

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

TESIS DE MAESTRÍA

"SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS DE NYLO-6 CON NANOPARTÍCULAS DE Ag Y TiO₂ MEDIANTE PROCESOS DE QUÍMICA VERDE: SÍNTESIS POR MICROONDAS"

Presenta: LCQ Asunción Yescas Yescas.

Asesores: Dr. Gregorio Cadenas Pliego

Dr. Pablo González Morones.

Saltillo, Coahuila

Diciembre 2015

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ASUNCIÓN YESCAS YESCAS FIRMA

TITULO: <u>Síntesis de Nanocompuestos Poliméricos Híbridos de Nylon-6</u> <u>con Nanopartículas de Ag y Tio2 Mediante Procesos de Química Verde:</u> Síntesis por Microondas.

10

ASESORES: Dr. Gregorio Cadenas Pliego	FIRMA	- Paro
Dr. Pablo González Morones	FIRMA	MA

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 <u>18</u>	de <u>Diciembre</u> de <u>2015</u>
M ENGACION CLOUIN	JE BA
Sello de la Institución	Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández Director General del CIQA

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 18 de diciembre de 2015

ASUNCIÓN YESCAS YESCAS Nombre y Firma

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

TESIS

Síntesis de Nanocompuestos Poliméricos Híbridos de Nylon-6 con Nanopartículas de Ag y Tio2 Mediante Procesos de Química Verde: Síntesis por Microondas

Presentada por:

ASUNCIÓN YESCAS YESCAS

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Gregorio Cadenas Pliego Dr. Pablo González Morones

SINODALES

Dr. Carlos Jose Espinoza González

Presidente

Dra. Leticia Larios López Secretario

Dra. Guadalupe/Neira Velázquez Vocal

Saltillo, Coahuila

Diciembre, 2015

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



TESIS

"SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS HÍBRIDOS DE NYLO-6 CON NANOPARTÍCULAS DE Ag Y TIO2 MEDIANTE PROCESOS DE QUÍMICA VERDE: SÍNTESIS POR MICROONDAS"

Presentado por:

LCQ. ASUNCIÓN YESCAS YESCAS

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesores:

Dr. Gregorio Cadenas Pliego

Dr. Pablo González Morones

Saltillo, Coahuila.

Diciembre 2015

DEDICATORIA

En primer lugar agradezco a Dios por darme la oportunidad de ser y estar en este mundo, agradezco por sus dones y bendiciones generosas.

También agradezco a mis amados padres Lamberto Yescas Castillo y Auréa Yescas Pérez, por todo el apoyo que siempre me brindan. Estoy agradecido porque dentro de todas las dificultades de la vida, me han ofrecido un ambiente propicio para poder ser un libre pensador y para tomar las oportunidades adecuadas que me llevan a un camino en el cual quiero estar y que es el medio para alcanzar mi propósito. Como recompensa al esfuerzo que han tenido que hacer mis padres, al inicio de mi encuentro con las ciencias químicas, les ofrezco humildemente esta meta cumplida, porque este el fruto de la semilla que sembraron hace algunos años. Gracias también, porque me dieron las herramientas básicas para tomar las cosas positivas de la vida en cualquier situación y salir adelante siempre, mediante el autoaprendizaje.

Mi trabajo también está dedicado para mi querida hermana por su apoyo siempre oportuno y a mis sobrinos que quiero inconmensurablemente, porque son parte importante de mi vida y me ofrecen su cariño ilimitado.

Agradezco a amigos que siempre han estado conmigo en las buenas y en las malas, porque siempre me dan ánimo y porque los quiero mucho también.

Estoy agradecido con mi País, mi querido México. Hay muchas cosas que arreglar, pero si estatesis representa una pequeña aportación por el bien de México, que así sea, y con orgullo se lo dedico.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico a través del proyecto no. 132699, titulado "Desarrollo de Nanohíbridos Poliméricos con Funcionalidad Biológica Mediante Métodos de Química Verde: Síntesis Asistida por Microondas", y por el apoyo económico para realizar mis estudios de Maestría en Tecnología de Polímeros.

Profundamente al Centro de Investigación en Química Aplicada, por bríndarme la oportunidad de ser parte de su programa de posgrado, y por todo el apoyo que recibí durante esta etapa de mi crecimiento profesional.

A mis asesores Dr. Carlos Alberto Ávila Orta, Dr. Gregorio Cadenas Pliego y especialmente al Dr. Pablo González Morones por el apoyo que siempre me brindaron. Agradezco sinceramente y con todo respeto al Dr. Pablo González Morones por su invaluable enseñanza durante estos dos años de desarrollo de tesis, por su enorme paciencia y por sus consejos. También agradezco totalmente al Dr. Calos Ávila Orta por haberme permitido ser parte de su equipo de trabajo en el laboratorio de Materiales Avanzados, en el cual he recibido adecuadas y valiosas herramientas para poder seguir adelante con mi formación académica. Agradezco al Dr. Gregorio Cadenas Pliego por apoyarme en dudas de tipo químicas.

A mis sinodales, Dr. Carlos José Espinoza González, Dr. Leticia Larios López, y Dra. María Guadalupe Neira Velázquez, que mediante sus sugerencias realizaron apropiadas aportaciones a mi trabajo de tesis.

Al Laboratorio Central de Instrumentación Analítica, a la Dra. Silvia Guadalupe Solís Rosales, M.C María Luisa López Quintanilla, M.C Blanca Huerta Martínez, Q.F.B Miriam Lozano Estrada, L.C.Q Josefina Zamora Rodríguez, Lic. María Guadalupe Méndez Padilla, Dr. Enrique Díaz Barriga, Lic. Jesús Ángel Cepeda Garza y M.C Silvia Torrez Rincón por el soporte técnico en las mediciones de SEM, STEM, TEM, DSC, TGA, WAXD, FTIR, Microscopía Óptica y GPC. También a la M.C Rosario Rangel Ramírez, a la Técnico Marcelina Sánchez Adame por el soporte técnico en las mediciones de DSC y RAMN. Al Dr. Manuel mata por su apoyo en las mediciones realizadas en SAXs. Gracias por todo el apoyo brindado en la etapa de caracterización de mi trabajo de Tesis.

Agradezco al Dr. Salvador Fernández Tavizón por su apoyo con sus equipos del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos. También agradezco a Juan Uriel Peña Castillo, Daniel Alvarado Medrano y José Luis Peña Solís, por su apoyo en la obtención de material bibliográfico importante para mi tema de tesis. Al Dr. Carlos Alberto Gallardo Vega y a la Dra. Hortensia Ortega Ortíz, por su valioso apoyo en la caracterización química y antimicrobiana respectivamente, que fueron de mucha importancia en este tema de Tesis.

Al Dr. Oliverio Rodríguez Fernández director del CIQA. A la coordinación de posgrado, M.C Gladys de los Santos Villarreal, Dr. Luis Alfonso García Cerda, Nancy Espinosa e Imelda Vargas por todo el apoyo recibido en las actividades relacionadas con posgrado-alumno.

A todos, muchas Gracias!!!

RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis *in-situ* de nanocompuestos poliméricos híbridos (NCPHs) de Nylon-6 con nanopartículas (NPs) de plata (Ag) y dióxido de titanio (TiO₂), en el cual se estudió el efecto de la interacción de las microondas con las NPs de Ag y TiO₂, sobre: la dispersión e hibridación de las mismas NPs dentro de la matriz polimérica del Nylon-6 y sobre las propiedades de los NCPHs sintetizados por el método de polimerización in-situ asistido por microondas. La síntesis de los NCPHs se realizó mediante calentamiento por microondas evaluando tres potencias y tres tiempos de irradiación. Se analizó el efecto de la interacción de las microondas con las nanopartículas de Ag y TiO₂, sobre: el proceso de polimerización de los NCPHs evaluando dos parámetros (temperatura y presión del sistema), así como también sobre las propiedades de los NCPHs tales como: morfológicas, térmicas, antimicrobianas, entre otras. También se evaluó de manera cualitativa y cuantitativa, la composición química y el porcentaje de hibridación de los NCPHs, por diferentes técnicas de caracterización y como resultado de estas, se propuso un mecanismo de la posible interacción de las nanopartículas con el Nylon-6. De los resultados obtenidos se concluyó que las NPs de Ag y TiO₂, absorbieron la radiación de microondas y afectaron el proceso de síntesis de los NCPHs, modificando la velocidad de calentamiento y el comportamiento de la presión del sistema de reacción. Se observó que la variación del tiempo y potencia de irradiación del microondas, afectó sin una tendencia clara, los parámetros de polimerización de los NCPHs y del Nylon-6. La interacción producida entre la radiación de microondas y las NPs de Ag y TiO₂, afectó considerablemente las propiedades de los NCPHs. No obstante, la variación de la potencia y el tiempo de irradiación de microondas no generó una tendencia directa en la variación de las propiedades de los NCPHs. La interacción producida entre las microondas y las NPs de Ag y TiO₂, propició que el Nylon-6 se injertara sobre la superficie de las mismas NPs, muy probablemente esta unión sea de naturaleza química. Así mismo, mediante este trabajo, también se observó que las microondas tiene un alto potencial en cuanto al ahorro de energía para realizar procesos de síntesis como la de Nylon-6, y posiblemente en sistemas de síntesis de otros polímeros y NCPHs.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABLAS	v
RESUMEN	vi
INTRODUCCIÓN	vii
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Nanocompuestos poliméricos híbridos (NCPHs)	1
1.1.1 Propiedades	2
1.1.2 Síntesis de NCPHs	4
1.2 Síntesis de NCPHs por Química verde	7
1.2.1 Procesos de química verde aplicada a la síntesis de los NCPHs	9
1.2.1.1 Ultrasonido	9
1.2.1.2 Fotocurado	10
1.2.1.3 Plasma	10
1.2.1.3 Microondas	11
1.3 Síntesis de NCPHs por microondas	11
1.3.1 Polimerización asistida por microondas	14
1.3.2 Interacción entre las nanopartículas (NPs) y las microondas	17
1.4 Síntesis por microondas de NCPHs antimicrobianos	19
1.4.1 Síntesis de Nylon-6 por microondas y sus nanocompuestos	22
1.4.2 NPs de plata y TiO ₂	26
1.4.3 Síntesis de NCPHs de Ag y TiO2 por microondas	30
1.4.4 Relación síntesis por microondas – propiedad de NCPHs de Ag y	TiO ₂ 33
2. JUSTIFICACIÓN	35
3. HIPÓTESIS	35
4. OBJETIVOS	36
4.1 Objetivo General	36
4.2 Objetivos Específicos	36
5. PARTE EXPERIMENTAL	37
5.1 Materiales y Reactivos	37
5.2 Métodos	38
5.3 Técnicas de caracterización	41
6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	46

6.1 Estudio del efecto de la interacción entre las nanopartículas Ag, TiO ₂ y las microondas, sobre las variables del proceso de polimerización <i>in-situ</i> del Nylon-6 46
6.1.1 Estudio y análisis de la velocidad de calentamiento del proceso de polimerización del Nylon-6 y sus NCPHs46
6.1.2 Estudio del comportamiento de la presión sobre el proceso de polimerización <i>in-situ</i> del Nylon-6 y sus NCPHs58
6.1.3 Energía total aplicada al sistema de polimerización del Nylon-6 y sus NCPHs63
6.2 Estudio del efecto del tiempo y potencia del microondas sobre la interacción polímero-NP, conversión y las propiedades de los NCPHs
6.2.1 Estudio del efecto de potencia y tiempo de irradiación de las microondas sobre la interacción NPs-Nylon-6 en los NCPHs
6.2.2 Estudio del efecto de potencia y tiempo de irradiación de las microondas sobre la conversión del Nylon-6 y sus NCPHs68
6.2.2 Comportamiento del peso molecular, en función de la potencia y tiempo de irradiación, de los NCPHs69
6.2.3 Efecto de la potencia del microondas sobre el grado de dispersión- distribución de las NPs en los NCPHs74
6.2.4 Efecto de la potencia del microondas sobre la morfología de los NCPHs 78
6.2.5 Efecto del tiempo y potencia de irradiación del microondas sobre las propiedades térmicas de los NCPHs85
6.2.6 Efecto de la potencia de irradiación del microondas sobre la actividad antimicrobiana de los NCPHs95
6.3 Estudio y análisis de la morfología y composición química de las NPs de Ag y TiO ₂ extraídas de los NCPHs99
6.3.1 Efecto de la potencia de las microondas sobre la morfología de las NPs
6.3.2 Efecto de la potencia de las microondas sobre la composición química de las NPs
6.3.2.1 Hibridación de las NPs 112
6.3.2.2 Efecto de la potencia y del tiempo de irradiación de las microondas, sobre el grado de hibridación de las NPs
7. CONCLUSIONES
3. TRABAJO A FUTURO 132
). BIBLIOGRAFÍA

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Principios de la química verde.
Figura 1.2. Mecanismo general de actividad antimicrobiana ejercida por NPs en este
caso de plata dentro de una matriz polimérica.
Figura 1.3. Polimerización por apertura de anillo de la c-caprolactama, vía energía
de microondas
Figura 5.1. Esquema general de desarrollo experimental seguido en la presente
tesis
Figura 6.1. Gráfica de parámetros de temperatura, presión y potencia de irradiación
en función del tiempo (t), consados en tiempo real nor el reactor de microondas
(monowaya)
(IIIOIIOWave)
Figura 6.2 Grancas. A) velocidad de calentamiento del Nylon-6, a tres diferences
potencias y B) derivada de la curva de calentamiento del Nylon-6, a 100 W, 60
min
Figura 6.3 Comportamiento de la temperatura de las polimerizaciones a 30 min del
Nylon-6 (Ny-6), Nylon-Ag (Ny-Ag) y Nylon-1 IO ₂ (Ny-1 IO ₂) a potencias de 100,
200 y 400 W
Figura 6.4. Representación de la interferencia de las NPs sobre la absorción de las
microondas de la caprolactama 56
Figura 6.5. Curvas del comportamiento de la presión generada en el proceso de
polimerización del Nylon-6 a 30 min de reacción, a tres diferentes potencias.
Figura 6.6. Comportamiento de la presión de las polimerizaciones del Ny-6, Ny-Ag
y Ny-TiO ₂ a una potencia de 100 W, 200 W y 400 W61
Figura 6.7. Espectro de FTIR de A) Nylon-6 a 100, 200 y 400 W; y B) Ny-6
comparado con Ny-Ag, y Ny-TiO ₂ , sintetizados a 60 min y 400 W 67
Figura 6.8. Distribución de pesos moleculares del Ny-6, sintetizado a 400 W, 60 min.
Figura 6.9. Distribución de pesos moleculares del Ny-6, Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO ₂ , a
100 W. 200 W v 400 W
Figura 6.10. Imágenes de microscopía óptica del A) Nv-6. B) Nv-Ag a 100 W. C)
Nv-Ag a 200 W v D) Nv-Ag a 400 W
Figura 6.11. Imágenes de microscopía óptica del A) Nv-6. B) Nv-TiO ₂ a 100 W. C)
Nv-Ti O_2 a 200 W v D) Nv-Ti O_2 a 400 W 77
Figura 6.12 Imágenes de SEM del Ny-6 sintetizado a 400 W 60 min tomada a
20 000 X
Figura 6.13 Imágenes de SEM del Ny-Ag y (A C y E) y del Ny-TiO ₂ (B D y E)
obtenidos a 400 W y 60 min (A y B a 20 000 X: Cy D a 50 000 X: y E y E a
200,000 A)
rigura 6.14. Patrones de diffacción de l'ayos-x del Nyion-6 sintetizado a 60 min, a
Conterentes potencias (100, 200 y 400 vv)
Figura 6.15. Patrones de diffacción de rayos-x de A) Nylon-Ag y hAg, y B) Ny- IIO_2
y n i iO ₂ , sintetizado a 60 min, y 400 W
<i>Figura 6.16.</i> I ermogramas de I GA del A) Ny-6 sinterizado a 60 min a tres diferentes
potencias, y A1) sus respectivas derivadas; y termogramas del B) Ny-6

sintetizados a 100 W a tres diferentes tiempos, y B1) sus respectivas derivadas.
<i>Figura 6.17. A)</i> Gráficas de los termogramas de TGA del Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO ₂ , sinterizados a 400 W, a 60 min d de reacción. B) Derivadas de las curvas de degradación del Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO ₂
<i>Figura 6.18.</i> Termogramas obtenidas por DSC de: A) y B) calentamiento (fusión) y B) enfriamiento (cristalización), de muestras del Ny-6; sintetizadas a 60 min y tres diferentes potencias de irradiación
Figura 6.19. Termogramas obtenidas por DSC de: A, B, C) calentamiento (fusión) y A1, B1, C1) enfriamiento (cristalización), del Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO ₂ , sinterizados a 400 W, a 60 min de reacción
Figura 6.20. Porcentaje de inhibición, de las muestras del Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO ₂ , sintetizados a 100, 200 y 400 W, a 60 min de reacción. Porcentaje de inhibición evaluada a las 24 horas de contacto, ente las bacterias P. euroginosa (G+) y S. aureus (G-), y los materiales
Figura 6.21. Micrografías tomadas por TEM, de las NPs de A) Ag, y C) TiO ₂ , con sus respectivos patrones de difracción de área seleccionada (SAED por sus siglas en inglés). Micrografías tomadas por HR-TEM, de NPs de B) Ag, y D) TiO ₂ .
<i>Figura 6.22.</i> Micrografías tomadas por TEM con SAED y HR-TEM, de los nanohíbridos de Ag sintetizados a: A y B) 100 W; C y D) 200 W); y E y F) 400 W de potencia de irradiación, evaluados a 60 min de reacción
<i>Figura 6.23.</i> Micrografías tomadas por TEM con SAED, y HR-TEM, de los nanohíbridos de TiO ₂ –Ny6, sintetizados a: A y B) 100 W; C y D) 200 W); y E y F) 400 W de potencia de irradiación, evaluados a 60 min de reacción 105
Figura 6.24. Espectro de FTIR de NPs puras y nanohíbridos, A) Ag, Ag-Ny6 (100, 200 y 400 W); y B) TiO ₂ , TiO ₂ -Ny6 (100, 200 y 400 W) 111
Figura 6.25. Espectros de XPS del nanohíbrido Ag-Ny6 (400 W), A) espectro general de la Ag v B) espectro de alta resolución de plata e iones de plata
Figura 6.26. Espectros de XPS del nanohíbrido Ag-Ny6 (400 W), A) espectro general del Ti y B) espectro de alta resolución de energías de enlace de Titanio con Nitrógeno
Figura 6.27. Reacciones de polimerización que participan en la síntesis del Nylon- 6
Figura 6.28. NP (Ag o TiO ₂) involucrada en las reacciones de ROP, PA y PC, para sintetizar NCPHs de Nylon.6
Figura 6.29. Termogramas de TGA de los nanohíbridos A) Ag-Ny6 y B) TiO ₂ -Ny6, sintetizados a 100, 200 y 400 W
Figura 6.30. Ilustración del posible mecanismo degradación del nanohíbrido TiO ₂ - Ny6, iniciado por rompimiento del enlace Titanio-Nylon6

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Métodos de síntesis de NCPHs, reportados en artículos científicos 6
Tabla 1.2. Procesos de polimerización factibles de llevar a cabo por microondas,
con diferentes monómeros y equipos, y su estudio principal
Tabla 1.3. Trabajos de investigación que han aplicado los fenómenos de
interacción NPs-MW18
Tabla 1.4. Trabajos de investigación que han sintetizado NCPHs por microondas y
han evaluado su actividad antimicrobiana
Tabla 6.1. Valores de velocidad de calentamiento a 260 °C, para el Nylon-6
sintetizado a potencias de reacción (Po) de 100, 200 y 400 W, a tres
diferentes tiempos de reacción 30, 45 y 60 min.
Tabla 6.2. Valores de tiempo y energía de: temperatura de fusión y temperatura de
reacción a 260 °C, de la é-caprolactama, durante el proceso de polimerización
del Nylon-6 sintetizado a 30 min
Tabla 6.3. Tiempo y energía consumidos a la temperatura de fusión 68 °C y la
temperatura de reacción a 260 °C, de la ε-caprolactama, durante la
polimerización del Nylon-Ag v Ny-TiO ₂
Tabla 6.4. Valores de tPi a 223 °C. Pc. tPc v ttPco de la Pc a 260 °C. para las
curvas de temperatura del Nylon-6, sintetizados a 30 min. con 100, 200 y 400
W
Tabla 6.5. Valores de: tP223°C, tPi, Pc, tPc v ttPco, para el Nv-6. Nv-Ag v el Nv-
TiO ₂ , sintetizados a 30 min. con 100, 200 v 400 W
Tabla 6.6. Valores de energía total aplicada al proceso de síntesis del Nylon-6. Ny-
Ag v Nv-TiO ₂ , para tres potencias de estudio, a un tiempo de 60 min de
reacción
Tabla 6.7. Valores de Xc obtenidos del proceso de síntesis del Nylon-6. Ny-Ag v
Ny-TiO ₂ , para tres potencias de estudio, a tres tiempos (t a 30, 45 y 60 min de
reacción).
Tabla 6.8. Valores de Mw. Mn v PD del Nylon-6. Nv-Ag v Nv-TiO ₂ , para tres
potencias de estudio, a tres tiempos 30, 45 v 60 min de reacción
Tabla 6.9. Valores de T(onset), T(50) y picos de DTG del Nylon-6. Ny-Ag y Ny-
TiO_2 para tres potencias de estudio, a tres tiempos 30, 45 y 60 min de
reacción
Tabla 6.10. Valores de las transiciones térmicas de Fusión $(T_{m1} v T_{m2}) v de$
cristalización (T_c) de todas las muestras evaluadas a tres potencias 100 200
v 440 W a tres tiempos de irradiación 300 45 v 60 min 94
Tabla 6.11. Se muestra el porcentaie de hibridación de los nanohíbridos Ag-Ny6 y
Ti O_2 -Nv6, a tres diferentes potencias v tres diferentes tiempos de irradiación
de microondas

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta la síntesis *in-situ* de nanocompuestos poliméricos híbridos (NCPHs) de Nylon-6 con nanopartículas (NPs) de plata (Ag) y dióxido de titanio (TiO₂), en el cual se estudió el efecto de la interacción de las microondas con las NPs de Ag y TiO₂, sobre: la dispersión e hibridación de las mismas NPs dentro de la matriz polimérica del Nylon-6 y sobre las propiedades de los NCPHs sintetizados por el método de polimerización in-situ asistido por microondas. La síntesis de los NCPHs se realizó mediante calentamiento por microondas evaluando tres potencias y tres tiempos de irradiación. Se analizó el efecto de la interacción de las microondas con las nanopartículas de Ag y TiO₂, sobre: el proceso de polimerización de los NCPHs evaluando parámetros como la temperatura y presión del sistema, así como también sobre las propiedades de los NCPHs tales como: morfológicas, térmicas, antimicrobianas, entre otras. También se evaluó de manera cualitativa y cuantitativa, la composición química y el porcentaje de hibridación de los NCPHs, por diferentes técnicas de caracterización y como resultado de estas, se propuso un mecanismo de la posible interacción de las nanopartículas con el Nylon-6. De los resultados obtenidos se concluyó que las NPs de Ag y TiO₂, absorbieron la radiación de microondas y afectaron el proceso de síntesis de los NCPHs, modificando la velocidad de calentamiento y el comportamiento de la presión del sistema de reacción. Se observó que la variación del tiempo y potencia de irradiación del microondas, afectó sin una tendencia clara, los parámetros de polimerización de los NCPHs y del Nylon-6. La interacción producida entre la radiación de microondas y las NPs de Ag y TiO₂, afectó considerablemente las propiedades de los NCPHs. No obstante la variación de la potencia y el tiempo de irradiación de microondas, no generó una tendencia directa en la variación de las propiedades de los NCPHs. La interacción producida entre las microondas y las NPs de Ag y TiO₂, propició que el Nylon-6 se injertara sobre la superficie de las mismas NPs, muy probablemente esta unión sea de naturaleza química. Así mismo, mediante este trabajo, también se observó que las microondas tiene un alto potencial en cuanto al ahorro de energía para realizar procesos de síntesis como la de Nylon-6, y posiblemente en sistemas de síntesis de otros polímeros y NCPHs.

INTRODUCCIÓN

En la última década se ha presentado un incremento en la investigación y desarrollo de tecnologías sobre la fabricación de nuevos materiales biomédicos que interactúen en sistemas biológicos. Uno de estos nuevos materiales son los nanocompuestos poliméricos híbridos (NCPHs), los cuales consisten en la mezcla de polímeros con nanopartículas (NPs), ambos con funcionalidad biológica. Este tipo de nanomateriales ha permitido explorar nuevas opciones y aplicaciones en la biomedicina ya que se pueden utilizar en implantes ortopédicos, liberación de fármacos, en material de uso quirúrgico y en el control de la proliferación de microorganismo patógenos. Estas aplicaciones dependen en gran medida de las propiedades de estos nanomateriales, las cuales, a su vez dependen de los procesos que se utilizan para su fabricación. Es por eso que los estudios sobre la síntesis y su relación con las propiedades de lo NCPHs son importantes, debido a que permitirán comprender los fenómenos físicos y químicos que se relacionan con sus propiedades y características finales.

En el presente, la comunidad científica está interesada en el desarrollo de nuevos procesos de síntesis que maximicen la dispersión y la compatibilidad de las NPs con los NCPHs, y que estos cumplan con alguno de los 12 postulados de la química verde para ser considerados como procesos ecológicos. Debido a esto, en la presente tesis de maestría se propone el estudio de la síntesis asistida por microondas de los NCPHs de Nylon-6 con nanopartículas de plata y TiO₂, puesto que esta radiación produce tanto la polimerización del Nylon-6, así como la vibración y calentamiento de las NPs de plata, lo cual impacta a la dispersión y compatibilización de las NPs con el polímero, además de que las microondas reducen los tiempos de procesamiento y ahorran energía por su calentamiento selectivo. De esta forma, con este estudio se puede ayudar a entender cómo interactúan las NPs con las microondas para llevar a cabo los fenómenos de dispersión y compatibilización de las mismas NPs,

en el proceso de síntesis por microondas de los NCPHs, así como estudiar el impacto que tienen dichos fenómenos sobre las propiedades finales de estos nanomateriales.

1. ANTECEDENTES

1.1 Nanocompuestos poliméricos híbridos (NCPHs)

Desde hace aproximadamente una década, ha crecido el interés por optimizar las propiedades de los materiales nanocompuestos poliméricos, mediante la generación de interacciones en la interface entre la nanopartícula y el polímero, es por eso que se han producido nuevos materiales con características únicas, como los NCPHs, los cuales son una combinación a nivel nanométrico o molecular (0.1 – 100 nm) de polímero tomado como fase continua y nanopartículas tomadas como fase dispersa. Estos nanomateriales presentan una interesante sinergia entre sus componentes polímero/nanopartícula. [1] De acuerdo al tipo de interacción entre sus componentes estos pueden clasificarse en dos categorías, las cuales son:

- 1) Interacción débil. Este tipo de interacción está representada por las fuerzas de Van der Waals (50 kJ/mol), puentes de hidrógeno (5 - 65 kJ/mol) e interacciones electrostáticas que son de corto alcance.
- 2) Interacción fuerte o covalente. Los nanohíbridos que presentan una interacción fuerte entre ambas fases como es la unión química o covalente de las nanopartículas con las moléculas del polímero. El enlace covalente tiene una energía de 350 kJ.mol⁻¹. [2]

En el caso de los NCPHs que presentan interacción covalente, la reacción de hibridación tiene efectos sobre el polímero y las nanopartículas. La nanohibridación produce un cambio significativo en la estructura, morfología y sobre las propiedades de la nanopartícula; por ejemplo, pueden cambiar su carácter químico de hidrófobo a hidrófilo, así como su dispersión en solventes y compatibilidad con los polímeros lo cual hace versátil su aplicación. [3, 4] En el caso del nanocompuesto, se mejora la dispersión de las nanopartículas y la trasferencia de sus propiedades al polímero, generando un NCPH con propiedades nuevas y únicas, como se menciona en el siguiente subtema. [5-7]

1.1.1 Propiedades

Los NCPHs poseen propiedades interesante en comparación con los nanocompuestos poliméricos no híbridos. [8-10] Estas propiedades provienen de la alta compatibilidad y homogeneidad que existe entre las NPs y el polímero, lo cual promueve que haya una adecuada transferencia de las propiedades individuales de ambos componentes. Algunas de estas propiedades interesantes se ejemplifican a continuación:

<u>Conductividad eléctrica</u>. Reddy y col. demostraron que la hibridación del NCPH de nanotubos multipared funcionalizado con polianilina y metales (MWCNT-*f*-PANI/Au y Ag) produce una mayor conductividad eléctrica de 4.8 y 5.0 S/cm respectivamente, comparado con el compuesto que no dichos metales MWCNT-f-PANI. [11, 12]

<u>Conductividad térmica</u>. Agarwal y col., produjeron un NCPH de policarbonato con nanofibras de carbono PC-CNFs, el cual incrementaba esta propiedad cuando el porcentaje en volumen de las nanopartículas aumentaba, y se alineaban en dirección del flujo de calor. [13]

<u>Estabilidad térmica</u>. Laachachi y col., encontraron que sus nanocompuestos hibridos de PMMA-(TiO₂, Fe₂O₃, OMMT), aumentaron hasta 50 °C esta característica con solo 5% de concentración de TiO₂, además, observaron que esta nanopartícula incrementó el tiempo de ignición en el material. Este mismo comportamiento es observado en diferentes matrices poliméricas con diversas nanopartículas [14, 15]

<u>Propiedades mecánicas</u>. Guo y col., reportaron un aumento del 85% en el módulo de Young y un 65% en la resistencia a la tracción en su NCPH de polivinilester/nanoalúmina funcionalizada. [16, 17] Por otro lado, Gojny y col., observaron que sus NCPHs de epóxido con nanotubos de carbono de doble pared funcionalizados con grupos aminos (epóxido/DWCNT-NH₂), incrementaron su fuerza, rigidez, y resistencia a la fractura (10%, 15%, y 43% respectivamente), debido a la funcionalización superficial de los DWCNT. [18]

<u>Retardante a la llama</u>. Gilman y col., sintetizaron un NCPH de Nylon-6/arcilla que se comportó como un material ignifugo, con solo 5% de carga. Los autores mencionaron que la eficiencia del material, está directamente relacionado con la interacción que se da entre el grupo final amonio del nylon-6 y la capa del silicato. [19, 20]

<u>Densidad</u>. Jordan y col., resumieron el comportamiento de la densidad/volumen para varios NCPHs, y encontraron una tendencia donde las nanopartículas generaban mayor volumen que las micropartículas, bajo las mismas condiciones de peso molecular del polímero y peso de nanopartículas, también mencionaron que esto sucedía principalmente en los nanomateriales que tenían interacción química en la interface polímero-nanopartícula. [21]

<u>Actividad biológica</u>. Njagi y col., sintetizaron un NCPH de polipirrol-Au, altamente sensibles a la glucosa y al fenol (1.089 mA/M y 497.1 mA/M, respectivamente) en un tiempo de respuesta menor a 10 s. [22] Maddela Swetha y colaboradores., produjeron un NCPH de quitosan/hidroxiapatita, que resultó biocompatible y con potencial aplicación en la generación de hueso. [23]

<u>Actividad antimicrobiana</u>. También es una característica interesante, como mencionan España-Sánchez y col., quienes reportaron un 80 y 100% de inhibición de las bacterias *S. aureus* y *P aeruginosa*, respectivamente, con tres horas de contacto con el nanocompuesto, y 5% de nanopartículas de Ag. [24]

<u>Propiedades ópticas y magnéticas</u>. Ziolo y col., sintetizaron NCPH de Poliestireno/γFe₂O₃ con estas dos propiedades de manera simultánea, cuando las nanopartículas disminuyeron su tamaño a 100 Angstrom, el material se volvió más transparente en el espectro visible. [25, 26] Otro aspecto importante en los NCPHs es su capacidad de disminuir el posible potencial tóxico de las nanopartículas, puesto que estas quedan retenidas en la matriz polimérica del NCPH. [27]

Con base en lo anterior, se observa que los NCPHs pueden poseer varias propiedades, y que estas dependen de las características tanto del polímero como de las nanopartículas que los conforma:

- a) *Polímero*. Tipo de polímero (termoplásticos, termoestables, o elastómeros) y morfología (amorfo y cristalino).
- b) Nanopartícula. Composición química u origen: inorgánicas (metálica, óxido metálico), orgánica o combinaciones de estas; geometría esférica, laminar, rectangular y tubular entre otras. [28] También, la concentración es importante y comúnmente es menor al 10% en peso. [29, 30]

Otro aspecto importante respecto de los NCPHs es que todas sus características dependen directamente de su proceso de síntesis, ya que en esta etapa se establecen condiciones adecuadas para lograr un alto grado de interacción en la interface polímero-nanopartícula, por ello, el estudio de procesos de síntesis de NCPHs se vuele de gran importancia, tanto para la investigación como para el desarrollo de nueva tecnología. [31]

1.1.2 Síntesis de NCPHs

Debido a las excelentes propiedades de los NCPHs, en los últimos años se han incrementado los trabajos científicos que reportan la síntesis de estos, mediante diferentes métodos, los cuales se enfocan principalmente en aquellos que generan reacción química o covalente entre las nanopartículas y el polímero. [32] Algunos de estos métodos son: entrecruzamiento o curado de polímero, extrusión reactiva, sol-gel y polimerización *in-situ*. Estos han recibido mucha atención porque cada parámetro de síntesis condiciona las propiedades finales del material. [33, 34]

Para el caso del <u>entrecruzamiento</u>, Jung y col., reportaron la obtención del poliuretano-MWCNT, en el que los MWCNT actuaron como agentes de entrecruzamiento, debido a que el grupo cianato del polímero reaccionó con el grupo hidroxilo ubicado sobre la superficie de los MWCNT. [35] Por otra parte, Benfarhi y col., también produjeron NCPHs mediante entrecruzamiento, usando diferentes

resinas. En este caso, el nanocompuesto fue sintetizado mediante polimerización fotoinducida y entrecruzamiento, a temperatura ambiente. Con este método, los autores eliminaron el uso de solventes y usaron un mínimo de energía. [36] Para obtener NCPHs mediante el método de entrecruzamiento, también se ha usado otro tipo radiación, donde se han evaluado diferentes parámetros de proceso tales como: energía de irradiación, tipo de nanopartículas, entre otras. [37] Asimismo, a través del método de entrecruzamiento, López-Manchado y col., obtuvieron un NCPH de Hule Natural/bentonita funcionalizada, usando la vulcanización para este propósito [38] Con respecto al método de <u>extrusión reactiva</u>, Kalambur y col., reportaron la producción de un NCPH a base de almidón-policaprolactona/arcilla. [39] Por otra parte, Bahloul y col., reportaron una producción novedosa de un nanocompuesto de PP/TiO₂, por medio de síntesis in-situ del TiO₂ dentro del proceso de extrusión reactiva, esto lo hicieron para incrementar la dispersión de la nanopartícula, además, evaluaron el efecto del doble husillo sobre la condiciones del proceso. [40]

Con relación al método sol-gel, Hajji y col., produjeron un NCPH a base de hidroxietil metacrilato y sílica. [41] Otros trabajos de investigación, usaron esta técnica para estudiar diferentes parámetros del proceso de síntesis, tales como la relación de monómero y la cantidad de agente de acoplamiento. [42] El método sol-gel, en estos casos, se refiere a las reacciones que se produce simultáneamente entre la hidrólisis y condensación de un alcóxido, y la reacción de polimerización de monómeros. Por otra parte, el método de polimerización in-situ, se adapta a diferentes procesos de polimerización y nanopartículas, y con este se pueden realizar diferentes estudios enfocados en los parámetros de polimerización que conducen a la obtención de NCPHs. Así mismo, también es posible producir diferentes NCPHs. como: Nylon-6/arcilla por policondensación; [43] Poliestireno/grafeno por emulsión; [44] Poliimida/SWNT mediante polimerización por ultrasonido; [45] Polimetilmetacrilato/silica por polimerización ATRP; [46] PS/silica por polimerización radicálica viviente, Poliestireno/silicato. [47] Con relación a los métodos comentados, entre otros, en la Tabla 1.1, se muestran aspectos de la producción de NCPHs, principalmente el método y su proceso que le asiste; el polímero usado; y las nanopartículas, funcionalizadas (F) y no funcionalizadas (NF). [48]

Polímoro	Partícula		Mátodo	Brassa	Ref
Foimero	F	NF	Wielogo	Froceso	
Poliuretano		Au	Entrecruzamiento	Curado por UV	[49]
Epóxido	Silicato	Entrecruzamiento		Agente de curado	[50]
PMAA-co- TMSPM	Silsesquioxano		Entrecruzamiento	Curado por UV	[51]
Poli(bisfenol A- co-epiclorohidrina	Organoarcilla		Entrecruzamiento	Agente de curado	[52]
Hule natural	MWCNT, Sílica		Entrecruzamiento	Vulcanización	[53]
PLA		MWN T	Extrusión reactiva	-	[54]
PET	Silsesquioxano		Extrusión reactiva	-	[55]
HDPE	Arcilla		Extrusión reactiva	Agente Compatibilizante	[56]
Almidón-PCL		Orga- noar- cilla	Extrusión reactiva	-	[57]
Acetato de celulosa	Closita 30B		Extrusión reactiva	Agente compatibilizante	[58]
LLDPE	Organoarcilla		Extrusión reactiva	Agente compatibilizante	[59]
PEEK sulfonado	TiO ₂		Sol-gel	Agitación mecánica	[60]
Polipropileno	Sílica		Sol-gel	Irradiación gama	[61]
Poliamida 6,6	SiO ₂		Sol-gel	Agitación mecánica	[62]
Poli(vinilalcohol)	Sílica		Sol-gel	Agitación mecánica	[63]
PMMA	Titania, V ₂ O ₅ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ y Fe ₂ O ₃		Sol-gel	Agitación mecánica	[64]
Polipirrol		α- Fe ₂ O 3	Polimerización in-situ	Casting por centrifugación	[65]
Polidifenilamina	Grafeno		Polimerización in-situ	Ultrasonido	[66]
Polianilina		MnO ₂	Polimerización in-situ	Ultrasonido	[67]
PMMA	RGO		Polimerización <i>in-situ</i> Ultrasonid		[68]
Poli-3- hexiltieofeno	ZnO		Polimerización in-situ	Ultrasonido Agitación mecánica	[69]
Polianilina	CNT fibra		Polimerización in-situ	Ultrasonido	[70]
Poliestireno	silica		Polimerización in-situ	Microondas	[71]
Poli(3,4- etilendioxitiofeno		V_2O_5	Polimerización in-situ	Microondas	[72]
Poli3,4polietilendi -oxitiofeno		RuO. ₀H₂O	Polimerización in-situ	Microondas	[73]
Policaprolactona	Cloisita Na+	C30B	Polimerización in-situ	Microondas	[74]
Polihidroxietilme- tacrilato	MWNT y Ag		Polimerización por RAFT	Agitación mecánica	[75]
Polianilina	TiO ₂		Polimerización por injerto	Ultrasonido	[76]
Poliindol		Au	Polimerización interfacial	-	[77]

Tabla 1.1. Métodos de síntesis de NCPHs, reportados en artículos científicos.

En la Tabla 1.1, se puede observar que la mayoría de las veces, es necesario funcionalizar las nanopartículas para obtener NCPHs con injerto covalente entre las nanopartículas y el polímero. Debido a esto, los métodos de síntesis mencionados anteriormente casi siempre permiten alcanzar las características deseadas, en un material, sin embargo, alguno de estos presentan desventajas desde el punto de vista sustentable de la química verde. Esto es así, porque en casi todas las etapas de producción de NCPHs, se generan residuos químicos con cierto riesgo para la salud humana y el medio ambiente; no se optimiza la utilización de solventes, reactivos, catalizadores, etc.; y muchas veces no tienen buenas prácticas de laboratorio (manufactura) durante sus procesos. [78, 79] Es necesario por tanto, generar metodologías y procesos para la producción de NCPHs, que estén dirigidas en minimizar riesgos de impacto ambiental, o que estén basados en la química verde.

1.2 Síntesis de NCPHs por Química verde

Uno de los enfoques que toma en cuenta los aspectos de sustentabilidad para la síntesis de materiales, tales como los NCPHs, es la química verde la cual surgió en los años 90 para enfrentar el problema de contaminación ambiental proveniente de diferentes áreas. [80] Por ejemplo, dentro de este enfoque se analizan y corrigen diferentes metodologías y procesos que, frecuentemente usan y generan sustancias que son contaminantes; promoviendo así la eficiencia en la producción de NCPHs. Técnicamente, esta ciencia continua con sus bases teóricas, lo que cambia es el sentido de hacer las cosas, es decir, con mayor responsabilidad social y ética. Una definición sencilla pero integral de la química verde es la siguiente: "Es la invención, diseño y aplicación de procesos y productos químicos para reducir o eliminar el uso y generación de sustancias peligrosas." [81]

El objetivo de la química verde, es crear sustancias químicas menos tóxicas y elegir las más seguras para sintetizar, y disminuir residuos peligrosos. Este enfoque, debe proveer herramientas tangibles para llevar a cabo su objetivo. Por ello, en 1998 dos químicos norteamericanos el Dr. Paul Anastas y el Dr. John Warner, propusieron 12 principios que rigen la química verde para el desarrollo de nuevas tecnologías. [81] En la Figura 1.1, se muestran los postulados de la química verde.

Los doce postulados de la química verde, pueden entenderse como una guía hacia la generación de metodologías químicas eficientes. En la actualidad estos principios, están orientando diversas áreas de investigación, como son: nuevos procesos catalíticos, reacciones asimétricas estereoselecticas, desarrollo de compuestos enantioméricamente puros, reacciones libre de solventes, síntesis órgano-metálica, etc., y también a los procesos tales como la síntesis por: ultrasonido, fotocurado, plasma y microondas, que contribuyen en ciertos puntos a los objetivos de la química verde. [82]



Figura 1.1. Principios de la química verde. [83]

1.2.1 Procesos de química verde aplicada a la síntesis de los NCPHs

Las nuevas metodologías de química verde, tienen el potencial para minimizar los problemas de contaminación asociados con las etapas de producción de materiales como son los NCPHs, así mismo, este enfoque puede ayudar a establecer las bases para hacer procesos eficientes y seguros, para tener un impacto real en la sociedad. [84, 85] Es por eso que, desde hace un par de décadas, la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en realizar aportaciones importantes en el enfoque de la química verde, rediseñando e innovando procesos de producción de materiales híbridos. [82, 86-88] A continuación, se describirán algunas técnicas usadas en procesos de síntesis de NCPHs que son consideradas como tecnologías verdes, ya que cumplen con algunos postulados de este enfoque.

1.2.1.1 Ultrasonido

El ultrasonido son ondas acústicas con frecuencia mayor a 20 kHz, y es capaz de influenciar procesos químicos aprovechando la energía generada por la cavitación, y que provee reacciones de síntesis de NCPH más rápidas, limpias, y una alta dispersión de nanopartículas, por ejemplo en el NCPH de Estireno-Isopreno-Estireno/CNT/Polianilina producido por Brook y col. [89-91] Perkas y col., usaron una sonda de ultrasonido para producir un NCPH de plata/nylon 6,6., en el cual hubo una interacción entre el grupo amida del nylon y la nanopartícula de plata, generada por la cavitación del ultrasonido (microjets y ondas de choque). [92] Haldorai y col., sintetizaron NCPHs poli(anilina-co-*p*-fenilendiamina)/Fe₃O₄ con ultrasonido, donde se produjo una interacción polímero-nanopartícula, mediante la funcionalización de esta última. [93] Otros autores han evaluado diferentes parámetros de irradiación de ultrasonido, para entender como estos parámetros afecta las propiedades de los NCPHs; y para desarrollar nuevos procedimientos en la producción de estos materiales, como mencionan Zhou y col., en sus nanocompuestos a base de polímeros de coordinación (polivinilpirrolidona/Nanocubre). [94, 95].

1.2.1.2 Fotocurado

Esta tecnología se basa en la fotoquímica, en la cual también se encuentra la fotopolimerización y son usadas para producir NCPHs, por su bajo consumo energético y temperatura de operación, y porque prescinde de solventes y está libre de compuestos orgánicos volátiles, en su proceso. [80, 96-98] Por ejemplo Wang y col., sintetizaron un NCPH de poliacrilato/arcilla por medio de polimerización radicálica fotoinducida, en el cual la arcilla se exfolió como resultado de interacciones químicas con el polímero. [99] Xu y col., sintetizaron mediante fotopolimerización un NCPH de epoxiacrilato/silica funcionalizada, en este caso la radiación UV permitió la dispersión homogénea de la nanosílica. [100] Usando el fotocurado M. Sangermano y col., determinaron que la presencia de nanopartículas de SiO₂ incrementó la conversión del epóxido en su NCPH de Epoxi/SiO₂, debido al grupo OH que está presente en la superficie de las nanopartículas de SiO₂. [101, 102]

1.2.1.3 Plasma

Denominada el cuarto estado de la materia, es una técnica que actualmente, ha ganado importancia por asistir en diferentes métodos de polimerización para obtener NCPHs; por modificar polímeros, y nanopartículas; y por reducir residuos, entre otros aspectos; por lo que es considerada como técnica verde. [103-108] Peter y col., sintetizaron un NCPH de Ag/hexametildisiloxano, mediante polimerización por plasma, y determinaron que la presión y potencia del plasma influenciaron la polimerización. [109] Pal y col., produjeron películas delgadas de un NCPH de TiO₂/Polianilina mediante plasma y pulverización catódica con magnetómetro; y determinaron que a baja energía del plasma cambiaron tanto la estructura química del polímero como la cristalinidad de la nanopartícula. [110] Nastase y col., sintetizaron dos NCPHs, Polianilina/SiO₂ y Politiofeno/SiO₂ por medio de polimerización por plasma, y evaluaron la influencia del plasma en la relación de la morfología y estructura con sus propiedades del material. [111]

1.2.1.3 Microondas

La tecnología de microondas basada en modernos reactores, ofrece una alternativa para las metodologías de síntesis de NCPHs, porque acelera las reacciones químicas, ofrece resultados reproducibles, confiables, y reduce residuos tóxicos, entre otras ventajas, por lo que es considerada como una técnica verde. [112-114] Liao y col., estudiaron la polimerización por apertura de anillo mediante microondas, para obtener NCPHs de poli(ɛ-caprolacona)/Cloisita 30B, Cloisita Na⁺, en su trabajo relacionaron el efecto de la arcilla y las condiciones de proceso sobre las propiedades del nanomaterial. [115] Wu y col., obtuvieron NCPHs de MWCNT/polimetilmetacrilato y poliestireno, mediante polimerización in-situ usando microondas. En su estudio encontraron que debido a las microondas se incrementó el rendimiento y la velocidad de reacción. [116] Tian y col., produjeron un NCPH de politetrafluoroetileno con negro de carbono (PTFE/C), encontraron que las nanopartículas se dispersaron uniformemente, sin ningún tratamiento adicional como: molienda mecánica y altas temperaturas. [117]

De estos procesos, la aplicación de la radiación de microondas tiene la ventaja de poder activar la reactividad superficial de las nanopartículas para facilitar la formación de enlaces covalentes, por ejemplo Mi y col., sintetizaron Polianilina/MWCNT en el cual las cadenas polimérica se enlazaron químicamente a la superficie del nanotubo de carbono.[118, 119] Esto se debe a que la radiación electromagnética de las microondas genera diferentes fenómenos de interacción con los componentes de los NCPHs, lo cual hace posible su síntesis.

1.3 Síntesis de NCPHs por microondas

Debido a que tanto las nanopartículas como algunos monómeros absorben la radiación de microondas, y como consecuencia experimentan un calentamiento repentino, por el cual se puede llevar a cabo reacciones químicas como: síntesis de polímeros y de nanopartículas a partir de sus precursores, lo que hace posible la síntesis de NCPHs. [120, 121] Sin embargo, cuando un monómero no absorbe las microondas, la síntesis de los nanomateriales híbridos se puede llevar a cabo

usando nanopartículas que sí lo hacen, ya que estas pueden actuar como puntos calientes y transferir calor de manera homogénea al medio de reacción. [122, 123] La eficiencia con que las nanopartículas como el monómero absorben está determinada por la tangente de pérdida (tan δ), definida matemáticamente como tan $\delta = \epsilon^{2}/\epsilon^{2}$; donde ϵ^{2} es la pérdida dieléctrica y ϵ^{2} es la constante dieléctrica la cual mide la polarizabilidad de moléculas en el campo eléctrico y la habilidad de las microondas para propagarse dentro de un material. Cuando la tan δ de un componente es mayor a 0.5, este es referido como alto absorbente de microondas; para tan δ entre 0.1 y 0.5, él es absorbente medio; y cuando tan δ es menor a 0.1, se considera de baja absorción. Por otra parte, para materiales que carecen de un momento dipolar, tal como el benceno, el dioxano y monómeros no polares, su valor de *tan* δ es menor que 0.01, lo cual significa que son transparentes a la radiación y no generan calor. [124] Con relación a las microondas, estas son un medio de calentamiento, debido a su energía cuya longitud de onda está aproximadamente en el rango entre 1 m y 0.001 m (0.3 GHz y 300 GHz respectivamente), de las cuales, la más usada para asistir en procesos de síntesis es la de 2.45 GHz. [125] El uso de este tipo de radiación no implica generación o rompimiento de enlaces químicos, ya que su energía es baja (1 x 10⁻⁵ electrón-voltios). [126] Más bien, la forma en que esta lleva a cabo procesos de síntesis, es por medio del calentamiento dieléctrico el cual consiste de dos mecanismos:

- Polarización de dipolos. Ocurre cuando los dipolos del material se orientan con el campo electromagnético de la radiación de microondas; este movimiento de rotación genera fricción entre las moléculas, lo cual libera energía en forma de calor al medio de reacción.
- Conducción iónica. Se da cuando las especies iónicas oscilan, debido al campo electromagnético de las microondas, lo cual provoca colisión entre átomos y moléculas, generando así un incremento de temperatura del medio de reacción.

Debido a estos mecanismos, se producen efectos que incrementan la velocidad de reacción de algunos procesos químicos, tales efectos son:

- <u>Efectos térmicos sobre la cinética de reacción (Inherentes a las microondas:</u> <u>puntos calientes y sobrecalentamiento</u>). El incremento en la velocidad de reacción se debe a la rapidez con que se alcanza la temperatura de reacción, que puede ser alcanzada en segundos. Para estos efectos estrictamente térmicos, el factor de la temperatura es el único que cambia en la ecuación de Arrhenius (k = A exp[-Ea/RT]), en cambio, tanto el factor pre-exponencial A como la energía de activación Ea, no son afectados.
- <u>Efectos no térmicos (movilidad molecular y estabilización de campo)</u>. 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 Ea de la ecuación de Arrhenius.
- <u>Efectos específicos del microondas</u>. Se han sugerido estos efectos con base en evidencias de aceleraciones de transformaciones químicas producidas por la radiación de microondas, que no pueden ser obtenidas mediante 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 reactivos. [127-129]

Estos mecanismos y efectos causados por el microondas en un medio de reacción, promueven diferentes rutas de síntesis, por ejemplo Zhu y col., reportaron la obtención de un NCPH de Poliacrilamida-Plata, mediante la polimerización in-situ

en solución, a partir de acrilamida (AM) y nitrato de plata (AgNO₃), usando como medio de calentamiento un equipo monomodal (Discover CEM USA (2.45 GHz, potencia máxima de 300 W)). Los autores notaron que debido a esta radiación, el etilenglicol actuó como solvente y como agente reductor al mismo tiempo, y que la polimerización del AM se hizo sin iniciador. [130] A. Türke y col., también aplicaron las microondas para producir NCPH en forma de películas. Los autores determinaron que debido a las microondas, las nanopartículas se dispersaron y difundieron hacia la superficie de las películas incrementando su conductividad eléctrica. [131] Como se puede observar la radiación de microondas promueve diferente tipo de reacciones químicas, sin embargo, una de las que tiene mayor influencia sobre la producción de NCPHs es la polimerización, como se mencionará a continuación.

1.3.1 Polimerización asistida por microondas

El uso de las microondas en las reacciones de polimerización inicio en los años 80s, pero conforme evolucionó y se perfeccionó el diseño de los reactores de microondas, fue posible aplicar esta radiación a diferentes procesos de polimerización por ejemplo: polimerización por pasos, polimerización por apertura de anillo, polimerización radicálica, entre otros. Los principales grupos de polímeros, que se han obtenido son: poliéteres, poliésteres, poliacrílicos, poliimidas, poliamidas-imidas, por nombrar algunos. [121, 132]

A propósito de la polimerización asistida por microondas. Zhu y col., realizaron un estudio de la producción del estireno por emulsión, usando microondas a alta potencia. Los autores, mostraron que esta radiación tiene un efecto no térmico significativo en la síntesis, y que la velocidad de polimerización se incrementó. Así mismo, determinaron que las propiedades de microestructura como la Tg y la regularidad del polímero, no fueron afectadas por esta radiación, en comparación con el polímero obtenido mediante calentamiento convencional. [133].

Jacob y col., realizaron la polimerización en masa del metilmetacrilato, asistida por microondas. En este caso, estudiaron el efecto que tiene la potencia sobre el proceso de polimerización, y el perfil de temperatura de ambos, de la muestra calentada por microondas y por calentamiento convencional. Sus resultados mostraron que la velocidad de polimerización y conversión incrementaron al aumentar la potencia del microondas, también mostraron que, estos mismos parámetros fueron mayores para el caso de la síntesis por microondas en comparación con los obtenidos mediante el proceso por calentamiento convencional. [134]

Existen algunos monómeros no polares, que no absorben las microondas, y no pueden llevar a cabo su polimerización, por ejemplo: politetrafluoroetileno (PTFE), polietercetona (PEEK), poliestireno (PS), polióxido de fenileno (PPE) entre otros; para estos casos, existen reactores de microondas que ofrecen agitadores magnéticos con alto valor de tan δ , denominados agentes de calentamiento, mediante el cual se puede transferir calor al medio de reacción (solo para fase líquida) y llevar a cabo la polimerización de los monómeros sin constate dieléctrica. Otra opción es la incorporación de nanopartículas metálicas, las cuales al absorber las microondas se calienta y vibran, promoviendo el calentamiento homogéneo de la mezcla de reacción.

En la Tabla 1.2. Se resumen los diferentes procesos de polimerización asistidos por microondas.

Polimeri zación	Monómero(s)	Polímero(s)	Tipo de microondas	Estudio realizado	Ref.
Policonden - sación	Diácidos con diisocianato	Poliamidas	Multimodal	Diferentes catalizadores, solventes y monómeros	
Policonden - sación	Anhídrido maléico	Poliácido anhidroaspártico	Reactor Multimodal	Adición de agentes de dispersión	[136]
Policonden - sación	Cloruro de azobenzoilo con ácido azobencendicarboxíl ico	Poliamidas	Horno de MW multimodal	Comparación polimerización en masa y solución	[137]
Policonden -sación y extensión de cadena	Diisocianato y varios polietilenglicol (PEG) y L-leucina	Poli(imida-amida- uretanos)	Horno de MW multimodal	Diferentes condiciones de reacción, y pesos moleculares de PEG	[138]
Radicales libres	Ácido acrílico y feniletilamina	Poliacrilamida	Reactor monomodal (CEM-Discover)	Cambio de quiralidad del grupo amina, y agente de activación	[139]
Radicálica	Acrilamido y acrilato	Copolímeros de N-isopropil acrilamida	Reactor monomodal (CEM Discover Labmate)	Diferentes agentes de transferencia a cadena macro	[140]
Apertura de anillo	ε-carpolactona	Poli(caprolactona)	Reactor Prolabo Synthewave S402	Diferentes potencias y temperatura	[141]
Apertura de anillo	D,L-Lactida	Polilactida	Horno de MW	Diferentes potencias y tiempo de irradiación	[142]
Apertura de anillo	ρ-dioxanona	Poli(p-dioxanona)	MAS-I microwave synthesis system	Potencia fija, variando catalizador, Temperatura y tiempo	[143]

Tabla 1.2. Procesos de polimerización factibles de llevar a cabo por microondas, con diferentes monómeros y equipos, y su estudio principal.

1.3.2 Interacción entre las nanopartículas (NPs) y las microondas

Las NPs pueden absorber o acoplarse con la radiación de microondas, usualmente a una frecuencia de 2.45 GHz, dando lugar a diferentes efectos sobre las mismas y sobre el ambiente en que se encuentran. [144] Recientemente, se han desarrollado investigaciones respecto a la interacción nanopartícula-microondas (NPs-MW), y han identificado diferentes clases, que poseen esta característica, tales como: los óxidos metálicos o cerámicas (TiO₂, ZnO, CuO, etc.), NPs de carbono (grafeno, grafito, nanotubos, etc.), metálicas y sus derivados (Ag, Au, Pd, Cu, In, ZnCl₂, LaPO₄, etc.), entre otras. [145, 146] La interacción NPs-MW, se debe principalmente a las propiedades dieléctricas de este material, y propiamente a su tamaño nanométrico. [147] Un ejemplo de esto, son las nanopartículas metálicas, que absorben las microondas únicamente cuando están en escala nanométrica, mientras que estando en escala macro, las reflejan y forman un arco eléctrico destructivo. [148]

Cuando las nanopartículas absorben las microondas, se calientan y empiezan a vibrar aumentando su entropía y reactividad, debido a esto, el uso de las microondas se ha extendido en la síntesis in-situ de algunos tipos de nanopartículas, además, los fenómenos provenientes de la interacción NPs-MW, se usan para producir otros nanomateriales. [149] Con respecto al uso de las microondas, en la Tabla 1.3 se resumen algunos trabajos donde se han generado los fenómenos de interacción nanopartícula-microondas, para producir nanomateriales híbridos.

Otra característica importe que produce la interacción NPs-MW, es el aumento de la velocidad de calentamiento (entre un 60 y 90%) del medio, comparado con la velocidad de calentamiento por el medio convencional. [148] Además, cuando las nanopartículas se sintetizan o tratan por microondas, se controla su tamaño nanométrico; se obtiene una amplia gama de morfología, estructuras, y propiedades; y también, gracias a las microondas las nanopartículas pueden ser funcionalizadas para producir hibridación con monómeros y polímeros. [150]

NP	Fenómeno de Interacción	Tipo de microondas	Condiciones	Aplicación	Ref
ZnO	Sitio de coordinación	Monowave 300 (Anton-Para)	Potencia (P) inicial de 800 W hasta 130 °C. (10-15 W), durante 180 min, 600 rpm	Antibacterianos	[151]
Grafeno-ZnO	Separadores de láminas de grafeno	Monowave 300 (Anton-Paar)	160 °C, 24 Bar por 30 min para obtener ZnO. 160 °C, 28 bar por 60 min para Grafeno-ZnO	Celdas solares	[152]
Grafeno-Au	El grafeno soporta al polímero, y este soporta AuNP	Horno Panasonic, Canada NN-L52.	200 W por 2 min, a 300 rpm	Biosensor	[153]
TiO ₂	Se injertó con monómero, para iniciar la polimerización	No muestra	60 °C	Dispositivo óptico	[154]
Organo montmorillonita	Exfolió con MW	Horno con regulador de voltaje	90 W, por 10 min	Aplicación termomecánica	[155]
LDH	Funcionaron como puntos calientes	Horno (Shelton, CT),	270 °C por 35 min a 250 W	Aplicación termomecánica	[156]
AgNPs/GN	Reducción Ag⁺a Ag°	Horno de microondas	750 W, por 2 min	Detección de H ₂ O ₂	[157]
Fe ₂ O ₃	Oxidación	CEM Discover reactor	200 °C por 5 min a 300 W	Anti bacteriano	[158]
Silicatos	Las placas se exfoliaron con las MW	Monowave 300 (Anton-Paar)	No menciona	Estabilidad térmica	[159]
GO RGO	Reducción debido a las MW	Horno KenWood MW740	900 W por 2 min	Estabilidad térmica	[160]
MWNT	Se funcionalizó con grupos carboxilos	Reactor AIREM microwave	50,100,150,200 W por 5 min	Estabilidad térmica	[161]
MWNT-COOH	Formaron una red entre ellos	Horno de MW	350 W por 3 min	Conductividad eléctrica	[162]
CeO ₂	Formaron estructura núcleo- coraza	Horno Onida, India	900 W por 30 min a 50 °C. 1000 rpm	Recubri miento térmico	[163]
Ag	Se dispersó con las MW	Horno modificado	150 °C por 40 min	Antimicrobiano	[164]
Bentonita (Bnt)	El polímero se confinó entre las placas de la Bnt	Horno de MW 2500 MHz	800 W, 18 s, a 35 °C	En electrónica	[165]

 Tabla 1.3.
 Trabajos de investigación que han aplicado los fenómenos de interacción NPs-MW.
La existencia de la hibridación en los nanomateriales, hace que las nanopartículas permanezcan ancladas dentro o sobre un soporte, sin que estas pierdan sus propiedades, mientras se controla su liberación al medio que les rodea; debido a esto, los NCPHs pueden tener diferentes aplicaciones importantes, por ejemplo, como materiales antimicrobianos.

1.4 Síntesis por microondas de NCPHs antimicrobianos

Los NCPHs se pueden sintetizar mediante el uso de las microondas, debido a que estos nanomaterilaes están formados por un polímero y nanopartículas que absorben la radiación de microondas. Particularmente las nanopartículas inhiben la proliferación de microorganismo como bacterias (actividad antimicrobiana). Las nanopartículas con tales características que son las nanopartículas de plata, cobre, óxido de zinc, dióxido de titanio, entre otras. Debido a la propiedad antimicrobiana de dichas nanopartículas, estos NCPHs tienen potenciales aplicaciones en diferentes áreas, una de ellas podría ser como materiales biocompatibles dado que sus nanopartículas tienen un tamaño parecido al de las moléculas y estructuras biológicas, por ejemplo como los microorganismos patógenos; y desde ese nivel pueden actuar por diferentes mecanismos de interacción. [166] Los mecanismos de interacción que se produce entre los NCPHs antimicrobianos y microorganismos, son diferentes para cada tipo de nanopartícula (metales, óxidos metálicos, metaloides, etc.), por lo que su elucidación es compleja y continúa en estudio; sin embargo, en la literatura se ha propuesto un mecanismo para las NPs ancladas dentro de una matriz polimérica. En dicho mecanismo, las NPs liberan iones metálicos o especies reactivas dentro del polímero y posteriormente estas especies migran a la solución. Dentro de la solución, los iones se unirán a la membrana y proteínas de las bacterias, causando lisis celular como se observa en la Figura 1.2. Mediante este mecanismo los microorganismos estarán expuestos tanto a los iones generados en la solución así como también a los iones expuestos sobre la superficie de las NPs. Este sistema de NCPHs tiene la ventaja de que evita la aglomeración de las nanopartículas y por tanto la disminución de la eficiencia antimicrobiana.



Figura 1.2. Mecanismo general de actividad antimicrobiana ejercida por NPs en este caso de plata dentro de una matriz polimérica. [167, 168]

Mediante el mecanismo descrito, se determina que el proceso de envenenamiento de microorganismos está en función de las propiedades fisicoquímicas tanto de los iones de la nanopartícula, como de los ligandos donadores que están accesibles dentro de las biomoléculas intracelulares.

Por otra parte, el estudio de los NCPHs es importante debido al problema de resistencia antimicrobiana que enfrentan los antibióticos convencionales. [169, 170] Al respecto de este problema, los NCPHs antimicrobianos representan una alternativa de solución, puesto que son capaces de inhibir el crecimiento de diversas bacterias patógenas, además, estos materiales tienen un enorme potencial para satisfacer grandes demandas de producción, debido a la gran variedad de nanopartículas que están disponibles para ese objetivo. [171, 172] Sin embargo pese a la importancia en el desarrollo de investigación en este tema, son relativamente pocos los trabajos que reportan procesos de síntesis de NCPHs antimicrobianos asistido por microondas, pese al interesante enfoque con el cual las microondas enfrenta este problema sin dejar de lado el tema de química verde y el medio ambiente. En la Tabla 1.4 se resumen algunos trabajos que reportan la obtención de NCPHs antimicrobianos por microondas, y su evaluación a partir de diferentes componentes (nanopartículas y matriz polimérica).

Tabla 1.4. Trabajos de investigación que han sintetizado NCPHs por microondas y han evaluado su actividad antimicrobiana.

NPs	Polímero o soporte	Micro- organismo	Evaluación Antimicrobiana	% de inhibición	Ref.
Ag	Polidimetilamin- ometacrilato	Gram(+) S. aureus Gram(-): P. aeruginosa	Halo de inhibición	Total inhibición a las 12 h. A 0.2 y 0.4 y μg/ml, respectivamente	[173]
Ag	Celulosa	Gram(-) E. coli y Gram(+) S. aureus	Método de difusión de disco	Inhibe a ambas bacterias, mayormente a la E. coli	[174]
ZnO	Portaobjeto de parileno y PEG	Gram(-) E. coli y Gram(+) S. aureus	Conteo de colonias	100% de inhibición contra E. coli y >76% a la S. aureus	[175]
Ag/ ZnO	PVC	Gram(-) E. coli y Gram(+) S. aureus	Basado en la norma ISO 22196:2007. modificada a 48 h	Inhibe ambas bacterias, mayor actividad contra E. coli	[176]
TiO ₂	Polimetilmetacri -lato-co- etilenglicol dimetacrilato	Gram(+) S. aureus, y Gram(-) E. coli	Conteo por colonias	100% de inhibición de S. aureus, bajo UV	
Ag, ZnO y Ag/ ZnO	Ag y ZnO soportadas en bentonita (Bent), que a su vez está soportada en quitosan (Cts)	Gram(-) E. coli (ATCC 11775) Gram(+) E. fecalis (ATCC 14506)	Método estándar [177]	Bent. Inhibe a E. coli, mejor que a E. Fecalis. ZnO es mejor inhibidor que Ag	[178]
Nano esferas de Ag	Polivinilpirrolido -na	Gram(+): Bacilos cereus y S. aureus Gram(-): P. eruginosa	Método modificado de Kirby-Bauer	Inhibición a todas las bacterias, pero es mayor contra la Gram(-)	[179]

Como se puede notar en la tabla anterior, los materiales antimicrobianos reportados tienen alta eficiencia de inhibición contra microorganismos patógenos y además, pueden controlar la liberación de las nanopartículas al medio que o rodea al estar soportados en diferentes matrices. También se observa que las NPs de Ag muestra actividad antimicrobiana contra bacterias Gram (+) y Gram (-). Por otra parte, también se puede encontrar que no hay reportes de síntesis por microondas de NCPHs antimicrobianos que utilicen TiO₂ y que evalúen sus propiedades antimicrobianas, ya que estas partículas por sí solas son biocompatibles, lo cual haría que los NCPHs fueran adecuados para tratamiento con sistemas biológicos.

Con todas las características de las nanopartículas y polímeros, una de las potenciales aplicaciones de los NCPHs antimicrobianos consiste en controlar y disminuir la propagación/proliferación de los microorganismos patógenos en medios urbanos, por ejemplo, en los medios hospitalarios y en el transporte público, donde se puede incrementar la tasa de contagios. Una posible solución, es la fabricación de NCPHs antimicrobianos basados en Nylon-6, con los que se fabriquen textiles y otros sistemas, ya que este polímero puede sintetizarse por microondas y por lo tanto también sus nanocompuestos. [180, 181]

1.4.1 Síntesis de Nylon-6 por microondas y sus nanocompuestos

En los últimos 5 años se han realizado diversos estudios sobre los procesos de polimerización del Nylon-6 y polimerización in-situ de sus nanocompuestos mediante la radiación de microondas. Dichos trabajos científicos, se han centrado en el estudio de la relación síntesis-propiedades, y en el estudio de los siguientes polimerización, parámetros: temperatura de relación molar del catalizador/monómero, y tiempo de reacción. Igualmente, estos trabajos han comparado los resultados obtenidos por el proceso de polimerización por microondas, con los obtenidos por el proceso de polimerización calentados de forma convencional. La producción del nylon-6 asistida por microondas, se puede llevar a cabo por tres diferentes tipos de polimerización: a) catiónica, b) aniónica, e c) hidrolítica. De las tres, esta última es relativamente más fácil de llevar a cabo, debido a que no requiere condiciones especiales de humedad, polaridad en solvente, ni de catalizadores alcalinos, etc. La polimerización hidrolítica del nylon-6 puede ser iniciada por agua y por ácido 6-aminocaproico el cual debe estar en una relación de 87/13% en peso con la caprolactama. El mecanismo de esta polimerización está gobernada por tres reacciones de equilibrio principales: 1) apertura de anillo, 2) policondensación y 3) poliadición. La polimerización hidrolítica, tiene importancia a nivel industrial y también posee interés científico debido a su proceso asistido por microondas

Fang y col., determinaron que la ε -caprolactama es factible de polimerizar por microondas, esto lo hicieron evaluando el comportamiento dieléctrico y la tan δ del monómero. Con base en lo anterior, los autores sintetizaron al copolímero poly(ε -caprolactama-*co*- ε -caprolactona) por medio de la apertura de anillo aniónica de los monómeros. Los autores argumentaron que la copolimerización asistida por microondas tiene un mecanismo de síntesis diferente a la polimerización realizada por calentamiento convencional. Además, sugirieron que las microondas generaron un aumento en las colisiones moleculares, y/o produjo la disminución de la energía de activación, aunque no ofrecieron evidencia de esto. En resumen, los autores demostraron la eficiencia que tiene la tecnología de microondas para copolimerizar a la ε -caprolactama con la ε -caprolactona, obteniendo propiedades parecidas o mejores a las que se obtienen cuando el proceso de polimerización se hace por calentamiento convencional. [182]

Con base en su trabajo anterior, Fang y col., reportaron la primera polimerización de la ϵ -caprolactama mediante el calentamiento por microondas. La polimerizaron la realizaron en un horno de microondas (LT502Xb, Lambda Technologies, Inc.) con sensor de temperatura, y contenedor de Teflon. La reacción se llevó a cabo dentro del horno en un vaso de Pyrex con atmósfera inerte de N_{2 (g)}, con diferente potencia de irradiación (entre 90 y 135 W). Usaron ácido 6-aminocaproico (10% en mol) que fungió como catalizador, evitando el uso de agua. Establecieron tres tiempos de reacción 1, 2 y 3 h, a 250 y 280 °C como temperatura de polimerización. Los autores, mencionaron que la polimerización se llevó a cabo porque los monómeros de ácido 6-aminocaproico iniciaron especies catiónicas por transferencia de protón, las cuales propagan la cadena, similar como lo hace el proceso térmico convencional. [183] En la Figura 1.3 se muestra la reacción de polimerización de ϵ -caprolactama, bajo radiación de microondas.



Figura 1.3. Polimerización por apertura de anillo de la ε -caprolactama, vía energía de microondas.

Los autores observaron que la velocidad de polimerización asistida por microondas, fue mucho más rápida que la obtenida por el proceso térmico convencional, por lo tanto, sugirieron que el proceso de iniciación y el crecimiento de cadena, tal vez involucran un efecto de microondas, pero, todavía no está bien entendido. También, encontraron que la temperatura de transición vítrea (Tg), la temperatura de fusión (Tm) y las propiedades mecánicas del nylon 6 obtenido mediante calentamiento por microondas, son semejantes a las propiedades del nylon 6 comercial (Capron 8202NL). Así mismo, notaron que a mayor tiempo de reacción se aumentó el peso molecular y el rendimiento de la misma, a 250 °C. Los autores concluyeron que la técnica de síntesis por microondas, es eficiente para obtener nylon-6 mediante la polimerización por apertura de anillo. [183]

Meuldijk y col., produjeron nylon-6 a partir del monómero 6-aminocapronitrilo usando diferentes especies de estroncio como catalizadores, el proceso de polimerización lo hicieron usando la microondas. Los autores encontraron que las microondas calentaron selectivamente al catalizador, el cual generó la reacción de amidación entre los monómeros. [184] En otro estudio, Watanabe y col., demostraron que es posible producir nylon 6,6; nylon 8,6; y nylon12,6 por policondensación de sales de nylon asistida por microondas. En sus resultados, encontraron que cuando la irradiación de microondas fue periódica y no continua, se mejoraron las condiciones de reacción, ya que se incrementó el tiempo de reacción, se controló la temperatura y evitaron la rápida evaporación del solvente. [185] Por otro lado, en el caso de la obtención de NCPHs a base de nylon-6. Huang y col., reportaron el injerto del nylon-6 sobre la superficie de nanotubos de carbono, mediante irradiación de microondas, usando un equipo (CEM Discover, 2.450 GHz) con un poder de operación de 0 - 300 W. Las condiciones de reacción fueron: temperatura de polimerización a 200 °C, durante 40 min. Usaron ε-caprolactama, ácido 6-aminocaproico y los nanotubos, como materiales de partida. El producto obtenido, fue disuelto en ácido fórmico y filtrado con una membrana de politetrafluoroetileno con tamaño de poro de 0.45 µm, el sólido extraído lo purificaron para eliminar el monómero no reaccionado y el polímero no injertado sobre los nanotubos, finalmente, el producto lo secaron a una temperatura de 60 °C por 12 h. Los resultados revelaron la eficiencia que tiene las microondas para producir hibridación, ya que el polímero se injerto por enlaces covalentes, sobre los nanotubos, esto lo demostraron por Infrarrojo y Raman. También demostraron mediante TGA, que un 47% de nylon-6 se injertó sobre la superficie de los nanotubos. Los autores concluyeron que los MWCNT funcionalizados, son buenos candidatos para producir nanocompuestos de nylon de alto rendimiento, con alto potencial para lograr dispersión fina y fuerte interacción interfacial, en matrices de poliamida. [186] Estos resultados dan las bases para explorar rutas de síntesis parecidas, usando otras nanopartículas con el mismo potencial de interacción para formar híbridos. También, para estudiar mejor el mecanismo de interacción entre el polímero y la nanopartícula, y la influencia que tiene este fenómeno sobre el proceso de síntesis o polimerización de NCPHs.

En este sentido, González-Morones, llevó a cabo la producción de Nylon-6/MWCNT por medio de microondas. Su trabajo de investigación se enfocó en 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. Entre otros resultados, el autor encontró que los MWCNTs se calentaron cuando estuvieron en contacto con las microondas y disiparon su calor en el medio de reacción. Encontró también que se formaron enlaces covalentes entre los nanotubos y el polímero. También observó que al incrementar la concentración de los MWCNTs, aumentó la velocidad de calentamiento de estas reacciones, 41.8 °C/min para el Nylon-6 puro

y 191.6 °C/min para los nanocompuestos híbridos. En general, el autor encontró que la hibridación y su proceso, tiene influencia sobre las propiedades del material. [184] Del mismo modo Yañez-Macías y col., sintetizaron un nanocompuesto híbrido de nylon-6 con alta conductividad eléctrica, mediante polimerización in-situ asistido por microondas, en el cual estudiaron el efecto del tiempo de polimerización y la radiación de las microondas, sobre la conductividad eléctrica superficial de los nanomateriales. Para la polimerización usaron ε-caprolactama como monómero, ácido 6-aminocaproico como iniciador, y MWCNT como fase dispersa. La temperatura de polimerización la establecieron en 230 °C. El producto obtenido, lo disolvieron en ácido fórmico y fue purificado usando metanol. Posteriormente obtuvieron el nanohíbrido de MWNT/Nylon-6, filtrando los NCPHs puros usando una membrana de policarbonato de 0.45 µm. Luego, el nanohíbrido lo lavaron con ácido fórmico para retirar el polímero no injertado, y después lo secaron a 60 °C por 12 h. Los autores, reportaron un 10% de nylon-6 injertado a través enlaces covalentes, sobre la superficie de los nanotubos. También encontraron, que la resistividad del material incrementó a bajas potencias de irradiación, este comportamiento lo relacionaron a la cantidad de polímero injertado en las paredes de los MWNTs. [187]

El proceso de producción de Nylon-6 y sus nanocompuestos sintetizados mediante la radiación de microondas pueden mejorar diferentes propiedades de estos nanomateriales, entre ellas, las propiedades antimicrobianas, debido a la eficiencia con que se lleva a cabo el proceso de síntesis con esta técnica, ya que las microondas ofrecen un medio eficiente por el cual se puede formar hibridación y se pueden dispersar homogéneamente diferentes tipos de nanopartículas, por ejemplo las que posean alta actividad antimicrobiana como son la plata y el dióxido de titanio, las cuales tienen diferentes características interesantes, como se menciona a continuación.

1.4.2 NPs de plata y TiO₂

Las nanopartículas en general, poseen diversas propiedades la cuales provienen de su tamaño nanométrico, naturaleza química, morfología, defectos superficiales,

etc. Dos de las nanopartículas que han llamado mucho la atención dentro de la comunidad científica, son la nanoplata (nAg) y el nanodióxido de titanio (nTiO₂), las cuales poseen propiedades que son de interés para aplicaciones tecnológicas como la electrónica y en la medicina como agentes antimicrobianos, entre otros.

Nanopartículas de Plata

Las nAg, están compuestas por átomos de plata metálica y por óxido de plata que normalmente se encuentra en su superficie, debido a la oxidación por el medio ambiente. Algunas de sus propiedades más importantes son: transparencia; estabilidad química y térmica; alta conductividad eléctrica, aunque a nivel nanométrico presenta una constante dieléctrica igual a 3.8 (EAg = 3.8); actividad catalítica, y actividad antimicrobiana, etc. [188] Ésta última, proviene de los iones de plata (Ag⁺, Ag⁺⁺, y Ag⁺⁺⁺) que se liberan de la nanopartícula, siendo el más común el ion plata (Ag⁺). [189] Las nAg poseen acción biosida contra las bacterias gram (+) y gram (-); de las cuales se pueden mencionar algunas como: Escherichia coli, Staphyloccocus aureus, Pseudomonas euroginosa, Salmonella typhi, Streptococcus pyogenes, Vibrio cholerae, etc; además también tiene un efecto fungicida y antiviral. Algunas de las bacterias que son más representativas para el estudio antimicrobiano son la S. aureus, y P. euroginosa, por ser algunos de los microorganismos presentes en medios hospitalarios y los causantes de infecciones nosocomiales más recurrentes que presentan resistencia a antibióticos. A diferencia de los antibióticos, las nAg tienen diferentes objetivos de ataque dentro de la célula y no permiten que las bacterias formen una biopelícula que les ayude a desarrollar resistencia, por lo tanto, existe baja posibilidad de que los microorganismos se propaguen, al ser expuestos a este nanomaterial. [190] El mecanismo general que presentan estas nanopartículas cuando están en forma coloidal o libre es el siguiente: básicamente la dosis tóxica de las nanopartículas altera selectivamente procesos bioquímicos indispensables para el crecimiento o reproducción celular. Hay interacciones nanopartícula-ligando, que suprimen las actividades enzimáticas dentro de la célula, además, las nanopartículas interrumpen la función de las membranas y daña el material genético, generando la muerte de la bacteria.

La eficiencia de la acción biosida de las nAg depende de varios factores, los cuales son: morfología de las nPs, tamaño nanométrico y medio de dispersión. [188, 191] Las características biosidas de las nAg, ha generado controversia porque ciertos estudios han sugerido que debido al tamaño y la actividad biosida de este material, también puede generar daños al medio ambiente y seres vivos, por medio de la bioacumulación. Por ejemplo, se han reportado casos de argiria en personas cuyas heridas han sido tratadas con altas concentraciones de plata. Así mismo, ciertos estudios han considerado que estas nanopartículas son tóxicas contra las células animal y vegetal (eucariotas), ya que les provoca daños en la respiración y ciclos de división celular. Sin embargo, también se ha demostrado que este efecto se reduce cuando las nanopartículas se encuentran depositadas en un soporte inorgánico u orgánico, lo cual reduce la liberación de iones de la nanopartícula, disminuyendo así las especies oxidadas y la toxicidad de las mismas.

Las principales rutas de síntesis de las nAg son: físicas, químicas, fotoquímicas, biológicas y recientemente por medio de microondas. Las nAg se producen con diferentes geometrías controladas, por ejemplo: nanoesferas, nanoprismas, nanodiscos, nanovarillas, nanocables y nanocinturones, entre otras. [192, 193].

Nanopartículas de TiO₂

El dióxido de titanio (TiO₂) es un compuesto que posee características fisicoquímicas muy especiales por ejemplo: presenta conductividad térmica y se comporta como un semiconductor eléctrico que posee una constante dieléctrica igual a 173 ($\varepsilon_{TiO2} = 173$); alto índice de refracción, es biocompatible, es no tóxico, tiene dureza, es resistente a medios ácidos y básicos, es reciclable, etc., y sobre todo es relativamente más barato y fácil de conseguir debido a su alta abundancia (noveno elemento más abundante en la corteza terrestre). [194]

Las nanopartículas de TiO₂ comúnmente presentan tres fases cristalinas: broquita (B), anatasa (A) y rutilo (R), compuestas por titanio metálico y oxígeno. Debido a su banda prohibida (Eg) las fases A (Eg = 3.23 eV) y R (Eg = 3.02 eV) presentan actividad fotocatalítica, la cual depende del tamaño de partícula, área superficial,

28

medio de dispersión, grado de cristalinidad, fase cristalina, etc. [195, 196] El rutilo es la fase más estable, y además posee mayor actividad fotocatalítica que la anatasa tal como lo demostraron Sun y col., al comparar dicha actividad bajo las mismas condiciones de área superficial específica. Los autores indicaron que el rutilo posee mayor actividad fotocatalítica debido a que su estructura cristalina presenta mayor cantidad de sitios reactivos (Ti³⁺), lo cual hace que se incrementen los grupos hidroxilos en su superficie. [197]

Por otra parte Yin y col., señalaron que el rutilo en forma de nano-agujas tiene mayor actividad fotocatalítica a 400 y/o 510 nm comparado con la fase anatasa en forma de esfera. En este caso, el rutilo presentó mejor desprendimiento de hidrógeno y mejor destrucción de monóxido de nitrógeno, bajo luz visible. [198] Igualmente, Lipovski y col., reportaron que cuando el rutilo absorbe luz visible genera mayor cantidad de radicales superóxido (O_2 ··) y radiales hidroxilos (·OH) comparado con la fase anatasa, ambos con el mismo tamaño (50 nm). Todas las especies reactivas de oxígeno (ROS por sus siglas en inglés) producidas por fotocatálisis en la superficie de las nTiO₂ ((O_2 ··), (·OH) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂)) son extremadamente reactivas cuando están en contacto con la materia orgánica y son responsables del efecto antimicrobiano (fototoxicidad). [199]

Las nanopartículas de TiO₂ son capaces de destruir bacterias gram (+) y gram (-), algunas de las más estudiadas son: *Staphylococcus aureus*, *Shigella flexneri*, *Acinetobacter baumannii*, *E. coli*, *Pseudomonas* aeruginosa, Salmonella *typhimurium*, *S. epidermidis*, etc. [200-202] El mecanismo de acción de las nanopartículas de TiO₂ contra las bacterias, sucede de la siguiente manera: las especies ROS rompen la membrana exterior de la bacteria, lo cual facilita el paso de estas especies hacia el interior de la célula, las cuales alcanzan la membrana citoplasmática dañándola mediante la peroxidación de sus lípidos, lo que finalmente causa la muerte celular. [203, 204] Respecto a las propiedades biocidas de las nanopartículas de TiO₂, ciertos estudios sugieren que tales materiales también pueden ser tóxicas contra células eucariotas, bajo determinadas condiciones como: concentración, morfología, tamaño de partícula, proceso de bioacumulación, entre otras; lo anterior ha limitado la potencial aplicación de las nanopartículas de TiO₂ en

sistemas vivos. De la misma manera, debido a que esta nanopartícula usa la radiación ultravioleta (UV) para activar su fotocatálisis, se ha limitado su aplicación en sistemas vivos ya que estos sufren daño en presencia de dicha radiación. [205, 206] Para superar estas limitaciones, ciertos estudios [207, 208] han sugerido soportar las nanopartículas en medios inorgánicos, o en matrices poliméricas, con el objetivo de controlar la liberación de las especies ROS para evitar daños a las células humanas, y también para disminuir la migración de las nanopartículas al medio ambiente; además también han sugerido disminuir la energía de la banda prohibida de las nanopartículas de TiO₂ dopándolas con otros metales de transición, para poder activar la actividad fotocatalítica del TiO₂ usando luz visible.

Las principales rutas de síntesis de las nanopartículas de TiO₂ son: sol-gel, hidrotérmico, solvotérmico, método de oxidación directa, depósito químico de vapor, electrodepósito, método sonoquímico, y recientemente el método por microondas. Las principales morfologías obtenidas del TiO₂ son: nanoesferas, nanotubos, nanoagujas, nanovarillas, entre otras.

En resumen, las nanopartículas de Ag y TiO₂ poseen diversas propiedades, de las cuales la actividad antimicrobiana tiene mayor relevancia en cuanto a aplicación tecnológica. Estas propiedades son altas cuando se encuentran en medio coloidal, sin embargo, podrían ser más eficientes cuando se encuentran dispersas homogéneamente en una matriz polimérica, como en el caso de los NCPH. La dispersión homogénea de las nanopartículas dentro de una matriz polimérica, se puede obtener de manera más eficiente por medio del proceso de síntesis asistida por microondas de los NCPHs, como ha sido demostrado por ciertos trabajos de investigación específicamente para los NCPH que contienen nanopartículas de Ag y TiO₂, como se menciona a continuación. [209, 210]

1.4.3 Síntesis de NCPHs de Ag y TiO₂ por microondas

Actualmente, hay pocos trabajos que reportan la síntesis por microondas de NCPHs que contienen nanopartículas de Ag y TiO₂. Sin embargo, estas investigaciones se

enfocan en el proceso de síntesis para dilucidar el mecanismo por el cual se produce este nanomaterial, y en evaluar las propiedades del mismo. Estos estudios son importantes porque las microondas promueven la hibridación polímeronanopartícula; y este fenómeno a su vez puede incrementar las propiedades antimicrobianas de las nAg; y en el caso de las nTiO₂, el polímero injertado puede ser usado para evitar la recombinación de los pares electrones cargados (e⁻) y pozos electropositivos (h⁺) de la nanopartícula de TiO₂, logrando una alta actividad fotocatalítica en esta. [123, 211-213]

Respecto al estudio de los procesos de producción de NCPHs, Wada y col., produjeron un NCPH de Polimetilmetacrilato/plata, con la ayuda de radiación de MW usando el monómero ciclohexilmetacrilato (CHMA) y miristato de plata C₁₃H₂₇COOAg. Para la síntesis de las nanopartículas en presencia del monómero usaron un equipo de microondas de tipo multimodal (Micro Denshi MMG-213VP, 2.45 GHz). Los autores demostraron que las nanopartículas de plata se pueden sintetizar in-situ en presencia de CHMA, calentando la mezcla de reacción a 140 °C durante 6 min a 200 W de potencia. También mostraron que bajo esas condiciones los monómeros se injertaron covalentemente en la superficie de las nanopartículas, y posteriormente el proceso de polimerización se realizó mediante radiación UV para obtener el NCPH. Los autores observaron que la reacción de síntesis de las nanopartículas sucedió homogéneamente, solo mediante el proceso de calentamiento por microondas, ya que por calentamiento convencional la reacción no fue homogénea y no se completó bajo las mismas condiciones de reacción (tiempo, temperatura de reacción, relación estequiométrica, etc.). [123]

Xu y col., reportaron la obtención del nanocompuesto híbrido de nanoplata/poli(2acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio (PAMPS), vía polimerización in-situ asistida por MW. Por medio de TEM, observaron que las nanopartículas tenían un rango de tamaño de 10 – 20 nm, y notaron que se dispersaron homogéneamente gracias a las microondas. Por medio de XPS demostraron la existencia de una interacción química entre la superficie de la partícula y el polímero, y en base a ello discutieron el probable mecanismo por el cual los iones de plata se redujeron y formaron las nanopartículas dentro de la matriz polimérica. [214]

Liu y col., produjeron un nanocompuesto de AgNPs/GN sintetizado vía microondas, del cual se sugiere puede ser soportado en una matriz polimérica, y seguir manteniendo sus propiedades catalíticas para detectar peróxido de hidrógeno. Los autores reportaron una disminución en costo y su posible aplicación a mayor escala. [157] Igualmente Kate y col., que realizaron la polimerización del pirrol mediante MW sin usar agentes oxidantes, obteniendo un nanocompuesto de polipirrol/Ag, como lo hacen otras metodologías, estos autores desarrollaron su propio método para poder obtener su NCPH. [215]. Para el caso de NCPHs con nanopartículas de TiO₂, Yu y col., reportaron una ruta de producción de un NCPH de poliacrílicos/TiO₂ mediante polimerización asistida por microondas, los autores evaluaron las propiedades ópticas de su NCPH obteniendo una reflectancia menor al 0.5% en el rango de luz visible, con potencial aplicación en dispositivos ópticos. [154]

Wu y col., produjeron un NCPH de polipropileno/TiO₂, al cual le evaluaron sus propiedades mecánicas en función de la irradiación de microondas incididas sobre el nanomaterial. Los autores encontraron que después de la irradiación de las microondas, se incrementaron la elongación a la ruptura y el límite elástico de los NCPHs (105.41% y 27.4%, respectivamente). Propusieron que debido a las microondas algunos grupos funcionales podrían vibrar y mejorar el deslizamiento molecular de la cadena polimérica. También, propusieron que las microondas podrían distribuir la fase dispersa homogéneamente, mejorar la compatibilidad, e incrementar la fuerza de enlace interfacial. [216] Los NCPHs de TiO₂ se pueden producir por métodos convencionales y también por el método de microondas, aunque, para el primer caso hay más cantidad de reportes científicos mientras que el segundo método se encuentra en sus inicios. [217-221] Los trabajos científicos anteriores demuestran que es posible dispersar las nanopartículas de Ag y TiO₂ en matrices poliméricas, y ponen de manifiesto la importancia del estudio de la relación que existe entre estas propiedades de los NCPHs y su proceso de síntesis asistido por microondas.

1.4.4 Relación síntesis por microondas – propiedad de NCPHs de Ag y TiO2

Las propiedades de los NCPHs en general, están en función principalmente de las características intrínsecas de los componentes de inicio, y de ciertos fenómenos y variables del proceso de síntesis, en el caso de las microondas podría ser por ejemplo, tiempo de irradiación, potencia de irradiación, temperatura, presión, etc.

Las propiedades de los NCPHs de Ag y TiO₂ obtenidos mediante microondas, dependen de fenómenos como la dispersión, compatibilidad etc., que ocurren en la interface polímero-nanopartícula durante el proceso de síntesis, por ejemplo: el grado de dispersión de las nanopartículas mejoran las propiedades eléctricas de los nanomateriales; por otra parte las propiedades mecánicas dependen del grado de interacción interfacial (hibridación) entre los componentes polímero-nanopartícula. Sin embargo a pesar de que se conoce la relación que existe entre las propiedades y estos fenómenos de dispersión, hibridación y compatibilidad, actualmente en la producción de NCPHs por microondas se desconoce cuáles son las variables de proceso que puedan ayudar a optimizar dichos fenómenos. Por ejemplo, otras propiedades como la actividad antimicrobiana podrían depender de la concentración de la nanopartícula y del cambio que le ocasione la radiación de microondas a estas, pero hasta ahora no se han tomado en cuenta los posibles fenómenos que podrían ocurrir dada la interacción entre las nanopartículas y las microondas.

En resumen, la relación de los fenómenos de síntesis y las propiedades de los NCPHs asistidos por microondas, no se han entendido por completo. Falta esclarecer como sucede la dispersión e hibridación entre las NPs y el polímero, ya que se ha observado que las microondas tienen varios efectos sobre las nanopartículas durante el proceso de hibridación: el primero es el calentamiento de las nanopartículas, lo cual incrementa la velocidad de calentamiento del medio de reacción y reduce tanto el consumo de energía del reactor como el tiempo de irradiación de las microondas. [222] El segundo es una vibración de las nanopartículas, la cual fomenta su dispersión en el NCPH. [123] Ambos fenómenos (calentamiento y vibración) pueden generar un efecto sobre la hibridación entre el polímero y las nanopartículas, así como el propio proceso de polimerización

(incremento en la velocidad de calentamiento y reducción en el tiempo radiación y en las propiedades de los NCPHs (peso molecular, morfología, estabilidad térmicas y actividad antimicrobiana) por lo que es importante determinar dichos efectos para poder controlar estas propiedades. Por lo tanto, en este tema de investigación se estudia y analiza el efecto de la interacción entre las microondas y las nanopartículas de plata (Ag) y dióxido de titanio (TiO₂), sobre su grado de dispersión e hibridación con el polímero Nylon-6y en las propiedades de los nanocompuestos sintetizados por el método de polimerización in-situ asistido por microondas.

2. JUSTIFICACIÓN

Debido a la importancia y ventajas de los nanocompuestos poliméricos híbridos aplicados a sistemas biológicos, en la presente tesis de maestría se propone realizar el estudio y análisis de la síntesis de los nanocompuestos poliméricos de Nylon-6/plata y TiO₂, sintetizados por microondas, para determinar el efecto de potencia de irradiación sobre el grado de dispersión e hibridación de las nanopartículas con el polímero, así como las propiedades de los nanocompuestos híbridos (actividad antimicrobiana, grado de hibridación y dispersión).

3. HIPÓTESIS

Debido a que tanto los monómeros ε -caprolactama y ácido 6-aminocaproico, precursores del Nylon-6, así como las nanopartículas de Ag y TiO₂, absorben las microondas, se espera que dicha radiación electromagnética tenga un efecto sobre la hibridación/dispersión de las nanopartículas, propiedades de los nanocompuestos y el proceso de polimerización *in-situ* asistido por microondas.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Estudiar y analizar el efecto que puede causar la interacción de las microondas con las nanopartículas de Ag y TiO₂, sobre: la dispersión e hibridación de las mismas dentro de la matriz polimérica del Nylon-6, y sobre las propiedades de los nanocompuestos poliméricos híbridos sintetizados por el método de polimerización *in-situ*, asistido por microondas.

4.2 Objetivos Específicos

1.- Determinar el efecto de la interacción entre la radiación de microondas y nanopartículas de Ag y TiO₂; sobre el proceso de polimerización *in-situ* de NCPHs de Nylon-6 por microondas, mediante la variación de la potencia y tiempo de reacción.

2.- Determinar el efecto del tiempo y potencia del microondas sobre las propiedades de los NCPHs de Nylon-6 con NP de Ag y TiO2: peso molecular, dispersión de NP, morfología del NCPHs, propiedades térmicas y actividad antimicrobiana.

3.- Determinar el efecto del tiempo y potencia del microondas sobre la composición química, morfología e hibridación de las NPs extraídas del nanocompuesto sintetizado por microondas

5. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se describen las características de la materia prima, la metodología y las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo de esta tesis de maestría.

5.1 Materiales y Reactivos

Nanopartículas de Plata y dióxido de Titanio

Se utilizaron nanopartículas de plata fabricadas por Skyspring Nanomaterials, Inc. Con una pureza del 99.95%, con un diámetro de 20-30 nm. Las nanopartículas de dióxido de Titanio fueron suministradas por Sachtleben Chemie GmbH. El dióxido de Titanio se encuentra en la fase denominada rutilo, con una pureza del 75%, el tamaño de las nanopartículas están alrededor de 150 nm de largo por 20 nm de ancho.

Monómeros

Los monómeros utilizados fueron el ácido-6-aminocapróico y la ε-caprolactama grado reactivo, con una pureza de 99%, de Sigma Aldrich.

Solventes

Los solventes utilizados fueron: etanol grado reactivo con una pureza mayor al 99.8 %, de Fermont. Acetona grado reactivo con una pureza mayor a 90%, de CTR Scientific. Ácido fórmico grado reactivo con una pureza mayor al 90%, de Sigma Aldrich.

5.2 Métodos

En esta sección, se describen los métodos que conforman la sección experimental del proyecto. En la Figura 5.1, se muestra un esquema general de las etapas del desarrollo experimental.



Figura 5.1. Esquema general de desarrollo experimental seguido en la presente tesis.

Síntesis del Nylon-6.

Para obtener Nylon-6 se emplearon los monómeros ε-caprolactama/ácido-6aminocapróico en una relación en peso de 87/13 %, tomando como base 20 gramos como mezcla de reacción. Ambos monómeros se mezclaron y se trituraron en un mortero hasta que se obtuvo una mezcla homogénea a simple vista, posteriormente la mezcla de monómeros se introdujo en los viales de reacción G-30 (30 ml) junto con un agitador magnético; por último al vial de reacción se le dio un tratamiento inertizante introduciendo argón durante 5 min y se sellaron para llevar a cabo su polimerización mediante microondas.

Para realizar la síntesis del Nylon-6 por microondas, se usó un reactor de microondas de irradiación focalizada denominado "mono-modal", modelo Monowave 300 de Anton Paar. El reactor se programó con los siguientes parámetros: i) irradiación a potencia constante, ii) temperatura de 260 °C, iii) agitación 1000 revoluciones por minuto, iv) tiempo de reacción 30, 45, 60 min y v) potencia de 100, 200 y 400 W. Dando como resultado 9 experimentos.

Síntesis de los NCPHs (Nylon-6/Ag y Nylon-6/TiO₂)

Para producir los NCPHs se usaron los mismos monómeros ε-caprolactama/ácido-6-aminocapróico en una relación en peso de 87/13 % más las nanopartículas de Ag y TiO₂ al 1%, tomando como base 20 gramos como mezcla de reacción. Para preparar los viales de reacción los monómeros se mezclaron físicamente con las nanopartículas, y la mezcla se homogenizó alternadamente con dos equipos de ultrasonido, con el objetivo de desaglomerar las nanopartículas. El primer proceso de sonicación, se realizó a 70 °C durante 15 min con un equipo "Ultrasonic Processor" Cole-Palmer que cuenta con una punta metálica, terminado este paso la mezcla homogenizada se introdujo en viales de reacción G-30 (30 ml) junto con un agitador magnético y se sellaron; en el segundo proceso, los viales se introdujeron en un baño ultrasónico a 70 °C durante 30 min, el equipo utilizado fue un baño ultrasónico de la marca Cole-Palmer. En este paso, los viales se les dieron un tratamiento de inertización con argón durante 5 min y se almacenaron para su posterior uso en la polimerización mediante microondas.

Las condiciones de reacción para la síntesis de los NCPHs fueron establecidas igual como las usadas para obtener el Nylon-6. En este caso se llevaron a cabo 9 experimentos para los NCPHs con Ag, y 9 experimentos para los NCPHs con TiO₂, usando el mismo reactor.

Purificación de las muestras del Nylon-6 y de sus NCPHs

El nylon-6 y sus NCPHs disueltos en ácido fórmico, se vertieron dentro de una mezcla de agua/etanol en un relación 1:1 volumen/volumen. El objetivo fue eliminar el porcentaje de oligómeros y monómeros que no polimerizaron. El proceso de purificación para ambos materiales fue igual y se realizó de la siguiente manera:

El Nylon-y sus NCPHs se vertieron en ácido fórmico (60 ml), posteriormente la solución se introdujo en una mezcla de agua/etanol en una relación 1:1 volumen/volumen, para precipitar al Nylon-6 puro y el proveniente de los NCPHs, mientras se solubilizó a los monómeros y oligómeros. Luego el polímero fue separado de la solución a 90 °C mediante evaporación a vacío usando un equipo de rotavapor. Este proceso se llevó a cabo usando 800 ml de la mezcla agua/etanol, para separar al polímero del resto de la solución. Luego, para purificar completamente al polímero, este se volvió a depositar dentro de 300 ml de agua/etanol y esta mezcla se volvió a evaporar usando una parrilla de calentamiento, este último proceso se repitió 3 veces. El polímero purificado quedó húmedo del proceso anterior, por lo que posteriormente fue filtrado en una membrana de celulosa del número 1 de la marca Whatman. El polímero obtenido tuvo una presentación de polvo, y finalmente este se llevó a secar a 80 °C en una estufa de convección durante 12 h.

Tanto el Nylon-6 como los NCPHs fueron deshumidificados mediante un desecador con sílice, posteriormente se pesaron y se calculó el grado de conversión para cada reacción. Por último, cada uno de los productos fue llevado a caracterización para evaluar sus propiedades.

5.3 Técnicas de caracterización

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

Las micrografías de TEM se obtuvieron usando un microscopio de trasmisión TITAN[®], modelo JSM-74101F, a un voltaje de 30.0 kV.

Las muestras analizadas fueron las NPs de Ag y TiO₂, así como sus híbridos Ag/Nylon-6 y TiO₂/Nylon-6. Las NPs fueron desaglomeradas mediante ultrasonido dispersando 1 mg de muestra en 4 ml de una mezcla de solventes acetona/agua (1:1 v/v). La solución de partículas desaglomeradas se dejó reposar por 1 min y se tomó la muestra con una rejilla de Lacey carbon. En el caso de los nanohíbridos ya mencionados, el solvente que se utilizó fue una mezcla de ácido fórmico y etanol (30:70% v/v respectivamente). En este caso los viales se calentaron a 90 °C para evaporar el ácido fórmico con la finalidad de no dañar la rejilla, una vez evaporado la mitad de la mezcla de solventes se les agregó etanol hasta llegar al volumen previo y se volvió a sonicar el vial por 5 min. La muestra se tomó sumergiendo y sacando rápidamente la rejilla Lacey carbon en forma vertical.

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

Las micrografías de STEM se tomaron en un microscopio electrónico de la marca JEOL[®], modelo JSM-74101F (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM) y se utilizó el detector LEI, aumentos de: 20 000, 50 000, 100 000, y 200 000 X y un voltaje de 4.0 kV. Las muestras analizadas fueron el nylon-6 y sus nanocompuestos Nylon-6/Ag y Nylon-6/TiO₂.

Para el análisis del nylon-6 y sus NCPHs, se esaron películas delgadas y se fracturaron en estado criogénico para poder observar el corte transversal. Las películas se obtuvieron fundiendo el material entre dos portaobjetos de vidrio a 260 °C y 0.5 g de muestra, estos portaobjetos estuvieron recubiertos con cinta

antiadherente de teflón. Las películas seleccionadas eran transparentes y no presentaron degradación.

Microscopía Óptica

Este análisis de llevó a cabo usando un microscopio óptico Olympus modelo BX60, todas las muestras fueron evaluadas a 500 X para su comparación. Las muestras analizadas fueron el Nylon-6 y sus NCPHs.

En este caso también se usaron películas que fueron preparadas como las usadas en la técnica de TEM.

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 barridos y resolución de 16 cm⁻¹. En este caso se usó la técnica de reflectancia total atenuada (ATR). Las muestras analizadas fueron el Nylon-6 y sus nanocompuestos, y también los nanohíbridos.

Las muestras se analizaron en forma de película para el caso del Nylon-6 y sus NCPHs, las muestras fueron preparadas como se mencionó anteriormente. Las nanopartículas extraídas de la matriz polimérica también fueron analizadas mediante esta técnica, estos materiales no necesitaron preparación ya que se usaron en forma de polvo como se obtuvieron en el proceso de purificación.

Análisis termogravimétrico (TGA)

En la evaluación térmica de los materiales se usó un equipo TA-Q500. Las condiciones a las que se analizaron todos los materiales fueron en un intervalo de temperatura de 30 a 800 °C, una atmósfera de nitrógeno con un flujo continuo de 50 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los materiales evaluados

por esta técnica fueron: el Nylon-6, los NCPHs del Nylon-6, las nanopartículas puras de Ag y TiO₂, y los nanohíbridos.

Las muestras no necesitaron preparación, el Nylon-6 y sus nanocompuestos se tomaron en forma de polvo como se obtuvieron de su síntesis y su purificación. Igualmente, los nanohíbridos se analizaron como se obtuvieron de su proceso de extracción incluida su purificación.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

El equipo utilizado fue un DSC Q200 V24.11 Build. En este caso las muestras recibieron un ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento en un intervalo de temperatura de 30 a 300 °C; el calentamiento y enfriamiento se realizó a una velocidad de 10 °C/min. Las muestras fueron corridas usando flujo de nitrógeno de 50 ml/min. Los materiales evaluados por esta técnica fueron: el Nylon-6 y sus NCPHs.

Estas no necesitaron preparación, ya que fueron tomadas tal como se obtuvieron después del proceso de purificación.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El equipo utilizado fue un Alliance GPC 2000 series de baja temperatura. En el cual se empleó como diluyente tetrahidrofurano (THF) con 0.05 M de anhídrido trifluroacético a una temperatura de 35 °C, utilizando dos columnas que detectan pesos moleculares que van de 2,100 hasta 3,114,000 g/mol. Las muestras evaluadas fueron el Nylon-6 y sus NCPHs. Para llevar a cabo la caracterización las muestras en polvo del Nylon-6 y sus NCPHs, se secaron a 80 °C durante 12 h.

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

El análisis por XPS de las muestras se llevó a cabo en un equipo marca Riber modelo LDM-32, este equipo cuenta con una cámara de análisis en ultra alto vacío

 $(5X10^{-9} \text{ mbar})$ y una fuente de rayos X no monocromática en la que se utilizó un ánodo de AI (K α 1486.6 eV). El análisis de los espectros de alta resolución implicó llevar a cabo una deconvolución de las señales de fotoemisión de la plata que está dentro del Nylon 6, las señales de Ti 3d 5/2 y 3/2 en el TiO₂ incrustado en nylon 6, también las señales N 1s, C1s y O1s de la misma muestra. La deconvolución de la región de interacciones inelásticas (*background*) mediante la corrección de Shirley; el ancho de banda a la altura media se mantuvo fijo, mientras que la posición y el área se dejaron libres.

Los nanohíbridos purificados, se analizaron tal como se obtuvieron en el proceso de filtración.

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. El rango de análisis para el Nylon-6 y sus NCPHs fueron de 5-80°, en 20 y una velocidad de barrido de 0.03°/min. Para las nanopartículas puras fueron de 15-80°, en 20 y una velocidad de barrido de 0.03°/min.

Las muestras en polvo del Nylon-6 y sus NCPHs fueron trituradas finamente para poder colocarlas en el portamuestra del equipo.

Actividad Antimicrobiana

Para determinar la actividad antimicrobiana de los NCPHs, se utilizó la norma ASTM E2180-07. Los materiales utilizados fueron los siguientes: Muestras de Nylon-6 (Testigo), Ny-Ag y Ny-TiO₂ sintetizados a 100, 200 y 400 W, sintetizados a 60 min de reacción (9 muestras por los tres materiales). Las nueve muestras fueron procesadas en una parrilla de calentamiento a 230 °C aproximadamente, para

formar pastillas circulares de 1.0 cm de diámetro por 0.1 cm de espesor, dando un área total por pastilla de 1.88 cm². Las pastillas fueron sumergidas en etanol grado reactivo, para su inoculación. Por cada muestra se hicieron 5 pastillas (45 pastillas por los tres materiales). Las bacterias seleccionadas fueron la *Pseudomona Aeruginosa (Gramnegativa) y Staphylococcus aureus (Grampositiva).* Por cada bacteria se evaluaron los tres materiales (porcentaje de inhibición), a tres diferentes tiempos de análisis (0, 2, 4, 6 y 24 horas). Los detalles técnicos del análisis antimicrobiano, están descritos en la norma anteriormente mencionada.

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentará y discutirán los resultados obtenidos en esta tesis de Maestría, que abarcan los temas principales: Estudio del efecto de la interacción entre las nanopartículas Ag, TiO₂ y las microondas sobre las variables del proceso de polimerización *in-situ* del Nylon-6. Estudio del efecto del tiempo y potencia del microondas sobre la conversión y las propiedades de los NCPHs. Estudio y análisis de la morfología y composición química de las NPs de Ag y TiO₂ extraídas de los NCPHs; y por último, el estudio, análisis y determinación del efecto de la hibridación sobre parámetros y propiedades de los NCPHs: grado de conversión, peso molecular, dispersión, morfología, comportamiento térmico y actividad antimicrobiana

6.1 Estudio del efecto de la interacción entre las nanopartículas Ag, TiO₂ y las microondas, sobre las variables del proceso de polimerización *in-situ* del Nylon-6

Debido a que las nanopartículas absorben la radiación de microondas, estas pueden vibrar y calentarse, estos fenómenos pueden tener un efecto sobre el medio de reacción, por ejemplo, el calor que generan las nanopartículas puede transferirse al medio de reacción de tal forma que las nanopartículas pueden afectar algunos parámetros de la polimerización de los NCPHs de Nylon-6, como: velocidad de calentamiento, presión, energía irradiada al sistema, entre otros parámetros del proceso. Por lo que a continuación se describen y discuten los resultados de dicha interacción y su efecto sobre el proceso de polimerización de los NCPHs.

6.1.1 Estudio y análisis de la velocidad de calentamiento del proceso de polimerización del Nylon-6 y sus NCPHs

Para estudiar y analizar el comportamiento de la temperatura de reacción de los experimentos realizados en el reactor de microondas, primero se describirá como se produce el calentamiento en el reactor Monowave 300. El proceso de polimerización del Nylon-6 y los NCPHs se realizó en un reactor de microondas del

tipo monomodal, que controla la temperatura de reacción con la potencia de las microondas irradiadas al vial de reacción. Cuando inicia el calentamiento de la mezcla de reacción, el reactor irradia el 100 % de la potencia, hasta que alcanza la temperatura de reacción programada. Posteriormente, la irradiación de las microondas se detiene y solo se irradian nuevamente cuando la temperatura de reacción es menor a la programada. Finalmente, una vez lograda la estabilización de la temperatura, el reactor irradia continuamente a la mezcla de reacción a un porcentaje de potencia menor al 100 % inicial, ya que solo irradia para mantener constante la temperatura programada. Además de registrar la temperatura de reacción, el reactor Monowave 300 puede registrar el comportamiento de la presión y la irradiación de microondas como se muestra en la Figura 6.1. Debido a esto es posible estudiar y analizar el comportamiento de los experimentos de la polimerización del Nylon-6 y de los NCPHs

La velocidad de calentamiento de la polimerización del Nylon-6, sintetizado a las potencias de 100, 200, y 400 W; a tres diferentes tiempos se muestra en la Tabla 6.1, y en la Figura 6.2 se muestra el comportamiento de la temperatura de polimerización del Nylon-6 sintetizado a los 30 min de reacción con 100, 200 y 400 W. Donde se observa que la variación del tiempo a cada potencia de irradiación no tiene efecto considerable sobre la velocidad de calentamiento, sin embargo, la potencia si afecta la velocidad de calentamiento, como se observa en la Figura 6.2. En esta Figura se puede observar de manera general, que al incrementar la potencia de irradiación la mezcla de reacción alcanza la temperatura de 260 °C en un menor tiempo, por lo que aumenta la velocidad de calentamiento a mayores potencias.

Po de reacción	100 W			200 W			400 W		
t de reacción (min)	30	45	60	30	45	60	30	45	60
Velocidad (260 °C/min)	<u>5.68</u>	6.00	5.68	<u>2.31</u>	2.38	2.38	<u>1.41</u>	1.36	1.41

Tabla 6.1. Valores de velocidad de calentamiento a 260 °C, para el Nylon-6 sintetizado a potencias de reacción (Po) de 100, 200 y 400 W, a tres diferentes tiempos de reacción 30, 45 y 60 min.



Figura 6.1. Gráfica de parámetros de temperatura, presión y potencia de irradiación en función del tiempo (t), censados en tiempo real por el reactor de microondas (monowave).

En la Figura 6.2 A, también se observa que el comportamiento de la temperatura durante el calentamiento de la reacción presenta varias fluctuaciones o cambios en su tendencia, los cuales son más notorios a bajas potencias. Estas fluctuaciones se pueden dividir en cuatro zonas denominadas (I, II, III y IV) que pueden ser definidas en un determinado intervalo de temperaturas (temperatura inicial y final).



Figura 6.2 Gráficas: A) velocidad de calentamiento del Nylon-6, a tres diferentes potencias y B) derivada de la curva de calentamiento del Nylon-6, a 100 W, 60 min.

Estas zonas están relacionados con cambios fisicoquímicos de la mezcla de reacción, que en su mayoría es el monómero ε -caprolactama, de acuerdo a lo reportado por Fan y colaboradores. [183] La zona (I) representa el calentamiento de la ε -caprolactama en estado sólido (40 – 68 °C); la zona (II) representa el calentamiento en donde se produce la transición sólido-líquido de la ε -caprolactama (68 – 75 °C); la zona (III) representa el calentamiento de la ε -caprolactama (75 – 223 °C), la zona (IV) representa el calentamiento en donde inicia la polimerización de la ε -caprolactama (223 – 260 °C). [182]

En la Figura 6.2 A, también se puede observar que en cada curva de calentamiento, sus zonas tienen diferente magnitud en sus pendientes, ordenado de forma descendente, la pendiente de la zona III > I > IV > II. La diferencia en cada pendiente de cada una de las curvas, se explica por los fenómenos fisicoquímicos que se producen durante el proceso de polimerización, que tienen un efecto significativo sobre la capacidad con la cual las sustancias químicas absorben las microondas (Tan δ). Cuando crece el valor de Tan δ , los materiales aumentan su eficiencia de absorción de las microondas, y por lo tanto, aumentan su velocidad de calentamiento. Para observar con mayor claridad los cambios en las pendientes de cada una de las zonas de calentamiento, se graficó la derivada del comportamiento de la temperatura (velocidad de calentamiento) que se muestra en la Figura 6.2 B.

Los valores de Tan δ de la ϵ -caprolactama identificados a diferente temperatura, lo reportaron Fang y col.; la primera y segunda pendiente de la zona III (Figura 6.2 B) identificados en 2.73 y 1.61 tienen una Tan δ igual a 0.46 y 0.2 respectivamente, por eso se observa un ligero cambio de pendiente antes y después de 160 °C que está representada por el cambio entre los dos picos de la pendiente. La zona l tiene una Tan δ igual a 0.01 en estado sólido, por eso es menor que la zona III. En el caso de la zona IV, esta tiene una pendiente inferior que la zona III y I, porque a 223 °C inicia la polimerización y consume las moléculas de los monómeros, reduciendo la concentración de la ε-caprolactama y la capacidad de generar el calentamiento dieléctrico del medio de reacción. [223] [183] La zona (II) muestra la menor pendiente de todas, debido a dos razones: la primera, porque tiene una Tan δ igual a 0.01; y la segunda, porque el calor latente de fusión de su cambio de fase ocasiona que los monómeros absorban energía sin aumentar su temperatura. De las zonas mencionadas, las que tienen mayor importancia son la zona (II) y (IV), por los fenómenos fisicoquímicos que representan (fusión y polimerización) y porque funcionan como puntos de comparación al variar la potencia. También la zona (III) tiene una interpretación interesante, ya que al aumentar la potencia, las dos pendientes tienden a formar solo una, esto puede indicar que el equipo no puede registrar los cambios de velocidad de reacción porque es demasiado rápido, o

puede ser que la Tan δ de los monómeros cambia después de 160 °C debido al cambio en el momento dipolar de los monómeros, inducido por los efectos de la potencia de irradiación. Lo anterior, se propone en base a la naturaleza electrónica del grupo amida, ya que un cambio en esta propiedad se refleja en sus propiedades espectroscópicas, químicas y termodinámicas, como menciona Puffr y col. [224]

En la Figura 6.2 A, también se observa que cuando aumenta la potencia de irradiación, los cambios en el comportamiento de la temperatura con respecto al tiempo son menores; por ejemplo, a 200 W aún se observan las cuatro zonas pero a 400 W el calentamiento de la reacción es tan rápido que no es posible identificarlas, por lo que solo se distinguen la zona I y III. Por lo tanto, el tiempo de inducción del cambio de fase de sólido a líquido no se observa, al igual que la reducción en la concentración de la ϵ -caprolactama que indica el inicio de la polimerización del Nylon-6.

De igual manera, con el comportamiento de la temperatura de polimerización del Nylon-6, se pueden identificar:

- a) El tiempo al cual se alcanza la temperatura de fusión (t_f) y la energía necesaria para llegar a esa temperatura.
- b) El tiempo al cual se alcanza la temperatura de reacción (t_R a 260 °C) y la energía necesaria para llegar a esa temperatura.

Como anteriormente se mencionó las únicas transiciones que se observan en todos los experimentos son el cambio de fase de la ɛ-caprolactama y el tiempo en que alcanza la temperatura programada de polimerización del Nylon-6. En ambos casos se pudo observar que al incrementar la potencia se reduce el tiempo al cual suceden estas transiciones. En la Tabla 6.2 se muestran el tiempo al cual la ɛ-caprolactama se encuentra totalmente fundida (el final de la zona II) y el tiempo al cual se alcanza la temperatura de reacción de 260 °C; de igual manera, se calculó la energía aplicada al sistema en base a estos tiempos.

P (W)	t _f de fusión (min)	t _R a 260 °C (IV) (min)	Energía (W) a t _f (min)	Energía (W) a 260 °C	
100	1.32	5.53	7,920	33,180	
200	0.73	2.38	8,760	28,560	
400	0.44	1.50	10,560	23,520	

Tabla 6.2. Valores de tiempo y energía de: temperatura de fusión y temperatura de reacción a 260 °C, de la ε-caprolactama, durante el proceso de polimerización del Nylon-6 sintetizado a 30 min.

Con estos datos se puede observar que al incrementar la potencia se requiere menor tiempo para fundir la ε-caprolactama y para llegar a la temperatura de reacción. En el caso de la energía se puede observar que a mayores potencias se necesita una mayor cantidad de energía para fundir toda la mezcla de reacción. Este comportamiento siguiere que a pesar de reducir el tiempo al cual se produce la fusión del monómero, la mezcla de reacción absorbe una mayor cantidad de energía ya que se irradia una mayor potencia por tiempo. Pero en el caso de la temperatura de reacción, se observó que al aumentar la potencia de irradiación se consume una menor cantidad de energía para alcanzar los 260 °C.

En este caso, la reducción del tiempo al cual se alcanza la temperatura de reacción, sí disminuye la energía aplicada al sistema, ya que la diferencia entre el tiempo a la temperatura de reacción (t_R) es mucho mayor que la diferencia del tiempo al punto de fusión (t_f). Por ejemplo para el caso de 100 a 200 W de potencia irradiada, la t_R es de 3.15 min, mientras que la t_f es de 0.59 min.

Dada las evidencias, se concluye que al aumentar la potencia de irradiación, hay un mayor flujo de energía hacia el medio de reacción, por lo tanto, una mayor cantidad de monómero está en contacto con las microondas, esto genera una mayor velocidad de calentamiento y como consecuencia disminuye el tiempo al cual se alcanza la t_f y t_R. Para ambos parámetros, la diferencia entre los tiempos correspondientes a cada potencia de irradiación, determina el aumento o disminución de energía para llevar a cabo dichos procesos, de este modo, entre mayor sea la diferencia en dichos tiempos, más se podrá ahorrar energía al aumentar la potencia.

En el caso de los NCPHs, el efecto de la potencia sobre el proceso de polimerización puede variar en comparación con la síntesis del Nylon-6 puro (Ny-6), ya que las nanopartículas pueden absorber las microondas.

La curva de temperatura de los NCPHs de Ag y TiO₂ denominados Ny-Ag y Ny-TiO₂ (respectivamente), se muestra en la Figura 6.3, donde se puede observar que ambos poseen las mismas cuatro zonas y también se les puede atribuir los mismos fenómenos fisicoquímicos como al Nylon-6, solo que el comportamiento de la temperatura de los NCPHs y del polímero puro, es muy diferente.

Por ejemplo en la Figura 6.3, se puede observar en los experimentos a 100 W de los NCPHs, que el comportamiento de la temperatura con respecto al tiempo presentan una menor velocidad de calentamiento a comparación del Ny-6 ya que alcanza a mayores tiempos la temperatura de reacción de 260 °C; además, el comportamiento de esta curva no presenta una tendencia definida para los NCPHs a diferencia del Ny-6. En el caso del Ny-TiO₂ presenta una mayor velocidad de calentamiento de esta curva no presenta una menor tiempo la temperatura de polimerización.

Para el caso del Ny-Ag, los cambios de pendiente (II) y (IV) no están bien definidos en comparación del Ny-6, y las cuatro zonas muestran nueve pendientes en lugar de cuatro. Las pendientes del Ny-Ag están distribuidas de la siguiente manera según la zona: (I) presenta dos pendientes; (II) presenta una pendiente; (III) presenta cinco pendientes grandes, tres antes y dos después de 160 °C y (IV) presenta una sola pendiente aunque su tendencia no está bien definida.



Figura 6.3 Comportamiento de la temperatura de las polimerizaciones a 30 min del Nylon-6 (Ny-6), Nylon-Ag (Ny-Ag) y Nylon-TiO₂ (Ny-TiO₂) a potencias de 100, 200 y 400 W.
En el caso del Ny-TiO₂ presenta 6 cambios de pendientes que están distribuidas de la siguiente manera según la zona: (I) y (II) presentan una pendiente; (III) se observan tres pendientes y en (IV) se observa una sola pendiente. En la curva de calentamiento de ambos NCPHs se observa que su calentamiento es más lento, lo cual indica que las NPs interfieren en la absorción de microondas, esto sucede probablemente por dos razones:

- a. Dispersión y distribución. Considerando que las NPs se encuentran desaglomeradas por el tratamiento con ultrasonido, es probable que un mayor número de estas estén expuestas a la radiación de microondas y con ello se incremente la probabilidad que las NPs absorban más microondas en comparación con las moléculas del monómero.
- b. La tan δ. Debido a que las NPs tiene un valor de tan δ menor al de la εcaprolactama, esto provoca que las NPs no se calienten tanto como el monómero, a pesar de absorber las microondas, en consecuencia se reduce la energía de microondas que la mezcla de reacción convierte en calor.

Esto sugiere que a una potencia de 100 W las NPs de plata y óxido de titanio interfieren en la absorción de las microondas y en su transformación hay generación de energía calorífica. Es por ello que este comportamiento afecta a las cuatro zonas como se describió anteriormente. Sin embargo, cuando la potencia aumenta a 200 y 400 W, este efecto de las NPs disminuye notablemente como se observa en la Figura 6.4, donde se muestra un esquema de este proceso de absorción de microondas por la mezcla de reacción.

Este comportamiento se puede originar porque a mayor potencia, el flujo de radiación de microondas aumenta, por lo tanto, la mezcla de reacción se expone a una mayor cantidad de energía, provocando que las NPs y los monómeros absorban una mayor irradiación y con ello aumenta la velocidad de calentamiento de los experimentos.



Figura 6.4. Representación de la interferencia de las NPs sobre la absorción de las microondas de la caprolactama.

Con base en la velocidad de calentamiento de los NCPHs de Ag y TiO₂, se pueden determinar: el tiempo en el cual suceden la fusión del monómero y el tiempo al cual se alcanza la temperatura de reacción, además con esos valores de tiempo se puede calcular la energía requerida para alcanzar dichas temperaturas, para los NCPHs, como se muestra en la Tabla 6.3. En esta tabla se observa que, al aumentar la potencia de irradiación, disminuyen los valores de tiempo en el cual se llega a la temperatura de fusión (t_f) y a la temperatura de reacción (t_R), tanto para el Ny-Ag como para el Ny-TiO₂.

Po (W)	t _f de fusión (min)	t _R a 260 °C (IV) (min)	Energía (W) a t _f (min)	Energía a 260 °C (W)					
Ny-Ag									
100	2.45	8.17	14,700	49,020					
200	0.70	0.70 3.56		42,720					
400	0.53	1.66	12,720	40,800					
Ny-TiO ₂									
100	1.81	7.71	10,860	46,260					
200	1.01	3.68	12,200	44,160					
400	0.53	1.63	12,720	39,840					

Tabla 6.3. Tiempo y energía consumidos a la temperatura de fusión 68 °C y la temperatura de reacción a 260 °C, de la ε-caprolactama, durante la polimerización del Nylon-Ag y Ny-TiO₂.

Para el caso de los valores de energía, se observa que al aumentar la potencia de irradiación se requiere mayor cantidad de energía para alcanzar el t_f del Ny-TiO₂. Por el contrario para el Ny-Ag, sus valores de energía necesaria para alcanzar el t_f disminuyen para potencias de irradiación mayores que 100 W, siendo la irradiación de 200 W la que toma el valor más pequeño. Dado los dos casos anteriores, el aumento de la energía necesaria para alcanzar el t_f del Ny-TiO₂, se debe a la pequeña diferencia (0.80 min) que hay entre el tiempo que corresponde a 100 W y a 200 W, y a la diferencia en tiempo (0.48 min) que hay entre 200 y 400 W, ya que estos tiempos de 0.80 y 0.48 min no son lo suficientemente grandes como para alcanzar el t_f se debe a que hay una mayor diferencia (1.75 min) entre los tiempos de 100 y 200 W; en este mismo sentido, el valor de energía que le corresponde a los 400 W de potencia, es debido a la diferencia (0.17 min) entre el tiempo a 200 y 400 W, que son relativamente grandes para ahorrar energía.

Por otra parte, la disminución de energía para alcanzar el t_R en ambos NCPHs, se debe a la amplia diferencia existente entre los tiempos correspondientes a 100, 200 y 400 W, los cuales son lo suficientemente grandes como para ahorrar energía cada vez que aumenta la potencia de irradiación. En conclusión, el comportamiento del t_R y t_f de los NCPHs, sugiere que las NPs tienen un efecto considerable con respecto al consumo de energía para realizar el cambio de fase del monómero y para alcanzar la temperatura de polimerización a 260 °C, respaldando la propuesta que

estas interfieren a bajas potencias en la absorción de las microondas por parte del monómero, pero al aumentar la potencia dicha interferencia se minimiza.

6.1.2 Estudio del comportamiento de la presión sobre el proceso de polimerización *in-situ* del Nylon-6 y sus NCPHs

Otra de las variables que se pueden monitorear con el reactor de microondas es la presión que se genera en el proceso de polimerización del Nylon-6 y sus NCPHs con plata y dióxido de titanio. La presión dentro del medio de reacción es generada por el vapor de agua que se produce por la reacción de policondensación de las cadenas moleculares del Nylon-6. En la Figura 6.5 se muestra la evolución de la presión durante el proceso de polimerización del Nylon-6 por microondas, sintetizadas a 30 min, a tres diferentes potencias 100, 200 y 400 W (se eligió el tiempo a 30 min de reacción, ya que es representativo de los otros tiempos de reacción (45 y 60 min)). En esta Figura se puede observar que la presión aumenta con el tiempo, ya que inicia de cero hasta alcanzar un valor constante.



Figura 6.5. Curvas del comportamiento de la presión generada en el proceso de polimerización del Nylon-6 a 30 min de reacción, a tres diferentes potencias.

Sin embargo dependiendo de la potencia aplicada, se presentan diferentes cambios en el comportamiento de la presión. Por ejemplo, al incrementar la potencia se reduce el tiempo al cual se detecta una presión inicial positiva (P_i), la presión constante (P_c), el tiempo al cual se alcanza una presión constante (tP_c) y el tiempo total de policondensación (ttP_{Co}).

Estos valores de (tP_i), (P_c), (tP_c) y (ttP_{co}) están registrados en la Tabla 6.4. En esta tabla se observa que al incrementar la potencia de irradiación de microondas disminuye el tP_i. Además, estos valores de tiempo de 2.70 min a 100 W, 1.50 min a 200 W y 1.07 min a 400 W, coinciden con el momento en cual inicia la zona IV a 223 °C, que está relacionada con el inicio de la polimerización de la ε-caprolactama; esto indica que el agua que se genera durante la polimerización del Nylon-6 provoca el incremento de la presión en el sistema de reacción.

Por otra parte, el valor de tP_c indica el tiempo al cual el agua producida en la reacción de policondensación alcanza su equilibrio químico e indica que alcanzado el equilibrio la presión no varía después. La P_c es el valor promedio de la presión al hacerse constante, debido al equilibrio químico. El tiempo total que demora la reacción de policondensación ttP_{co}, se puede obtener mediante la siguiente diferencia, **ttP_{co}** = tP_c - tP_i. Es posible suponer que al variar la potencia, la P_c dependa directamente del valor que tome ttP_{co}, es decir, si hay mayor ttP_{co} se espera un mayor valor de P_c y viceversa [225]

Según los valores de tiempo de la Tabla 6.4, al aumentar la potencia disminuye el valor de tP_c, lo cual provoca una variación no directa entre el valor del ttP_{co} y el valor de P_c. Por ejemplo, al aumentar la potencia disminuye el valor de ttP_{co}, pero el valor de la P_c no presenta una tendencia definida, ya que inicialmente a 100 W la presión alcanzada es de 11.3 bar, a 200 W la presión es de 12.9 bar, y a 400 W esta disminuye a 9.9 bar.

Tabla 6.4. Valores de tP_i a 223 °C, P_c, tP_c y ttP_{co} de la Pc a 260 °C, para las curvas de temperatura del Nylon-6, sintetizados a 30 min, con 100, 200 y 400 W.

P (W)	tP _i (min)	P _c (bar) A 260 °C	tP _c (min) a 260 °C	ttP _{Co}
100	2.70	11.30	17.90	15.20
200	1.50	12.90	13.00	11.50
400	1.07	9.90	10.20	9.13

Esta variación no directa entre el valor del ttP_{co} y el valor de P_c puede indicar que a 200 W de irradiación el valor de la P_c creció, posiblemente debido a un aumento en la velocidad de reacción de policondensación.

Por el contrario a 400 W de irradiación, la Pc toma el valor más pequeño, posiblemente debido a una disminución en la velocidad de reacción de policondensación. No obstante, también es posible que la tendencia de presión observada, pueda deberse a un error experimental del equipo al medir la presión (2.5 bar).[226] Por otra parte, el comportamiento de la presión de los NCPHs (Ny-Ag y Ny-TiO₂) se comparó con la presión del Nylon-6 puro, como se muestra en la Figura 6.6. En donde se observa que la presión presenta un comportamiento similar a lo antes descrito, ya que la presión aumenta con respecto al tiempo hasta llegar a una presión constante. En el caso del NCPHs Ny-Ag, se puede observar que su presión constante es siempre mayor en comparación del Ny-6 y Ny-TiO₂; además de que el comportamiento de la presión de estos dos últimos es muy similar y no varía considerablemente al aumentar la potencia. Otras diferencias significativas entre el comportamiento de la presión del Nylon-6 y los NCPHs se muestran en la Tabla 6.4, por ejemplo los valores de: tiempo a 223 °C (tP223°C), tPi, Pc, tPc y ttPco para los materiales sintetizados al tiempo representativo de 30 min, a 100, 200 y 400 W. En esta tabla se observa que al aumentar la potencia disminuyen los valores de tPi del Nylon-6 y de los NCPHs.

	100 W			200 W			400 W		
	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny- TiO₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂
t223°C (min)	2.70	6.80	6.00	1.50	3.20	3.40	1.07	1.43	1.43
tP _i (min)	2.70	5.50	8.60	1.50	1.67	3.10	1.07	1.07	1.12
P _c (bar)	11.30	18.80	9.60	12.90	19.00	13.34	9.90	30.48	11.70
tP₀ (min)	17.90	13.90	19.20	13.00	11.50	15.60	10.20	12.00	12.40
ttPc₀	15.20	7.10	13.20	11.50	8.30	12.20	9.13	10.57	10.97

Tabla 6.5. Valores de: tP223°C, tP_i, Pc, tPc y ttP_{co}, para el Ny-6, Ny-Ag y el Ny-TiO₂, sintetizados a 30 min, con 100, 200 y 400 W.



Figura 6.6. Comportamiento de la presión de las polimerizaciones del Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂ a una potencia de 100 W, 200 W y 400 W.

Sin embargo, comparando los valores de tPi entre el Nylon-6 y los NCPHs, se observa lo siguiente: a 100 W los valores de tPi de los NCPHs son mayores que los del Nylon-6, con un máximo de 6 min de diferencia. Al aumentar la potencia a 200 y 400 W los valores son más parecidos entre los NCPHs y el Nylon-6, con diferencias máximas de 1.60 y 0.05 min, respectivamente. Esto concuerda con el comportamiento de la temperatura del Ny-6 y los NCPHs, del cual se determinó que las NPs retrasan el tiempo al cual se alcanza la temperatura de polimerización a 223 °C. En la Tabla 6.4 también se observa que al aumentar la potencia de irradiación, los valores de tPi del Ny-Ag son siempre menores que el tiempo alcanzado a 223 °C (t223°C); para el caso del Ny-TiO₂ se observa este mismo comportamiento a 200 y 400 W, porque a 100 W sucede que la tPi es mayor que la temperatura de polimerización a 223 °C. Estos resultados sugieren que la presencia de las NPs en el medio de reacción están generando especies gaseosas antes del inicio de la policondensación a 223 °C, el origen de estas especies se desconoce, sin embargo, es posible que estas puedan deberse a reacciones en la superficie de la NP con el polímero o monómero.

Otra diferencia importante en el comportamiento de la presión de los NCPHs, es el valor de la P_c y el tiempo al cual se alcanzan esta presión t P_c . En la Tabla 6.4, se observa que los valores de P_c son muy parecidos para el Ny-6 y Ny-TiO₂, en las tres potencias de 100, 200 y 400 W, presentando una diferencia máxima de 1.8 bar, lo cual está dentro del error experimental del equipo (2.5 bar). En cambio, el valor de t P_c tiene un comportamiento diferente en los tres materiales, a las tres potencias. Lo anterior indica que cada material tiene un tiempo determinado, en el cual alcanza el equilibrio químico con un valor de P_c dado. [92]

Otra observación en la Tabla 6.4 es el tiempo total de policondencación del Nylon-6 y los NCPHs. En donde se observa que en las tres potencias, el Nylon-6 y el Ny-TiO₂ tienen valores de tiempo de policondensación similares, así se explica porque son parecidos sus valores de P_c. En cambio, el valor de tiempo de policondesación del Ny-Ag, a 100 y 200 W, es menor que los valores del Nylon-6 y el Ny-TiO₂ (8 y 6 min respectiamente), y a 400 W el valor de tP_{co} es muy parecido con el Nylon-6 y el Ny-TiO₂; no obstante, el valor de P_c del Ny-Ag es mayor en cada potencia de irradaición, esto puede indicar que la potencia de irradiación de las microondas y su interacción con las NPs de Ag, posiblemente afectan la velocidad de reacción en la síntesis del Ny-Ag, ya que se puede estar generando ya sea más policondensación o, más especies gaseosas via oxidación-reducción de la superficie de la plata. [92] En conclusión, la presión de la polimerización de los materiales, cambia para cada potencia aplicada, el comportamiento de la presión del Ny-6 y el Ny-TiO₂ fueron muy parecidos, sugiriendo que estas NPs posiblemente no interfieren considerablemente en la reacción de polimerización.

En el caso del Ny-Ag, la nAg afectó en mayor medida la presión del sistema, en comparación con el Ny-TiO₂ y el Ny-6, lo cual es debido a la posible liberación de especies gaseosas provenientes de reacciones en la superficie de la nanopartícula de plata y al efecto que esta tiene sobre la reacción de policondensación lo cual es causado por la posible interacción NPs-MW. Como se ha descrito en párrafos anteriores, los parámetros de polimerización como la velocidad de calentamiento y presión del sistema están influenciados por la potencia de irradiación la cual requiere de una determinada cantidad de energía para producir las microondas, en el tema siguiente se mostrará la energía total aplicada al medio de reacción para sintetizar los nanomateriales.

6.1.3 Energía total aplicada al sistema de polimerización del Nylon-6 y sus NCPHs

Debido a que la energía total aplicada al sistema de síntesis del Nylon-6 y sus NCPHs, esta puede afectar variables de polimerización de los nanomateriales, en este tema se estudia el efecto que produce la interacción NPs-MW sobre la energía total alimentada al sistema.

La síntesis del Nylon-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂, requirió un suministro de energía en forma de microondas al medio de reacción. La energía de microondas es dependiente de la potencia de irradiación aplicada (100, 200 y 400 W) y tiene un valor máximo para las reacciones llevadas a cabo a 60 min que es el tiempo máximo de reacción, y por

tanto, el más representativo para hacer comparación entre los materiales. En la Tabla 6.6, se resumen observar los valores de energía aplicada en la síntesis del Nylon-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂, para las tres potencias a un tiempo de 60 min. En esta Tabla se puede observar que sí hay una diferencia en los valores de energía, por ejemplo, al aumentar la potencia de irradiación se observa que disminuye la energía total aplicada para cada uno de los materiales.

También se observa que los NCPHs requirieron mayor cantidad de energía en comparación con el Ny-6, siendo el Ny-Ag el nanocompuesto que mayor energía usó para su síntesis. Con respecto al consumo de energía que se requirió para sintetizar cada uno de los materiales, se observa que cuando aumenta la potencia de 100 a 400 W, se requiere menor energía para llevar a cabo el proceso de síntesis. Esto es un claro indicio que la eficiencia de absorción de microondas es mayor a altas potencias.

Para comprender el potencial del ahorro de energía que implicaría producir el Nylon-6 sintetizado por microondas a nivel industrial, suponiendo solucionados los detalles de escalamiento, a continuación se confrontan los valores de energía en Joules (J) utilizados en la producción mundial de Nylon-6 a nivel industrial, comparando el método convencional y el método de producción por microondas. En el primer caso, según la asociación de productores de plásticos europea (PlasticsEurope) reporta que se necesitan 90 x 10⁶ J para producir 1 Kg de Nylon-6, por lo tanto si a nivel mundial la producción anual del Nylon-6 es de 476.4 x 10³ Toneladas (Tons), se necesitarían 4.2876 x 10¹⁵ J de energía, para producir Nylon-6 durante un año. [227, 228]

	100 W				200W		400W		
	Ny-6	Ny-Ag	Ny- TiO₂	Ny-6	Ny- Ag	Ny- TiO₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny- TiO₂
E (W) / 1X10⁵	1.0032	1.4142	1.2906	0.9480	1.320	1.2072	0.8976	1.1280	1.0914

Tabla 6.6. Valores de energía total aplicada al proceso de síntesis del Nylon-6, Ny-Ag y Ny-TiO ₂ ,
para tres potencias de estudio, a un tiempo de 60 min de reacción.

Sin embargo, en este trabajo se calculó que se necesitan 7.071 x 10^6 J para producir 1 Kg de Nylon-6 mediante el reactor de microondas, por lo tanto, se necesitarían 4.7640 x 10^{14} J de energía, para producir la cantidad mencionada de Nylon-6 durante un año, a nivel mundial. En consecuencia, el ahorro de energía que implicaría el uso de la tecnología de microondas sería de 3.8112×10^{15} J de energía, la cual representa la cantidad de energía necesaria para cubrir la demanda energéticas de 383, 500 hogares (1.5 millones de personas) al año. [229] En diferentes trabajos científicos se ha demostrado que el reactor de microondas consume menor energía que los métodos de calentamiento convencional, bajo las mismas condiciones de síntesis. [230, 231]

En conclusión, en base a los datos de energía total consumida para sintetizar los NCPHs y el Nylon-6, es evidente que el consumo de energía de microondas está en función de la potencia y del tipo de NPs, usadas en la síntesis, infiriendo que la energía utilizada para los NCPHs es mayor debido a la interacción NPs-MW. También se puede mencionar que la tecnología de las microondas, tiene un alto potencial en cuanto al ahorro de energía para llevar a cabo procesos de síntesis de Nylon-6, y posiblemente en otros sistemas de síntesis de polímeros, puesto que ofrece un ahorro de energía el cual podría tener implicaciones económicas y sociales convenientes.

6.2 Estudio del efecto del tiempo y potencia del microondas sobre la interacción polímero-NP, conversión y las propiedades de los NCPHs

Debido a que las NPs interactúan con la radiación de microondas es posible que el tiempo y la potencia del microondas promuevan un tipo de interacción entre las NPs y la matriz polimérica de los NCPHs de Nylon-6, lo cual puede afectar el parámetro del grado de conversión, así como algunas propiedades tanto de los NCPHs como las del polímero puro. Por lo tanto en esta sección, se analizará el efecto que tiene la potencia y tiempo de irradiación sobre la interacción NP-polímero, el grado de conversión, peso molecular, dispersión, morfología, propiedades térmicas y actividad antimicrobiana de los NCPHs.

6.2.1 Estudio del efecto de potencia y tiempo de irradiación de las microondas sobre la interacción NPs-Nylon-6 en los NCPHs

Un fenómeno característico de los NCPHs es el enlace (débil o fuerte) que se da entre las NPs y la matriz polimérica, los cuales están determinados por los procesos de síntesis. Por ejemplo, en el caso del Ny-Ag y Ny-TiO₂ sintetizados por MW, la unión NP-Nylon-6 puede ser causada por la interacción que hay entre la radiación del microondas y las NP. Por lo tanto, los NCPHs formarán enlaces dependiendo de la potencia y el tiempo de la radiación a la cual fueron sintetizados. En este estudio, los NCPHs y el Nylon-6 fueron analizados por FTIR para comprobar la composición química del polímero, y para determinar si existe alguna interacción entre las NPs y el Nylon-6 de los NCPHs. En la Figura 6.7 se muestran las señales de infrarrojo de los materiales de: A) Nylon-6 sintetizados a 100, 200 y 400 W; y B) los NCPHs de plata y TiO₂ sintetizados a 60 min y 400 W. Las muestras de la Figura 6.7 se eligieron porque son representativas debido a que se sintetizaron en un valor máximo de tiempo. En la Figura 6.7 A, se observan las señales de los espectros de FTIR que corresponden al estiramiento del grupo funcional N-H a 3300 cm⁻¹, con un sobre tono en 3064 cm⁻¹. Además de las vibraciones dentro del plano en 1539_{(fase} alfa (a)) cm⁻¹ correspondiente al enlace NH; también se observó una señal en 1640(fase gamma (y)) cm⁻¹ perteneciente a los enlaces C=O; así mismo, se observaron estiramientos del enlace C-N en 1260(fase α, y y) cm⁻¹. Estas señales características son reportadas para el Nylon-6, por diferentes autores en la literatura científica, y corresponden a la fase α y γ del Nylon-6. [232] Con base en lo anterior, se puede argumentar que se obtuvo exitosamente Nylon-6 mediante microondas, con una mezcla de fases. En la Figura 6.7 B, se muestran los espectros de FTIR de los NCPHs de Ag y TiO₂. Estos muestran señales de FTIR características del Nylon-6 (matriz polimérica, con fase α , y y), también se observa que estas señales mantienen su posición y no cambian en intensidad, lo cual indica que no es posible identificar algún tipo de interacción entre las NPs y la matriz polimérica por medio de infrarrojo, posiblemente porque la concentración de las NPs es baja.

En conclusión, estos resultados de FTIR indican que se ha producido el polímero de Nylon-6 en los NCPHs, además, se establece que tanto la potencia como el

tiempo de irradiación posiblemente no generan algún tipo de unión NP-polímero, pese a la interacción de las NP-MW, sin embargo un posible enlace se podría identificar con otras técnicas de caracterización más sensibles y robustos.



Figura 6.7. Espectro de FTIR de A) Nylon-6 a 100, 200 y 400 W; y B) Ny-6 comparado con Ny-Ag, y Ny-TiO₂, sintetizados a 60 min y 400 W.

6.2.2 Estudio del efecto de potencia y tiempo de irradiación de las microondas sobre la conversión del Nylon-6 y sus NCPHs

El grado de conversión (Xc) es un parámetro importante en reacciones de polimerización porque indica cuanto monómero se convierte en polímero a diferentes tiempos de reacción. Para el caso del Nylon-6 producido mediante polimerización hidrolítica en reactores cerrados, su grado de conversión máximo a polímero está en un intervalo de 70 a 80 %, por lo tanto un 30 y 20 % es una mezcla de caprolactama y oligómeros sin reaccionar. El grado de conversión del Nylon-6 está en función de factores termodinámicos de la reacción de PA tales como: la entropía, entalpía y la temperatura. [226] Por lo tanto en esta sección se analizará este parámetro ya que posiblemente la potencia y tiempo de irradiación de las microondas pueden alterarlo debido a las vibraciones que provoca sobre la materia vía calentamiento dieléctrico. Para las reacciones del Nylon-6 y sus NCPHs se realizó la medición de este parámetro hasta el tiempo final de la reacción, evaluando tres diferentes tiempos (30, 45y 60 min) a tres diferentes potencias. En la Tabla 6.7 se resumen los valores del grado de conversión del Nylon-6 y de sus NCPHs. En esta tabla se puede observar que los valores de Xc son muy parecidos entre sí para cada material. Tomando en cuenta los tres tiempos y las tres potencias, se observa que no hay una tendencia clara en estos materiales. Por ejemplo, para el nylon-6 solo se puede determinar que este parámetro está entre 80.80 y 82.84, para el Ny-Ag está entre 78.10 y 80.58, y para el Ny-TiO₂ está entre 78.99 y 82.58. Con estos valores se puede inferir que Xc no fue afectado por la potencia ni tiempo de irradiación, debido al equilibrio químico que se alcanza en sistemas cerrados.

t (min)	Xc a 100 W			Xc a 200W			Xc a 400W		
	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂
30	80.80	78.10	78.99	82.09	79.62	79.63	81.82	79.03	79.70
45	81.80	80.58	79.98	81.35	78.53	80.02	82.84	79.43	79.89
60	80.81	79.81	82.58	81.06	78.48	81.19	80.57	79.37	79.69

Tabla 6.7. Valores de Xc obtenidos del proceso de síntesis del Nylon-6, Ny-Ag y	Ny-TiO ₂ , para tres
potencias de estudio, a tres tiempos (t a 30, 45 y 60 min de reacción).	

También se puede sugerir que este comportamiento se presenta porque cuando se alcanzó los 30 min de reacción ya se había alcanzado el máximo Xc, por lo tanto hasta ese instante, este parámetro se vuelve independiente del tiempo y de la potencia de irradiación del microondas, y por eso son parecidos entre sí en cada material. Mediante otros experimentos sería posible evaluar un avance del Xc a tiempos menores que 30 min para cada material, para determinar si la potencia y tiempo tiene un efecto real sobre este parámetro, y de esta manera poder concluir si el calentamiento dieléctrico del microondas afecta a la reacción de Poliadición (PA).

Por otra parte, comparando los valores de Xc del Nylon-6 y el de los NCPHs se puede observar que el Xc del Nylon-6 casi siempre es mayor, aunque esta diferencia es mínima y puede caer dentro del rango del error experimental, también se observa que esta es reproducible, por lo tanto esto podría sugerir que la diferencia de Xc en estos materiales se le puede atribuir a la presencia de las NPs y su interacción con las microondas. Si la suposición es correcta, es posible que las NPs afecten la reacción de PA, esto se puede comprobar con el peso molecular o con la distribución de pesos moleculares de los materiales, como se analizará a continuación.

6.2.2 Comportamiento del peso molecular, en función de la potencia y tiempo de irradiación, de los NCPHs

El peso molecular de los polímeros es una de las propiedades más importantes de estos materiales. Esta propiedad depende de ciertas variables de polimerización, como la temperatura, presión, relación molar de grupos funcionales del monómero o monómeros, como el caso del Nylon-6, entre otras. [225] En este caso, el peso molecular, en particular de los NCPHs de Nylon-6 podría estar en función de la potencia y tiempo de irradiación de microondas y es posible que también esté afectado por la interacción de interferencia que existe entre las NPs de Ag y TiO₂, con las microondas. En consecuencia se analizará la relación potencia y tiempo de irradiación de los NCPHs y el polímero Nylon-6.

En la Tabla 6.8, se resumen los pesos moleculares promedio en peso ($\overline{M}w$), pesos moleculares promedio en número ($\overline{M}n$) y polidispersidad (PD) obtenidos para el Nylon-6 y sus NCPHs. En esta Tabla, se puede observar que los valores de $\overline{M}w$, $\overline{M}n$ y PD son parecidos en todas las muestras de cada material, esto significa que estos no son afectados por la potencia y tiempo de irradiación del microondas, tal como sucede con el Xc. Esto ocurre posiblemente porque antes de los 30 min de reacción se está generando polímero con el mayor peso molecular (Mw) posible, debido al equilibrio químico. Este comportamiento de los $\overline{M}w$ y $\overline{M}n$ puede explicarse debido a que la alta velocidad de calentamiento posiblemente incrementa la velocidad de reacción de policondensación (PC) de los materiales, ya que esta reacción de PC está involucrada con el crecimiento del peso de las cadenas poliméricas. Mediante otros estudios de pesos moleculares tomados antes de los 30 min de reacción se podría determinar que el peso molecular de los materiales no varía considerablemente, debido a que posiblemente la reacción de PC ha alcanzado un equilibrio químico a los 30 min de reacción en todas las variables evaluadas.

En la Tabla 6.8, también se observa que los Mw y Mn de los NCPHs son menores que los Mw y Mn del Nylon-6, para las tres potencias y los tres tiempos de estudio.

t	100 W			200W			400W		
(min)	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂
Mw (g/mol)									
30	10,948	7,484	10,250	11,219	9,119	7,456	11,532	7,204	11,102
45	11,082	8,999	7,447	10,662	8,497	9,016	10,530	8,690	10,053
60	10,047	6,887	8,841	11,063	8,635	9,460	9,314	8,574	9,145
				Mn	(g/mol)				
30	4,929	3,557	4,500	5,160	4,362	3,750	5,333	3,730	4,704
45	5,149	3,856	3,766	4,817	4,155	3,987	5,056	4,159	4,154
60	4,789	3,059	4,533	5,607	4,083	4,116	4,506	4,052	4,025
PD									
30	2.22	2.10	2.27	2.17	2.09	1.98	2.16	1.93	2.36
45	2.15	2.33	1.97	2.21	2.04	2.26	2.08	2.08	2.42
60	2.09	2.25	1.95	1.97	2.11	2.29	2.06	2.11	2.27

Tabla 6.8. Valores de Mw, Mn y PD del Nylon-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂, para tres potencias de estudio, a tres tiempos 30, 45 y 60 min de reacción.

En el caso del Ny-TiO₂ se observa que sus valores de Mw y Mn fueron muy parecidos que los del Nylon-6, a 400 W en los tres tiempos de reacción, este comportamiento coincide con el tiempo total de policondensación que fue parecido en estos materiales durante el proceso de polimerización. La diferencia de los valores de Mw y Mn entre el Nylon-6 y los NCPHs, puede deberse al margen de error de medición del equipo de GPC, o más probablemente debido a una posible participación de las NPs en las reacciones de polimerización (principalmente la NP de Ag), probablemente en la reacción de PC. La posible participación de las NPs en las reacciones de polimerización podría explicar la disminución de los valores de Mw en los NCPHs, ya que las NPs al reaccionar con algunas especies químicas tales como el Ácido 6-aminocaproico, oligómero, y/o polímero, podrían llegar a producir una pérdida en la estequiometria de los grupos funcionales (COOH/NH₂) presentes en el medio de reacción, esto podría ocasionar que la reacción de PA disminuyera su potencial de propagación en el final de las cadenas poliméricas y/o ocasionaría que la reacción de PC disminuyera el crecimiento de las cadenas, causando una disminución ya sea en Mw y/o en Mn. Lo anterior puede comprobarse por medio del análisis de la distribución de los pesos moleculares (MWD por sus siglas en inglés) de los materiales, ya que los valores concretos de Mw y Mn, es solo un valor promedio.

En la Figura 6.8 y 6.9, se muestra la MWD del Nylon-6 y de sus NCPHs respectivamente, sintetizados a un tiempo de 60 min el cual es la variable más representativa, a tres diferentes potencias (100, 200 y 400 W). En este caso, se muestra cómo se afecta la MWD debido a la interacción NP-MW, al variar la potencia. Por ejemplo en la Figura 6.8 se observa que la MWD del Nylon-6 es diferente entre sí en las tres potencias. A 200 W el MWD se ensancha más hacia la derecha (mayor cantidad de polímeros con mayores Mw) que en 100 W, sin embargo a 400 W la MWD es más estrecha que las dos potencias anteriores, y se recorre hacia la izquierda (Mw más pequeños). Este comportamiento es igual al observado para el valor de la P_c del Nylon-6, presentado en la Figura 6.5. Esto demuestra que hay una correlación entre la generación de presión P_c y la MWD, esto puede indicar que la potencia de irradiación del microondas afecta

posiblemente a la reacción de policondensación, bajo las condiciones de potencia de irradiación de microondas evaluadas, tal como se ha estado sugiriendo. Esto puede descartar la idea de errores de medición de presión del Monowave el cual se sugirió anteriormente. Por otra parte, en la Figura 6.9 se observa el comportamiento de MWD de los NCPHs comparado con el del Nylon-6, a tres diferentes potencias de irradiación, evaluados al tiempo máximo de reacción (60 min).

En esta Figura se observa que el MWD del Nylon-6, es diferente del MWD de los NCPHs, en las tres potencias de irradiación, sin embargo al aumentar la potencia a 400W, esa diferencia disminuye, este mismo comportamiento se observa en las curvas de calentamiento de estos materiales, al aumentar la potencia de irradiación, mostradas en la Figura 6.3.

La diferencia que existe entre el MWD del Nylon-6 a diferentes potencias, tal vez es indicio que a mayor potencia de radiación de microondas, se promueve el aumento de la cantidad de cadenas moleculares con pesos moleculares más pequeños, tanto para el Nylon-6 como para los NCPHs.



Figura 6.8. Distribución de pesos moleculares del Ny-6, sintetizado a 400 W, 60 min.



Figura 6.9. Distribución de pesos moleculares del Ny-6, Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂, a 100 W, 200 W y 400 W.

Este comportamiento puede explicarse con el favorecimiento de la velocidad de reacción de la PA, debido a la velocidad de calentamiento dieléctrico de las microondas. Por otra parte, la diferencia entre el MDW de los NCPHs y del Nylon-6, es posible que se deba a dos situaciones: la primera es el efecto de la velocidad de calentamiento dieléctrico, y la segunda es debido a la posible participación de las NPs en las reacciones de polimerización. Como consecuencia del segundo caso, posiblemente las NPs disminuyen la reacción de PC, lo cual explica la disminución de la cantidad de cadenas poliméricas de Mw altos, mientras que la presión producida en la reacción de PC se puede explicar por las reacciones generadas en la superficie de las NPs, lo que posiblemente produce especies gaseosas. Como se ha observado hasta ahora, con el análisis del MWD del Nylon-6 y su comparación con el MWD de los NCPHs, puede sugerir que posiblemente tanto la potencia del microondas como la interacción NPs-MW afectan las reacciones de polimerización de los materiales. Así mismo, esto probablemente se deba a la dispersióndistribución homogénea que pudieran poseer las NPs. Por lo tanto, en el siguiente tema se analiza la dispersión-distribución de las NPs en los NCPHs.

6.2.3 Efecto de la potencia del microondas sobre el grado de dispersióndistribución de las NPs en los NCPHs

El grado de dispersión-distribución de NPs, es una característica que depende del tipo de proceso y de parámetros de proceso, entre otros. Además, es una propiedad muy importante porque incrementa el área superficial y mejora diferentes propiedades de los NCPHs. En este caso, el grado de dispersión-distribución de los NCPHs de Ny-Ag y Ny-TiO₂, puede estar afectada por la interacción que hubo entre las NPs y las MW (interferencia en el proceso de polimerización), en función de la potencia de irradiación de las microondas a la cual fueron sintetizados.

En la Figura 6.10 se muestran imágenes de microscopía óptica del Ny-6 y los NCPHs de Ny-Ag sintetizados a 60 min de reacción, con 100, 200 y 400 W.



Figura 6.10. Imágenes de microscopía óptica del A) Ny-6, B) Ny-Ag a 100 W, C) Ny-Ag a 200 W y D) Ny-Ag a 400 W.

La micrografía en 6.10 A muestra un color gris homogéneo, propio del Nylon-6 puro en este caso. Las micrografías 6.12 B, C y D, muestran puntos y formas irregulares de color oscuro, estos corresponden a las NPs de plata observables, que están disgregadas homogéneamente a nivel micrométrico en la matriz del Nylon-6. Estas NPs están disgregadas principalmente en dos poblaciones de diferente tamaño. Los NCPHs de Ny-Ag sintetizados a 100 y 200 W tienen poblaciones de NPs de Ag parecidas, como se observa en la Figura 6.10 B y C.

En estas micrografías se muestra que las NPs de Ag pertenecientes a la población de mayor tamaño, miden 6 μ m y 10 μ m respectivamente; y que las NPs de Ag pertenecientes a la población de menor tamaño, miden 1 μ m. Para el caso del NCPH de Ny-Ag sintetizado a 400 W, se puede observar que las NPs de Ag de mayor tamaño miden aproximadamente 5 μ m y las más pequeñas miden 1 μ m. Por lo tanto, se puede determinar que bajo esta condición este material tiene una dispersión-distribución más homogénea que los NCPHs sintetizados a 100 y 200 W, lo cual

puede deberse a dos fenómenos complementarios: 1) A la vibración, agitación y calentamiento de las NPs, promovido por la potencia de irradiación de las microondas y, 2) Debido a la participación de las NPs en las reacciones de polimerización de los NCPHs. En el primer caso, la interacción NP-MW propició que las NPs vibraran, se agitaran y calentaran lo cual permitió una mejor dispersión, distribución, así como una mayor reactividad de las mismas originando al segundo fenómeno. En el segundo caso, se propone que dada la reactividad de las NPs, estas probablemente se injertaron con oligómeros o polímeros quienes actuaron como agentes de dispersión, evitando que las NPs se aglomeraran.

Una evidencia de la participación de las NPs en las reacciones de polimerización, se puede encontrar en la relación que guarda su grado de dispersión con la presión de sus NCPHs, generadas en su proceso de polimerización a 100, 200 y 400 W cuyas gráficas se muestran en la Figura 6.6, (Grado de dispersión/Presión generada). Tanto en la Figura 6.6 como en la 6.11, se observa que al incrementar la potencia a 400 W, aumentan tanto la presión del sistema como el grado de dispersión, respectivamente. Lo anterior se puede explicar con la participación de las NPs en las reacciones de polimerización lo cual las mantuvo separadas una de otras, y favoreció la reacción de policondensación generando una mayor presión en el sistema.

En la Figura 6.13 se muestran las imágenes de microscopía óptica de los NCPHs de Ny-TiO₂ sintetizados a 60 min de reacción, con 100, 200 y 400 W. La micrografía 6.13 A corresponde al Nylon-6 sin NPs, en esta se observa un color gris homogéneo característico para el Nylon-6. En las imágenes de la 6.13 B, C, y D, se observa que las NPs no son perceptibles a este nivel de evaluación (500 x), los círculos oscuros pertenecen a burbujas generadas durante la formación de la película del NCPH. Esto significa que las NPs, tienen un alto grado de dispersión-distribución en la matriz polimérica, al menos por debajo un micrómetro.



Figura 6.11. Imágenes de microscopía óptica del A) Ny-6, B) Ny-TiO₂ a 100 W, C) Ny-TiO₂ a 200 W y D) Ny-TiO₂ a 400 W.

En este caso, no es posible proponer que el alto grado de dispersión de las NPs es debido a su participación en las reacciones de polimerización, y a su funcionalización con polímero u oligómero, puesto que no existe alguna relación entre la dispersión de las NPs, y la presión generada en su proceso de síntesis, en función de la potencia de irradiación del microondas. No obstante para este NCPH, también se propone que las NPs de TiO₂ toman parte en la reacción de polimerización de los Ny-TiO₂, y que su dispersión se debe los efectos producidos por el microondas como son: vibración, agitación y calentamiento lo cual aumenta su reactividad.

En resumen se puede determinar que el grado de dispersión de los NCPHs, está afectado principalmente por la reacción que pueda generarse entre las especies químicas del medio de reacción y las NPs. Esta reacción, está en función de la

capacidad de interacción NP-microondas lo cual genera que las NPs vibren y se calienten aumentando su reactividad. Dada las evidencias, igualmente se puede suponer que una mejor dispersión de las NPs está relacionada con un aumento en la reacción de policondensación. Así mismo, es posible proponer que la dispersión de las NPS y su reacción química con la matriz polimérica, pueden afectar el comportamiento de la morfología de los NCPHs, este efecto se analizará a continuación

6.2.4 Efecto de la potencia del microondas sobre la morfología de los NCPHs

Puesto que las NPs de Ag y TiO₂ fueron dispersadas homogéneamente en la mezcla de reacción, antes de llevar a cabo el proceso de síntesis por microondas de los NCPHs, se promovió que las NPs absorbieran considerablemente las microondas e interfirieran en la absorción de dicha radiación por parte del monómero, de esta manera, las NPs pudieron incrementar su reactividad logrando una mayor interacción con la matriz polimérica, lo cual posiblemente afectó algunas propiedades de los NCPHs tal como la morfología. Por lo tanto, en esta sección se analizará mediante diferentes técnicas de caracterización, el efecto que tiene la interacción NP-MW (ocurrido durante el proceso de polimerización) sobre la morfología de los NCPHs.

Análisis morfológico del Nylon-6 y de sus NCPHs, mediante microscopía electrónica de barrido.

La interacción NP-MW puede generar una distribución homogénea de las NPs en la matriz polimérica de los NCPHs, esto a su vez puede generar cambios significativos en la morfología del polímero y puede ser observado directamente por SEM. En la Figura 6.14 y Figura 6.15 se muestran las imágenes de SEM del Nylon-6, y de sus NCPHs de Nylon-Ag y Nylon-TiO₂, respectivamente.



Figura 6.12. Imágenes de SEM del Ny-6, sintetizado a 400 W, 60 min, tomada a 20,000 X.

La micrografía del Nylon-6 es usada como referencia, y en ella se puede notar que la topografía del Nylon-6 puro tiene una superficie rugosa continua, esta topología es debido al ordenamiento de las cadenas poliméricas del Nylon-6. Dichas micrografías fueron tomadas de la zona transversal de películas de Nylon-6, que fueron formadas con enfriamiento controlado desde 230 °C hasta temperatura ambiente (25 -30 °C).

En la Figura 6.15 A, C, E (Lado Izquierdo) y B, D, y F (Lado derecho) se muestran las imágenes del Ny-Ag y Ny-TiO₂ respectivamente, tomadas bajo las mismas magnificaciones (20,000; 50,000 y 200,000 X); ambos obtenidos a 400 W y 60 min de reacción. Para el caso de los NCPHs se observan las NPs de Ag y TiO₂ como puntos y figuras semiesféricas brillantes, señaladas por flechas azules.

Las imágenes de la Figura 6.15 A y B muestran que la textura de la superficie de los NCPHs, ha cambiado respecto a la textura del Nylon-6 puro. Para el caso del Ny-Ag se observa que se ha roto la continuidad de la rugosidad y para el Ny-TiO₂ se observa que la superficie sea vuelve uniforme casi sin rugosidad. Lo anterior indica que la presencia de las NPs ha cambiado la forma en que cristalizan las cadenas del Nylon-6.



Figura6.13. Imágenes de SEM del Ny-Ag y (A, C y E) y del Ny-TiO₂ (B, D y F) obtenidos a 400 W, y 60 min. (A y B a 20,000 X; Cy D a 50,000 X; y E y F a 200,000 X).

En la imagen 6.15 C, se observa que hay una buena dispersión-distribución de las NPs, algunas de estas tienen una medida ligeramente mayor a 100 nm, pero la mayoría está por debajo de esta escala. Así mismo, se observa que la morfología del polímero está completamente irregular como si estuviera formado por capas sobrepuestas de polímero, que no tienen una suficiente cohesión para mantenerse unidas continuamente. En la Figura 6.15 B y D, igualmente es posible observar que las NPs de TiO₂ están mejor dispersas en la matriz polimérica que las NPs de Ag, además estas tienen un tamaño menor a 50 nm en su mayoría. En las imágenes de la Figura 6.15 E y F, se puede observar cómo las NPs están compatibilizadas con el polímero, puesto que están embebidas dentro del mismo. Además, a esta magnitud se observa con mayor detalle que la morfología del polímero es irregular alrededor de las NPs de Ag y lisa alrededor de las NPs de TiO₂.

Como se ha observado en las imágenes de SEM, las NPs modifican la morfología de la matriz polimérica de los NCPHs, mostrando una textura diferente en cada NCPH. Esto se debe probablemente a la morfología de las NPs, que es esférica para la plata y en forma de nanovarillas para el caso del TiO₂. Además, es probable que las NPs al estar posiblemente unidas químicamente con el polímero, modifique el arreglo cristalino de este último, todo esto promovido por el calentamiento por microondas y a la radiación de las microondas.

Análisis morfológico del Nylon-6 y de sus NCPHs, mediante Difracción de Rayos-X de ángulo Amplio (WAXD por sus siglas en inglés).

Como se determinó visualmente mediante SEM, la presencia de las NPs de Ag y TiO₂, afectaron considerablemente la topología de los NCPHs y como consecuencia su morfología, lo cual puede ser debido a una posible unión entre las NPs y la matriz polimérica de los NCPHs, promovida a su vez por la interacción NP-MW. Para corroborar las observaciones anteriores, se analizará el comportamiento morfológico de las cadenas moleculares de los NCPHs, mediante difracción de rayos-x. En la Figura 6.16 se muestran los patrones de difracción del Nylon-6 sintetizado a 60 min, a 100, 200 y 400 W. En esta Figura se observa que no hay diferencia significativa entre los patrones de difracción de las muestras de Nylon-6 sintetizados a 100, 200 y 400 W. Los picos observados en cada uno de estos materiales se ubican a 20 y 24 ° en 20, los cuales corresponden a los planos de difracción de (200) y (002, 220), respectivamente. También se determinó que el tiempo a los cuales se sintetizaron los materiales (30, 45 y 60 min) no afectó significativamente los patrones de difracción del Nylon-6. De lo anterior se puede concluir que el patrón de difracción y por lo tanto la morfología del Nylon-6, no depende de la potencia ni del tiempo de irradiación al cual fueron sintetizados.[233]

Para el caso de los NCPHs, sus patrones de difracción de rayos-x se muestran en la Figura 17, en la cual se pueden ver en A) los patrones de difracción del Ny-Ag comparado con el patrón de difracción de las NP de plata pura; y en B) los patrones de difracción del Ny-TiO₂ comparado con el patrón de difracción de las NPs de TiO₂ puras.



Figura 6.14. Patrones de difracción de rayos-x del Nylon-6 sintetizado a 60 min, a diferentes potencias (100, 200 y 400 W).



Figura 6.15. Patrones de difracción de rayos-x de A) Nylon-Ag y nAg, y B) Ny-TiO₂ y nTiO₂, sintetizado a 60 min, y 400 W.

En ambos NCPHs, se observaron los dos picos característicos de la fase alfa (α) del Nylon-6, ubicados en 20 (α_1) y 24° (α_2) en 2 θ , los cuales corresponden a los planos de difracción de (200) y (002, 220), respectivamente, más los picos característicos correspondientes a sus respectivas NPs. Los patrones de difracción de las nAg son: ((111), (200), y (220) para 38, 44 y 64.5° en 2 θ , respectivamente))

como se observan en la Figura 6.17A. [234] Los patrones para las nTiO₂ son: ((110), (101), (200), (111), (210), (211), (220) y (002) para 27.3, 36, 39, 41, 43.8, 54, 56 y 63° en 2θ, respectivamente)). [235] En el caso del Ny-TiO₂ se observa un incremento de la intensidad del plano α_1 con respecto a la del α_2 , esto puede deberse a una interacción química entre la NP de TiO₂ con la cadena polimérica del Nylon-6 lo cual genera un incremento en la distancia de los puentes de hidrógeno en la cadenas poliméricas. Así mismo, los patrones de difracción de rayos-x de ambos NCPHs, mostraron dos picos adicionales ubicados en 10 y 11.3° en 20, los cuales son característicos de la fase (y) del Nylon-6, reportados por diferentes autores. [236-238] La fase y presente en los NCPHs pudo haber sido inducido por las NPs y su interacción con las cadenas poliméricas del Nylon-6. Las NPs pudieron actuar como una especie de núcleos los cuales condicionan el ordenamiento cristalino de las moléculas del Nylon-6, tal como está reportado para el caso de las nanoarcillas. [239] El tipo de enlace entre las NPs y las cadenas poliméricas del Nylon-6, es lo que puede condicionar el crecimiento de una fase cristalina u otra. Kohan menciona que puede haber una transformación de fase α -y debido a la interacción entre el iodo y su enlace de coordinación con el oxígeno del carbonilo del grupo amida, de las cadenas del nylon-6. En el caso de las NPs (nAg y nTiO₂) pueden poseer átomos que actúan como ácidos de Lewis los cuales podrían formar un enlace de coordinación con el grupo carboxilo o el grupo amina de la molécula de Nylon-6, y de esta manera cambiar la distancia entre los puentes de hidrógeno que se produce entre cadenas de Nylon-6, lo cual puede llevar a un crecimiento de cristales tipo γ. [240] Si lo anterior es cierto, es probable que la fase y se haya formado cerca de las NPs, como sucede en el caso de la interfase nanoarcillas-polímero. [241] Es importante decir que, las tres flechas rojas señalan patrones de difracción que no se le ha encontrado explicación, por ahora. En conclusión, mediante WAXD se ha demostrado que la potencia y el tiempo de irradiación de las microondas no tiene efecto significativo sobre la morfología del Nylon-6, mientras que las NPs sí afectan la morfología de los NCPHs, lo cual se argumenta bajo el hecho de que la fase y no pudo haber sido inducida por otras variables como: tratamiento térmico, ni las muestras fueron sometidas a fuerzas de tensión o estirado. Por otra parte, es posible que la morfología de los NCPHs, puedan afectar sus propiedades térmicas, promovido por la interacción NP-polímero, como se analizará a continuación.

6.2.5 Efecto del tiempo y potencia de irradiación del microondas sobre las propiedades térmicas de los NCPHs

Las transiciones térmicas y la estabilidad a altas temperaturas, son características importantes de los NCPHs que están determinadas por la morfología del material y por diferentes variables de proceso de síntesis, entre otros. En el caso del Nylon-6 y de los NCPHs sintetizados por microondas, es posible que esta propiedad esté afectada significativamente por la interacción de las NPs y la radiación de MW, por lo tanto, es posible que la potencia y tiempo de irradiación puedan afectar indirectamente las propiedades térmicas de los NCPHs.

En el caso de las muestras de Nylon-6 y NCPHs sintetizados por microondas, de este tema de tesis, se les evaluó su estabilidad térmica (ET) mediante análisis térmico gravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). En la Figura 6.16 A y A1, se muestran los termogramas de las muestras representativas de Nylon-6 sintetizados a 60 min de reacción, a tres diferentes potencias de irradiación; y sus derivadas de las curvas de degradación (DTG), respectivamente. En la Figura 6.16 B y B1 se muestran termogramas de otras tres muestras de Nylon-6 sintetizados a 100 W a tres diferentes tiempos de reacción, y sus DTG respectivamente. En la Figura 6.16 A y A1, se puede observar que la ET de las muestras de Nylon-6 no está afectado por la potencia ni por el tiempo de irradiación del microondas. Puesto que todas las muestras de estudio presentan una mínima diferencia en el comportamiento de pérdida de peso. Este mismo comportamiento se puede observar mediante la derivada de las curvas de degradación de las muestras del Nylon-6 Figura 6.16 A1 y B1. En donde se observa que todas estas tienen el mismo pico en 460 °C el cual indica la temperatura donde se da la máxima velocidad de degradación. [242]



Figura 6.16. Termogramas de TGA del A) Ny-6 sinterizado a 60 min a tres diferentes potencias, y A1) sus respectivas derivadas; y termogramas del B) Ny-6 sintetizados a 100 W a tres diferentes tiempos, y B1) sus respectivas derivadas.

En el caso de los NCPHs, en la Figura 6.17 A se muestran sus termogramas de TGA del Ny-Ag y Ny-TiO₂ comparado con el del Nylon-6, sintetizados a 400 W y 60 min de reacción; y en la Figura 6.17 B se muestran las DTG correspondientes a las curvas de degradación de cada material. Se eligió mostrar, solamente los termogramas de estas muestras, porque son las más representativas ya que fueron sintetizados al valor máximo de potencia y tiempo de irradiación (400 W y 60 min de reacción, respectivamente), y también porque las otras muestras presentaron curvas de degradación parecidas, por ejemplo, todas mostraron: estabilidad alrededor de los 300 °C, una temperatura de inicio de degradación (T(onset)) y una caída pronunciada en su pérdida de peso.



Figura 6.17. A) Gráficas de los termogramas de TGA del Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂, sinterizados a 400 W, a 60 min d de reacción. B) Derivadas de las curvas de degradación del Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂

En la Figura 6.17 A, se observa que los NCPHs sintetizadas a 400 W y 60 min de reacción, tienen una menor estabilidad térmica que el Nylon-6 puro, por ejemplo: la temperatura a la cual los materiales pierden el 50% de peso T(50%) está dada de la siguiente manera; 453 °C para el Nylon-6 puro, 399 °C para el Ny-Ag y 356 °C para el Ny-TiO₂. La diferencia en la estabilidad térmica de los NCPHs respecto del

Nylon-6, es relativamente grande (56 °C para el Ny-Ag y 97 °C para el Ny-TiO₂), esto sugiere que las NPs son las que promueven la disminución de la estabilidad térmica de la matriz polimérica, probablemente mediante degradación oxidativa del polímero, tal como se argumenta que sucede para NCPHs de TiO₂ con otras matrices poliméricas. [243, 244] Una explicación para entender el efecto que tienen las NPS sobre la matriz polimérica, es la existencia de posibles enlaces químicos entre las NPs y el polímero, ya que este enlace se rompería al calentarse el NCPH generando sitios oxidados en la cadena polimérica, mismos que son inestables a alta temperatura. La idea respecto a que las NPs promueven la degradación térmica a menores temperaturas, puede respaldarse con la derivada de las curvas de degradación mostradas en la Figura 6.17 B, en la que se puede observar que los NCPHs tienen más de un pico de máxima velocidad de degradación, esto sugiere que hay diferentes cinéticas de degradación del polímero lo cual puede ser resultado de la interacción entre las NP y las cadenas moleculares del Nylon-6.

Hasta este punto, se ha demostrado que la potencia y tiempo de irradiación no tienen un efecto significativo sobre el comportamiento de las curvas de degradación del Nylon-6. Sin embargo, hasta ahora no se ha evidenciado si el tiempo y la variación de la potencia de irradiación, tienen un efecto significativo sobre las propiedades térmicas de los NCPHs. Por lo tanto, en la Tabla 6.9 se concentran datos de algunos parámetros indicadores de estabilidad térmica, tales como; T(onset), T(50) y picos de DTG de todas las muestras del Ny-Ag, Ny-TiO₂ y del Nylon-6, sintetizados a 100, 200 y 400 W a tres tiempos de irradiación, con el objetivo de: a) comparar el comportamiento de los NCPHs con el del Nylon-6 y b) observar el efecto de la potencia y tiempo de irradiación sobre el comportamiento térmico de estos nanomateriales. Tales datos manifiestan que los valores de T(onset), T(50), y picos de DTG del Nylon-6, son mayores que todas los de las muestras tanto de Ny-Ag como de Ny-TiO₂, lo cual corrobora que las NPs afectan el comportamiento térmico de la matriz polimérica a altas temperaturas. No obstante, para fines prácticos los NCPHs siguen siendo estables por encima de los 300 °C.

t	100 W			200W			400W		
(min)	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂
Temperatura (°C) de inicio de degradación (ONSET)									
30	391	386	378	392	386	383	405	357	337
45	390	366	389	396	350	376	394	371	346
60	402	355	371	401	395	388	394	354	324
		Tem	peratura (°	°C) al 50 ′	% de pérc	dida en pes	io (T50)		
30	453	446	435	445	442	433	440	425	383
45	453	409	452	448	394	429	447	420	398
60	453	391	429	453	447	439	453	399	356
		Pice	o de tempe	ratura de	e la deriva	ada de TGA	(DTG)		
30	460	455	446	453	454	441	452	437	404
45	462	416	466	457	424	408	456	424	408
60	461	390	440	461	452	449	464	401	467

Tabla 6.9. Valores de T(onset), T(50) y picos de DTG del Nylon-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂, para tres potencias de estudio, a tres tiempos 30, 45 y 60 min de reacción.

En la Tabla 6.9 se observa que los valores de los parámetros de T(onset), T(50), y picos de DTG de los NCPHs, tienen un comportamiento aleatorio, es decir, no tienen una tendencia que puede indicar alguna influencia del tiempo y potencia de la radiación de las microondas. Este comportamiento, posiblemente se debe a la contribución de diferentes variables que determinan el comportamiento térmico de los NCPHs, tales como: dispersión de las NPs, tipo de NPs, distribución de pesos moleculares, y grado de interacción entre las NPs y la matriz polimérica.

En conclusión, se puede decir que la variación de la potencia y tiempo de irradiación de las microondas, tienen un efecto poco significativo sobre el comportamiento térmico de las muestras de Nylon-6. Los NCPHs tienen una estabilidad térmica menor que la del Nylon-6. El comportamiento térmico de los NCPHs es influenciado por la potencia y tiempo de irradiación, sin embargo este efecto no guarda una relación directa con el aumento de la potencia y tiempo de irradiación del microondas, sin embargo, la estabilidad térmica de los NCPHs se mantiene por encima de los 300 °C, lo cual garantiza que son útiles en aplicaciones que no implique altas temperaturas de trabajo. Además, se puede establecer que el comportamiento térmico de cada NCPH está determinada por la interacción entre la NP-MW.

De igual manera, el Nylon-6 y los NCPHs (sintetizados a 100, 200 y 400 W, a 30, 45 y 60 min de irradiación), fueron evaluados mediante calorimetría diferencial de barrido DSC. En la Figura 6.18 se muestran las transiciones de fusión (T_m) y cristalización (T_c) respectivamente, de muestras representativas del Nylon-6 sintetizadas a 60 min de reacción y tres potencias de irradiación (Figura 18 A y A1); y de muestras representativas del Nylon-6 sintetizadas a 100 W a tres diferentes tiempos de reacción (Figura 6.18 B y B1). Cabe mencionar que el resto de las muestras de Nylon-6 sintetizadas bajo las otras condiciones de síntesis (100, 200 y 400 W de potencia, evaluadas a 30, 45 y 60 min) presentan el mismo comportamiento térmico que el de las muestras de Nylon-6 mostradas en la Figura 6.18.



*Figura 6.18. T*ermogramas obtenidas por DSC de: A) y B) calentamiento (fusión) y B) enfriamiento (cristalización), de muestras del Ny-6; sintetizadas a 60 min y tres diferentes potencias de irradiación.
En la Figura 6.18 se observa que los valores de las temperaturas de fusión y cristalización de las muestras de Nylon-6 son parecidos entre sí, respectivamente, donde las endotermas de fusión presentan dos picos, T_{m1} a 214 (fase γ) y T_{m2} a 220 °C (fase α) (Figura 6.18 A y B), y donde las exotermas de cristalización presentan la misma temperatura a 190 °C (Figura 6.18 A1 y B1). [245] En este caso, por DSC se puede corroborar la presencia de la mezcla de fases (α y γ), que se habían señalado por FTIR. Mientras tanto, en relación a las temperaturas de fusión y cristalización de las muestras sintetizadas por microondas, se puede observar que estos valores coinciden con los característicos del Nylon-6 encontrados en la literatura, cuyos intervalos se encuentran aproximadamente en: 210 a 222 °C para la fusión; y de 180-210 °C para la cristalización. [246, 247] Este comportamiento observado para estas muestras de Nylon-6, indica que las transiciones térmicas de las muestras del Nylon-6 no es afectado por el tiempo y potencia de irradiación del microondas.

Para el caso de las transiciones térmicas de los NCPHs comparadas con el Nylon-6, en la Figura 6.19 se muestran sus termogramas de DSC, en donde se muestran en A, B, C) las transiciones de fusión del Nylon-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂; y en A1, B1 C1) las transiciones de cristalización de los mismos materiales, los cuales fueron sintetizados a tres diferentes potencias de irradiación 400 W, 200 W y 100 W; evaluadas a 60 min de reacción. En la figura 6.19 A1, B1 y C1), se observa que los tres materiales presentan la misma temperatura de cristalización, 190 °C, lo cual indica que la potencia de irradiación no afecta la temperatura de cristalización de la matriz de Nylon-6 de los NCPHs, ni del Nylon-6 puro. Este comportamiento, revela que las NPs de Ag y TiO₂ posiblemente no actúan como agentes de nucleación, lo cual puede deberse a la baja concentración de las NPs (1 % en peso) en los NCPHs.

En la Figura 6.19 A, B y C), se observa que los NCPHs tienen dos picos de endotermas de fusión, estos picos están en la misa temperatura para el Ny-TiO₂ y el Nylon-6, en las tres diferentes potencias de irradiación, lo cual indica que la potencia de irradiación no afecta las transiciones térmicas del Ny-TiO₂.



Figura 6.19. Termogramas obtenidas por DSC de: A, B, C) calentamiento (fusión) y A1, B1, C1) enfriamiento (cristalización), del Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂, sinterizados a 400 W, a 60 min de reacción.

Posiblemente el Ny-TiO₂ tiene puntos de fusión parecidos a los del Nylon-6 puro, ya que estas muestras tienen morfología similar, como se mostró en el análisis de la topología de ambas muestras mediante las micrografías por SEM. Por otra parte, con base en la morfología mostrada en WAXD para este NCPH, se esperaría que su fase gamma (γ) fundiera a una T_{m1} menor que 214 °C, debido a que esta fase γ puede formar cristales imperfectos y relativamente inestables que funden a menores temperaturas. [246] No obstante, este comportamiento no se observó, probablemente porque el Ny-TiO₂ compensó la inestabilidad de los cristales γ , mediante los cristales de la fase α_1 que son térmicamente más estables que la fase γ (020). Esta similitud en el comportamiento de las transiciones térmicas de los materiales comentados, probablemente está relacionado con la similitud que han presentado en el comportamiento de diversos parámetros de síntesis y algunas propiedades, por ejemplo: ambos materiales tuvieron valores de presión similares durante el proceso de polimerización, además, la MWD del Nylon-6 fue parecida a la del Nylon-TiO₂.

Para el caso del Ny-Ag, se observa que al aumentar la potencia de irradiación a 200 y 400 W, los picos $T_{m1} y T_{m2}$ se desplazan a menores temperaturas, en comparación con los picos $T_{m1} y T_{m2}$ del Nylon-6 y Ny-TiO₂. Este comportamiento sucede, probablemente porque el Ny-Ag ha cristalizado en la fase inestable γ (020), promovido por la NP de Ag. Sin embargo, el Ny-Ag no compensó esta inestabilidad con un incremento en alguna fase más estable como α_1 y/o α_2 , tal como lo hizo el Ny-TiO₂. Cabe mencionar que el pico de la temperatura de cristalización del Ny-Ag tiene el mismo valor en las tres potencias de irradiación, estos resultados pueden indicar lo siguiente: la NP de Ag no actúa como agente de nucleación estrictamente (no acelera y aumenta el valor de la temperatura de cristalización), sin embargo, esta actúa como un núcleo heterogéneo en el cual las cadenas moleculares del Ny-6 se ordenan preferentemente en la forma γ .

Hasta ahora, se ha comprobado que la transición térmica de fusión de los NCPHs son afectados por la potencia de irradiación, ya que las microondas interaccionan con las NPs de Ag y TiO₂ generando interacción entre estas y la matriz polimérica

(Nylon-6). Por lo tanto, a continuación se analiza el efecto que produce el tiempo de irradiación del microondas, sobre las transiciones de los NCPHs. En la Tabla 6.10 se resumen los valores de las transiciones térmicas de Fusión ($T_{m1} y T_{m2}$) y de cristalización (T_c), para todas las muestras, evaluadas a tres potencias, a tres tiempos de irradiación. En esta tabla se puede observar que para el Nylon-6 y el Ny-TiO₂, los valores de T_{m1}, T_{m2} y T_c son semejantes al variar el tiempo de irradiación, en cambio, los valores de Tm1, Tm2 del Ny-Ag generalmente muestran valores diferentes respecto a los 60 min de irradiación, principalmente en los 200 W y 400 W, sin embargo, estos valores no tienen una tendencia definida. Con base en los valores de la tabla 6.10, se puede determinar que el Ny-Ag es afectado de manera no definida por la potencia y tiempo de irradiación de microondas usados en su síntesis. En conclusión, se puede decir que la variable potencia de irradiación del microondas, afecta el comportamiento de la temperatura de fusión del Ny-Ag, respecto del Nylon-6 puro. Mientras que para el Ny-TiO₂, es poco significativo el efecto que ejerce la potencia y el tiempo de irradiación sobre el comportamiento de esta transición térmica. Este comportamiento indica que ambas NPs tiene algún tipo de enlace entre la matriz polimérica y ellas. Esto da evidencias que la radiación de microondas promueve estos posibles enlaces vía interacción NPs-MW.

t	100 W			200W			400W		
(min)	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂	Ny-6	Ny-Ag	Ny-TiO ₂
Tm ₁									
30	214.00	209.95	212.43	214.00	212.43	213.00	213.35	211.52	211.99
45	214.00	209.95	211.52	214.00	212.43	210.17	211.52	211.52	211.08
60	214.00	207.00	212.43	214.00	211.00	210.86	214.00	214.00	214.00
Tm ₂									
30	220.78	210.17	220.50	220.00	220.15	220.84	220.84	219.23	220.15
45	220.78	219.01	219.00	220.00	220.15	218.57	219.23	219.23	219.23
60	220.78	216.00	220.30	220.00	218.00	218.79	220.00	219.23	220.00
P _c									
30	190.00	185.70	189.14	189.55	189.32	188.26	189.55	189.32	189.20
45	190.00	189.32	190.00	190.00	189.32	189.58	189.32	189.32	189.37
60	190.00	190.00	190.00	190.00	189.32	190.00	190.00	190.00	190.00

Tabla 6.10. Valores de las transiciones térmicas de Fusión ($T_{m1} y T_{m2}$) y de cristalización (T_c), de todas las muestras, evaluadas a tres potencias 100, 200 y 440 W, a tres tiempos de irradiación 300, 45 y 60 min.

6.2.6 Efecto de la potencia de irradiación del microondas sobre la actividad antimicrobiana de los NCPHs

Una de las propiedades interesantes de los NCPHs, es la actividad antimicrobiana (AA) o su porcentaje de inhibición, esta propiedad depende del proceso de síntesis de dichos NCPHs. Un aspecto trascendente de estos materiales, es la interacción directa que pueda tener con diferentes microorganismos tales como las bacterias patógenas. En el caso de los NCPHs obtenidos en este trabajo de tesis, es posible que la potencia de irradiación de las microondas (aplicadas durante el proceso de síntesis), pueda tener un efecto sobre el porcentaje de AA de estos materiales. Por esta razón, en este caso se evaluó esta propiedad para el Ny-Ag y Ny-TiO₂, sintetizados a 100, 200 y 400 W, tomando al Ny-6 como blanco, y usando como bacterias de prueba la *Staphyloccus aureus* (*S. aureus*) y la *Pseudomona aeruginosa (P. aeruginosa)*. En este caso, se pretende observar el posible efecto que tiene la potencia de irradiación, sobre el porcentaje de inhibición de los NCPHs. Para el análisis antimicrobiano se usaron 5 pastillas por cada muestra, de cada material, estas cinco pastillas representa un área de contacto de 9.42 cm², entre los NCPHs y la bacteria.



Figura 6.20. Porcentaje de inhibición, de las muestras del Ny-6, Ny-Ag y Ny-TiO₂, sintetizados a 100, 200 y 400 W, a 60 min de reacción. Porcentaje de inhibición evaluada a las 24 horas de contacto, ente las bacterias *P. euroginosa (G+)* y *S. aureus (G-)*, y los materiales.

En la Figura 6.20 se observa que a las 24 horas de contacto entre los materiales y las bacterias, el Ny-6 presentó un porcentaje nulo de AA, mientras que los NCPHs sí presentaron cierto porcentaje de inhibición a diferente potencia de irradiación. Con este comportamiento se determina que solamente las NPs son responsables de cualquier porcentaje de AA en los NCPHs. Por ejemplo, el Ny-Ag (sintetizado a 200 W) presentó mayor porcentaje de inhibición contra la S. aureus (62.20% máximo) que contra la *P. aeruginosa* (35.64% máximo). Y a su vez, el NyTiO₂ (sintetizado a 400 W) mostró un mayor porcentaje de inhibición hacia la P. aeruginosa (80.39% máximo) que hacia la S. aureus (35.41% máximo). Este comportamiento de los NCPHs, probablemente se debe a que la S. aureus (gram positiva) tiene una membrana celular cuya composición es diferente al de la P. aeruginosa (gram negativa). Por lo tanto, cada bacteria es atacada por los NCPHs antimicrobianos mediante un mecanismo de inhibición diferente, el cual ocurre en función de las especies químicas (especies iónicas) liberadas por las NPs del cual está elaborado cada NCPH, por ejemplo, las NPs de Ag liberan iones plata uno-mas (Ag^+) y las NPs de TiO₂ liberan especies reactivas de oxígeno $(O_2^-, OH y H_2O_2)$. [248-250]

Puesto que un material es considerado como antimicrobiano, cuando presenta un porcentaje de AA igual o mayor que el 75%. Se puede considerar que la muestra de Ny-TiO₂ sintetizado a 400 W y 60 min de reacción, es un NCPH antimicrobiano (NCPH-CA) ya que presenta un 80.39% de inhibición. Por lo tanto en base a esta consideración, las otras muestras de Ny-TiO₂ sintetizadas a 200 y 400 W; y las muestras de Ny-Ag sintetizadas a 100, 200 y 400 W, son considerados NCPHs sin actividad antimicrobiana (NCPHs-SA), ya que presentan un porcentaje de inhibición bacteriana inferior al 75%. Estos NCPHs-SA, posiblemente tienen un porcentaje de inhibición menor al 75%, debido a las siguientes causas:

a) Porque la concentración de las especies iónicas liberadas por las NPs, es relativamente baja, ya que los NCPHs tienen aproximadamente un 1% de NPs con respecto a la matriz polimérica.

b) Porque las NPs que sobresalen en la superficie de las pastillas (formadas por los NCPHs) usadas en la prueba antimicrobiana, no están completamente expuestas hacia el medio acuoso, porque probablemente estas NPS están recubiertas de Nylon-6 en su superficie (posiblemente unidos químicamente), lo cual retrasa la difusión de sus respectivos iones hacia el medio líquido donde se encuentran las bacterias de prueba. Con base en lo anterior, es posible que la AA de los NCPHs-SA, dependa casi exclusivamente de la velocidad de liberación de especies iónicas hacia el medio donde se encuentran los microorganismos, tal como proponen Zu y otros autores. [167, 251, 252]

Tomando en cuenta que la concentración de las NPs usadas en los NCPHs-SA (1% de NPs), se puede decir que estos materiales presentan un porcentaje significativo de AA si se compara con los valores que reportan otros autores, a las 24 horas de contacto con bacterias patógenas. Por ejemplo: Emamifar y col., reportan que su nanocompuesto (1% y 5% de TiO₂) tiene un 30% y 80% de inhibición contra la *P. aeruginosa*, respectivamente. [253] Fortunati y col., mostraron que su nanocompuesto (7% de Ag), tuvo aproximadamente un 40% de inhibición contra la *S. aureus*, sin embargo, el mismo nanocompuesto alcanzó un 80% de inhibición cuando se le trató con plasma para erosionar su superficie y exponer a las NPs de plata. [254] España-Sánchez y col., reportaron que su nanocompuesto de Nylon-6/Ag (1% y 3% de Ag) tiene aproximadamente un 20% de inhibición contra la *P. aeruginosa*, además, mostraron que este porcentaje de inhibición puede mejorar tratando a los nanocompuestos mediante plasma. [255]

Es evidente que los NCPHs-SA sintetizados por medio de radiación de microondas, tienen un mayor porcentaje de AA, si se compara con diferentes sistemas nanocompuestos obtenidos mediante métodos convencionales de procesamiento. Esta ventaja, posiblemente está basada en la dispersión-distribución de las NPs, la cual es promovida por la radiación de microondas, así mismo, esta ventaja puede deberse a la posible interacción química que se da entre las NPs y la matriz polimérica, ya que se reporta que algunas NPs como la de TiO₂, mejoran su actividad fotocatalítica al estar unidas con moléculas orgánicas, debido a la

disminución de la energía de la banda prohibida (band-gap). [256, 257] Lo anterior podría explicar el alto porcentaje de AA que presentó la muestra de Ny-TiO₂ considerada NCPH-CA.

Es importante mencionar que los NCPHs-CA y NCPHs-SA, tienen un alto potencial de incrementar su nivel de AA, mediante un tratamiento con luz UV y/o luz Visible (UV-Vis), con el objetivo de activar la actividad fotocatlítica de las NP de Ag y de TiO₂. Igualmente, es posible incrementar la AA de los NCPHs mediante un tratamiento superficial con plasma, para aumentar el número de NPs expuestas sobre la superficie de estos materiales, como lo reportan España-Sánchez y colaboradores. Estas propuestas son tangibles, ya que la en la literatura científica se reporta que los nanocompuestos que usan al Nylon-6 como matriz polimérica, mantienen su efectividad AA después de varios días y después de varios ciclos de reciclaje. [258]

Con base en los resultados de AA de los NCPHs, se puede concluir que la potencia de irradiación del microondas, afecta de alguna manera esta propiedad en los NCPHs, ya que todas las muestras presentan un porcentaje de AA diferente al variar la potencia de irradiación. Sin embargo, la AA no tiene una tiene una correlación clara al incrementar la potencia de 100 a 400 W, esto puede ocurrir debido a que la AA depende de varios factores, como ya se ha mencionado. Sin duda, sería posible incrementar la AA tanto de los NCPHs-CA como el de los NCPHs-SA, si estos fueran tratados por microondas o fueran irradiados con luz UV-Visible, ya que estos tratamientos promueven un incremento en la actividad fotocatalítica de las NPs y/o promueven un aumento en su exposición en la superficie de los NCPHs. El objetivo de estos tratamientos es aumentar la velocidad de liberación de las especies iónicas las cuales matan a las bacterias patógenas, esto finalmente, genera como consecuencia un aumento considerable en la AA de los NCPHs, manteniendo esta eficiencia con el tiempo, tal como se reporta para los nanocompuestos de Nylon-6.

6.3 Estudio y análisis de la morfología y composición química de las NPs de Ag y TiO₂ extraídas de los NCPHs

En los temas anteriores se ha discutido el efecto que tiene la potencia y tiempo de irradiación sobre el proceso de síntesis y propiedades de los NCPHs. En esos temas, se tomó a los NCPHs como un sistema donde las NPs son la fase dispersa y la matriz polimérica (Nylon-6) es la fase continua. Sin embargo en esta sección, se analizará exclusivamente a las NPs extraídas de la matriz polimérica de los NCPHs, a los cuales se les ha denominado nanohíbridos. Estos nanohíbridos se extrajeron con el objetivo de conocer las características nuevas en cuanto a morfología y composición química que estas presentan, después de haber pasado por el proceso de síntesis por microondas. Por lo tanto en esta sección, se muestran los resultados del estudio del efecto de la potencia sobre la morfología y composición química de as nanohíbridos (Ag-Ny6 y TiO₂-Ny6). Se analizará la composición química de nanohíbridos, así como el efecto de la potencia de irradiación de las microondas sobre el grado de hibridación de las NPs (porcentaje en peso del polímero embebido mediante enlaces químicos, sobre la superficie de las NPs).

6.3.1 Efecto de la potencia de las microondas sobre la morfología de las NPs

Debido a que las NPs de Ag y TiO₂ participaron en el proceso de polimerización *insitu* de los NCPHs de Ny-Ag y Ny-TiO₂, asistido por radiación de microondas. Es posible que estas interactuaron con dicha radiación y probablemente reaccionaron con especies orgánicas presentes en el medio de reacción, tales como: cadenas moleculares del Nylon-6, monómeros, o H₂O liberada en el medio de reacción. Además, es probable que estas NPs hayan alcanzado temperaturas locales muy altas, debido a su interacción con las microondas y probablemente cambiaron de fase o morfología. Por todos estos posibles fenómenos que pudieron haber ocurrido en el proceso de síntesis por microondas, se analizó por TEM la morfología de las NPs de Ag y TiO₂ extraídas de los NCPHs Ny-Ag y Ny-TiO₂, respectivamente. En la Figura 6.21 se observan las micrografías de las NPs de Ag y TiO₂ puras. Las micrografías fueron tomadas mediante TEM de alta resolución (HR-TEM). En la Figura 6.21 A, se observa que las NPs de plata tienen forma de esferoides o elipsoides cuando miden aprox., 25 nm. Las NPs de Ag son más esféricas cuando miden igual o menor que 15 nm de diámetro, además, se observan agregados de 53 nm o más grandes. El patrón de difracción (PD) de las NPs de plata, observado por SAED, corresponde con los planos de difracción observados por WAXD.



Figura 6.21. Micrografías tomadas por TEM, de las NPs de A) Ag, y C) TiO₂, con sus respectivos patrones de difracción de área seleccionada (SAED por sus siglas en inglés). Micrografías tomadas por HR-TEM, de NPs de B) Ag, y D) TiO₂.

En la Figura 6.21 B, se observa que las NPs de Ag están separadas ligeramente, por medio de una sustancia la cual probablemente es un agente dispersante de bajo peso molecular, que está compuesto de carbono como se determinó por análisis elemental (EDS (espectroscopía de energía dispersa) no mostrado). En la Figura 6.21 C se muestran NPs de TiO₂ en forma de nanovarillas, de las cuales la mayoría presentan un intervalo de aproximadamente 90 - 120 nm de longitud y ancho de 10 – 20 nm. Aunque también existen en menor proporción, algunas nanovarillas de menor longitud (45 nm aprox.). El difractograma de las NPs de TiO₂ corresponde con el patrón de planos observados por WAXD. Probablemente, las NPs de TiO₂ también están separadas por un agente dispersante de bajo peso molecular compuesto de carbono, como se determinó al realizar análisis elemental, tomadas justo sobre las muestras del TiO₂.

Así mismo, las NPs extraídas de la matriz polimérica de los NCPHs son posiblemente nanohíbridos (NP-polímero). Estas muestras se analizaron para determinar si la potencia de microondas tuvo un efecto sobre la morfología y composición química de este sistema NP-polímero. Las Micrografías fueron tomadas por TEM, estas se analizaron por HR-TEM y por la rápida transformada de Fourier (FFT por sus siglas en inglés). Las muestras elegidas para este análisis fueron: la plata con Nylon-6 (Ag-Ny6) y el de dióxido de titanio con Nylon-6 (TiO₂-Ny6). En estos sistemas el Nylon-6 es la fase dispersa y las NPs son la fase continua. Los sistemas anteriores fueron extraídos del Ny-Ag y Ny-TiO₂ respectivamente, los cuales fueron sintetizados a 100, 200 y 400 W de potencia de irradiación, a 60 min de reacción. Estas muestras fueron elegidas porque se sintetizaron en el tiempo máximo de reacción estudiado. En la Figura 6.22 se muestran las micrografías del Ag-Ny6, sintetizados a: A y B) 100 W; C y D) 200 W); y, E y F) 400 W de potencia de irradiación, evaluados a 60 min de reacción. En la Figura 6.22 A, se muestra la micrografía del Ag-Ny6 (100 W), en la que se observa que las NPs están envueltas por una película (señalada con círculo) que muy probablemente es Nylon-6, Cabe mencionar que las NPs puras no están cubiertas por algo parecido. En la Figura 6.21 B, se observa que las NPs del sistema Ag-Ny6 conservan un intervalo de tamaño similar al de las NPs puras.



Figura 6.22. Micrografías tomadas por TEM con SAED y HR-TEM, de los nanohíbridos de Ag sintetizados a: A y B) 100 W; C y D) 200 W); y E y F) 400 W de potencia de irradiación, evaluados a 60 min de reacción.

En esta misma Figura se observa un monocristal casi perfectamente esférico del nanohíbrido (8 nm), sin embargo no se identifica claramente el polímero en su superficie. Probablemente el polímero se encuentra en la circunferencia del monocristal, como se señala entre las flechas y se aprecia como un círculo luminoso alrededor de la NP. En la Figura 6.23 C se muestran las NPs del sistema Ag-Ny6 (200 W), en este caso se observa que tienen la misma morfología que las NPs de Ag pura, es decir, son elipsoides, esferoides y esferas. La morfología de las NPs de Ag-Ny6 tienden a ser esféricas perfectas al disminuir su tamaño. En la Figura 6.23 D se muestra el sistema Ag-Ny6 (200 W) a mayor magnificación, en donde se observa una nanopartícula de 30 nm de diámetro, la cual presumiblemente está recubierta en su superficie con polímero de Nylon-6 (es evidencia de la formación de un nanohíbrido), este recubrimiento mide aproximadamente 3 nm de espesor y representa un 21% del área de la nanopartícula recubierta. Con base en la evidencia anterior, se puede decir que el sistema Ag-Ny6 es un nanohíbrido y en la Figura 6.23 D se ilustra mejor esta notación. En la Figura 6.22 E se muestra la micrografía del sistema Ag-Ny6 (400 W), en donde se observa que las NPs de Ag están recubiertas por una película la cual probablemente es el Nylon-6. Lo anterior indica que este sistema está recubierto con una mayor cantidad de polímero, comparado con los nanohíbridos anteriores. Por esta razón, se analizó con SAED para observar su patrón de difracción y contrastarlo con el patrón de difracción de las NPs de Ag pura. El patrón de difracción (PD) del Ag-Ny6 se observa que es diferente al PD de las NPs de plata pura, porque este ya no tiene el mismo patrón de puntos brillantes, además, aparece un círculo brillante delgado o fino (señalado por una flecha), y el resto del patrón de difracción tiene un halo difuso que abarca casi todo el PD. Este círculo fino brillante y el halo difuso, se le atribuye al PD del Nylon-6, como lo reporta Suma y col. [259] Con base en lo anterior se puede decir que las NPs del sistema Aq-Ny6, están recubiertas de polímero en su superficie, lo cual afecta la recolección de rayos-x para formar con exactitud el PD de las NPs de Ag pura. En la Figura 6.23 F se observa que las NPs del sistema Ag-Ny6 están recubiertas por una cantidad mayor de Nylon-6.

En esta micrografía se produjeron tres PD de tres diferentes zonas, uno para la NP de Ag-Ny6, uno para el polímero que las rodea, y otro para la zona de la rejilla del leysi carbon (marcados por recuadros). El patrón de difracción de la NP de Ag-Ny se muestra como una combinación de patrones de difracción, tanto de la NP de Ag como del Nylon-6 el cual es predominante. El patrón de difracción de la zona del Ny-6, está formado por un anillo brillante el cual corresponde al ordenamiento cristalino del Nylon-6 como ya se había asignado con el PD dela Figura 6.23 E. [259, 260] Con las observaciones anteriores comprueba que la rejilla de Lacey carbon es amorfa y no está relacionado con la zona que es asignada para el polímero el cual muestra un patrón de difracción. Con base en estas evidencias se puede decir que el sistema Ag-Ny (400 W) también es un nanohíbrido como los sistemas de Ag-Ny6 (100 y 200 W). Otra característica interesante de estos nanohíbridos, es la conformación o acomodo del Nylon-6 sobre la superficie de las NPs de Ag, justo alrededor de la circunferencia de las NPs, el Nylon-6 se acomoda siguiendo de forma paralela, la circunferencia de la NP esférica (aproximadamente 3 nm de espesor de la circunferencia hacia fuera de la NP), más allá del espesor de los tres nanómetros aproximadamente, el polímero se acomoda de manera diferente. Probablemente, esta diferencia conformacional está condicionando al polímero para formar dos fases cristalinas, tales como la fase α y y, las cuales se determinaron por FTIR, DSC y por WAXD. En este caso, las nanopartículas de Ag están actuando como núcleos heterogéneos los cuales promueven un arreglo conformacional o cristalino, tal como lo hace la nanoarcillas en otros sistemas nanocompuestos. [239, 241]

En la Figura 6.24 se muestran las micrografías del sistema de TiO₂-Ny6. Las muestras analizadas fueron, las sintetizadas a: A y B) 100 W; C y D) 200 W); y E y F) 400 W de potencia de irradiación, evaluados a 60 min de reacción. Es importante resaltar que los sistemas TiO₂-Ny6 se analizaron en dos diferentes puntos de la muestra, es decir, a dos diferentes magnificaciones (50 y 5 nm), para identificar un posible cambio en los patrones de difracción del sistema, con respecto al patrón de difracción de las NPs de TiO₂ puras. Lo cual podría indicar la presencia del Ny-6.



Figura 6.23. Micrografías tomadas por TEM con SAED, y HR-TEM, de los nanohíbridos de TiO₂– Ny6, sintetizados a: A y B) 100 W; C y D) 200 W); y E y F) 400 W de potencia de irradiación, evaluados a 60 min de reacción.

En la micrografía 6.23 A, perteneciente al sistema TiO₂-Ny6 (100 W), se observa que las NPs de TiO₂ tienen morfología de nanovarillas igual que la morfología de las NPs de TiO₂ puras. Las NPs TiO₂-Ny6 tienen tamaños parecidos al de las NPs de TiO₂ puras. Por ejemplo, estas miden aproximadas 128 nm de largo por 18 nm de ancho, todas ellas en un intervalo muy parecido entre sí, no obstante también existen nanopartículas de dimensiones menores. En la Figura 6.23 A, se muestra el análisis por SAED del sistema TiO₂-Ny6, donde es posible identificar un cambio en su patrón de difracción, por ejemplo, este tiene solo cinco círculos brillantes, mientras que el PD de las NPs de TiO₂ puras, tiene 10 círculos brillantes en su PD. En la Figura 6.23 B (mayor magnificación), se observa una parte de una nanovarilla del sistema TiO2-Ny6, la cual ha sido etiquetada por (TiO2) y el resto de la micrografía es presumiblemente Nylon-6 que está rodeando a la NP, la cual se ha etiquetado como (Ny-6). En este caso se realizó un análisis por FFT en ambas superficies (TiO₂ y Ny-6), para identificar si es verdaderamente el Nylon-6 o el carbón amorfo de la rejilla (Lacey carbon) y para saber si la NP de TiO₂ tiene Nylon-6 en su superficie, lo cual podría referirlo como un nanohíbrido. Los resultados son evidentes, el PD realizado sobre TiO₂ presenta cuatro puntos brillantes y un círculo semidifuso dividido en dos halos. El patrón de cuatro puntos es producido por un patrón cristalino el cual pertenece probablemente a la NP de TiO₂; por otra parte, el círculo de dos halos pertenece a la fase cristalina del Nylon-6, estas observaciones demuestran que el sistema TiO₂-Ny6 es un nanohíbrido. Cabe mencionar que el patrón de halo difuso y dividido es diferente del PD del Nylon-6 observado para los nanohíbridos de Ag-Ny6, probablemente debido a la conformación que toman las moléculas de Nylon-6 al depositarse sobre la superficie de las dos diferentes NPs. Hao y col., reportan que este patrón de difracción (halo difuso y dividido en dos) pertenece a la fase α (fase más estable) del Nylon-6, concretamente al plano (200). Los autores mencionan que esta fase se produce bajo cristalización por tensión (tensión o torsión de las cadenas poliméricas) lo cual hace más estable la fase α . [260] Una relación muy interesante surge entre los resultados PD de este nanohíbrido y de su NCPH del cual fue extraído. Por ejemplo, los resultados de PD del nanohíbrido TiO₂-Ny6 (100 W), coinciden con los resultados de WAXD del NCPH Ny-TiO₂ (100 W), del cual fue extraído este nanohíbrido. En los patrones de difracción del WAXD, se ha podido observar que hay un incremento en la intensidad del pico ubicado en 20° en 2 θ , el cual pertenece al plano (200) de la fase α , lo cual podría deberse al arreglo conformacional que toman las cadenas moleculares del Nylon-6, sobre la superficie de la NP de TiO₂. Mientras que los resultados del PD del nanohíbrido TiO₂-Ny6 (100 W), también se correlacionan con los resultados obtenidos por DSC del NCPH Ny-TiO₂ (100 W), del cual fue extraído el nanohíbrido. En los resultados de DSC, se observa que la temperatura de fusión Tm1 del NCPH Ny-TiO₂ (100 W) siempre fue mayor que la Tm₁ del NCPH Ny-Ag (100 W). Esta mayor estabilidad térmica del NCPH de Ny-TiO₂, puede explicarse con la presencia de una fase cristalina termodinámicamente más estable. Esta se relaciona con los resultados observados en los PD de los nanohíbridos de TiO₂-Ny6 (100 W) y Ag-Ny6 (100 W), los cuales fueron extraídos de sus respectivos NCPHs (Ny-TiO2 (100 W) y Ny-Ag (100 W)). Los PD de los nanohíbridos indican que las cadenas moleculares del Nylon-6, tomaron una conformación termodinámicamente más estable (α) cuando están depositadas sobre las NP de TiO₂, en comparación con las NP de Ag. Por lo tanto, esta diferencia de fases, explica la mayor estabilidad de la Tm₁ del NCPH de Ny-TiO₂, comparado con la Tm₁ del NCPH de Ny-Ag.

En la Figuras 6.23 C y D, se muestran las micrografías del sistema TiO₂-Ny6 (200 W), en donde se observan los patrones de difracción tanto en la NP de TiO₂ como de la zona donde se supone está el Nylon-6. Los resultados de estos patrones de difracción, demuestran que el sistema TiO₂-Ny6 (200 W) es un nanohíbrido, debido a que el Nylon-6 está visualmente unido a la NP de TiO₂. Esto mismo se puede decir para el sistema TiO₂-Ny-6 (400 W) mostrado en la Figura 6.23 E y F), el cual también tiene presencia de Ny-6 sobre su superficie, pese a que el PD del TiO₂-Ny6 (400 W) no muestre satisfactoriamente el correspondiente PD del Nylon-6. Esto se puede deber a que la zona analizada no fue muy representativa de otros puntos donde posiblemente existe mayor cantidad de Nylon-6. Sin embargo un aspecto importante a favor del sistema TiO₂-Ny6 (400 W), para demostrar que es un nanohíbrido, es el PD mostrado en la Figura 6.23 F), el cual presenta un PD de solo un anillo de puntos brillantes, mientras que el PD de Ias NPs de TiO₂ puro muestra diez anillos de

puntos brillantes. Esto posiblemente indica que las cadenas poliméricas de Nylon-6 están depositadas sobre las NPs de TiO₂, y son responsable de la diferencia de los PD. Es importante mencionar que el híbrido TiO₂-Ny6 Figura 6.23 F, muestra que el Nylon-6 depositado sobre su superficie también tiene 3 nm de espesor, esto puede sugerir que las cadenas poliméricas de Nylon-6 se depositan de una conformación determinada hasta los 3 nm. Posteriormente, después de 3 nm, las cadenas poliméricas del Nylon-6 toman una segunda conformación, esto explica la aparición de dos fases cristalinas del Nylon-6, observados en el WAXD de los NCPHs Ny-TiO₂ (100, 200 y 400 W), de los cuales fueron extraídos los nanohíbridos TiO₂-Ny6 (100, 200 y 400 W).

Con base en los resultados observados por TEM y sus respectivos análisis de las NPs de Ag y TiO₂ extraídas de sus respectivos NCPHs sintetizados a 100, 200 y 400 W, a 60 min de reacción. Se concluye que los sistemas Ag-Ny6 y TiO₂-Ny6, son nanohíbridos. Porque se demostró para cada uno, que las cadenas poliméricas del Nylon-6 están unidas fuertemente con las respectivas NPs de Ag y TiO₂. Además, se comprobó que las cadenas poliméricas del Nylon-6 que están unidas a las NPs de TiO₂, son termodinámicamente más estables, que las que se depositaron o unieron sobre las NPs de Ag. Esto tiene implicaciones térmicas importantes en el NCPH de Ny-TiO₂ (100 W), como se demostró mediante DSC. También se puede decir que las NPs de Ag y TiO₂ mantuvieron su morfología y tamaño nanométrico después de haber sido irradiados por microondas, durante el proceso de polimerización de sus respectivos NCPHs. Se concluye también que al aumentar la potencia de irradiación del microondas, se promueve que una mayor cantidad de cadenas poliméricas de Nylon-6 se deposite sobre la superficie de las NPs, como se mostró en las micrografías. Sin embargo esto se puede respaldar mediante otras técnicas de caracterización.

6.3.2 Efecto de la potencia de las microondas sobre la composición química de las NPs

En base a lo expuesto anteriormente con la técnica de TEM, se propone que las NPs de Ag y TiO₂ posiblemente tomaron parte de las reacciones de polimerización durante el proceso de síntesis de los NCPHs (Ny-Ag y Ny-TiO₂), lo cual sugiere que las NPs posiblemente están unidas químicamente con las cadenas poliméricas del Nylon-6, denominados como nanohíbridos (una vez que son extraídos). Lo anterior se ha comprobado visualmente por TEM, sin embargo aún es necesario comprobarlo mediante técnicas de caracterización basadas en medición de energías de enlace, que demuestren la existencia de unión química entre NPs-Nylon-6. Posiblemente la técnica de FTIR pueda identificar los grupos funcionales de las cadenas poliméricas del Nylon-6 que se encuentran unidas en la superficie de las NPs de Ag y TiO₂. Por esta razón los nanohíbridos ya mencionados se analizaron mediante la técnica de FTIR, lo cual puede indicar la existencia de un posible enlace químico, mediante los desplazamientos de las señales de los grupos funcionales del Nylon-6. El análisis de FTIR se ha realizado puntualmente sobre los nanohíbridos, debido a que en estos sistemas hay menos interferencia de las cadenas poliméricas de Nylon-6 que no están unidas a las NPs, es decir, se elimina el ruido de la matriz polimérica.

En este caso, solo se ha elegido analizar un nanohíbrido por cada potencia (100, 200 y 400 W evaluados a 60 min de reacción) con la intención de observar y corroborar una posible efecto que tenga la radiación de microondas, sobre la unión NP-Nylon-6. En la Figura 6.24 A se muestran los espectros de infrarrojo de las muestras del nanohíbrido de Ag-Ny6 sintetizados a 100, 200 y 400 W, comparado con el FTIR de la NP de Ag pura; y en la Figura 6.24 B se muestran los espectros de FTIR de las muestras del nanohíbrido TiO₂-Ny6 sintetizados a 100, 200 y 400 W, comparado con el FTIR de las muestras del nanohíbrido TiO₂-Ny6 sintetizados a 100, 200 y 400 W, comparados con el FTIR de la NP de TiO₂ pura. En forma general, se observa que los nanohíbridos presentan grupos funcionales del Nylon-6, lo cual indica que hay evidencia tangible de que las cadenas poliméricas del nylon-6 se encuentran unidas a las NPs de los nanohíbridos. Por ejemplo, el carbonilo del Nylon-6 puro aparece

en 1640 cm⁻¹, mientras que el grupo carbonilo de los nanohíbridos, se desplaza en ambos casos hacia número de ondas menores, 1622 cm⁻¹ para el Ag-Ny6 y 1615 cm⁻¹ para el TiO₂-Ny6. [261] Esta es una evidencia contundente de que las cadenas poliméricas del Nylon-6 posiblemente están unidas químicamente con las NPs de los nanohíbridos. Además, en el caso del nanohíbrido TiO₂-Ny6 se observan dos señales que pertenecen a una amina primaria, esto puede indicar que el grupo amina (–NH₂) es el grupo que predomina en el extremo de las cadenas moleculares del Nylon-6, probablemente debido a que el grupo ácido carboxílico del Nylon-6 reaccionó con la superficie de las NPs de TiO₂, preferentemente. [262] Este enlace se puede comprobar por medio de la señal vista en (1097 cm⁻¹) en el espectro de infrarrojo en la Figura 96.24 B, este tipo de enlace está muy bien identificado por FTIR, por diferentes autores en la literatura científica. [263, 264]

Con base en la evidencia anterior, se puede argumentar que el análisis por infrarrojo de los nanohíbridos permitió identificar los grupos funcionales del Nylon-6 que está unido a las NPs de Ag y TiO₂, y además, permitió elucidar la formación de un probable enlace que sugiere que hay unión química entre la NP deTiO₂ y el grupo carboxílico de la cadena polimérica del Nylon-6, lo cual dio como consecuencia la identificación del grupo amina primaria que corresponde al otro extremo de las mismas cadenas poliméricas de Nylon-6. Este análisis también permitió identificar la interacción que hay entre las NPs de Ag y el grupo carbonilo de las cadenas poliméricas del Nylon-6. Este análisis también permitió identificar la interacción que hay entre las NPs de Ag y el grupo carbonilo de las cadenas poliméricas del Nylon-6, mediante el desplazamiento químico de este grupo hacia número de onda menores.

En conclusión, se puede decir que el análisis por medio de la técnica de infrarrojo de los nanohíbridos (Ag-Ny6 y Ny-TiO₂ (100, 200 y 400 W)), dio evidencia contundente que las NPs de Ag y TiO₂, posiblemente están unidas químicamente con el Nylon-6. Probablemente, este enlace químico está afectado por la potencia de irradiación, sin embargo, no hay una tendencia clara en este aspecto, porque no se realizó un estudio de absorbancia, ni se analizó la relación de intensidad de señales, lo cual implicaría un estudio completo al respecto.



Figura 6.24. Espectro de FTIR de NPs puras y nanohíbridos, A) Ag, Ag-Ny6 (100, 200 y 400 W); y B) TiO₂, TiO₂-Ny6 (100, 200 y 400 W).

6.3.2.1 Hibridación de las NPs

Hasta ahora se ha determinado de manera visual, la unión fuerte que permanece entre las NPs de Ag y TiO₂, y el polímero. También se ha demostrado por medio de FTIR, que hay enlaces de naturaleza química entre las NPs de TiO₂ y el grupo carboxílico de las cadenas poliméricas del Nylon-6. Así mismo, se ha observado que probablemente a mayores potencias de irradiación (400 W), se podría estar generando mayor interacción o enlace químico entre las NPs y las cadenas poliméricas. No obstante en esta sección se analizará mediante microscopía fotónica de rayos-x (XPS por sus siglas en inglés), la naturaleza química de los enlaces ya determinados por FTIR, con el objetivo de corroborar las afirmaciones anteriores y de elucidar otros posibles enlaces no identificados. Las muestras que se evaluaron en este caso fueron el nanohíbrido Ag-Ny6 y elTiO₂-Ny6, extraídos de los NCPHs sintetizados a 400 W, a 60 min de reacción. Estas muestras se eligieron porque se observó que las muestras sintetizadas a mayores potencias de irradiación, podrían haber generado una mayor cantidad de enlaces entre las cadenas poliméricas del Nylon-6 y las NPs.

En la Figura 6.25 A, se muestra el espectro general de XPS del nanohíbrido Ag-Ny6, el cual contienen los siguiente picos de energía de enlace: Ag_{3d}, C_{1s}, O_{1s} y N_{1s}, lo cual indica que hay presencia de materia orgánica sobre la nanopartícula (Nylon-6). En la Figura 6.25 B se muestra el espectro de XPS de alta resolución de los picos de Ag_{3d}, del mismo nanohíbrido. En este último espectro se pueden observar cuatro picos obtenidos de la deconvolución de los dos picos originales de la plata. El pico Ag_{3d3/2} que está ubicado en 374.69 eV, mientras que el pico estándar se encuentra ubicado en 373.0 eV (PE en 373.0 eV), esta diferencia de energía (1.69 eV) indica que el ambiente químico de la NP de Ag está alterado, probablemente debido a un enlace (más probable, un enlace de coordinación) entre ciertos átomos del polímero y la NP. [265] El pico AgO_{3d3/2} ubicado en 372.59 eV, este pico se puede deber a la reacción que la NP tiene con un grupo que contiene oxígeno, como el ácido carboxílico, o también puede deberse a interacción con el agua liberada durante la reacción de policondensación. Lo más probable puede ser lo primero, ya que el grupo carboxílico es el que cataliza las reacciones de polimerización del Nylon-6. Bajo estas evidencias y supuestos, es probable que el ácido carboxílico haya reaccionado con los átomos de plata superficiales, generando así un retraso en el inicio de la polimerización, tal como se observó en las curvas de temperatura mostradas en secciones anteriores. Además, al reaccionar el grupo carboxílico (- $(C=O)-OH)_n$ y donar solamente un átomo de Oxígeno, muy probablemente compartió el Oxígeno del Hidroxilo, eliminando su protón para generar hidrógeno gaseoso (- $(C=O)-O-Ag)_n$ + $(-H_{2(g)})_n$, por lo tanto, el hidrógeno gaseoso pudo haber provocado la gran presión que se observó en el proceso de síntesis de los NCPHs de Plata.

Continuando con los picos mostrados de XPS de la Figura 6.25 B, se observa el pico Ag_{3d5/2} ubicado en 368.21 eV, el cual permanece idéntico al pico de referencia (PE en 368.21 eV). [266] Este pico quizá representa la respuesta de los átomos de plata que están más hacia el interior de las NPs, donde el ambiente químico es igual para todas los átomos de plata. Posiblemente, esto se puede explicar con la existencia de átomos superficiales que no reaccionan y mantienen un ambiente químico sin alteraciones. El pico AgO3d5/2, está ubicado en 366.43 eV, esta posición es diferente al del pico de referencia (PE en 367.4 eV). [266, 267] La diferencia de energía observada (0.97 eV), es un indicio de que la molécula AgO está enlazada un átomo que no puede ser otro átomo de oxígeno, sino posiblemente otro de menor o mayor electronegatividad. Por lo tanto, este átomo puede ser el Nitrógeno, el cual pertenece al grupo amina de la cadena polimérica del Nylon-6, y que además está disponible y es muy reactivo. [268] La posible unión de estos átomos puede causar también un desprendimiento de hidrógeno en el sistema, y este podría dar la siguiente reacción en el sistema: (AgO-(H₂N⁺)-), lo cual podría desprender un protón debido a la inestabilidad del grupo amonio, y formar hidrógeno gaseoso guedando como sigue: (AgO-NH-C)- + ($H_{2(g)}$). Es interesante resaltar que estos resultados están de acuerdo con lo observado por FTIR, en el siguiente sentido: los espectros de FTIR de los nanohíbridos Ag-Ny6, mostraron señales de grupos aminas primarias, las cuales pertenecen a un extremo final de la cadena polimérica del Nylon-6. Ahora, con los resultados de XPS, se puede deducir que eso sucedió

debido a que el grupo amina de las cadenas poliméricas del Nylo-6, interactuaron con las nanopartículas de plata. Además con estas evidencias y deducciones, se explica también, porque en la síntesis de los NCPHs de plata hubo más presión en el sistema (P_c) y porque la presión inicial (P_i) de estos sistemas empezó antes de la temperatura de polimerización. En conclusión, se puede decir que los NCPHs de Ny-Ag, sintetizados por microondas, probablemente han generado enlaces químicos fuertes entre las NPs y el Nylon-6, que tiene efectos en la presión del sistema y posiblemente en otras propiedades de estos materiales.



Figura 6.25. Espectros de XPS del nanohíbrido Ag-Ny6 (400 W), A) espectro general de la Ag y B) espectro de alta resolución de plata e iones de plata.

Continuando en el tema de la identificación y elucidación de enlaces químicos de los nanohíbridos mediante XPS, es el turno del nanohíbrido TiO₂-Ny6 (400 W). En la caracterización por FTIR se había propuesto que el TiO₂-Ny6 posiblemente ha reaccionado preferentemente con el grupo carboxílico del polímero de Nylon-6. En este caso, se analizarán los espectros de XPS de alta resolución de los enlaces que involucran el Ti_{2p3/2} y Ti_{2p1/2} mostrados en la Figura 6.26 A. Igualmente, se analizará la energía de enlace del N_{1s} en la Figura 6.26 B.

En el caso del Ti_{2p3/2} se observa que su pico está ubicado en 558.94 eV. Mientras que el pico de referencia está en 459.36 eV). [269] Esta diferencia (0.42 eV) se debe a la presencia de un enlace químico entre el Ti³⁺ y un átomo externo, probablemente se trate del grupo carboxílico, del grupo amina, o probablemente del grupo amida que se encuentra a en toda la longitud de las cadenas poliméricas del Nylon-6. Es posible que el grupo funcional que participa en esta reacción, sean el ácido carboxílico y/o el grupo amida, ya que estos pueden coordinarse con los átomos de Ti³⁺, o interactuar mediante puentes de hidrógeno con los grupos polares de la NP. Se descarta la participación del grupo amina, mientras no se determine lo contrario con el espectro de XPS del N_{1s}. Es interesante destacar que la participación del grupo amida en dicho enlace, provocaría que las cadenas poliméricas se acomodaran siguiendo un cierto patrón sobre la superficie de las NPs, este patrón dependería de la disposición de los átomos Ti³⁺ o de la los grupos polares de la superficie de la NP. Este acomodo de las moléculas les podría causar tensión o torsión debido a que los átomos de Ti³⁺ les atraerían químicamente para unirse con estos. Esto concuerda con lo observado en el patrón de difracción de FFT, WAXD y por DSC, lo cual sugería que las cadenas poliméricas depositadas sobre las NPs de TiO₂, se acomodaron en forma y y α la cual es la fase termodinámicamente más estable.

En el mismo análisis de XPS se observa otro pico correspondiente al Ti_{2p1/2}, este pico se ubica en 464.47 eV, pero el pico de referencia se encuentra en 465.28 eV. [269] En estos picos hay una diferencia de energía de enlace de 0.78 eV. En este caso, la energía de enlace se desplazó hacia valores menores, porque el Ti³⁺ pudo

haberse enlazado o haber interactuado con un átomo electronegativo, el cual pueda ceder electrones, por ejemplo el oxígeno del grupo carboxilo, ya que es el más electronegativo del medio de reacción.

En la Figura 6.26 B, se muestra el espectro de XPS de la energía de enlace que corresponde a N_{1s}. En este espectro se observa que hay dos picos, lo cuales fueron deconvolucionados de un pico más amplio. En este caso, el pico N_{1s} está ubicado en 399.34 eV, y el de referencia están en 399.88 eV.



Figura 6.26. Espectros de XPS del nanohíbrido Ag-Ny6 (400 W), A) espectro general del Ti y B) espectro de alta resolución de energías de enlace de Titanio con Nitrógeno.

Esta diferencia de 0.54 eV desplazado hacia menores valores de energía de enlace, indica que el nitrógeno está muy cerca de la nube electrónica de otros átomos, por ejemplo el Ti-OH, el cual puede estar interactuando mediante puentes de hidrógeno con el N, es más probable que este átomo de Nitrógeno pertenezca al grupo amida, debido a las evidencias del acomodo de las cadenas poliméricas del Nylon-6, vistas por TEM, etc. [270] Hasta el momento con estos resultados se puede decir que, efectivamente, no hay reacción química entre el grupo amina final de la cadena de nylon-6, tal como se observó por FTIR. Lo que si se podría observase es una interacción de puente de hidrógeno entre los grupos hidroxilos de las NPS de TiO₂, y el grupo amida. Es interesante notar que la única reacción que hubo sobre la superficie de las NPs de TiO₂, fue la del grupo ácido carboxílico, tal como lo hizo este mismo grupo en la superficie de la NP de Ag. En este caso, esta reacción química pudo haber producido H_{2(g)}, lo cual explica la generación de la presión inicial (Pi) antes de la temperatura de ración, como se mostró en temas anteriores (estudio de la presión de los NCPHs).

Otro aspecto interesante de la reacción del ácido carboxílico del Nylon-6, sobre la superficie de la NP, es que no se registró exceso de presión en el sistema, tal como sucedió para en los sistemas de los NCPHs de Ag. La respuesta a este fenómeno podría estar en la NP misma, ya que las NPs de TiO₂ tienen la capacidad de absorber hidrógeno y vapor de agua en su superficie. Esto último concuerda con el valor de presión (P_c) de los NCPHs de Ny-TiO₂, que siempre fue muy parecido a los valores de presión del Nylon-6 puro, en todas las potencias de irradiación.

En relación al análisis de XPS de las NPs de Ag y TiO₂ extraídas de los NCPHs (Ny-Ag y Ny-TiO₂). Se puede concluir, que estas NPs absorben la radiación de las microondas y participan en las reacciones de polimerización de los NCPHs. La interacción NP-Nylon-6, es de dos tipos: química e interacción por puentes de hidrógeno, estos enlaces determinan algunas de las características interesantes de los NCPHs. Además, se puede decir que la técnica de XPS y FTIR, fueron complementarias para el estudio químico de la hibridación de las NP-Nylon-6, y fundamentales para entender la forma en que participaron las NPs en las reacciones de polimerización, de tal forma que es posible proponer un posible mecanismo de polimerización, donde ellas estén tomadas en cuenta.

Mecanismo de polimerización del Nylon-6 y sus NCPHs, sintetizados por microondas:

Antes de proponer un mecanismo de polimerización, cabe mencionar que el mecanismo de polimerización del Nylon-6 sintetizado por calentamiento convencional es conocido y aceptado. El mecanismo de polimerización del Nylon-6 consta de tres diferentes reacciones: Apertura de anillo (ROP), Poliadición (PA) y Policondensación (PC); por sus siglas en inglés. Estas reacciones de polimerización se observan en la Figura 6.26.

Para el caso del Nylon-6 sintetizado por microondas, igualmente, se produce mediante las tres tipos de reacciones ya mencionadas. Sin embargo, es posible que exista cambio en su cinética y mecanismo de polimerización. Por ejemplo, el polímero producido por microondas, está afectado por los efectos térmicos y no térmicos del microondas (efecto específico), el cual es un modo diferente de producción. Por ejemplo, debido al calentamiento dieléctrico producido por la radiación de microondas, algunas reacción de polimerización son más veloces que otra; y así mismo, debido el efecto específico de las microondas dadas su naturaleza electromagnética, puede provocar que una reacción de polimerización predomine sobre las demás, lo cual puede producir cambios en las propiedades del polímero.

Para el caso de la polimerización de los NCPHs, su proceso de síntesis también está gobernado por las tres reacciones principales del Nylon-6 (ROP, PA y PC), sin embargo, las NPs pudieron haber provocado una alteración en el mecanismo y la velocidad de las reacciones de polimerización de los NCPHs. Por ejemplo, las NPs pudieron haber participado en las tres reacciones de polimerización, en diferente proporción.

Reacción de Apertura de Anillo (ROP)



Reacción de Condensación (PC)



Figura 6.27. Reacciones de polimerización que participan en la síntesis del Nylon-6.

En la Figura 27 se muestra el mismo mecanismo de polimerización del Nylon-6, y solo se agrega las posibles participaciones de las NPs (ya sea Ag o TiO₂), en las diferentes reacciones de polimerización. Para el caso de la ROP, una vez generado el ácido 6-aminocaproico (AA), es más probable que este reaccione con las NPs, mediante su grupo carboxílico que es el que cataliza la apertura de anillo de la caprolactama. La reacción entre el AA y las NPs, es probable que sea del tipo oxidación-reducción con los átomos Ti³⁺, Ti⁴⁺ (donadores o aceptores de electrones) presentes en la superficie de las NPs. Por lo tanto, los productos de la ROP serían: el AA y el AA injertado sobre las NP (NP-AA), como se propone en la Figura 6.28.



Figura 6.28. NP (Ag o TiO₂) involucrada en las reacciones de ROP, PA y PC, para sintetizar NCPHs de Nylon.6.

Para el caso de la PA, aparte del crecimiento de cadenas por adición que sucede por medio de los monómeros y cadenas libres como se propone en la Figura 6.27, el crecimiento también podría suceder a través de los monómeros y cadenas injertadas sobre la superficie de las NPs, este hecho puede ocasionar diferencias en cuanto a velocidad de reacción y al crecimiento de la cadena polimérica, puesto que las NPs cambian la estequiometria de los grupos funcionales. Los productos de la reacción de PA, son probablemente las cadenas con n monómeros y n+1 monómeros, mostrados en la (Figura 6.27), más estas mismos especies químicas pero injertados en la superficie de las NPs (Figura 6.28).

Para el caso de la PC. Aparte de la reacción de condensación que se da entre cadenas libres de n y m monómeros, es posible que esta reacción se haya llevado a cabo pero sobre la superficie de las NPs. En este caso, es probable que la participación de las NPs también genere diferencias en cuanto a la velocidad de la reacción de PC y a su equilibrio con el agua que se produce como subproducto en la reacción.

Todas las reacciones de ROP, PA y PC, suceden simultáneamente en el medio de reacción, por lo tanto, todas las especies químicas (tanto reactivos como productos) están presentes durante el proceso de polimerización, lo cual vuelve complejo el sistema y por consecuencia, se dificulta identificar una tendencia clara acerca del efecto que tiene la potencia de microondas sobre diferentes parámetros de polimerización y propiedades de los NCPHs.

Es posible, que la diferencia observada en parámetros de proceso y diferencia en cuanto al comportamiento de las propiedades de los NCPHs, está más relacionado con una combinación de: la dispersión-distribución de las NPs, composición química y morfológica de las NPs y la potencia de las microondas que se les irradia. Ya que estos factores condicionan en mayor o menor medida, el grado de la interacción NP-matriz polimérica, es decir estos factores quizá condicionan el grado de hibridación que se da entre las NPs y el polímero (Nylon-6). Finalmente, este grado de hibridación, es el factor calve que posiblemente condiciona el comportamiento general de los NCPHs, ya sea la manera en que se comportan los parámetros de

polimerización, y la manera en que se comportan las propiedades de los NCPHs. Por lo tanto, es interesante conocer de manera cuantitativa, el grado de hibridación (enlace NP-polímero) que se logró en los NCPHs de Ny-Ag y Ny-TiO₂.

6.3.2.2 Efecto de la potencia y del tiempo de irradiación de las microondas, sobre el grado de hibridación de las NPs

En el tema anterior, se demostró que las NPs de Ag yTiO₂ están unidas químicamente con el Ny6, formando los híbridos Ag-Ny6 y TiO₂-Ny6. También se estableció que probablemente se producía una mayor cantidad de enlaces a una mayor potencia de irradiación, sin embargo no se dio una idea clara de cuanto polímero pudo haber reaccionado con las NPs. Por lo tanto, en esta sección se analizará mediante análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), el grado de hibridación de los nanohíbridos extraídos de la matriz polimérica de los NCPHs. Además se analizará si existe un efecto de la potencia y tiempo de irradiación de microondas, sobre el grado de hibridación. En este caso, se analizaron las mismas muestras usadas en el estudio por XPS, es decir, los nanohíbridos Ag-Ny6 (400 W,) y el TiO₂-Ny6 (400 W), evaluados a 60 min de reacción. Se usó el TGA para determinar el porcentaje de pérdida en peso del Nylon-6 enlazado sobre la superficie de las NPs.

La medición del porcentaje de pérdida en peso del Nylon-6, fue tomado de la diferencia del porcentaje que hay entre el valor encontrado en la temperatura *onset* del Nylon-6, y el valor registrado en el punto donde el porcentaje de pérdida en peso del Nylon-6 se hace constante (sin materia orgánica), como se muestra en la Figura 6.29. En estas mediciones, se descartó cualquier pérdida en peso producido antes de la temperatura *onset* del Nylon-6. Estas moléculas como el agua, monómeros u oligómeros, podrían generar ruido en la medición del grado de hibridación de los nanohíbridos. En la Figura 6.29 A y B, se muestran los termogramas de las muestras del híbrido Ag-Ny6, y TiO₂-Ny6, respectivamente, analizadas en atmósfera inerte de N_{2(g)}.



Figura 6.29. Termogramas de TGA de los nanohíbridos A) Ag-Ny6 y B) TiO₂-Ny6, sintetizados a 100, 200 y 400 W.

Las muestras seleccionas para el análisis, fueron las sintetizadas a 100, 200 y 400 W, evaluadas a 60 min de reacción. En ambas gráficas, se muestra como fue realizada la medición del grado de hibridación de las muestras de cada nanohíbrido.

En general, se puede observar que el termograma del híbrido Ag-Ny6 (100 W), presenta una curva de degradación cuyo comportamiento es muy parecido a la curva del polímero de Nylon-6 puro, lo cual implica que esta pérdida en peso obedece únicamente a las cadenas poliméricas que se encuentran unidas a la NPs del nanohíbrido, así mismo, en esta muestra no se observa pérdida en peso a temperaturas menores de 200 °C, lo cual indica que el nanohíbrido no se injertó con monómero u oligómeros, ni presenta pérdida de peso por humedad; por esta razón, se puede suponer que el peso molecular de las cadenas poliméricas injertadas en este nanohíbrido, eran lo suficientemente grande como para mostrar una curva de degradación parecida a la del polímero Nylon-6 puro. Con base en esta información, se puede suponer que las NPs de Ag quizáformaron enlaces químicos solo con cadenas moleculares grandes, indicando que las NPs tomaron parte en la reacción de policondensación, más que en las reacciones de poliadición o apertura de anillo.

Por otra parte, la curva de degradación de la muestra Ag-Ny6 (200 W), tiene tres diferentes pérdidas de peso. La primera de esta se encuentra alrededor de 100 °C, lo cual posiblemente se deba a pérdida en peso de moléculas de H₂O. La segunda pérdida de peso se da alrededor de los 200 °C, el cual podría corresponder a una creciente presión de vapor causado quizás por monómeros u oligómeros presentes sobre las NPs de Plata. [271] La tercera pérdida de peso se muestra entre 300 y 530 °C, esta corresponde a la degradación de la cadena carbonada (backbone) de Nylon-6. Con este comportamiento de pérdida en peso, se puede sugerir que las NPs de Ag se injertaron con polímero de Nylon-6, cuyo tamaño molecular es parecido al tamaño de las cadenas de Nylon-6 pertenecientes a la matriz polimérica de los NCPHs. Con esto se puede deducir que las NPs de plata probablemente participaron en las diferentes reacciones de polimerización, tales como la ROP, PA y PC, pertenecientes al proceso de polimerización de los NCPHs Ny-Ag (400 W).

En la misma Figura 6.29 A, se muestra el termograma del nanohíbrido Ag-Ny6 (400 W), el cual presenta una pérdida en peso muy pequeño cerca de 100 °C, que se debe a la pérdida de H₂O adsorbida y absorbida sobre las superficie de las NPs. [272]. Posteriormente, la curva de degradación continúa sin cambios considerables hasta que alcanza una temperatura onset cerca de 300 °C (parecido a la temperatura onset del Nylon-6), en este punto inicia una pérdida en peso parecida a la que presenta el Nylon-6 puro, sin embargo, al llegar a una temperatura cercana a los 350 °C, el comportamiento de degradación del nanohíbrido se vuelve más estable, hasta alcanzar una segunda temperatura onset la cual se encuentra cerca de los 500 °C y una segunda temperatura de degradación cerca de los 540 °C, presumiblemente, esta pérdida en peso le corresponde a la cadena carbonada del nylon-6. Finalmente en esta misma curva de degradación, se observa que la pérdida en peso se vuelve constante hasta los 590 °C indicando la degradación total del polímero. Este comportamiento de la curva de degradación del nanohíbrido Ag-Ny6 (400 W), se puede explicar debido a un fenómeno de encapsulamiento de las cadenas poliméricas. En este fenómeno, las NPs de Plata se aglomeran formando esferas (o cápsulas) con espacio en su interior, en este espacio se confinan las cadenas poliméricas del Nylon-6 que están unidas a las mismas NPs. Así, las cadenas poliméricas de Nylon-6 quedan aisladas del calor, lo cual las mantiene estables hasta que el calor mismo se conduce hasta el interior de las cápsulas de NPs, y las degrada a una temperatura de prueba más alta de lo normal para el Nylon-6.

De igual manera, en la Figura 6.29 B se muestran los termogramas del nanohíbrido TiO₂-Ny6. En donde se puede observar que todas las muestras evaluadas presentan tres pérdidas de peso, la primera de ellas es la pérdida de agua a 100 °C. [272] Las muestras TiO₂-Ny6 (100 y 200 W) presentan un comportamiento similar hasta llegar a la temperatura *onset* de 280 °C aproximadamente (señalado por un círculo de líneas punteadas), mientras que la muestra TiO₂-Ny6 (400 W) presenta su temperatura onset en 235 °C aproximadamente (círculo de líneas continuas). En estos intervalos la pérdida corresponde a los monómeros y

oligómeros del Nylon-6. Después de los 280 °C, estos materiales presentan la tercera pérdida de peso en un rango de 280 ° C a 600 ° C para el TiO2-Ny6 (100 y 200 W), y de 253 ° C a 600 ° C para TiO₂-Ny6 (400 W). En estos intervalos, el comportamiento de degradación es diferente para cada muestra. Este comportamiento se debe a la pérdida de las cadenas poliméricas del Nylon-6 que se encuentran unidas químicamente a las NPs de TiO2. En estas curvas de degradación, indican que las cadenas poliméricas de Nylon-6 unidas a las NPs del híbrido TiO₂-Ny6, tienen menor estabilidad térmica que las cadenas poliméricas de Nylon-6 del nanohíbrido Ag-Ny6. También se observa que las cadenas poliméricas del Nylon-6 de ambos nanohíbridos, muestran menor estabilidad térmica que el Nylon-6 puro. Este comportamiento se puede explicar mediante la degradación oxidativa que producen las partículas metálicas sobre los polímeros de policondensación como el Nylon-6. [273, 274] En base al efecto catalítico que causan los óxidos metálicos sobre los polímeros de policondensación, se propone la siguiente reacción (Figura 6.30), para explicar la disminución de la estabilidad térmica de los nanohíbridos: El enlace entre el titanio y el grupo carboxílico final de la cadena polimérica de Nylon-6, ((Ti-O-C=O) tipo alcóxido) se rompe mediante la oxidación catalítica cuando se somete a un tipo de calentamiento (calentamiento (Δ) entre 100 y 300 °C). [244, 275, 276] El posible mecanismo se ilustra en la Figura 6.30, en el cual se produce un rompimiento tal que, el átomo de oxígeno toma los electrones compartidos con el átomo de Ti³⁺ (observado por XPS), posteriormente, el átomo de oxígeno adquiere una carga parcial negativa que lo comparte con el carbono del carbonilo, para formar un carbono pentacoordinado el cual es inestable, después, este carbono se desprende del par de electrones adicionales y se libera en forma de dióxido de carbono, de esta manera el nitrógeno se queda con una carga parcial negativa. Estas especies de nitrógeno son nucleófilos que buscarán estabilizar su carga mediante un ataque al carbono del carbonilo de carácter electrófilo, y de esta manera, se procederá a un rompimiento del enlace C-N del grupo amida, y así sucesivamente hasta degradar térmicamente el resto de la cadena polimérica del Nylon-6. Este mecanismo del Nylon-6 ha sido estudiado por diferentes autores, los cuales comentan que uno de los mecanismos del Nylon-6
sucede mediante la degradación térmica iniciada por el grupo final –NH₂, denominado degradación térmica por grupos finales. [277, 278] En este caso, las cadenas poliméricas del Nylon-6 injertadas en las NPS del nanohíbrido TiO₂-Ny6, tienen solamente al grupo –NH₂ al final de la cadena, como se observó por FTIR y XPS, por lo tanto, con base a estas observaciones, se puede comprender porque tanto el nanohíbrido como el NCPH del Ny-TiO₂, presentan siempre una estabilidad térmica menor que el Nylon-6 puro.



Figura 6.30. Ilustración del posible mecanismo degradación del nanohíbrido TiO₂-Ny6, iniciado por rompimiento del enlace Titanio-Nylon6.

Las observaciones anteriores, permitieron identificar el comportamiento de degradación térmica de los nanohíbridos Ag-Ny6 y TiO₂-Ny6 a diferentes potencias (100, 200 y 400 W), y calcular su porcentaje de hibridación. Estas observaciones indican que la potencia de irradiación afecta el grado de hibridación de alguna manera, sin embargo no se observa una tendencia clara.

Para analizar más ampliamente el efecto que podría tener la potencia y tiempo de irradiación, sobre los nanohíbridos, se calcularon los porcentajes de hibridación de todas las muestras extraídas de los NCPHs (100 W, a 30, 45 y 60 min), (200 W, a 30, 45 y 50 min) y (400 W, a 30, 45 y 60 min)). En la tabla 6.11 se reúnen los valores de porcentaje de hibridación calculados de los termogramas, tal como se explicó. En esta Tabla se puede observar que el %h en cada nanohíbrido, no tiene una tendencia con respecto al tiempo, en cada potencia evaluada.

En esta tabla también se puede observar que el %h del TiO2-Ny6 es más alto que el %h del Ag-Ny6, en cada una de las potencias de irradiación. Estos resultados indican que, la potencia y tiempo de irradiación, no influyen directamente sobre el %h de las NPs de cada nanohíbrido, por lo tanto, se infiere que además de la potencia de irradiación, hay otras variables que afectan el porcentaje de hibridación, debido a que el proceso de polimerización de los NCPHs (de los cuales se extrajeron los nanohíbridos) es un proceso complejo. Alguna de las otras variables podría ser el grado de dispersión y distribución de tamaño de las NPs, entre otras y estas pueden influir sobre el porcentaje de hibridación en los NCPHs.

	100 W		200 W		400 W		
Tiempo (min)	Ag-Ny6	TiO ₂ -Ny6	Ag-Ny6	TiO ₂ -Ny6	Ag-Ny6	TiO ₂ -Ny6	
Porcentaje de hibridación de los nanohíbridos (%h)							
30	3.08	6.98	2.05	6.42	3.51	4.79	
45	3.01	5.47	3.69	4.96	2.00	5.40	
60	3.48	8.25	5.69	4.85	3.77	5.14	

Tabla 6.11. Se mues	tra el porcentaje de hibridación de los nanohíbridos Ag-N	y6 y TiO₂-Ny6, a tres
diferentes potencias	/ tres diferentes tiempos de irradiación de microondas.	

Con base en los resultados anteriores, se puede concluir que los nanohíbridos tienen diferente %h en cada una de las potencias con sus respectivos tiempos de irradiación. Además, se observó que las NPs se injertaron de cadenas poliméricas de Nylon-6 de diferentes pesos moleculares y posiblemente con moléculas de monómeros y oligómeros, lo cual les afectó el comportamiento de degradación térmica. Con estos resultados se ha corroborado, que los nanohíbridos participaron en las diferentes reacciones de polimerización por las cuales se obtuvieron los NCPHs. Por último, se puede decir que el grado de hibridación es un parámetro importante para entender el comportamiento de diferentes parámetros del proceso de polimerización y de las algunas propiedades de los NCPHs.

7. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de tesis de maestría se concluyen los siguientes puntos:

Se estudió y analizó el efecto causado por la interacción dada entre las microondas y las nanopartículas de Ag y TiO₂, sobre: el grado de dispersión e hibridación de estas nanopartículas dentro de la matriz polimérica del Nylon-6, y sobre las propiedades de los NCPHs sintetizados por el método de polimerización in-situ asistido por microondas.

Se determinó el efecto producido entre la radiación de microondas y nanopartículas de Ag y TiO₂; sobre el proceso de polimerización in-situ de los NCPHs Ny-Ag y Ny-TiO₂, mediante la variación de la potencia y tiempo de reacción (o tiempo de irradiación). De la cual se observó que las NPs de Ag y TiO₂ interfieren a bajas potencias, en la absorción de las microondas por parte del monómero, pero al aumentar la potencia dicha interferencia se minimiza. La interferencia causada por las NPs, produjo cambios en la velocidad de calentamiento, presión del sistema y en el consumo de energía. Sin embargo, se determinó que el tiempo de irradiación de potencia del microondas no tiene un efecto significativo sobre los parámetros de polimerización.

Así mismo mediante el análisis del proceso de polimerización, se comprobó que la energía utilizada para la síntesis de los NCPHs es mayor que la utilizada para producir el Nylon-6 puro, debido a la interacción NPs-MW. Con esto se evidenció que la tecnología de las microondas, tiene un alto potencial en cuanto al ahorro de energía para llevar a cabo procesos de síntesis como la de Nylon-6, y posiblemente en sistemas de síntesis de otros polímeros y NCPHs. puesto que ofrece un ahorro de energía el cual podría tener implicaciones económica y social convenientes.

Por otra parte, se analizó y comprobó el efecto del tiempo y potencia del microondas sobre la conversión y las propiedades de los NCPHs Ny-Ag y Ny-TiO₂ tales como:

peso molecular, dispersión de NP, morfología del NCPHs, propiedades térmicas y actividad antimicrobianas. Con base en estos resultados, se determinó que la conversión y las propiedades de los NCPHs, varían con la potencia del microondas, sin embargo no existe una relación directa de las propiedades al aumentar o disminuir la potencia de irradiación. También se descubrió que una dispersión-distribución homogénea de las NPs y el tamaño de las mismas, pueden ser los factores que afecten en mayor medida las propiedades de los NCPHs, ya que la interacción microondas-NPs, depende del grado de dispersión-distribución y tamaño de las NPs de Ag y TiO₂.

Con respecto a las propiedades de los NCPHs, se encontró que el Ny-TiO₂ (400 W) es considerado un NCPH antimicrobiano por inhibir más del 80% de bacterias. Por otra parte, con base en el cambio de morfología de la matriz polimérica del Nylon-6 y por medio del estudio del comportamiento térmico, se sugirió que posiblemente las NPs interactuaron químicamente con el Nylon-6.

También se evaluó y estableció el efecto del tiempo y potencia del microondas sobre la composición química, morfología e hibridación de las NPs extraídas del nanocompuesto sintetizado por microondas. Con base en los análisis químicos de FTIR, XPs, TGA entre otros, se cuantificó el porcentaje de hibridación de los nanohíbridos. En este caso, se comprobó que todas las muestras evaluadas tienen diferente porcentaje de hibridación en cada una de las potencias y tiempos de irradiación. Además, se observó que las NPs se injertaron de cadenas poliméricas de Nylon-6 de diferentes pesos moleculares y posiblemente con moléculas de monómeros y oligómeros, lo cual les afectó el comportamiento de degradación térmica. Con estos resultados, se sugirió que los nanohíbridos participaron en las diferentes reacciones de polimerización por las cuales se obtuvieron los NCPHs, y se propuso un mecanismo de la posible interacción entre las NPs y el Nylon-6. Por último, sugirió, que el grado de hibridación es un parámetro importante para entender el comportamiento de diferentes parámetros del proceso de polimerización y de las algunas propiedades de los NCPHs.

8. TRABAJO A FUTURO

Con base en los resultados y conclusiones extraídas de este trabajo de tesis, se proponen las siguientes recomendaciones para realizarlas en trabajos futuros:

Evaluar tiempos de reacción menores que 30 min, para el caso de la síntesis asistida por microondas del Nylon-6 y de sus NCPHs con Ag y TiO₂, para determinar el comportamiento del peso molecular y grado de polimerización en esos tiempos.

Evaluar tiempos mucho mayores que 60 min de reacción, para corroborar que el porcentaje de hibridación no varía con el tiempo de irradiación de microondas.

Evaluar mayores potencias de irradiación que 400 W, para evaluar si la hibridación varía con tales potencias de irradiación de microondas.

Activar con luz UV las NPs de los NCPHs, tratar la superficie de los NCPHs mediante plasma e incrementar a un 2 % en peso la concentración de las NPs para determinar si aumenta el porcentaje de la actividad antimicrobiana de los NCPHs.

Llevar a cabo la polimerización de los NCPHs de Nylon-6, usando simultáneamente las NPs de TiO₂ con Ag, para evaluar la interacción de estas dos NPs con las microondas, evaluar el proceso de polimerización y determinar el porcentaje de la actividad antimicrobiana de este nuevo sistema de NCPHs.

9. BIBLIOGRAFÍA

- 1. Gao, J., B. Zhao, M.E. Itkis y col., *Chemical engineering of the single-walled carbon nanotubenylon 6 interface.* J Am Chem Soc, 2006. **128**(23): p. 7492-6.
- 2. Kickelbick, G., *Definition: Hybrid Materials and Nanocomposites*, in *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, G. Kickelbick, Editor. 2007, Wiley-VCH. p. 516.
- 3. Hao, R., R. Xing, Z. Xu y col., *Synthesis, functionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles.* Adv Mater, 2010. **22**(25): p. 2729-42.
- 4. Q. Wei, J.J., J. Shen, Synthesis of Near-Infrared responsive Gold Nanorod/PNIPAAm Core/Shell Nanohybrids via Surface Initiated ATRP for Smart Drug Delivery. Macromolecular Rapid Communications, 2008. **29**: p. 645-650.
- T. L. Wang, C.G.T., *Polymeric Carbon Nanocomposites From Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized With Segmented Polyurethane.* Journal of Applied Polymer Science 2007. **105**: p. 1642-1650
- 6. J. Zhang, J.Y., Q. Wu, M. Wu, N. Liu, Z. Jin, Y. Wang, *SiO2/Polymer Hybrid Hollow Micropheres via double in Situ Miniemulsion Polymerization.* Macromolecules, 2010. **43**: p. 1188-1190
- 7. H. Datta, N.K.S., A. K. Bhowmick, *Beneficial Effect of Nanoclay in Atom Transfer Radical Polymerization of Ethyl Acrylate.* Macromolecules, 2008. **41**: p. 50-57
- 8. Nanko, M., *Definitions and Categories of Hybrid Materials*. Advances in Technology of Materials and Materials Processing, 2009. **11**(1): p. 1-8.
- 9. Kickelbick, G., Interface-determined materials, in Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications, G. Kickelbick, Editor. 2007, Wiley-VCH. p. 516.
- 10. Szabó, T.H.a.D.V., *Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications*. Materials, 2010. **3**: p. 3468-3517.
- 11. Reddy, K.R., B.C. Sin, K.S. Ryu y col., *Conducting polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes with noble metal nanoparticles: Synthesis, morphological characteristics and electrical properties.* Synthetic Metals, 2009. **159**(7–8): p. 595-603.
- 12. Reddy, K.R., K.-P. Lee, Y. Lee y col., *Facile synthesis of conducting polymer–metal hybrid nanocomposite by in situ chemical oxidative polymerization with negatively charged metal nanoparticles*. Materials Letters, 2008. **62**(12–13): p. 1815-1818.
- 13. Agarwal, S., M.M.K. Khan, and R.K. Gupta, *Thermal conductivity of polymer nanocomposites made with carbon nanofibers*. Polymer Engineering & Science, 2008. **48**(12): p. 2474-2481.
- 14. Laachachi, A., E. Leroy, M. Cochez y col., *Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate).* Polymer Degradation and Stability, 2005. **89**(2): p. 344-352.
- 15. Leszczyńska, A., J. Njuguna, K. Pielichowski y col., *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes.* Thermochimica Acta, 2007. **454**(1): p. 1-22.
- 16. Guo, Z., T. Pereira, O. Choi y col., *Surface functionalized alumina nanoparticle filled polymeric nanocomposites with enhanced mechanical properties.* Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(27): p. 2800-2808.
- 17. Chang, L., Z. Zhang, C. Breidt y col., *Tribological properties of epoxy nanocomposites: I. Enhancement of the wear resistance by nano-TiO2 particles.* Wear, 2005. **258**(1–4): p. 141-148.

- Gojny, F.H., M.H.G. Wichmann, B. Fiedler y col., *Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites A comparative study*. Composites Science and Technology, 2005. 65(15–16): p. 2300-2313.
- 19. Gilman, J.W., T. Kashiwagi, and J.D. Lichtenhan, *Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach.* Sampe Journal, 1997. **33**: p. 40-46.
- 20. Kiliaris, P. and C. Papaspyrides, *Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy.* Progress in Polymer Science, 2010. **35**(7): p. 902-958.
- 21. Jordan, J., K.I. Jacob, R. Tannenbaum y col., *Experimental trends in polymer nanocomposites—a review*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **393**(1–2): p. 1-11.
- 22. Njagi, J. and S. Andreescu, *Stable enzyme biosensors based on chemically synthesized Aupolypyrrole nanocomposites.* Biosensors and Bioelectronics, 2007. **23**(2): p. 168-175.
- 23. Swetha, M., K. Sahithi, A. Moorthi y col., *Biocomposites containing natural polymers and hydroxyapatite for bone tissue engineering.* International journal of biological macromolecules, 2010. **47**(1): p. 1-4.
- 24. España-Sánchez, B.L., C.A. Ávila-Orta, F. Padilla-Vaca y col., *Enhanced Antibacterial Activity* of Melt Processed Poly(propylene) Ag and Cu Nanocomposites by Argon Plasma Treatment. Plasma Processes and Polymers, 2014. **11**(4): p. 353-365.
- 25. Ziolo, R.F., E.P. Giannelis, B.A. Weinstein y col., *Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline γ-Fe2O3: a new optically transparent magnetic material.* Science, 1992. **257**(5067): p. 219-223.
- 26. Kyprianidou-Leodidou, T., W. Caseri, and U.W. Suter, *Size Variation of PbS Particles in High-Refractive-Index Nanocomposites.* The Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**(36): p. 8992-8997.
- 27. Nicolais, L. and G. Carotenuto, *Nanocomposites: In Situ Synthesis of Polymer-embedded Nanostructures*. 2013: John Wiley & Sons.
- 28. Novak, B.M., *Hybrid Nanocomposite Material-between Inorganic Glasses and Organic Polymer*. Advanced Materials, 1993. **5**(6): p. 422-433.
- 29. Z. H. Mbhele , M.G.S., C. G. C. E. van Sittert , J. M. Nedeljković , V. Djoković , and A. S. Luyt, *Fabrication and Characterization of Silver–Polyvinyl Alcohol Nanocomposites*. Chem. Mater. 5019–5024, 2003. **15** (26): p. 5019–5024.
- 30. Kashiwagi, T., J. Fagan, J.F. Douglas y col., *Relationship between dispersion metric and properties of PMMA/SWNT nanocomposites*. Polymer, 2007. **48**(16): p. 4855-4866.
- 31. Sanchez, C., B. Julian, P. Belleville y col., *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites.* Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(35-36): p. 3559-3592.
- 32. Shang, X.-y., Z.-k. Zhu, J. Yin y col., *Compatibility of Soluble Polyimide/Silica Hybrids Induced by a Coupling Agent*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(1): p. 71-77.
- 33. Neyshtadt, S., J. Jahnke, R. Messinger y col., *Understanding and controlling organicinorganic interfaces in mesostructured hybrid photovoltaic materials.* Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(26): p. 10119-10133.
- 34. Fischer, V., I. Lieberwirth, G. Jakob y col., *Metal Oxide/Polymer Hybrid Nanoparticles with Versatile Functionality Prepared by Controlled Surface Crystallization*. Advanced Functional Materials, 2013. **23**(4): p. 451-466.
- 35. Jung, Y.C., N.G. Sahoo, and J.W. Cho, *Polymeric nanocomposites of polyurethane block copolymers and functionalized multi-walled carbon nanotubes as crosslinkers.* Macromolecular Rapid Communications, 2006. **27**(2): p. 126-131.
- 36. Benfarhi, S., C. Decker, L. Keller y col., *Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslinking polymerization*. European Polymer Journal, 2004. **40**(3): p. 493-501.

- 37. Sharif, J., W.M.Z.W. Yunus, K.Z.H.M. Dahlan y col., *Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber/clay nanocomposites*. Polymer Testing, 2005. **24**(2): p. 211-217.
- 38. López-Manchado, M., B. Herrero, and M. Arroyo, *Preparation and characterization of organoclay nanocomposites based on natural rubber*. Polymer International, 2003. **52**(7): p. 1070-1077.
- 39. Kalambur, S. and S.S. Rizvi, *Rheological behavior of starch–polycaprolactone (PCL) nanocomposite melts synthesized by reactive extrusion.* Polymer Engineering & Science, 2006. **46**(5): p. 650-658.
- 40. Bahloul, W., O. Oddes, V. Bounor-Legaré y col., *Reactive extrusion processing of polypropylene/TiO2 nanocomposites by in situ synthesis of the nanofillers: Experiments and modeling.* AIChE Journal, 2011. **57**(8): p. 2174-2184.
- 41. Hajji, P., L. David, J. Gerard y col., *Synthesis, structure, and morphology of polymer–silica hybrid nanocomposites based on hydroxyethyl methacrylate.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999. **37**(22): p. 3172-3187.
- 42. Ma, J.-Z., J. Hu, and Z.-J. Zhang, *Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol–gel process.* European Polymer Journal, 2007. **43**(10): p. 4169-4177.
- 43. Ou, Y., F. Yang, and Z.Z. Yu, A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1998. **36**(5): p. 789-795.
- 44. Hu, H., X. Wang, J. Wang y col., *Preparation and properties of graphene nanosheets– polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization.* Chemical Physics Letters, 2010. **484**(4): p. 247-253.
- 45. Park, C., Z. Ounaies, K.A. Watson y col., *Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication*. Chemical physics letters, 2002. **364**(3): p. 303-308.
- 46. Fazli, Y., E. Kulani, K. Khezri y col., *PMMA-grafted silica aerogel nanoparticles via in situ SR&NI ATRP: Grafting through approach.* Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **214**: p. 70-79.
- 47. Weimer, M.W., H. Chen, E.P. Giannelis y col., *Direct synthesis of dispersed nanocomposites by in situ living free radical polymerization using a silicate-anchored initiator.* Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(7): p. 1615-1616.
- 48. Ávila-Orta, C.A., P. González-Morones, C.J. Espinoza-González y col., *Toward greener chemistry methods for preparation of hybrid polymer materials based on carbon nanotubes.* Syntheses and applications of carbon nanotubes and their composites. InTech, Rijeka, 2013.
 167.
- 49. Chibac, A.L., V. Melinte, T. Buruiana y col., *Obtaining of hybrid nanocomposites by simultaneous photopolymerization of some urethane monomers and photoinduced formation of gold nanoparticles.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014. **52**(5): p. 728-738.
- 50. Ma, J., Z.-Z. Yu, Q.-X. Zhang y col., *A Novel Method for Preparation of Disorderly Exfoliated Epoxy/Clay Nanocomposite.* Chemistry of Materials, 2004. **16**(5): p. 757-759.
- 51. Harreld, J.H., A. Esaki, and G.D. Stucky, *Low-Shrinkage, High-Hardness, and Transparent Hybrid Coatings: Poly(methyl methacrylate) Cross-Linked with Silsesquioxane.* Chemistry of Materials, 2003. **15**(18): p. 3481-3489.
- 52. Wang, Z., T. Lan, and T.J. Pinnavaia, *Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites Formed from an Epoxy Polymer and a Layered Silicic Acid (Magadiite).* Chemistry of Materials, 1996. **8**(9): p. 2200-2204.

- 53. Fritzsche, J., H. Lorenz, and M. Klueppel, *CNT Based Elastomer-Hybrid-Nanocomposites with Promising Mechanical and Electrical Properties.* Macromolecular Materials and Engineering, 2009. **294**(9): p. 551-560.
- 54. Bourbigot, S., G. Fontaine, A. Gallos y col., *Reactive extrusion of PLA and of PLA/carbon nanotubes nanocomposite: processing, characterization and flame retardancy.* Polymers for Advanced Technologies, 2011. **22**(1): p. 30-37.
- 55. Fina, A., O. Monticelli, and G. Camino, *POSS-based hybrids by melt/reactive blending.* Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(42): p. 9297-9305.
- 56. Mehrabzadeh, M., M.R. Kamal, and G. Quintanar, *Maleic anhydride grafting onto HDPE by in situ reactive extrusion and its effect on intercalation and mechanical properties of HDPE/clay nanocomposites.* Iranian Polymer Journal, 2009. **18**(10): p. 833-842.
- 57. Kalambur, S.B. and S.S.H. Rizvi, *Starch-based nanocomposites by reactive extrusion processing*. Polymer International, 2004. **53**(10): p. 1413-1416.
- Park, H.-M., X. Liang, A.K. Mohanty y col., *Effect of Compatibilizer on Nanostructure of the Biodegradable Cellulose Acetate/Organoclay Nanocomposites*. Macromolecules, 2004.
 37(24): p. 9076-9082.
- 59. Lu, H., Y. Hu, M. Li y col., *Structure characteristics and thermal properties of silane-graftedpolyethylene/clay nanocomposite prepared by reactive extrusion.* Composites Science and Technology, 2006. **66**(15): p. 3035-3039.
- 60. Di Vona, M.L., Z. Ahmed, S. Bellitto y col., *SPEEK-TiO2 nanocomposite hybrid proton conductive membranes via in situ mixed sol–gel process.* Journal of Membrane Science, 2007. **296**(1–2): p. 156-161.
- 61. Qian, J., H. Zhang, G. Cheng y col., *Polypropylene wax (PPw)/silica hybrid by in situ non-aqueous sol-gel process for preparation of PP/silica nanocomposites*. Journal of sol-gel science and technology, 2010. **56**(3): p. 300-309.
- 62. Sengupta, R., A. Bandyopadhyay, S. Sabharwal y col., *Polyamide-6,6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol–gel technique: synthesis, characterization and properties.* Polymer, 2005. **46**(10): p. 3343-3354.
- 63. Bandyopadhyay, A., M. De Sarkar, and A.K. Bhowmick, *Poly(vinyl alcohol)/silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: Synthesis and properties.* Journal of Materials Science, 2005. **40**(19): p. 5233-5241.
- 64. Holzinger, D. and G. Kickelbick, *Preparation of Amorphous Metal-Oxide-Core Polymer-Shell Nanoparticles via a Microemulsion-Based Sol–Gel Approach*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(26): p. 4944-4948.
- 65. Navale, S., G. Khuspe, M. Chougule y col., *Camphor sulfonic acid doped PPy/\alpha-Fe 2 O 3 hybrid nanocomposites as NO 2 sensors.* RSC Advances, 2014. **4**(53): p. 27998-28004.
- 66. Lingappan, N., Y.T. Jeong, Y.-S. Gal y col., *Preparation and Characterization of Graphene/Poly* (*Diphenylamine*) Composites. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2013. **13**(5): p. 3723-3727.
- 67. Jafri, R.I., A.K. Mishra, and S. Ramaprabhu, *Polyaniline–MnO 2 nanotube hybrid nanocomposite as supercapacitor electrode material in acidic electrolyte.* Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(44): p. 17601-17605.
- 68. Tripathi, S.N., P. Saini, D. Gupta y col., *Electrical and mechanical properties of PMMA/reduced graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization.* Journal of Materials Science, 2013. **48**(18): p. 6223-6232.
- 69. Sehgal, P. and A.K. Narula, *Poly (3-hexylthiophene)/hexamine modified ZnO hybrid nanocomposite: structural, optical, thermal and electrical transport studies.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014. **25**(11): p. 4793-4799.

- 70. Zelikman, E., R.Y. Suckeveriene, G. Mechrez y col., *Fabrication of composite polyaniline/CNT nanofibers using an ultrasonically assisted dynamic inverse emulsion polymerization technique.* Polymers for Advanced Technologies, 2010. **21**(2): p. 150-152.
- 71. Liu, P. and Z. Su, *Thermal stabilities of polystyrene/silica hybrid nanocomposites via microwave-assisted in situ polymerization*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **94**(2–3): p. 412-416.
- 72. Murugan, A.V., C.W. Kwon, G. Campet y col., *A Novel Approach To Prepare Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanoribbons between V2O5 Layers by Microwave Irradiation.* The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(30): p. 10736-10742.
- 73. Chen, L., C. Yuan, B. Gao y col., *Microwave-assisted synthesis of organic–inorganic poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/RuO2·xH2O nanocomposite for supercapacitor.* Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. **13**(12): p. 1925-1933.
- 74. Liao, L., C. Zhang, and S. Gong, *Preparation of Poly(ε-caprolactone)/Clay Nanocomposites by Microwave-Assisted In Situ Ring-Opening Polymerization.* Macromolecular Rapid Communications, 2007. **28**(10): p. 1148-1154.
- 75. Pei, X., J. Hao, and W. Liu, *Preparation and characterization of carbon nanotubespolymer/Ag hybrid nanocomposites via surface RAFT polymerization*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(7): p. 2947-2952.
- 26. Li, J., L. Zhu, Y. Wu y col., Hybrid composites of conductive polyaniline and nanocrystalline titanium oxide prepared via self-assembling and graft polymerization. Polymer, 2006.
 47(21): p. 7361-7367.
- 77. Joshi, L. and R. Prakash, *Polyindole-Au nanocomposite produced at the liquid/liquid interface.* Materials Letters, 2012. **66**(1): p. 250-253.
- 78. Pacheco-Torgal, F. and S. Jalali, *Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials.* Construction and Building Materials, 2011. **25**(2): p. 582-590.
- 79. Kerton, F.M. and R. Marriott, *Alternative solvents for green chemistry*. 2013: Royal Society of chemistry.
- 80. Clark, J.H. and D.J. Macquarrie, *Handbook of green chemistry and technology*. 2008: John Wiley & Sons.
- 81. Anastas, P.T. and J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. 1998: Oxford University Press.
- 82. Dahl, J.A., B.L. Maddux, and J.E. Hutchison, *Toward greener nanosynthesis*. Chemical reviews, 2007. **107**(6): p. 2228-2269.
- 83. John Hill, D.D.K., and Ranjit K. Verma, *Challenges for Chemical Education: Engaging with Green Chemistry and Environmental Sustainability.* The Chemist Journal of the American Institute of Chemists, 2013. **86**(1): p. 23.
- 84. Cannon, A.S. and J.C. Warner, *The science of green chemistry and its role in chemicals policy and educational reform.* NEW SOLUTIONS: A Journal of Environmental and Occupational Health Policy, 2011. **21**(3): p. 499-517.
- 85. Chen, H., J.N. Seiber, and M. Hotze, *ACS select on nanotechnology in food and agriculture: A perspective on implications and applications.* Journal of agricultural and food chemistry, 2014. **62**(6): p. 1209-1212.
- 86. Ma, J., Y. Zhao, Z. Xu y col., *Role of oxygen-containing groups on MWCNTs in enhanced separation and permeability performance for PVDF hybrid ultrafiltration membranes.* Desalination, 2013. **320**: p. 1-9.

- 87. Sethuraman, B., K.K. Purushothaman, and G. Muralidharan, *Synthesis of mesh-like Fe2O3/C* nanocomposite via greener route for high performance supercapacitors. RSC Advances, 2014. **4**(9): p. 4631-4637.
- 88. Xiong, L., H. Liang, R. Wang y col., *A novel route for the synthesis of poly (2-hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) grafted titania nanoparticles via ATRP.* Journal of Polymer Research, 2011. **18**(5): p. 1017-1021.
- 89. Suslick, K.S., *The chemical effects of ultrasound*. Scientific American, 1989. **260**(2): p. 80-86.
- 90. Peters, D., *Ultrasound in materials chemistry*. Journal of materials chemistry, 1996. **6**(10): p. 1605-1618.
- 91. Brook, I., G. Mechrez, R.Y. Suckeveriene y col., *A novel approach for preparation of conductive hybrid elastomeric nano-composites.* Polymers for Advanced Technologies, 2013. **24**(8): p. 758-763.
- 92. Perkas, N., G. Amirian, S. Dubinsky y col., *Ultrasound-assisted coating of nylon 6,6 with silver nanoparticles and its antibacterial activity.* Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**(3): p. 1423-1430.
- 93. Haldorai, Y., V.H. Nguyen, Q.L. Pham y col., *Nanostructured Materials with Conducting and Magnetic Properties: Preparation of Magnetite/Conducting Copolymer Hybrid Nanocomposites by Ultrasonic Irradiation.* Composite Interfaces, 2011. **18**(3): p. 259-274.
- 94. Chen, M., R. Ko, W. Hoppe y col. Ultrasonic assessment of bonding integrity in foam-based hybrid composite materials. in REVIEW OF PROGRESS IN QUANTITATIVE NONDESTRUCTIVE EVALUATION: VOLUME 32. 2013. AIP Publishing.
- 95. Zhou, B., F.-C. Xu, J. Yang y col., *Ultrasound-assisted synthesis of nanoscale coordination polymers and their application as enzyme-free electrochemical biosensors for H 2 O 2.* Materials Letters, 2013. **107**: p. 206-209.
- 96. HOUK, S.E.B.a.K.N., *GLOSSARY OF TERMS USED IN PHOTOCHEMISTRY* Pure & Appl. Chem. Mater. 5019–5024, 1988. **60**(7): p. 1055-1106.
- 97. Polykarpov, A. and A. Tiwari, *Chapter 1 Photocured Materials: A General Perspective*, in *Photocured Materials*. 2015, The Royal Society of Chemistry. p. 1-14.
- 98. Tehfe, M., F. Louradour, J. Lalevée y col., *Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry*. Applied Sciences, 2013. **3**(2): p. 490.
- 99. Wang, Y.-Y. and T.E. Hsieh, *Preparation and Properties of Polyacrylate/Clay Photocured Nanocomposite Materials.* Chemistry of Materials, 2005. **17**(13): p. 3331-3337.
- 100. Xu, G.C., A.Y. Li, L.D. Zhang y col., *Synthesis and characterization of silica nanocomposite in situ photopolymerization*. Journal of applied polymer science, 2003. **90**(3): p. 837-840.
- 101. Sangermano, M., G. Malucelli, E. Amerio y col., *Photopolymerization of epoxy coatings containing silica nanoparticles.* Progress in Organic Coatings, 2005. **54**(2): p. 134-138.
- 102. Martin-Gallego, M., M. Hernández, V. Lorenzo y col., *Cationic photocured epoxy nanocomposites filled with different carbon fillers*. Polymer, 2012. **53**(9): p. 1831-1838.
- 103. Mukherjee, N., D. Wavhal, and R.B. Timmons, *Composites of plasma surface functionalized barium titanate nanoparticles covalently attached to epoxide matrices: synthesis and evaluation.* ACS applied materials & interfaces, 2010. **2**(2): p. 397-407.
- 104. Augustine, B.H., W.C. Hughes, K.J. Zimmermann y col., *Plasma surface modification and characterization of POSS-based nanocomposite polymeric thin films*. Langmuir, 2007. **23**(8): p. 4346-4350.
- 105. Wu, T.M. and C.W. Wu, *Surface characterization and properties of plasma-modified cyclic olefin copolymer/layered silicate nanocomposites.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(19): p. 2745-2753.

- 106. Kersten, H., R. Wiese, G. Thieme y col., *Examples for application and diagnostics in plasma– powder interaction.* New Journal of Physics, 2003. **5**(1): p. 93.
- 107. Chen, Q., L. Dai, M. Gao y col., *Plasma activation of carbon nanotubes for chemical modification.* The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(3): p. 618-622.
- 108. Oehr, C., *Plasma surface modification of polymers for biomedical use.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **208**: p. 40-47.
- 109. Peter, T., M. Wegner, V. Zaporojtchenko y col., *Metal/polymer nanocomposite thin films prepared by plasma polymerization and high pressure magnetron sputtering.* Surface and Coatings Technology, 2011. **205**: p. S38-S41.
- 110. Pal, A.R., B.K. Sarma, N.C. Adhikary y col., *TiO2/polyaniline nanocomposite films prepared by magnetron sputtering combined with plasma polymerization process.* Applied Surface Science, 2011. **258**(3): p. 1199-1205.
- 111. Nastase, F., I. Stamatin, C. Nastase y col., *Synthesis and characterization of PAni–SiO 2 and PTh–SiO 2 nanocomposites' thin films by plasma polymerization*. Progress in solid state chemistry, 2006. **34**(2): p. 191-199.
- 112. Dariusz Bogdal, A.P.a.S.M., *Synthesis of Polymer Nanocomposites Under Microwave Irradiation*. Current Organic Chemistry, 2011. **15**(2): p. 178.
- 113. Božanić, D.K., L.V. Trandafilović, A.S. Luyt y col., 'Green' synthesis and optical properties of silver–chitosan complexes and nanocomposites. Reactive and Functional Polymers, 2010. **70**(11): p. 869-873.
- 114. Ravichandran, S. and E. Karthikeyan, *Microwave Synthesis-A Potential Tool for Green Chemistry*. Int J Chem Tech Res, 2011. **3**: p. 466-470.
- 115. Liao, L., C. Zhang, and S. Gong, *Preparation of Poly* (ε-caprolactone)/Clay Nanocomposites by Microwave-Assisted In Situ Ring-Opening Polymerization. Macromolecular rapid communications, 2007. **28**(10): p. 1148-1154.
- 116. Wu, H.-X., X.-Q. Qiu, W.-M. Cao y col., *Polymer-wrapped multiwalled carbon nanotubes synthesized via microwave-assisted in situ emulsion polymerization and their optical limiting properties*. Carbon, 2007. **45**(15): p. 2866-2872.
- 117. Tian, Z.Q., X.L. Wang, H.M. Zhang y col., *Microwave-assisted synthesis of PTFE/C nanocomposite for polymer electrolyte fuel cells.* Electrochemistry communications, 2006. **8**(7): p. 1158-1162.
- 118. Mi, H., X. Zhang, S. An y col., *Microwave-assisted synthesis and electrochemical capacitance of polyaniline/multi-wall carbon nanotubes composite*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(12): p. 2859-2862.
- 119. Chen, Y., V. Sai Muthukumar, Y. Wang y col., *Microwave-assisted solid-state grafting of multi-walled carbon nanotubes on polyurethane for the synthesis of a composite with optical limiting properties.* Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(36): p. 6568-6572.
- 120. Ruiz Peralta, M.D.L., U. Pal, and R.S. Zeferino, *Photoluminescence (PL) Quenching and Enhanced Photocatalytic Activity of Au-Decorated ZnO Nanorods Fabricated through Microwave-Assisted Chemical Synthesis.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2012. **4**(9): p. 4807-4816.
- 121. Ebner, C., T. Bodner, F. Stelzer y col., *One Decade of Microwave-Assisted Polymerizations: Quo vadis?* Macromolecular rapid communications, 2011. **32**(3): p. 254-288.
- 122. Gerbec, J.A., D. Magana, A. Washington y col., *Microwave-Enhanced Reaction Rates for Nanoparticle Synthesis*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(45): p. 15791-15800.

- 123. Wada, Y., T. Kobayashi, H. Yamasaki y col., *Nanohybrid polymer prepared by successive polymerization of methacrylate monomer containing silver nanoparticles in situ prepared under microwave irradiation*. Polymer, 2007. **48**(6): p. 1441-1444.
- 124. Saxena, V. and U. Chandra, *Microwave synthesis: a physical concept*. 2011: INTECH Open Access Publisher.
- 125. Metaxas, A.C., *Foundation of Electroheat: A Unified Approach*. 1996, New York, NY: J. Wiley & Sons Inc.
- Welt, B.A., C.H. Tong, J.L. Rossen y col., *Effect of microwave radiation on inactivation of Clostridium sporogenes (PA 3679) spores*. Applied and Environmental Microbiology, 1994. 60(2): p. 482-488.
- 127. de la Hoz, A., A. Diaz-Ortiz, and A. Moreno, *Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects.* Chemical Society Reviews, 2005. **34**(2): p. 164-178.
- 128. Tierney, J.P. and P. Lidstrom, Microwave Assisted Organic Synthesis.
- 129. Tsuji, M., M. Hashimoto, Y. Nishizawa y col., *Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution*. Chemistry-A European Journal, 2005. **11**(2): p. 440-452.
- 130. Zhu, J.-F. and Y.-J. Zhu, *Microwave-assisted one-step synthesis of polyacrylamide-metal (M= Ag, Pt, Cu) nanocomposites in ethylene glycol.* The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(17): p. 8593-8597.
- 131. Türke, A., W.-J. Fischer, H.-J. Adler y col., *Microwave-assisted synthesis of hybrid colloids for design of conducting films.* Polymer, 2010. **51**(21): p. 4706-4712.
- 132. Hoogenboom, R. and U.S. Schubert, *Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research.* Macromolecular Rapid Communications, 2007. **28**(4): p. 368-386.
- 133. Zhu, X., J. Chen, Z. Cheng y col., *Emulsion polymerization of styrene under pulsed microwave irradiation.* Journal of applied polymer science, 2003. **89**(1): p. 28-35.
- 134. Jacob, J., L. Chia, and F. Boey, *Microwave polymerization of poly (methyl acrylate): Conversion studies at variable power.* Journal of applied polymer science, 1997. **63**(6): p. 787-797.
- 135. Mallakpour, S. and M. Dinari, *Microwave step-growth polymerization of 5-(4-methyl-2-phthalimidylpentanoylamino)isophthalic acid with different diisocyanates.* Polymers for Advanced Technologies, 2008. **19**(9): p. 1334-1342.
- 136. J. Pielichowski, E.D., J. Polaczek, *Synthesis of poly(aspartic acid) under microwave irradiation*. Polish Journal of Chemical Technology, 2003. **5**(4).
- Faghihi, K. and M. Hagibeygi, New polyamides containing azobenzene unites and hydantoin derivatives in main chain: synthesis and characterization. European Polymer Journal, 2003.
 39(12): p. 2307-2314.
- 138. Mallakpour, S. and F. Rafiemanzelat, *New optically active poly(amide–imide–urethane) thermoplastic elastomers derived from poly(ethylene glycol diols), 4,4'-methylene-bis(4phenylisocyanate), and a diacid based on an amino acid by a two-step method under microwave irradiation.* Journal of Applied Polymer Science, 2005. **98**(4): p. 1781-1792.
- 139. Iannelli, M. and H. Ritter, *Microwave-Assisted Direct Synthesis and Polymerization of Chiral Acrylamide.* Macromolecular Chemistry and Physics, 2005. **206**(3): p. 349-353.
- 140. Roy, D., A. Ullah, and B.S. Sumerlin, *Rapid Block Copolymer Synthesis by Microwave-Assisted RAFT Polymerization*. Macromolecules, 2009. **42**(20): p. 7701-7708.
- 141. Barbier-Baudry, D., L. Brachais, A. Cretu y col., *Synthesis of polycaprolactone by microwave irradiation an interesting route to synthesize this polymer via green chemistry.* Environmental Chemistry Letters, 2003. **1**(1): p. 19-23.

- 142. Zhang, C., L. Liao, and L. Liu, *Rapid Ring-Opening Polymerization of D,L-Lactide by Microwaves.* Macromolecular Rapid Communications, 2004. **25**(15): p. 1402-1405.
- 143. Chen, Y.-Y., G. Wu, Z.-C. Qiu y col., *Microwave-assisted ring-opening polymerization of pdioxanone.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008. **46**(10): p. 3207-3213.
- 144. Roy, R., D. Agrawal, J. Cheng y col., *Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field.* Nature, 1999. **399**(6737): p. 668-670.
- 145. Serpone, S.H.a.N., *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, ed. Wiley-VCH. 2013: John Wiley & Sons, Inc. . 352.
- 146. Thanh, C.B.-A.O.P.S.Q.A.P.a.N.T.K., *High performance multi-core iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia: microwave synthesis, and the role of core-to-core interactions.* Nanoscale, 2015, 7, 1768, 2015. **7**: p. 8.
- 147. Agrawal, D., *Microwave sintering of ceramics, composites and metallic materials, and melting of glasses.* Transactions of the Indian ceramic society, 2006. **65**(3): p. 129-144.
- 148. Mondal, A., A. Shukla, A. Upadhyaya y col., *Effect of porosity and particle size on microwave heating of copper.* Science of Sintering, 2010. **42**(2): p. 169-182.
- 149. Rao, K., B. Vaidhyanathan, M. Ganguli y col., *Synthesis of inorganic solids using microwaves.* Chemistry of Materials, 1999. **11**(4): p. 882-895.
- 150. Baghbanzadeh, M., L. Carbone, P.D. Cozzoli y col., *Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals.* Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(48): p. 11312-11359.
- 151. Rodríguez-Tobías, H., G. Morales, A. Olivas y col., *One-Pot Formation of ZnO-graft-Poly(d,l-Lactide) Hybrid Systems via Microwave-Assisted Polymerization of d,l-Lactide in the Presence of ZnO Nanoparticles.* Macromolecular Chemistry and Physics, 2015. **216**(15): p. 1629-1637.
- 152. Sharma, R., F. Alam, A. Sharma y col., *ZnO anchored graphene hydrophobic nanocompositebased bulk heterojunction solar cells showing enhanced short-circuit current*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**(38): p. 8142-8151.
- 153. Ponnusamy, V.K., V. Mani, S.-M. Chen y col., *Rapid microwave assisted synthesis of graphene nanosheets/polyethyleneimine/gold nanoparticle composite and its application to the selective electrochemical determination of dopamine*. Talanta, 2014. **120**: p. 148-157.
- 154. Yu, Y.-Y. and P.-K. Chen, *Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles prepared by focused microwave polymerization for optical thin films applications*. Thin Solid Films, 2013. **544**: p. 48-53.
- 155. Cao, H., P. Wang, W. Yuan y col., *Microwave-assisted preparation of polylactide/organomontmorillonite nanocomposites via in situ polymerization.* Journal of Applied Polymer Science, 2010. **115**(3): p. 1468-1473.
- 156. Martínez-Gallegos, S., M. Herrero, and V. Rives, *In situ microwave-assisted polymerization of polyethylene terephtalate in layered double hydroxides.* Journal of applied polymer science, 2008. **109**(3): p. 1388-1394.
- 157. Liu, S., J. Tian, L. Wang y col., *Microwave-assisted rapid synthesis of Ag nanoparticles/graphene nanosheet composites and their application for hydrogen peroxide detection.* Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13**(10): p. 4539-4548.
- Zeng, M., A. Laromaine, W. Feng y col., Origami magnetic cellulose: controlled magnetic fraction and patterning of flexible bacterial cellulose. Journal of Materials Chemistry C, 2014.
 2(31): p. 6312-6318.

- 159. Singla, P., R. Mehta, and S. Upadhyay, *Microwave assisted in situ ring-opening polymerization of polylactide/clay nanocomposites: Effect of clay loading.* Applied Clay Science, 2014. **95**: p. 67-73.
- 160. Aldosari, M.A., A.A. Othman, and E.H. Alsharaeh, *Synthesis and characterization of the in situ bulk polymerization of PMMA containing graphene sheets using microwave irradiation*. Molecules, 2013. **18**(3): p. 3152-3167.
- 161. Zanotto, A., A. Luyt, A. Spinella y col., *Improvement of interaction in and properties of PMMA-MWNT nanocomposites through microwave assisted acid treatment of MWNT.* European polymer journal, 2013. **49**(1): p. 61-69.
- 162. Feng, Q.M., S.M. Wang, Q.G. Wang y col. *Preparation of Conductive Films by In Situ Polymerization of 3-Alkylthiophene with Soluble MWNTs*. in *Advanced Materials Research*. 2012. Trans Tech Publ.
- 163. Kumar, E., P. Selvarajan, and D. Muthuraj, *Preparation and characterization of polyaniline/cerium dioxide (CeO2) nanocomposite via in situ polymerization.* Journal of Materials Science, 2012. **47**(20): p. 7148-7156.
- 164. Li, S.-M., N. Jia, J.-F. Zhu y col., *Rapid microwave-assisted preparation and characterization of cellulose–silver nanocomposites.* Carbohydrate Polymers, 2011. **83**(2): p. 422-429.
- 165. Riaz, U. and S. Ashraf, *Microwave-assisted solid state in situ polymerization and intercalation of poly (carbazole) between bentonite layers: effect of microwave irradiation and gallery confinement on the spectral, fluorescent, and morphological properties.* The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(22): p. 12366-12374.
- 166. Ravishankar Rai, V. and A. Jamuna Bai, *Nanoparticles and their potential application as antimicrobials.* Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances. FORMATEX, 2011: p. 197-209.
- 167. Emamifar, A., *Applications of Antimicrobial Polymer Nanocomposites in Food Packaging*. Advances in Nanocomposite Technology. 2011.
- 168. Knetsch, M.L.W. and L.H. Koole, *New Strategies in the Development of Antimicrobial Coatings: The Example of Increasing Usage of Silver and Silver Nanoparticles.* Polymers, 2011. **3**(1): p. 340.
- 169. Lemire, J.A., J.J. Harrison, and R.J. Turner, *Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications.* Nature Reviews Microbiology, 2013. **11**(6): p. 371-384.
- 170. Levy, S.B., *The challenge of antibiotic resistance*. Scientific American, 1998. **278**(3): p. 32-9.
- 171. Rai, M., A. Yadav, and A. Gade, *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*. Biotechnology advances, 2009. **27**(1): p. 76-83.
- 172. Kubacka, A., M.a.L. Cerrada, C. Serrano y col., *Plasmonic nanoparticle/polymer nanocomposites with enhanced photocatalytic antimicrobial properties.* The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(21): p. 9182-9190.
- 173. Mei, L., Z. Lu, X. Zhang y col., *Polymer-Ag Nanocomposites with Enhanced Antimicrobial Activity against Bacterial Infection.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(18): p. 15813-15821.
- 174. Li, S.-M., N. Jia, M.-G. Ma y col., *Cellulose–silver nanocomposites: Microwave-assisted synthesis, characterization, their thermal stability, and antimicrobial property.* Carbohydrate Polymers, 2011. **86**(2): p. 441-447.
- 175. G. Applerot, R.A.-M., A. Irzh, J. Charmet, H. Keppner, E. Laux, G. Guibert, and A. Gedanken, Decorating Parylene-Coated Glass with ZnO Nanoparticles for Antibacterial Applications: A Comparative Study of Sonochemical, Microwave, and Microwave-Plasma Coating Routes. Applied Materials and Interface, 2010. 2(4): p. 1052–1059.

- 176. Bazant, P., I. Kuritka, O. Hudecek y col., *Microwave-assisted synthesis of Ag/ZnO hybrid filler, preparation, and characterization of antibacterial poly(vinyl chloride) composites made from the same.* Polymer Composites, 2014. **35**(1): p. 19-26.
- 177. AWWA, W.E.F., *Standard Methods for examination of water and wastewater*. 1988, APHA,: Washington, DC, USA, .
- 178. Motshekga, S.C., S.S. Ray, M.S. Onyango y col., *Preparation and antibacterial activity of chitosan-based nanocomposites containing bentonite-supported silver and zinc oxide nanoparticles for water disinfection*. Applied Clay Science, 2015. **114**: p. 330-339.
- 179. Jayaprakash, N., J.J. Vijaya, and L.J. Kennedy, *Microwave-Assisted Rapid Facile Synthesis, Characterization and their Antibacterial Activity of PVP Capped Silver Nanospheres.* Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2014(justaccepted): p. 00-00.
- 180. Benicewicz, B.C. and P.K. Hopper, *Polymers for absorbable surgical sutures. I.* Journal of bioactive and compatible polymers, 1990. **5**(4): p. 453-472.
- 181. in *iHs*. Nylon fibers: eadquartered in Englewood, Colorado, USA.
- 182. Fang, X., R. Hutcheon, and D.A. Scola, *Microwave syntheses of poly (ε-caprolactam-co-ε-caprolactone)*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2000. **38**(8): p. 1379-1390.
- 183. Fang, X., C.D. Simone, E. Vaccaro y col., *Ring-opening polymerization of* ϵ -caprolactam and ϵ -caprolactone via microwave irradiation. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002. **40**(14): p. 2264-2275.
- 184. Meuldijk, J., B. van de Kruijs, J. van Vekemans y col. A Novel Production Route for Nylon-6: Aspects of Microwave-Enhanced Catalysis. in Macromolecular Symposia. 2011. Wiley Online Library.
- Watanabe, S., K. Hayama, K.H. Park y col., New microwave-assisted rapid synthesis of polyamides from nylon salts. Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1993.
 14(8): p. 481-484.
- 186. Huang, S., T. Liu, W.D. Zhang y col., *Grafting polyamide 6 onto multi-walled carbon nanotubes using microwave irradiation.* Polymer International, 2010. **59**(10): p. 1346-1349.
- 187. R. Yañez-Macías, P.G.-M., C. Ávila-Orta, S. Torres-Rincón, J. Valdéz-Garza, A. Rosales-Jasso, J.G. Telles-Padilla, A. Saénz-Galindo, *Polymer Nanohybrids With High Electrical Conductivities*, in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2012. p. 69-74.
- Tran, Q.H. and A.-T. Le, Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2013.
 4(3): p. 033001.
- 189. Velázquez, A.M., *Una revolución en miniatura: Nanotecnología al servicio de la humanidad.* 2011: Universitat de València.
- 190. Monteiro, D.R., L.F. Gorup, A.S. Takamiya y col., *The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver.* International journal of antimicrobial agents, 2009. **34**(2): p. 103-110.
- 191. Flores, C.Y., Nanopartículas de plata con potenciales aplicaciones en materiales implantables: síntesis, caracterización fisicoquímica y actividad bactericida. 2014, UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA. p. 220.
- 192. Zhou, J., J. An, B. Tang y col., *Growth of tetrahedral silver nanocrystals in aqueous solution and their SERS enhancement*. Langmuir, 2008. **24**(18): p. 10407-10413.
- 193. Sreeram, K., M. Nidhin, and B. Nair, *Microwave assisted template synthesis of silver nanoparticles.* Bulletin of Materials Science, 2008. **31**(7): p. 937-942.
- 194. B. L. Deopura. R Alagirusamy, M.J., B Gupta, *Technology & Engineering*. 2008: Elsevier.

- 195. Scanlon, D.O., C.W. Dunnill, J. Buckeridge y col., *Band alignment of rutile and anatase TiO2*. Nature materials, 2013. **12**(9): p. 798-801.
- 196. Kitazawa, S.-i., Y. Choi, S. Yamamoto y col., *Rutile and anatase mixed crystal TiO 2 thin films prepared by pulsed laser deposition.* Thin Solid Films, 2006. **515**(4): p. 1901-1904.
- 197. Sun, J., L. Gao, and Q. Zhang, *Synthesizing and comparing the photocatalytic properties of high surface area rutile and anatase titania nanoparticles.* Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(10): p. 1677-1682.
- 198. Yin, S., H. Hasegawa, D. Maeda y col., *Synthesis of visible-light-active nanosize rutile titania photocatalyst by low temperature dissolution–reprecipitation process.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004. **163**(1): p. 1-8.
- 199. Lipovsky, A., Z. Tzitrinovich, A. Gedanken y col., *The different behavior of rutile and anatase nanoparticles in forming oxy radicals upon illumination with visible light: an EPR study.* Photochemistry and photobiology, 2012. **88**(1): p. 14-20.
- 200. Ibáñez, J.A., M.I. Litter, and R.A. Pizarro, *Photocatalytic bactericidal effect of TiO 2 on Enterobacter cloacae: comparative study with other Gram (–) bacteria.* Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry, 2003. **157**(1): p. 81-85.
- 201. Cheng, C.-L., D.-S. Sun, W.-C. Chu y col., *The effects of the bacterial interaction with visible-light responsive titania photocatalyst on the bactericidal performance.* Journal of biomedical science, 2009. **16**(1): p. 7.
- 202. Gupta, K., R. Singh, A. Pandey y col., *Photocatalytic antibacterial performance of TiO2 and Ag-doped TiO2 against S. aureus. P. aeruginosa and E. coli.* Beilstein journal of nanotechnology, 2013. **4**(1): p. 345-351.
- 203. Sunada, K., T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Studies on photokilling of bacteria on TiO 2 thin film.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003. **156**(1): p. 227-233.
- 204. Mohammed Sadiq, I., N. Chandrasekaran, and A. Mukherjee, *Studies on Effect of TiO2 Nanoparticles on Growth and Membrane Permeability of Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, and Bacillus subtilis.* Current Nanoscience, 2010. **6**(4): p. 381-387.
- 205. Chen, J., X. Dong, J. Zhao y col., *In vivo acute toxicity of titanium dioxide nanoparticles to mice after intraperitioneal injection.* Journal of Applied Toxicology, 2009. **29**(4): p. 330-337.
- 206. Liu, H., L. Ma, J. Zhao y col., *Biochemical toxicity of nano-anatase TiO2 particles in mice*. Biological trace element research, 2009. **129**(1-3): p. 170-180.
- 207. Cerrada, M.L., C. Serrano, M. Sanchez-Chaves y col., *Self-sterilized EVOH-TiO2 nanocomposites: interface effects on biocidal properties.* Advanced Functional Materials, 2008. **18**(13): p. 1949.
- 208. Chun, K.-Y., Y. Oh, J. Rho y col., *Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver.* Nature nanotechnology, 2010. **5**(12): p. 853-857.
- 209. Yeh, Y.-S., J.-T. Lue, and Z.-R. Zheng, *Measurement of the dielectric constants of metallic nanoparticles embedded in a paraffin rod at microwave frequencies*. Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on, 2005. **53**(5): p. 1756-1760.
- 210. Grant, F., *Properties of rutile (titanium dioxide).* Reviews of Modern Physics, 1959. **31**(3): p. 646.
- 211. Dallas, P., V.K. Sharma, and R. Zboril, *Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents: classification, synthetic paths, applications, and perspectives.* Advances in colloid and interface science, 2011. **166**(1): p. 119-135.
- 212. Wang, W., X. Chen, and S. Efrima, *Silver nanoparticles capped by long-chain unsaturated carboxylates.* The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(34): p. 7238-7246.
- 213. Irzh, A., N. Perkas, and A. Gedanken, *Microwave-assisted coating of PMMA beads by silver nanoparticles*. Langmuir, 2007. **23**(19): p. 9891-9897.

- 214. Xu, G., S. Gao, X. Ji y col., *Characterization and Synthesis Mechanism of Nanosilver/PAMPS Composites by Microwave.* Soft Nanoscience Letters, 2014. **2014**.
- 215. Kate, K.H., K. Singh, and P.K. Khanna, *Microwave formation of Polypyrrole/Ag nanocomposite based on interfacial polymerization by use of AgNO3.* Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2011. **41**(2): p. 199-202.
- 216. Wu, S., Y.J. Wu, and S.L. Long. *Study of PP/nano-TiO2 Composites on Plastic Mechanism after Microwave Irradiation*. in *Advanced Materials Research*. 2012. Trans Tech Publ.
- 217. Tavares, M., A. Santos, I. Santos y col., *TiO 2/PDMS nanocomposites for use on self-cleaning surfaces.* Surface and Coatings Technology, 2014. **239**: p. 16-19.
- 218. Nakate, U.T., *Photocatalytic properties of microwave-synthesized TiO 2 and ZnO nanoparticles using malachite green dye.* Journal of Nanoparticles, 2013. **2013**.
- 219. Dar, M.I., A.K. Chandiran, M. Grätzel y col., *Controlled synthesis of TiO 2 nanoparticles and nanospheres using a microwave assisted approach for their application in dye-sensitized solar cells.* Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(6): p. 1662-1667.
- 220. Li, L., X. Qin, G. Wang y col., *Synthesis of anatase TiO 2 nanowires by modifying TiO 2 nanoparticles using the microwave heating method*. Applied Surface Science, 2011. **257**(18): p. 8006-8012.
- 221. Baranwal, B.P., A.K. Singh, A. Varma y col., *Shape controlled synthesis of nano-sized titanium* (*IV*) *metal-organic frameworks*. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2011. **41**(2): p. 150-154.
- 222. Paton, K.R. and A.H. Windle, *Efficient microwave energy absorption by carbon nanotubes*. Carbon, 2008. **46**(14): p. 1935-1941.
- 223. Li, Y., J. Yu, and Z.-X. Guo, *The influence of silane treatment on nylon 6/nano-SiO2in situ polymerization.* Journal of Applied Polymer Science, 2002. **84**(4): p. 827-834.
- 224. Puffr, R. and V. Kubanek, *Lactam-based Polyamides: Polymerization Structure*. 1991: Taylor & Francis.
- 225. Aharoni, S.M., N-Nylons, their synthesis, structure, and properties, ed. C.J.W. Sons. 1997.
- 226. Ch. A. Kruissink, G.M.v.d.W., and A. J. Stavermna., On the mechanism of the polymerization of ϵ -caprolactam. I. The polymerization initiated by ϵ -aminocaproic acid. Journal of Polymer Science., 1958. **30**(121): p. 67-80.
- 227. Castelan, G. *PlasticsEurope*. Available from: <u>http://www.plasticseurope.org/plastics-</u> sustainability-14017/eco-profiles/browse-by-flowchart.aspx?LCAID=r501.
- 228. Consulting, M.R.a. 2015; Available from: <u>http://www.grandviewresearch.com/press-release/global-nylon-monofilament-market</u>.
- 229. (CFE), C.F.d.E., Informe Anual 2014. 2014.
- 230. Moseley, J.D. and C.O. Kappe, *A critical assessment of the greenness and energy efficiency of microwave-assisted organic synthesis.* Green Chemistry, 2011. **13**(4): p. 794-806.
- 231. Mallakpour, S. and Z. Rafiee, *Application of microwave-assisted reactions in step-growth polymerization: a review.* Iran Polym J, 2008. **17**: p. 907-935.
- 232. Rotter, G. and H. Ishida, *FTIR Separation of Nylon-6 Chain Conformations: Clarification of the Mesomorphous and fy-Crystalline Phases.* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1992. **30**: p. 489-495.
- 233. Kohan, M.I., *Nylon plastics handbook*. sexta ed, ed. H.G. Publications. 1995, New York : Cincinnati: Hanser
- 234. Lu, H., S. Liu, X. Wang y col., *Silver nanocrystals by hyperbranched polyurethane-assisted photochemical reduction of Ag+*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **81**(1): p. 104-107.

- 235. Kaper, H., F. Endres, I. Djerdj y col., *Direct Low-Temperature Synthesis of Rutile Nanostructures in Ionic Liquids.* Small, 2007. **3**(10): p. 1753-1763.
- 236. Ramesh, C. and E.B. Gowd, *High-temperature X-ray diffraction studies on the crystalline transitions in the \alpha-and \gamma-forms of nylon-6. Macromolecules, 2001. 34(10): p. 3308-3313.*
- 237. Liu, Y., L. Cui, F. Guan y col., *Crystalline morphology and polymorphic phase transitions in electrospun nylon-6 nanofibers*. Macromolecules, 2007. **40**(17): p. 6283-6290.
- 238. Hong, P.-D. and K. Miyasaka, *WAXD meridional amorphous scattering of α-form nylon-6 fibres.* Polymer, 1992. **33**(18): p. 3828-3832.
- 239. García-López, D., J.F. Fernández, J.C. Merino y col., *Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites.* Composites Science and Technology, 2010. **70**(10): p. 1429-1436.
- 240. Kohan, M.I., *Nylon plastics handbook*. Vol. 378. 1995: Hanser New York.
- 241. Maiti, P. and M. Okamoto, *Crystallization Controlled by Silicate Surfaces in Nylon 6-Clay Nanocomposites.* Macromolecular Materials and Engineering, 2003. **288**(5): p. 440-445.
- 242. Hasan, M.M., Y. Zhou, H. Mahfuz y col., *Effect of SiO 2 nanoparticle on thermal and tensile behavior of nylon-6.* Materials Science and Engineering: A, 2006. **429**(1): p. 181-188.
- 243. Mallakpour, S. and E. Nikkhoo, *Morphological and thermal properties of nanocomposites contain poly (amide-imide) reinforced with bioactive N-trimellitylimido-L-valine modified TiO2 nanoparticles.* Journal of Polymer Research, 2013. **20**(2): p. 1-7.
- 244. Tsai, M.-H., C.-J. Chang, P.-J. Chen y col., *Preparation and characteristics of poly(amide-imide)/titania nanocomposite thin films.* Thin Solid Films, 2008. **516**(16): p. 5654-5658.
- 245. Shahin Kazemi, M.R.M.M., Ruhollah Semnani Rahbar, Wataru Takarada, and Takeshi Kikutani, *Preparation and Characterization of Nylon 6-Clay Hybrid/Neat Nylon 6 Bicomponent Nanocomposite Fibers.* International Scholarly and Scientific Research & Innovation, 2013. **7**(6): p. 4.
- 246. Katoh, Y. and M. Okamoto, *Crystallization controlled by layered silicates in nylon 6–clay nano-composite.* Polymer, 2009. **50**(19): p. 4718-4726.
- 247. Liu, T., I.Y. Phang, L. Shen y col., *Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites.* Macromolecules, 2004. **37**(19): p. 7214-7222.
- 248. Birla, S.S., V.V. Tiwari, A.K. Gade y col., *Fabrication of silver nanoparticles by Phoma glomerata and its combined effect against Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa and Staphylococcus aureus.* Letters in Applied Microbiology, 2009. **48**(2): p. 173-179.
- 249. Vecchietti, D., D. Di Silvestre, M. Miriani y col., *Analysis of <italic>Pseudomonas* aeruginosa</italic> Cell Envelope Proteome by Capture of Surface-Exposed Proteins on Activated Magnetic Nanoparticles. PLoS ONE, 2012. **7**(11): p. e51062.
- 250. Gurung, M., D.C. Moon, C.W. Choi y col., *<italic>Staphylococcus aureus</italic> Produces Membrane-Derived Vesicles That Induce Host Cell Death.* PLoS ONE, 2011. **6**(11): p. e27958.
- 251. Xu, Z., S. Mahalingam, J. Rohn γ col., *Physio-chemical and antibacterial characteristics of pressure spun nylon nanofibres embedded with functional silver nanoparticles*. Materials Science and Engineering: C, 2015. **56**: p. 195-204.
- 252. Holbrook, R.D., K. Rykaczewski, and M.E. Staymates, *Dynamics of silver nanoparticle release from wound dressings revealed via in situ nanoscale imaging.* Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2014. **25**(11): p. 2481-2489.
- 253. Emamifar, A., M. Kadivar, M. Shahedi y col. *Preparation and evaluation of nanocomposite LDPE films containing Ag and ZnO for food-packaging applications*. in *Advanced Materials Research*. 2010. Trans Tech Publ.

- 254. Fortunati, E., S. Mattioli, L. Visai y col., *Combined effects of Ag nanoparticles and oxygen plasma treatment on PLGA morphological, chemical, and antibacterial properties.* Biomacromolecules, 2013. **14**(3): p. 626-636.
- 255. Beatriz L. España-Sánchez, C.A.Á.-O., Maria G. Neira-Velázquez, Silvia G. Solís-Rosales and Pablo González -Morones. *Preparation of Polymer Nanocomposites with Enhanced Antimicrobial Properties.* in *MRS Proceedings.* 2012.
- 256. Benedix, R., F. Dehn, J. Quaas y col., *Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials.* Lacer, 2000. **5**: p. 157-168.
- 257. Cerrada, M.L., C. Serrano, M. Sánchez-Chaves y col., *Biocidal Capability Optimization in Organic–Inorganic Nanocomposites Based on Titania.* Environmental Science & Technology, 2009. **43**(5): p. 1630-1634.
- 258. Pant, H.R., D.R. Pandeya, K.T. Nam y col., *Photocatalytic and antibacterial properties of a TiO 2/nylon-6 electrospun nanocomposite mat containing silver nanoparticles.* Journal of hazardous materials, 2011. **189**(1): p. 465-471.
- 259. Sinha-Ray, S., M.W. Lee, S. Sinha-Ray y col., *Supersonic nanoblowing: a new ultra-stiff phase of nylon 6 in 20–50 nm confinement.* Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(21): p. 3491-3498.
- 260. Tan, H. and S.-Y. Park, *Crystal structure evolution of nylon 6/GOgraft nanocomposites during heat treatments and cold drawing.* Polymer, 2015. **78**: p. 111-119.
- 261. Parikh, S.J., J.D. Kubicki, C.M. Jonsson y col., *Evaluating glutamate and aspartate binding mechanisms to rutile (α-TiO2) via ATR-FTIR spectroscopy and quantum chemical calculations.* Langmuir, 2011. **27**(5): p. 1778-1787.
- 262. Factorovich, M., L. Guz, and R. Candal, *N-T i O* Advances in Physical Chemistry, 2012. **2011**.
- Merouani, A. and H. Amardjia-Adnani, Spectroscopic FT-IR study of TiO2 films prepared by sol-gel method. International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, 2008.
 6(62): p. 151-154.
- 264. Lui, G., J.-Y. Liao, A. Duan y col., *Graphene-wrapped hierarchical TiO 2 nanoflower composites with enhanced photocatalytic performance.* Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(39): p. 12255-12262.
- Chen, J., Z. Lin, and X. Ma, Evidence of the production of silver nanoparticles via pretreatment of Phoma sp. 3.2883 with silver nitrate. Letters in applied microbiology, 2003.
 37(2): p. 105-108.
- 266. Morales-Luckie, R.A., V. Sánchez-Mendieta, O. Olea-Mejia y col., *Facile solventless synthesis of a nylon-6, 6/silver nanoparticles composite and its XPS study.* International Journal of Polymer Science, 2013. **2013**.
- 267. Gaarenstroom, S.W. and N. Winograd, *Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides.* The Journal of Chemical Physics, 1977. **67**(8): p. 3500-3506.
- 268. Ullah, M.H., K. II, and C.-S. Ha, *Preparation and optical properties of colloidal silver nanoparticles at a high Ag+ concentration.* Materials Letters, 2006. **60**(12): p. 1496-1501.
- 269. Erdem, B., R.A. Hunsicker, G.W. Simmons y col., *XPS and FTIR surface characterization of TiO2 particles used in polymer encapsulation.* Langmuir, 2001. **17**(9): p. 2664-2669.
- 270. Tsai, M.-H., C.-J. Chang, P.-J. Chen y col., *Preparation and characteristics of poly (amide-imide)/titania nanocomposite thin films.* Thin Solid Films, 2008. **516**(16): p. 5654-5658.
- 271. Ahmadi, S., J. Morshedian, S.A. Hashemi y col., Novel Anionic Polymerization of ε-Caprolactam Towards Polyamide 6 Containing Nanofibrils. Iranian Polymer Journal, 2010.
 19(3): p. 229-240.

- 272. Sayilkan, F., M. Asilturk, H. Sayilkan y col., *Characterization of TiO*~2 *Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel Process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst.* Turkish Journal of Chemistry, 2005. **29**(6): p. 697.
- 273. Du, L., B. Qu, and M. Zhang, *Thermal properties and combustion characterization of nylon* 6/MgAl-LDH nanocomposites via organic modification and melt intercalation. Polymer Degradation and Stability, 2007. **92**(3): p. 497-502.
- 274. Bikiaris, D., Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: an overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. Thermochimica Acta, 2011. **523**(1): p. 25-45.
- 275. Gupta, M. and S. Viswanath, *Kinetic compensation effect in the thermal degradation of polymers.* Journal of thermal analysis, 1996. **47**(4): p. 1081-1091.
- 276. Kominami, H., J.-i. Kato, Y. Takada y col., Novel synthesis of microcrystalline titanium (IV) oxide having high thermal stability and ultra-high photocatalytic activity: thermal decomposition of titanium (IV) alkoxide in organic solvents. Catalysis Letters, 1997. **46**(3-4): p. 235-240.
- 277. Beyler, C.L. and M.M. Hirschler, *Thermal decomposition of polymers*. SFPE handbook of fire protection engineering, 2002. **2**.
- 278. Lehrle, R., I. Parsons, and M. Rollinson, *Thermal degradation mechanisms of Nylon 6 deduced from kinetic studies by pyrolysis-gc.* Polymer degradation and stability, 2000. 67(1): p. 21-33.