.1. Esquema del sistema de funcionalización de los MWCNTs.....36 por plasma de ácido acrílico	
Figura 5.2. Esquema del proceso de desaglomeración por ultrasonido.....37 de los MWCNTs en fase gas.	
Figura 5.3. Esquema de la síntesis por microondas del Nylon-6 y de38 los NCPHs.	
Figura 5.4. Esquema del proceso de separación de los MWCNTs y.....39 el Nylon-6 de los NCPHs.	
Figura 6.1. Imágenes del reactor de plasma de ácido acrílico, en donde.....45 A) es un plasma no homogéneo y B) es un plasma homogéneo.	
Figura 6.2. Micrografías de HR-TEM de nanotubos puros (MWCNT-P).....47 y funcionalizados por plasma a 20 W y 30 min (MWCNT-20W-30).	
Figura 6.3. Micrografías de STEM de A) MWCNT-P y B, C y D) CNTs.....48 tratados con plasma de ácido acrílico a 20 W y 30, 60 y 90 min respectivamente.	
Figura 6.4. Micrografías de MWCNTs tratados a 20 W y 90 min.....48	
Figura 6.5. Micrografías del estado de agregación de los MWCNT-P.....49	
Figura 6.6. Esquema del efecto del estado de aglomeración y de la.....50 agitación de los MWCNTs durante el tratamiento de plasma de ácido acrílico.	
Figura 6.7. Comportamiento de los MWCNT-P, y funcionalizados por.....51 plasma de ácido acrílico en agua (MWCNT-F, MWCNT-D y MWCNT-DFP).	
Figura 6.8. Ángulo de contacto de MWCNT-P y MWCNT-F.....53	

Figura 6.9. Espectros de FTIR de MWCNT-P y tratados con plasma.....	55
(MWCNT-F, DFP y D).	
Figura 6.10. Análisis de TGA de MWCNT-P y tratados con plasma a.....	55
30 min y 20, 40 y 100 W.	
Figura 6.11. Derivada de TGA de los MWCNT-D, F y DFP producidos.....	56
a 90 min y 20, 40 y 100 W respectivamente.	
Figura 6.12. Comportamiento de la pérdida de peso de los MWCNTs.....	57
tratados con plasma de AA.	
Figura 6.13. Procesos de deposición/funcionalización y erosión que se	59
observaron en los tratamientos de los MWCNTs por plasma de ácido acrílico.	
Figura 6.14. A) Dispersión de los MWCNT-P en acetona y B) la película.....	60
que forman al momento extraer los nanotubos del solvente.	
Figura 6.15. Distribución de tamaño de aglomerado de los MWCNTs.....	61
antes del tratamiento con ultrasonido (A) y después del tratamiento (B).	
Figura 6.16. Micrografías de los MWCNTs antes del tratamiento de.....	62
ultrasonido en fase gas (A) y después del tratamiento de ultrasonido (B, C y D).	
Figura 6.17. TGA de MWCNT-P y nanotubos tratados con plasma de	63
ácido acrílico sin tratamiento de ultrasonido (MWCNT-PAA) y con ultrasonido (MWCNT-PUAA).	
Figura 6.18. Efecto de la desaglomeración de los MWCNTs sobre la.....	64
funcionalización por plasma de ácido acrílico	
Figura 6.19. A) Espectros de FTIR de los nanotubos puros y.....	64
funcionalizados por plasma con tratamiento de ultrasonido (MWCNT-PU y MWCNT-PUAA respectivamente) y B) comportamiento en agua de MWCNT-PU y PUAA.	
Figura 6.20. Micrografías de STEM de los MWCNT-P y MWCNT-PUAA.....	65
Figura 6.21. Espectros de FTIR de Nylon-6 y de los polímeros.....	66
sintetizados por microondas a diferentes tiempos de reacción.	
Figura 6.22. Evolución de la conversión y peso molecular de las.....	67
polimerizaciones por microondas del Nylon-6 a diferentes	

tiempos de reacción.

- Figura 6.23.** Termogramas de (A) enfriamiento (cristalización) y.....68
(B) calentamiento (fusión) por DSC de los polímeros de
Nylon-6 sintetizados por microondas a diferentes tiempos
de reacción.
- Figura 6.24.** Difracción de rayos X de los polímeros de Nylon-6 sintetizado70
por microondas a diferentes tiempos de reacción.
- Figura 6.25.** Comportamiento de la temperatura e irradiación de.....71
microondas del sistema de reacción del Nylon-6.
- Figura 6.26.** Espectros de FTIR de los A) CNT-Ny y B) CNT-AA-Ny.....72
- Figura 6.27.** Dispersión en ácido fórmico de MWCNT-P y de los.....73
CNT-Ny y CNT-AA-Ny.
- Figura 6.28.** A) Comportamiento de la pérdida de peso y B) su derivada.....74
de Nylon-6, MWCNT-P y los nanohíbridos CNT-Ny.
- Figura 6.29.** A) Comportamiento de la pérdida de peso y B) su derivada.....75
de Nylon-6, MWCNT-AA y los nanohíbridos CNT-AA-Ny.
- Figura 6.30.** Micrografías de STEM de los A) nanotubos puros.....76
(MWCNT-P), B) funcionalizados por plasma (MWCNT-AA)
y los nanohíbridos C) CNT-Ny, y D) CNT-AA-Ny.
- Figura 6.31.** Micrografías de STEM de los A) CNT-Ny y B) CNT-AA-Ny,.....77
en donde se observa que el recubrimiento de Nylon-6
produce la unión de los nanohíbridos.
- Figura 6.32.** A) Imagen de microscopio óptico y B, C y D) micrografías.....78
de STEM de la película de CNT-Ny
- Figura 6.33.** Espectros de RAMAN de los nanotubos puros (MWCNT-P).....79
y nanohíbridos CNT-Ny1 y CNT-AA-Ny1.
- Figura 6.34.** Esquema de la reacción de hibridación entre las moléculas81
del Nylon-6 y los MWCNTs puros y funcionalizados
con plasma de AA.
- Figura 6.35.** Ángulo de contacto de los nanotubos puros y los.....82
nanohíbridos con Nylon-6.
- Figura 6.36.** Espectros de FTIR de los de los NCPHs con A) nanotubos.....84

puros (Ny-CNT) y B) nanotubos funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

- Figura 6.37.** Comportamiento térmico de las síntesis de los NCPHs.....87
A) con nanotubos puros (Ny-CNT) y B) funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).
- Figura 6.38.** Termogramas de enfriamiento (cristalización) de los NCPHs.....90
con A) nanotubos puros (Ny-CNT) y B) nanotubos funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).
- Figura 6.39.** Termogramas del segundo calentamiento por DSC del.....92
Nylon-6 y de los NCPHs con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).
- Figura 6.40.** Difracción de rayos X del Nylon-6 y los NCPHs con nanotubos....94
puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).
- Figura 6.41.** Distribución de los MWCNTs A) antes y B) después.....97
del proceso de polimerización asistido por microondas.
- Figura 6.42.** Imágenes de microcopio óptico a 200 aumentos y las.....97
distribuciones de los tamaños de aglomerados de MWCNTs de los A) NCPHs Ny-CNT y B) Ny-CNT-AA.
- Figura 6.43.** Imágenes de SEM de la dispersión a escala nanométrica98
de los MWCNTs del nanocompuestos Ny-CNT a una concentración del 2 % de nanotubos.
- Figura 6.44.** Comportamiento de la conductividad de los NCPHs con.....99
respecto a la concentración de los nanotubos puros y funcionalizados.
- Figura 6.45.** Termogramas de TGA del Nylon-6 y de los NCPHs con..... 102
nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).
- Figura 6.46.** Derivada de TGA del Nylon-6 y de los NCPHs con..... 103
nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas de los CNTs.....	16
Tabla 1.2. Procesos de síntesis de los NCPHs de Nylon-6/CNT..... y el tipo de funcionalización de los nanotubos.	18
Tabla 1.3. Energías de enlaces químicos y energías de microondas ³	23
Tabla 6.1. Comportamiento del gas de plasma a diferentes valores de..... presión y potencia.	46
Tabla 6.2 Comportamiento en agua y ángulo de contacto de los..... MWCNT-P y funcionalizados por plasmas de AA.	53
Tabla 6.3. Valores del porcentaje de pérdida de peso de los MWCNT..... tratados por plasma.	57
Tabla 6.4. Valores del Mw, Mn, PD y las conversiones de las..... polimerizaciones de Nylon-6 por microondas a diferentes tiempos de reacción.	67
Tabla 6.5. Valores del peso molecular, temperaturas de fusión cristalización.... calor de fusión y porcentaje de cristalinidad de los polímeros sintetizados por microondas a diferentes tiempos de reacción.	69
Tabla 6.6. Intensidades normalizadas de los nanotubos puros (MWCNT-P)..... y nanohíbridos (CNT-Ny y CNT-AA-Ny) y la relación I _D /I _G .	80
Tabla 6.7. Resistividad, conductividad y % en peso del recubrimiento..... de Nylon-6 (% hibridación), depositado sobre los nanohíbridos CNT-Ny y CNT-AA-Ny.	83
Tabla 6.8. Peso molecular en número, peso, polidispersidad y conversión..... de los NCPHs con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA)	85
Tabla 6.9. Velocidades de calentamiento de la síntesis de los NCPHs..... con tubos puros (Ny-CNT) y fucionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).	87
Tabla 6.10. Valores del peso molecular, conversión y velocidad de..... calentamiento de la síntesis de los NCPHs (Ny-CNT y Ny-CNT-AA); y el % peso de la hibridación y su relación I _D /I _G de los nanohíbridos (CNT-Ny y CNT-AA-Ny).	88

Tabla 6.11. Temperaturas de fusión y cristalización del Nylon-6 y de los.....93
NCPHs con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por
plasma de AA (Ny-CNT-AA).

Tabla 6.12. Conductividad eléctrica de los NCPHs.....99

SIGLAS Y ACRÓNIMOS

NCPs: Nanocompuestos poliméricos.

MWCNTs: Nanotubos de carbono de paredes múltiples.

COOH: Grupo funcional ácido carboxílico.

NCPH: Nanocompuesto polimérico híbrido.

NH₂: Grupo funcional amino.

CNT: Nanotubo de carbono.

XRD: Difracción de rayos X.

DSC: Calorimetría diferencia de barrido.

DMA: Análisis mecánico dinámico

HR-TEM: Microscopía electrónica de alta resolución de transmisión

L/D: Relación de aspecto.

SWCNTs: Nanotubos de pared sencilla.

CVD: Deposición química de vapor (chemical vapor deposition).

CPL: ϵ -caprolactama.

PPA: Ácido amino p-benzoico.

TGA: Análisis termo-gravimétrico.

DC: Corriente directa.

AC: Corriente alterna.

MW: Microondas

RF: Radiofrecuencia.

GPC: Cromatografía de permeación en gel.

FTIR: Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier.

AA: Ácido acrílico.

SEM: Microscopía electrónica de barrido.

STEM: Microscopía electrónica de barrido-transmisión.

ATR: Espectroscopía de infrarrojo de reflectancia total atenuada

DLS: Dispersión de luz dinámica.

MWCNT-P: Nanotubos de carbono de pared múltiple puros.

MWCNT-F: Nanotubos que flotan en el agua.

MWCNT-D: Nanotubos que se dispersan en el agua.

MWCNT-DFP: Nanotubos que precipitan, dispersan y flotan en agua.

PAAPP: Polímero de ácido acrílico producido por el plasma.

MWCNT-PAA: Nanotubos tratados con plasma de ácido acrílico sin tratamiento de ultrasonido.

MWCNT-PUAA: Nanotubos tratados con plasma de ácido acrílico con ultrasonido.

MWCNT-PU: Nanotubos puros que fueron desaglomerados por el ultrasonido.

Mw: Peso molecular promedio en peso.

Mn: Peso molecular promedio en número.

PD: Índice de polidispersidad.

Ny-CNT: Nanocompuesto polimérico híbrido de Nylon-6 y MWCNTs puros.

Ny-CNT-AA: Nanocompuesto polimérico híbrido de Nylon-6 y MWCNTs funcionalizados por plasma de ácido acrílico.

Vc: Velocidad de calentamiento.

CNT-Ny: Nanohíbridos de nanotubos puros con Nylon-6.

CNT-AA-Ny: Nanohíbridos de nanotubos funcionalizados por plasma de ácido acrílico con Nylon-6.

RESUMEN

En la presente tesis doctoral se realizó la síntesis de los nanocompuestos poliméricos híbridos de Nylon-6 y MWCNTs mediante el método de polimerización *in-situ* asistido por microondas. El interés y la originalidad de este tema de investigación consisten en aportar nueva información y generar conocimiento sobre el proceso de hibridación entre ambos componentes (MWCNTs y Nylon-6) bajo la influencia de las microondas; así como el efecto de la hibridación sobre las propiedades del nanocompuesto y de las nanopartículas. Los trabajos de investigación se enfocaron a los procesos de funcionalización de los nanotubos y la reacción química de hibridación entre las moléculas del polímero Nylon-6 y la superficie de los MWCNTs; ya que ambos procesos tienen un efecto significativo en la síntesis y propiedades del nanocompuesto polimérico híbrido.

En el proceso de funcionalización de los MWCNTs se empleó la polimerización por plasma del monómero ácido acrílico, con el cual es posible recubrir a los nanotubos con grupos funcionales ácido carboxílicos. Estos grupos COOHs pueden fomentar la reacción con el grupo NH₂ tanto de las moléculas del Nylon-6 y el monómero. Debido a que el grado de funcionalización de los MWCNTs tratados con plasma depende de las condiciones de operación de este proceso, se estudió el efecto de la potencia (20, 40 y 100 W) y tiempo de tratamiento (30, 60 y 90 min) sobre la funcionalización de los MWCNTs. Con estos estudios se determinó que tanto la composición química y la deposición del polímero de ácido acrílico se pueden controlar principalmente con la potencia; ya que mediante las técnicas de FTIR, dispersión en agua y ángulo de contacto se determinó que a 20 W de potencia se producen MWCNTs recubiertos con una película de escala nanométrica de polímero con grupos COOHs. A una potencia de 40 W se obtienen MWCNTs recubiertos con una película nanométrica de polímero sin grupos funcionales COOHs. Por último, a una potencia de 100 W se observó que se producen tanto MWCNTs con y sin grupos funcionales COOHs.

Los estudios del tratamiento por plasma también proporcionaron información del efecto del estado de aglomeración de los MWCNTs sobre su grado de funcionalización. Inicialmente los MWCNTs se encuentran aglomerados y forman agregados de aproximadamente 4.8×10^4 nm, lo que provoca que sólo los nanotubos que se encuentran en la parte superior del aglomerado se funcionalicen con el plasma de ácido acrílico, lo cual reduce la cantidad de MWCNTs que se exponen al tratamiento de plasma. Para minimizar el grado de agregación de los MWCNTs se diseñó un proceso de desaglomeración con ultrasonido en fase gas, con el cual es posible romper y reducir el tamaño de los aglomerados de 200 a 6 μ m. Esto incrementa el grado de funcionalización de los MWCNTs tratados con plasma en aproximadamente 50 %.

Por lo tanto, para la funcionalización de los MWCNTs se determinó que los nanotubos deben ser desaglomerados con ultrasonido en fase gas antes de su tratamiento de funcionalización. Posteriormente, el tratamiento con plasma de

ácido acrílico debe realizarse a las condiciones de: 20 W de potencia y tiempo de tratamiento de 90 min.

Para la síntesis de los nanocompuestos poliméricos híbridos se empleó la polimerización hidrolítica del Nylon-6 con los monómeros ϵ -caprolactama y el ácido-6-aminocapróico, con nanotubos puros y funcionalizados a una concentración de 0.5, 1, 2 y 5 % en peso. Las reacciones se llevaron a cabo en un equipo de microondas MARS-X, a una temperatura de 230 °C y 600 W de potencia. Se analizó por separado el polímero y los MWCNTs de estos nanocompuestos y se encontró que la conversión y peso molecular disminuyen al incrementarse el recubrimiento de los MWCNTs con Nylon-6. Este comportamiento sugiere que hay una competencia entre el polímero que se produce en la masa de reacción y el que se polimeriza sobre los MWCNTs. En el caso del comportamiento térmico de la reacción de polimerización de los nanocompuestos, se observó que al incrementar la concentración de los MWCNTs, aumenta la velocidad de calentamiento de estas reacciones de 41.8 °C/min para el Nylon-6 puro a 191.6 °C/min para los nanocompuestos híbridos. Esto sugiere que los MWCNTs se calientan cuando están en contacto con el microondas y disipan su calor en el medio de reacción.

La hibridación también tiene un efecto en el comportamiento de la cristalización del Nylon-6; ya que se observó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) que al incrementar la concentración de los MWCNTs se desplaza el pico cristalización hacia mayores valores de temperatura y en las concentraciones de 2 y 5 % en peso de nanotubos se produce un segundo pico de cristalización. El aumento en la temperatura de cristalización indica que los nanotubos actúan como agentes de nucleación y la aparición del segundo pico de cristalización algunos autores la atribuyen a: i) la existencia de dos diferentes tipos de cristales y ii) dos procesos de cristalización. En el caso de la fusión se observó que inicialmente el Nylon-6 presenta dos picos de fusión en 209 y 216 °C, pero para los nanocompuestos se observó que al incrementar la concentración de los MWCNTs el primer pico de fusión desaparece dando como resultado una sola endoterma de fusión. Estos resultados indican que los cristales del nanocompuesto son más perfectos y su distribución del tamaño es más homogénea. Estos comportamientos de la cristalización de los nanocompuestos híbridos dependen tanto de la hibridación como de la dispersión de los MWCNTs en el Nylon-6.

La dispersión de los MWCNTs se estudió por microscopía óptica y electrónica, con las cuales fue posible determinar que las microondas pueden distribuir a los aglomerados de los nanotubos en el polímero, sin embargo no pueden dispersarlos. Esta distribución que se produce en los nanocompuestos es tan eficiente que aumenta la conductividad eléctrica del Nylon-6 de 5×10^{-15} a 2.2×10^{-6} S/cm. Estos resultados son comparables con otros trabajos de síntesis de nanocompuestos de Nylon-6 y MWCNTs en donde se utiliza el ultrasonido

durante la reacción de polimerización para producir la dispersión de los MWCNTs.

Por medio de los estudios de STEM y FTIR realizados a los MWCNTs que se extrajeron de los nanocompuestos, se determinó que tanto nanotubos puros como funcionalizados se recubren con moléculas de Nylon-6; y por RAMAN se observó que están unidas de forma covalente a la superficie de los MWCNTs. Este recubrimiento permite que los nanotubos se dispersen en ácido fórmico y su conductividad disminuya en aproximadamente uno y dos ordenes de magnitud: de 1.3 a 0.1 y 0.01 S. Además, este recubrimiento permite que los MWCNTs formen una película con textura rugosa y con un ángulo de contacto parecido al del Nylon-6 de 48 °.

INTRODUCCIÓN

En los últimos 20 años las nanopartículas han sido estudiadas ampliamente debido a que presentan excelentes propiedades físicas, químicas y térmicas; por lo que pueden tener un gran número de aplicaciones en diferentes campos de la ciencia como la biología, medicina, física y química. Para materializar estas aplicaciones la comunidad científica se ha centrado en el desarrollo de materiales nanoestructurados o nanomateriales cuya fabricación consiste en mezclar las nanopartículas con sustratos o matrices como polímeros, cerámicos, metales, vidrio, entre otros; de esta forma se busca transferir las propiedades de las nanopartículas a los sustratos, para que los materiales resultantes presenten propiedades tales como alta resistencia mecánica, conductividad eléctrica, actividad antibacteriana, actividad óptica, etc. Un ejemplo de estos materiales son los nanocompuestos poliméricos (NCPs).

Con la fabricación de los NCPs se mejoran las propiedades físicas de los polímeros puros que lo componen; de ahí que el desarrollo de los nanocompuestos poliméricos sea un tema de gran interés para la industria del plástico y áreas relacionadas. Las ventajas pueden ser múltiples, sin embargo la fabricación y procesamiento de NCPs son tareas complejas que a la fecha se han visto un tanto limitadas por problemas de dispersión de las nanopartículas en el polímero y la baja compatibilidad o afinidad entre ambos componentes (polímero-nanopartícula). Estas dos limitantes tienen consecuencias negativas sobre las propiedades de los nanocompuestos, ya que una deficiente dispersión de las nanopartículas genera materiales heterogéneos con propiedades pobres; así mismo una baja compatibilidad entre los componentes provoca que las nanopartículas se desprendan y migren al interior del polímero formando agregados, o bien hacia el medio ambiente lo que convierte a los nanocompuestos en materiales tóxicos.

Los problemas de dispersión de las nanopartículas para formar NCPs se solucionan empleando un mezclado intensivo como son los altos esfuerzos de corte o bien ondas de ultrasonido. También pueden utilizarse disolventes en los cuales es más fácil llevar a cabo el mezclado. En cuanto a la compatibilidad, ésta se mejora al funcionalizar las nanopartículas con grupos químicos que son compatibles o afines con el polímero; esto incrementa la adhesión entre ambos componentes, maximiza la dispersión de las nanopartículas y evita la migración de las nanopartículas, y por lo tanto reduce la toxicidad del nanocompuesto. Como la funcionalización de las nanopartículas puede ayudar a resolver la mayoría de los problemas de la síntesis de los nanocompuestos poliméricos, es importante considerar que ésta debe ser lo más exitosa posible. Para asegurar la compatibilidad entre polímero y nanopartícula es prácticamente indispensable la unión química entre ambos, lo cual corresponde a una funcionalización o nanohibridación.

Considerando las ventajas e importancia de la nanohibridación en los nanocompuestos poliméricos, en la presente tesis doctoral se planteó como

objetivo la fabricación de los nanocompuestos poliméricos híbridos a base de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs por sus siglas en inglés) y Nylon-6. La selección de los MWCNTs y el Nylon-6 se debe principalmente a que ambos componentes tienen un gran número de propiedades y aplicaciones de interés. Por un lado, los MWCNTs presentan excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y químicas, y por el otro, el Nylon-6 tiene buena estabilidad térmica, tolerancia a solventes y buena resistencia mecánica.

En este trabajo se emplearon MWCNTs funcionalizados mediante tratamiento de plasma de radiofrecuencias de ácido acrílico. Este tratamiento permite recubrir la superficie de los nanotubos con una película de polímero entrecruzado y grupos funcionales de tipo ácido carboxílico (COOH). Para fomentar la reacción de hibridación entre ambos componentes (Nylon-6/MWCNTs) se utilizó el proceso de polimerización *in-situ* asistido por microondas, ya que dicha radiación electromagnética produce tanto la reacción de polimerización del Nylon-6, como la reacción química o hibridación entre los grupos funcionales COOH de los nanotubos y las especies químicas presentes en el medio de reacción (monómeros y oligómeros).

Para llevar a cabo el proceso de hibridación primero se realizó la funcionalización de los MWCNTs por plasma y posteriormente se procedió a la polimerización *in-situ* del Nylon 6 por microondas. En el proceso de funcionalización se estudió el efecto de las condiciones del tratamiento de plasma de ácido acrílico sobre el grado de funcionalización de los MWCNTs; y en el proceso de hibridación se determinó el efecto de la presencia de los nanotubos sobre la reacción de polimerización del Nylon-6 por microondas. Esto último mediante el análisis del peso molecular del polímero, su conversión y el comportamiento térmico de la reacción. De igual forma se analizaron el polímero extraído y los MWCNTs con la finalidad de determinar el grado de hibridación y su correlación con las propiedades que presenta el nanocompuesto polimérico híbrido.

ANTECEDENTES

1.1 Nanocompuestos poliméricos.

A finales de los años 50's el premio Nobel Richard P. Feynman habló de la importancia de manipular la materia a escala nanométrica y así construir nanoestructuras con un ordenamiento a nivel atómico y molecular; esta capacidad de ordenamiento tendría un impacto inmediato en diferentes campos de la ciencia y tecnología, hoy conocidas como nanociencia y nanotecnología. Un ejemplo práctico de la nanotecnología es el diseño y construcción de circuitos electrónicos integrados a escala nanométrica, los cuales no sólo condujeron hacia la miniaturización, sino que mejoraron notablemente la capacidad en el procesamiento de datos^{4,5}. Para comprender la complejidad del ordenamiento a escala nanométrica es preciso considerar que un nanómetro es una mil-millonésima parte de un metro ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). Si comparamos el diámetro de una nanoestructura como un nanotubo de carbono con el diámetro de un cabello humano, observaremos que el diámetro del nanotubo es aproximadamente 50,000 veces más pequeño que el del cabello humano; por lo que el control de las estructuras a escala nanométrica representa un gran avance en la ciencia y tecnología.

En la actualidad el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología ha permitido la fabricación de nanoestructuras de diversa composición química como nanopartículas de carbono, metálicas, polímeros, sílice, etc⁶. Asimismo, éstas se presentan en una gran variedad de formas como tubos, placas, cubos, esferas, espirales, conos, etc. Por sus dimensiones las nanopartículas poseen una extensa área superficial; por ejemplo, un mililitro de nanopartículas esféricas de 50 nm de diámetro tiene un área superficial de 60 m^2 . Para el caso de nanopartículas de forma tubular como los nanotubos o las nanofibras de carbono su relación de aspecto, que es la relación entre su longitud y diámetro, tiene efectos importantes sobre su interacción con moléculas orgánicas⁷. Con respecto a sus propiedades físicas y químicas, éstas dependen de su naturaleza o composición química (nanopartículas orgánicas e inorgánicas). Algunas nanopartículas poseen excelentes propiedades eléctricas, magnéticas, mecánicas, ópticas y térmicas; siendo muy superiores a las de otros materiales convencionales. Estas propiedades y características únicas de las nanopartículas han motivado la realización de un gran número de investigaciones para determinar sus posibles aplicaciones en diferentes campos de la tecnología⁸⁻¹². Los resultados han demostrado que las nanopartículas tienen un campo muy extenso de aplicaciones ya que algunas tienen más de una propiedad que se puede explotar.

Después de identificar las propiedades de las nanopartículas es necesario investigar cómo se pueden materializar sus posibles aplicaciones. Un ejemplo son las nanopartículas de plata, las cuales tienen propiedades antibacterianas, por lo que una aplicación es la purificación o protección de líquidos o superficies de bacterias patógenas, aunque sí éstas se emplean en solución o en polvo pueden presentarse problemas de contaminación al medio ambiente¹³⁻¹⁵. Para

evitar este problema estas nanopartículas se pueden incorporar en otros materiales como polímeros, cerámicos, concreto, etc.; de esta forma se aprovechan sus propiedades a la vez que se controla su exposición al medio ambiente. A este tipo de materiales se les conoce como nanomateriales o nanocompuestos¹⁶⁻¹⁸. La fabricación de estos nanomateriales tiene como objetivo desarrollar productos que puedan ser usados cotidianamente. Uno de los materiales que tiene un gran número de aplicaciones y que pueden ser usados como sustratos son los polímeros.

Los polímeros son macromoléculas conformadas por miles de unidades repetitivas llamadas monómeros. Este tipo de materiales poseen una amplia gama de propiedades útiles para la fabricación de un gran número de productos. A nivel industrial los polímeros se sintetizan por una gran variedad de procesos químicos, con los cuales es posible controlar su estructura química y propiedades. De igual forma, para transformar estos materiales se han desarrollado diversos procesos de transformación, como los sistemas de moldeo por inyección, extrusión, co-extrusión, termoformado, etc.

Debido a las aplicaciones y la capacidad de procesamiento de los polímeros, éstos son materiales ideales para la fabricación de nanocompuestos. El desarrollo de los nanocompuestos poliméricos inició aproximadamente en la década de los 90 y ha evolucionado con los años aumentando considerablemente el número de publicaciones científicas y patentes sobre éstos¹⁹⁻²². Dichos trabajos han permitido identificar diferentes aspectos que se deben de considerar al producir NCPs, como son:

- I) Procesos de síntesis
- II) Propiedades del nanocompuesto;
- III) Dispersión de las nanopartículas;
- IV) Compatibilidad entre polímero-nanopartícula
- V) Toxicidad^{23,24}.

1.1.1 Síntesis

Los procesos por los cuales se sintetizan o fabrican los nanocompuestos poliméricos tienen un efecto importante sobre sus propiedades finales. Durante estos procesos es necesario considerar dos aspectos fundamentales: el primero son las condiciones de procesamiento del polímero, las cuales deben de controlarse para un óptimo resultado o simplemente para evitar en lo posible daños (o degradación) que conduzcan a la obtención NCPs con propiedades deficientes. El segundo aspecto es la incorporación de las nanopartículas al polímero, de la cual depende la transferencia de propiedades de las nanopartículas al polímero. Los métodos con los cuales se fabrican los nanocompuestos dependen principalmente de las características de

procesamiento del polímero, el cual se puede llevar a cabo por métodos de mezclado en fundido, mezclado en solución y polimerización *in-situ*^{25,26}.

Mezclado en fundido. Este método se aplica a los polímeros termoplásticos y consiste básicamente en mezclar las nanopartículas cuando el polímero está en estado fundido. La producción del nanocompuesto por este método puede realizarse por lotes mediante el uso de cámaras de mezclado y de forma continua empleando extrusores²⁷⁻²⁹. Los procesos más utilizados en la industria de la transformación de los polímeros son la extrusión y la inyección, las cuales también se aplican a los nanocompuestos pudiéndose obtener una gran diversidad de piezas.

Mezclado en solución. Este método consiste en disolver el polímero en un solvente y posteriormente agregar y mezclar las nanopartículas; esto sólo se puede llevar a cabo con polímeros que puedan disolverse. Este proceso permite producir nanocompuestos con diferentes formas como es el caso de las nanofibras por el método de electro-hilado (*electrospinning*), membranas por el método de sol-gel y películas por el método de capa por capa (*layer-by-layer*)³⁰⁻³².

Polimerización *in-situ*. Este método consiste en realizar la reacción de polimerización (monómeros y oligómeros) en presencia de las nanopartículas. Una de las características particulares de este método es que facilita la unión química o covalente entre moléculas de polímero y nanopartículas, ya que en el medio de reacción están presentes las especies reactivas que forman al polímero y pueden reaccionar con la superficie de la nanopartícula. A este tipo de material se le conoce como nanocompuesto polimérico híbrido³³⁻³⁵. Diferentes tipos de síntesis de polímeros pueden aplicarse en este método de fabricación de nanocompuestos, además el NCP resultante puede transformarse por métodos convencionales.

Opcionalmente estos procesos pueden ser asistidos por otros métodos que coadyuvan a la mejora de la dispersión de las nanopartículas como son las ondas de ultrasonido y radiación de microondas, las cuales se pueden aplicar antes y/o durante el proceso de síntesis de los NCPs^{22,35-37}. El uso de ultrasonido y microondas ha permitido implementar nuevos métodos de fabricación de nanocompuestos que son un tanto diferentes a los tradicionales, como el proceso de fusión por microondas. Éste consiste en colocar entre dos placas de polímero que no absorben las microondas una película de nanopartículas que se calientan por la radiación con microondas hasta el punto en que éstas funden al polímero con el que tienen contacto. Las nanopartículas se incorporan a la placa de polímero fundido dando origen al nanocompuesto polimérico^{38,39}.

Otro método que puede asistir a los procesos de síntesis de nanocompuestos es la activación de la superficie de estos nanomateriales. Ya que en algunos casos la funcionalidad de los NCPs depende principalmente de las características de

su superficie. Puede darse el caso en que el polímero que recubre a las nanopartículas las aísla afectando su actividad; este problema lo presentan los nanocompuestos con propiedades antibacterianas o biocidas, en donde las nanopartículas deben de tener contacto con las bacterias para poder eliminarlas⁴⁰⁻⁴². Para permitir la exposición de las nanopartículas es necesario realizar un segundo tratamiento que permita remover el recubrimiento superficial; esto se logra empleando solventes o procesos de remoción como los tratamientos con plasma de gases inertes o tratamiento corona⁴³.

Para seleccionar que proceso de síntesis es el más adecuado para fabricar un NCP, primero es necesario determinar que polímero y nanopartícula se utilizarán, ya que dependiendo de sus características y de la interacción entre ambos componentes será el método que se seleccione.

1.1.2 Propiedades.

Cuando se plantea la fabricación de un nanocompuesto se debe de conocer que tipo de propiedad o funcionalidad debe de tener. Por ejemplo: cuando se necesitan propiedades de conductividad eléctrica en el nanocompuesto se pueden escoger nanopartículas metálicas, nanotubos y nanofibras de carbono; de esta forma se discriminan las nanopartículas no conductoras. En aplicaciones médicas se requiere que el nanocompuesto sea biocompatible, aunque también debe de cumplir con ciertas propiedades térmicas y físico-mecánicas. Las propiedades o requerimientos del NCP también dependen del polímero que se utilizará para producir el nanocompuesto. El polímero además de ser un sustrato que permite el procesamiento y confinamiento de las nanopartículas, puede contribuir a las propiedades del nanocompuesto y a su posible aplicación. Por ejemplo, la polianilina es un polímero conductor, por lo que al mezclarse con nanopartículas conductoras maximiza el aprovechamiento y la transferencia de las propiedades de las nanopartículas hacia el polímero^{44,45}. Adicionalmente se pueden contemplar otros criterios como los costos económicos y la disponibilidad comercial de las nanopartículas o del polímero, por lo que la jerarquización y selección de estos criterios dependen de cada caso de estudio. Los NCPs pueden presentar una amplia gama de funcionalidades; algunas de ellas se presentan a continuación.

Biológica. Este tipo de funcionalidad permite la interacción de los NCPs con materia orgánica como proteínas y enzimas, así como células, bacterias y hongos. El resultado de esta interacción permite que algunos nanocompuestos sean biocompatibles, por lo que pueden tener aplicaciones como prótesis de huesos, biosensores y material de uso quirúrgico⁴⁶⁻⁵¹.

Química. Funcionalidad que permite que los NCPs tengan afinidad con sustancias químicas como soluciones iónicas, ácidos y gases; gracias a esto los

nanocompuestos pueden utilizarse en baterías recargables de litio, sustratos catalíticos para procesos químicos y para detectar o separar gases tóxicos⁵²⁻⁵⁵.

Óptica. Las propiedades ópticas de los NCPs tienen su origen en la capacidad de las nanopartículas de absorber y difractar tanto de la luz visible como ultravioleta, infrarrojo y otras ondas electromagnéticas. Con estas propiedades es posible utilizar los nanocompuestos como películas y lentes anti-reflejantes, en telecomunicaciones y en celdas solares⁵⁶⁻⁵⁹.

Conductividad eléctrica. Esta funcionalidad es la capacidad de transportar electrones a través de los NCPs, lo que los convierte en materiales conductores de la electricidad y pueden ser utilizados en dispositivos electrónicos, sensores, celdas solares, baterías, capacitores y material antiestático⁶⁰⁻⁶².

Algunos nanocompuestos poliméricos pueden presentar más de una funcionalidad, por lo que son multifuncionales, por ejemplo, los nanocompuestos que son utilizados en biosensores tienen la capacidad de interactuar con sustancias orgánicas, pero además deben conducir la electricidad para poder censar o cuantificar la sustancia orgánica que se desea analizar⁶³. Una adecuada magnitud de las propiedades de los NCPs permite que sean atractivos para su aplicación, aunque mucho depende de la dispersión y compatibilidad entre nanopartícula-polímero, además de otros factores que limitan su aplicación como la toxicidad⁶⁴.

1.1.3 Dispersión, compatibilidad y toxicidad.

El estudio de los NCPs ha permitido identificar una serie de problemas que reducen la transferencia de propiedades de la nanopartícula al polímero, lo cual limita su aplicación y comercialización. Estos problemas deben resolverse para permitir que estos nanocompuestos sean viables técnicamente y atractivos para la industria del plástico; algunos de los problemas más comunes son:

Dispersión. La dispersión de las nanopartículas en el polímero tiene un efecto importante sobre las propiedades de los NCPs, ya que una deficiente dispersión de éstas puede restringir notablemente la transferencia de sus propiedades hacia el polímero como es el caso de las propiedades mecánicas en donde el estado de aglomeración de las nanopartículas debilita drásticamente a los NCPs^{65,66}.

Para mejorar la dispersión en las nanopartículas se han realizado un gran número de cambios y modificaciones que se han aplicado antes y durante los procesos de síntesis de los nanocompuestos, como por ejemplo: I) Modificación de los husillos en los procesos de extrusión. II) Acoplamiento de ondas de ultrasonido en los procesos de síntesis de los nanocompuestos^{67,68}. III) Modificación de la superficie de las nanopartículas para mejorar su dispersión en el polímero, la cual puede ser de carácter estructural o químico. IV) Uso de

sustancias químicas en las cuales se dispersan las nanopartículas antes de ser utilizadas en la síntesis del nanocompuesto⁶⁹.

Compatibilidad. La compatibilidad se refiere a la afinidad química interfacial entre las nanopartículas y el polímero. Si ambos componentes son compatibles es muy probable que las moléculas de polímero se adhieran a la nanopartícula, con lo cual se mejora notablemente su dispersión en el polímero y con ello las propiedades del NCP^{70,71}. Además, la afinidad entre las nanopartículas y los polímeros permite realizar o fomentar el ordenamiento o ensamblaje de las nanopartículas⁷². Sin embargo, si no existe dicha compatibilidad y adherencia entre los componentes tanto la dispersión como las propiedades del nanocompuesto son deficientes.

No obstante, debido a su naturaleza de la mayoría de las nanopartículas no son afines al polímero con el que se mezclan, por lo tanto, es necesario modificar la superficie de dichas nanopartículas para volverlas compatibles con el polímero. Este tipo de modificación consiste en depositar o recubrir la superficie de las nanopartículas con moléculas que son compatibles con el polímero. Esta deposición o recubrimiento puede ser del tipo covalente, que consiste en unir de forma química las moléculas a la superficie de las nanopartículas; y la no covalente, en donde las moléculas recubren a las nanopartículas pero no se encuentran unidas químicamente a ellas^{73,74}. La modificación de la superficie de las nanopartículas se puede llevar a cabo con soluciones ácidas, polímeros, ondas electromagnéticas como las microondas, plasma y ultrasonido^{69,75-79}.

Toxicidad. Las nanopartículas pueden causar daños a nivel celular al aislar y/o recubrir las membranas celulares evitando la transferencia de fluidos y posteriormente provocando su muerte. Si las nanopartículas entran en las células también pueden recubrir sus proteínas y dañar su ácido desoxirribonucleico (ADN). En los seres humanos las nanopartículas pueden actuar como agentes cancerígenos, causar inflamación en los pulmones y problemas de circulación, entre otros^{80,81}. No obstante, el nivel de toxicidad de las nanopartículas depende de varios factores como su estado de aglomeración, composición química y geometría, además también es importante considerar su ciclo de exposición en el medio ambiente como su presencia en el aire, agua y suelos^{15,82,83}.

En el caso de los nanocompuestos poliméricos es importante considerar que las nanopartículas están embebidas en una matriz polimérica, por lo que su confinamiento reduce su exposición y la contaminación al medio ambiente^{84,85}. Sin embargo, la toxicidad de los NCPs puede deberse al proceso de migración de las nanopartículas del polímero hacia el medio ambiente⁸⁶. Este proceso se puede prevenir o minimizar empleando nanopartículas que tengan una alta compatibilidad con el polímero o mediante tratamientos que promuevan el entrecruzamiento de la superficie de los nanocompuestos poliméricos.

1.2 Nanocompuestos poliméricos híbridos.

Un nanocompuesto polimérico híbrido (NCPH) es aquel nanomaterial en donde las nanopartículas (fase dispersa) están unidas o enlazadas químicamente a las moléculas del polímero que conforman la fase continua del nanocompuesto. Por lo que las cadenas del polímero que se injertan sobre las nanopartículas son el puente de unión entre ambas fases nanopartícula-polímero⁸⁷. No obstante, algunos autores han clasificado a estos NCPH en dos categorías en base a las fuerzas de interacción entre el polímero y las nanopartículas: I) Los nanohíbridos que presentan una interacción débil entre ambas fases, tales como fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas. II) Los nanohíbridos que presentan una interacción fuerte entre ambas fases como es la unión química o covalente de las nanopartículas con las moléculas del polímero⁸⁸. La reacción química de hibridación tiene un efecto tanto en las nanopartículas cuando se considera como una nanohibridación o funcionalización, y en el polímero cuando se considera un nanocompuesto híbrido. En la nanohibridación se produce un cambio significativo en las propiedades de la nanopartícula, por ejemplo, pueden cambiar su carácter de hidrófobo a hidrófilo, así como su dispersión en solventes lo que facilita su aplicación^{89,90}. En el caso del nanocompuesto se mejora la dispersión de las nanopartículas y la transferencia de sus propiedades al polímero^{33,91-93}.

1.2.1 Síntesis.

Polimerización *in-situ*. Este proceso consiste en realizar la reacción de polimerización de los monómeros en presencia de las nanopartículas y de esta forma se genera la reacción de hibridación del nanocompuesto⁹⁴⁻⁹⁹. Otra opción consiste en adicionar las sustancias químicas precursoras de la nanopartícula en el proceso de polimerización, de esta forma se lleva a cabo tanto la formación de la nanopartículas y del polímero, así como la hibridación^{100,101}.

Extrusión reactiva. Este proceso consiste en realizar la reacción de polimerización en presencia de las nanopartículas dentro de un extrusor. Durante este proceso se genera la reacción de hibridación entre las moléculas del polímero y las nanopartículas¹⁰².

Entrecruzamiento o curado. Las especies reactivas que se generan durante el entrecruzamiento del polímero reaccionan con las nanopartículas y de esta forma se produce la hibridación entre el polímero y la nanopartícula^{103,104}.

En todos estos procesos, la reacción de hibridación se lleva a cabo gracias a que las nanopartículas tienen un grupo químico en su superficie (nanopartículas funcionalizadas) que es susceptible de reaccionar con las moléculas de los polímeros, por ejemplo, COOH y NH₂. No obstante, si el proceso de síntesis permite producir vacancias sobre la superficie de las nanopartículas; éstas pueden reaccionar con los grupos funcionales del polímero y con las especies

químicas presentes en el medio de reacción; lo cual implica que las nanopartículas no necesariamente deben de estar funcionalizadas para producir la hibridación con el polímero. Otro factor importante que puede incrementar el grado de hibridación de las nanopartículas, es su dispersión con ondas de ultrasonido. Las nanopartículas también se pueden funcionalizar con otras moléculas como monómeros y catalizadores que aseguren su reactividad con las especies químicas presentes en el proceso de polimerización y entrecruzamiento^{96,98,99}.

1.2.2 Propiedades.

Las propiedades de los NCPHs dependen de la nanopartícula y el polímero que lo conforman, así como de su grado de hibridación que puede mejorar significativamente la adhesión interfacial y la dispersión de las nanopartículas en el nanocompuesto. La combinación de ambos aspectos maximiza el efecto o influencia que tienen las nanopartículas sobre las propiedades del polímero y su funcionalidad^{33,105,106}.

Propiedades del polímero.

Mecánicas. Las propiedades mecánicas de los NCPHs aumentan porque la hibridación favorece la adhesión interfacial entre las moléculas de polímero y las nanopartículas. Un alto grado de hibridación y dispersión de las nanopartículas provoca que la transferencia de esfuerzos se dé en un mayor número de nanopartículas y a través de todo el volumen del nanocompuesto^{91,97}.

Cristalización. El efecto de la adhesión superficial y la dispersión de las nanopartículas también se observa en el comportamiento cristalino de los polímeros. Las nanopartículas pueden actuar como agentes de nucleación durante el proceso de cristalización provocando que el polímero cristalice a mayores temperaturas, e incluso, aumenta el perfeccionamiento de los cristales. En algunos polímeros es posible observar la formación de una segunda población de cristales⁹⁸.

Estabilidad térmica del polímero. La fuerte adhesión química entre las nanopartículas y las cadenas del polímero incrementa la estabilidad térmica del NCPH, ya que esta hibridación dificulta el movimiento de las cadenas de polímero durante el proceso de degradación térmica¹⁰⁷.

Funcionalidad.

Conductividad eléctrica. Las nanopartículas conductoras de electricidad mejoran considerablemente la conductividad eléctrica en los NCPHs, la cual puede incrementarse hasta en 8 órdenes de magnitud. Este incremento en la conductividad del nanocompuestos depende del grado de dispersión de las nanopartículas en el NCPH⁹⁹.

Biológica. En los NCPHs en donde se incorporan nanopartículas que pueden interactuar con células, bacterias y hongos, entre otras; su alto grado de dispersión incrementa considerablemente esta funcionalidad¹⁰⁵.

Propiedades ópticas. La fluorescencia que presentan algunas nanopartículas puede transferirse al polímero al maximizarse su dispersión en los NCPHs^{94,108}.

Considerando lo anterior, la hibridación entre las nanopartículas y los polímeros (NCPHs) puede mejorar considerablemente las propiedades de los polímeros y su funcionalidad. En el caso particular de los NCPHs a base de Nylon 6 y MWCNTs hay un gran interés en la fabricación de estos nanomateriales ya que cada uno de sus componentes poseen excelentes propiedades como las mecánicas y de conductividad eléctrica entre otras.

1.3 Nanocompuestos poliméricos híbridos de Nylon-6 y CNTs.

La síntesis de los NCPHs de Nylon-6 y los nanotubos de carbono (CNTs) tiene como finalidad fusionar ambos componentes en un nanomaterial que presente propiedades de interés para aplicaciones tecnológicas en materiales con propiedades de disipación de la carga electrostática, escudo para interferencias electromagnéticas en telecomunicaciones, en membranas y en micro-catéter en la industria médica^{88,109,110}. La selección del Nylon-6 y de los MWCNTs se debe a que ambos tienen excelentes propiedades: el Nylon-6 se clasifica como un polímero de ingeniería por sus propiedades mecánicas y estabilidad térmica; mientras que los nanotubos de carbono tienen excelentes propiedades mecánicas y una alta conductividad eléctrica y térmica.

1.3.1 Nylon-6

El Nylon-6 es un polímero de naturaleza polar que puede interactuar entre sí mediante puentes de hidrógeno. Este polímero combina en su estructura partes cristalinas y amorfas. Las regiones cristalinas contribuyen a su rigidez, resistencia química, estabilidad térmica y propiedades eléctricas, mientras que la parte amorfa contribuye a la resistencia al impacto y a la elongación.

1.3.1.1 Síntesis

La producción de Nylon-6 a partir de lactamas se puede llevar a cabo por diferentes procesos químicos como las polimerizaciones catiónica, aniónica, acidolítica, aminolítica e hidrolítica.

Polimerización catiónica. Esta polimerización se realiza bajo condiciones anhidras y con un catalizador catiónico como ácidos próticos, ácidos de Lewis y

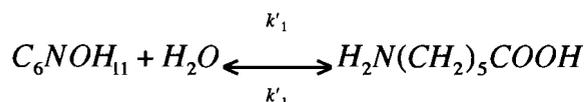
sales de ácidos que contengan grupos amina o amoniaco¹¹¹. En este proceso las lactamas son protonadas por el catalizador y pueden tanto iniciar como propagar la reacción de polimerización.

Polimerización aniónica. Este proceso de polimerización ocurre rápidamente bajo condiciones anhidras y se obtienen altas conversiones. Inicialmente el anillo de lactama reacciona con el catalizador (metal alcalino o anhídrido) para formar un anión de lactama más un átomo de hidrógeno. El anión reacciona con otra molécula de monómero para formar una imida, de esta forma la polimerización procede por un ataque nucleofílico del anión lactama sobre el grupo carbonilo de la imida^{112,113}.

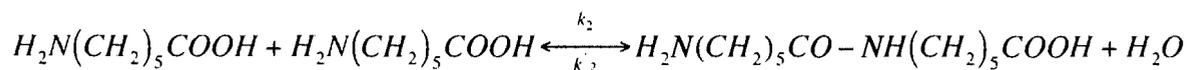
Polimerización acidolítica y aminolítica. Ambos procesos de polimerización consisten en la reacción de propagación por adición entre el monómero (lactama) y los grupos ácido y amina (procesos acidolítico y aminolítico, respectivamente). Un aspecto notable de ambos procesos es que la velocidad de polimerización del proceso aminolítico es mucho mayor que la del proceso acidolítico. Esto se debe a que la polimerización por apertura de anillo del Nylon-6 inicia preferentemente con el grupo terminal amina de las poliamidas^{114,115}.

Polimerización hidrolítica. Las lactamas no sustituidas pueden ser polimerizadas por la apertura de anillo a una temperatura de 250 °C o más. En el medio de reacción se establece un equilibrio químico en donde coexisten las moléculas de polímero, monómero y oligómeros; este equilibrio es característico de cada tipo de Nylon. Para el caso del Nylon-6 producido a una temperatura de 280 °C la concentración del monómero al final de la reacción es del 10 al 15 % en peso. Este proceso de polimerización puede ser iniciado con agua y está regido por tres reacciones: I) apertura de anillo; II) policondensación y III) poliadición. En la reacción de apertura de anillo, el agua protona a la caprolactama y produce una molécula con grupos terminales amino y ácido carboxílico (ácido aminocapróico). En la reacción de policondensación un grupo ácido puede reaccionar con un grupo amino de otra molécula similar y produce una cadena lineal de polímero más una molécula de agua. En el caso de la poliadición una molécula del ácido aminocapróico reacciona con una molécula de caprolactama y se produce una molécula de Nylon-6¹¹⁶⁻¹¹⁹.

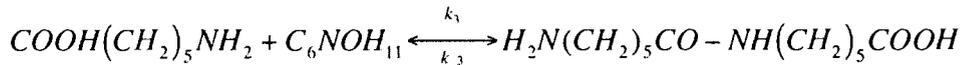
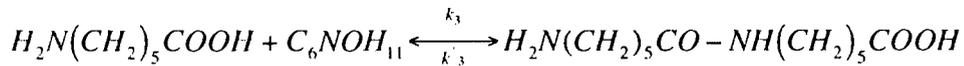
Apertura de anillo:



Condensación:



Adición:



Esta reacción de polimerización también se puede iniciar con el monómero ácido-6 aminocaprílico; en este caso se demostró que la poliadición contribuye en mayor medida a la producción del polímero¹¹⁷.

1.3.1.2 Propiedades

El Nylon-6 se caracteriza por su excelente tenacidad, bajo coeficiente de fricción y alta resistencia a la abrasión. Absorbe entre 2.5 y 3.5 % de humedad a 23 °C y 50 % de humedad relativa; esto afecta su estabilidad dimensional (expansión), y tiene un efecto plastificante resultando en un notable incremento en la resistencia al impacto. También afecta a los módulos de elasticidad, tensión y flexión. Resiste el ataque químico de la mayoría de los agentes inorgánicos como amonio y dióxido de azufre, sustancias orgánicas como disolventes, aceites, grasas, petróleo, benceno, ésteres y cetonas, pero no resiste a los ácidos minerales y soluciones alcalinas en altas concentraciones (> 20 %). Otro aspecto químico importante del Nylon-6 es su oxidación, la cual inicia con la formación de un radical libre sobre el carbono α del grupo N-H de la cadena polimérica, el cual reacciona para formar un radical peróxido provocando la ruptura de la cadena y que el material presente una coloración amarilla.

Morfología. Debido a su estructura molecular (presencia de grupos N-H, C=O y número de unidades CH₂), el Nylon-6 presenta dos fases bien definidas: amorfa y cristalina. En la fase amorfa las moléculas del polímero se encuentran enmarañadas y no presentan orden estructural. En la fase cristalina las moléculas se ordenan en forma de mosaicos o secciones rectangulares llamadas lamelas, las cuales pueden crecer y formar estructuras tridimensionales llamadas esferulitas. Las moléculas del polímero en la fase cristalina se pueden orientar de dos formas: I) orientación anti-paralela la cual se designa como fase cristalina α y II) orientación paralela llamada fase γ . La fase cristalina α es de mayor estabilidad termodinámica que la fase γ , la cual también es llamada fase pseudo-hexagonal. La formación de estas fases cristalinas depende de las condiciones a las cuales se realiza la cristalización del Nylon-6. Por ejemplo, un enfriamiento rápido del Nylon-6 fundido produce la fase cristalina γ , y un enfriamiento lento produce la fase α . Otros factores que afectan la formación de ambas fases cristalinas son la presión, esfuerzos y solventes¹¹⁹.

Comportamiento térmico. Cuando el Nylon-6 se funde se pueden observar diferentes transiciones en el intervalo de temperatura de 30 a 250 °C. Entre 45 y 65 °C se observa la temperatura de transición vítrea o Tg. En el intervalo de temperatura de 80 a 190 °C se observan diferentes transiciones: I) La conversión de la fase cristalina γ a α , la cual se puede observar por difracción de rayos X (XRD) e infrarrojo, pero no se puede observar por calorimetría diferencia de barrido (DSC) y análisis mecánico dinámico (DMA). II) La transición Brill de cristal a cristal que se da entre 80 y 170°C. III). El Nylon-6 presenta dos picos de fusión entre 190 y 225°C; esto se debe a que las fases γ y α , son lo suficientemente estables para no converger en un sólo pico de fusión y por lo tanto la presencia de los dos picos de fusión se debe a la densidad cristalina de cada fase^{119,120}.

1.3.2 Nanotubos de carbono (CNTs).

Los nanotubos de carbono son considerados como los materiales del siglo XXI debido a sus extraordinarias propiedades^{26,121,122}. El origen de estas nanopartículas se remonta al año de 1952, cuando Radushkevich y Lukyanovich se mostraron imágenes de microscopía electrónica TEM de filamentos de carbono con un diámetro de 50 nm en una publicación del *Journal of Physical Chemistry de Rusia*. En 1976 Endo y colaboradores mostraron otras imágenes de CNTs. Pero fue hasta el año de 1991 cuando lijima clasificó a estas estructuras y cambió el término de filamentos de carbono por nanotubos de carbono¹²³.

Los CNTs son de forma cilíndrica y están compuestos de hojas de grafeno enrolladas concéntricamente, las cuales tienen una estructura molecular hexagonal de enlaces C-C con hibridación sp^2 . La longitud de los CNTs es del orden de micras y los diámetros externo e interno son de nanómetros; la relación de aspecto (L/D) es de alrededor de 300 a 1000, presentan una alta flexibilidad y una baja densidad^{7,20,124,125}. Los CNTs pueden clasificarse por el número y la orientación del enrollado de las hojas de grafeno (paredes). Por el número de paredes, éstos pueden ser de pared sencilla (SWCNTs) o de pared múltiple (MWCNTs) Figura 1 A¹. Por la orientación del enrollado pueden ser quirales y no quirales Figura 1 B². La estructura quiral o helicoidal la presentan todos aquellos CNTs que tienen un par de enlaces C-C en un ángulo desfasado con valor diferente de 90 y 180°, con respecto a los ejes verticales y horizontales. Los no-quirales tienen dos estructuras moleculares: I) Armchair o sillón en donde un par de enlaces carbono-carbono (C-C) de la red de hexágonos son perpendiculares al eje vertical del CNT. II) Los de tipo zig-zag tienen un par de enlaces C-C paralelos al eje vertical del CNT.

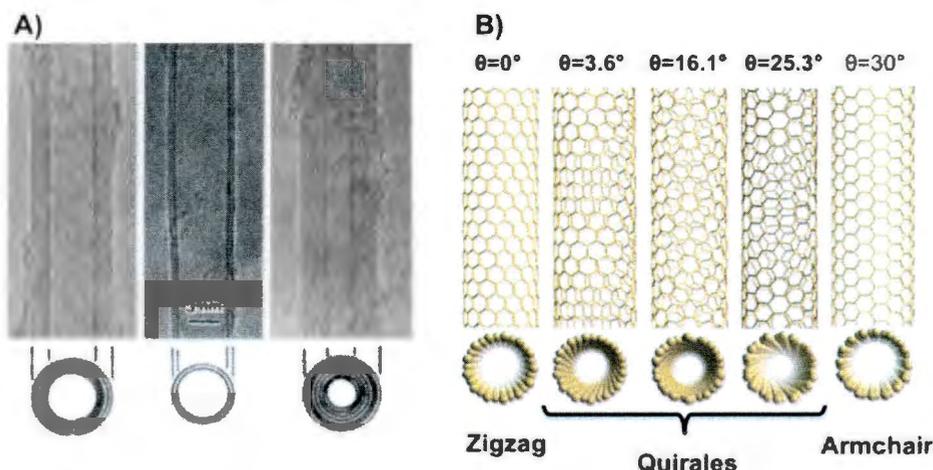


Figura 1.1. A) CNTs de paredes múltiples (MWCNTs) y de pared sencilla (SWCNTs)¹. B) CNTs quirales y no quirales del tipo Zigzag y Armchair².

La estructura molecular de los CNTs puede presentar algunos defectos, que se producen por los procesos de síntesis y purificación. Estos defectos se presentan en forma de curvaturas que son originadas por el rompimiento de algunos enlaces C-C de la red hexagonal y forman heptágonos y pentágonos. Otro tipo de defectos son el acoplamiento o coalescencia de CNTs, y el dopaje químico que produce vacancias en la red hexagonal. Estos defectos pueden alterar las propiedades de los CNTs, como la conductividad eléctrica y la adsorción de gases^{126,127}. En general las propiedades de los CNTs dependen del ordenamiento de sus capas de grafeno, su diámetro externo e interno y su relación de forma.

1.3.2.1 Síntesis.

La síntesis de CNTs ha evolucionado desde los años 50's y se han explorado diferentes métodos de los cuales destacan los de descarga de arco, vaporización por láser y deposición química en fase vapor, que son los más económicos. Otros métodos que se han desarrollado son los de ensamblado de cristales y control de flama, entre otros.

Descarga de arco. Los CNTs se sintetizan mediante la vaporización de carbono por la acción de un arco eléctrico. En este método se utiliza un catalizador, por lo que es necesario purificar los CNTs después de ser sintetizados. Es posible controlar el diámetro de los CNTs con la composición de la mezcla de gases presentes en el medio de reacción, la temperatura y la densidad del catalizador metálico¹²⁸. Por medio de este método se pueden producir SWCNTs o MWCNTs; la estructura molecular que se obtiene puede ser quiral y no-quiral.

Evaporación por láser (láser ablation). Este método consiste en vaporizar grafito con un láser dentro de un horno a una temperatura de 1200 °C. La atmósfera del horno se compone de argón o helio y la presión de la cámara es de 500 Torr. Los CNTs se forman cuando el láser interacciona con el grafito y produce un vapor con una temperatura muy elevada, el cual se expande y se enfría rápidamente¹²⁹. Se pueden producir SWCNTs si el grafito se mezcla con Cobalto, Níquel y Hierro (Co, Ni y Fe). Para producir MWCNTs el grafito debe ser puro. Las propiedades de los SWCNTs obtenidos por este método son mejores a los que se obtienen por el proceso de descarga de arco y la distribución de los diámetros es más estrecha. Este método de vaporización por láser se considera como un medio adecuado para la producción en masa de SWCNTs¹³⁰.

Deposición química de vapor (chemical vapor deposition, CVD). La síntesis de los CNTs por este método consiste básicamente en emplear un gas compuesto por carbono, una fuente de energía y una película que sirve como soporte para el catalizador, la cual está compuesta de metales de transición como el Ni, Fe o Co. Este método es el más adecuado para producir MWCNTs de alta pureza y con diferentes diámetros y estructuras moleculares, el rendimiento es del 30 %. El principio del método es el siguiente: la fuente de energía calienta y fragmenta a los gases produciendo un plasma con átomos de carbono que se depositan y reaccionan con el catalizador metálico, lo que produce el crecimiento vertical de los CNTs. Existen diferentes técnicas de CVD para fabricar CNTs, éstas son: plasma, térmica, catalizador a base de alcohol, aero-gel y monóxido de carbono de alta presión¹³¹⁻¹³⁵.

Síntesis por flama. Este método está basado en la síntesis de SWCNTs mediante el control de una flama, la cual tiene la función de extraer los átomos de carbono de los hidrocarburos. Los átomos de carbono se depositan sobre un sustrato que contiene catalizadores y sobre éstos crecen los SWCNTs. El catalizador está formado por tres capas de metales; la primera está formada de Cobalto, la segunda de un ión-metálico y la tercera capa está formada por Fe o Ni. El procedimiento consiste en quemar el gas de hidrocarburo a una temperatura de 800°C para generar átomos de carbono que se depositan en el sustrato que tiene el catalizador y se producen los SWCNTs¹³⁶.

Ensamblado de cristales de SWCNTs (SWCNTs crystal assembly). Este método fue desarrollado recientemente por Schlittler, el cual es una nueva opción en la producción de CNTs. Los nanotubos producidos por este método tienen el mismo diámetro, quiralidad y presentan un alto grado de pureza¹³⁷.

1.3.2.2 Propiedades.

Las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los CNTs dependen directamente del tipo de nanotubo (SWCNTs y MWCNTs), estructura molecular (quiralidad), defectos y dimensiones (diámetro y longitud). Muchos autores que trabajaron con CNTs sugieren que sus propiedades son similares al grafeno debido a la naturaleza de los enlaces C-C de ambas estructuras químicas, pero estos resultados varían dependiendo del método por el cual se analizan estas propiedades. Algunos autores como Kin-tak Lau y col. mencionan que la relación entre las dimensiones geométricas de los CNTs como: tamaño, número de paredes y longitud; con sus propiedades mecánicas no han sido del todo determinadas¹³⁸. El módulo de Young y de otras propiedades mecánicas como la dureza, resistencia a la tensión y fractura se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas de los CNTs.

Referencia	Autor	CNTs	Propiedad Mecánica	Medición
139	G. Overney	SWCNT	Módulo de Young	1500 GPa
140	J. P. Lu	S y M-WCNTs	Módulo de Young	1 TPa
141	M. J. Treacy	MWCNT	Módulo de Young	0.41–4.15 TPa
142	P. Poncheral	MWCNT	Módulo de Young	0.7 y 1.3 TPa
143	E. W. Wong	MWCNT	Módulo de Young	1.28 TPa
144	J. P. Salvetat	MWCNT	Módulo de Young	810 GPa
145	M. F. Yu	MWCNT	Módulo de Young	0.27–0.95 TPa
146	J. P. Salvetat	SWCNT	Módulo de tensión	1 TPa
147	M. F. Yu	MWCNT	Módulo de Young	0.32–1.47 TPa
148,149	C. Mikó y A. Kis	SWCNT	Módulo de Young	750 GPa
144	J. P. Salvetat	MWCNT	Módulo de Young	12 y 50 GPa
150	S. Xie	MWCNT	Módulo de Young	0.45 TPa
151	M. R. Falvo	MWCNT	Flexibilidad	25 nm
143	E. W. Wong	MWCNT	Resistencia a la Tensión	14 GPa
145	M. F. Yu	MWCNT	Esfuerzo de Fractura	11–63 GPa
145	M. F. Yu	MWCNT	Dureza	1240 J/g
147	M. F. Yu	MWCNT	Esfuerzo de Tensión Fuerza	10 - 52 GPa
147	M. F. Yu	MWCNT	Porcentaje de elongación	5.3 %
147	M. F. Yu	MWCNT	Dureza	770 J/g.
150	S. Xie	MWCNT	Resistencia a la tensión	4 GPa
147	M. F. Yu	SWCNT	Resistencia a la tensión	20 GPa
148	C. Mikó	SWCNT	Módulo de tensión	15 GPa

Propiedades Mecánicas. Los CNTs han sido considerados como uno de los materiales más fuertes que existen; tal característica se ha comprobado por medio de simulaciones y mediciones experimentales¹⁵². Su módulo de Young puede variar desde 12 GPa hasta 4 TPa dependiendo de la técnica de análisis que se emplee¹⁵³.

Conductividad eléctrica. Las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono dependen de su diámetro y quiralidad¹²¹. Los nanotubos de carbono pueden presentar dos tipos de conductividad eléctrica: metal y semiconductor, esto se debe a las diferentes geometrías de los CNTs (defectos, diámetro y quiralidad) y grado de cristalinidad (perfección de su estructura hexagonal). Los MWCNTs presentan una resistividad de 1.2×10^{-4} a 5.1×10^{-6} Ohm cm^{154,155}. Para los SWCNTs se determinó una resistividad de 0.34×10^{-4} y 1.0×10^{-4} Ohm cm.

Conductividad térmica. Los CNTs pueden ser considerados como materiales de alta conductividad térmica ya que ésta tiene un valor de aproximadamente 3000 W/mK a temperatura ambiente, la cual es tan alta como la del grafeno^{122,156}. Para los SWCNTs se encontró que su conductividad varía dependiendo si están o no orientados ya que su conductividad es de >200 W/mK para los orientados y los no orientados de 35 W/mK.

1.3.3 Síntesis del NCPH: Nylon-6/MWCNTs.

La síntesis del NCPH a base de Nylon-6/MWCNTs se realiza preferente durante la reacción de polimerización de los monómeros. Para lograr la hibridación entre ambos componentes es importante considerar que los MWCNTs deben de estar funcionalizados con un grupo químico que permita la reacción con los grupos funcionales COOH, NH₂ que se encuentran en los extremos de las moléculas del Nylon-6, por lo tanto la funcionalización de los MWCNTs debe de presentar este tipo de funcionalización COOH y NH₂. Los diferentes procesos de síntesis y los tipos de funcionalización de los CNTs que se utilizan para producir la hibridación con el Nylon-6 se muestran en la Tabla 1.2.

En los experimentos de polimerización *in-situ*, se considera que el grupo funcional COOH o NH₂ que está unido a los MWCNTs reacciona con las cadenas del Nylon-6, con lo cual es posible considerar que sobre la superficie de los MWCNTs, se lleva a cabo parte de la reacción de polimerización¹⁵⁷. Esta polimerización que se da sobre los MWCNTs puede tener un efecto sobre el peso molecular del Nylon-6 que se produce en el medio de reacción y que no está unido a los MWCNTs. En algunos casos se ha observado un cambio en el peso molecular y en otros no, pero esto depende principalmente de la concentración de los CNTs, ya que en experimentos en donde se utiliza una concentración mayor al 2% en peso de CNTs si se observa dicho efecto, mientras que a una concentración del 0.5 % en peso, no se observa algún efecto en el peso molecular del Nylon-6¹⁵⁸.

Tabla 1.2. Procesos de síntesis de los NCPHs de Nylon-6/CNT y el tipo de funcionalización de los nanotubos.

Polimerización <i>in-situ</i>		
Reacción	Aniónica	Hidrolítica
CNTs Funcionalizados	MWCNT-NCO ¹⁵⁷	MWCNT-COOH ^{158,162,163}
	SWCNT-CPL ^{159,160}	MWCNT-PPA ¹⁰⁶
	MWCNT-OH ¹⁶¹	SWCNT-COOH ¹⁶⁴
		SWCNT-CONH ₂ ⁸⁷

CPL: ε-caprolactama.

PPA: ácido amino p-benzoico.

1.3.4 Propiedades de los NCPHs de Nylon-6/CNTs.

Como se mencionó anteriormente en los nanocompuestos poliméricos híbridos de Nylon-6/CNTs se combinan las propiedades de ambos componentes, aunque sin olvidar que las propiedades, morfología y funcionalidad se ven afectadas por la dispersión y adhesión interfacial de los CNTs con el polímero.

Propiedades mecánicas. En estudios de esfuerzo-deformación se han observado incrementos en la resistencia a la tensión de 68 a 166 % y en el modulo de Young de 30 a 240 %⁸⁷. En otros casos se ha observado el incremento en la resistencia a la tensión acompañado de una reducción en la tenacidad y elongación¹⁶³. El incremento en la resistencia a la tensión y el modulo de Young se atribuye al efecto reforzante de los MWCNTs y por su alto grado de dispersión en el polímero¹⁵⁷.

Estabilidad térmica. Los resultados de TGA muestran que la derivada del porcentaje de pérdida de peso tiene dos picos, tanto para el Nylon-6 puro y los nanocompuestos. El primer pico es originado por la presencia de caprolactama residual que genera la descomposición del polímero a menores temperaturas. El segundo pico se debe a la descomposición final del Nylon-6. La temperatura de descomposición inicial y la temperatura a la máxima velocidad de pérdida de peso fueron más altas en los NCPHs a comparación del Nylon-6 puro. Estos resultados se deben a que los MWCNTs tienen un efecto inhibitor sobre la degradación térmica del polímero, y como en este caso se tiene una buena adhesión entre el polímero y los MWCNTs éste efecto inhibitor se acentúa más¹⁵⁷.

Morfología. En los estudios de DSC de los NCPHs se observó un incremento en la temperatura inicial de fusión y un decremento en la anchura de su pico en comparación con el Nylon-6 puro. Estos resultados indican que los cristales del NCPH son más perfectos y su distribución de tamaño es más homogénea. Con

respecto a la temperatura de cristalización, se observó que en los nanocompuestos se incrementa esta temperatura y la amplitud del pico se redujo; esto se debe a que los MWCNTs aceleran la velocidad de cristalización por su efecto nucleante. Sin embargo, el calor de cristalización es menor, lo que implica que el grado de cristalización de los nanocompuestos es menor a comparación del Nylon-6 puro. Este comportamiento cristalino de los nanocompuestos se produce por la hibridación entre las moléculas de Nylon-6 y los MWCNTs, ya que incrementa el impedimento estérico de las moléculas del polímero, lo que evita que las cadenas del polímero se ordenen¹⁵⁷. Además, también se ha observado que la concentración de los CNTs tiene un efecto en este comportamiento; por ejemplo, cuando se utilizan MWCNTs puros y funcionalizados con grupos COOH a una concentración de 0.5 % en peso, se observó que ambos tipos de NCPHs no presentan variación en la temperatura de fusión, pero se incrementa el porcentaje y temperatura de cristalización, lo que demuestra el efecto nucleante de los MWCNTs¹⁵⁸.

Conductividad eléctrica. La incorporación de los CNTs al Nylon-6 incrementa su conductividad eléctrica; en algunos trabajos de síntesis de nanocompuestos poliméricos híbridos se han observado valores de conductividad que van desde 1.44×10^{-5} hasta 7.46×10^{-5} S/cm. En el caso de los MWCNTs puros se observó que estos presentan el mayor valor de conductividad y para los MWCNTs funcionalizados la conductividad bajó; esto posiblemente se debe a que el proceso de funcionalización rompió una gran cantidad de enlaces π sobre la superficie de los MWCNTs¹⁶⁵.

La magnitud de cada una de estas propiedades depende del grado de hibridación que presente el nanocompuesto de Nylon-6/MWCNTs, y este grado de hibridación depende tanto de la funcionalización de los MWCNTs como del proceso por el cual se produce el NCPH, por lo que ambos procesos son muy importantes.

1.3.5 Procesos de interés: funcionalización e hibridación.

La mayoría de las funcionalizaciones de los CNTs que se muestran en la Tabla 1.2 se realizan mediante procesos químicos en un medio acuoso y ácido, por lo que es posible que estos procesos puedan dañar la superficie de los CNTs. Para evitar este daño se puede emplear otro tipo de proceso de funcionalización como el tratamiento de plasma, el cual permite recubrir la superficie de los CNTs mediante una capa de polímero con grupos funcionales, de esta forma no se daña significativamente su superficie, además no se utilizan solventes en estos tratamientos. En el caso del proceso de síntesis, existen nuevas alternativas que se utilizan para producir la hibridación entre el Nylon-6 y los CNTs, como la aplicación de las microondas. El uso de esta radiación permite incorporar al proceso de síntesis de los NCPH las siguientes ventajas: la reducción del tiempo de procesamiento y bajo consumo de energía.

1.3.6 Funcionalización de MWCNTs por plasma.

El plasma es el cuarto estado de la materia en el cual los átomos y moléculas están en un estado ionizado, lo que da origen a un gas compuesto de electrones, fotones, iones, átomos y moléculas en estado excitado. El plasma puede ser generado cuando las moléculas son expuestas a una fuente de alta energía como la calorífica (flamas de 1000 °K), haz de láser o de electrones y campos eléctricos como los producidos por la corriente directa (DC), alterna (AC), microondas (MW) y de radiofrecuencia (RF). El plasma se puede clasificar de acuerdo a su temperatura en dos tipos: plasma de alta y baja temperatura. En el primer caso, la temperatura de los electrones y moléculas es de 10, 000, 000 °K y su grado de ionización es del 100%, mientras que en el segundo caso la temperatura de sus electrones y moléculas se encuentra entre 300 y 1000 °K y usualmente tienen un grado de ionización menor al 100%.

Las aplicaciones del plasma consisten principalmente en los procesos de descomposición o degradación de la materia, síntesis de nanoestructuras y modificación de superficies¹⁶⁶. El primer proceso se aplica en la purificación de aguas contaminadas por sustancias orgánicas como la anilina, y en sistemas de purificación de aire^{167,168}. En el segundo caso, se fabrican nanotubos de carbono por deposición química en fase vapor^{169,170}. El tercer proceso se aplica al tratamiento superficial de sustratos, para incrementar sus propiedades de biocompatibilidad, así como la modificación de membranas para ósmosis inversa y funcionalización de materiales poliméricos para aplicaciones médicas. Además también se pueden modificar la superficie de nanopartículas como nanofibras y nanotubos de carbono¹⁷¹⁻¹⁷⁵.

En los tratamientos o funcionalización de los CNTs por plasma se pueden llevar a cabo los procesos de erosión/degradación (remoción de átomos de carbono) y deposición de especies químicas (funcionalización y recubrimiento), así como una competencia de ambos. Cada uno de estos procesos se genera dependiendo del tipo de plasma que se utilice para dicho tratamiento de los CNTs⁷⁸. La erosión se favorece cuando se utilizan gases oxidativos que producen una alta concentración de electrones, iones y fotones, los cuales al tener contacto con los CNTs pueden provocar su degradación, ya que pueden desprender átomos de carbono de su superficie. En el caso de la deposición, ésta se favorece con gases que generan especies químicas, como el plasma de monómeros que produce moléculas de polímero, éstas se depositan en los CNTs produciendo su recubrimiento y funcionalización; a este tratamiento se le conoce como "polimerización por plasma". Los procesos de erosión/degradación y funcionalización/recubrimiento se esquematizan en la Figura 1.2.

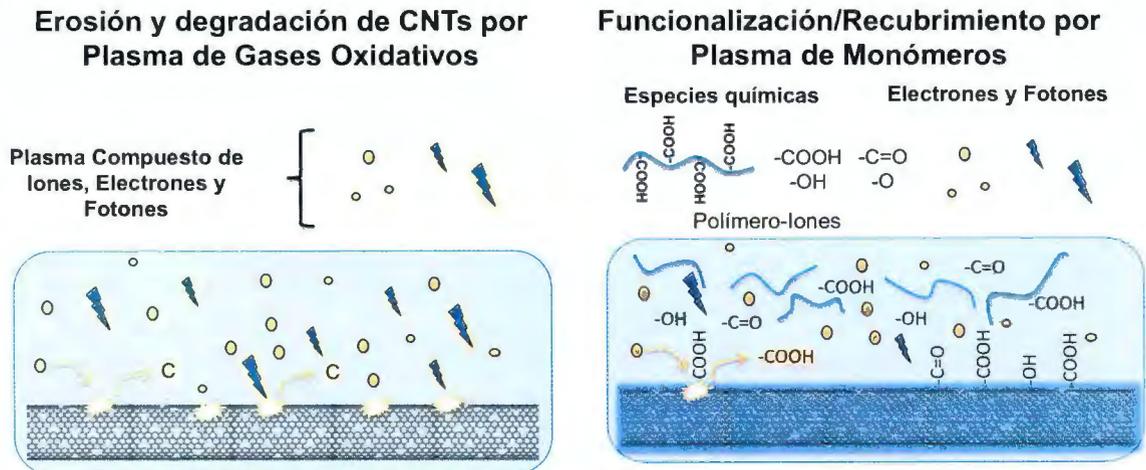


Figura 1.2. Esquema de la erosión/degradación y funcionalización/recubrimiento de los CNTs tratados con plasma de gases oxidativos y monómeros.

En los tratamientos de polimerización por plasma, es posible que se presenten al mismo tiempo la erosión y funcionalización de los CNTs, porque en el plasma se generan tanto fotones y electrones, así como especies químicas como iones y polímero que provienen de la ionización de las moléculas del monómero. La concentración de cada uno de los componentes del plasma depende de las condiciones o variables experimentales a las cuales se lleva a cabo la polimerización por plasma, como la potencia, frecuencia, presión de trabajo, flujo de monómero, geometría del reactor y tiempo de tratamiento¹⁶⁶. Por ejemplo, un incremento en la potencia produce un aumento tanto en la concentración de especies químicas, como en la densidad de electrones presentes en el plasma; de igual forma para ambos casos también aumenta su velocidad de deposición sobre el sustrato.

El flujo de monómero y la presión del sistema tienen un efecto sobre el tiempo de residencia del plasma dentro del reactor, el grado de polimerización del monómero y en la densidad de los electrones. La geometría del reactor afecta a la distribución del plasma dentro del volumen del reactor, lo que puede producir zonas de alta y baja densidad de plasma, en donde se tienen velocidades de deposición y grados de polimerización altos y bajos respectivamente.

El tiempo de tratamiento afecta al espesor del recubrimiento, porque al aumentar el tiempo de tratamiento, mayor será el espesor de la capa de polímero que se deposita en el sustrato¹⁶⁶.

Debido a lo anterior, en los tratamientos de los CNTs mediante la polimerización por plasma se deben emplear las condiciones del tratamiento (tiempo, potencia y presión) que favorezcan la deposición de las especies químicas y disminuyan los efectos de la erosión, de tal forma que se obtengan CNTs funcionalizados.

En algunos trabajos de investigación se ha estudiado la relación entre las condiciones del tratamiento de plasma sobre la funcionalización de los CNTs; en donde la mayoría de las investigaciones han demostrado que es posible controlar el espesor del recubrimiento con la potencia y la presión del tratamiento¹⁷⁶⁻¹⁷⁸. Pero Z. Hou y colaboradores, estudiaron la relación entre las condiciones del tratamiento como: la potencia, presión, tiempo de tratamiento, flujo y los gases que se utilizan para producir el plasma; con la morfología y composición química de los CNTs tratados⁷⁸. Los resultados que se obtuvieron determinaron que durante el tratamiento de plasma se producen los procesos de erosión y deposición/funcionalización, los cuales originan diferentes cambios en la morfología de los CNTs. Ambos procesos están relacionados con el gas o la mezcla de gases que se utilizaron para producir el plasma, y por las interacciones de naturaleza física y química que se dan entre el plasma y los CNTs. Trabajos similares han demostrado que tanto la potencia como la mezcla de gases que producen el plasmas pueden alterar tanto la morfología de la superficie de los CNTs mediante su recubrimiento, así cómo su composición química¹⁷⁹⁻¹⁸³. No obstante, en los tratamientos de los CNTs mediante la polimerización por plasma no está del todo claro como se puede controlar tanto la morfología como la composición química de la funcionalización.

La importancia del tratamiento de plasma con sustancias polimerizables radica en que este tipo de tratamiento recubre a los CNTs con una capa de polímero sobre la cual se encuentran o se depositan los grupos funcionales, de esta forma se evita la degradación de la superficie de los nanotubos. Los monómeros que se han empleado en este tipo de tratamientos son estireno, etileno, tetrafluorometano, ácido acrílico, anilina, etilendiamina y metilmetacrilato. Los grupos funcionales que se depositan sobre los CNTs, dependen de cada tipo de monómero, por lo que para producir el recubrimiento de los nanotubos con grupos COOH y NH₂, es necesario utilizar monómeros que tengan en su estructura química dichos grupos funcionales, como es el caso del ácido acrílico que contiene el ácido carboxílico en su estructura molecular¹⁸⁴.

1.3.7 Síntesis de NCPHs por microondas.

Los procesos de polimerización *in-situ* que se utilizan para producir los nanocompuestos poliméricos híbridos han cambiado y mejorado con el tiempo, algunos de estos cambios consisten en aplicar ondas de ultrasonido a la mezcla de reacción antes de realizar la polimerización; otra opción consiste en la aplicación de microondas para generar la reacción de polimerización. Las microondas son radiaciones electromagnéticas que tienen una frecuencia en el intervalo de 0.3 a 300 GHz; a cada frecuencia le corresponde una energía. Los aparatos domésticos (hornos) y reactores químicos trabajan a una frecuencia de 2.45 GHz, cuya energía es de 1×10^{-5} electrón-voltios, en la Tabla 1.3 se muestra la energía de algunos enlaces químicos y de las frecuencias de microondas³.

Tabla 1.3. Energías de enlaces químicos y energías de microondas³.

Enlace químicos	Energía/eV
C-C	3.61
C=C	6.35
C-O	3.74
C=O	7.71
C-H	4.28
O-H	4.8
Frecuencia de Microondas	Energía/eV
0.3 GHz.	1.2×10^{-6}
2.45 GHz	1.0×10^{-5}
30 GHz	1.2×10^{-3}

Como se puede observar, la absorción directa de la energía del microondas por la materia no es suficiente para inducir las reacciones químicas por su baja energía; sin embargo, la síntesis química por microondas se lleva a cabo mediante el calentamiento dieléctrico de la materia o reactivos¹⁸⁵. Cuando la materia tiene la capacidad de absorber la radiación de microondas debido a la presencia de grupos polares en su estructura, ésta experimenta un incremento en su temperatura debido a su calentamiento dieléctrico, el cual se genera por los mecanismos de: I) Polarización de dipolos; se produce cuando los dipolos del material se alinean u orientan con el campo eléctrico de las microondas; este movimiento provoca fricción (energía cinética) y se transfiere al medio como energía térmica. II) Conducción iónica; los iones oscilan debido al campo de las microondas, de manera que el movimiento de los iones provoca la colisión entre átomos y moléculas, lo que genera el incremento de temperatura de la materia¹⁸⁶.

Las microondas incrementan la velocidad de reacción de algunos procesos químicos debido a los siguientes efectos¹⁸⁷.

Efectos térmicos sobre la cinética de reacción. En este caso se considera que el incremento en la velocidad de reacción se debe a la rapidez con que se alcanza la temperatura de reacción, las cuales se pueden alcanzar en segundos. Para estos efectos estrictamente térmicos, el factor pre-exponencial **A** y el término de la energía de activación **Ea** de la ecuación de Arrhenius ($k = A \exp[-Ea/RT]$), no son afectados y sólo el factor de la temperatura es el que cambia.

Efectos específicos del microondas. Estos efectos son definidos como las aceleraciones de las transformaciones químicas producidas por la radiación de microondas, que no pueden ser reproducidas u obtenidas mediante los procesos de calentamiento convencional, dichos efectos son de naturaleza térmica. Un

ejemplo es el calentamiento selectivo que se produce en una mezcla de reacción, en donde se tienen tanto componentes que no absorben las microondas, como los que si las absorben, siendo estos últimos los que provocan el calentamiento y la reacción química de todos los reactivos¹⁸⁸.

Efectos no térmicos. Éstos se encuentran asociados a la aceleración de las transformaciones químicas producidas por microondas, las cuales no pueden ser explicadas en términos puramente cinéticos o térmicos. Por ejemplo, se ha argumentado que el campo eléctrico de las microondas produce orientación de las moléculas dipolares y por lo tanto afectan al término **A** pre-exponencial y/o a la energía de activación **E_a** de la ecuación de Arrhenius¹⁸⁹⁻¹⁹².

En el caso particular de la síntesis de polímeros, en los años 80's se produjeron las dos primeras patentes en las que se relaciona la radiación del microondas con la síntesis de los polímeros. El interés en la aplicación del microondas a la síntesis de los polímeros ha aumentado considerablemente en estos últimos 10 años y se debe principalmente a la evolución de los equipos de microondas. Las microondas se han aplicado a las polimerizaciones de poliéteres, poliésteres, poliacrílicos, poliamidas, poliimidias, poliamidas-imidas, entre otros¹⁹³⁻¹⁹⁶.

Para aplicar el microondas en la síntesis de NCPHs es necesario que ambos componentes o uno de estos pueda absorber el microondas. En el caso del polímero se ha observado que los monómeros que tienen la capacidad de absorber microondas pueden ser polimerizados; sin embargo las microondas también tienen un efecto sobre el polímero ya formado; en este caso la radiación de microondas puede de-polimerizar o entrecruzar (curar) a los polímeros¹⁹⁷⁻²⁰⁰. En el caso de las nanopartículas éstas pueden sintetizarse, purificarse y funcionalizarse mediante esta radiación²⁰¹⁻²⁰³. Además algunas nanopartículas cuando interactúan con las microondas experimentan una excitación que produce su dispersión en un medio líquido³⁵. Por lo tanto, ya que ambos componentes pueden tener interacción con microondas, esta radiación se utiliza en la síntesis de los nanocompuestos poliméricos de CNTs en los procesos de:

Entrecruzamiento o curado. En este caso se mezclan los CNTs puros con el polímero y se exponen a la radiación del microondas. Las microondas calientan el CNT y éste a su vez al polímero con el que tiene contacto. Este calentamiento provoca que los grupos reactivos del polímero reaccionen con la superficie del nanotubo de carbono. Este proceso de hibridación permite unir resinas epóxicas con CNTs verticalmente alineados, lo cual mejora las propiedades térmicas del NCPH^{39,103}. En algunos casos no es necesario funcionalizar los CNTs ya que a pesar de no contar con grupos funcionales que promueven la reacción con el polímero, el microondas puede hacer reaccionar las vacancias presentes en la superficie de los CNTs con los grupos funcionales presentes en las moléculas de monómero y polímero¹⁰⁴.

Polimerización *in-situ*. Este proceso consiste en mezclar CNTs funcionalizados con grupos químicos que permitan la reacción entre la superficie de los nanotubos de carbono y el polímero; sin embargo, también es posible considerar que parte de la polimerización se puede llevar a cabo tanto en la superficie de los CNTs, como en el medio de reacción en donde las moléculas del polímero no tienen contacto con los nanotubos^{162,204}. La hibridación de los CNTs también se puede generar cuando el iniciador de la polimerización rompe algunos enlaces π de la superficie de los nanotubos, de esta forma se generan vacancias las cuales pueden reaccionar con el polímero²⁰⁵.

En estos procesos es muy importante considerar los fenómenos que presentan los CNTs cuando absorben las microondas, ya que éstos pueden tener un efecto sobre la polimerización e hibridación con el polímero. Cuando los MWCNTs tienen contacto con la radiación de microondas de 2.45 GHz experimentan un incremento en su temperatura o calentamiento y una vibración transversal.

El calentamiento de los MWCNTs por microondas se ha atribuido: I) la presencia de partículas metálicas, II) generación de plasma en su interior y III) la pérdida por conducción:

- I) Las nanopartículas metálicas presentes en los MWCNTs pueden absorber las microondas y generan el calentamiento de los nanotubos²⁰². Estas partículas metálicas provienen del catalizador empleado en la síntesis de los MWCNTs y están presentes en muy bajas concentraciones.
- II) La generación de plasma de hidrógeno dentro de los MWCNTs se debe a que durante y después de su proceso de síntesis los nanotubos absorben moléculas de hidrógeno, las cuales se mantienen almacenadas en su interior. Cuando la radiación de microondas tiene contacto con los MWCNTs, el hidrógeno que se encuentra en su interior se ioniza y genera el plasma de hidrógeno, lo cual incrementa su temperatura²⁰⁶.
- III) La pérdida por conducción se produce cuando las microondas tienen contacto con los MWCNTs y se produce el transporte de la carga eléctrica de las microondas sobre los nanotubos, durante dicho transporte se produce una pérdida de energía y se transforma en calor, dando origen al calentamiento de los MWCNTs²⁰⁷.

En el caso de la vibración transversal que experimentan los CNTs cuando interactúan con las microondas se debe a que el nanotubo se polariza por la acción del campo electromagnético de las microondas. Esta vibración depende de las propiedades del CNT (diámetro, número de paredes y quiralidad), impurezas (partículas metálicas, carbón amorfo) y gases absorbidos por los CNTs²⁰⁸.

Para todos los procesos de síntesis de nanohíbridos por microondas: entrecruzamiento o curado y polimerización *in-situ*; no se ha estudiado la relación entre el calentamiento y la vibración de los MWCNTs con el proceso de hibridación, la reacción de polimerización y las propiedades del NCPH. Además, tampoco se han estudiado que es lo que sucede con la funcionalización de los MWCNTs que se utilizan en dichos procesos de polimerización, ya que en algunos casos se ha observado que cuando los MWCNTs se exponen a una tiempo mayor de 5 min al microondas, éstos pueden presentar la remoción de sus grupos funcionales²⁰³.

En el caso particular de la síntesis del NCPH de Nylon-6 con MWCNTs, actualmente se ha publicado un sólo trabajo al respecto, cuyo autor es Huang y col.¹⁶². En este artículo se realizó la síntesis del Nylon-6 por microondas en presencia de los MWCNTs funcionalizados con grupos COOH; dicha funcionalización se realizó mediante el tratamiento de los nanotubos con soluciones ácidas²⁷. Los resultados obtenidos por Huang demostraron que los MWCNTs se enlazan de manera covalente con las moléculas del Nylon-6. Sin embargo, no se estudió el efecto del calentamiento y vibración de los MWCNTs sobre los procesos de polimerización del Nylon-6 y de hibridación entre ambos componentes. Además, no se estudió el efecto de la hibridación sobre las propiedades del Nylon-6 (propiedades del NCPH), como las de los MWCNTs.

Por lo tanto, el uso de las microondas en sistemas de polimerización *in-situ* para producir el nanocompuesto polimérico híbrido de Nylon-6 con MWCNTs es un tema de estudio novedoso y un campo fértil para generar conocimiento sobre el efecto que pueden tener los nanotubos sobre el comportamiento de la reacción de polimerización, así como la formación del híbrido con los CNTs puros y funcionalizados; lo que además permitirá entender y controlar este proceso de hibridación por microondas.

JUSTIFICACIÓN

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

Como se ha mencionado anteriormente, la producción de los nanocompuestos poliméricos híbridos pueden reducir los efectos negativos tanto de la dispersión de las nanopartículas en el polímero, como la toxicidad de estos nanocompuestos; además puede mejorar la transferencia de propiedades de las nanopartículas al polímero. De esta forma, se espera maximizar las propiedades y aplicaciones de una gran variedad de NCPHs. Por ejemplo, los nanocompuestos de Nylon-6 con nanotubos de carbono puede tener una gran número de aplicaciones, ya que tanto el polímero como la nanopartícula tienen excelentes propiedades y su campo de aplicación puede ser muy extenso.

Para lograr la síntesis del NCPH de Nylon-6 y los MWCNTs es necesario plantear procesos que permitan la hibridación de estos componentes. Uno de estos procesos es la funcionalización de los nanotubos. Con respecto a este tema, existe una gran variedad procesos de funcionalización, pero cada uno de ellos puede tener sus complicaciones. Por ejemplo, los tratamientos con soluciones ácidas pueden dañar o degradar significativamente a los nanotubos de carbono, por lo que sus propiedades se verán seriamente disminuidas. Un proceso que evita este tipo de problemas son los tratamientos de plasma con sustancias polimerizables, ya que recubre a los MWCNTs con una capa de polímero y grupos funcionales COOH, OH, NH₂ etc. que dependen del tipo de monómero que se utilice en el tratamiento. Para aplicar este proceso de funcionalización a la síntesis del NCPH de Nylon-6 y MWCNTs, es necesario utilizar un monómero que sea capaz de funcionalizar a los nanotubos con grupos COOH y NH₂, los cuales fomentan la reacción con las moléculas del Nylon-6. Por lo que en esta tesis se propone emplear el tratamiento de los MWCNTs con plasma de ácido acrílico, ya que en su estructura molecular tiene el grupo COOH.

El proceso principal en la síntesis de los nanocompuestos poliméricos híbridos es el que produce la reacción de hibridación entre las moléculas del polímero y las nanopartículas. Esta reacción de hibridación se genera preferentemente en los procesos de polimerización de los monómeros en presencia de los MWCNTs (polimerización *in-situ*). Ya que en este tipo de proceso están presentes las especies químicas que producen el polímero, de esta forma se fomenta su reacción con los nanotubos de carbono. La reacción de polimerización se puede llevar a cabo mediante novedosos procesos de síntesis como la polimerización por microondas. En el caso particular de la síntesis del híbrido de Nylon-6 con MWCNTs es posible aplicar las microondas porque esta radiación electromagnética puede tanto producir la polimerización del Nylon-6 como la funcionalización o hibridación con los MWCNTs. Además, el utilizar el microondas en la síntesis de los NCPHs aporta las ventajas de reducir tanto el tiempo de reacción como la energía que se consume normalmente en los procesos de polimerización *in-situ* convencionales.

Es por ello que surge el interés por estudiar este proceso de polimerización *in-situ* asistido por microondas, con lo cual se estudiará su efecto sobre las

propiedades y morfología del híbrido formado con MWCNTs funcionalizados con plasma de ácido acrílico. Las aportaciones que se pretenden hacer con este trabajo de investigación son las siguientes:

- Contribuir al conocimiento sobre la funcionalización de MWCNTs por plasma de ácido acrílico.
- Esclarecer el efecto de los MWCNTs funcionalizados por plasma sobre el proceso de síntesis por microondas, analizando el peso molecular del Nylon 6, conversión, velocidad de calentamiento y grado de hibridación de los MWCNTs. Así como establecer una metodología para obtener NCPHs con MWCNTs aplicando los procesos de funcionalización por plasma y la síntesis por microondas.
- Estudiar la relación o efecto de la hibridación de los MWCNTs y las propiedades de los NCPHs.

HIPÓTESIS

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

Para la síntesis de NCPH de Nylon-6 y MWCNTs, en la presente tesis doctoral se propone utilizar el método de la polimerización *in-situ* asistido por microondas y MWCNTs funcionalizados con grupos COOH, mediante el tratamiento de plasma de ácido acrílico. Bajo este contexto, los procesos de funcionalización por plasma y la polimerización por microondas permitirán alcanzar dicho objetivo. La combinación de ambos procesos representa una metodología novedosa para la síntesis de los NCPHs. Por lo tanto, el tratamiento de plasma de los MWCNTs y la polimerización por microondas son temas de investigación, ya que cada uno de ellos presenta variables tanto de naturaleza química como física que están relacionadas o tienen efectos sobre la síntesis y propiedades del NCPH. Sin embargo, estas relaciones no han sido del todo entendidas o analizadas; para esclarecerlas y facilitar su entendimiento, se postulan las siguientes hipótesis:

El estudio de la relación y efecto de la potencia y el tiempo de tratamiento sobre la morfología y composición química del recubrimiento de los MWCNTs tratados por plasma de ácido acrílico, permitirán seleccionar los valores adecuados de cada una de estas variables, a las cuales se obtienen nanotubos funcionalizados con grupos ácidos carboxílicos.

El estudio y análisis químico, físico y morfológico de los NCPHs y de cada uno de sus componentes: Nylon-6 y MWCNTs; aportaran evidencia sobre la reacción de hibridación entre ambos componentes y su efecto sobre las propiedades tanto de los NCPHs y de los MWCNTs injertados con Nylon-6; así mismo se podrá determinar el efecto de las microondas sobre la reacción de hibridación y la dispersión de los MWCNTs en los nanocompuestos.

OBJETIVOS

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

General

Estudiar y analizar la síntesis del nanocompuesto polimérico híbrido de Nylon-6 y MWCNTs, mediante el proceso de polimerización *in-situ* asistido por microondas de la ϵ -caprolactama y ácido-6-aminocapróico en presencia de los MWCNTs puros y funcionalizados por plasma de AA.

Particulares

1. Determinar las condiciones del tiempo y potencia del proceso de funcionalización de los MWCNTs por plasma de ácido acrílico, a las cuales se favorece el proceso de funcionalización/deposición de los grupos COOH sobre la superficie de los MWCNTs.
2. Producir tanto la dispersión de los MWCNTs como su reacción de hibridación con las moléculas del Nylon-6 mediante la aplicación de la radiación de microondas al proceso de polimerización *in-situ*.
3. Determinar los efectos que provoca la presencia de los MWCNTs sobre la reacción de polimerización del Nylon-6 (comportamiento térmico, peso molecular y conversión del polímero).
4. Determinar el efecto del grado de hibridación de los MWCNTs sobre sus propiedades y las de los NCPHs.
5. Proponer un modelo descriptivo que esquematice la reacción química entre las moléculas de Nylon-6 y los MWCNTs funcionalizados por plasma de ácido acrílico.

PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Materiales.

Se utilizaron MWCNTs grado reactivo fabricados por Nano-lab, con una pureza mayor al 95 %, diámetro externo de 30 +/- 15 nm, longitud de 1 a 5 μm y un área superficial de 400 m^2/g . Los reactivos que se emplearon fueron los monómeros de ácido acrílico, ácido-6-aminocaproico y ϵ -caprolactama, con una pureza mayor a 90 % y grado reactivo, de Sigma Aldrich. Los solventes que se utilizaron fueron alcohol etílico, cloroformo y acetona, con una pureza mayor a 90 % y grado reactivo de CTR Scientific. Ácido fórmico con pureza mayor a 90 %, grado reactivo de Sigma Aldrich. Agua destilada-desionizada y filtrada con un tamiz de 45 μm de poro (ADF), la cual se procesó en el laboratorio de materiales avanzado de CIQA.

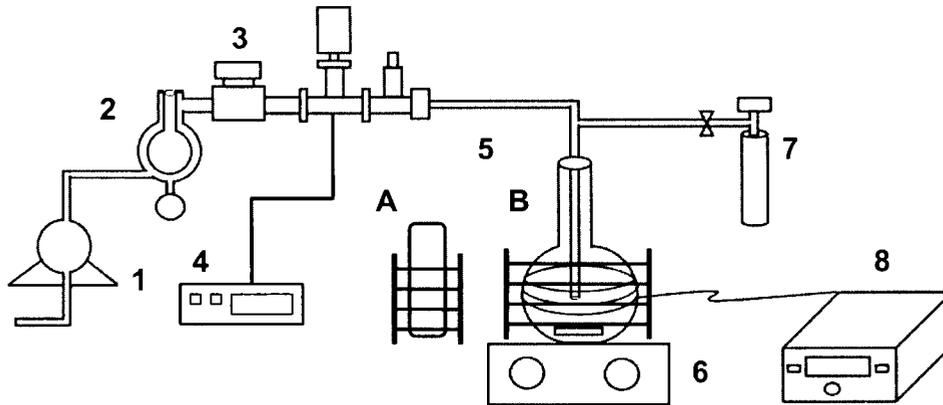
5.2 Métodos

Determinación de las condiciones del proceso de funcionalización por plasma de AA.

Para determinar las condiciones del proceso de funcionalización de MWCNTs por plasma de AA, se realizaron pruebas preliminares de operación con el equipo de plasma de CIQA. Los datos que fueron analizados para plantear las condiciones del proceso de plasma son los siguientes: presión máxima de vacío, potencia y presión mínima a las cuales se produce un plasma estable de AA. Los valores mínimos de presión y potencia a los cuales es posible obtener un gas de plasma estable se determinaron mediante el estudio de diferentes valores de cada variable, presión de 3×10^{-2} , 5×10^{-2} , 8×10^{-2} , 1×10^{-1} , 3×10^{-1} , 5×10^{-1} , 8×10^{-1} y 1.0 mbar; y potencia de 10, 20, 30 y 50 W.

Tratamientos de MWCNTs por plasma de AA.

El equipo de funcionalización de MWCNTs por plasma de AA está compuesto por un sistema de vacío y un sistema de reacción. El sistema de vacío lo conforman una bomba, trampa de vacío, válvula y un medidor de presión con el que se controla la presión en todo el sistema. El sistema de reacción está compuesto del reactor de plasma que puede ser A) un tubo cilíndrico de 100 mL o B) un matraz bola de fondo plano de 1 Lt; parrilla de agitación, contenedor de monómero y equipo de radiofrecuencia de 13.56 MHz. En la Figura 5.1 se muestra un esquema de este sistema de funcionalización por plasma. Las condiciones a las que se trataron los MWCNTs por plasma de AA con el reactor tipo A fueron: presión del sistema en 8×10^{-2} mbar, potencia de tratamiento de 20, 40 y 100 W; y tiempo de 30, 60 y 90 min y se trataron 0.050 g de MWCNTs. Los tratamientos de plasma con el reactor tipo B fueron a 20 W y 90 min, a una presión de 8×10^{-2} mbar y se trataron 1 g de MWCNTs. Los tratamientos se realizaron inicialmente estabilizando la presión de vacío del sistema de plasma en 2.3×10^{-2} mbar sin la dosificación del monómero y en presencia de los MWCNTs, a esta presión se activó la agitación magnética del sistema de plasma.



- | Sistema de vacío | Sistema de Reacción. |
|------------------------|---------------------------|
| 1. Bomba. | 5. Reactores de plasma |
| 2. Trampa. | 6. Parrilla de agitación. |
| 3. Válvula. | 7. Monómero. |
| 4. Medidor de presión. | 8. Equipo de RF. |

Figura 5.1. Esquema del sistema de funcionalización de los MWCNTs por plasma de ácido acrílico.

Después se adicionó monómero y se fijó la presión del sistema en 8×10^{-2} mbar, la cual se mantuvo durante 10 min; y por ultimo se accionó el equipo de RF para generar el plasma a la potencia y tiempo de tratamiento deseados. Al término del tiempo de tratamiento se interrumpió la aplicación del campo eléctrico de RF y se despresurizó el sistema para extraer los MWCNTs funcionalizados.

Desaglomeración de MWCNTs mediante ondas de ultrasonido en fase gas.

Este proceso por lotes consiste en aplicar ondas de ultrasonido a los MWCNTs en un medio libre de solventes o fase gas. El sistema de desaglomeración consiste de una cámara de ultrasonido, un sistema de agitación magnético y un equipo de ultrasonido. La cámara esta compuesta de un vaso de vidrio de 250 mL y una tapa de espuma de estireno con un espesor de 1 cm, su diámetro se ajusta a la boca del vaso y en la parte central de la tapa, se encuentra un orificio en donde se coloca la punta de ultrasonido. Las ondas de ultrasonido se controlan con un equipo "Ultrasonic Processor", modelo CV33 de Cole-Palmer, este equipo cuenta con una punta metálica con la cual se transfieren las ondas del ultrasonido a los MWCNTs. El sistema de agitación es una parrilla de agitación magnética de IKA® modelo RET-basic. En la Figura 5.2 se muestra un esquema de este sistema de desaglomeración.

En este proceso de desaglomeración se trataron 1 g de MWCNTs por lote, las condiciones del tratamiento se fijaron en: agitación magnética de 200 o 250 rpm, potencia de ultrasonido de 500 W y tiempo de tratamiento de 30 min. Al final del tratamiento es necesario esperar 5 min para extraer los MWCNTs, ya que éstos se encuentran suspendidos en todo el volumen de la cámara de ultrasonido y es necesario que se precipiten para evitar su pérdida al momento de abrir la cámara de ultrasonido. Estos MWCNTs desaglomerados se utilizaron en los procesos de funcionalización por plasma y para la síntesis de todos los nanocompuestos en donde se utilizaron MWCNTs puros.

Polimerización de Nylon-6 por microondas.

El sistema de reacción por microondas consiste de un equipo de microondas multimodal de la empresa CEM modelo MARS-X, un vial de reacción de vidrio, al cual se le acopla una manguera de silicón para permitir la salida del agua que se produce durante la reacción de polimerización (venteo). En la Figura 5.3 se muestra un diagrama de este proceso. Las condiciones de reacción del equipo de microondas fueron: 600 W de potencia, temperatura de 230 °C, sistema de reacción abierto a la atmósfera y tiempos de reacción de 15, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 min. El sistema de reacción no cuenta con agitación, por lo tanto los monómeros se mezclaron antes de realizar la reacción de polimerización mediante un proceso de molido empleando un mortero. Se utilizaron los monómeros ϵ -caprolactama y ácido-6-aminocaprónico a una relación de 87/13 en % peso, respectivamente; y la masa total de reacción se fijó en 30 g.

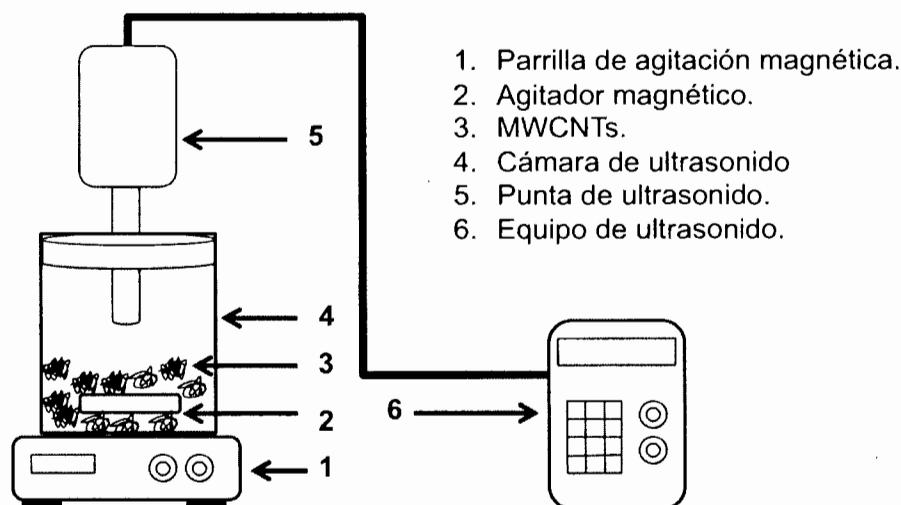


Figura 5.2. Esquema del proceso de desaglomeración por ultrasonido de los MWCNTs en fase gas.

Polimerización in-situ de los nanocompuestos Nylon-6 con MWCNTs puros y funcionalizados por plasma de AA.

Estas polimerizaciones se realizaron y prepararon con el mismo sistema de reacción del Nylon-6 por microondas, sus condiciones de operación fueron de 600 W de potencia, 230 °C de temperatura, 90 min de tiempo de reacción y sistema de reacción abierto a la atmósfera. Se emplearon los monómeros ϵ -caprolactama y ácido-6-aminocapróico a una relación en % peso de 87/13, respectivamente; la masa total de reacción se fijó en 30 g. Las concentraciones de los MWCNTs tanto puros como funcionalizados se fijaron en 0.5, 1.0, 2.0 y 5.0 % en peso en base a 30 g de la masa de reacción (monómeros más MWCNTs).

Purificación de Nylon-6 y nanocompuestos híbridos polimerizados por microondas.

Para la purificación del Nylon-6 y los NCPHs, éstos se disolvieron en 200 mL de ácido fórmico a una temperatura de 40 °C durante 12 horas con agitación magnética constante. Para precipitar el Nylon-6 o el NCPH esta disolución, se mezcló con una solución compuesta de 280 mL de agua y 120 mL de alcohol etílico, a una temperatura de 80 °C y con agitación constante. Para extraer el ácido fórmico de la precipitación del Nylon-6 o el NCPH, se utilizó un sistema de destilación a vacío a 80 °C. El precipitado sin ácido fórmico se lavó con 600 mL de agua a 90 °C durante 8 horas y al término de este tiempo, la dispersión del Nylon-6 o el NCPH se filtró a la temperatura del lavado con agua. Por último, el Nylon-6 o el NCPH obtenido de este proceso de purificación se secó a una temperatura de 80 °C y a 15 kPa de presión de vacío durante 12 horas.

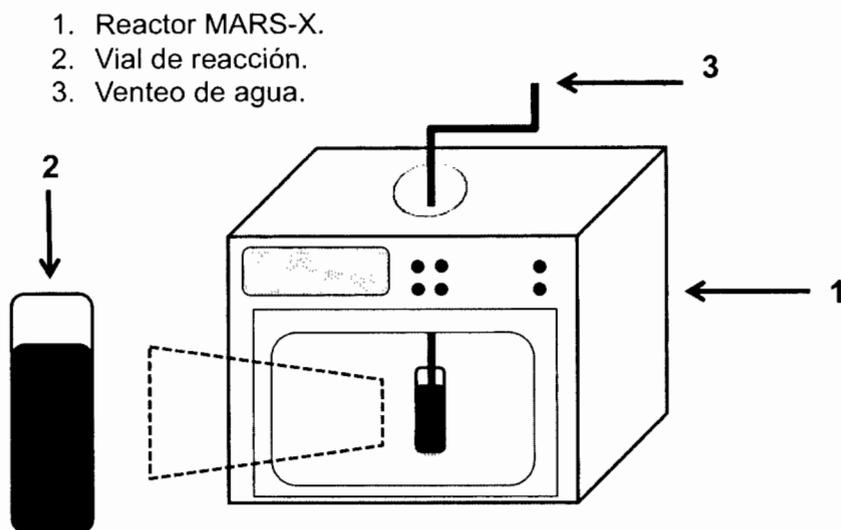


Figura 5.3. Esquema de la síntesis por microondas del Nylon-6 y de los NCPHs.

5.3 Técnicas de caracterización.

Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en ingles).

Las micrografías de SEM se tomaron en un microscopio de la marca JEOL®, modelo JSM-74101F (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) del laboratorio central del CIQA. En este equipo se utilizó el detector SEI a un voltaje de 4.0 kV y aumentos de 200 000, 300 000, 350 000 X.

Preparación de muestras: Para el análisis de MWCNTs puros, se utilizaron viales de 5 mL para mezclar 1 mg de MWCNTs puros, y 4 mL de cloroformo. Estos viales se agitaron con una parrilla magnética a 100 rpm, durante 5 min, después se tomó una muestra con una pipeta Pasteur y se depositaron unas gotas en un porta objetos para su análisis por SEM.

Microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM por sus siglas en inglés).

Las micrografías de STEM se tomaron en un microscopio electrónico de CIQA (anteriormente descrito) y se utilizó el detector LEI, un voltaje de 4.0 kV y aumentos de 200 000, 300 000, 350 000 X.

Preparación de muestras: Para el análisis de MWCNTs puros y funcionalizados por plasma, se utilizaron viales de 5 mL para mezclar 1 mg de MWCNTs puros, y 4 mL de agua; a estos viales se les aplicó ultrasonido durante 5 min para desaglomerarlos. Esta dispersión se dejó reposar por 15 min para tomar una muestra de los MWCNTs con una rejilla de 300 mallas. En el caso específico de los análisis de los nanohíbridos de MWCNT/Nylon-6, el solvente que se utilizó fue una mezcla de ácido fórmico y etanol en un porcentaje en volumen de 30 y 70 % respectivamente, con la finalidad de no dañar la rejilla con el ácido fórmico.

Microscopía electrónica de alta resolución de transmisión (TEM por sus siglas en inglés).

Las micrografías de TEM se tomaron empleando un microscopio de transmisión TITAN®, modelo JSM-74101F, a un voltaje de 30.0 kV. La preparación de la muestra de los MWCNTs puros, funcionalizados por plasma y los nanohíbridos de MWCNT/Nylon-6 es igual a la que se describe en la sección de STEM.

Microscopio Óptico.

Las imágenes de las películas de los NCPHs y de los nanohíbridos MWCNT/Nylon-6 se tomaron con un microscopio óptico Olympus modelo BX60 a 200 y 500 aumentos, empleando el programa de análisis de imagen pro-plus versión 7.

Preparación de las muestras: Para formar la película de los NCPHs se utilizó 1 g de este material, el cual se secó en una estufa a 80 °C y 15 kPa. Las películas se fabricaron empleando un Film Maker a una temperatura de 230 °C; sus

dimensiones fueron de 1 cm de diámetro y 50 μm de espesor. Para los nanohíbridos MWCNT/Nylon-6 no fue necesario preparar la muestra, ya que cuando estos se extrajeron de los NCPHs forman una película, la cual se utilizó para estos estudios de microscopía óptica, los espesores de estas películas fueron de 170 a 700 μm .

Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).

Para el análisis de FTIR se utilizó un espectrómetro de infrarrojo de la marca Thermo Nicolet, modelo MAGNA 550. Las condiciones a las cuales se realizaron estos análisis son las siguientes: 100 escáner y resolución de 16 cm^{-1} . Se empleó la técnica de pastilla de KBr para los MWCNTs puros y funcionalizados por plasma, para los nanohíbridos de MWCNTs-Nylon-6 y los NCPHs, se utilizó la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

Preparación de muestras: Todos los MWCNTs, nanohíbridos MWCNTs-Nylon-6, nanocompuestos y KBr utilizados en estos estudios se secaron en una estufa a vacío durante 24 h a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 15 kPa.

Espectroscopía Raman

Para los estudios de RAMAN se utilizó un espectrofotómetro Micro Raman de la marca RENISHAW, las condiciones del equipo fueron: Láser de Neón de longitud de 633 nm, a 40 segundos de integración y 6 % de potencia. Las muestras no requirieron preparación, sólo se depositaron en un porta muestras adheridas con cinta adhesiva de doble cara. Por medio de un microscopio óptico se pudieron observar las muestras para tomar varios puntos de lectura, que para este estudio fueron seis mediciones.

Ángulo de contacto.

Estas mediciones se realizaron en un goniómetro de la marca Ramé-hart, modelo 100-00.

Preparación de muestras: Para formar la película de los MWCNTs se preparó una dispersión de 10 mL de acetona con 0.5 g de nanotubos de carbono, y se le aplicó ondas de ultrasonido durante 5 min. Esta dispersión se calienta a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y de esta forma se provocó la evaporación del solvente y el subsecuente empaquetamiento de los MWCNTs en una película. Para medir el ángulo de contacto se utilizó una jeringa de 100 μL , con la cual se depositó una gota de agua de 10 μL sobre la película de MWCNTs y se observó el comportamiento del agua.

Dispersión en solventes.

Con esta técnica se estudiaron dos tipos de MWCNTs: I) funcionalizados con plasma de AA y II) nanohíbridos MWCNTs-Nylon-6. En el primer caso se utilizó como solvente agua y se comparó el comportamiento de los MWCNTs puros y

funcionalizados por plasma de AA en dicho solvente. En el segundo caso se empleó ácido fórmico y se comparó el comportamiento de los MWCNTs puros y los nanohíbridos MWCNTs-Nylon-6 en el ácido.

Preparación de muestras: Se utilizó 20 mL de solvente y 0.1 g de MWCNTs, se mezclaron usando un agitador magnético a 100 rpm durante 15 min. Esta dispersión se dejó reposar por 30 min y se tomó una fotografía para analizar el comportamiento de los nanotubos en el solvente.

Determinación del tamaño de partícula por Dispersión de Luz Dinámica (DLS).

Estos análisis de dispersión de luz dinámica se realizaron en un dispersor de luz Malvern, modelo Autosizer 4700, se utilizaron como disolventes acetona y cloroformo, los que se filtraron con un tamiz de tamaño de poro de 45 μm . Las condiciones del análisis fueron las siguientes: ángulo de 90°, función de detector multimodal, temperatura de 30 °C, tiempo de escaneo de 1 min y número de lecturas 30.

Preparación de muestras: Se preparó una solución de 30 mL del solvente y 2 mg de MWCNTs con y sin tratamiento de sonicación en fase gas. La solución se mezcló por 10 min mediante agitación magnética a 100 rpm. Transcurrido el tiempo de mezclado la solución se dejó reposar por 15 min y se tomó una muestra para colocarla en la celda de cuarzo del dispersor de luz para su análisis el cual duró 30 min.

Análisis termo-gravimétrico (TGA).

Se analizaron por esta técnica los NCPHs, Nylon-6, MWCNTs puros, funcionalizados por plasma de AA y los nanohíbridos de MWCNTs-Nylon-6. Se utilizó un equipo TA-Q500. Las condiciones a las que se analizaron los nanocompuestos fueron: intervalo de temperatura de 25 a 600 °C, una atmósfera de nitrógeno con un flujo continuo de 50 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En el caso de los MWCNTs se emplearon las mismas condiciones de análisis de los nanocompuestos.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

Se utilizó un equipo de marca TA Instruments modelo DSC 2920, en el cual la muestra del Nylon-6 y de los NCPHs recibieron un ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento en un intervalo de temperatura de 30 a 260 °C; el calentamiento y enfriamiento se realizó a una velocidad de 10 °C/min.

Cromatografía de permeación en gel (GPC).

La determinación del peso molecular promedio en peso, número y polidispersidad del Nylon-6 y del polímero de los NCPHs se realizó en un equipo Alliance GPC 2000 series de baja temperatura y se empleó como diluyente HFIP

con 0.05 M de NAFTA a una temperatura de 35 °C, utilizando dos columnas que detectan pesos moleculares que van de 2,100 hasta 3, 114, 000 g/gmol.

Difracción de Rayos X (XRD).

Los estudios de difracción de rayos-X se realizaron en un equipo Siemens D5000 usando la radiación de Cu de 1.54 Å. Las condiciones del equipo son: voltaje de 20 kV, intensidad de filamento de 25 mA, rango de análisis de 5-35° en 2θ y una velocidad de barrido de 0.03°/min.

Preparación de muestras: Las muestras de Nylon-6 y NCPHs se les aplicó un tratamiento térmico con una platina de calentamiento Mettler Toledo, modelo FP90HT. Este tratamiento consiste en fundir la muestra a una velocidad de 10 °C / min y enfriarla a la misma velocidad, en un intervalo de temperatura de 30 a 260 °C.

Resistividad y conductividad.

Estas propiedades fueron determinadas de acuerdo al método de Prueba de Cabot (CMT) E042 con base en la norma IEC167. Las mediciones que se realizaron a las películas de los nanohíbridos fue de resistividad y conductividad superficial, mediante la técnica de dos puntos. Para los NCPHs se utilizaron pastillas circulares de 0.84 cm de diámetro y un espesor de 0.2 cm; se empleó la técnica de dos puntos y se evaluó la resistividad y conductividad volumétrica.

Para las mediciones donde se obtuvieron resistencias mayores a 200 MΩ se utilizó un sistema con 3 amplificadores: DSP Lock-in Modelo SR850, Single Dual Channel High Voltage Amplifier TEGAM modelo 2240/2350 y un amplificador convertidor con ganancia de 600. Para las determinar resistencias menores a 200 MΩ fue utilizado un equipo Keithley modelo 2400 Source meter.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 Funcionalización de MWCNTs por plasma de ácido acrílico.

6.1.1 Determinación de las condiciones del tratamiento de los MWCNTs por plasma de AA.

Para determinar el efecto de la potencia y tiempo de tratamiento sobre el grado de funcionalización de los MWCNTs por plasma de AA, inicialmente se estudiaron las condiciones a las cuales se puede operar el equipo de plasma del Departamento de Síntesis de Polímeros de CIQA. Para tal fin se estudió el plasma que se produce a diferentes valores de presión y potencia tomando en cuenta los siguientes criterios:

1. El plasma de ácido acrílico debe ocupar todo el volumen del reactor.
2. La luminiscencia del plasma debe tener la misma intensidad en todo el volumen del reactor y no debe presentar zonas con baja intensidad.

La importancia de realizar estos estudios se debe principalmente a que la distribución del plasma en el reactor puede afectar a la funcionalización de los MWCNTs¹⁶⁶. En la Figura 6.1 se muestran dos imágenes del reactor de plasma de ácido acrílico. En la imagen A) el gas de plasma no ocupa todo el volumen del reactor y presenta zonas con diferente tonalidad e intensidad de luz, por lo que no cumple con el criterio antes mencionado. En la imagen B) se observa que el gas de plasma ocupa todo el volumen del reactor y no presenta diferentes tonalidades e intensidades de luz, cumpliendo así con el criterio de selección, y se le denomina plasma homogéneo.

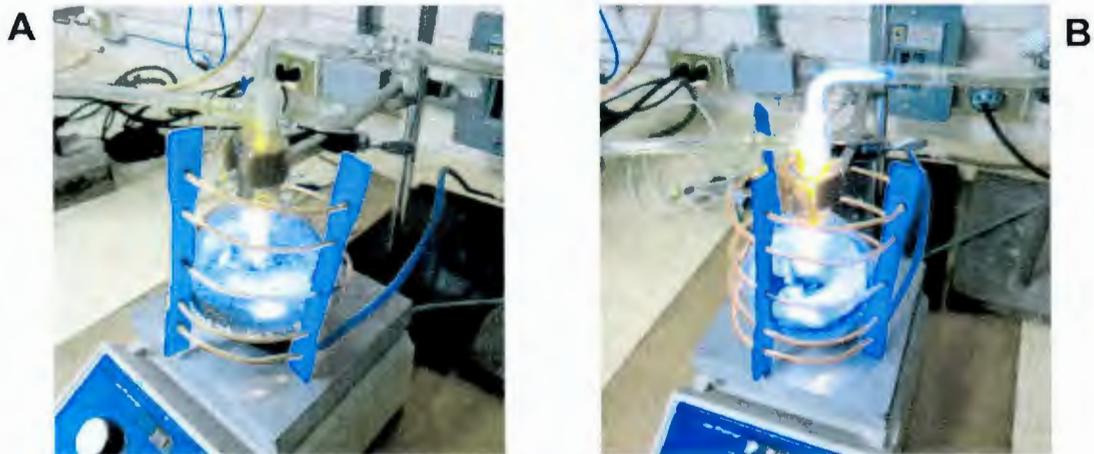


Figura 6.1. Imágenes del reactor de plasma de ácido acrílico, en donde A) es un plasma no homogéneo y B) es un plasma homogéneo.

En la Tabla 6.1 se muestran los resultados del estudio del plasma generado a diferentes potencias y presiones, en donde se subrayan los experimentos que produjeron un plasma homogéneo. De éstos se deduce que la presión de trabajo adecuada para los tratamientos de los MWCNTs con el plasma de AA es de 8×10^{-2} mbar, ya que a este valor se obtiene un plasma homogéneo en la mayoría de las potencias que se estudiaron: 20, 30 y 50 W.

6.1.2 Análisis de la morfología del recubrimiento de los MWCNTs tratados con plasma de AA.

Con el tratamiento de plasma de AA se deposita una capa delgada de polímero sobre la superficie de los MWCNTs¹⁸⁴, la cual se estudió mediante las técnicas de microscopía electrónica: HR-TEM y STEM. En la Figura 6.2 se muestran las micrografías de HR-TEM de los MWCNT puros (MWCNT-P) y tratados con plasma a 20 W y 30 min (MWCNT-20W-30).

Tabla 6.1. Comportamiento del gas de plasma a diferentes valores de presión y potencia.

Presión (mbar).	Potencia del sistema			
	10 W	20 W	30 W	50 W
3×10^{-2}	No homogéneo	No homogéneo	No homogéneo	No homogéneo
5×10^{-2}	No homogéneo	No homogéneo	No homogéneo	No homogéneo
8×10^{-2}	No homogéneo	<u>Homogéneo</u>	<u>Homogéneo</u>	<u>Homogéneo</u>
1×10^{-1}	No homogéneo	No homogéneo	<u>Homogéneo</u>	<u>Homogéneo</u>
3×10^{-1}	No se ionizan las moléculas	No se ionizan las moléculas	No Homogéneo	<u>Homogéneo</u>
5×10^{-1}	No se ionizan las moléculas	No se ionizan las moléculas	No se ionizan las moléculas	No homogéneo
8×10^{-1}	No se ionizan las moléculas			
1.0	No se ionizan las moléculas			

En la Figura 6.3 se muestran las micrografías de STEM de los MWCNT-P funcionalizados a una potencia de 20 W y a 30 (MWCNT-20W-30), 60 (MWCNT-20W-60) y 90 min (MWCNT-20W-90). En las micrografías de los MWCNT-P de HR-TEM y STEM se pueden observar sus diámetros interno y externo, pero no la presencia de un recubrimiento sobre su superficie. Mientras que en las micrografías de HR-TEM de los MWCNT-20W-30 se observó que éstos están recubiertos con una película de espesor nanométrico (entre 2 y 7 nm).

En las micrografías de STEM de los MWCNTs funcionalizados a la potencia de 20 W y tiempos de 30, 60 y 90 min se observa que éstos presentan un recubrimiento sobre su superficie cuyo espesor varía a lo largo de la superficie y aumenta con el tiempo. El espesor del recubrimiento de los MWCNT-20W-30 oscila entre 2 y 5 nm, mientras que para los MWCNT-20W-60 éste varía de 4 a 15 nm. El espesor del recubrimiento de los MWCNT-20W-90 mostró un aumento considerable situándose entre 20 y 45 nm. Otro aspecto a notar en las micrografías de STEM es la presencia de MWCNTs o segmentos no recubiertos como se muestra en la Figura 6.4. En esta micrografía se muestran los MWCNT-20W-90, y se puede observar que los nanotubos no están recubiertos como los de la Figura 6.3 D.

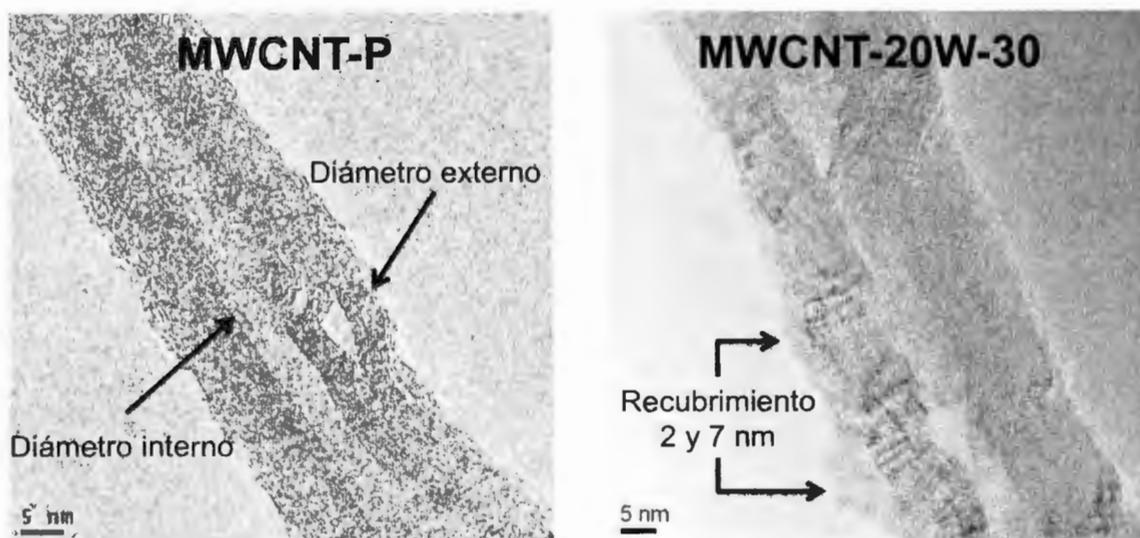


Figura 6.2. Micrografías de HR-TEM de nanotubos puros (MWCNT-P) y funcionalizados por plasma a 20 W y 30 min (MWCNT-20W-30).

La variación en el espesor del recubrimiento depositado por el tratamiento de plasma también fue observada por Ávila-Orta y Shi, en cuyos trabajos determinaron que el tratamiento de nanopartículas con plasma de etilen glicol y ácido acrílico (respectivamente) producen recubrimientos cuyo espesor varía entre 1 a 3 nm^{184,209}.

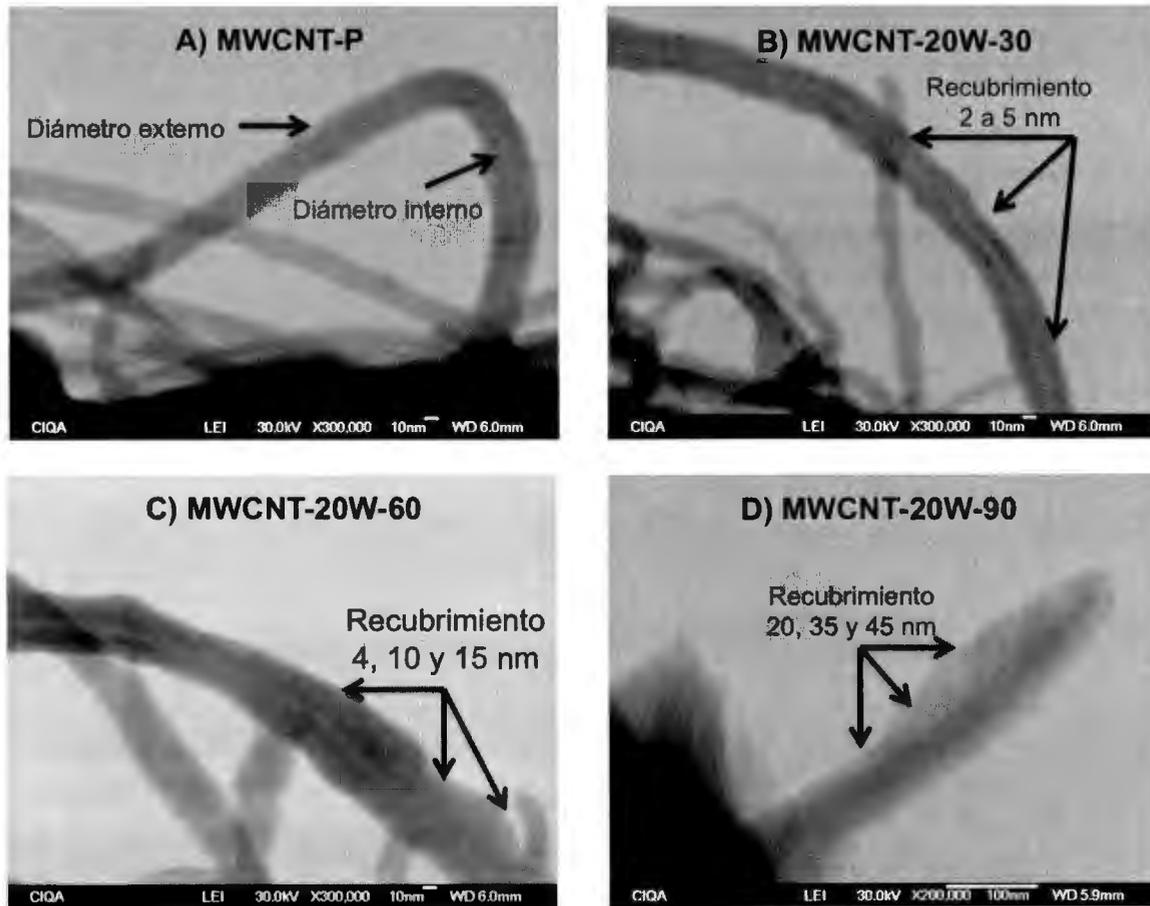


Figura 6.3. Micrografías de STEM de A) MWCNT-P y B, C y D) de CNTs tratados con plasma de ácido acrílico a 20 W y 30, 60 y 90 min respectivamente.

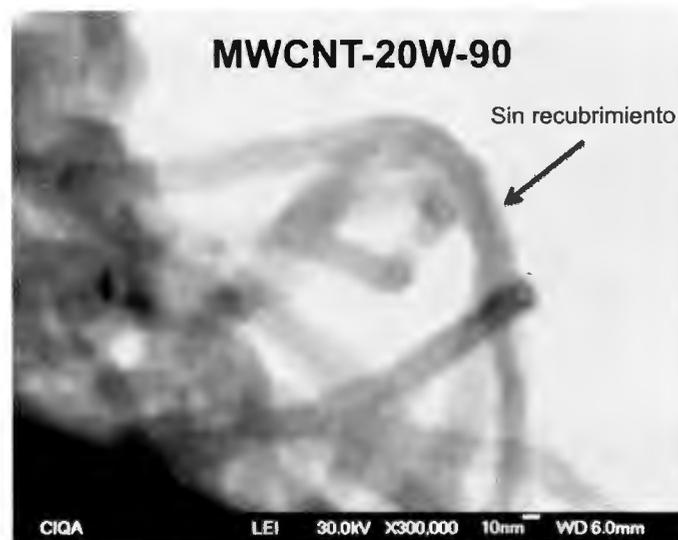


Figura 6.4. Micrografías de MWCNTs tratados a 20 W y 90 min.

Esta variación puede tener su origen en la agitación de las nanopartículas durante el tratamiento de plasma, ya que dicha agitación puede generar una exposición irregular de las nanopartículas a las especies químicas del plasma. Esto provoca que ciertas secciones o MWCNTs presenten un menor o mayor tiempo de exposición al plasma y por ende, una diferencia en la cantidad de recubrimiento que se deposita sobre los MWCNTs, de esta forma se producen los diferentes espesores en dicho recubrimiento.

La ausencia del recubrimiento en algunos MWCNTs se puede deber, a su estado de aglomeración como se muestra en la Figura 6.5. En esta figura se observa que los MWCNT-P forman agregados de aproximadamente 200 μm , los cuales a su vez están compuestos de aglomerados de menor tamaño (16 a 27 μm). Entonces, durante el tratamiento de plasma se recubren sólo los MWCNTs que se encuentran en la superficie de los agregados y aglomerados, los cuales están expuestos a las especies químicas del plasma, mientras que los nanotubos que se encuentran en la parte interna del aglomerado no tienen contacto con el plasma; lo que da origen a una población o secciones de MWCNT-P que no se recubren por el plasma de AA. En la Figura 6.6. se muestra un esquema del efecto de la agitación y del estado de aglomeración de los MWCNTs sobre la morfología del recubrimiento por plasma de ácido acrílico.

Con estos resultados de la caracterización por microscopía electrónica de los MWCNTs tratados con plasma de AA, se puede argumentar que dicho tratamiento de plasma recubre a los MWCNTs con una película de dimensiones nanométrica.

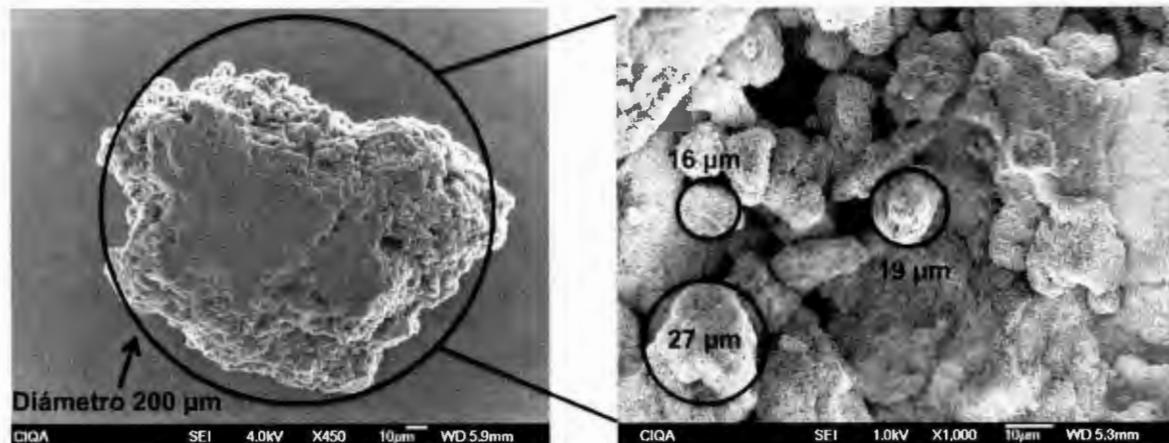


Figura 6.5. Micrografías del estado de agregación de los MWCNT-P.

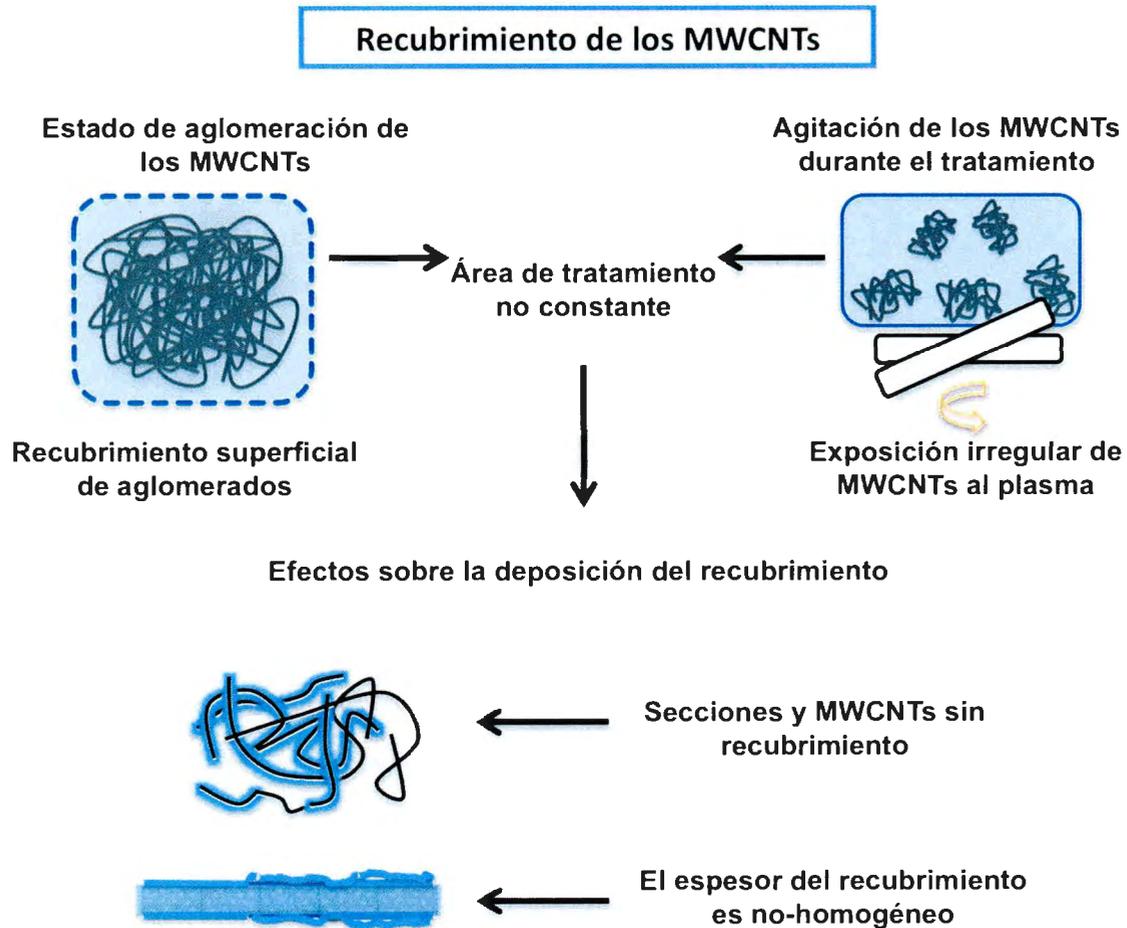


Figura 6.6. Esquema del efecto del estado de aglomeración y de la agitación de los MWCNTs durante el tratamiento de plasma de ácido acrílico.

6.1.3 Estudio de la deposición y composición química del recubrimiento de los MWCNTs tratados con plasma de AA.

Composición química del recubrimiento

El estudio de la composición química del recubrimiento depositado sobre los MWCNTs mediante el tratamiento de plasma de AA se realizó utilizando las pruebas de dispersión en solvente polar (agua) y ángulo de contacto; mientras la caracterización química se llevó a cabo por espectroscopía infrarrojo de transformadas de Fourier o FTIR; los resultados de la dispersión en agua se muestra en la Figura 6.7. El comportamiento de los CNTs en agua depende principalmente de la composición química de su superficie, por lo que algún cambio en su comportamiento en comparación a los MWCNT-P puede indicar un cambio en su química superficial²¹⁰.

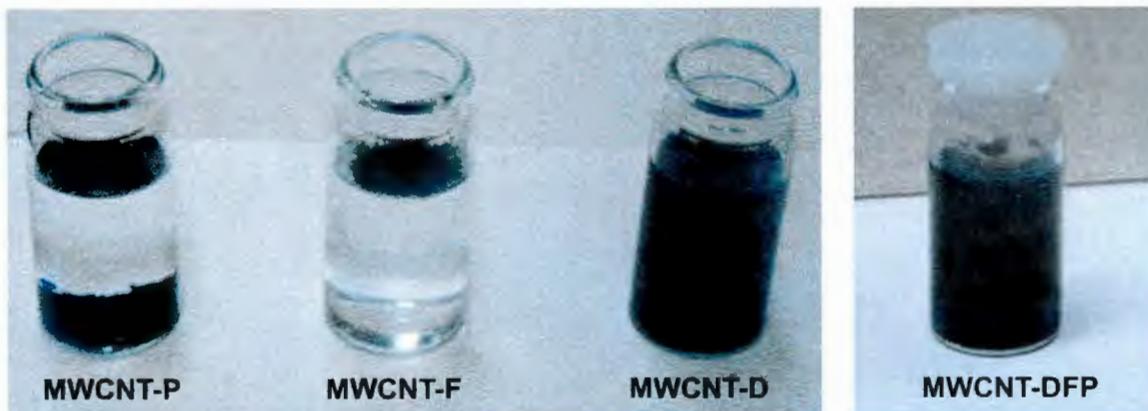


Figura 6.7. Comportamiento de los MWCNT-P, y funcionalizados por plasma de ácido acrílico en agua (MWCNT-F, MWCNT-D y MWCNT-DFP).

En general los MWCNTs tratados con plasma de AA presentaron dos tipos de comportamientos cuando se dispersaron en el agua; en el primer caso los nanotubos flotaron en el agua (MWCNT-F). En el segundo, los nanotubos se dispersaron en el agua (MWCNT-D). Estos comportamientos son diferentes al que presentaron los MWCNT-P, ya que éstos precipitaron en el agua. No obstante, cuando se dejaron reposar las dispersiones durante 15 min, se observó que dos muestras en donde inicialmente los nanotubos estaban dispersos en el agua, algunos se precipitaron y otros flotaron (MWCNT-DFP).

La no dispersión y posterior precipitación de los MWCNT-P en el agua se debe a las características químicas y físicas de los nanotubos puros. Los MWCNTs tienen una estructura química compuesta de átomos de carbono, en donde cada uno de ellos está unido químicamente a otros tres átomos de carbono mediante la hibridación sp^2 y un enlace débil " π ". La hibridación sp^2 forma la red hexagonal de los átomos de carbono, mientras que los electrones del enlace " π " son los responsables de las fuerzas de atracción de Van der Waals e insolubilidad de los MWCNTs. Con respecto a las propiedades físicas, los MWCNTs presentan una alta flexibilidad y relación de aspecto. La combinación de las fuerzas atracción, insolubilidad y flexibilidad de los MWCNTs provoca que éstos formen agregados con un alto grado de compactación^{211,212}.

Debido a esto los MWCNTs-P en el agua, no presentan una estabilidad cinética en su dispersión, ya que inicialmente los MWCNTs se dispersan en el agua y después se atraen entre si por las fuerzas de Van der Waals formando aglomerados, que con el tiempo aumentan su peso e incrementan su densidad, la cual puede llegar a sobrepasar a la del agua y produce su precipitación. Además, las fuerzas de repulsión entre los MWCNT-P y el agua, también provocan la inestabilidad de la dispersión.

Para los MWCNT-F que flotan en el agua, este comportamiento sugiere que estos nanotubos no son afines al agua, pero a diferencia de los MWCNT-P, estos no se atraen entre si para formar aglomerados con una densidad mayor a

la del agua; no obstante se mantiene la repulsión con este solvente y debido a esto es que flotan. Por lo tanto, como todos los MWCNTs tratados con plasma se recubren y los MWCNT-F no son afines al agua, estos resultados sugieren que estos nanotubos tienen un recubrimiento sin grupos químicos o polares afines al agua. Este tipo de comportamiento (flotabilidad) también a sido observado en MWCNTs tratados con plasma de hexametildisiloxano, en donde se argumenta que el tratamiento por plasma incrementa el carácter hidrófobo de los MWCNTs y por ello flotan²¹³.

En el caso de los MWCNT-D que mostraron una dispersión estable en el agua, lo cual indica que estos nanotubos tienen un recubrimiento con grupos polares que promueven la interacción con el agua y además permite la repulsión entre ellos. Los grupos polares pueden actuar como agentes químicos que envuelven a los nanotubos con una carga electrostática del mismo signo para todos los nanotubos, lo cual produce su repulsión cuando están en contacto, lo que ayuda a la estabilidad de la dispersión. La dispersión de los CNTs funcionalizados con polímero de ácido acrílico (PAA) también fue observado por Yang y colaboradores, los cuales determinaron que la presencia de grupos COOH del PAA permite la dispersión de los SWCNTs en el agua²¹⁴.

Para los MWCNT-DFP que presentaron los tres comportamientos: dispersión, flotación y precipitación, es probable que en estas muestras tengan tanto nanotubos recubiertos con y sin grupos polares, los cuales aportan cada uno de los comportamiento observados en su dispersión en agua.

Para confirmar la ausencia o presencia de grupos polares en los MWCNT-P y tratados con plasma de AA, se estudió su carácter hidrófobo o hidrófilo mediante la medición del ángulo de contacto, los resultados se muestran en la Figura 6.8. En esta figura se puede observar que los MWCNT-P presentaron un ángulo de contacto de 151° , mientras que para los MWCNT-F éste fue de 145° . Estos valores indican que ambos nanotubos tienen un carácter hidrófobo^{215,216}. Sin embargo, para los MWCNT-D y DFP no fue posible medir el ángulo de contacto, ya que al momento en que la gota de agua entra en contacto con la película de nanotubos, éstos se humectan al instante, por ello se considera que ambos nanotubos tienen un carácter hidrófilo²¹⁵. Estos resultados sugieren que los nanotubos hidrófobos no poseen grupos polares que permitan la afinidad con el agua, aún después de haber sido tratados con plasma de ácido acrílico (MWCNT-F). De igual forma el carácter hidrófilo de los nanotubos indica la presencia de grupos polares (MWCNT-D y DFP). En la Tabla 6.2 se muestra los resultados del comportamiento en agua de los MWCNTs puros y tratados por plasma de AA. En esta Tabla 6.2 se observa que todos los nanotubos tratados a una potencia de 40 W son hidrófobos, esto sugiere que a esta potencia se producen MWCNTs recubiertos con una película sin grupos polares (MWCNT-F). Además, este tipo de funcionalización es independiente del tiempo ya que a 30, 60 y 90 se obtiene el mismo tipo de recubrimiento de carácter hidrófobo.

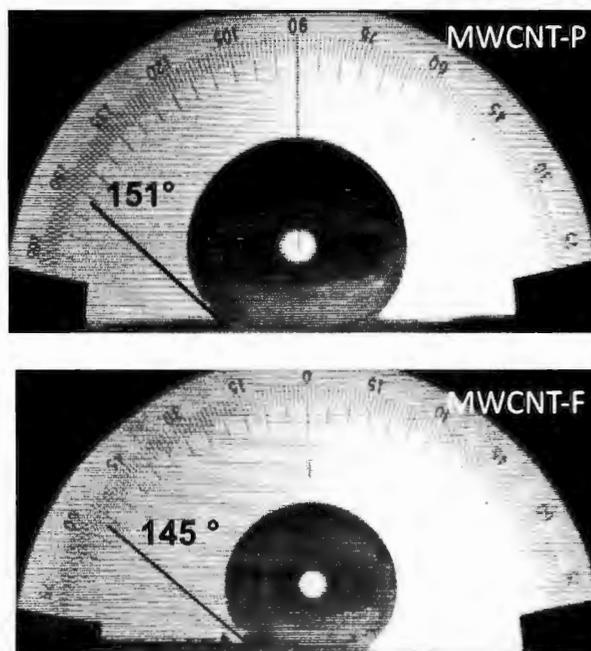


Figura 6.8. Ángulo de contacto de MWCNT-P y MWCNT-F.

Tabla 6.2 Comportamiento en agua y ángulo de contacto de los MWCNT-P y funcionalizados por plasmas de AA.

Tiempo (min)	MWCNT-P	30			60			90		
		20	40	100	20	40	100	20	40	100
Ángulo de contacto	151	145	143	0.0	0.0	141	140	0.0	139	0.0
Carácter	HB	HB	HB	HF	HF	HB	HB	HF	HB	HF
Dispersión	P	F	F	DFP	D	F	F	D	F	DFP

Hidrófilo (HF)

Hidrófobo (HB)

Precipitación (P)

Flotación (F)

Dispersión (D)

Dispersión-Flotación-Precipitación (DFP)

Para los MWCNTs tratados a 20 y 100 W no se observó una tendencia definida entre el tiempo y la potencia de tratamiento con el tipo de recubrimiento que se deposita sobre los MWCNTs. Para los tratamientos de 20 W inicialmente a los 30 min del tratamiento los nanotubos tienen un carácter hidrófobo pero al aumentar el tiempo de tratamiento a 60 y 90 min, su carácter cambia a hidrófilo. Esto posiblemente se puede deber que a los 30 min del tratamiento, se deposita una cantidad muy pequeña de recubrimiento sobre los MWCNTs, ya que como se observó por STEM y TEM (Figuras 6.2 B y 6.3 B) el recubrimiento tiene un espesor de 2 a 7 nm, y en algunos casos no se observa el recubrimiento; por lo que es posible suponer que esta cantidad de recubrimiento no es capaz de producir un cambio significativo en el comportamiento fisicoquímico de los

MWCNTs con el agua. Sin embargo, también existe la posibilidad de que este resultado se deba a un error experimental al momento de realizar el tratamiento de los MWCNTs, porque no se realizaron más repeticiones del tratamiento de plasma a 30 min para confirmar estos resultados.

Para el caso de los tratamientos a 100 W de potencia se observó que a los tiempos de tratamiento de 30 y 90 min el carácter de los MWCNTs es hidrófilo, pero a los 60 min es hidrófobo. Este comportamiento es más complicado de entender, ya que a la potencia de 100 W se pueden obtener tanto nanotubos hidrófobos e hidrófilos o que flotan y se dispersan en agua; no obstante en estos casos el comportamiento global que se determinó por ángulo de contacto fue el de un material hidrófilo para los tratamientos de 30 y 90 min, esto sugiere que la presencia de los MWCNTs hidrófilos son los que predominan en el comportamiento global de los MWCNT-DFP sobre los hidrófobos. Pero para el tratamiento a 60 min, todos los MWCNTs tienen el mismo comportamiento en agua, todos flotan y son hidrófobos, por lo que estos nanotubos no presentan el mismo comportamiento que los tratamientos a 30 y 90 min.

Los resultados obtenidos de la dispersión en agua y ángulo de contacto para los tratamientos a 20 y 100 W de potencias a los tiempos de 30, 60 y 90 min, sugieren que no hay una tendencia bien definida o clara que permita correlacionar ambas variables con la composición química del recubrimiento depositado sobre los MWCNTs tratados con plasma de ácido acrílico. Por lo que es necesario comparar estos resultados con más técnicas de caracterización, las cuales pueden aportar mayor información sobre lo que está ocurriendo en estos tratamientos de plasma. Sin embargo, debido a que de los tres valores del tiempo y potencia de tratamiento que se estudiaron, se observó que dos de ellos si presentan una tendencia o tienen el mismo comportamiento, es posible argumentar una cierta relación entre ambas variables y la composición química del recubrimiento; pero bajo cierta cautela ya que como se mencionó anteriormente no se han confirmado por completo dichas suposiciones.

La determinación de la composición química del recubrimiento depositado sobre los MWCNTs se llevó a cabo por FTIR; los resultados de estos análisis se muestran en la Figura 6.9. Los espectros de FTIR de los MWCNT-P y F no muestran las señales del grupo COOH, además los espectros de ambos nanotubos son muy parecidos. Por su parte, los MWCNT-D presentan las bandas del COOH: las flexiones fuera y dentro del plano para el enlace O-H en 940 y 1400 cm^{-1} y los estiramientos de los enlaces C=O y C-O en 1710 y 1201 cm^{-1} . Para los MWCNT-DFP sólo se observaron las bandas del estiramiento del O-H en 3450 cm^{-1} , y del C=O en 1710 cm^{-1} . Sin embargo, en estos dos tipos de nanotubos (D y DFP) se observó un incremento de las señales del estiramiento O-H en 3450 cm^{-1} y del grupo CH₂ en 2900-2800 cm^{-1} , respecto a las de los MWCNT-P y F; estas señales pueden estar relacionadas con la presencia del grupo O-H del ácido carboxílico y de la cadena principal del polímero de ácido acrílico respectivamente.

Deposición del recubrimiento.

El estudio de la deposición del recubrimiento sobre los MWCNTs tratados con plasma de AA se realizó por TGA. En la Figura 6.10 se muestran los termogramas de TGA de los MWCNTs tratados a 20, 40 y 100 W de potencia y 30 min del tiempo de tratamiento, en donde se puede observar que los MWCNT-P no pierden peso y los MWCNTs tratados con plasma hay una disminución en el peso en el intervalo de 150 a 500 °C.

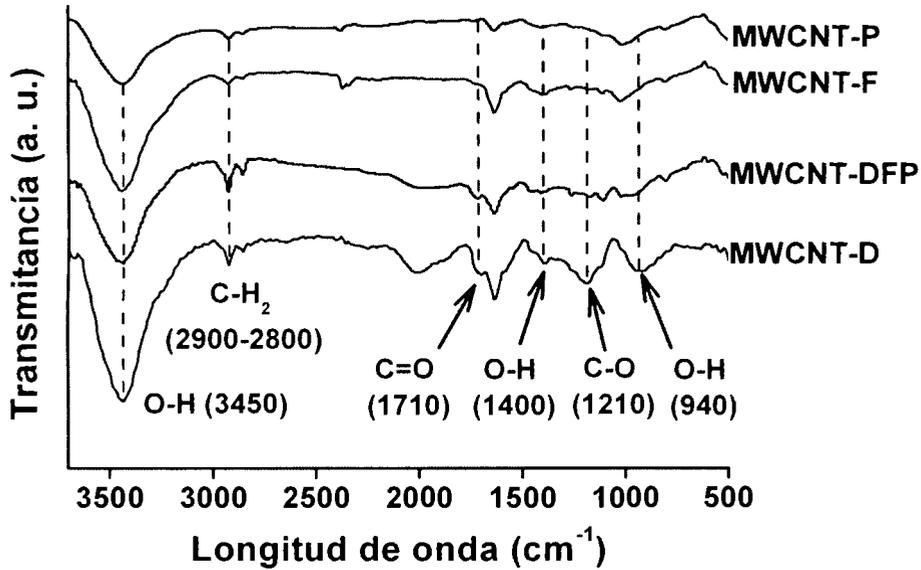


Figura 6.9. Espectros de FTIR de MWCNT-P y tratados con plasma (MWCNT-F, DFP y D).

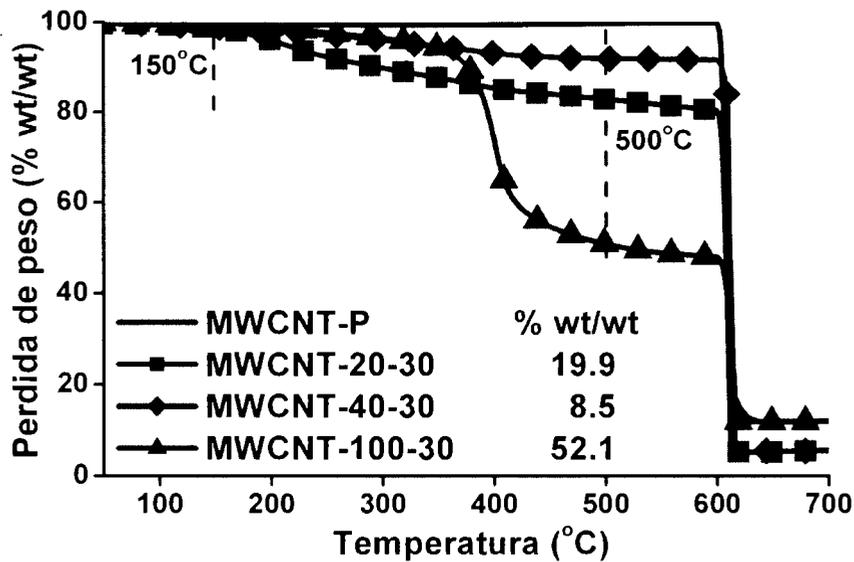


Figura 6.10. Análisis de TGA de MWCNT-P y tratados con plasma a 30 min y 20, 40 y 100 W.

También se analizaron por TGA los MWCNT-D, MWCNT-F y MWCNT-DFP producidos a 90 min y una potencia de 20, 40 y 100 W, respectivamente, y se estudió la derivada de la pérdida de peso; los resultados se muestran en la Figura 6.11. En esta figura se observó que los MWCNT-D y MWCNT-DFP presentaron dos picos: el primer se encuentra en el intervalo de temperatura de 150 a 270 °C, el cual está relacionado con la degradación del grupo carboxílico del polímero de ácido acrílico; mientras que el segundo pico se ubica entre 270 y 500 °C, y se relaciona con la fragmentación de la estructura molécula principal del polímero²¹⁷. Para los MWCNT-F se observó sólo un pico en 400 °C, el cual esta relacionado a la degradación de la estructura molecular principal del PAA, por lo que este recubrimiento no presenta grupos COOH.

Por TGA se estudió la evolución y tendencia de la deposición del recubrimiento de los MWCNTs tratados con plasma de AA. Estos resultados se muestran en la Figura 6. 12 y Tabla 6.3. En dicha figura se observa que a una potencia de 20 W hay una tendencia ascendente en el porcentaje de recubrimiento depositado por el plasma con respecto al tiempo, con un incremento aproximado de 20 % wt/wt por cada 30 min de tratamiento. En el tratamiento de 40 W se observa también una tendencia ascendente pero de sólo 8.5 a 11.4% wt/wt, y no presenta una deposición constante con el tiempo en comparación al tratamiento de 20 W. En el caso de los tratamientos a una potencia de 100 W, no se observó una tendencia definida ya que se observan variaciones con el tiempo (Figura 6.12 y Tabla 6.3).

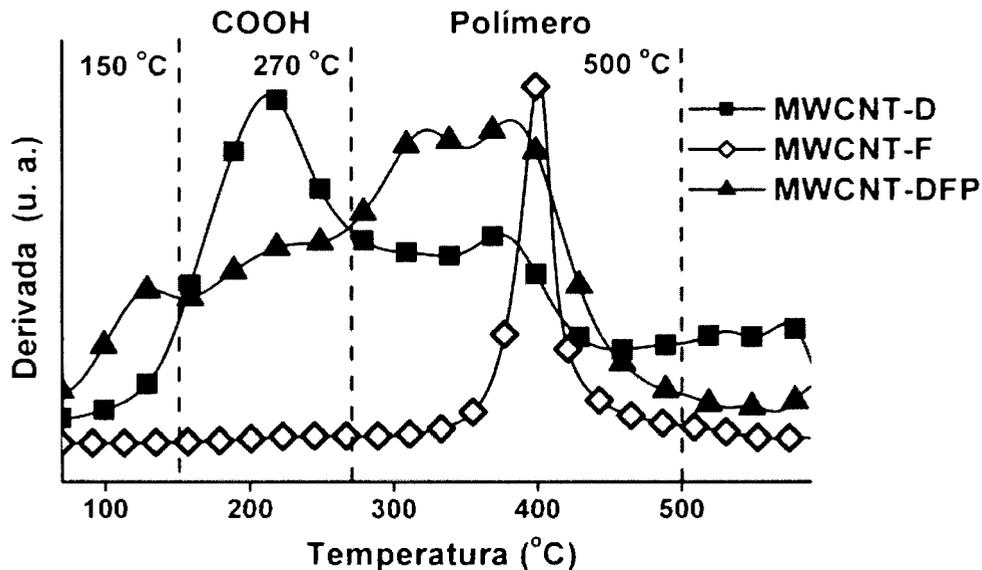


Figura 6.11. Derivada de TGA de los MWCNT-D, F y DFP producidos a 90 min y 20, 40 y 100 W respectivamente.

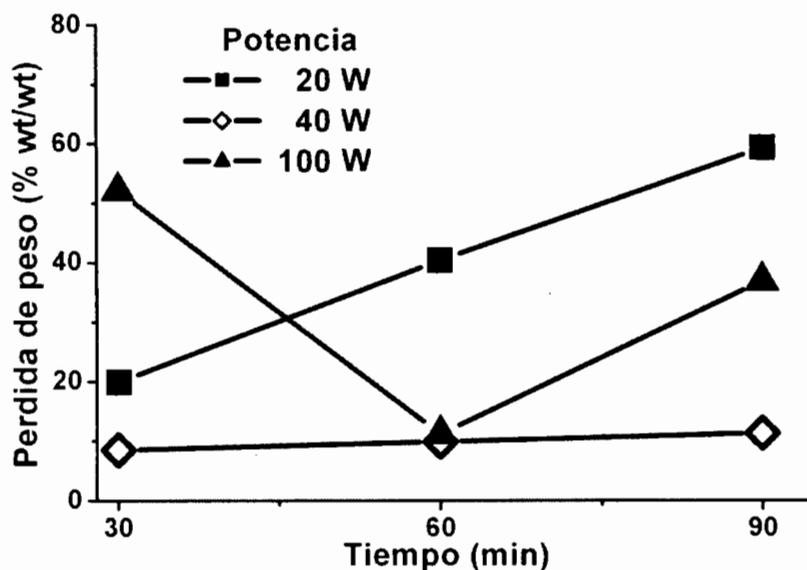


Figura 6.12. Comportamiento de la pérdida de peso de los MWCNTs tratados con plasma de AA.

Tabla 6.3. Valores del porcentaje de pérdida de peso de los MWCNT tratados por plasma.

Potencia (W)	MWCNT tratados por plasma de AA								
	20			40			100		
Tiempo (min)	30	60	90	30	60	90	30	60	90
% wt/wt	19.9	40.4	59.3	8.5	9.8	11.4	52.1	11.2	36.9

6.1.4 Efecto de la potencia y tiempo de tratamiento sobre la deposición y composición química del recubrimiento de los MWCNTs tratados con plasma de AA.

Los resultados obtenidos de los estudios de la morfología, composición química y deposición del recubrimiento de los MWCNTs tratados por plasma de AA sugieren que los nanotubos se recubren con dos tipos de recubrimientos, el primero consiste de una capa de polímero de AA sin la presencia de grupos polares COOH y el segundo de una capa de polímero de AA con grupos COOH. Esta diferencia en los recubrimientos se debe a los procesos de deposición/funcionalización y erosión que se producen durante el tratamiento de plasma como se discute a continuación.

En el plasma de ácido acrílico se encuentra una diversidad de especies químicas como polímero, iones de oxígeno, electrones y fotones, por lo tanto, se

espera que en los tratamientos de MWCNTs con plasma de AA se produzca un recubrimiento polimérico de AA con un cierto grado de entrecruzamiento y grupos COOH. La composición y concentración tanto de las especies químicas como de los electrones y fotones depende de las condiciones a las cuales se produce el tratamiento de plasma, al igual que los procesos de deposición/funcionalización y erosión^{78,166}. Por ejemplo, para sustancias polimerizables se ha observado que a potencias bajas de tratamiento la composición química del polímero producido por el plasma es similar al polímero obtenido por los métodos convencionales de polimerización. Sin embargo, al incrementar la potencia se observa que el plasma produce un polímero altamente entrecruzado. Además, la potencia también afecta la velocidad de deposición, tanto de las especies químicas, como de los electrones y fotones presentes en el gas de plasma, lo que da origen a los procesos de deposición/funcionalización y erosión¹⁶⁶.

El proceso de deposición/funcionalización consiste en la deposición de las especies químicas presentes en el plasma sobre los MWCNTs, mientras que el proceso de erosión consiste en el ataque de los electrones y fotones a la superficie de los MWCNTs, lo que puede originar la degradación o erosión de las primeras capas expuestas de los nanotubos de carbono⁷⁸.

Considerando lo anterior, en los experimentos realizados a la potencia de 20 W, en donde se observa que la mayoría de los nanotubos presentan un carácter hidrófilo y la presencia del grupo COOH, se puede considerar que los nanotubos (MWCNT-D) están recubiertos con una capa de polímero de ácido acrílico con grupos COOH. Además la deposición del recubrimiento aumenta con el tiempo y es constante (Figura 6.12 y Tabla 6.3), por lo tanto, bajo esta potencia de tratamiento se considera que el proceso dominante en el plasma es el de deposición/funcionalización con polímero de AA y grupos funcionales COOH.

Al incrementar la potencia del tratamiento a 40 W se reduce significativamente la concentración del grupo COOH en el recubrimiento depositado por el plasma de AA, por lo que da origen a los nanotubos (MWCNT-F) altamente hidrófobos como se observó en los análisis de dispersión en agua, ángulo de contacto y FTIR. No obstante el incremento en la potencia, reduce la cantidad de recubrimiento depositado sobre los nanotubos, ya que es mucho menor que la cantidad obtenida en los del tratamiento a 20 W y su incremento con respecto al tiempo es muy bajo. Por lo tanto, se puede considerar que el proceso de erosión es el que domina en este tratamiento de plasma de AA, y que los iones erosionan el recubrimiento desprendiéndose tanto polímero, como grupos COOH.

En los tratamiento a 100 W de potencia se observa que estos nanotubos presentan recubrimientos con diferentes composiciones químicas ya que a los tiempos de 30 y 90 min se obtienen nanotubos hidrófobos e hidrófilos (MWCNT-DFP), además por FTIR se determinó que estos nanotubos no presentan todas la señales del grupo COOH (C=O y O-H). La presencia de estos grupos polares

da indicios de que a 100 W hay una deposición de las especies químicas del plasma, aunque también hay una alta incidencia de electrones y fotones sobre la superficie de los nanotubos^{78,166}. De esta forma, se produce la deposición de los grupos polares C=O y O-H sobre los MWCNTs; mientras que los electrones y fotones erosionan el recubrimiento, lo cual explica que los nanotubos no presenten una tendencia clara en la deposición del recubrimiento que inicialmente se reduce y posteriormente aumenta con el tiempo (Figura 6.12 y Tabla 6.3). En la Figura 6.13 se muestra un esquema de los procesos de deposición/funcionalización (20 W), erosión (40 W) y de competencia entre ambos procesos (100 W).

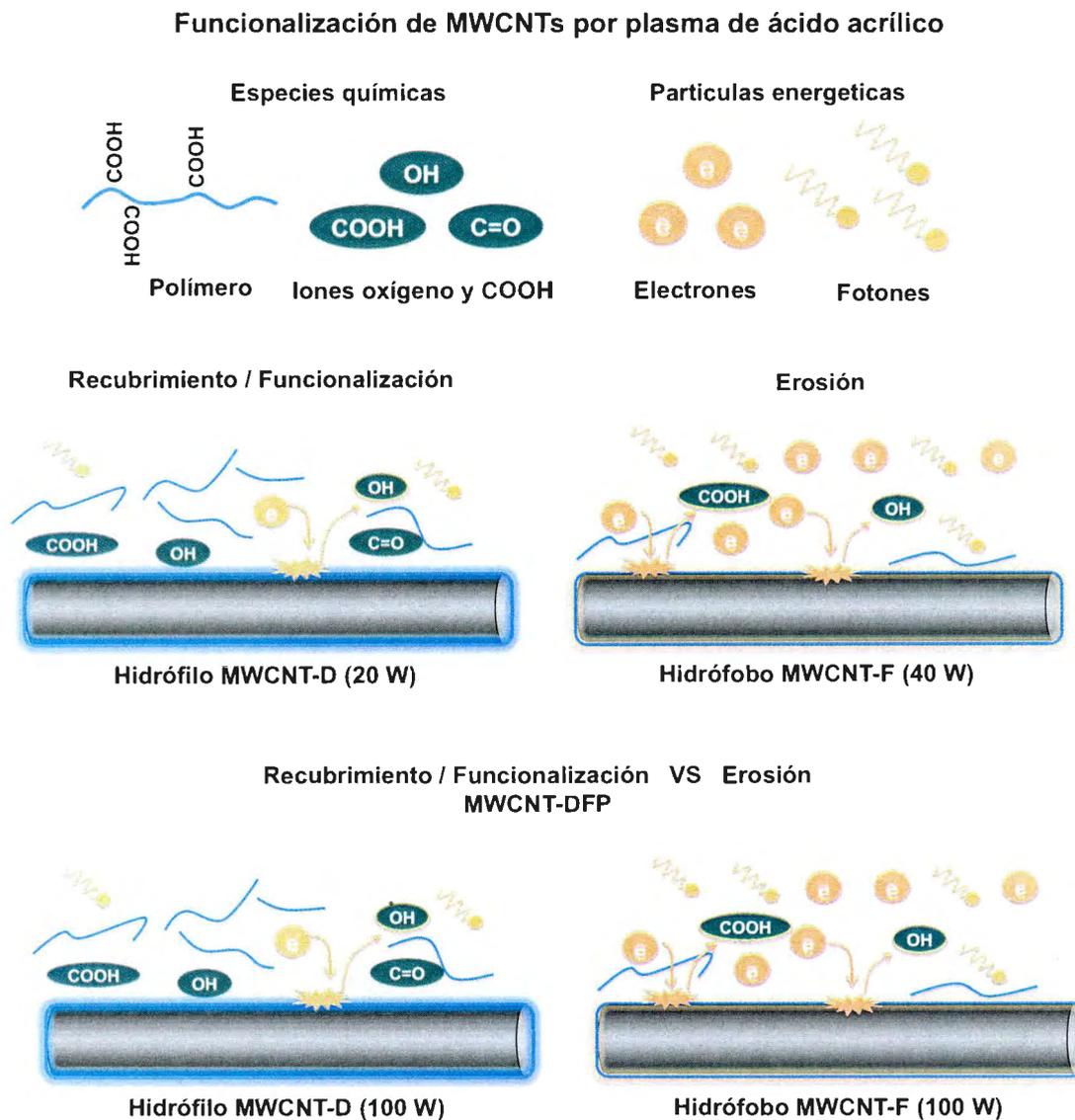


Figura 6.13. Procesos de deposición/funcionalización y erosión que se observaron en los tratamientos de los MWCNTs por plasma de ácido acrílico.

6.1.5 Selección de las condiciones óptimas del tratamiento de MWCNTs por plasma de ácido acrílico.

Con los estudios anteriormente realizados es posible seleccionar las condiciones del tratamiento que producen un mayor grado de funcionalización de MWCNTs con grupos ácido carboxílico y aplicarlas en el reactor de plasma tipo B; estas condiciones son 20 W de potencia durante 90 min. Tomando en cuenta que el estado de agregación puede provocar que no todos los MWCNTs se funcionalicen por el plasma se desarrolló un proceso preliminar de desaglomeración por ultrasonido y exponer así un mayor número de MWCNTs al tratamiento de plasma. Para tal fin se estudió la desaglomeración de los MWCNTs por ultrasonido en fase líquida y fase gas.

Desaglomeración de MWCNTs por ultrasonido en fase líquida.

Los resultados de la desaglomeración en fase líquida se muestran en la Figura 6.14, en donde se puede observar que inicialmente los MWCNTs se dispersaron en acetona, pero al momento en que se extrae el solvente por los métodos de evaporación y filtración, los nanotubos forman una película frágil. Lo anterior no incrementó la exposición de los MWCNTs ya que al formar la película se produjo un aumento en el grado de compactación de los nanotubos de carbono, lo cual disminuye la cantidad de MWCNTs que se recubren con el plasma de ácido acrílico.

Desaglomeración de MWCNTs por ultrasonido en fase gas.

La desaglomeración de los MWCNTs en fase gas se caracterizó por DLS, los resultados se muestran en la Figura 6.15 en donde se observó que el ultrasonido reduce el tamaño de los aglomerados en aproximadamente un orden de magnitud, ya que los nanotubos sin tratamiento tienen una distribución de tamaño de aglomerado cuyo máximo se encuentra en 4.8×10^4 nm, mientras que para los nanotubos tratados con ultrasonido se observó que su distribución de tamaño de aglomerado es bimodal cuyos máximos se encuentran en 1.5 y 4.7×10^3 nm.

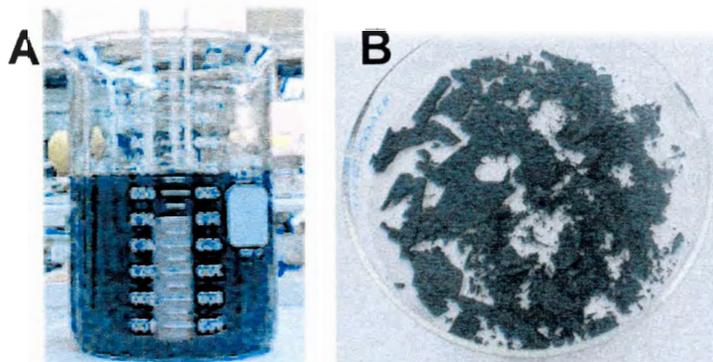


Figura 6.14. A) Dispersión de los MWCNT-P en acetona y B) la película que forman al momento extraer los nanotubos del solvente.

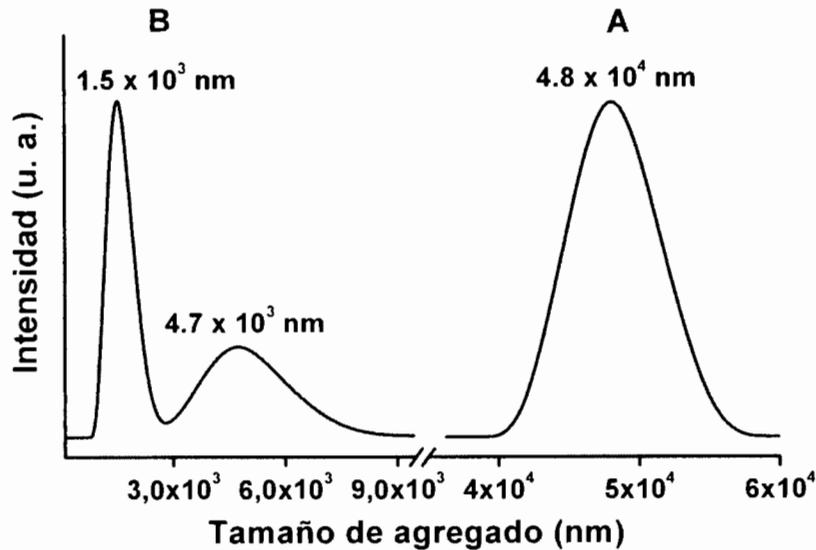


Figura 6.15. Distribución de tamaño de aglomerado de los MWCNTs antes de tratamiento con ultrasonido (A) y después del tratamiento (B).

Para confirmar estos tamaños de agregados los MWCNTs se analizaron por SEM antes y después del tratamiento de ultrasonido, los resultados se muestran en la Figura 6.16, en donde se puede observar que los nanotubos sin tratamiento presentan aglomerados de aproximadamente $200\ \mu\text{m}$ (Figura 6.16 A). Después del tratamiento de ultrasonido en fase gas los aglomerados tienen un tamaño de $5\ \mu\text{m}$, esto indica que los agregados de $200\ \mu\text{m}$ se disgregan en aglomerados de MWCNTs que lo componen, los cuales miden dos órdenes de magnitud menor que los agregados, como por ejemplo $6\ \mu\text{m}$ (Figura 6.16 B). El ultrasonido también es capaz de desenmarañar algunos MWCNTs de sus aglomerados, ya que en algunos casos se observó desprendimiento o desgarre de una de sus secciones como se observa en las micrografías C y D de la Figura 6.16. Por lo tanto, los estudios de DLS y SEM son una evidencia de que el tratamiento por ultrasonido en fase gas reduce sustancialmente el grado de agregación de los MWCNTs. Además, este tratamiento tiene las ventajas de no utilizar solventes.

Con estos resultados de la desaglomeración de los nanotubos se estableció que antes de realizar el tratamiento de los MWCNTs con plasma de AA éstos deben de desaglomerarse con ultrasonido en fase gas, permitiendo así que un mayor número de nanotubos se exponga al plasma y se incremente de manera global el grado de deposición de las especies químicas sobre los MWCNTs. Para comprobar dicha suposición se realizaron tratamientos de plasma a MWCNTs con y sin tratamiento de ultrasonido y se analizaron por TGA, los resultados se muestran en la Figura 6.17.

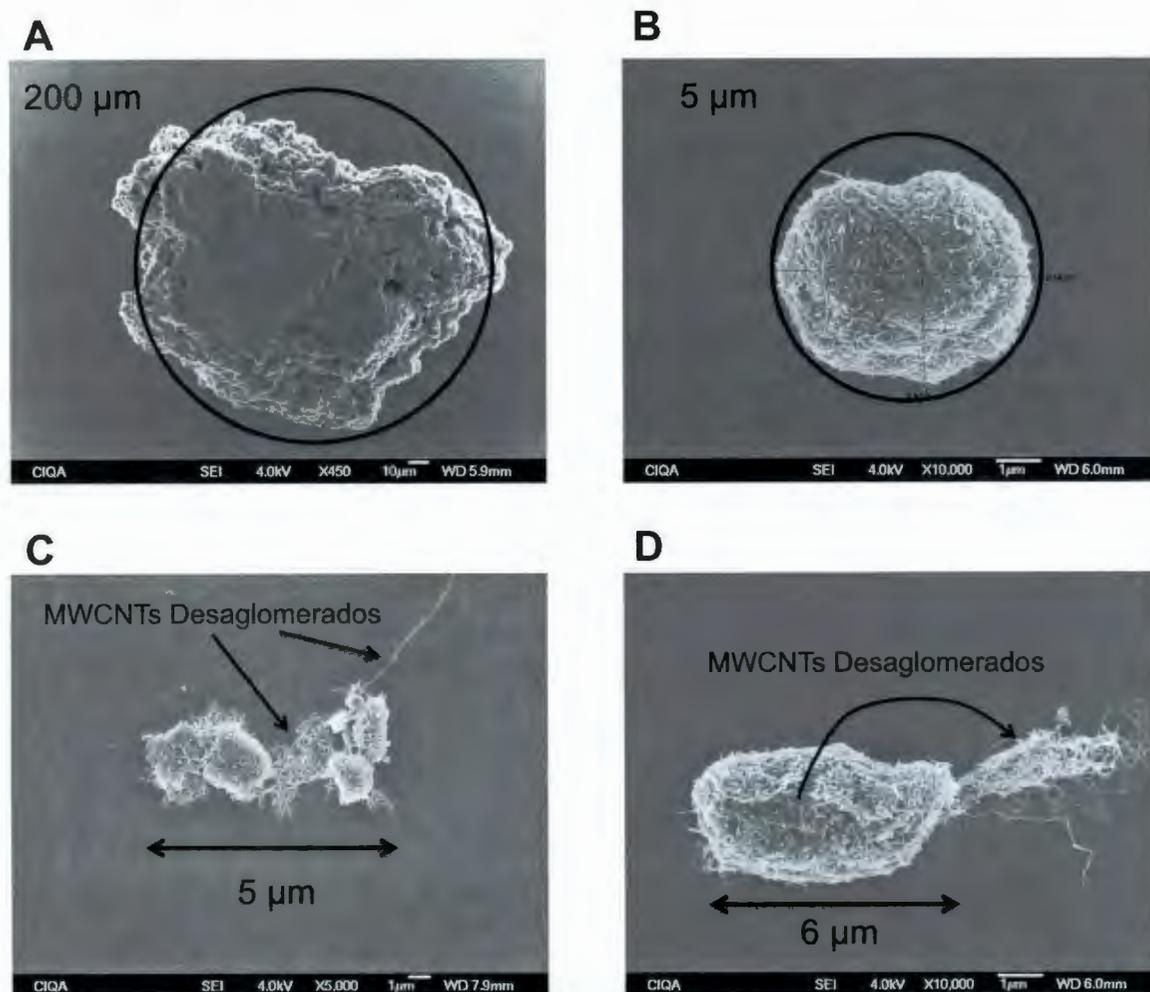


Figura 6.16. Micrografías de los MWCNTs antes del tratamiento de ultrasonido en fase gas (A) y después del tratamiento de ultrasonido (B, C y D).

Por TGA se observó que los nanotubos previamente tratados con ultrasonido y funcionalizados por plasma de AA (MWCNT-PUAA) presentan un mayor porcentaje de recubrimiento en comparación con los nanotubos sin tratamiento de ultrasonido (MWCNT-PAA). El incremento fue de 9.6 a 14.1 %. En el caso de los MWCNTs que fueron desaglomerados por el ultrasonido, se observó que la reducción del tamaño de sus aglomerados expone una mayor cantidad y por ende una mayor superficie de MWCNTs al tratamiento por plasma, de esta forma se incrementa la deposición de recubrimiento, ya que existe una mayor área de nanotubos en donde se puede depositar el recubrimiento. En la Figura 6.18 se muestra un esquema del efecto de la desaglomeración de los MWCNTs sobre la funcionalización por plasma de ácido acrílico.

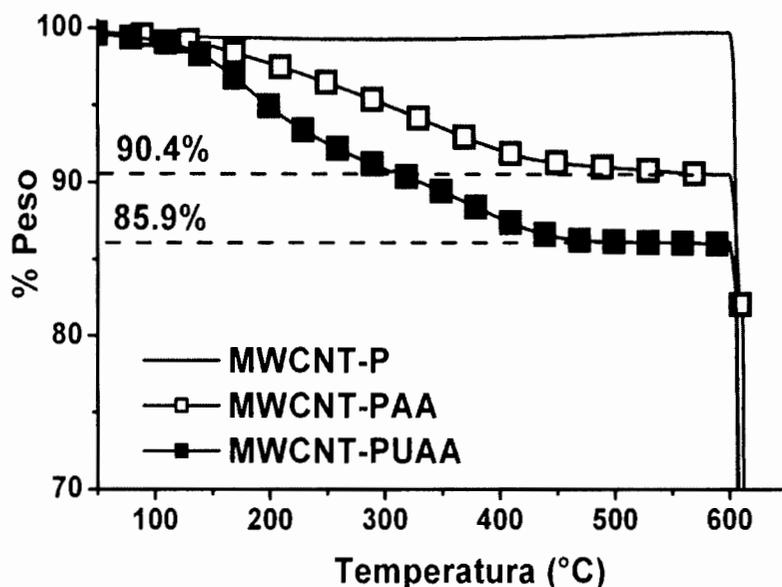


Figura 6.17. TGA de MWCNT-P y nanotubos tratados con plasma de ácido acrílico sin tratamiento de ultrasonido (MWCNT-PAA) y con ultrasonido (MWCNT-PUAA).

La caracterización química de los nanotubos puros que fueron desaglomerados por el ultrasonido (MWCNT-PU) y de los MWCNT-PUAA se realizó por FTIR y dispersión en agua, los resultados se muestran en la Figura 6.19. Por FTIR (Figura 6.19 A) se observó que los MWCNT-PUAA presentan las bandas características del COOH: para el enlace OH se observaron las flexiones fuera y dentro del plano en 920 y 1395 cm^{-1} . Los estiramientos de los enlaces: C=O y C-O se encuentran en 1713 y 1220 cm^{-1} . Estas bandas no las presentó el espectro de los MWCNT-PU. El incremento de las bandas del estiramiento O-H en 3450 cm^{-1} y del grupo CH_2 en $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ de los MWCNT-PUAA se debe probablemente a la presencia de los grupos ácidos y la capa de polímero de AA.

Las pruebas de dispersión en agua (Figura 6.19 B) demostraron que los MWCNT-PUAA se mantienen dispersos, ya que presentan grupos COOH que promueven su dispersión. Los MWCNT-PU flotan, aunque una pequeña cantidad se mantiene dispersa en el agua. Este comportamiento de los MWCNT-PU se debe a que el tratamiento de ultrasonido reduce el tamaño y peso de los agregados a un punto tal que flotan en el agua; sin embargo, a 48 horas de tratamiento empiezan a precipitar, acabando precipitados en su totalidad a las 60 horas; en contraste los MWCNT-PPUA permanecen dispersos en el agua.

En la Figura 6.20 se muestra las micrografías de STEM de MWCNT-P, los cuales no presentaron un recubrimiento sobre su superficie, pero para los MWCNT-PUAA se observó un recubrimiento de aproximadamente 10.5 nm con poca variación en su espesor a comparación de los resultados obtenidos con los MWCNT-20W de la Figura 6.3.



Figura 6.18. Efecto de la desaglomeración de los MWCNTs sobre la funcionalización por plasma de ácido acrílico

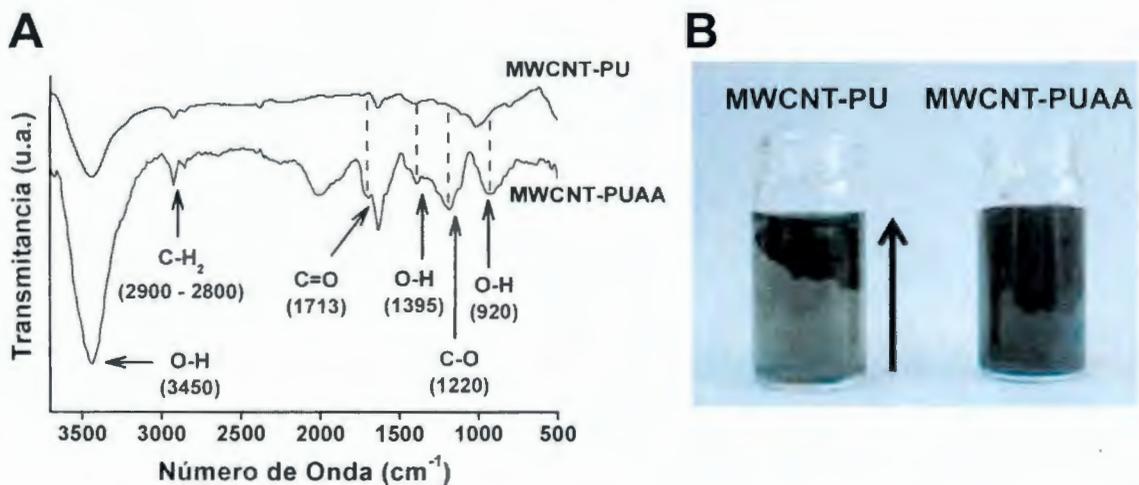


Figura 6.19. A) Espectros de FTIR de los nanotubos puros y funcionalizados por plasma con tratamiento de ultrasonido (MWCNT-PU y MWCNT-PUAA respectivamente) y B) comportamiento en agua de MWCNT-PU y PUAA.

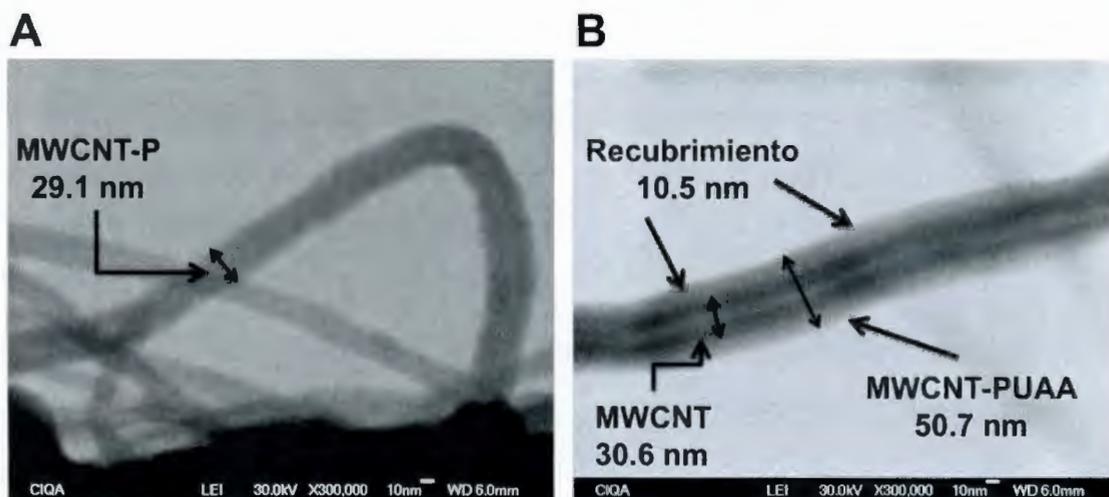


Figura 6.20. Micrografías de STEM de los MWCNT-P y MWCNT-PUAA.

Los resultados de la caracterización de los MWCNT-PUAA confirman que éstos están recubiertos con una capa delgada de polímero y grupos funcionales COOH, por lo que se emplearán en la síntesis del nanocompuesto híbrido de Nylon-6 con MWCNT.

6.2 Síntesis de los nanocompuestos híbridos de Nylon-6 y MWCNTs por polimerización *in-situ* asistida por microondas,

6.2.1 Síntesis de Nylon-6 por microondas.

Caracterización química.

Los polímeros sintetizados por microondas a diferentes tiempos de reacción se caracterizaron por FTIR (Figura 6.21), donde se observan las bandas características de los grupos funcionales del Nylon-6 y que coinciden con el espectro del Nylon-6 obtenido de la biblioteca del programa OMNIC®. Las bandas que se observan son: flexiones fuera y dentro del plano del grupo N-H en 1545 y 690 cm^{-1} , estiramiento y sobretono del grupo C=O en 330 y 3050 cm^{-1} o su estiramiento en 1640 cm^{-1} y por último estiramiento del grupo C-N en 1264 cm^{-1} .

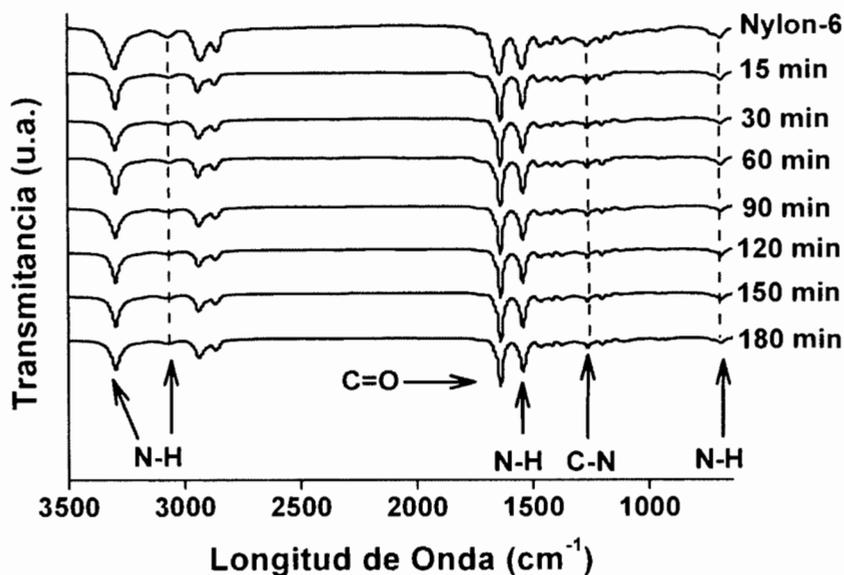


Figura 6.21. Espectros de FTIR de Nylon-6 y de los polímeros sintetizados por microondas a diferentes tiempos de reacción.

Evolución del peso molecular y conversión del Nylon-6

Los polímeros sintetizados por microondas fueron analizados por GPC, determinando su peso molecular promedio en peso (M_w), en número (M_n) e índice de polidispersidad (PD); los resultados y el valor de la conversión de las reacciones de polimerización se muestran en la Tabla 6. 4. En la Figura 6.22 se muestra la evolución del peso molecular y la conversión de las polimerizaciones del Nylon-6.

En la Tabla 6.4 se observa un valor máximo de conversión (77.1%) a 90 min que se mantiene prácticamente constante después de este tiempo. Esta conversión es similar a la que normalmente se obtiene por un proceso de polimerización hidrolítica, donde se establece un equilibrio químico entre las concentraciones de los reactivos y productos. En este tipo de reacción la concentración final del monómero es del orden de 10%; el resto corresponde a oligómeros que normalmente se pierden durante la purificación del Nylon-6,^{117,119,218}. Respecto al peso molecular, se observó que su valor es por lo menos la mitad del valor del Nylon-6 comercial (aprox. 25,000 g/gmol). Hay que señalar que con la polimerización hidrolítica se produce Nylon-6 de bajo peso molecular y que a nivel industrial se utiliza un segundo proceso de re-polimerización en donde se fomenta el crecimiento del M_w del Nylon-6 previamente producido. Dicho aumento se logra incrementando la presión y la temperatura del reactor a la vez que se extrae el agua residual²¹⁸.

Tabla 6.4. Valores del Mw, Mn, PD y las conversiones de las polimerizaciones de Nylon-6 por microondas a diferentes tiempos de reacción.

Tiempo de reacción (min)	Mn	Mw (g/gmol)	PD	Conversión (%)
15	924	1,729	1.8	7.6
30	4,099	8,241	2.0	70.8
60	4,806	12,653	2.6	76.8
90	5,481	17,270	3.1	77.1
120	3,694	12,122	3.2	76.8
150	3,779	11,516	3.0	77.6
180	3,947	10,139	2.5	76.2

La Figura 6.22 muestra que de 15 a 90 min el Mw presenta un tendencia ascendente de 1,729 a 17,270 g/gmol, pero al aumentar el tiempo de reacción hasta los 180 min, el valor del Mw disminuye a los 10,139 g/gmol. Esto indica que para la síntesis del Nylon-6 por microondas, después de los 90 min del tiempo de reacción las moléculas del polímero empiezan a romperse o degradarse.

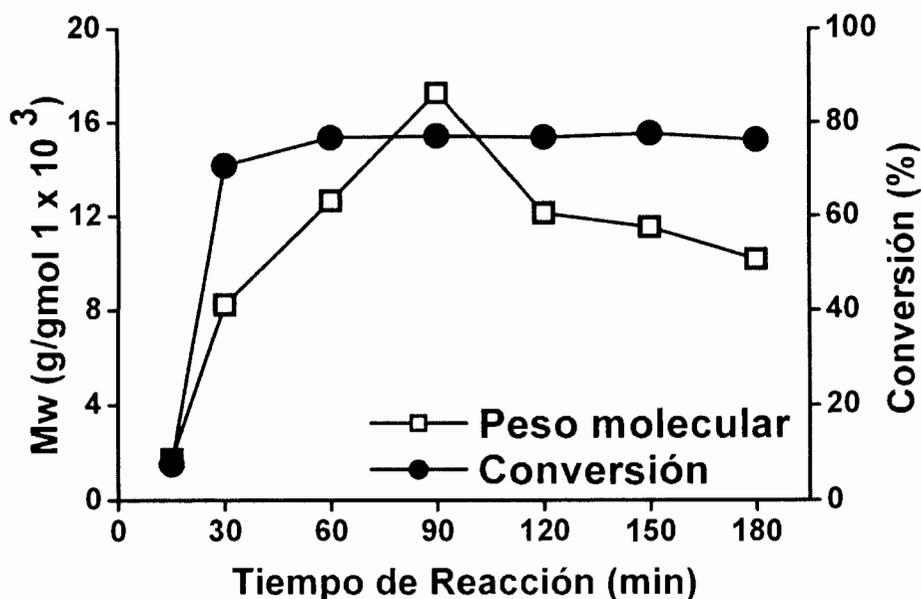


Figura 6.22. Evolución de la conversión y peso molecular de las polimerizaciones por microondas del Nylon-6 a diferentes tiempos de reacción.

Caracterización térmica y morfológica del Nylon-6 sintetizado por microondas.

El comportamiento térmico de los polímeros de Nylon-6 sintetizados por microondas se muestra en la Figura 6.23 y los datos correspondientes se presentan en la Tabla 6.5. En donde se observan valores similares en las temperaturas de cristalización y de fusión entre las muestras de Nylon-6 sintetizadas entre los 30 y 180 min, que son característicos para el Nylon-6. La exoterma de cristalización se presenta entre 180 y 190°C, mientras que la endoterma de fusión presenta dos picos entre 190 y 225 °C^{119,120}.

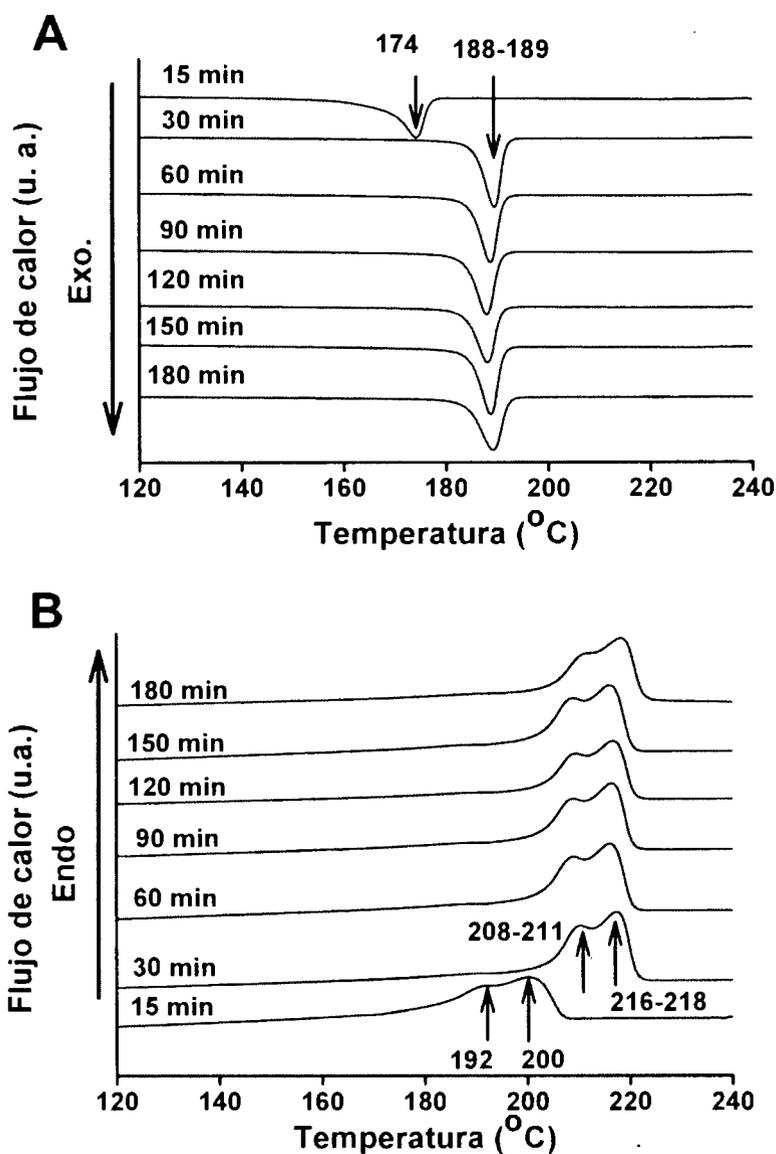


Figura 6.23. Termogramas de (A) enfriamiento (cristalización) y (B) calentamiento (fusión) por DSC de los polímeros de Nylon-6 sintetizados por microondas a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 6.5. Valores del peso molecular, temperaturas de fusión, cristalización, calor de fusión y porcentaje de cristalinidad de los polímeros sintetizados por microondas a diferentes tiempos de reacción.

Tiempo de reacción (min)	Mw (g/gmol)	Tc (°C)	Tm (°C)		ΔHm (J/g)	Cristalinidad *%
			Tm ₁	Tm ₂		
15	1,729	174.3	192.3	200.3	87.8	46.2
30	8,241	189.5	210.3	217.4	96.2	50.6
60	12,653	188.8	208.8	216.1	100.1	52.7
90	17,270	188.0	209.0	216.5	101.6	53.5
120	12,122	188.1	209.4	216.1	101.3	53.3
150	11,516	188.8	208.9	216.1	100.8	53.0
180	10,139	189.8	211.8	218.4	100.5	52.9

* El % de cristalinidad se calculó según Kellar y colaboradores²¹⁹.

Sólo el Nylon-6 producido a 15 min mostró transiciones anchas y a menores temperaturas. Esta reducción en las temperaturas de fusión y cristalización se debe principalmente al bajo peso molecular de este polímero que es de 1,729 g/gmol. La variación de las temperaturas de fusión, cristalización y porcentaje de cristalinidad con el peso molecular también ha sido observada para otros polímeros, particularmente a bajos pesos moleculares donde la cinética de cristalización se ve afectada²²⁰. Lo mismo ocurre con el calor de fusión donde se observa que para los polímeros sintetizados en el intervalo de tiempo de 60 a 180 min su valor no varía significativamente, mientras que para los polímeros sintetizados a 15 y 30 min el calor de fusión es menor.

El estudio de morfología por XRD de los Nylon-6 sintetizados por microondas se muestra en la Figura 6.24, en donde se puede observar que todos los casos de estudio presentaron dos picos en 20.1 y 24.05 ° en el eje 2θ, que son los picos característicos de la fase cristalina α del Nylon-6 y corresponden a los planos cristalográficos (200) y (002, 220). Además, en los difractogramas no se observa un desplazamiento o reducción en los picos de esta fase α. Estos resultados confirman que el Nylon-6 sintetizado por microondas presenta una morfología característica del Nylon-6 sintetizados por métodos convencionales

En resumen, con los estudios de FTIR, GPC, DSC y XRD, se puede confirmar la síntesis del Nylon-6 por microondas, a diferentes tiempos de reacción y temperatura de 230°C y potencia del microondas de 600 W. Además, se determinó un tiempo óptimo de 90 min para la síntesis de los nanocompuesto poliméricos híbridos de Nylon-6/MWCNTs, que es el tiempo en el que se obtienen el máximo valor del peso molecular y de la conversión del Nylon-6.

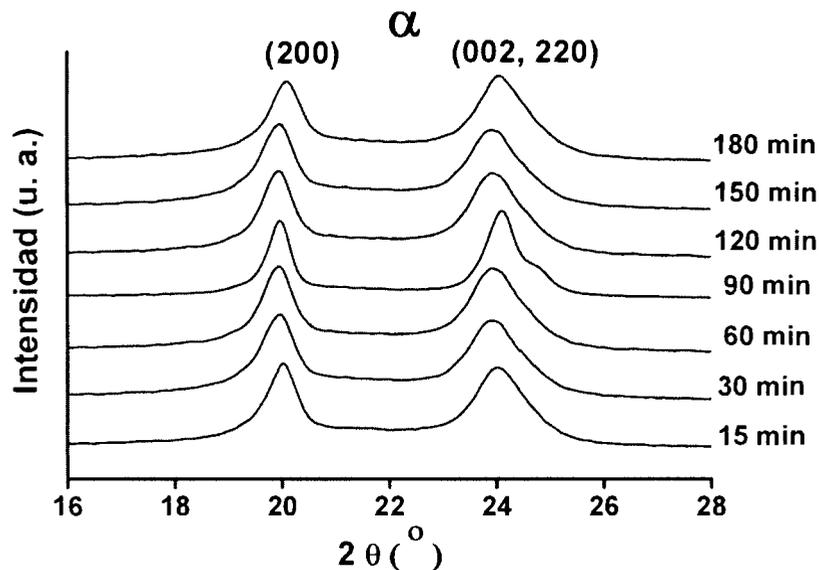


Figura 6.24. Difracción de rayos X de los polímeros de Nylon-6 sintetizado por microondas a diferentes tiempos de reacción.

Estudio del comportamiento térmico y la irradiación de microondas.

En la Figura 6.25 se muestra el comportamiento de la temperatura y la potencia en el proceso de polimerización del Nylon-6 por microondas. En esta figura se observa que en los primeros 1.6 min la velocidad de calentamiento es muy lenta ($1.86\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$), pero después de este tiempo la velocidad de calentamiento se incrementa de manera importante a $51.92\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ alcanzando la temperatura final de reacción de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ en sólo 5.5 min. Esta variación en la velocidad de calentamiento está relacionada al cambio de fase del estado sólido al estado líquido de la ϵ -caprolactama²¹⁸.

Con respecto a la relación entre la potencia aplicada al sistema de reacción y su temperatura, se observa que inicialmente para alcanzar la temperatura de $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ el equipo de microondas irradia a 100 % de potencia, y que al alcanzar esta temperatura el equipo de microondas reduce el porcentaje de la potencia aplicada hasta un valor mínimo del 5 %, y sólo se irradia la mezcla de reacción cuando su temperatura disminuye a valores inferiores a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este comportamiento entre la potencia aplicada y la temperatura se debe a que el equipo de microondas controla la temperatura de reacción con la irradiación de microondas, ya que no cuenta con un sistema de enfriamiento o calentamiento externo para controlar la temperatura; de esta forma cuando es necesario elevar la temperatura de la reacción, el equipo irradia a la muestra en un porcentaje de potencia adecuado para elevar la temperatura, y cuando el sistema sobrepasa los $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ el equipo de microondas no irradia a la muestra.

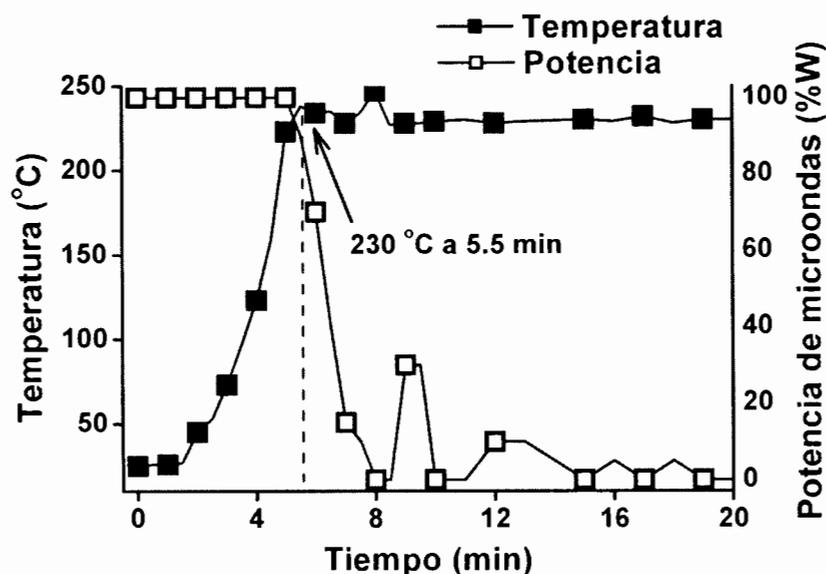


Figura 6.25. Comportamiento de la temperatura e irradiación de microondas del sistema de reacción del Nylon-6.

6.2.2 Síntesis asistida por microondas de NCPHs de Nylon-6 con nanotubos puros y funcionalizados por plasma.

6.2.2.1 Estudio de los nanotubos extraídos de los NCPHs (nanohíbridos).

Se prepararon NCPHs de Nylon-6 con MWCNTs puros y funcionalizados por plasma de AA a cuatro concentraciones en % peso: 0.5, 1, 2 y 5. Posteriormente se separaron cada uno de sus componentes polímero y nanotubos para su posterior análisis. De los NCPHs sintetizados con MWCNTs puros se extrajeron los nanotubos CNT-Ny 1, 2, 3 y 4; y para los NCPHs funcionalizados con plasma de AA se extrajeron los nanotubos CNT-AA-Ny 1, 2, 3 y 4 (los números corresponden a las concentraciones de los NCPHs por ejemplo: CNT-Ny1 al nanocompuesto con nanotubos al 0.5 % en peso y así sucesivamente).

Caracterización química por FTIR.

Estos MWCNTs extraídos de los NCPHs (nanohíbridos) se analizaron por FTIR y los resultados se muestran en la Figura 6.26; en donde se observa que ambos nanohíbridos presentan las bandas características del Nylon-6: bandas de estiramiento, sobretono y flexión dentro del plano del grupo funciona N-H en 3280, 3080 y 1536 cm^{-1} ; estiramiento del grupo C-N en 1248 cm^{-1} y estiramiento C=O en 1635 cm^{-1} . La mayoría de estas señales no las presentan los MWCNT-P

y MWCNT-AA, pero la señal que aparece en todos los nanotubos es la flexión N-H dentro del plano, aunque esta banda es más intensa y definida para los nanohíbridos. El grupo funcional N-H está asociado a las dos bandas observadas en 3280 y 3080 cm^{-1} . Estas bandas no las presentan los nanotubos puros, por lo tanto la banda de la flexión N-H dentro del plano en 1536 cm^{-1} de los nanohíbridos se asigna al grupo funcional N-H del Nylon-6. Estos resultados de FTIR sugieren que los nanohíbridos se recubren con moléculas de Nylon-6 durante el proceso de polimerización *in-situ* asistido por microondas.

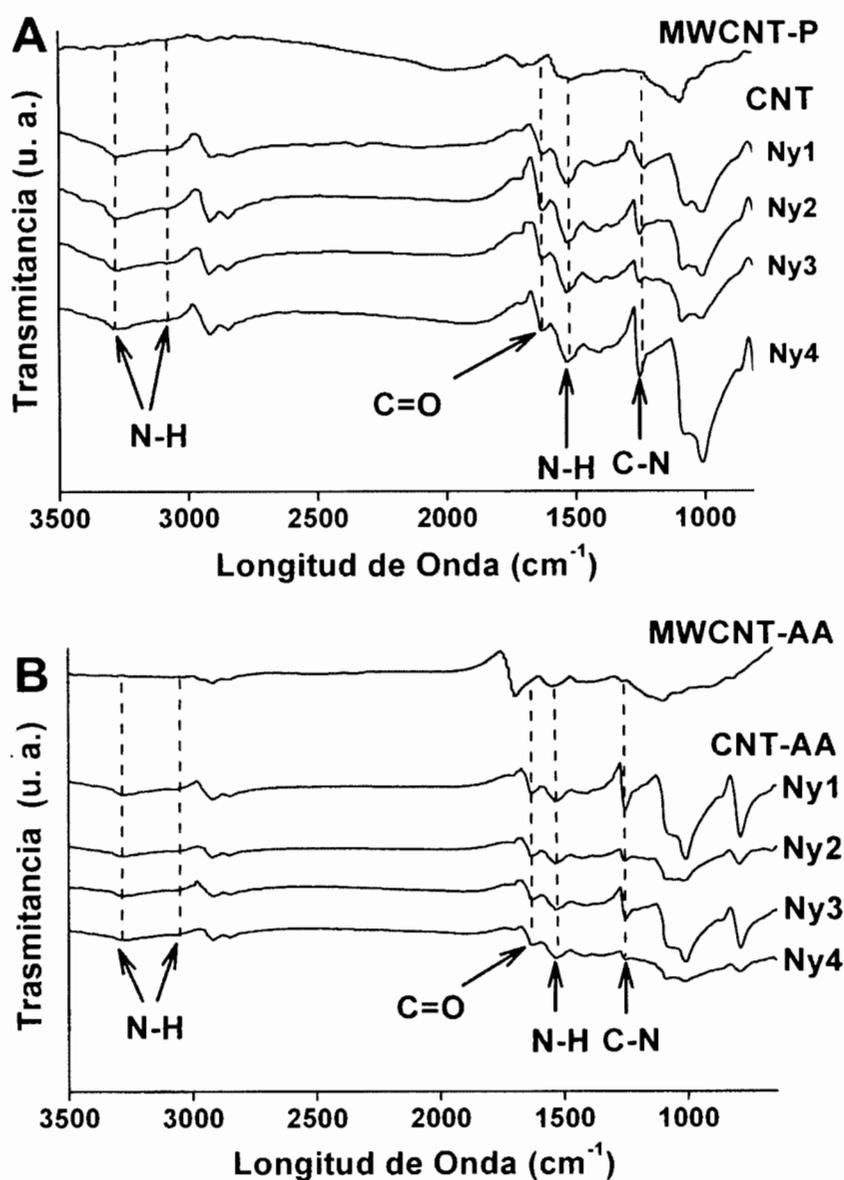


Figura 6.26. Espectros de FTIR de los A) CNT-Ny y B) CNT-AA-Ny.

Dispersión en ácido fórmico.

En la Figura 6.27 se muestra el comportamiento en ácido fórmico de los nanotubos puros (MWCNT-P) y de los nanohíbridos CNT-Ny1 y CNT-AA-Ny1. En esta figura se puede observar que los MWCNT-P no se dispersan en el ácido fórmico, mientras que ambos nanohíbridos se mantienen dispersos en el ácido. Esta estabilidad en la dispersión se debe a que los nanotubos que se extraen de los NCPHs están recubiertos con moléculas del Nylon-6 que permiten la interacción con el ácido fórmico. En contraparte, los nanotubos puros no tienen grupos funcionales afines al ácido y por lo tanto no se mantienen dispersos¹⁶⁰.

Estudio del recubrimiento de Nylon-6 de los nanohíbridos.

En las Figuras 6.28 y 6.29 se muestran los termogramas de TGA correspondientes a los nanohíbridos CNT-Ny y CNT-AA-Ny, respectivamente. En la Figuras 6.38 A) se puede observar que los MWCNT-P no pierden peso durante su calentamiento de 30 a 600 °C, lo cual indica que no tienen material orgánico o inorgánico que pueda degradarse o evaporarse en dicho intervalo de temperatura. Para el Nylon-6 se observa que su degradación se produce antes de los 400 °C. En la derivada de la pérdida de peso (Figura 6.38 B) se observa que el Nylon-6 tiene una temperatura inicial de degradación de 360 °C; una máxima velocidad de pérdida de peso en 440 °C y una temperatura final de degradación en 473 °C. Para los nanohíbridos se observó que estos tienen dos picos de degradación; el primero se encuentra entre 250 y 401 °C, mientras que su máxima velocidad de pérdida de peso se encuentra entre los 350 y 370 °C. El segundo pico se encuentra entre los 401 y 485 °C, mientras que su máxima velocidad de pérdida se encuentra entre los 430 y 450 °C.

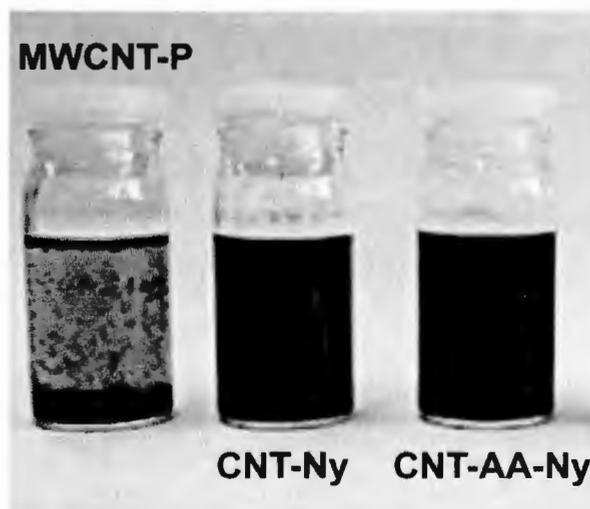


Figura 6.27. Dispersión en ácido fórmico de MWCNT-P y de los CNT-Ny y CNT-AA-Ny.

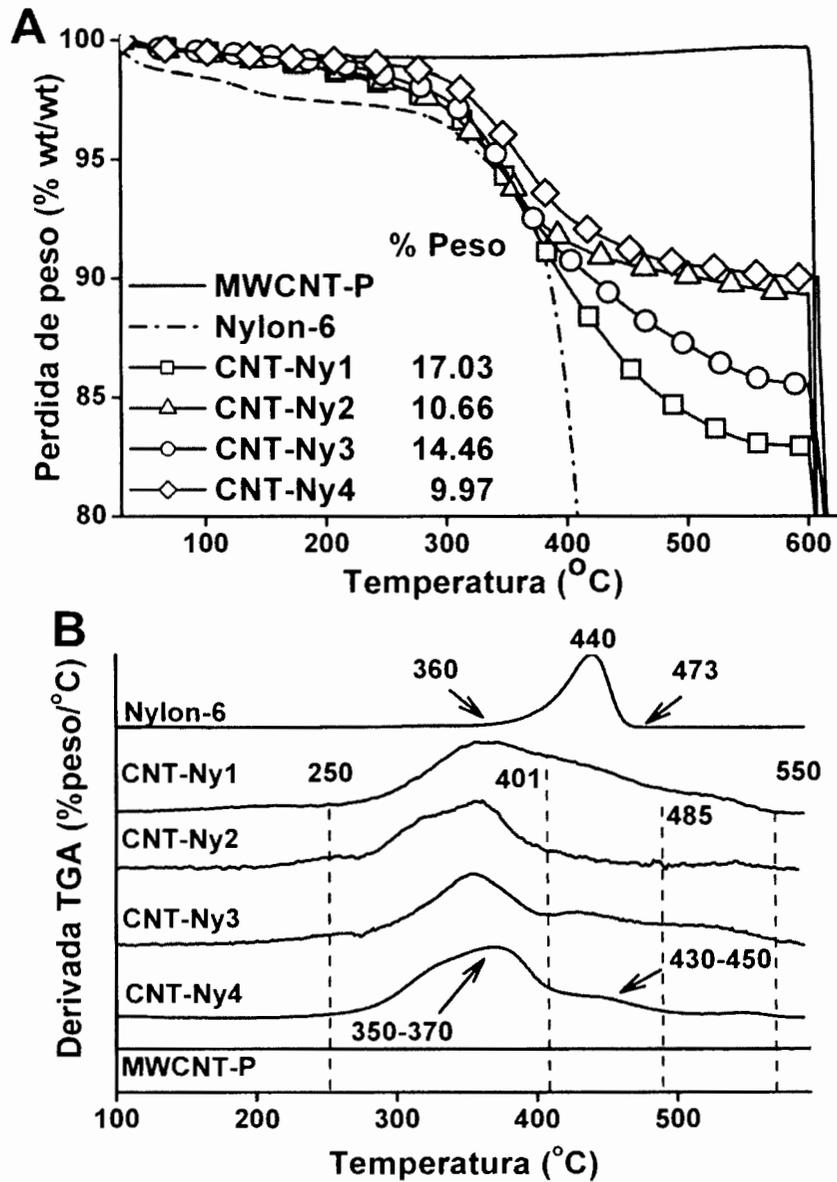


Figura 6.28. A) Comportamiento de la pérdida de peso y B) su derivada de Nylon-6, MWCNT-P y los nanohíbridos CNT-Ny.

El primer pico de los nanohíbridos se relaciona con la presencia de ϵ -caprolactama residual que acelera la degradación del Nylon-6^{157,161}. Sin embargo, es posible considerar que el primer pico corresponde a oligómeros de Nylon-6 que están injertados en los nanohíbridos. En cuanto al segundo pico, éste coincide con el pico del Nylon-6, por lo que se asume que cadenas de este polímero se encuentran injertadas sobre los nanohíbridos.

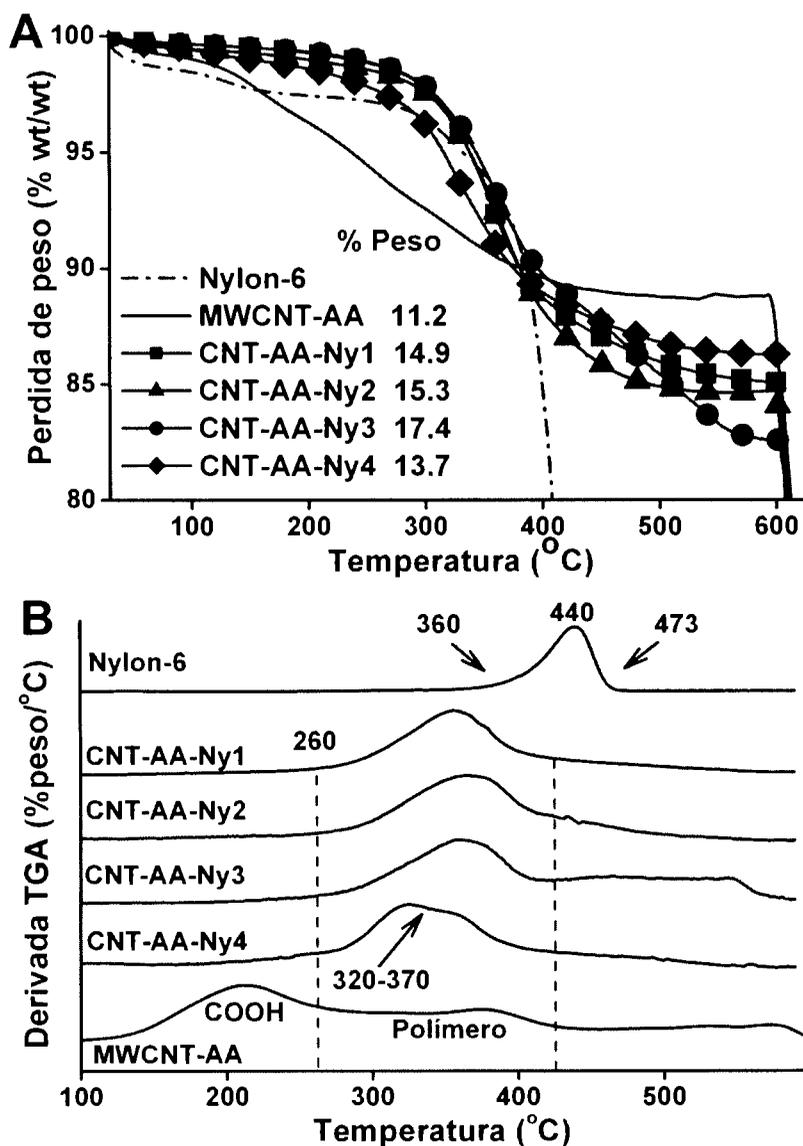


Figura 6.29. A) Comportamiento de la pérdida de peso y B) su derivada de Nylon-6, MWCNT-AA y los nanohíbridos CNT-AA-Ny.

En la Figura 6.29 A se observa que los nanotubos tratados por plasma de AA (MWCNT-AA) presentan una pérdida de peso entre 150 y 550 °C, que corresponde a un 11.2 %. Los nanohíbridos CNT-Ny-AA también pierden peso (de 13.7 a 17.4%) en el mismo intervalo de temperatura que los nanotubos funcionalizados. En cuanto a la derivada del termograma (Figura 6.29 B) se observa que los nanotubos tratados con plasma presentan los picos característicos de la degradación del polímero de ácido acrílico: el primer pico se encuentra entre 150 y 270°C y está relacionado con la degradación del ácido carboxílico del polímero de ácido acrílico; mientras que el segundo ubicado en el

rango de 270 a 500°C se relaciona con la fragmentación de la molécula principal del polímero de AA²¹⁷. Para los nanohíbridos CNT-AA-Ny no se observa una pérdida de peso en el intervalo de temperaturas de 150 a 270 °C, que corresponde a la degradación del grupo funcional COOH del polímero de ácido acrílico, por lo tanto, estos nanohíbridos no tienen dicho grupo funcional y es posible que estos pudiesen haber reaccionado con las moléculas del Nylon-6. Además, la derivada del termograma de los nanohíbridos no presentó dos picos como se observó para los CNT-Ny (Figura 6.28 B); sólo presenta un pico entre 260 y 420°C que esta asociado a la degradación del Nylon-6 que provoca la presencia de ϵ -caprolactama^{157,161}. Por lo que es probable que sobre los nanohíbridos se injertará preferentemente oligómeros en su superficie.

Estudio de la morfología del recubrimiento de los nanohíbridos.

La superficie de los CNT-Ny y CNT-AA-Ny, que se extrajeron de los NCPHs preparados a una concentración de 0.5 %, fueron caracterizados por STEM, las micrografías correspondientes se muestran en la Figura 6.30.

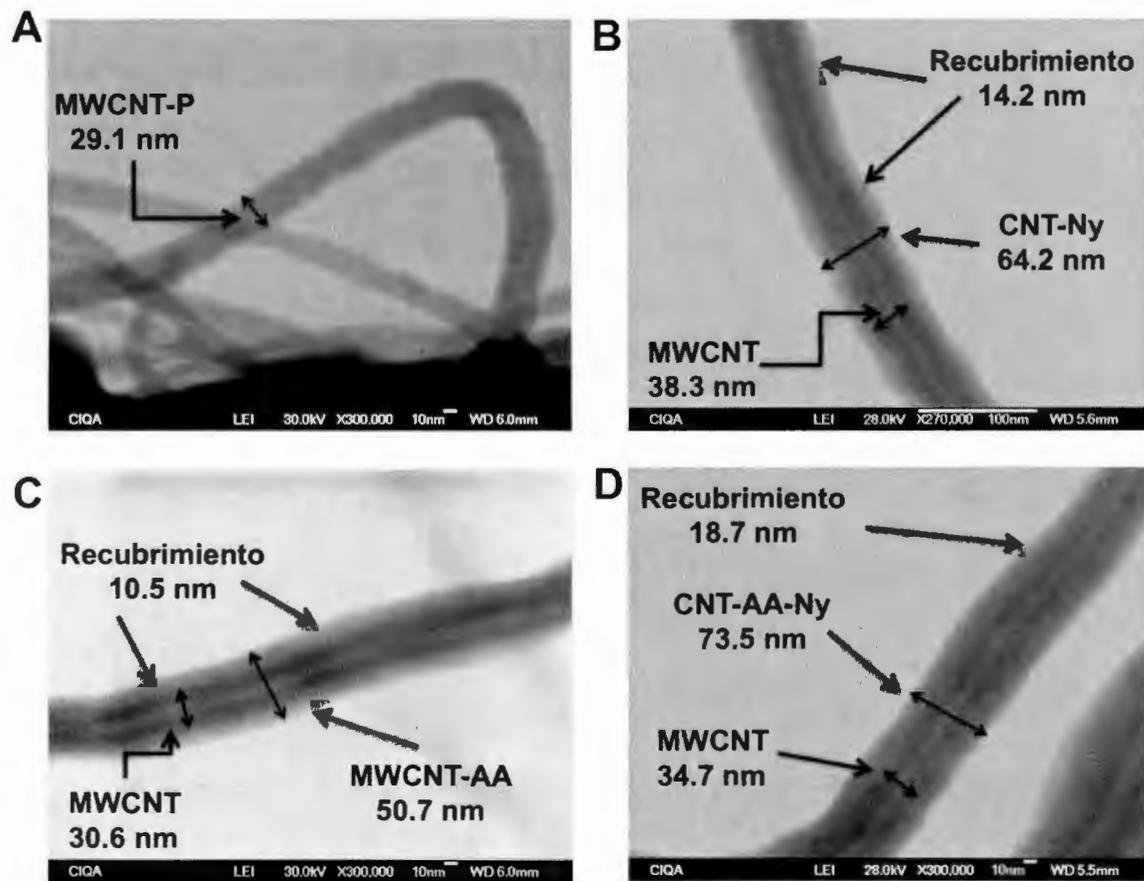


Figura 6.30. Micrografías de STEM de los A) nanotubos puros (MWCNT-P), B) funcionalizados por plasma (MWCNT-AA) y los nanohíbridos C) CNT-Ny, y D) CNT-AA-Ny.

En ambos nanohíbridos CNT-Ny y CNT-AA-Ny, se observa un recubrimiento con un espesor de aproximadamente 14.2 y 18.7 nm, respectivamente. Además, se nota poca variación en el espesor a lo largo de la superficie de los MWCNTs, por lo que la deposición del recubrimiento fue más regular ha comparación del tratamiento por plasma de AA. Para efectos de comparación se incluyó la micrografía de los nanotubos MWCNT-P (Figura 6.30 A). Para los CNT-AA-Ny (Figura 6.30 D) se observa un mayor recubrimiento de 8 nm comparado con el que se depositó sobre los nanotubos por el tratamiento de plasma de AA (MWCNT-AA, Figura 6.30 C). No obstante, mediante esta técnica de STEM no es posible distinguir que parte del recubrimiento proviene de la funcionalización por plasma o de la hibridación con el Nylon-6 por microondas. Por STEM también se observó que los nanohíbridos pueden unirse superficialmente por el recubrimiento de Nylon-6 que los recubre (Figuras 6.31 y 32). En la Figura 6.31 se marcaron con óvalos los puntos de unión entre los nanohíbridos. Esto facilita la formación de películas a partir de soluciones como se muestra en la Figura 6.32. En donde la película formada con los CNT-Ny, presenta una textura rugosa. Mayores acercamientos muestran que los nanotubos están aglomerados (Figura 6.32 B) y unidos entre sí a través de su recubrimiento de Nylon-6 (Figura 6.32 C y D).

Estudio de la hibridación de los nanotubos extraídos de los NCPHs por RAMAN.

Los resultados del estudio de RAMAN de los nanohíbridos se muestran en la Figura 6.33 y Tabla 6.10. En la Figura 6.33 se muestran los espectros de RAMAN de los nanotubos puros (MWCNT-P) y de los nanohíbridos. En general, se observa una disminución de la intensidad de la banda **G** (1580 cm^{-1}) de los nanohíbridos en comparación con la de los nanotubos puros. Esta banda se relaciona con la vibración tangencial de los átomos de carbono de la estructura hexagonal (hibridación sp^2). Si esta disminuye es probable que exista una mayor generación de defectos sobre los MWCNTs²²¹.

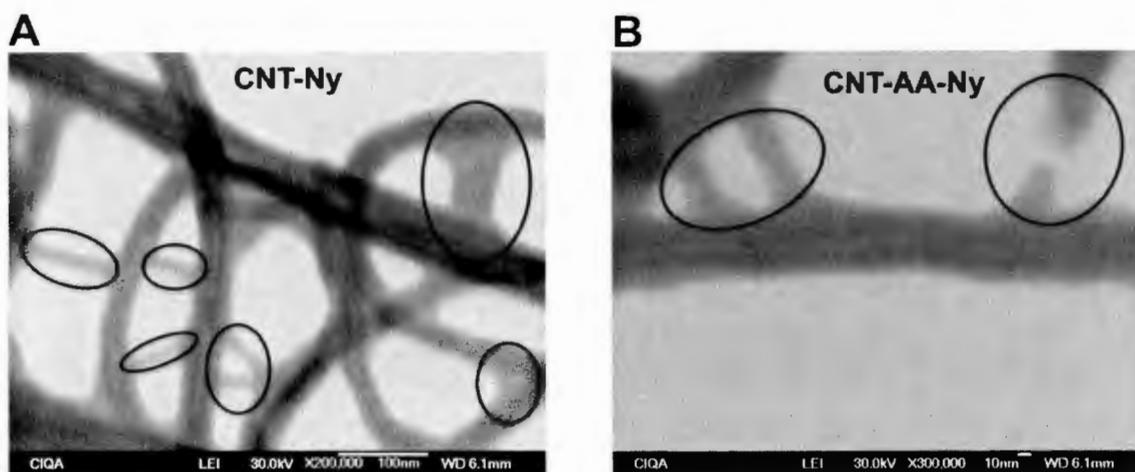


Figura 6.31. Micrografías de STEM de los A) CNT-Ny y B) CNT-AA-Ny, en donde se observa que el recubrimiento de Nylon-6 produce la unión de los nanohíbridos

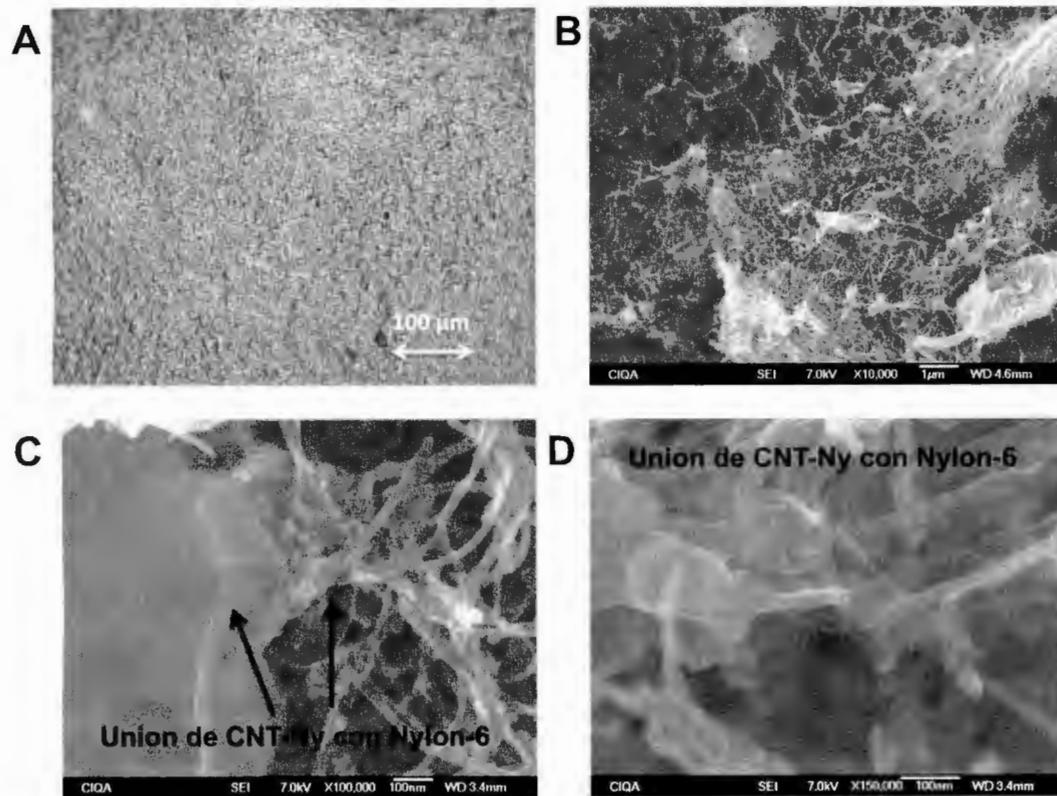


Figura 6.32. A) Imagen de microscopio óptico y B, C y D) micrografías de STEM de la película de CNT-Ny

En estos espectros también se observa la banda **D** (1350 cm^{-1}) que tiene su origen en los defectos de la estructura cristalina (rompimiento de los enlaces π y formación de la hibridación sp^3), por lo tanto también se utiliza para cuantificar la funcionalización de los nanotubos de carbono^{221,222}. En los espectros de la Figura 6.33 se observa que la intensidad de la banda **D** no varía significativamente, pero si se toma en cuenta que la hibridación se realiza primordialmente sobre la pared externa de los MWCNT y no sobre las paredes internas, es de esperarse que en promedio no se observen cambios notorios en esta banda²²³.

Para comprobar si el proceso de polimerización *in-situ* por microondas produce la hibridación de los nanotubos se estudió la relación de intensidades entre las bandas **D** y **G** (I_D/I_G) en cada uno de ellos; los resultados se muestran en la Tabla 6.6, en donde se observa que la relación I_D/I_G de los nanotubos puros es menor a la de los nanohíbridos CNT-Ny, lo cual sugiere que el proceso de polimerización *in-situ* del Nylon-6 asistido por microondas es capaz de producir la hibridación de los nanotubos de carbono puros con las moléculas de Nylon-6, tal y como se había supuesto con los análisis por FTIR, dispersión en ácido fórmico, TEM y TGA.

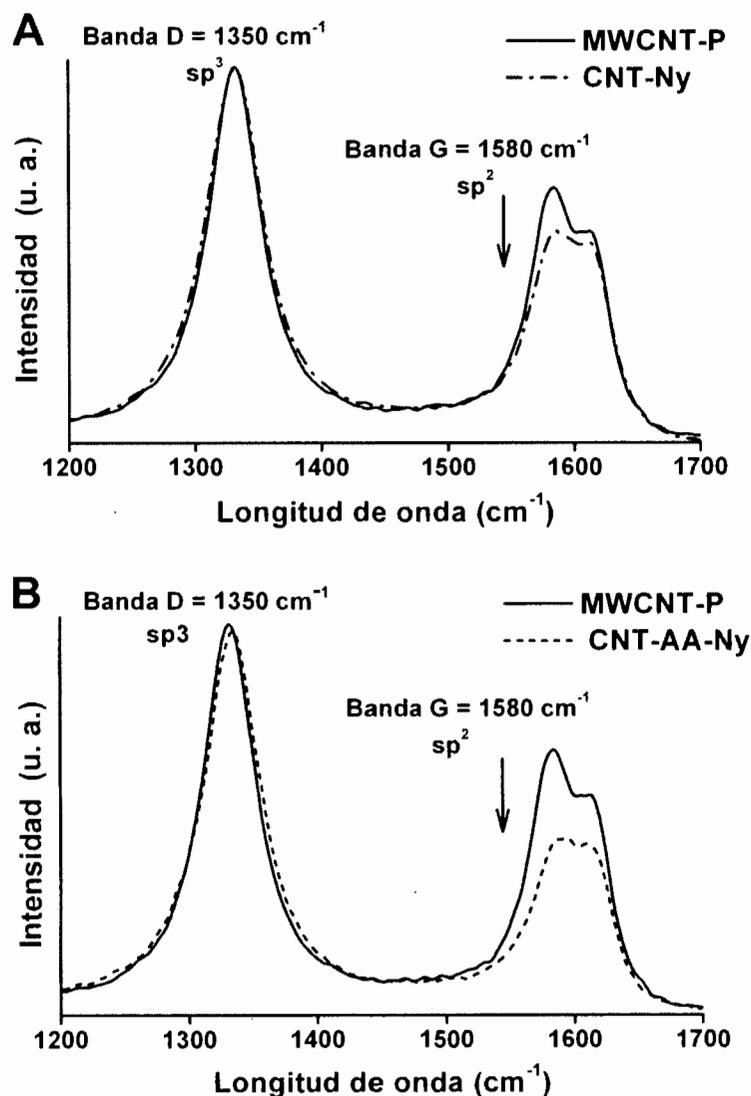


Figura 6.33. Espectros de RAMAN de los nanotubos puros (MWCNT-P) y nanohíbridos CNT-Ny1 y CNT-AA-Ny1.

Los resultados de RAMAN para los nanohíbridos CNT-AA-Ny (tratados con plasma de AA) probablemente corresponden a la hibridación entre el recubrimiento depositado por el tratamiento de plasma de AA. No obstante, es muy probable que el grupo funcional COOH del recubrimiento de los nanotubos tratados con plasma haya reaccionado con las moléculas del Nylon-6. Esto se corrobora con lo observado por FTIR y dispersión en ácido fórmico donde se supuso que los nanohíbridos tienen adheridas moléculas de Nylon-6 sobre su superficie, y si se toma en cuenta que por TGA no se observó una degradación correspondiente al ácido acrílico y si al Nylon-6, es posible asumir que ambos nanohíbridos (CNT-Ny y CNT-AA-Ny) tienen moléculas de Nylon-6 injertadas de forma covalente sobre su superficie.

Tabla 6.6. Intensidades normalizadas de los nanotubos puros (MWCNT-P) y nanohíbridos (CNT-Ny y CNT-AA-Ny) y la relación I_D/I_G .

Nanotubos	Banda D (1350 cm^{-1})	Banda G (1580 cm^{-1})	Relación I_D/I_G
MWCNT-P	0.97	0.67	1.44
CNT-Ny1	0.99	0.66	1.5
CNT-Ny2	0.98	0.64	1.53
CNT-Ny3	0.98	0.63	1.55
CNT-Ny4	0.97	0.64	1.51
CNT-AA-Ny1	0.97	0.64	1.51
CNT-AA-Ny2	0.97	0.65	1.49
CNT-AA-Ny3	0.97	0.66	1.46
CNT-AA-Ny4	0.96	0.65	1.47

La hibridación entre el Nylon-6 y los nanotubos funcionalizados con plasma es un resultado que se esperaba, ya que los nanotubos fueron funcionalizados con grupos COOH por tratamiento con plasma y puestos a reaccionar con la ϵ -caprolactama en el reactor de microondas, donde no solo se fomenta la polimerización de este monómero sino también la reacción entre estos grupos funcionales de los nanotubos y los grupos presentes en el monómero, oligómero y polímero. Procesos similares de nanohibridación ya han sido propuestos en otros trabajos de investigación con diferentes nanopartículas y polímeros^{35,162,205,224,225}.

En cuanto a la hibridación de los nanotubos puros, ésta tenía menos probabilidades de ocurrir ya que éstos inicialmente no tienen grupos funcionales que puedan reaccionar con la ϵ -caprolactama y sus derivados. No obstante, los resultados demostraron que es posible unir de forma covalente nanotubos puros con moléculas del Nylon-6 mediante la aplicación de microondas. Ejemplos de este tipo de hibridación ya ha sido reportados en la literatura para otros sistemas polímero-nanopartícula. Nadagouda y col. reportaron el entrecruzamiento de alcohol polivinílico y SWCNTs puros, donde propusieron que la unión química entre los grupos OH del polímero y la superficie de los nanotubos (SWCNTs) esta influenciada por las microondas¹⁰⁴.

Como es sabido las microondas permiten purificar, perfeccionar y funcionalizar CNTs. Durante cualquiera de estos procesos los CNTs experimentan un incremento en su temperatura al absorber microondas^{202,206}. En el caso de la purificación y perfeccionamiento, las trazas de catalizador que contienen los nanotubos se subliman^{226,227}. En cuanto al perfeccionamiento, se ha demostrado que el tratamiento por microondas mejora la calidad de la red cristalina de los CNTs^{202,207}. Por último, en los procesos de funcionalización, las microondas

producen vacancias en los CNTs y su posterior reacción con los grupos químicos presentes²⁰².

Considerando los resultados obtenidos en los experimentos con los nanotubos puros, es evidente que durante la irradiación de los MWCNTs con microondas se produce su hibridación con las moléculas del Nylon-6. Esto es posible porque las microondas generan vacancias sobre la superficie de los nanotubos puros y al mismo tiempo dichas vacancias pueden reaccionar con las moléculas del Nylon-6 que se encuentran creciendo durante el tiempo de reacción. De esta forma, el proceso de polimerización *in-situ* en presencia de MWCNTs puros produce la hibridación entre ambos componentes. En la Figura 6.34 se muestra un esquema de la hibridación de los nanotubos puros y funcionalizados por plasma de AA.

6.2.3 Efecto de la hibridación sobre las propiedades de los MWCNTs.

La hibridación de los MWCNTs con moléculas de Nylon-6 tienen efectos sobre las propiedades de los nanotubos. Por ejemplo, la dispersión en ácido fórmico demostró que los nanohíbridos pueden mantenerse dispersos en este solvente. Además, se calculó el ángulo de contacto de la película que forman los nanohíbridos y se observaron valores entre 50 y 48 °, los cuales son mucho menores en comparación a los MWCNTs puros. En la Figura 6.35 se muestra las imágenes del ángulo de contacto de las películas de nanotubos puros y de los nanohíbridos.

Hibridación de MWCNTs puros y funcionalizados

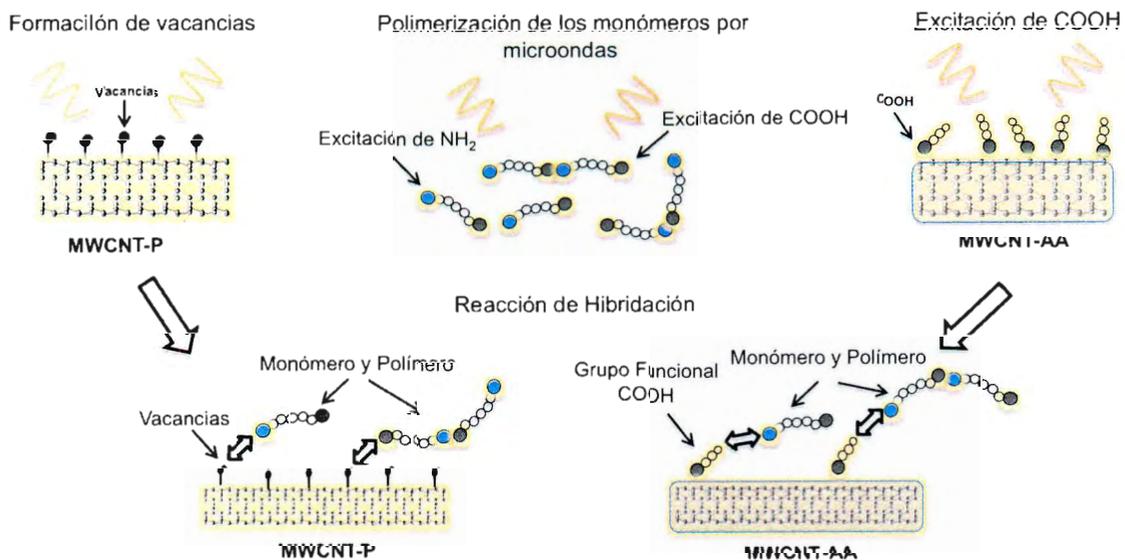


Figura 6.34. Esquema de la reacción de hibridación entre las moléculas del Nylon-6 y los MWCNTs puros y funcionalizados con plasma de AA.

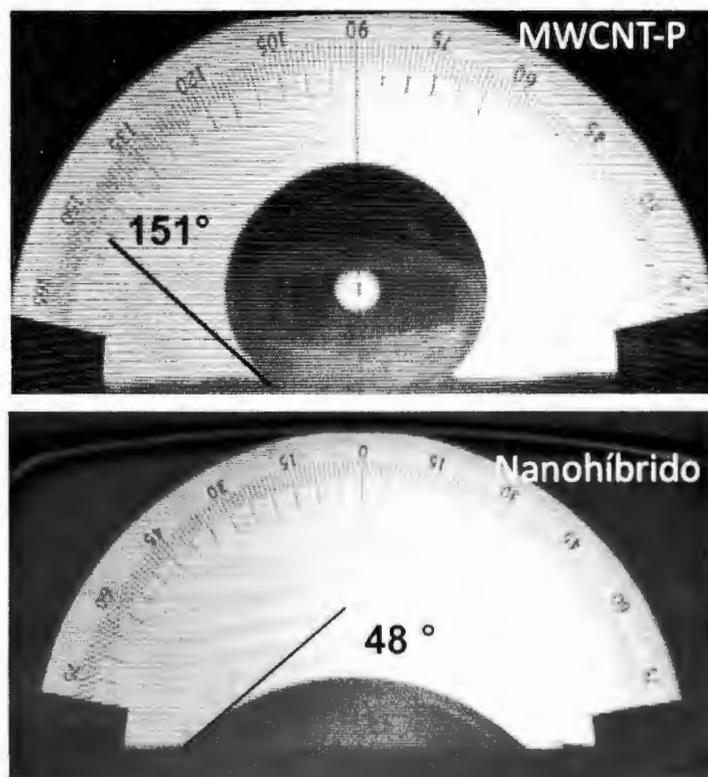


Figura 6.35. Ángulo de contacto de los nanotubos puros y los nanohíbridos con Nylon-6.

Otra propiedad de los MWCNTs que puede verse afectada por su hibridación con moléculas del Nylon-6 es su conductividad eléctrica. Para estudiar esta propiedad, se analizó la conductividad eléctrica superficial de las películas de los nanohíbridos y de los nanotubos puros, los resultados se muestran en la Tabla 6.7. En esta tabla se observa que la conductividad de los nanohíbridos es uno o dos órdenes de magnitud menor que la conductividad de los nanotubos puros. Además, no se observa una relación entre el valor de la conductividad y el % de hibridación de los nanohíbridos (porcentaje en peso del recubrimiento de los nanohíbridos determinado por TGA). Pero el valor de la conductividad para los nanohíbridos que previamente fueron funcionalizados con plasma de AA, presenta los valores de conductividad mas bajos. Estos resultados sugieren que a pesar de que los MWCNTs se recubren de forma covalente con una película de Nylon-6 con espesores de 14 a 18 nm, los nanohíbridos no disminuyen significativamente su conductividad.

La funcionalización de los MWCNTs puede reducir su conductividad eléctrica debido a dos factores: el primero puede ser debido al daño que puede causar la funcionalización sobre la estructura química de los nanotubos; y el segundo se puede atribuir al aislamiento de la superficie de los nanotubos. No obstante cada uno de estos resultados depende del tipo de funcionalización y del nanotubo de carbono.

Tabla 6.7. Resistividad, conductividad y % en peso del recubrimiento de Nylon-6 (% hibridación), depositado sobre los nanohíbridos CNT-Ny y CNT-AA-Ny.

	MWCNT-P	CNT-Ny				CNT-AA-Ny			
		1	2	3	4	1	2	3	4
R (Ohm)	0.730	37.0	9.6	14.0	3.0	57.0	74.0	65.0	93.0
C (S)	1.369	0.027	0.104	0.071	0.33	0.017	0.013	0.015	0.01
H (%)	0.0	17.0	10.6	14.4	9.9	14.9	15.3	17.4	13.7

R: Resistividad en Ohms

C: Conductividad en Siemens

H: hibridación

Por ejemplo en los nanotubos de paredes múltiples se ha observado que la funcionalización química se produce en las primeras capas del nanotubo, por lo que no daña significativamente toda su estructura. Además, se demostró que los grupos funcionales pueden ayudar a la transferencia de los electrones y con ello aumentar la conductividad de los MWCNTs²²⁸.

En los nanohíbridos CNT-Ny y CNT-AA-Ny, que están recubiertos con una película de Nylon-6, no se encontraron evidencias de que la reacción de hibridación haya dañado los MWCNTs, ya que la variación en la relación de intensidades de las bandas **D** y **G** (I_D/I_G) no presenta valores muy altos como para considerar que se produce un daño a los MWCNTs. Además, también hay que considerar que el Nylon-6 tiene grupos polares C=O, C-N, COOH y NH₂ que pueden fomentar el transporte de los electrones. Estos factores pueden contribuir a la conductividad de las películas de los nanohíbridos.

6.2.4 Efecto de los MWCNTs sobre las propiedades de los NCPHs.

Composición química de los NCPHs

Los espectros de FTIR de los nanocompuesto polimérico híbridos de Nylon-6 y MWCNTs puros (Ny-CNT), y funcionalizados por plasma de ácido acrílico (Ny-CNT-AA) se muestran en la Figura 6.36. En los espectros de FTIR se observa que ambos nanocompuestos presentan las bandas características del Nylon-6: flexiones fuera y dentro del plano del grupo N-H en 1540 y 686 cm⁻¹, estiramiento y sobretono del grupo C=O en 3304 y 3060 cm⁻¹ y su estiramiento en 1643 cm⁻¹ y estiramiento del grupo C-N en 1257 cm⁻¹. Por lo tanto, estos espectros de FTIR indican que los NCPHs sintetizados por microondas son de Nylon-6 y que tanto los MWCNTs puros o funcionalizados no modifican o tuvieron un efecto sobre la estructura química del Nylon-6.

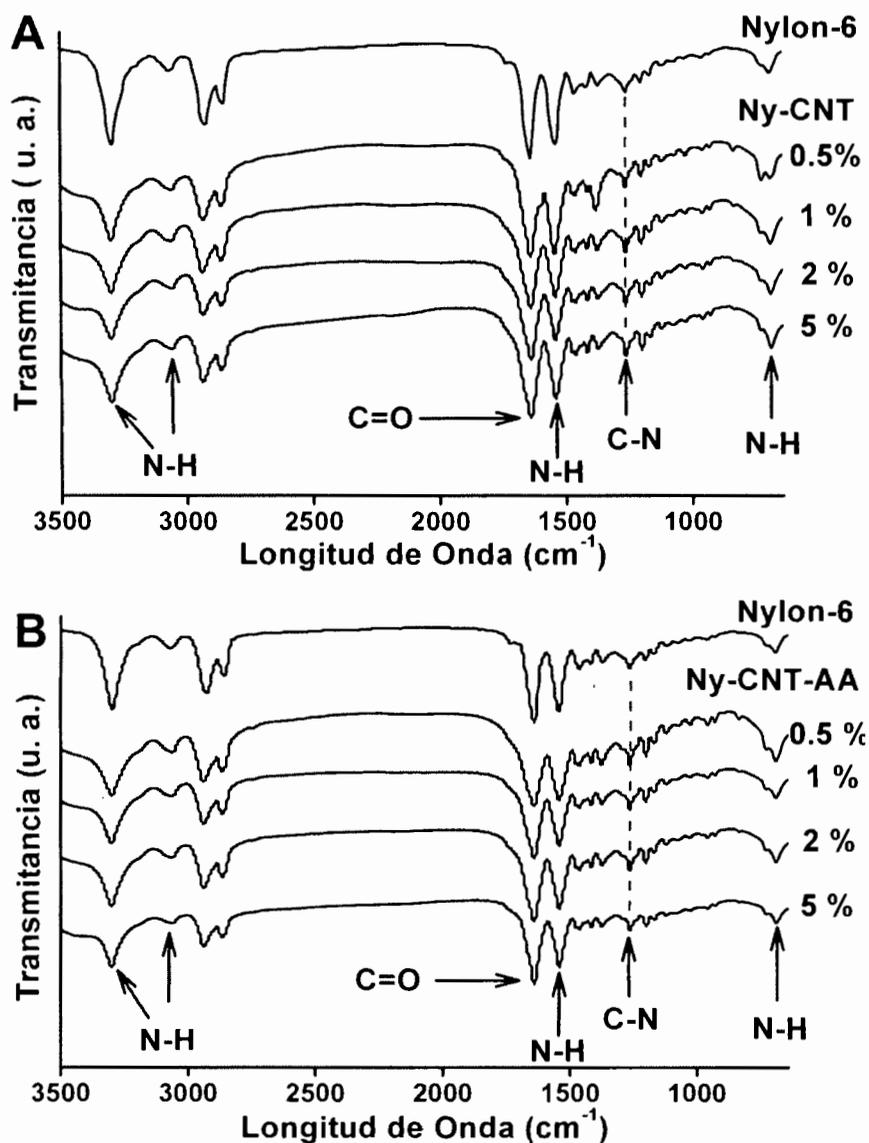


Figura 6.36. Espectros de FTIR de los de los NCPHs con A) nanotubos puros (Ny-CNT) y B) nanotubos funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

Conversión y Mw de los NCPHs

La conversión de las polimerizaciones de los nanocompuestos y el peso molecular en número, en peso y polidispersidad de su polímero se caracterizó por GPC; los resultados se muestran en la Tabla 6.8. Los pesos moleculares de los Ny-CNT no muestran una tendencia definida que permita relacionar su comportamiento con la concentración de los nanotubos.

A la concentración más baja de nanotubos (0.5 %) se obtuvo un peso molecular menor en comparación con el Nylon-6 puro, pero al incrementar la concentración a 1.0 %, el peso molecular aumentó, sin embargo al incrementa aún más la concentración de los nanotubos el peso molecular disminuye. Por último, a la concentración más alta de 5 % de nanotubos puros, nuevamente aumenta el peso molecular. En el caso de la conversión se observa que a mayores valores del peso molecular, aumenta la conversión de 76.6 a 78.6%, lo cual indica que al consumirse una mayor cantidad de reactivos aumenta el Mw del nanocompuesto polimérico híbrido.

En la síntesis de los nanocompuestos con Ny-CNT-AA se observó que su peso molecular y conversión disminuyen con la presencia de los MWCNT-AA, pero esta reducción no presenta una relación directa con la concentración de los MWCNT-AA. Estos resultados son algo no esperado, ya que estas conversiones son menores a la que se obtuvieron en las síntesis del Nylon-6 puro y de los NCPHs con MWCNT-P. Estos resultados sugieren que los nanotubos funcionalizados por plasma de AA posiblemente reducen la velocidad de polimerización del NCPH y por ello a los 90 min no se alcanza la conversión de 77.1 %.

Tabla 6.8. Peso molecular en número, peso, polidispersidad y conversión de los NCPHs con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA)

	Mn	Mw	PD	Conversión
Nylon-6	5,481	17,270	3.15	77.1
Nanocompuesto polimérico híbrido (Ny-CNT)				
MWCNT-P %	Mn	Mw	PD	Conversión
0.5	5,063	13,727	2.7	76.6
1	7,158	20,315	2.8	78.6
2	5,173	15,227	2.9	76.2
5	6,594	18,650	2.8	78.1
Nanocompuesto polimérico híbrido (Ny-CNT-AA)				
MWCNT-AA %	Mn	Mw	PD	Conversión
0.5	6,494	17,677	2.7	73.0
1	5,593	14,411	2.5	71.7
2	4,504	11,699	2.5	68.8
5	4,898	13,128	2.6	70.4

Comportamiento térmico y velocidad de calentamiento de la síntesis de los NCPHs.

El comportamiento térmico de las polimerizaciones de los NCPHs con MWCNT-P y MWCNT-AA se muestra en la Figura 6.37. En donde se observa que ambos NCPHs (Ny-CNT y AA) experimentan un incremento en la velocidad de calentamiento de las reacciones de polimerización, ya que el tiempo al cual se alcanzó la temperatura de reacción (230 °C) disminuyó de 5.5 a 1.5 min. De igual forma el tiempo al cual se produce la fusión del monómero (70 °C) se redujo de 3 a 0.5 min.

El incremento en la velocidad de calentamiento se origina por la presencia de los nanotubos puros y funcionalizados por plasma, ya que tienen la capacidad de absorber las microondas en un porcentaje tan alto como el agua²⁰⁷. La absorción del microondas por los nanotubos hace que éstos experimenten un incremento súbito en su temperatura ya que pueden transformar fácilmente la energía de las microondas en energía calorífica^{202,206,207}. Ambos tipos de nanotubos transfieren el calor hacia la masa de reacción y producen el incremento en la velocidad de calentamiento que se observa en la Figura 6.37 A y B. Sin embargo, el incremento en la velocidad de calentamiento para ambos casos es diferente.

Las velocidades de calentamiento se muestran en la Tabla 6.9, en donde se puede observar que los nanotubos puros (MWCNT-P) producen una mayor velocidad de calentamiento en comparación a los nanotubos tratados por plasma (MWCNT-AA); lo cual se puede deber a la funcionalización por plasma de AA de los Paton y col. determinaron que cuando los nanotubos son funcionalizados con grupos polares se evita que se produzca la rotación dipolar y disminuye la pérdida de energía por conducción eléctrica en los nanotubos, de esta forma se reduce su capacidad de absorber microondas y transformar su energía en calor²⁰⁷.

El comportamiento de los MWCNT-AA contrasta con lo anteriormente descrito, pero esto se puede deber al tipo de funcionalización que produce el plasma de AA. Las condiciones de operación del tratamiento por plasma de AA fomentan el proceso de recubrimiento/funcionalización, por lo que dicho tratamiento no daña significativamente a los MWCNTs y no pierden la capacidad de absorber el microondas y generar su calentamiento. Pero para los procesos de funcionalización con ácidos, la superficie de los MWCNTs es erosionada o se produce un gran número de vacancias, para injertar los grupos COOH. Esta degradación disminuye tanto la conductividad eléctrica de los MWCNTs, así como su capacidad de absorber las microondas y producir su calentamiento. No obstante, la variación en la velocidad de calentamiento para los MWCNTs puros o funcionalizados por plasma, puede tener su origen en el recubrimiento de los MWCNT-AA, ya que inicialmente este recubrimiento puede interferir en la transferencia de calor de los nanotubos hacia el medio de reacción.

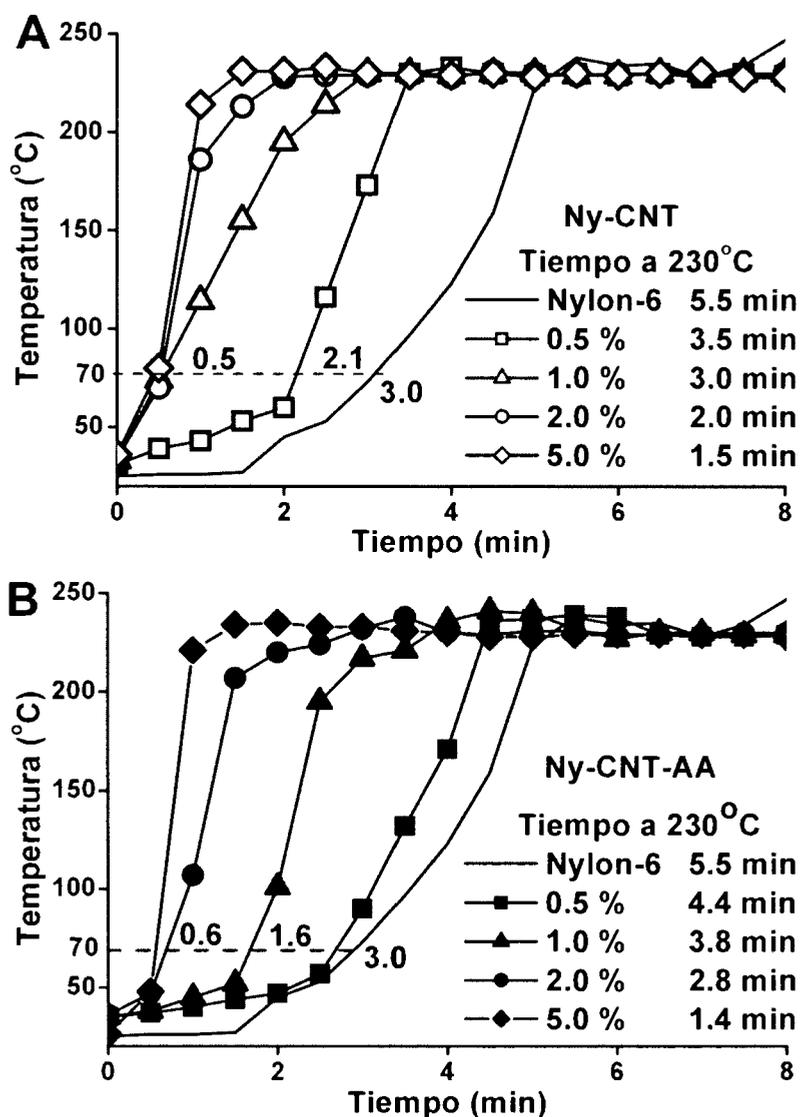


Figura 6.37. Comportamiento térmico de las síntesis de los NCPHs A) con nanotubos puros (Ny-CNT) y B) funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

Tabla 6.9. Velocidades de calentamiento de la síntesis de los NCPHs con tubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

	Nylon-6	Ny-CNT (% MWCNT-P)				Ny-CNT-AA (%MWCNT-AA)			
		0.5	1	2	5	0.5	1	2	5
Vc* (°C/min)	41.8	65.7	76.6	115	191.6	52.2	60.5	82.1	164.2

*Vc: velocidad de calentamiento = 230 °C/Tiempo a 230 °C

6.3 Relación entre la hibridación de los MWCNTs con la composición química, peso molecular, conversión y velocidad de calentamiento de los NCPHs.

En la Tabla 6.10 se muestran los porcentajes de pérdida en peso y la relación de intensidades I_D/I_G para los nanohíbridos, los cuales fueron determinados por TGA y RAMAN respectivamente. Así mismo, se muestra el peso molecular, la conversión y la velocidad de calentamiento de los NCPHs. Para los nanocompuestos híbridos Ny-CNT se observan relaciones inversas entre el porcentaje de pérdida en peso (o grado de hibridación) y los pesos moleculares. Estas relaciones sugieren que al incrementarse el peso y por ende el número de las moléculas de Nylon-6 que se injertan sobre los nanotubos de carbono puros (% de hibridación) se reduce el Mw del Nylon-6 no injertado de los nanocompuestos Ny-CNT. Este comportamiento sugiere que probablemente existe una competencia entre el crecimiento de las cadenas de polímero sobre y fuera de la superficie de los MWCNTs.

Para los nanocompuestos híbridos sintetizados con nanotubos tratados con plasma no hay una relación y tendencia definidas entre el % de hibridación y el peso molecular; ya que al incrementarse el % de hibridación de 13.7 a 14.9 el Mw aumenta de 13,128 a 17,677 g/gmol; pero al incrementar el % de hibridación a 15.3 y 17.4 el Mw disminuye a 14,411 y 11,699 g/gmol. Sin embargo, nuevamente se observa que el valor más alto de % de hibridación le corresponde el Mw más bajo.

Tabla 6.10. Valores del peso molecular, conversión y velocidad de calentamiento de la síntesis de los NCPHs (Ny-CNT y Ny-CNT-AA); y el % peso de la hibridación y su relación I_D/I_G de los nanohíbridos (CNT-Ny y CNT-AA-Ny).

Nanocompuestos poliméricos híbridos (Ny-CNT)				Hibridación	
MWCNT-P (%)	Mw (g/gmol)	Conversión (%)	Vc (°C/min)	CNT-Ny (% peso)	I_D/I_G
0.5	13,727	76.6	65.7	17.0	1.5
1	20,315	78.6	76.6	10.6	1.53
2	15,227	76.2	115	14.4	1.55
5	18,650	78.1	191.6	9.9	1.51
Nanocompuestos poliméricos híbridos (Ny-CNT-AA)				Hibridación	
MWCNT-AA (%)	Mw (g/gmol)	Conversión (%)	Vc (°C/min)	CNT-AA-Ny (% peso)	I_D/I_G
0.5	17,677	73.0	52.2	14.9	1.51
1	14,411	71.7	60.5	15.3	1.49
2	11,699	68.8	82.1	17.4	1.46
5	13,128	70.4	164.2	13.7	1.47

Por otro lado, el % de hibridación y la conversión de los nanohíbridos Ny-CNT presentan una relación que implica que al incrementarse el % hibridación se obtiene una menor conversión. Este comportamiento sugiere que además de la competencia en el crecimiento de las moléculas de Nylon-6 que se encuentran sobre los MWCNTs y en el medio de reacción; el crecimiento de las cadenas de polímero sobre los nanotubos puede reducir la conversión de los monómeros.

Los nanocompuestos híbridos de Ny-CNT-AA presentaron una relación similar a la observada en el nanocompuesto híbrido Ny-CNT. La cual consiste en que al aumentar el % de hibridación se reduce el valor de conversión. Por ejemplo, al valor más alto de % de hibridación (17.4 %) le corresponde la conversión más baja (68.8 %), mientras que a menores valores del % de hibridación (15.3, 14.9 y 13.7 %) la conversión aumenta hasta el 73 %. Por lo tanto, nuevamente se observa que al aumentar el crecimiento de las moléculas de Nylon-6 sobre los MWCNTs puros o tratados por plasma se reduce la conversión de la reacción de polimerización. Esto sugiere que ambos tipos de nanotubos (puros y funcionalizados) pueden influenciar la reacción de polimerización del Nylon-6 sintetizado por microondas. Esta influencia es más notoria en los nanocompuestos híbridos en donde se utilizaron los nanotubos tratados con plasma, ya que su máximo valor de conversión (73%) es más bajo que el que se obtiene en la polimerización del Nylon-6 puro por microondas (77.1%).

Con respecto a la relación entre % de hibridación y la velocidad de calentamiento de ambos nanocompuestos híbridos (Ny-CNT y Ny-CNT-AA), no se observa una relación o dependencia definida. Esto también aplica a los valores obtenidos por RAMAN, ya que no presentan una relación o dependencia definida con el peso molecular, conversión, velocidad de calentamiento y % de hibridación. No obstante lo anterior, es importante señalar que a la mayor velocidad de calentamiento se obtuvo el menor % de hibridación.

Estos estudios sugieren que los MWCNTs puros y funcionalizados por plasma tienen un efecto sobre la reacción del Nylon-6 sintetizados por microondas, ya que es posible observar que el porcentaje en peso de las moléculas de Nylon-6 que se injertan de forma covalente sobre los nanotubos tienen un efecto en la conversión y el peso molecular de los nanocompuestos híbridos. Estos posiblemente se deba a que inicialmente ambos tipos de nanotubos (puros y funcionalizados por plasma) pueden reaccionar con la moléculas del Nylon-6, por lo tanto debe de considerarse como un reactivo más en la reacción química. Además, también pueden acelerar la velocidad de calentamiento de la reacción de polimerización de manera muy significativa (de 50 a 190 °C/min). No obstante, los resultados obtenidos en estos experimentos no aportan la información necesaria que permita definir si la aceleración en la velocidad de calentamiento de la reacción de polimerización o la reacción de hibridación entre los nanotubos y el polímero es la que afecta más al proceso de polimerización del Nylon-6.

6.4 Relación entre la hibridación de los MWCNTs con la morfología de los NCPHs.

Los termogramas correspondientes al primer enfriamiento (cristalización) y segundo calentamiento (fusión) del Nylon 6 así como de los nanocompuestos híbridos Ny-CNT y Ny-CNT-AA se muestran en la Figuras 6.38 y 6.39, respectivamente. Asimismo, los valores de las temperaturas y amplitud de los picos de fusión y de cristalización se presentan en la Tabla 6.11.

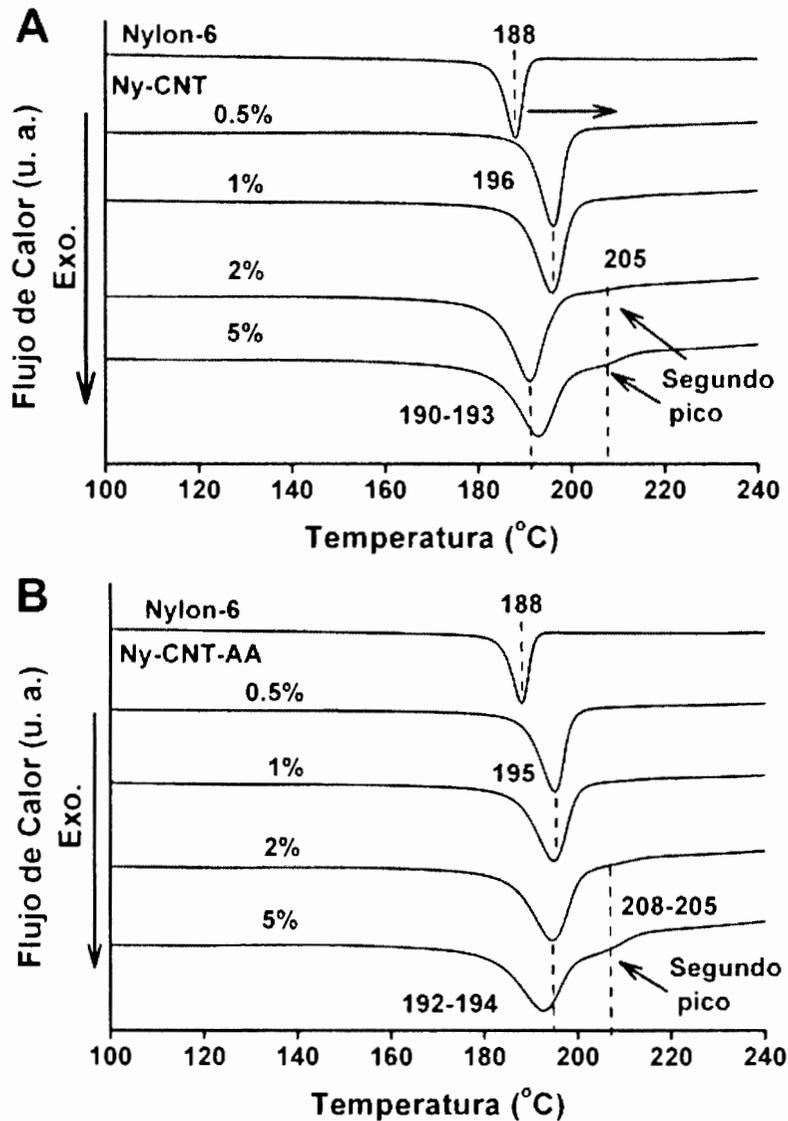


Figura 6.38. Termogramas de enfriamiento (cristalización) de los NCPHs con A) nanotubos puros (Ny-CNT) y B) nanotubos funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

En los termogramas de la Figura 6.38 se puede observar que los picos de cristalización para ambos nanocompuestos se desplazan a mayores temperaturas en comparación con el Nylon-6 puro. Tanto en el Ny-CNT como en el NY-CNT-AA el desplazamiento es más notorio a concentraciones de 0.5 y 1% de nanotubos puros (desplazamiento de 8°C) y funcionalizados por plasma (desplazamiento de 6°C). Para los NCPHs de mayores concentraciones (2 y 5%) la diferencia fue menor; tanto con los nanotubos puros (3 a 4°C) como con los funcionalizados (4 a 6°C). Además, a concentraciones de 2 y 5% de nanotubos, ambos nanocompuestos muestran un segundo pico de cristalización que se encuentra en 205 y 208°C, respectivamente.

El aumento en la temperatura de cristalización indica que los nanotubos actúan como agentes de nucleación^{158,165}. La aparición del segundo pico de cristalización algunos autores la atribuyen a: I) la existencia de dos diferentes poblaciones de cristales y II) dos procesos de cristalización²²⁹. En el primer caso, uno de las poblaciones de cristales es el que se forma por un proceso de nucleación sobre la superficie de los MWCNTs, lo que produce el crecimiento de cristales en dirección paralela a la normal de la superficie de los nanotubos. El segundo tipo de cristal son las esferulitas, las cuales se forman alejadas de los MWCNTs. La combinación de ambos tipos de cristales probablemente explique la formación de los dos picos de cristalización²²⁹. En el segundo caso se justifica la formación del segundo pico de cristalización debido a la presencia de dos procesos de cristalización, esta teoría fue propuesta por Phang y col.²³⁰. Phang considera que el segundo pico de fusión proviene de las moléculas de Nylon-6 que se adhieren a los sitios de nucleación de los MWCNTs y que produce una morfología con forma de gota sobre los nanotubos, la cual se observó en los nanocompuestos preparados por este autor. Además, la presencia del segundo pico de cristalización parece depender de la concentración y de la compatibilidad entre los nanotubos y el polímero.

En la Figura 6.39 se muestra la fusión del Nylon-6 y de los NCPHs preparados con nanotubos puros y funcionalizados por plasma. En esta figura se observa que inicialmente el Nylon-6 presenta dos picos de fusión en 209 y 216 °C. Cada uno corresponde a una fase cristalina distinta del Nylon-6: a la fase γ le corresponde el pico de menor temperatura de fusión y a la fase α se le atribuye el pico de mayor temperatura¹¹⁹. Para los NCPHs se observa que a concentración de 0.5 y 1 % de nanotubos puros y funcionalizados, el primer pico de fusión tiende a unirse al segundo. Al incrementar la concentración de nanotubos a 2.0 y 5.0%, el primer pico de fusión desaparece dando como resultado una sola isoterma de fusión. Esto sugiere que los NCPHs preparados tanto con los nanotubos puros como con los funcionalizados cristalizan preferencialmente en la fase α , que es más estable del Nylon-6. Este comportamiento también ha sido observado en diferentes trabajos de investigación, en los cuales se ha utilizado tanto el método de mezclado en fundido o polimerización *in-situ* para fabricar los nanocompuestos^{157,229,231}.

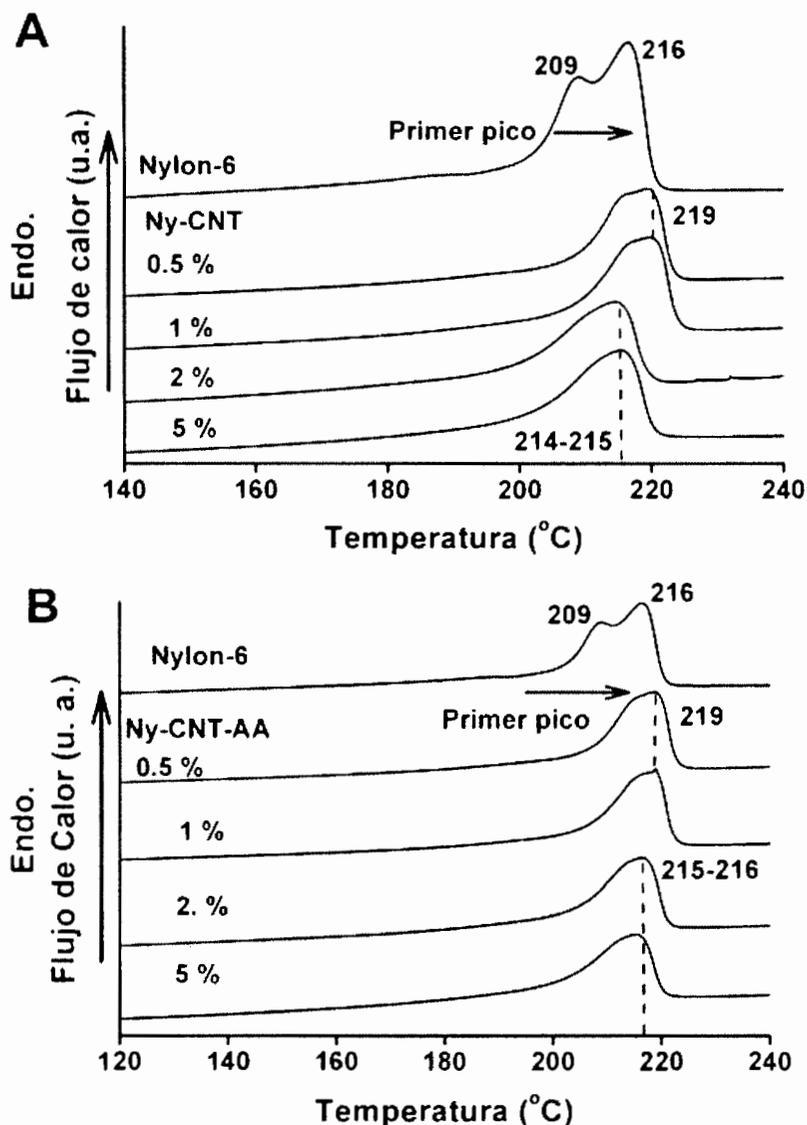


Figura 6.39. Termogramas del segundo calentamiento por DSC del Nylon-6 y de los NCPHs con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

En la Tabla 6.12 se muestran los valores de las temperaturas de cristalización y fusión de los NCPHs con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados (Ny-CNT-AA). Para los nanocompuestos con nanotubos puros se puede observar que la amplitud del pico de fusión (ΔT_m) a una concentración de 0.5 y 1 % de nanotubos puros es menor en comparación a del pico de fusión del Nylon-6. En el caso de los nanocompuestos con concentraciones de 2.0 y 5.0 % de nanotubos puros se observa que sólo tienen un pico de fusión y la amplitud de sus picos aumenta en comparación con los nanocompuestos con menores concentraciones. Yang y colaboradores observaron que la amplitud del pico de fusión de los nanocompuestos decrece con el incremento de la concentración de

los MWCNTs; estos resultados indican que los cristales del nanocompuesto son más perfectos y su distribución del tamaño es más homogénea¹⁵⁷. Logakis y colaboradores observaron lo contrario, la amplitud del pico de fusión aumentó al incrementar la concentración de los MWCNTs, lo cual parece indicar que la distribución del tamaño de los cristales no es homogénea; esto se debe a que los MWCNTs impiden la formación de cristales largos y perfectos, dado que restringen o limitan el movimiento de las moléculas del Nylon-6²²⁹. Esta aparente contradicción se resuelve al considerar la concentración de los MWCNTs que utilizó cada autor. Yang trabajó con concentraciones de 0.5, 1.0 y 1.5 % en peso y Logakis con concentraciones mayores: 2.5, 5, 10 y 20 %. Los resultados observados por estos autores indican que a concentraciones bajas de (0.5 - 1.5 %) la amplitud del pico de fusión decrece, pero al incrementar la concentración a (2 - 20 %) la amplitud del pico aumenta. Estos resultados concuerdan con los datos obtenidos para los NCPHs con nanotubos puros, ya que a concentraciones bajas de MWCNT-P (0.5 y 1.0 %) la distribución del tamaño de los cristales es más estrecha lo que significa que el perfeccionamiento de los cristales se incrementa. Sin embargo a concentraciones de MWCNT-P más altas (2.0 y 5.0 %) la distribución del tamaño de los cristales se ensancha, sugiriendo que el perfeccionamiento de los cristales disminuye. Para los NCPHs con nanotubos funcionalizados se puede observar que la amplitud del pico aumenta con el incremento de la concentración de los MWCNT-AA. Este comportamiento sugiere que los nanotubos funcionalizados incrementan la amplitud de la distribución del tamaño de los cristales.

Tabla 6.11. Temperaturas de fusión y cristalización del Nylon-6 y de los NCPHs con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

Muestra	MWCNT-P (%)	T _m (°C)			T _c (°C)		
		T _{m1}	T _{m2}	ΔT _m	T _{c1}	T _{c2}	ΔT _c
Nylon-6	---	209.3	216.3	26.4	188.0	---	16.5
Ny-CNT	0.5	216.7	219.4	26.2	196.1	---	25.7
	1.0	217.6	219.8	26.2	195.8	---	27.4
	2.0	---	214.3	31.8	190.7	205.4	41.6
	5.0	---	215.3	33.2	192.8	205.1	43.1
	MWCNT-AA (%)	T _m (°C)			T _c (°C)		
		T _{m1}	T _{m2}	ΔT _m	T _{c1}	T _{c2}	ΔT _c
Ny-CNT-AA	0.5	215.7	218.9	27.5	195.1	---	19.8
	1.0	---	219.0	28.1	195.0	---	22.1
	2.0	---	216.7	33.3	194.7	208.3	41.3
	5.0	---	215.0	36.2	192.7	205.0	48.3

La morfología de los NCPHs también se estudió por difracción de rayos X, los difractogramas se muestran en la Figura 6.40. Se puede observar que ambos nanocompuestos híbridos Ny-CNT y Ny-CNT-AA presentan los planos cristalinos (200) (200, 220) de la fase α del Nylon-6. Estos resultados indican que la presencia de los MWCNTs en el Nylon-6 no modifica la fase cristalina α del Nylon-6, ya que no se observa algún desplazamiento en algunos de sus picos. En los estudios de XRD de la morfología de los nanocompuestos de Nylon-6 se ha observado que se favorece la formación de los cristales de la fase α , y que no hay evidencias de que tanto los nanotubos puros como funcionalizados modifiquen la estructura cristalina del polímero²³⁰.

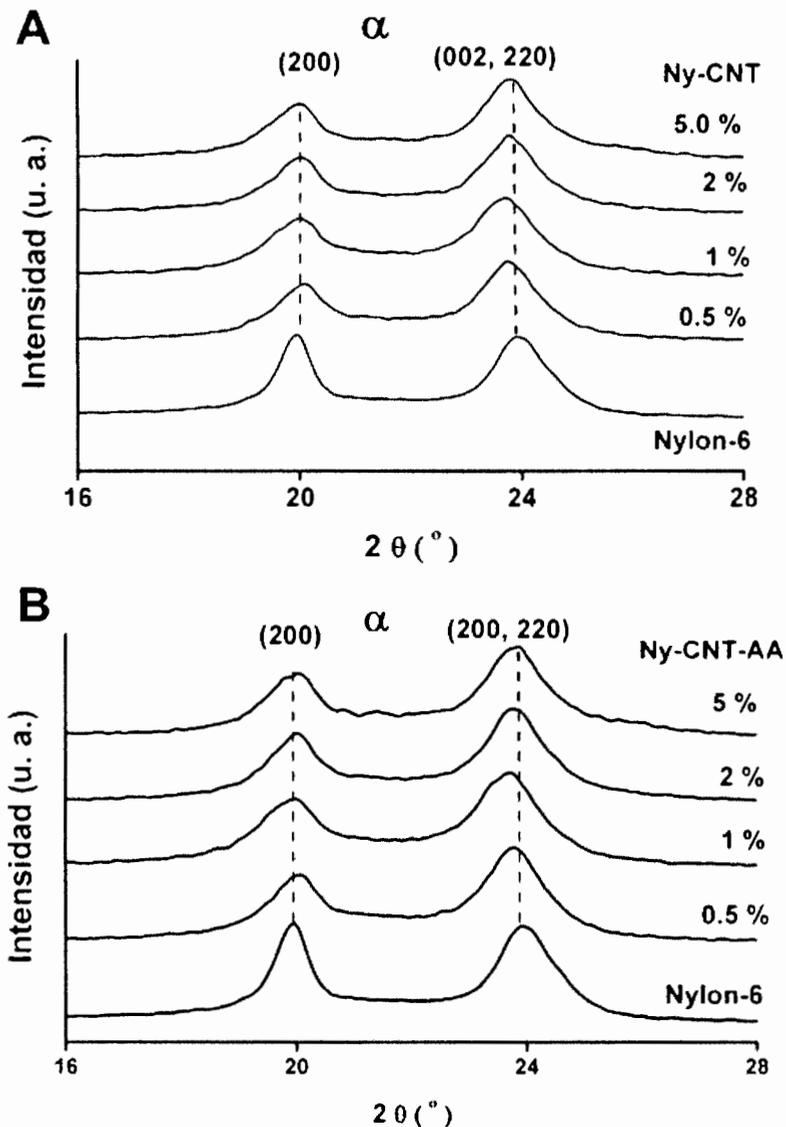


Figura 6.40. Difracción de rayos X del Nylon-6 y los NCPHs con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

Con los estudios de DSC la caracterización de los MWCNTs que se extrajeron de estos nanocompuestos, es posible proponer la relación entre la hibridación de los MWCNTs con el Nylon-6. Los estudios más relevantes obtenidos por DSC observaron la presencia o formación de un segundo pico de cristalización en el rango de temperatura entre 205 y 208°C. De acuerdo a Saeed, Logaskis y Phang este pico podría estar relacionado con la funcionalización y/o compatibilidad de los nanotubos con el Nylon-6^{165,229,230}.

En el trabajo de Saeed, los nanocompuestos se prepararon por el método de polimerización *in-situ* y se utilizaron tanto MWCNTs puros como funcionalizados con grupos COOH. La preparación de estos compuestos consistió inicialmente en dispersar los nanotubos en el monómero ϵ -caprolactama con ondas de ultrasonido a 120 °C y durante 1 hora. Bajo estas condiciones no sólo ocurre la polimerización sino que también los MWCNTs funcionalizados reaccionan con el Nylon-6. Los termogramas de DSC muestran el segundo pico de cristalización en 208 °C en ambos nanocompuestos preparados con MWCNTs puros y funcionalizados, donde la intensidad del pico aumenta con el incremento en la concentración de los MWCNTs.

Logaskis diluyó en Nylon-6 un masterbatch con 20% de MWCNT puros mediante el mezclado en fundido. El segundo pico de cristalización se observó a partir de la concentración de 2.5 % en peso, que es la concentración más baja reportada por este autor. La posición de este pico se desplaza hacia mayores valores de temperatura conforme aumenta la concentración de los MWCNTs de 2.5 a 20 %.

Phang preparó los nanocompuestos por el método de mezclado en fundido y utilizando MWCNTs funcionalizados con grupos COOH y OH. El segundo pico se observó a partir del nanocompuesto con una concentración de 0.5 % en peso y se acentúa al incrementar la concentración de los MWCNTs. Phang consideró que la formación de este segundo pico se debe a la atracción entre las moléculas del Nylon-6 y los grupos funcionales de los MWCNTs.

En suma, la presencia del segundo pico de cristalización depende de la concentración, dispersión y funcionalización de los MWCNTs en el Nylon-6. En los experimentos en donde se produjo la polimerización del Nylon-6 (Saeed) tanto nanotubos puros como los funcionalizados presentaron este segundo pico de cristalización en todas las concentraciones estudiadas. Esto se debió a que en este trabajo se dispersaron los nanotubos con ultrasonido durante 1 hora, lo cual produce la desaglomeración y mayor exposición de los nanotubos al polímero. Por lo tanto es muy probable que el grado de dispersión de los MWCNTs tenga un mayor efecto en la formación de este segundo pico de cristalización. En el presente trabajo de tesis doctoral, se observó que el segundo pico de cristalización se presenta en los nanocompuestos que tienen una concentración del 2.0 y 5% de nanotubos puros como funcionalizados por plasma de AA (MWCNT-P y MWCNT-AA). En el caso de la dispersión es muy importante considerar que el método de polimerización *in-situ* por microondas no cuenta con un mecanismo que fomente la dispersión y desaglomeración de los

nanotubos en los nanocompuestos durante la reacción de polimerización. Tampoco se aplicó un método de dispersión de los nanotubos en los monómeros antes y después de la reacción de polimerización.

Sin embargo, con los estudios realizados a los nanotubos que se extrajeron de los nanocompuestos se determinó que estos forman un nanohíbrido con el Nylon-6, lo cual aumenta su compatibilidad. Además, las microondas fomentan la distribución de los nanotubos puros y funcionalizados en el polímero durante la reacción de polimerización. Por lo tanto, la hibridación y distribución de los nanotubos que produce la radiación de las microondas son capaces de fomentar la formación del segundo pico de cristalización del Nylon-6 a las concentraciones de 2 y 5 %.

6.5 Efecto de la hibridación sobre el grado de dispersión de los MWCNTs y la conductividad eléctrica de los NCPHs.

Las microondas son capaces de dispersar las nanopartículas en los polímeros debido a que estas ondas electromagnéticas pueden producir un momento dipolar en las nanopartículas que las hace vibrar; para comprobar esta suposición se realizó un experimento en donde se agregaron en el reactor de microondas los monómeros ϵ -caprolactama y ácido-6-aminocaprónico con MWCNTs puros sin tratamiento de desaglomeración con ultrasonido, como se muestra en la Figura 6.41, en donde se observa inicialmente que los MWCNTs (A) no están distribuidos en el monómero (puntos negros en toda la masa de reacción). Esta mezcla de reacción se irradió con microondas a 600 W de potencia, durante 90 min y sin agitación. Después de ese tiempo de reacción se observó (6.41 B) que el NCPH presenta una tonalidad oscura y homogénea en todo su volumen. Estos resultados sugieren que las microondas pueden distribuir a los MWCNTs en todo el volumen del reactor sin la necesidad de utilizar agitación durante el proceso de polimerización por microondas.

En el caso de los NCPHs sintetizados en la presente tesis doctoral, en la Figura 6.42 se muestran las imágenes tomadas con el microscopio óptico a 200 aumentos de los NCPHs A) Ny-CNT y B) Ny-CNT-AA a una concentración del 0.5 % de nanotubos puros y funcionalizados respectivamente. Con estas imágenes se estudió la distribución del tamaño de los aglomerados de los CNTs. En esta figura se puede observar que para ambos nanocompuestos, se tiene una población principal en el intervalo de 1×10^3 a 2×10^4 nm, que equivale al 80 % de la fracción en número de aglomerados. Esta distribución de los aglomerados de los NCPHs concuerda con los resultados obtenidos en la caracterización de la reducción de tamaño de los aglomerados por ultrasonido en fase gas, cuya distribución de aglomerados presenta dos poblaciones en 1.5 y 4.7×10^3 nm (Figura 6.15). Estos resultados sugieren que el tamaño de los aglomerados de los MWCNTs puros y funcionalizados por plasma no se modifica después del proceso de polimerización *in-situ* por microondas.

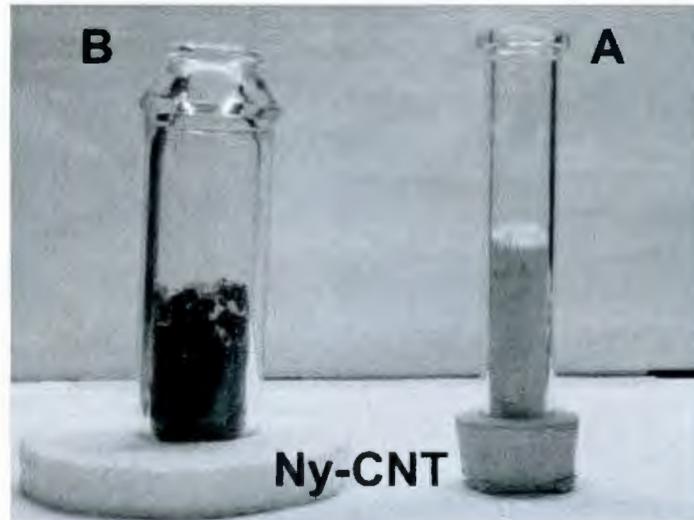


Figura 6.41. Distribución de los MWCNTs A) antes y B) después del proceso de polimerización asistido por microondas.

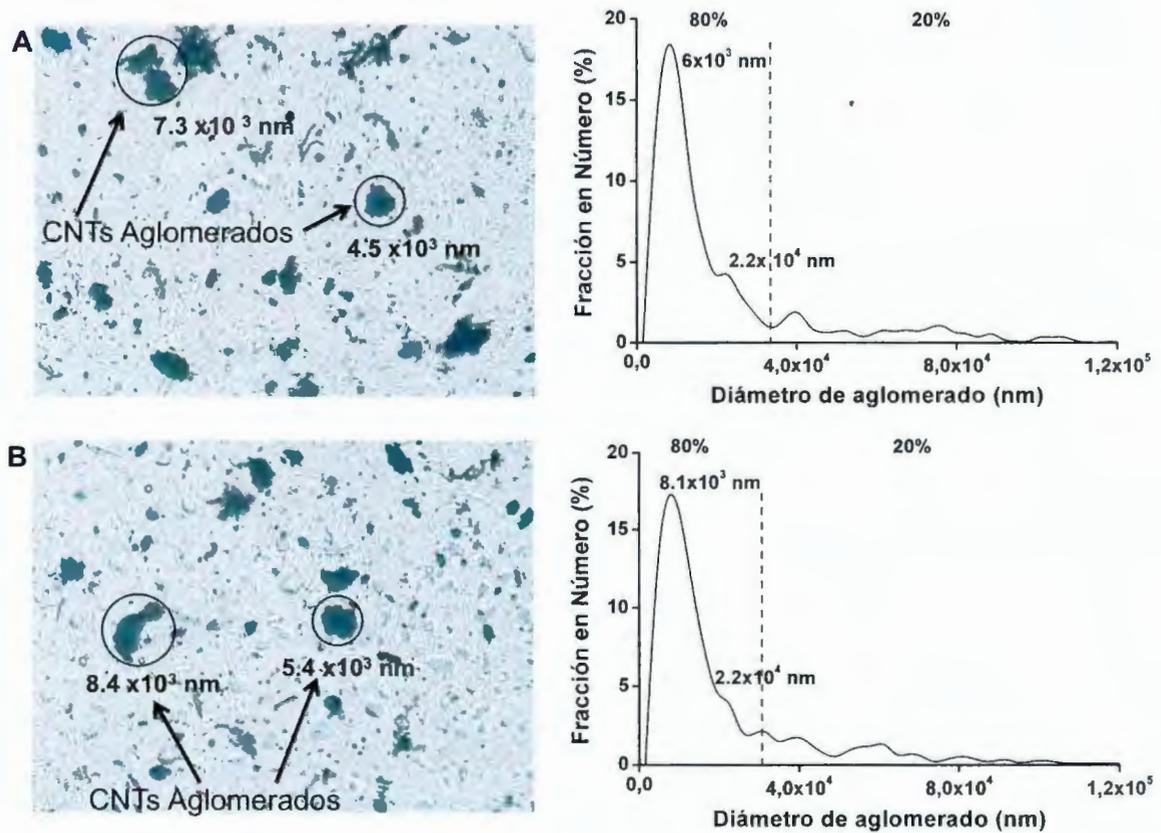


Figura 6.42. Imágenes de microscopio óptico a 200 aumentos y las distribuciones de los tamaños de aglomerados de MWCNTs de los A) NCPHs Ny-CNT y B) Ny-CNT-AA.

Por lo tanto, las microondas no pueden desaglomerar o romper los aglomerados de los MWCNTs puros o funcionalizados, pero pueden producir la distribución de estos aglomerados en el NCPH. Esto se puede deber al estado de empaquetamiento que presentan los aglomerados de los nanotubos, ya que se encuentran enmarañados y esto dificulta significativamente su desaglomeración. Además la hibridación de los MWCNTs permite que su dispersión en el Nylon-6 sea estable durante la reacción de polimerización, ya que si no fueran compatibles ambos componentes se produciría una separación de fases.

Los NCPHs también se analizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) a 15 000 y 65 000 X (aumentos), y se observó que en algunos campos de análisis del nanocompuesto Ny-CNT a una concentración del 0.5 % de MWCNT-P, presenta una distribución a escala nanométrica de los nanotubos, ya que están separados unos de otros por una distancia de aproximadamente 1 a 0.2 μm . También se observaron aglomerados de MWCNT-P de aproximadamente 980 nm. Estos resultados sugieren que es posible que las microondas puedan producir una distribución tanto de aglomerados como MWCNTs a escala nanométrica en los NCPHs como se muestran en la Figura 6.43. También es necesario considerar que estas micrografías de SEM de los NCPHs representan secciones de su superficie en dos dimensiones, por lo que para confirmar o soportar más esta suposición de la distribución a escala nanométrica de los MWCNT-P por las microondas es necesario realizar más estudios que permitan evaluar la dispersión de los nanotubos en tres dimensiones.

Conductividad.

La dispersión de los MWCNTs en los NCPHs tiene un efecto sobre su conductividad eléctrica, en la Tabla 6.12 y en la Figura 6.44 se muestran los valores y el comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la concentración de los MWCNTs.

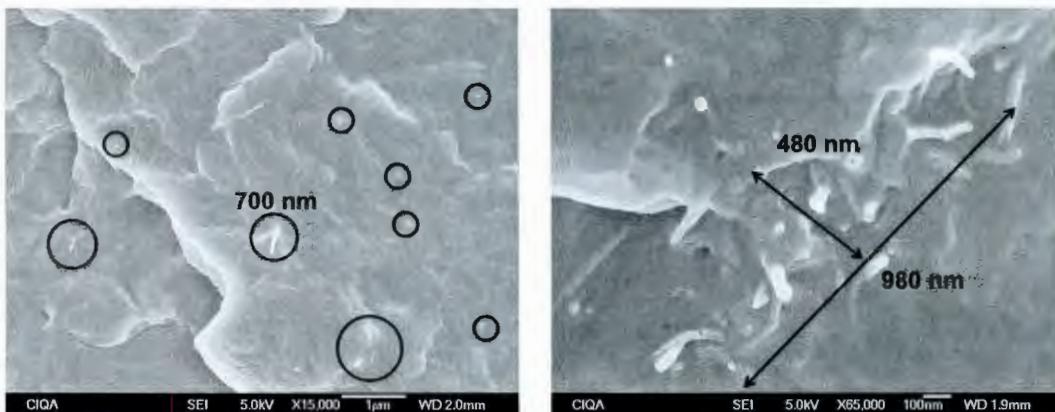


Figura 6.43. Imágenes de SEM de la dispersión a escala nanométrica de los MWCNTs del nanocompuestos Ny-CNT a una concentración del 2 % de nanotubos.

En la tabla se puede observar que la conductividad de ambos nanocompuestos híbridos aumenta con la concentración de 5×10^{-15} a 2.7×10^{-6} para los Ny-CNT y para los Ny-CNT-AA de 5×10^{-15} a 2.2×10^{-6} . En la Figura 6.44 se puede observar que para los NCPHs en donde se utilizan nanotubos puros la conductividad en las concentraciones de 0.5 y 1 % tiene una magnitud similar 1×10^{-10} S/cm.

Tabla 6.12. Conductividad eléctrica de los NCPHs.

	Nylon-6	Ny-CNT			
		0.5	1	2	5
Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$2.0 \times 10^{14*}$	1.9×10^9	1.3×10^9	1.2×10^6	3.7×10^5
Conductividad (S/cm)	5.0×10^{-15}	5.4×10^{-10}	7.7×10^{-10}	8.1×10^{-7}	2.7×10^{-6}

	Nylon-6	Ny-CNT-AA			
		0.5	1	2	5
Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$2.7 \times 10^{14*}$	1.8×10^9	5.1×10^9	4.2×10^9	4.5×10^5
Conductividad (S/cm)	5.0×10^{-15}	5.5×10^{-10}	6.0×10^{-10}	9.4×10^{-10}	2.2×10^{-6}

* Resistividad volumétrica en condiciones ambientales¹¹⁹.

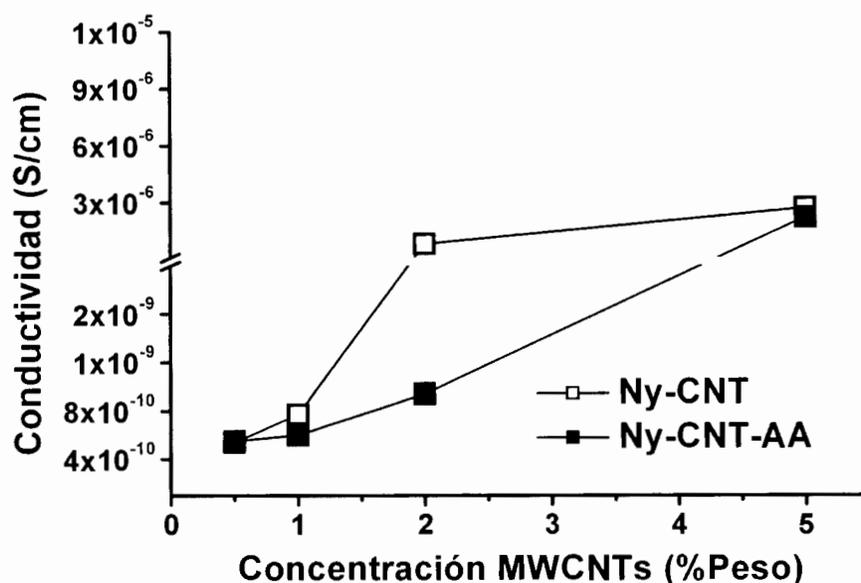


Figura 6.44. Comportamiento de la conductividad de los NCPHs con respecto a la concentración de los nanotubos puros y funcionalizados.

Pero al incrementar la concentración de nanotubos a 2 y 5 % la magnitud de la conductividad aumenta a 1×10^{-7} y 1×10^{-6} S/cm. El comportamiento de la conductividad para los NCPHs en donde se utilizan los nanotubos tratados con plasma de ácido acrílico, la conductividad aumenta con la concentración de los nanotubos, pero en una menor relación. Para las concentraciones de 0.5, 1 y 2 % en peso de nanotubos, la conductividad es de una magnitud de 1×10^{-10} S/cm y cuando la concentración aumenta al 5 % la conductividad aumenta a la magnitud de 1×10^{-6} . Estos resultados indican que para los NCPHs en donde se utilizan los MWCNT-AA es necesario incrementar más su concentración para alcanzar mayores valores de conductividad y que estos sean parecidos a los de los NCPHs con MWCNT-P.

Por lo tanto, la funcionalización por plasma tiene un efecto negativo sobre el umbral de percolación eléctrico de los NCPHs, porque a una concentración del 2 % en peso la conductividad es de 9.4×10^{-10} S/cm. Esto indica que a esta concentración no se ha formado una red de MWCNT-AA en el polímero que incremente su conductividad²³². Sin embargo, a la concentración del 5 % se alcanza el umbral de percolación eléctrico ya que la conductividad aumenta a 2.2×10^{-6} S/cm. Para los NCPHs en los que se utilizan los nanotubos puros, se puede notar que su umbral de percolación se alcanza en aproximadamente 2 % de su concentración, ya que al incrementar su concentración hasta el 5 % la conductividad aumenta sólo un orden de magnitud de 8.1×10^{-7} a 2.7×10^{-6} S/cm. No obstante, estos valores de conductividad pueden variar ya que depende del estado de distribución y dispersión que presenten los MWCNTs en los NCPHs.

Los estudios de dispersión de los MWCNTs sugieren que los nanotubos a una baja concentración pueden tener una buena distribución pero una mala dispersión ya que existen aglomerados de micras. Pero al incrementar la concentración de los MWCNTs en los nanocompuestos, se mantiene una buena distribución la que permite la formación de las redes de los aglomerados de los MWCNTs que incrementa su contacto entre ellos y producen el incremento en la conductividad eléctrica de los NCPHs. Sin embargo, si se mejora la dispersión y se mantiene la distribución de los MWCNTs en los NCPHs es muy probable que el umbral de percolación eléctrico se obtenga a menores concentraciones de 2 o 5 % en peso de nanotubos puros y funcionalizados por plasmas.

Este comportamiento en la conductividad de los NCPHs también fue observado por Saeed y col.. Este autor observó que para los MWCNTs puros el umbral de percolación eléctrico se presentó al 5 % de concentración con una conductividad de 3.15×10^{-5} S/cm. Para los MWCNTs funcionalizados el umbral de percolación se alcanzó hasta el 7 % de su concentración a una conductividad de 7.46×10^{-5} S/cm. La preparación del nanocompuesto que utilizó Saeed es muy similar al procedimiento de la presente tesis doctoral, ya que utilizó la polimerización hidrolítica del Nylon-6, los mismos monómeros, MWCNTs puros y funcionalizados, pero sin microondas. En la preparación de los nanocompuestos

este autor utilizó ondas de ultrasonido para dispersar los MWCNTs en los monómeros en estado fundido durante 1 hora antes de realizar la reacción de polimerización.

Esta comparación entre el trabajo de Saeed y el de la presente tesis doctoral sugiere que la distribución de los MWCNTs en el Nylon-6 que producen las microondas incrementa la conductividad eléctrica en los NCPHs de 5×10^{-15} a 2.7×10^{-6} S/cm, y además estos resultados son comparables con la conductividad eléctrica obtenida en procesos en donde se utilizan ondas de ultrasonido para distribuir y dispersar los MWCNTs en el Nylon-6¹⁶⁵.

6.6 Efecto de la hibridación de los MWCNTs con el comportamiento térmico de los NCPHs.

El comportamiento térmico de los NCPHs sintetizados por microondas se estudió por TGA. En la Figura 6.45 se muestran los termogramas de los NCPHs preparados con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma (Ny-CNT-AA). En esta figura se observa que para los nanocompuestos Ny-CNT, a una concentración de 0.5 y 1 % de nanotubos puros, la degradación es similar a la que presenta el Nylon-6. Para los NCPHs con concentraciones de 2 y 5 % de MWCNT-P se observa una pérdida de peso a los 150 °C, la cual se puede deber al agua que es absorbida por los nanocompuestos. Para el caso de los Ny-CNT-AA (Figura 6.45 B) se observa que los nanotubos funcionalizados no mejoraron la estabilidad térmica del Nylon-6 ya que a una concentración de 0.5 % de nanotubos su comportamiento de degradación térmica es muy similar al del Nylon-6. Al incrementar la concentración de MWCNT-AA se observa que el nanocompuesto se degrada un poco antes que el Nylon-6.

En la Figura 6.46 se muestra la derivada del termograma de TGA de los NCPHs Ny-CNT y Ny-CNT-AA, en donde se observa que la temperatura a la cual se da la máxima velocidad de pérdida de peso para el Nylon-6 puro es similar a la que presentan los nanocompuestos con concentraciones de 1.0 y 2.0 % de nanotubos puros. En el caso de los nanocompuestos con concentraciones de 0.5 y 5.0 % se observa que la temperatura de la máxima velocidad de pérdida de peso disminuye 8° C. Para los NCPHs con 2.0 y 5.0 % de nanotubos puros se observa un pico en 140 y 150 °C, respectivamente, que corresponde a la pérdida de peso que se observa en la Figura 6.45 A. Para los NCPHs con nanotubos funcionalizados (Figura 6.46 B) se observa que el valor de la máxima velocidad de pérdida de peso es similar en todos los casos. Esto sugiere que la presencia de los nanotubos funcionalizados por plasma no tiene un efecto significativo sobre el comportamiento térmico del Nylon-6.

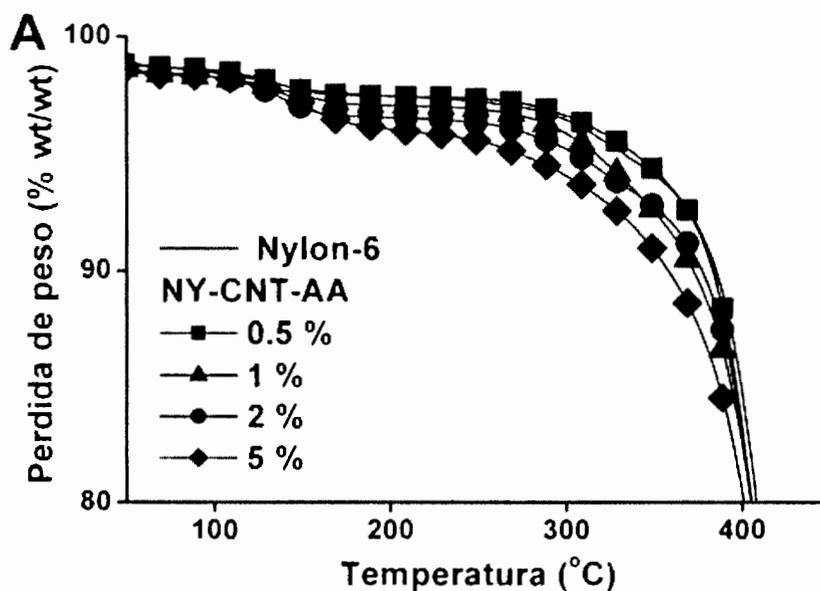
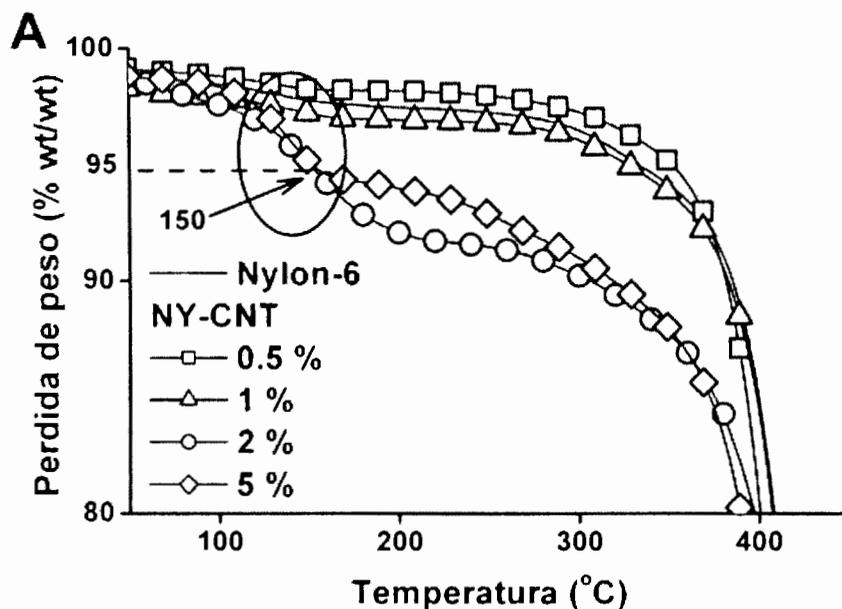


Figura 6.45. Termogramas de TGA del Nylon-6 y de los NCPHs con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

El comportamiento de la degradación térmica de los nanocompuestos de Nylon-6 con MWCNTs, ha sido tema de estudio de otros investigadores, los cuales han encontrado diferentes comportamientos. Algunos autores han demostrado que los MWCNTs mejoran la estabilidad térmica del polímero y otros han observado que la estabilidad de los nanocompuestos es igual a la del Nylon-6. Yan y col. observaron que los MWCNTs mejoran la estabilidad térmica del Nylon-6, y que

además la estabilidad aumenta conforme se incrementa la concentración de los nanotubos en el nanocompuesto. Su temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso fue 10 °C mayor a la del Nylon-6 al utilizar concentraciones de nanotubos entre 1 y 1.5 % en peso¹⁵⁷. Yan consideró que este incremento en la estabilidad térmica se debe a que los MWCNTs ejercen un efecto coraza que retarda la degradación del polímero.

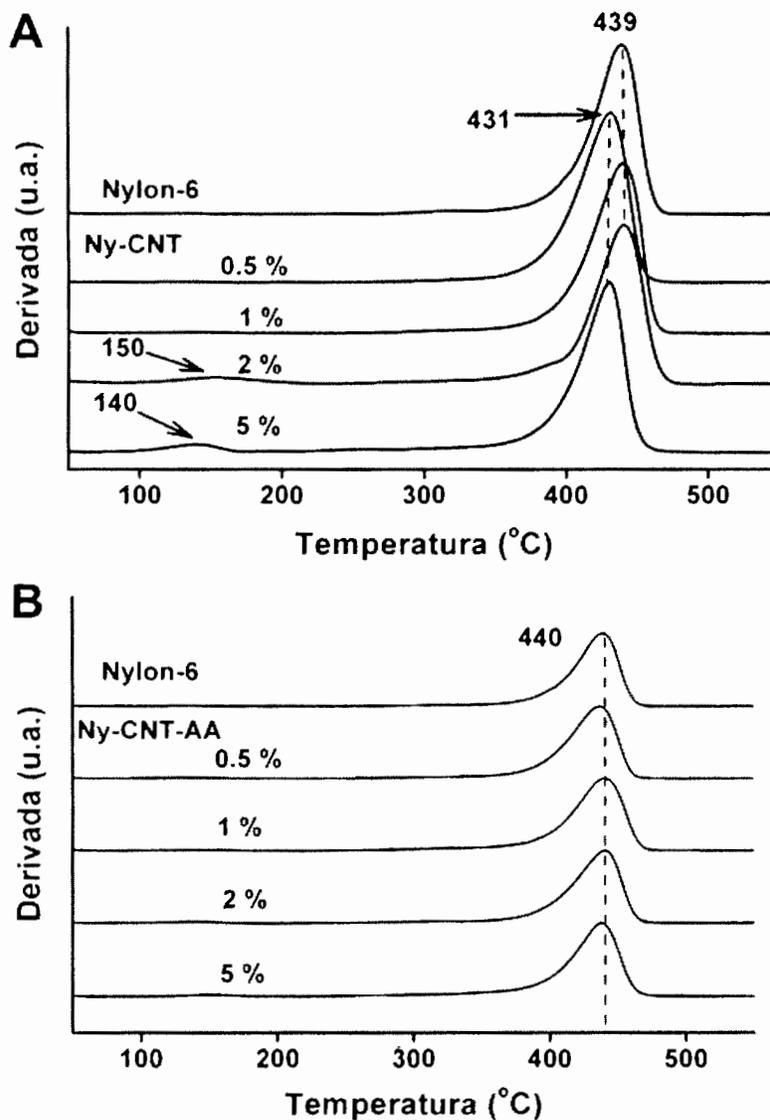


Figura 6.46. Derivada de TGA del Nylon-6 y de los NCPHs con nanotubos puros (Ny-CNT) y funcionalizados por plasma de AA (Ny-CNT-AA).

Por su parte Saeed y col. observaron que la estabilidad térmica de los nanocompuesto de Nylon-6 con una concentración de 5 % en peso de MWCNTs puros y funcionalizados es similar a la estabilidad térmica del Nylon-6¹⁶⁵. Schartel y col. estudiaron la estabilidad térmica del nanocompuesto de Nylon-6 y MWCNTs a una concentración del 5.0 % en peso y observaron que los nanocompuestos tienen el mismo comportamiento térmico que el Nylon-6, ya que la máxima velocidad de pérdida de peso en ambos materiales es la misma; además se observó una pérdida de peso del 2 % alrededor de 126 °C que corresponde al agua contenida por el Nylon-6.

Schartel concluyó que en el Nylon-6 los MWCNTs actúan como nanopartículas inertes con respecto a la degradación térmica del polímero²³³. Por lo tanto, considerando los resultados obtenidos por otros autores, los resultados de TGA de los NCPHs Ny-CNT y Ny-CNT-AA sugieren que los nanotubos puros como funcionalizados por plasma de AA no mejoran significativamente la estabilidad térmica de los nanocompuestos híbridos de Nylon-6.

CONCLUSIONES

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

De acuerdo con los resultados de estos trabajos de investigación se concluye lo siguiente.

1. A bajas potencias de 20 W y tiempos de 60 y 90 min el proceso de funcionalización/deposición es el que predomina en el tratamiento de plasma de AA, ya que bajo estas condiciones se obtienen MWCNTs con grupos COOH. Además es necesario reducir el tamaño de los aglomerados de MWCNTs para incrementar su grado de funcionalización.
2. Fue posible la síntesis por microondas de los NCPHs de Nylon-6 y MWCNTs puros y funcionalizados por plasma de ácido acrílico.
3. Se produjo la reacción química entre las moléculas de Nylon-6 y los MWCNTs puros y funcionalizados por plasma de ácido acrílico. En el primer caso se debe a la formación de vacancias sobre la superficie de los MWCNTs y en el segundo caso por la presencia de los grupos COOHs.
4. Tanto los MWCNTs puros y funcionalizados pueden interferir en la reacción de polimerización del Nylon-6, ya que se comprobó que pueden alterar tanto la conversión como el peso molecular del Nylon-6, además provocan un incremento en la velocidad de calentamiento de esta reacción de polimerización.
5. La nanohibridación de los MWCNTs con el Nylon-6 tiene un efecto tanto en las propiedades del NCPH como en los nanotubos. En el nanocompuesto se presenta un segundo pico de cristalización y aumenta su conductividad eléctrica. Los nanohíbridos se dispersan en ácido fórmico, su carácter es hidrófilo y pueden formar películas con una conductividad de 1×10^{-2} y 3.3×10^{-1} Siemens.

TRABAJO A FUTURO

1. Diseñar un proceso que permita producir la desaglomeración de las nanopartículas al mismo tiempo que se funcionalizan por plasma.
2. Desaglomerar los MWCNTs puros o funcionalizados antes o durante el proceso de polimerización *in-situ* de los NCPHs de Nylon-6 y MWCNTs.
3. Modificar el sistema de reacción de la síntesis del Nylon-6 y los NCPHs por microondas para incorporar un sistema para controlar la presión y extracción del agua que se genera en la reacción de polimerización. De esta forma se podrá tener un mayor control sobre los procesos de polimerización.
4. Utilizar un reactor monomodal de microondas para estudiar el efecto de la potencia sobre el grado de hibridación de los MWCNTs puros.
5. Formular NCPHs con nanopartículas de plata, óxido de titanio con Nylon-6 y Poli-caprolactona para su aplicación como materiales antimicrobianos y biomédicos.
6. Escalar la síntesis de los NCPHs por microondas a mayores niveles de producción o en sistemas de reacción continuos.

REFERENCIAS

- 1 Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56-58 (1991).
- 2 A. S. Castillo, C. E. R. Velázquez, C. Noguez. Optical circular dichroism of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B* **73**, 45401-45407 (2006).
- 3 M. Nuchter, B. Ondruschka, W. BonrathA. Gum. Microwave assisted synthesis-a critical technology overview. *Green Chemistry* **6**, 128-141 (2004).
- 4 B. Yu, M. Meyyappan. Nanotechnology: Role in emerging nanoelectronics. *Solid-State Electronics* **50**, 536-544 (2006).
- 5 G. Jo, W. K. Hong, J. I. Sohn, M. Jo, J. Shin, M. E. Welland, H. Hwang, K. E. Geckeler, T. Lee. Hybrid complementary logic circuits of one-dimensional nanomaterials with adjustment of operation voltage. *Advanced Materials* **21**, 2156-2160 (2009).
- 6 G.-M. Whitesides, Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry. *Small* **1**, 172-179 (2005).
- 7 L. A. Bauer, N. S. Birenbaum, G. J. Meyer. Biological applications of high aspect ratio nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **14**, 517-526 (2004).
- 8 M. Zäch, C. Hägglund, D. Chakarov, B. Kasemo. Nanoscience and nanotechnology for advanced energy systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **10**, 132-143 (2006).
- 9 O. V. Salata, Applications of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanobiotechnology* **2**, 2-6 (2004).
- 10 K. K. Jain, Nanomedicine: Application of Nanobiotechnology in Medical Practice. *Medical Principles and Practice* **17**, 89-101 (2008).
- 11 H. Presting, U. Köning. Future nanotechnology developments for automotive applications. *Materials Science and Engineering C* **23**, 737-741 (2003).
- 12 S. K. Sahoo, S. Parven, J.J. Panda. The present and future of nanotechnology in human health care. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **3**, 20-31 (2007).
- 13 J. Fabrega, S. N. Luoma, C. R. Tyler, T. S. Galloway, J. R. Lead. Silver nanoparticles: Behaviour and effects in the aquatic environment. *Environment International* **37**, 517-531 (2011).
- 14 I. Bhatt, B. N. Tripathi. Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment. *Chemosphere* **82**, 308-317 (2011).
- 15 B. Nowack, T. D. Bucheli. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* **150**, 5-22 (2007).
- 16 L. Zhang, T. J. Webster. Nanotechnology and nanomaterials: Promises for improved tissue regeneration. *Nano Today* **4**, 66-80 (2009).

- 17 F. Sanchez, K. Sobolev. Nanotechnology in concrete- A review. *Construcción and Building Materials* **24**, 2060-2071 (2010).
- 18 J. Njuguna, K. Pielichowski, S. Desai. Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites. *Polymer for Advanced Technologies* **19**, 947-959 (2008).
- 19 F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials*, 1511-1575 (2006).
- 20 M. Moniruzzaman, K. L. Winey. Review: Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules* **39**, 5194-5205 (2006).
- 21 H. Fischer, Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering C* **23**, 763-772 (2003).
- 22 C. A. Ávila Orta, J. G. Martínez Colunga, C. E. Raudry López, V. J. Cruz Delgado, P. González Morones, J. A. Valdez Garza, M. E. Esparza Juárez, C. J. Espinoza Gonzalez, J. A. Rodriguez González. CONTINUOUS METHOD ASSISTED BY ULTRASOUND WITH A VARIABLE AMPLITUDE AND FREQUENCY FOR THE PREPARATION OF NANOCOMPOSITE BASED ON POLYMERS AND NANOPARTICLES México patent (2010).
- 23 D. R. Paul, L. M. Robenson. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **49**, 3187-3204 (2008).
- 24 R. Pfaendner, Nanocomposites: Industrial opportunity or challenger? *Polymer Degradation and Stability* **95**, 369-373 (2010).
- 25 N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, S. H. Chan. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science* **35**, 837-867 (2010).
- 26 J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon* **44**, 1624-1692 (2006).
- 27 W. D. Zhang, L. Shen, I. Y. Phang, T. Liu. Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding. *Macromolecules* **37**, 256-259 (2004).
- 28 W. Shao, Q. Wang, F. Wang, Y. Chen. The cutting of multi-walled carbon nanotubes and their strong interfacial interaction with polyamide 6 in the solid state. *Carbon* **44**, 2708-2714 (2006).
- 29 A. Kubacka, C. Serrano, M. Ferrer, H. Lunsdorf, P. Bielecki, M. L. Cerrada, M. F. Garcia, M. F. Garcia. High-Performance Dual-Action Polymer-TiO₂ Nanocomposite Films via Melting Processing. *Nano Letters* **7**, 2529-2534 (2007).
- 30 Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* **63**, 2223-2253 (2003).
- 31 B. P. Tripathi, V. K. Shahi. Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications. *Progress in Polymer Science* **36**, 945-979 (2011).

- 32 M. T. Byrne, Y. K. Cunko. Recent Advances in Research on Carbon Nanotube-Polymer Composites. *Advanced Materials* **22**, 1672-1688 (2010).
- 33 E. Duquesne, S. Moins, M. Alexandre, P. Dubois. How can Nanohybrids enhance Polyester/Sepiolite Nanocomposite Properties? *Macromolecular Chemistry and Physics* **208**, 2542-2550 (2007).
- 34 Q. Rong, A. Zhu, T. Zhong. Poly (styrene-n-butyl acrylate-methyl methacrylate)/Silica Nanocomposites Prepared by Emulsion Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **120**, 3654-3661 (2011).
- 35 Y. Wada, T. Kobayashi, H. Yamasaki, T. Sakata, N. Hasegawa, H. Mori, Y. Tsukahara. Nanohybrid polymer prepared by successive polymerization of methacrylate monomer containing silver nanoparticles in situ prepared under microwave irradiation. *Polymer* **48**, 1441-1444 (2007).
- 36 C. Park, Z. Ounaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, J. Smith-Jr, S. E. Lowther, J. W. Connell, E. J. Siochi, J. S. Harrison, T. L. St. Clair. Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. *Chemical Physics Letters* **364**, 303-308 (2002).
- 37 A. Anand K, U. S. Agarwal, A. Nisal, R. Joseph. PET-SWNT nanocomposites through ultrasound assisted dissolution-evaporation. *European Polymer Journal* **43**, 2279-2285 (2007).
- 38 B. W. Lin, K. S. Moon, C. P, Wong. A combined process of in situ functionalization and microwave treatment to achieve ultrasmall thermal expansion of aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites: toward applications as thermal interface materials. *Advanced Materials* **21**, 2421-2424 (2009).
- 39 V. Jorma, T. Mikko, K. Pasi. Novel hybride materials and related methods and devices. WO 2006040398 (2006).
- 40 M. Radetic, V. Llic, V. Vodnik, S. Dimitrijevic, P. Jovancic, Z. Saponjic, J. M. Nedeljkovic. Antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on corona-treated polyester and polyimide fabrics. *Polymers for Advanced Technologies* **19**, 1816-1821 (2008).
- 41 V. Thomas, M. M. Yallapu, B. Sreedhar, S. K. Bajpai. A versatile strategy to fabricate hydrogel-silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity. *Journal of Colloid and Interface Science* **315**, 389-395 (2007).
- 42 K. Delgado, R. Quijada, R. Palma, H. Palza. Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent. *Letters in Applied Microbiology* **53**, 50-54 (2011).
- 43 B. L. E. Sánchez, *Modificación superficial de películas de nanocompuestos de polímeros semicristalinos/nanoparticulas de plata mediante plasma. Estudio de la morfología y las propiedades antimicrobianas* Maestro en ciencias thesis, Centro de investigación en Química Aplicada, (2010).

- 44 H. Mi, X. Zhang, S. An, X. Ye, S. Yang. Microwave-assisted synthesis and electrochemical capacitance of polyaniline/multi-wallcarbon nanotubes composite. *Electrochemistry Communications* **9**, 2859-2862 (2007).
- 45 X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng. Synthesis and Characterization of Polyaniline/Graphite Conducting Nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **42**, 1972-1978 (2004).
- 46 K. Hae-Won, Biomedical nanocomposite of hydroxyapatite/polycaprolactone obtained by surfactant mediation. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **83A**, 169-177 (2007).
- 47 Y. Xiao, C. M. Li. Nanocomposites: From Fabrications to Electrochemical. *Electroanalysis* **20**, 648-662 (2008).
- 48 L. E. Strong, J. L. West. Thermally responsive polymer-nanoparticle composites for biomedical applications. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology* **3**, 307-317 (2011).
- 49 A. G. Kidane, G. Burriesci, M. Edirisinghe, H. Ghanbari, P. Bonhoeffer, A. M. Seifalian. A novel nanocomposite polymer for development of synthetic heart valve leaflets. *Acta Biomaterialia* **5**, 2409-2417 (2009).
- 50 X. Wang, Y. Du, J. Luo, J. Yang, W. Wang, J. F. Kennedy. A novel biopolymer/rectorite nanocomposite with antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers* **77**, 449-456 (2009).
- 51 Y. Fu, P. Li, T. Wang, Q. Xie, X. Xu, L. Lei, C. Zou, S. Yao. Chemical/Biochemical Preparation of New Polymeric Bionanocomposites with Enzyme Labels Immobilized at High Load and Activity for High-Performance Electrochemical Immunoassay. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 1472-1480 (2010).
- 52 L. Niu, Y. Luo, Z. Li. A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol). *Sensor and Actuators B* **126**, 361-367 (2007).
- 53 X. Lu, W. Zhang, C. Wang, T. C. Wen, Y. Wei. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science* **36**, 671-712 (2011).
- 54 H. Cong, M. Radosz, B. F. Towler, Y. Shen. Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation. *Separation and Purification Technology* **55**, 281-291 (2007).
- 55 F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati. Physical and Chemical Properties of Nanocomposite Polymer Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 10632-10638 (1999).
- 56 W. Caseri, Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties. *Macromolecular Rapid Communications* **21**, 705-722 (2000).
- 57 E. R. Kleissl, J. Boehm, J. Hausselt, T. Hanemann. Thermoplastic polymer nanocomposites for applications in optical devices. *Materials Science and Engineering C* **26**, 1067-1071 (2006).
- 58 A. Pucci, M. Boccia, F. Galembeck, C. A. P. Leite, N. Tirelli, G. Ruggeri. Luminescent nanocomposites containing CdS nanoparticles dispersed

- into vinyl alcohol based polymers. *Reactive & Functional Polymers* **68**, 11441-11151 (2008).
- 59 D. Yun, W. Feng, H. Wu, K. Yoshino. Efficient conjugated polymer-ZnSe and -PbSe nanocrystals hybrid photovoltaic cells through full solar spectrum utilization. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **93**, 1208-1213 (2009).
- 60 R. Sanjinés, M. D. Abad, C. Vaju, R. Smajda, M. Mionic, A. Magrez. Electrical properties and applications of carbon based nanocomposite materials: An overview. *Surface & Coating Technology* **206**, 727-733 (2011).
- 61 C. Li, T. Liang, W. Lu, C. Tang, X. Hu, M. Cao, J. Liang. Improving the antistatic ability of polypropylene fibers by inner antistatic agent filled with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* **64**, 2089-2096 (2004).
- 62 L. Flandin, Y. Bréchet, J.-Y. Cavallé. Electrical conductive polymer nanocomposites as deformation sensors. *Composites Science and Technology* **61**, 895-901 (2001).
- 63 W. Cheung, P. L. Chiu, R. R. Parajuli, Y. Ma. Fabrication of high performance conducting polymer nanocomposites for biosensors and flexible electronics: summary of the multiple roles of DNA dispersed and functionalized single walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry* **19**, 6465-6480 (2009).
- 64 B. Fiedler, F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, M. C.M. Nolte, K. Schulte. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites Science and Technology* **66**, 3115-3125 (2006).
- 65 X. L. Xie, Y. W. Mai, X. P. Zhou. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering R* **49**, 89-112 (2005).
- 66 Y. S. Song, J. R. Youn. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. *Carbon* **43**, 1378-1385 (2005).
- 67 C. A. A. Orta, M. G. N. Velázquez, J. J. B. Ramos, J. A. V. Garza, P. G. Morones, C. J. E. González. Proceso de desaglomeración, fragmentación y reducción de tamaño de los aglomerados de nanopartículas mediante la aplicación de ondas de ultrasonido en fase gas. México patent (2010).
- 68 C. A. Á. Orta, J. G. M. Colunga, C. E. R. López, V. J. C. Delgado, P. G. Morones, J. A. V. Garza, M. E. E. Juárez, C. J. E. Gonzalez, J. A. R. González, D. B. Basquez. Continuous Method Assisted By Ultrasound With A Variable Amplitude And Frequency For The Preparation Of Nanocomposites Based On Polymers And Nanoparticles. México patent (2010).
- 69 P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites: Part A* **41**, 1345-1367 (2010).

- 70 P. C. Ma, J. K. Kim, B. Z. Tang. Effects of silane functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Composites Science and Technology* **67**, 2965-2972 (2007).
- 71 B. P. Singh, D. Singh, R. B. Mathur, T. L. Dhama. Influence of Surface Modified MWCNTs on the Mechanical, electrical and Thermal Properties of Polyimide Nanocomposites. *Nanoscale Res Lett* **3**, 444-453 (2008).
- 72 O. D. Velev, S. Gupta. Materials Fabricated by Micro- and Nanoparticle Assembly- The Challenging Path from Science to Engineering. *Advanced Materials* **21**, 1879-1905 (2009).
- 73 G. Ke, W. Guan, C. Tang, W. Guan, D. Zeng, F. Deng. Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with a Low Molecular Weight Chitosan. *Biomacromolecules* **8**, 322-326 (2007).
- 74 J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, M. D. Halls, D. H. Waldeck, G. C. Walker. Noncovalent Engineering of Carbon Nanotubes Surfaces by Rigid, Functional Conjugate Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 9034-9035 (2002).
- 75 M. Liu, Y. Yang, T. Zhu, Z. Liu. Chemical Modification of single-walled carbon nanotubes with peroxytrifluoroacetic acid. *Carbon* **43**, 1470-1478 (2005).
- 76 P. Liu, Modifications of carbon nanotubes with polymers. *European Polymer Journal* **41**, 2693-2703 (2005).
- 77 Y. Wang, Z. Iqbal, S. Mitra. Microwave-induced rapid chemical functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Carbon* **43**, 1015-1020 (2005).
- 78 Z. Hou, B. Cai, H. Liu, D. Xu. Ar. O₂, CHF₃, and, SF₆ plasma treatments of screen-printed carbon nanotube films for electrode applications. *Carbon* **46**, 405-413 (2008).
- 79 Q. Li, Y. Ma, C. Mao, C. Wu. Grafting modification and structural degradation of multi-walled carbon nanotubes under the effect of ultrasonics sonochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry* **16**, 752-757 (2009).
- 80 K. Savolainen, L. Pykkänen, H. Norppa, G. Falck, H. Lindberg, T. Tuomi, M. Vippola, H. Alenius, K. Hämeri, J. Koivisto, D. Brouwer, D. Mark, D. Bard, M. Berges, E. Jankowska, M. Posniak, P. Farmer, R. Singh, F. Krombach, P. Bihari, G. Kasper, M. Seipenbusch. Nanotechnologies, engineered nanomaterials and occupational health and safety- A review. *Safety Science* **48**, 957-963 (2010).
- 81 S. M. Hussain, L. K. B. Stolle, A. M. Schrand, R. C. Murdock, K. O. Yu, D. M. Mattie, J. J. Schlager, M. Terrones. Toxicity Evaluation for Safe Use of Nanomaterials: Recent Achievements and Technical Challenges. *Advanced Materials* **21**, 1549-1559 (2009).
- 82 V. Türk, C. Kaiser, S. Schaller. Invisible but tangible? Societal opportunities and risks of nanotechnologies. *Journal of Cleaner Production* **16**, 1006-1009 (2008).
- 83 M. N. Moore, Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of aquatic environment? *Environment International* **32**, 967-976 (2006).

- 84 G. Morose, The % principles of "Design for Safer Nanotechnology". *Journal of Cleaner Production* **18**, 285-289 (2010).
- 85 J. Le, S. Mahendra, P. J. J. Alvarez. Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. *ACS NANO* **4**, 3580-3590 (2010).
- 86 N. B. Hatzigrigoriou, C. D. Papaspyrides. Nanotechnology in Plastic Food-Contac Materials. *Journal of Applied Polymer Science* (2011).
- 87 J. Gao, B. Zhao, M. E. Itkis, E. Bekyarova, H. Hu, Ve. Kranak, A. Yu, R. C. Haddon. Chemical Engineering of the Single-Walled Carbon Nanotube-Nylon 6 Interface. *Journal American Chemical Society* **128**, 7492-7496 (2006).
- 88 D. Eder, Carbon Nanotube-Inorganic Hybrids. *Chemical Reviews* **110**, 1348-1385 (2010).
- 89 R. Hao, R. Xing, Z. Xu, Y. Hou, S. Gao, S. Sun. Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. *Advanced Materials* **22**, 2729-2742 (2010).
- 90 Q. Wei, J. Ji, J. Shen. Synthesis of Near-Infrared responsive Gold Nanorod/PNIPAAm Core/Shell Nanohybrids via Surface Initiated ATRP for Smart Drug Delivery. *Macromolecular Rapid Communications* **29**, 645-650 (2008).
- 91 T. L. Wang, C. G. Tseng. Polymeric Carbon Nanocomposites From Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized With Segmented Polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science* **105**, 1642-1650 (2007).
- 92 J. Zhang, J. Yang, Q. Wu, M. Wu, N. Liu, Z. Jin, Y. Wang. SiO₂/Polymer Hybrid Hollow Microspheres via double in Situ Miniemulsion Polymerization. *Macromolecules* **43**, 1188-1190 (2010).
- 93 H. Datta, N. K. Singha, A. K. Bhowmick. Beneficial Effect of Nanoclay in Atom Transfer Radical Polymerization of Ethyl Acrylate: A One Pot Preparation of Tailor-Made Polymer Nanocomposite. *Macromolecules* **41**, 50-57 (2008).
- 94 Y. Fang, L. Chen, C. F. Wang, S. Chen. Faciel Synthesis of Fluorescent Quantum Dot-Polymer Nanocomposites via Frontal Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **48**, 2170-2177 (2010).
- 95 S. Y. Khashirova, Y. I. Musaev, A. K. Mikitaev, Y. A. Malkanduev, M. K. Ligidov. Hybrid Nanocomposites Based on Guanidine Methacrylate Monomer and Polymer and Layered Aluminosilicates: Synthesis, Structure, and Properties. *Polymer Science Series B* **51**, 377-382 (2009).
- 96 G. Leone, F. Bertini, M. Canetti, L. Boggioni, P. Stagnaro, I. Tritto. In Situ Polymerization of Ethylene Using Metallocene Catalysts: Effect of Clay Pretreatment on the Properties of Highly Filled Polyethylene Nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **46**, 5390-5403 (2008).
- 97 X. Zhang, L. C. Simon. In Situ Polymerization of Hybrid Polyethylene-Alumina Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **290**, 573-583 (2005).

- 98 J. Kim, S. Kwak, S. M. Hong, J. R. Lee, A. Takahara, Y. Seo. Nonisothermal Crystallization Behaviors of Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization of High-Density Polyethylene on Multiwalled Carbon Nanotubes. *Macromolecules* **43**, 10545-10553 (2010).
- 99 Y. Huang, Y. Qin, Y. Zhou, H. Niu, Z. Z. Yu, J. Y. Dong. Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler-Natta Polymerization. *Chemistry of Materials* **22**, 4096-4102 (2010).
- 100 K. Kunal, S. Kalpana, K. Pawan. Microwave formation of polypyrrole/Ag nano-composite based on interfacial polymerization by use of AgNO₃. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **41**, 199-202 (2011).
- 101 L. Hu, D. Hach, D. Chaumont, C.-H. Brachais, J.-P. Couvercelle, A. Percheron. Comparison of various methods of grafting of modified-PEG onto maghemite nanoparticles in aqueous medium including synthesis by microwave refluxing. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **49**, 277-284 (2009).
- 102 J. M. Raquez, R. Narayan, P. Dubois. Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions. *Macromolecular Materials and Engineering* **293**, 447-470 (2008).
- 103 W. Lin, K. S. Moon, C. P. Wong. A combined process of in situ functionalization and microwave treatment to achieve ultrasmall thermal expansion of aligned carbon nanotube-polymer nanocomposites: toward applications as thermal interface materials. *Advanced Materials* **21**, 2421-2424 (2009).
- 104 M. N. Nadagouda, R. S. Varma. Microwave-assisted synthesis of crosslinked poly(vinyl alcohol) nanocomposites comprising single-walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes, and buckminsterfullerene. *Macromolecular Rapid Communications* **28**, 842-847 (2007).
- 105 H. Weickmann, J. C. Tiller, R. Thomann, R. Mülhaupt. Metallized Organoclays as New Intermediates for Aqueous Nanohybrid Dispersions, Nanohybrid Catalysts and Antimicrobial Polymer Hybrid Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* **209**, 875-883 (2005).
- 106 K. Saeed, S. Y. Park, S. Haider, J. B. Back. In situ Polymerization of Multi-Walled Carbon nanitube/Nylon-6 Nanocomposites and Their Electrospun Nanofibers. *Nanoscale Research Letters* **4**, 39-46 (2009).
- 107 F. Wu, T. Xie, G. Yang. Characterization of PBT/POSS nanocomposites prepared by in situ polymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) initiated by functionalized POSS. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics* **48**, 1853-1859 (2010).
- 108 B. Yan, X. L. Wang, J. L. Liu. Photophysical properties of ternary hybrid system of lanthanide center linking organically modified silica and polymeric chain. *Photochemistry and Photobiology* **87**, 602-610 (2010).
- 109 J. A. King, K. W. Tucker, J. D. Meyers, E. H. Weber, M. L. Clingerman, K. R. Ambrosius. Factorial Design Approach Applied to Electrically and

- Thermally Conductive Nylon 6,6. *Polymer Composites* **22**, 142-154 (2001).
- 110 M. Endo, S. Koyama, Y. Matsuda, T. Hayashi, Y.-A. Klm. Thrombogenicity and Blood Coagulation of a Microcatheter Prepared from Carbon Nanotube Nylon-Based Composite. *Nano Letters* **5**, 101-105 (2005).
- 111 G. Reinisch, U. Gohlke Comparative investigations on the kinetics and mechanism of the polymerization of caprolactam catalyzed by phosphorous acid. *Faserforsch. Textiltech.* **23**, 415-420 (1972).
- 112 H. K. Reimschuessel, *Ring-Opening Polymerization*. K.C. Frisch and S.L. Reegen edn, (Marcel Dekker, 1969).
- 113 J. Sebenda, *Lactam-Based Polyamides*. (CRC Press, 1991).
- 114 S. M. Aharoni, Interpenetrating blends of rigid aromatic fractal polyamides and nylon-6. *Polymers for Advanced Technologies* **6**, 383-393 (1995).
- 115 S. M. Aharoni, U. S. patent (1996).
- 116 H. K. Reimschuessel, Nylon 6. Chemistry and mechanisms. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* **12**, 65-139 (1977).
- 117 C. A. Kruissink, G. M. van der Want, A. J. Staverman. On the Mechanism of the Polymerization of ϵ -Caprolactam. I. The Polymerization Initiated by ϵ -Aminocaproic Acid. *Journal of Polymer Science* **30**, 67-80 (1958).
- 118 P. H. Hermans, D. Heikens, P. F. Van Velden. On the mechanism of the polymerization of ϵ -caprolactam II. The polymerization in the presence of water. *Journal of Polymer Science* **30**, 81-104 (1958).
- 119 S. M. Aharoni, *n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties*. 34-61 (Jhon Wiley & Sons Ltd., 1997).
- 120 Y. P. Khanna, Overview of Transtition Phenomenon in Nylon-6. *Macromolecules* **25**, 3298-3300 (1992).
- 121 J. W. Mintmire, C. T. White. Electronic and Structural Properties of Carbon Nanotubes. *Carbon* **33**, 893-902 (1995).
- 122 R. S. Ruoff, D. C. Lorents. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon* **33**, 925-930 (1995).
- 123 M. Monthieux, V. L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon* **44**, 1621-1623 (2006).
- 124 C. A. Cooper, R. J. Young, M. Halsall. Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **32**, 401-411 (2001).
- 125 G. Gao, T. Cagin, W. A. Goddard III. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology* **9**, 184-191 (1998).
- 126 J. C. Charlier, Defects in Carbon Nanotubes. *Accounts of Chemical Research* **35**, 1063-1069 (2002).
- 127 Z. E. Horváth, A. A. Koós, K. Kertész, G. Molnár, G. Vértesy, M. C. Bein, T. Frigyes, Z. Mészáros, J. Gyulai, L. P. Biró. The role of defects in chemical sensing properties of carbon nanotube films. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **93**, 495-504 (2008).

- 128 T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* **358**, 220-222 (1992).
- 129 T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters* **243**, 49-54 (1995).
- 130 P. C. Eklund, B. K. Pradhan, U. J. Kim, Q. Xiong. Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Ultrafast Pulses from a Free Electron Laser. *Nano Letters* **2**, 561-566 (2002).
- 131 M. Chen, C.-M. Chen, C.-F. Chen. Preparation of high yield multi-walled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition at low temperature. *Journal of Materials Science* **37**, 3561-3567 (2002).
- 132 J.-B. Parka, G.-S. Choia, Y.-S. Choa, S.-Y. Honga, D. Kima, S.-Y. Choib, J.-H. Leeb, K.-I. Chob. Characterization of Fe-catalyzed carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth* **244**, 211-217 (2002).
- 133 M. Su, B. Zheng, J. Liu. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chemical Physics Letters* **322**, 321-326 (2000).
- 134 R. Alexandrescu, A. Crunteanu, R.-E. Morjan, I. Morjan, F. Rohmund, L.K.L. Falk, G. Ledoux, F. Huisken. Synthesis of carbon nanotubes by CO₂-laser-assisted chemical vapour deposition. *Infrared Physics & Technology* **44**, 43-50 (2003).
- 135 P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters* **313**, 91-97 (1999).
- 136 R. L. V. Wal, T. M. Ticich. Flame and Furnace Synthesis of Single-Walled and Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanofibers. *Journal of Physics Chemistry B* **105**, 10249-10256 (2001).
- 137 R. R. Schlittler, J. W. Seo, J. K. Gimzewski, C. Durkan, M. S. M. Saifullah, M. E. Welland. Single crystal of single-walled carbon nanotubes formed by self-assembly. *Science* **292**, 1136-1139 (2001).
- 138 K. Lau, C. Gu, D. Hui. A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials. *Composites: Part B* **37**, 425-436 (2006).
- 139 G. Overney, W. Zhong, D. Tománck. Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules. *ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK D ATOMS, MOLECULES AND CLUSTERS* **27**, 93-96 (1993).
- 140 J. P. Lu, Elastic properties of single and multilayered nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **58**, 1649-1652 (1997).
- 141 M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* **381**, 678 - 680 (1996).
- 142 P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Uzgarte, W. A. de Heer. Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. *Science* **283**, 1513 (1999).

- 143 E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science* **277**, 1971-1975 (1997).
- 144 J. P. Salvetat, A. J. Kulik, J. M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N. A. Burnham, L. Forró. Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes. *Advanced Materials* **11**, 161-165 (1999).
- 145 M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science* **287**, 637-640 (2000).
- 146 J. P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J. M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, L. Forró. Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes. *Physical review Letters* **82**, 944-947 (1999).
- 147 M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical review Letters* **84**, 5552-5555 (2000).
- 148 C. Mikó, M. Milas, J. W. Seo, E. Couteau, N. Barisic, R. Gaál, L. Forró. Effect of electron irradiation on the electrical properties of fibers of aligned single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **83**, 4622-4625 (2003).
- 149 A. Kis, G. Csányi, J. P. Salvetat, T.-N. Lee, E. Couteau, A. J. Kulik, W. Benoit, J. Brugger, L. Forró. Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging. *Nature Materials* **3**, 153-157 (2004).
- 150 S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, L. Sun. Mechanical and physical properties on carbon nanotube. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1153-1158 (2000).
- 151 M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Ch, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, R. Superfine. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature* **389**, 582-584 (1997).
- 152 Y. Li, K. Wang, J. Wei, Z. Gu, Z. Wang, J. Luo, D. Wu. Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands. *Carbon* **43**, 31-35 (2005).
- 153 A. Pantano, D. M. Parks, M. C. Boyce. Mechanics of deformation of single- and multi-wall carbon nanotubes. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **52**, 789-821 (2004).
- 154 H. Dai, E. W. Wong, C. M. Liebert. Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes. *Science* **272**, 523-526 (1996).
- 155 T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature* **382**, 54-56 (1996).
- 156 P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Physical review Letters* **87**, 215502-215504 (2001).

- 157 D. Yan, G. Yang. Synthesis and Properties of Homogeneously Dispersed Polyamide 6/MWNTs Nanocomposites via Simultaneous In Situ Anionic Ring-Opening Polymerization and Compatibilization. *Journal of Applied Polymer Science* **112**, 3620-3626 (2009).
- 158 C. Zhao, G. Hu, R. Justice, D. W. Schaefer, S. Zhang, M. Yang, C. C. Han. Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization. *Polymer* **46**, 5125-5132 (2005).
- 159 L. Qu, L. M. Veca, Y. Lin, A. Kitaygorodskiy, B. Chen, A. M. McCall, J. W. Connell, Y.-P. Sun. Soluble Nylon-Functionalized Carbon Nanotubes from Anionic Ring-Opening Polymerization from Nanotube Surface. *Macromolecules* **38**, 10328-10331 (2005).
- 160 M. Yang , Y. Gao , H. Li, A. Adronov. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes with polyamide 6 by anionic ring-opening polymerization. *Carbon* **45**, 2327-2333 (2007).
- 161 D. Yan, T. Xie, G. Yang. In Situ Synthesis of Polyamide 6/MWNTs Nanocomposites by Anionic Ring Opening Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **111**, 1278-1285 (2009).
- 162 S. Huang, T. Liu, W.-D. Zhang, W. C. Tjiu, C. Hec, X. Lu. Grafting polyamide 6 onto multi-walled carbon nanotubes using microwave irradiation. *Polymer International* **59**, 1346-1349 (2010).
- 163 C. Xu, Z. Jia, D. Wu, Q. Han, T. Meek. Fabrication of Nylon-6/Carbon Nanotube Composites. *Journal of Electronic Materials* **35**, 954-957 (2006).
- 164 J. Gao, M. E. Itkis, A. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, R. C. Haddon. Continuous Spinning of a Single-Walled Carbon Nanotube-Nylon Composite Fiber. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 3847-3854 (2005).
- 165 K. Saeed, S. Y. Park. Preparation of Multiwalled Carbon Nanotube/Nylon-6 Nanocomposites by In-Situ Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **106**, 3729-3735 (2007).
- 166 R. d' Agostino, *Plasma Deposition Treatment, and Etching of Polymers*. 544 (Elsevier Science, 1990).
- 167 M. Tezuka, M. Iwasaki. Plasma-induced degradation of aniline in aqueous solution. *Thin Solid Films* **386**, 204-207 (2001).
- 168 J. G. Birmingham, R. R. Moore. Reactive bed plasma air purification. U. S. A. patent 4,954,320 (1990).
- 169 S. J. Lee, H. K. Baik, Jae-eun Yoo, J. H. Han. Large scale synthesis of carbon nanotubes by plasma rotating arc discharge technique. *Diamond and Related Materials* **11**, 914-917 (2002).
- 170 Z. F. Ren, Z. P. Huang, D. Z. Wang, J. G. When, J. W. Xu, J. H. Wang, L. E. Calvet, J. chen, J. F. Klemic, M. A. Reed. Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot. *Applied Physics Letters* **75**, 1086-1088 (1999).
- 171 P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, N. Huang. Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **36**, 143-206 (2002).

- 172 M. Ulbricht, G. Belfort. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone. *Journal of Membrane Science* **111**, 193-215 (1996).
- 173 K. Schröder, A. Meyer-Plath, D. Keller, W. Besch, G. Babucke, A. Ohl. Plasma-Induced Surface Functionalization of Polymeric Biomaterials in Ammonia Plasma. *Contributions to Plasma Physics* **41**, 562-572 (2001).
- 174 L. F. Ramos-de Valle, M. G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández. Surface modification of CNFs via plasma polymerization of styrene monomer and its effect on the properties of PS/CNF nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **107**, 1893-1899 (2008).
- 175 Q. Chen, L. Dai, M. Gao, S. Huang, A. Mau. Plasma Activation of Carbon Nanotubes for Chemical Modification. *Journal of Physics and Chemistry B* **105**, 618-622 (2001).
- 176 P. He, D. Shi, J. Lian, L. M. Wang, R. C. Ewing, W. V. Ooij, W. Z. Li, Z. F. Ren. Plasma deposition of thin carbofluorine films on aligned carbon nanotube. *Applied Physics Letters* **86**, 043107 - 043107-043103 (2005).
- 177 P. He, J. Lian, D. Shi, L. Wang, W. V. Ooij, D. Mast, W. Z. Li, Z. F. Ren. in *Mechanical Properties of Nanostructured Materials and Nanocomposites*. 359-365 (Materials Research Society Proceedings).
- 178 D. Shi, J. Lian, P. He, L. M. Wang, W. Schulz, Y. Liu, D. B. Mast. Plasma deposition of Ultrathin polymer films on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **81**, 5216-5218 (2002).
- 179 C. Chen, B. Liang, A. Ogino, X. Wang, M. Nagatsu. Amino group introduction onto multiwall carbon nanotubes by NH₃/Ar plasma treatment. *Carbon* **48**, 939-948 (2010).
- 180 J. Chen, Z. H. Zhu, Q. Ma, L. Li, V. Rudolph, G. Q. Lu. Effects of pre-treatment in air microwave plasma on the structure of CNTs and the activity of Ru/CNTs catalysts for ammonia decomposition. *Catalysis Today* **148**, 97-102 (2009).
- 181 J.-H. Lee, S.-B. Yang, H.-T. Jung. Carbon Nanotubes-Polypropylene Nanocomposites for Electrostatic. *Macromolecules* **42**, 8328-8334 (2009).
- 182 L. Vandsburger, E. J. Swanson, J. Tavares, J.-L. Meunier, S. Coulombe. Stabilized aqueous dispersion of multi-walled carbon nanotubes obtained by RF glow-discharge treatment. *Journal of Nanoparticle Research* **11**, 1817-1822 (2009).
- 183 C.-C. Lin, H.-C. Huang. Radio frequency oxygen-plasma treatment of carbon nanotube electrodes for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources* **188**, 332-337 (2009).
- 184 D. Shi, Y. Guo, Z. Dong, J. Lian, W. Wang, G. Liu, L. Wang, R. C. Ewing. Quantum-Dot-Activated Luminescent Carbon Nanotubes via a Nano Scale Surface Functionalization for in vivo Imaging. *Advanced Materials* **19**, 4033-4037 (2007).
- 185 D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews* **20**, 1-47 (1991).

- 186 C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews* **27** (1998).
- 187 C. O. Kappe, Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 6250-6284 (2004).
- 188 A. Steinreiber, A. Stadler, S. F. Mayer, K. Faber, C. O. Kappe. High-speed microwave-promoted Mitsunobu inversions. Application toward the deracemization of sulcatol. *Tetrahedron Letters* **42**, 6283-6286 (2001).
- 189 J. Jacob, L. H. L. Chia, F. Y. C. Boey. Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *Journal of Materials Science* **30**, 5321-5327 (1995).
- 190 J. G. P. Binner, N. A. Hassine, T. E. Cross. The possible role of the pre-exponential factor in explaining the increased reaction rates observed during the microwave synthesis of titanium carbide. *Journal of Materials Science* **30**, 5389-5393 (1995).
- 191 C. Shibata, T. Kashima, K. Ohuchi. Non thermal Influence of Microwave Power on Chemical Reactions. *Japanes Journal of Applied Physics* **35**, 316-319 (1996).
- 192 D. A. Lewis, J. D. Summers, T. C. Ward, J. E. McGrath. Accelerated imidization reactions using microwave radiation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **30**, 1647-1653 (1992).
- 193 F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U. S. Schubert. Microwave-Assisted Polymer Synthesis: State-of-the-Art and Future Perspectives. *Macromolecular Rapid Communications* **25**, 1739-1769 (2004).
- 194 R. Hoogenboom, U. S. Schubert. Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a rapidly Expanding Field of Research. *Macromolecular Rapid Communications* **28**, 368-386 (2007).
- 195 C. Ebner, T. Bodner, F. Stelzer, F. Wiesbrock. One Decade of Microwave-Assisted Polymerization: Quo vadis? *Macromolecular Rapid Communications* **32**, 254-288 (2011).
- 196 K. Kempe, C. R. Becer, U. S. Schubert. Microwave-Assisted Polymerizations: Recent Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **44**, 5825-5842 (2011).
- 197 M. M. A. Nikje, F. Nazari. Microwave-Assisted Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) [PET] at Atmospheric Pressure. *Advanced in polymer Technology* **25**, 242-246 (2006).
- 198 U. Klu, A. Krzan. Rapid microwave induced depolymerization of polyamide-6. *Polymer* **41**, 4361-4365 (2000).
- 199 N. Beldjoudi, A. Gourdenne. Microwave curing of epoxy resins with diaminodiphenylmethane—IV. Average electrical power and pulse length dependence in pulsed irradiation. *Europen Polymer Journal* **24**, 265-270 (1988).
- 200 I. J. Chabinsky, Practical Applications of Microwave Energy in the Rubber Industr. *Elastomerics* **115**, 17-20 (1983).

- 201 I. Bilecka, P. Elser, M. Niederberger. Kinetic and thermodynamic aspects in the microwave-assisted synthesis of ZnO nanoparticles in benzyl alcohol. *ACS Nano* **3**, 467-477 (2009).
- 202 K. MacKenzie, O. Dunens, A. T. Harris. A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion. *Separation and Purification Technology* **66**, 209-222 (2009).
- 203 J. Liu, M. R. i Zubiri, B. Vigolo, M. Dossot, Y. Fort, J.-J. Ehrhardt, E. McRae. Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes. *Carbon* **45**, 885-891 (2007).
- 204 S. R. Chowdhury, Y. Chen, Y. Wang, S. Mitra. Microwave-induced rapid nanocomposite synthesis using dispersed single-wall carbon nanotubes as the nuclei. *Journal of Materials Science* **44**, 1245-1250 (2009).
- 205 H.-X. Wu, X.-Q. Qiu, W.-M. Cao, Y.-H. Lin, R.-F. Cai, S.-X. Qian. Polymer-wrapped multiwalled carbon nanotubes synthesized via microwave-assisted in situ emulsion polymerization and their optical limiting properties. *Carbon* **45**, 2866-2872 (2007).
- 206 T. J. Imholt, C. A. Dyke, B. Hasslacher, J. M. Perez, D. W. Price, J. A. Roberts, J. B. Scott, A. Wadhawan, Z. Ye, and J. M. Tour. Nanotubes in microwave fields: light emission, intense heat, outgassing, and reconstruction. *Chemistry of Materials* **15**, 3959-3970 (2003).
- 207 K. R. Paton, A. H. Windle. Efficient microwave energy absorption by carbon nanotubes. *Carbon* **46**, 1935-1941 (2008).
- 208 Z. Ye, W. D. Deering, A. Krokhin, J. A. Roberts. Microwave absorption by an array of carbon nanotubes: A phenomenological model. *Physical Review B* **74**, 075425-075425 (2006).
- 209 C. A. Avila-Orta, V. J. Cruz-Delgado, M. G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández, M. G. Méndez-Padilla, F. J. Medellín-Rodríguez. Surface modification of carbon nanotubes with ethylene glycol plasma. *Carbon* **47**, 1916-1921 (2009).
- 210 X. Cheng, J. Zhong, J. Meng, M. Yang, F. Jia, Z. Xu, H. Kong, H. Xu. Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes Dispersing in Water and Association with Biological Effects. *Journal of Nanomaterials*, **12**, doi:10.1155/2011/938491 (2011).
- 211 L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom. The role of surfactants in dispersión of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science* **128-130**, 37-46 (2006).
- 212 J. U. Lee, J. Huh, K. H. Kim, C. Park, W. H. Jo. Aqueous suspension of carbon nanotubes via non-covalent functionalization with oligothiophene-terminated poly(ethylene glycol). *Carbon* **45**, 1051-1057 (2007).
- 213 S. Y. Jo, S. C. Cho, K. H. Lee, H. S. Uhm. Hydrophobic Coating of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Using a HMDSP Glow Plasma under Low Pressure. *Journal of the Korean Physical Society* **53**, 641-645 (2008).
- 214 D. Yang, J. Hu, C. Wang. Synthesis and characterization of pH-responsive single-walled carbon nanotubes with a large number of carboxy groups. *Carbon* **44**, 3161-3167 (2006).

- 215 J. Rafiee, M. A. Rafiee, Z.-Z. Yu, N. Koratkar. Superhydrophobic to Superhydrophilic Wetting Control in Graphene Films. *Advanced Materials* **22**, 2151-2154 (2010).
- 216 L. Huang, S. P. Lau, H. Y. Yang, E. S. P. Leong, and S. F. Yu. Stable Superhydrophobic Surface via Carbon Nanotubes Coated with a ZnO Thin Film. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 7746-7748 (2005).
- 217 S. Chen, G. Wu, Y. Liu, d. Long. Preparation of Poly(acrylic acid) Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes by a Two-Step Irradiation Technique. *Macromolecules* **39**, 330-334 (2006).
- 218 X. Fang, C. D. Simone, E. Vaccaro, S. J. Huang, D. A. Scola. Ring-Opening Polymerization of ϵ -caprolactam and ϵ -caprolactone via Microwave Irradiation. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **40**, 2264-2275 (2002).
- 219 K. Kelar, B. Jurkowski. Properties of Anionic Polymerized ϵ -caprolactam in the Presence of Carbon Nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science* **104**, 3010-3017 (2007).
- 220 E. Turska, S. Gogolewski. Study on crystallization of nylon-6 (polycapramide): Part 2. Effect of molecular weight on isothermal crystallization kinetics., 629-641 (1971).
- 221 M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports* **409**, 47-99 (2005).
- 222 T. Belin, F. Epron. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering B* **119**, 105-118 (2005).
- 223 Y.-L. Hsin, J.-Y. Lai, K. C. Hwang, S.-C. Lo, F.-R. Chen, J. J. Kai. Rapid surface functionalization of iron-filled multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* **44**, 3328-3335 (2006).
- 224 J. Nelson, M. Archibald, W. L. Thompson, G. F. Tiefenbruck. Process for the surface modification of particles. U. S. A. patent WO 2009/131910 A2 (2009).
- 225 M. Somenath, I. Zafar. Microwave induced functionalization of single wall carbon nanotubes and composites prepared therefrom. USA patent US 7,754,054 (2010).
- 226 A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. Chang, G. Chen, P. C. Eklund. Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Selective Microwave Heating of Catalyst Particles. *Journal of Physics and Chemistry B* **106**, 8671-8675 (2002).
- 227 Y. Chen, Z. Iqbal, S. Mitra. Microwave-Induced Controlled Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes without Sidewall Functionalization. *Advanced Functional Materials* **17**, 3946-3951 (2007).
- 228 C. H. Lau, R. Cervini, S. R. Clarke, M. G. Markovic, J. G. Matison, S. C. Hawkins, C. P. Huynh, G. P. Simon. The effect of functionalization on structure and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research* **10**, 77-88 (2008).
- 229 E. Logakis, C. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, C. Stergiou, J. Pionteck, P. Pötschke, m. Miscusik, M. Omastova. Structure–Property Relationships in

- Polyamide 6/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics* **47**, 764-774 (2009).
- 230 I. Y. Phang, J. Ma, L. Shen, T. Liu, W.-D. Zhang. Crystallization and melting behavior of multi-walled carbon nanotube-reinforced nylon-6 composites. *Polymer International* **55**, 71-79 (2006).
- 231 J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu, F. Liu. Polymorphism of Nylon-6 in Multiwalled Carbon Nanotubes/Nylon-6 Composites. *Journal of polymer Science: Part B: Polymer Physics* **44**, 1499-1512 (2006).
- 232 M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon* **47**, 2-22 (2009).
- 233 B. Schartel, P. Pötschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad. Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites. *European Polymer Journal* **41**, 1061-1070 (2005).