



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

TESIS DE MAESTRÍA

**“MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MWCNTs A PARTIR DE LA
SÍNTESIS DE NYLON-6 ASISTIDA POR MICROONDAS**

PRESENTA

I.Q. ROBERTO YÁÑEZ MACÍAS

ASESORES

DR. CARLOS ALBERTO ÁVILA ORTA

DRA. AIDÉ SÁENZ GALINDO

Saltillo, Coahuila

Noviembre del 2011

Esta investigación fue realizada en el **Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA)** con el apoyo del mismo y del **CONACYT** a través del proyecto **132699**, y la beca No. **39866** emanada del mismo. Agradezco el apoyo de ambas instituciones.

Se dice que la sabiduría es el esfuerzo por conocer, no sé... yo me esfuerzo por conocer y no me considero sabio, sólo un aprendiz.

Dedicatoria

A Dios, por darme la vida, salud y fortaleza para lograr todas las metas que me he propuesto.

A mis Padres, por su amor infinito, por todos sus esfuerzos, sacrificios y oraciones a lo largo de mi vida, nadie en este mundo merece más agradecimiento que ellos, no pude tener mejores maestros.

A mis hermanos: Miguel Ángel y Juan José porque siempre han sido un gran ejemplo para mí, y porque sé que siempre me tuvieron presente así como yo a ellos.

A mis sobrinos: Mariana y Sebastián por haber traído más alegría al hogar.

A mi abuelita Higinia porque estoy seguro que siempre estoy presente en sus oraciones.

A ti Daniela, mi amiga, compañera...por todo su amor, consejos y sus cuidados.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y al CONACYT por todas las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

A mis asesores Dr. Carlos Alberto Ávila Orta y Dra. Aidé Sáenz Galindo, por compartir conmigo sus conocimientos, y brindarme todo su apoyo.

A mis sinodales Dr. Dámaso Navarro Rodríguez, Dr. Eduardo Arias Marín y Dr. Luis E. Elizalde Herrera por sus consejos para el enriquecimiento de este trabajo.

A mi familia postiza Yera, Marquito y Leo, muchas gracias por abrirme las puertas de su casa y por todos los momentos bonitos que pasamos.

A mis compañeros de generación, gracias por las risas, comidas, partidos de futbol, horas de estudio, fiestas y todo lo que compartimos juntos. En especial, gracias a Tonatiuh y Checo por sus consejos y palabras de aliento que me ayudaron a levantarme de los tropiezos.

A la familia Flores Valdéz por todo su apoyo en muchos aspectos.

A mis compañeros del grupo de trabajo Manuel, Lily, Alberto, Adriana, Víctor, Carlos, Diana Iris, Pepillo por todo su apoyo, y en especial a Pablo, por su ayuda, consejos y amistad; gracias Morones.

A Ernesto, Carlos y Edgar por todas sus aportaciones y consejos a este proyecto.

A la L.C.Q. Janett Valdéz, por el apoyo otorgado para la obtención de material y equipos de trabajo.

Al Dr. Alfredo Rosales Jasso y L.C.Q. José Guadalupe Telles por facilitar el equipo de digestor de microondas.

Al personal del Departamento de materiales avanzados:

- Dra. Raquel Ledezma Rodríguez por su apoyo en el laboratorio, sus consejos y haberme brindado su amistad.

- Q.F.B. Bertha Alicia Puente Urbina por facilitar material de laboratorio y equipo de ultrasonido.
- Ing. Gilberto Hurtado López por su colaboración para las mediciones de conductividad eléctrica.

Al personal de laboratorio central de instrumentación analítica:

- M.C. Silvia Torres Rincón por su colaboración en los análisis de FTIR y GPC.
- M.C. María Luisa López Quintana y M.C. Jesús Ángel Cepeda Garza por su colaboración en la toma de micrografías de STEM.
- L.C.Q. Guadalupe Méndez Padilla por el apoyo en los análisis de DSC y TGA.
- Lic. Julieta Sánchez Salazar por facilitar equipo de FTIR y material de laboratorio.
- Dr. Manuel Mata Padilla por su colaboración en los estudios de SAXS.

Al personal del laboratorio de caracterización química:

- T.L.Q. Marcelina Sánchez Adame por el apoyo técnico para el uso del equipo de DSC.
- L.C.Q. Sandra Luz Ramos Ramírez por su colaboración en los estudios de DSC.
- M.C. Rosario Rangel Rodríguez por su apoyo en la caracterización y análisis mediante FTIR.

A la M.C. Beatriz A. Rivera del Departamento de materiales avanzados del IPICYT por su colaboración en los estudios de espectroscopía Raman.

A la Dra. Leticia Larios por su apoyo en el aspecto académico y personal.

A los doctores Rebeca Betancourt, Yibrán Perera, René Peralta y Francisco Rodríguez, quienes me brindaron sus consejos.

Y a todos aquellos que de alguna forma colaboraron para que este proyecto se llevara a cabo....GRACIAS!

Resumen

La obtención de materiales a base de MWCNTs y Nylon-6 mediante el calentamiento asistido por microondas y su caracterización es el tema central de esta investigación. Para llevar a cabo lo anterior, se llevó a cabo la polimerización *in situ* mediante el calentamiento por microondas de la ϵ -caprolactama junto con el ácido 6-aminocaproico en presencia de MWCNTs sin tratamiento para obtener un nanocompuesto polimérico (NCP). De estos materiales se estudió la morfología mediante técnicas como calorimetría, dispersión de Rayos-X y microscopía electrónica, además se evaluaron sus propiedades eléctricas y de estabilidad térmica.

Se observó que la presencia de los MWCNTs favorece la fase cristalina α del Nylon-6 y que funcionan como agentes de nucleación desplazando la T_c hacia temperaturas mayores. Además incrementan las propiedades eléctricas de la matriz polimérica. No se observó alguna correlación de las propiedades de los NCPs con los parámetros de reacción tiempo y potencia de radiación microondas. Por otro lado, los MWCNTs aceleran la velocidad de calentamiento en la reacción de polimerización lo que modifica la conversión, y el peso molecular.

De los NCPs fue extraído el Nylon-6 que no estaba fuertemente unido a las paredes de los MWCNTs obteniendo así, MWCNTs recubiertos con cadenas de Nylon-6. Mediante técnicas de caracterización química como FTIR, espectroscopía Raman dispersión en solventes y ángulo de contacto se determinó que existe la presencia de grupos funcionales característicos de Nylon-6 y que además interactúan fuertemente con la superficie de los MWCNTs. Mediante microscopía electrónica se pudo observar la presencia de un recubrimiento nanométrico, el cual modifica las propiedades superficiales de los MWCNTs.

ÍNDICE

Resumen	i
Índice de figuras	vi
Índice de tablas	ix
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Nylon-6.....	3
2.1.1 Síntesis	3
2.1.2 Morfología	5
2.1.3 Propiedades	6
2.1.4 Aplicaciones	7
2.2 Nanotubos de carbono (CNT)	8
2.2.1 Clasificación	8
2.2.2 Estructura	9
2.2.3 Propiedades	10
2.2.3.1 Propiedades eléctricas	10
2.2.3.2 Propiedades mecánicas	10
2.2.4 Defectos en los CNTs	11
2.2.5 Modificación superficial	12
2.2.5.1 Funcionalización covalente.....	13
2.2.5.2 Modificación no covalente.....	15
2.3 Nanocompuestos a base de nanotubos de carbono.....	15
2.3.1 Generalidades	15
2.3.2 Métodos de preparación.....	16
2.3.3 Estrategias para preparar nanocompuestos de CNTs.....	17
2.3.4 Nanocompuestos Nylon-6 / MWCNT	18
2.4 Radiación microondas	19
2.4.1 Conceptos básicos.....	19
2.4.2 Interacción de las microondas con la materia.....	20

2.4.2.1	Proceso de calentamiento inducido por microondas.....	22
2.4.3	Aplicaciones de la radiación microondas	23
2.4.4	Calentamiento por microondas contra calentamiento térmico convencional .	23
2.4.5	Efectos del microondas.....	24
2.4.6	Síntesis asistida por microondas	26
2.4.6.1	Síntesis asistida por microondas de Nylon-6.....	27
2.4.7	Interacción de los CNTs con las microondas	28
2.4.7.1	Funcionalización de CNTs asistida por microondas.....	29
2.4.8	Síntesis de nanocompuestos asistida por microondas	30
2.4.9	Modificación superficial de nanopartículas asistida por microondas.	31
2.4.9.1	Modificación superficial mediante polimerización in situ asistida por microondas	31
3.	Justificación.....	33
4.	Hipótesis	34
5.	Objetivo	35
5.1	General.....	35
5.2	Particulares	35
6.	Desarrollo experimental.....	36
6.1	Materiales	37
6.2	Métodos	37
6.2.1	Polimerización de ϵ -caprolactama por microondas.	37
6.2.2	Polimerización in situ de NCPs de Nylon-6/MWCNT.....	38
6.2.3	Desaglomeración de MWCNTs mediante ultrasonido	38
6.2.4	Purificación de Nylon-6 y NCPs de Nylon-6/MWCNT.....	39
6.2.5	Extracción de los MWCNTs de los NCPs de Nylon-6/MWCNT	39
6.3	Caracterización	40
6.3.1	Análisis químico	40
6.3.1.1	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	40
6.3.1.2	Cromatografía de permeación en gel (GPC).....	40
6.3.1.3	Espectroscopía Raman	40
6.3.1.4	Ángulo de contacto	41

6.3.2 Estructura	41
6.3.2.1 Dispersión de Rayos-X de ángulos bajos y altos (SAXS-WAXS) ..	41
6.3.3 Análisis térmico	41
6.3.3.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	41
6.3.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	42
6.3.4 Análisis de microscopía	42
6.3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	42
6.3.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	42
6.3.5 Propiedades eléctricas.....	43
6.3.5.1 Resistividad superficial.....	43
6.3.5.2 Resistividad volumétrica.....	43
7. Presentación y discusión de resultados.....	45
7.1 Estudio del efecto de tiempo y potencia de radiación microonda en la síntesis de Nylon-6 asistida por microondas.....	45
7.1.1 Efecto en la velocidad de calentamiento	45
7.1.2 Efecto sobre la conversión y peso molecular.....	47
7.2 Estudio del efecto de los MWCNTs sobre el comportamiento de la reacción de polimerización del Nylon-6.....	51
7.2.1 Velocidad de calentamiento.....	51
7.2.2 Conversión y peso molecular.....	52
7.3 Estudio del Nylon-6 obtenido mediante el calentamiento asistido por microondas.....	54
7.3.1 Caracterización química	55
7.3.1.1 Caracterización por FTIR	55
7.3.2 Estructura cristalina	56
7.3.2.1 Dispersión de Rayos-X en ángulos altos (WAXS).....	56
7.3.3 Estudio del comportamiento térmico por TGA	57
7.4 Estudio de las propiedades de los NCPs obtenidos mediante el calentamiento asistido por microondas.	59
7.4.1 Caracterización química de los NCPs.....	59
7.4.1.1 Caracterización mediante FTIR	59
7.4.2 Estudio de la morfología de los NCPs de Nylon-6/MWCNT	60
7.4.2.1 Determinación de la estructura lamelar	61

7.4.2.2 Comportamiento en la cristalización	64
7.4.2.3 Comportamiento en la fusión.....	66
7.4.3 Conductividad eléctrica	69
7.5 Obtención de MWCNTs modificados con Nylon-6.....	72
7.5.1 Análisis químico	72
7.5.2 Análisis térmico.....	75
7.5.3 Estructura cristalina	77
7.5.4 Análisis del recubrimiento mediante microscopía.....	78
7.5.5 Conductividad eléctrica	80
7.5.6 Afinidad química	81
7.5.6.1 Ángulo de contacto	81
7.5.6.2 Prueba de dispersión	83
7.6 Modelo de depositación de cadenas de Nylon-6 sobre la superficie de los MWCNTs.	84
Conclusiones.....	90
Referencias bibliográficas	92
Trabajo a futuro	97
Abreviaturas.....	98
Anexo I. Técnicas de caracterización	99

Índice de figuras

Figura 2.1	Unidad repetitiva del Nylon-6	3
Figura 2.2	Representación de las fases cristalinas de Nylon-6 a) fase α , b) fase γ . Patrón de difracción característico de c) fase α , d) fase γ .	5
Figura 2.3	Representación ideal de un nanotubo de carbono.	8
Figura 2.4	Morfología de los CNTs según el ángulo de enrollamiento de la lámina de grafito. a) armchair, b) zig-zag	9
Figura 2.5	Defectos presentes en los CNTs.	12
Figura 2.6	Posibilidades para modificar CNTs. a) Covalente, b) no covalente	13
Figura 2.7	El espectro electromagnético.	20
Figura 2.8	Interacción de microondas con diferentes materiales a) conductor eléctrico, b) aislante, c) dieléctricos con pérdidas.	21
Figura 2.9	a) Mecanismo de polarización dipolar, b) Mecanismo de conducción iónica.	22
Figura 2.10	Proceso de calentamiento a) Microondas, b) Convencional.	24
Figura 6.1	Esquema del desarrollo experimental.	36
Figura 6.2	Diagrama del sistema para determinar: a) resistividad superficial y b) resistividad volumétrica.	44
Figura 7.1	Evolución de la temperatura en función del tiempo en la reacción de polimerización asistida por microondas.	46
Figura 7.2	Comportamiento de la conversión para cada reacción de polimerización de Nylon-6 a una potencia de radiación determinada.	48
Figura 7.3	Comportamiento del peso molecular en peso (Mw) para cada potencia en función del tiempo.	49
Figura 7.4	Evolución de la temperatura en función del tiempo en la reacción de polimerización asistida por microondas.	51
Figura 7.5	Comportamiento de la conversión para cada reacción de polimerización de NCPs de Nylon-6/MWCNT a una potencia de radiación determinada.	52

Figura 7.6	Comparación de espectros de FTIR de una estándar de Nylon-6 y de los homopolímeros de Nylon-6 sintetizados a diferentes potencias de radiación.	55
Figura 7.7	Patrones de difracción de Nylon-6 sintetizado a diferentes potencias de microondas.	57
Figura 7.8	Pérdida en peso y derivada de Nylon-6 sintetizado mediante radiación microondas.	58
Figura 7.9	Comparación de espectros de FTIR de Nylon-6 puro contra NCPs de Nylon-6/MWCNT sintetizados utilizando radiación microondas.	59
Figura 7.10	Patrones de difracción de Nylon-6 /MWCNT, Nylon-6 puro obtenidos a 400W de radiación microondas.	61
Figura 7.11	Patrones de SAXS de Nylon-6 y NCPs obtenidos a 400 W utilizando diferentes tiempos de microondas a) intensidad y b) corrección de Lorentz.	63
Figura 7.12	Exotermas de cristalización de NCPs de Nylon-6/MWCNT obtenidos a diferentes potencias de radiación microondas a) 200 W, b) 400 W y c) 600 W.	65
Figura 7.13	Endotermas de fusión de NCPs de Nylon-6/MWCNT obtenidos a diferentes potencias de radiación microondas a) 200 W, b) 400 W y c) 600 W.	67
Figura 7.14	Comparación de espectros de FTIR de MWCNT puros, Nylon-6 puro y MWCNT recubiertos con Nylon-6	72
Figura 7.15	Espectro Raman de MWCNT puros y MWCNTs modificados con Nylon-6.	74
Figura 7.16	Pérdida en peso de MWCNT/Nylon-6 obtenidos a 400 W y diferentes tiempos de radiación microondas.	76
Figura 7.17	Comparación de patrones de difracción de los diferentes materiales que contienen Nylon-6.	77
Figura 7.18	Micrografías de TEM a) MWCNT puro, b) MWCNT/Nylon-6 obtenido a 400W y 60 minutos.	78
Figura 7.19	Micrografías obtenidas mediante SEM a) MWCNT recubierto con Nylon-6 b) Película MWCNT /Nylon-6 vista a 150,000X.	79
Figura 7.20	Comportamiento del ángulo de contacto formado entre gota de	83

	agua y diferentes superficies a) MWCNT puros, b) MWCNT-Nylon-6.	
Figura 7.21	Dispersión en ácido fórmico de a) MWCNT, b) MWCNT/Nylon-6.	84
Figura 7.22	Efecto de los MWCNTs en la velocidad de calentamiento durante la reacción de polimerización para la formación de Nylon-6.	86
Figura 7.23	Representación gráfica para la formación de MWCNT/Nylon-6.	89
Figura A.1	Esquema del momento dipolar químico y de la absorción de radiación infrarrojo.	99
Figura A.2	Distribución de pesos moleculares.	100
Figura A.3	Estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.	102
Figura A.4	Representación del comportamiento del ángulo de contacto en diferentes superficies.	102
Figura A.5	Esquema de una curva típica de SAXS de un polímero semicristalino.	104
Figura A.6	Termograma característico de DSC	105

Índice de tablas

Tabla 1	Resumen de las propiedades físicas de los nanotubos de carbono.	11
Tabla 2	Comparación de energías de enlaces químicos contra energías proporcionadas por la radiación microonda.	27
Tabla 3	Valores de Mn, Mw, e IP del Nylon-6 sintetizado a diferentes potencias y tiempos de radiación microonda.	50
Tabla 4.	Valores de Mn, Mw, e IP del Nylon-6 extraído de los NCPs obtenidos a diferentes potencias y tiempos de radiación microonda.	53
Tabla 5.	Bandas características de Nylon-6 en FTIR	56
Tabla 6.	Comparación del Período Largo (L) de los materiales compuestos Nylon-6/MWNT y Nylon-6 puro.	62
Tabla 7.	Datos de cristalinidad de Nylon-6 y NCPs de Nylon-6/MWCNT obtenidos del análisis de DSC.	69
Tabla 8.	Conductividad volumétrica de nanocompuestos de Nylon-6/MWCNT obtenidos a diferentes condiciones.	70
Tabla 9.	Valores de la relación I_D/I_G para MWCNT/Nylon-6.	75
Tabla 11.	Valores de pérdida de MWCNT/Nylon-6.	76
Tabla 12.	Valores de conductividad superficial de MWCNTs modificados con Nylon-6 obtenidos a diferentes condiciones de reacción.	80
Tabla 13.	Valores de ángulo de contacto para películas de MWCNT/Nylon-6 y MWCNT.	82
Tabla 14.	Resumen de las características del recubrimiento depositado sobre los MWCNTs.	88

1. Introducción

Los continuos avances en los últimos años en diferentes áreas como la medicina, química y electrónica han motivado al desarrollo de nuevos materiales con propiedades mejoradas, ya sea mezclando diferentes polímeros o incorporando en ellos partículas de tamaño nanométrico.

Uno de los refuerzos con mayor potencial para el desarrollo de nuevos productos son los nanotubos de carbono de pared múltiple (*multi wall carbon nanotube*, MWCNT por sus siglas en inglés). Sin embargo para potencializar sus propiedades como refuerzo o aditivo en matrices poliméricas, cerámicas o metálicas en ocasiones es necesario modificar su superficie. Estas modificaciones pueden ser de tres tipos, recubrimiento no-covalente de la superficie del MWCNT con diferentes moléculas, modificación de la estructura molecular de una de sus capas exteriores (defectos), y la funcionalización covalente con grupos químicos.

Para la elaboración de nanocompuestos poliméricos se requiere de una matriz donde se puedan dispersar las nanopartículas. La finalidad de mezclar los MWCNTs con polímeros consiste en transmitir las propiedades mecánicas, térmicas, químicas y eléctricas de los MWCNTs a la matriz polimérica. Para lograr este objetivo es necesario resolver dos problemas fundamentales: la adhesión interfacial entre las fases y la dispersión de los MWCNTs en el polímero. Estas variables afectan a todas las propiedades del nanocompuesto. Por ejemplo, una mala adhesión interfacial resulta en una disminución en las propiedades mecánicas. Por otro lado, una mala dispersión provoca propiedades no homogéneas y, por lo tanto un material con pobres propiedades físicas y químicas.

Una alternativa para mejorar la adhesión interfacial y la dispersión es modificar los MWCNTs con moléculas afines con el cual se formulará el nanocompuesto; esta modificación se puede llevar a cabo por diferentes técnicas. Un método importante por la ventaja de producir una adhesión covalente entre el polímero y la superficie de los MWCNTs es la polimerización *in situ*, es decir, polimerizar los monómeros en presencia de los nanotubos.

Dentro de los métodos para polimerizar, se puede considerar la síntesis asistida por microondas, la cual presenta ventajas respecto a las formas tradicionales, como tiempos de reacción más cortos, calentamiento más selectivo y puede llevarse a cabo sin el uso de solventes apoyando directamente a la química verde. Para que los materiales sean susceptibles a este tipo de radiación deben contar con grupos polares en su estructura, de esta manera pueden interactuar con el campo eléctrico de las microondas dando como resultado la generación de calor en tiempos cortos.

El Nylon-6 es un polímero que se obtiene a partir de una molécula polar (ϵ -caprolactama), por lo que es posible llevar a cabo esta reacción de polimerización asistida por microondas. Por otro lado, esta poliamida presenta buenas propiedades mecánicas y térmicas. Con ayuda de la síntesis asistida por microondas en este proyecto se plantea polimerizar ϵ -caprolactama para modificar la superficie de MWCNTs puros. Además, estudiar el efecto que sufre la depositación de cadenas poliméricas sobre la superficie de los nanotubos al modificar condiciones como potencia y tiempo de la radiación microondas.

2. Antecedentes

2.1 Nylon-6

Las poliamidas fueron los primeros plásticos de ingeniería y en nuestros días todavía representan una clase muy importante de éste tipo de materiales. La combinación de las propiedades térmicas y mecánicas les permite su uso en múltiples aplicaciones incluso como reemplazo de metales.

Las poliamidas comprenden una amplia gama de materiales, en función de los monómeros que se emplean. Sin duda el Nylon 6, y Nylon 6,6 son los más populares representando un 90% entre el uso de los nylons[1].

El Nylon-6 es un polímero semicristalino con un amplio campo de aplicaciones debido a su atractiva combinación de propiedades mecánicas, resistencia química, y procesabilidad. Se le clasifica como un polímero de ingeniería debido a que mantiene sus propiedades incluso por encima de los 100°C. La **Figura 2.1** muestra la unidad fundamental del Nylon-6.

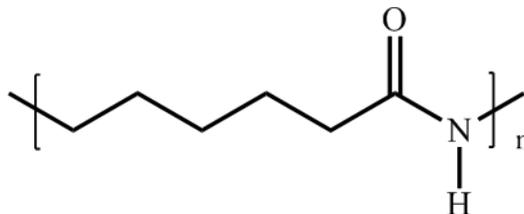


Figura 2.1 Unidad repetitiva del Nylon-6

2.1.1 Síntesis

Esta poliamida se obtiene fundamentalmente por tres tipos de reacción[1] (1) polimerización hidrolítica, (2) polimerización aniónica y (3) polimerización catiónica. Las dos rutas comerciales mayormente utilizadas son la polimerización hidrolítica y aniónica.[2] A continuación se describen brevemente cada uno de ellas[3].

Polimerización hidrolítica. El monómero utilizado es ϵ -caprolactama en estado fundido, la cual reacciona con agua o un aminoácido, es necesario extraer en forma absoluta el

oxígeno. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 270°C y alta presión. La reacción requiere una sal de nylon o ácido 6-aminocaproico como iniciador y tiene una duración aproximada de 12-24 h[2]. Esta polimerización se lleva a cabo por un mecanismo caracterizado por tres reacciones que se encuentran en equilibrio, las cuales son:

1) Apertura de anillo, en la cual la lactama es hidrolizada por agua a un aminoácido



2) Condensación, donde los grupos terminales amina y carboxilo reaccionan eliminando agua.



3) Adición, en esta etapa la molécula de lactama se añade directamente al final del polímero en crecimiento.



Polimerización aniónica: Se realiza con bases fuertes (ej. NaOH) como catalizador en una atmósfera de nitrógeno y con exclusión de humedad. El reactivo es la ϵ -caprolactama y la reacción ocurre en un intervalo de 250 a 270°C durante varias horas. La conversión a un polímero de alto peso molecular puede ser alcanzada de forma instantánea[3].

Polimerización catiónica: Es un proceso complicado en donde las lactamas reaccionan bajo condiciones anhidras. Las reacciones de iniciación y propagación involucran cationes de

lactama formados con ácidos próticos, sus sales o aminas. El crecimiento de cadena ocurre por aminólisis o por acilación.[3]

2.1.2 Morfología

El Nylon-6 muestra un comportamiento de polimorfismo,[4, 5] Bunn y Garner sugieren la existencia de las fases cristalinas α (monoclínica) y γ (pseudo-hexagonal) .[5] La fase α es termodinámicamente más estable que la fase γ ;[6] ésta consiste de cadenas en zigzag planas completamente extendidas cuyas cadenas antiparalelas se mantienen unidas por enlaces puentes de hidrógeno y puede ser obtenida por un enfriamiento lento. Por otro lado, la fase γ se conforma de láminas plegadas de cadenas paralelas, las cuales se mantienen unidas por puentes de hidrógeno; se obtiene debido a un enfriamiento rápido desde el fundido.[7] La **Figura 2.2** esquematiza el acomodo de las cadenas en ambas fases cristalinas, además de su patrón de difracción característico de Rayos-X.

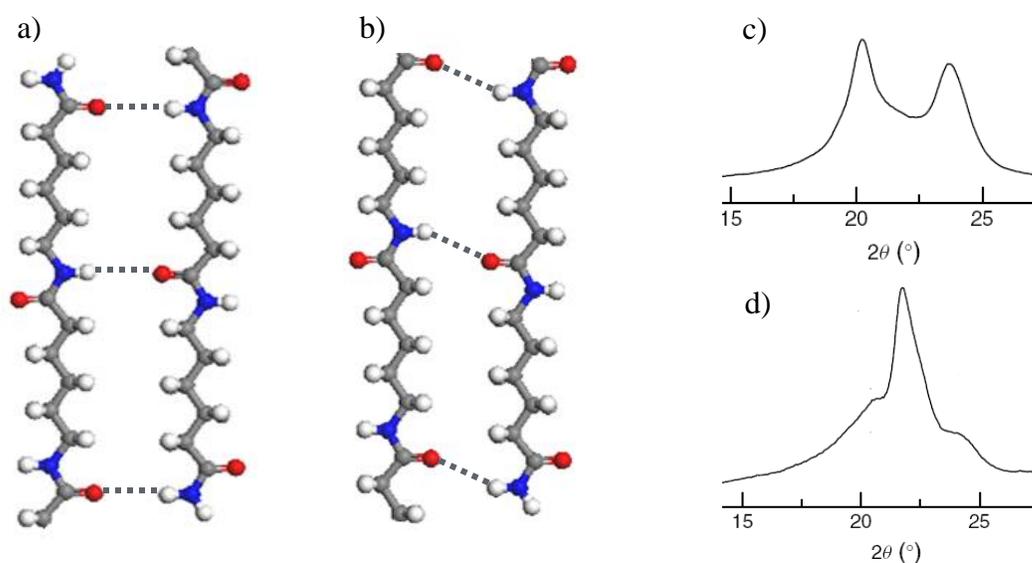


Figura 2.2 Representación de las fases cristalinas de Nylon-6 a) fase α , b) fase γ . Patrón de difracción característico de c) fase α , d) fase γ .

Phang y col. [6] (2006) reportaron que a velocidades de enfriamiento por debajo de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la fase α podría ser favorecida, mientras que por encima de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, la fase γ podría ser dominante. Otros estudios han encontrado que la fase cristalina α tiende a ser más rígida que la fase γ . En resumen, las fases α y γ difieren en la posición del enlace puente de hidrógeno y en el giro de la cadena alrededor de los grupos amida [8].

Existen tres formas primordiales en las que esta poliamida tiende a cristalizar: i) desde soluciones diluidas, existe la formación de cristales únicos que son entidades lamelares planas cuyas formas geométricas no están fuertemente definidas; ii) desde el fundido, se propicia el desarrollo de esferulitas, que consisten en estructuras lamelares relativamente largas que emanan de un núcleo central. Generalmente ocurre un segundo crecimiento de cristales entre los espacios vacíos del primer crecimiento. El espesor promedio de estas estructuras es de 10 nm y su longitud se puede extender varias micras; [9] iii) cuando se cristaliza desde el fundido en geometrías confinadas, laminillas que surgen de un núcleo pueden crecer formando una esferulita truncada que se puede describir como un disco. [10] El Nylon-6 puede presentar diferentes morfologías, como por ejemplo, cristales lamelares únicos y dendríticos a partir de soluciones diluidas, una mezcla de esferulitas y espirales a partir de soluciones de glicerina al 1% y esferulitas en muestras cristalizadas a partir del fundido.

2.1.3 Propiedades

Mecánicas

La estructura semicristalina del Nylon-6 da lugar a excelentes propiedades físicas y mecánicas. La parte cristalina proporciona rigidez, alto módulo, resistencia a la flexión, resistencia química, estabilidad térmica y bajo coeficiente de fricción. [11] Por otro lado, la parte amorfa contribuye a la alta elongación y resistencia al impacto.

Los grupos polares en su estructura permiten la absorción de humedad de un 2.4 a 3.5 %, resultado en una alteración en sus propiedades mecánicas, ya que el agua actúa como un plastificante.

Térmicas

El Nylon-6 presenta una temperatura de fusión (T_m) de 220-231°C,[12] que es debido a los fuertes enlaces puentes de hidrógeno que se forman entre las cadenas de su estructura cristalina. Esto le permite mantener su rigidez por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) y hasta casi alcanzar su T_m . Presenta una T_g de 56°C,[13] y un calor de fusión de 190 J/g.[12]

Es resistente al ataque químico por parte de agentes inorgánicos, así como solventes, aceites, grasas, benceno y cetonas. Tiene propiedad de barrera a gases las cuales aumentan conforme se incrementa su cristalinidad.[1]

Eléctricas

Esta poliamida es un buen aislante térmico, esta capacidad aislante se ve modificada por el contenido de humedad, efecto que es muy notorio entre las poliamidas. En condiciones normales presenta una constante dieléctrica en un intervalo de 3.6 y 3.8 a 10^3 Hz, y una resistividad volumétrica a 50% de humedad relativa y 23°C entre los 1×10^{12} y los 1×10^{14} Ohm-cm.[1]

2.1.4 Aplicaciones

Las buenas propiedades mecánicas y barrera permiten su uso en la industria automotriz principalmente en la fabricación de dispositivos como mangueras multicapa, tapones de gasolina, filtros o en partes exteriores como bases para espejos, en este caso reforzados con fibra de vidrio y agentes UV. Es utilizado en la fabricación de piezas que soportan grandes esfuerzos. En productos de gran consumo se utiliza para la fabricación de cuerdas, redes y cerdas de cepillos dentales.[14]

2.2 Nanotubos de carbono (CNT)

Los nanotubos de carbono son cilindros largos de átomos de carbono unidos covalentemente. Tienen un diámetro entre uno y algunos nanómetros y su longitud puede alcanzar varios nanómetros. Fueron reportados por primera vez en 1991 por el Profesor Sumio Iijima.[15]. A lo largo de los años, desde su descubrimiento, los constantes estudios en el área han dado lugar a un progreso sobre estos materiales. Se han podido estudiar las diferentes estructuras, métodos de obtención, purificación, elucidar sus propiedades físicas, en resumen todo aquello que se dirija hacia una aplicación real y práctica.

2.2.1 Clasificación

Hay dos tipos básicos de CNT: nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT) y nanotubos de carbono multicapa (MWCNT).

Los SWCNTs se pueden considerar como una hoja de grafeno (el grafeno es una monocapa de átomos de carbono con hibridación sp^2 , que se arreglan formando anillos hexagonales)[16] que se enrolla para dar forma a un cilindro donde los extremos ajustan perfectamente. Tienen un diámetro de 1-2 nm.[17] La **Figura 2.3** esquematiza la formación de un SWCNT.

Los MWCNT consisten de cilindros de grafeno colocados concéntricamente alrededor de un núcleo hueco con una separación entre cada capa de 0.34 nm aproximadamente.[18] Pueden tener diámetros de algunos nanómetros hasta 50-80 nm. Por encima de este valor se consideran nanofibras.

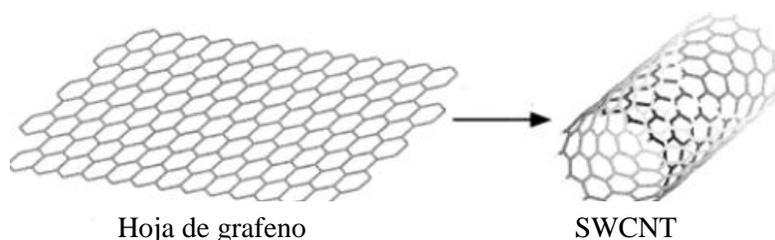


Figura 2.3 Representación ideal de un nanotubo de carbono.[19]

2.2.2 Estructura

Los nanotubos son de diferentes tipos, y varían de forma significativa dependiendo del método de síntesis. Como se mencionó anteriormente, los CNTs se consideran como una hoja de grafito que se enrolla, dicho enrollamiento puede producirse de varias formas, en función de la orientación del llamado vector quiral $Ch=na_1+ma_2$, donde a_1 y a_2 son los vectores unitarios de la red hexagonal del grafito y el par (n,m) caracteriza el correspondiente nanotubo.[20] De esta manera los CNTs se pueden clasificar como quirales y no quirales. En el caso de los no quirales, estos pueden ser clasificados en estructuras tipos zig-zag donde un par de enlaces C-C de los hexágonos es paralelo al eje del tubo y tipo sillón (arm chair), en la cual un par de enlaces C-C de los hexágonos son perpendiculares al eje del tubo. Orientaciones intermedias producen nanotubos quirales cuando se enrollan.[21] En la **Figura 2.4** se muestran las conformaciones que pueden adoptar los CNTs en función del vector quiral.

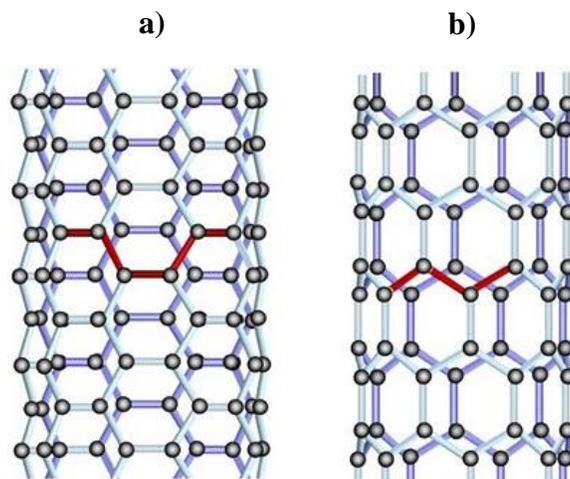


Figura 2.4 Morfología de los CNTs según el ángulo de enrollamiento de la lámina de grafito. a) armchair, b) zig-zag

2.2.3 Propiedades

Los CNTs poseen alta flexibilidad, baja densidad, gran relación de aspecto.[6, 18]Combinan propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas que los convierte en excelentes candidatos para la fabricación de nanocompuestos.

Las propiedades eléctricas son las que mayor interés de estudio han generado. La segunda área de interés gira alrededor de las propiedades mecánicas de los CNT.

2.2.3.1 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de los CNTs están en función de la quiralidad (el ángulo quiral entre los hexágonos y el eje del tubo) y el diámetro.[17, 22] Los MWCNTs han sido reportados por ser siempre eléctricamente conductores y que presentan una conductividad eléctrica de 1.85×10^3 S/cm. [23]

La resistencia eléctrica de los CNTs está determinada por la estructura única del grafito y las propiedades mecánico cuántica asociadas con su carácter de una dimensión (1D) y tamaño pequeño, lo que resulta en la eliminación de las colisiones entre electrones (dispersión). Por lo tanto, son conductores balísticos, cuya resistencia es independiente de su longitud. Además, pueden transportar una densidad de carga mayor que cualquier otro material. Se tienen mediciones de hasta 10^9 A/cm². [24]

2.2.3.2 Propiedades mecánicas

Las buenas propiedades mecánicas surgen de la fuerza que tienen los enlaces C=C. Algunos CNTs son más fuertes que el acero, más ligeros que el aluminio, y más conductores que el cobre. En la **Tabla 1** se enlistan algunos valores de las diferentes propiedades mecánicas, así como propiedades físicas en general que presentan estas estructuras de carbono.

Tabla 1. Resumen de las propiedades físicas de los nanotubos de carbono.[25]

Propiedad	SWCNT	MWCNT
Gravedad específica	0.8 g/cm ³	< 1.8 g/cm ³
Módulo elástico	~1.4 TPa	~0.3 – 1 TPa
Resistencia	50 – 500 GPa	10 – 60 GPa
Resistividad	5 – 50 μΩ cm	
Conductividad térmica	3000 W m ⁻¹ K ⁻¹	
Expansión térmica	Despreciable	
Estabilidad térmica	600 – 800 °C en aire 2800 °C a vacío	

2.2.4 Defectos en los CNTs

Una configuración libre de defectos le confina mejores propiedades eléctricas y mecánicas a los CNTs. Sin embargo, es raro obtener estructuras perfectas debido a que al método de síntesis genera impurezas como carbono amorfo y partículas de catalizador. Además, las técnicas utilizadas para purificar los CNTs como oxidación con ácidos inducen que los extremos de la estructura se abran así como la formación de huecos en las paredes donde se pueden adjuntar grupos funcionales como carbonilo, carboxilo entre otros.[26]

Los posibles defectos dentro de la configuración de los CNTs (**Figura 2.5**) se pueden clasificar en cuatro grupos: topológicos (introducción de anillos de diferente tamaño que los hexágonos), rehibridación (habilidad del átomo de carbono para hibridizar entre sp² y sp³), enlaces incompletos (vacancias, dislocaciones) y dopado con elementos diferentes al carbono.[27]

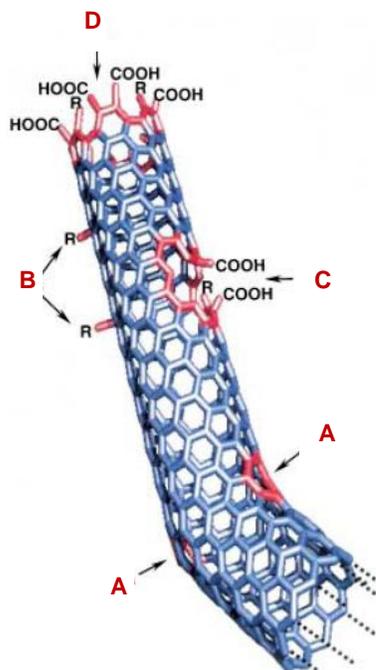


Figura 2.5 Defectos presentes en los CNTs. A) Anillo de cinco o siete miembros, B) Hibridación sp^3 ($R=H$ y OH), C) La estructura dañada permite llenar los huecos con grupos $-COOH$ y OH) Los extremos abiertos permiten la interacción con grupos funcionales.[27]

2.2.5 Modificación superficial

A pesar de todas las ventajas que genera el introducir CNTs en una matriz polimérica, el proceso de dispersar es difícil debido a las grandes áreas superficiales que están presentes y las intensas fuerzas de Van der Waals que se ejercen entre los CNTs que da lugar a la formación de agregados fuertemente unidos.[5] Además, la falta de solubilidad y la dificultad de manipulación en cualquier solvente limita su aplicación. Estas nanoestructuras pueden ser dispersadas en solventes con ayuda de ultrasonido, pero una vez que este proceso se interrumpe ocurre una precipitación. Como alternativa para mejorar su compatibilidad, se pueden llevar a cabo reacciones para mejorar su solubilidad y de esta manera integrarlos en sistema orgánicos, inorgánicos y biológicos.[26]

Los métodos para lograr esta modificación se clasifican en tres categorías:[26] a) adjuntar de manera covalente grupos funcionales por medio de reacciones sobre la estructura de los

CNTs, b) adsorción no covalente o envolvimiento de moléculas funcionales, c) llenado de su cavidad interna con diferentes elementos. Los métodos más utilizados son los de funcionalización covalente y no covalente, que se detallan gráficamente en la **Figura 2.6**

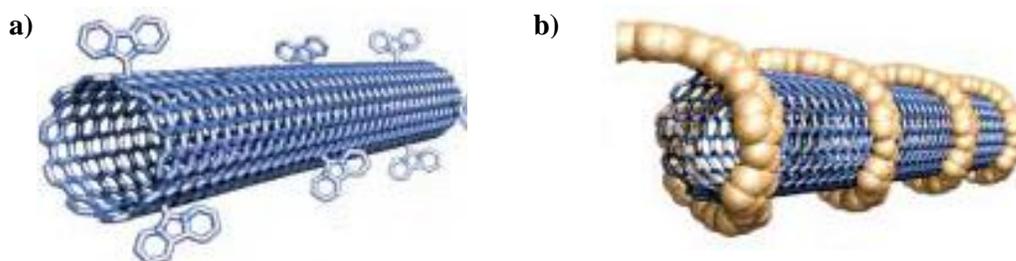


Figura 2.6 Posibilidades para modificar CNTs. a) Covalente, b) no covalente.[27]

2.2.5.1 Funcionalización covalente

Este tipo de funcionalización consiste en injertar grupos químicos sobre la superficie de los CNTs mediante reacciones químicas. Una desventaja de este método es que se interrumpe la conjugación π a lo largo de los nanotubos, impactando en las propiedades mecánicas.[18]

A continuación se describen brevemente algunos métodos para llevar a cabo la funcionalización covalente.

Halogenación en la superficie lateral

Los CNTs obtenidos a partir de descarga de arco y ablación láser pueden ser fluorados con flúor elemental en un intervalo de temperatura entre la ambiente y 600°C , aunque se ha reportado que los mejores resultados se presentan entre 150 y 400°C . [26] Los nanotubos fluorados presentan una solubilidad moderada (~ 1 mg/mL) en alcoholes.[28] Este método es útil porque los átomos de flúor pueden ser reemplazados por cadenas alquílicas usando agentes como Grignard o organolitio. El reemplazo puede ser también por grupos diamina o dioles.[26] Mediante este proceso los CNTs las propiedades conductoras disminuyen.

Ozonólisis

Mediante éste método es posible unir moléculas activas a las paredes y extremos de los nanotubos, ampliando el espectro de reactividad química. Los grupos que se pueden unir son carboxilo, aldehídos, ésteres y cetonas. Banerjee y col. [29] encontraron que la reactividad química en las paredes depende del diámetro de los CNTs.

Activación por plasma

Se ha estudiado que al tratar los nanotubos con plasma se genera una superficie hidrofílica debido a la presencia de moléculas tipo polisacárido.[30] La polimerización por plasma es un método relativamente simple y rápido, en principio fue utilizado para modificar la superficie de polímeros. Esta técnica se basa en el uso de moléculas ionizadas y excitadas, las cuales se generan por un campo eléctrico, dichas moléculas impactan y reaccionan con la superficie de los nanotubos modificando sus propiedades. [31]

Funcionalización mecanoquímica

Ha sido reportado que la molienda de MWCNTs con un molino de bolas en un ambiente reactivo produce tubos cortos que contienen diferentes grupos funcionales tales como aminas, amida, tioles y mercaptanos.[32]

Injerto de polímeros

Este método es importante ya que la longitud de las cadenas poliméricas injertadas sobre los CNTs ayuda a disolver los tubos en una amplia gama de solventes incluso a bajo grado de funcionalización. [26]

Existen dos procedimientos para injertar cadenas poliméricas a la superficie de los CNTs, a) “*injertar a*” que consiste en adjuntar macromoléculas con un determinado grupo funcional terminal a los nanotubos y b) “*injertar desde*” que se basa en la polimerización *in situ* de monómeros en presencia de CNTs.[33]

2.2.5.2 Modificación no covalente

Una de las alternativas para exfoliar un aglomerado y preparar CNTs individuales es envolver la superficie tubular con diferentes polímeros, biomoléculas y surfactantes. Este método ofrece la ventaja de que no se modifican las propiedades térmicas y eléctricas de los nanotubos. Esta unión entre polímero y los CNTs se basa en las fuerzas de Van de Waals.[26]

2.3 Nanocompuestos a base de nanotubos de carbono

2.3.1 Generalidades

Los nanocompuestos son materiales formados por una matriz, en la cual se dispersa un componente que tiene por lo menos una dimensión por debajo de 100 nm aproximadamente, este orden dimensional proporciona un conversión diferente a un compuesto tradicional.[34] Generalmente existe una mejora de diferentes aspectos que incluyen, incremento notable en propiedades mecánicas, resistencia al calor, estabilidad dimensional, mejora en barrera a gases y agua, y retardación a la flama.[35]

La matriz puede ser sólo un componente o multicomponente. Los materiales que conforman la matriz pueden ser cerámicos, metales o polímeros. Las partículas dispersadas nanométricas pueden ser clasificadas como lamelar, fibrilar, esféricas, núcleo coraza, entre otras.[36] Las propiedades de estos nanocompuestos dependen de varios factores además del polímero como: método de obtención del CNT, proceso de purificación, cantidad y tipo de impurezas, diámetro, longitud y relación de aspecto del nanotubo.[18]

Las propiedades de este tipo de nanocompuestos dependen de diversos factores como el tipo de nanotubo (SWCNT, DWCNT, MWCNT), quiralidad, pureza, defectos, dimensiones (longitud y diámetro), dispersión, alineación de los nanotubos en la matriz polimérica y la adhesión interfacial entre nanotubo y la matriz.[18, 37] Debido a su alta relación de aspecto, diámetro de tamaño nanométrico, muy baja densidad, y lo más importante, excelentes propiedades físicas (tal como muy alta resistencia mecánica, alta conductividad

térmica y eléctrica) los CNTs han sido considerados como refuerzos en nanocompuestos poliméricos con alto conversión.[38, 39, 40]

2.3.2 Métodos de preparación

En general para polímeros termoplásticos con nanopartículas sólidas, se consideran en general los siguientes métodos de preparación: mezclado en solución, mezclado en fundido[40, 41, 42] , y polimerización *in-situ*.[43, 44] A continuación se describen brevemente cada uno de ellos:

Mezclado en solución:

Probablemente el método más sencillo para preparar compuestos CNT/polímero, involucra por un lado, dispersar los nanotubos en un solvente con ayuda de ultrasonido y por el otro la formación de una solución polimérica para continuar con el mezclado de ambas soluciones y posteriormente evaporar el solvente de una manera controlada.[45] Se ha usado con diferentes polímeros como PVA, PS, PC y PMMA. Para facilitar el mezclado y solubilidad, se recurre a la funcionalización de los CNT.

Procesado en fundido:

Generalmente se usan polímeros termoplásticos y se aplican técnicas de procesamiento en fundido (ej. extrusión). Los CNTs son mecánicamente dispersados dentro de la matriz polimérica usando alta temperatura y altos esfuerzos de corte. Tiene la desventaja de que es más difícil lograr una dispersión homogénea de CNTs que en solución debido a la alta viscosidad. Sin embargo, se puede mejorar la dispersión ajustando los esfuerzos de corte a un nivel óptimo.

Por éste método se han preparado nanocompuestos de Nylon-6/MWCNT, LLPE/MWCNT, PE/MWCNT, PP/MWNCT entre otros.

Polimerización *in situ*:

Este método es útil para obtener compuestos con polímeros que no pueden ser procesados por solución o en mezclado en fundido, ej., polímeros insolubles y térmicamente inestables.

Para la obtención del nanocompuesto se utiliza un monómero como material inicial, donde los CNTs son dispersados de manera homogénea, posteriormente la polimerización *in situ* es iniciada térmicamente o por la adición de un compuesto adecuado; después de la polimerización se requiere remover los solventes. Esta técnica es atractiva debido a su versatilidad y compatibilidad con monómeros reactivos. [46]

Se han preparado diversos nanocompuestos usando esta técnica de preparación como: MWCNT/PS, MWCNT/PU, MWCNT/Nylon-6.[37]

2.3.3 Estrategias para preparar nanocompuestos de CNTs.

Tomando en cuenta la interacción de los CNTs y el polímero, existen cuatro estrategias para la preparación de nanocompuestos:[33]

Mezclado no-covalente o mezclado de los CNTs con polímeros.

En esta técnica hay poca interacción entre los CNTs y el polímero. A pesar de los esfuerzos, es difícil lograr una buena dispersión de los nanotubos debido a la alta tensión interfacial fuertemente asociada a la pobre interacción entre los CNTs y las cadenas poliméricas.

Acoplamiento covalente de CNTs con polímeros.

En respuesta a las desventajas presentadas en la estrategia anterior, este método se adoptó en base a la unión covalente entre los CNTs el polímero. Para esto se utilizaron las técnicas de “injertar a” e “injertar desde”. [33] Mediante la técnica de “injertar desde”, los monómeros o iniciadores son adjuntados a los nanotubos para que funcionen como puntos iniciales de propagación.[47] Mediante ésta técnica se han podido injertar polímeros lineales como PS, PMMA, PVA, poli (m-aminobenceno ácido sulfónico) (PABS) y poli N-isopropil acrilamida.[33]

Una vez modificada la superficie de los CNTs con el injerto, los materiales resultantes muestran mejor solubilidad y dispersión en solventes. Cabe mencionar que la disponibilidad de estos materiales compuestos a gran escala es un reto.

Adsorción específica o ensamblaje.

Esta estrategia tiene su base en interacciones específicas y es sólo efectiva para compuestos que pueden mostrar interacción con los CNTs.

Crear el compuesto con CNTs previamente funcionalizados.

Es una ruta alterna para crear nanocompuestos utilizando CNTs funcionalizados; genera buenos resultados en cuanto a buena dispersión y síntesis a gran escala. La naturaleza de esta estrategia se define por las cadenas poliméricas, las cuales están covalentemente enlazadas a los CNTs, mientras que otras se encuentran de manera libre en los compuestos. El hecho de tener las cadenas firmemente ancladas sobre la superficie de los tubos sugiere una buena dispersión.[33]

2.3.4 Nanocompuestos Nylon-6 / MWCNT

El uso de este plástico de ingeniería en partes automotrices o en aplicaciones industriales, donde es sometido a grandes esfuerzos o se encuentra bajo condiciones poco favorables (radiación UV, calor, humedad) genera la necesidad de reforzarlo con cierto tipo de cargas, con el fin de obtener un mejor desempeño.

Este tipo de compuestos ha sido objeto de estudio.[5, 6, 7, 44, 47] La pobre compatibilidad entre los grupos polares del Nylon-6 y la estructura no polar de los MWCNT dificulta la dispersión de estos últimos sobre la matriz polimérica. De esta manera la modificación de la superficie de los nanotubos es un factor determinante para lograr una dispersión homogénea de los MWCNTs sobre esta poliamida.

Yang y col.[44] (2009) reportaron compuestos de Nylon-6/MWCNT obtenidos por polimerización *in situ* mediante el proceso de casting (fundición). Se utilizaron nanotubos funcionalizados MWCNT-NCO. Una observación importante fue que la presencia de los MWCNTs mejoró la estabilidad térmica de los nanocompuestos bajo una atmósfera de nitrógeno. Por otro lado, se observó un incremento de Tc entre 4 y 8°C respecto al Nylon-6 puro.

Liu y col.[38] (2003) reportaron nanocompuestos de Nylon-6 donde los MWCNTs fueron modificados previamente con grupos ácido, la preparación se realizó mediante mezclado en fundido. Se logró una dispersión homogénea debido a una fuerte adhesión interfacial entre la matriz y los MWCNTs. Con una carga de 1.0% en peso de CNTs modificados la resistencia tensil y el módulo de Young de la poliamida incrementó de forma significativa un 123.9% y 115.3% respectivamente. Además prepararon nanocompuestos de Nylon-6/MWCNT-COOH de manera exitosa mediante polimerización hidrolítica *in situ*.

Nanocompuestos a base de MWCNTs crudos (p-MWCNT) y MWCNTs funcionalizados con grupos carboxilo (A-MWCNT) fueron preparados por medio de polimerización *in situ* con el fin de estudiar el efecto en las propiedades eléctricas, así como la cristalización del Nylon-6. Se encontró un incremento en la conductividad en los nanocompuestos con respecto al polímero puro. Los valores obtenidos fueron de 3.15×10^{-5} y 7.46×10^{-5} S/cm para p-MWCNT y A-MWCNT respectivamente. En cuanto a la cristalización del Nylon-6, se observó mediante DSC que la temperatura de cristalización se incrementó como resultado de la nucleación heterogénea que provocan los CNTs.[7]

2.4 Radiación microondas

2.4.1 Conceptos básicos

La radiación microondas es una radiación electromagnética cuyo intervalo de frecuencias se encuentra entre 300 GHz y 300 MHz que corresponden a longitudes de onda de 1mm a 1m respectivamente en el espectro electromagnético como se indica en la **Figura 2.7**; se encuentra entre las frecuencias de ondas de radio y de la radiación infrarroja.[48] Como cualquier radiación electromagnética está constituida por una componente eléctrica y una magnética, para los casos relacionados con la síntesis el campo eléctrico es el que transfiere la energía que conduce al calentamiento de las sustancias, aunque en algunos casos las interacciones del campo magnético son importantes (por ejemplo con óxidos metálicos) .

El uso de microondas es un método bien conocido para el calentamiento y secado de materiales usado tanto en los hogares como en aplicaciones industriales (alimentos,

esterilización, procesamiento químico). [49] Por otro lado, el uso de este tipo de energía como una alternativa económicamente factible para llevar a cabo procesos de polimerización ha generado interés en los últimos años. Las principales ventajas del uso de microondas es el aumento de la velocidad de producción, mejora en las características del producto, se requiere menor espacio en cuanto a equipo, y la controlabilidad del proceso.[50]

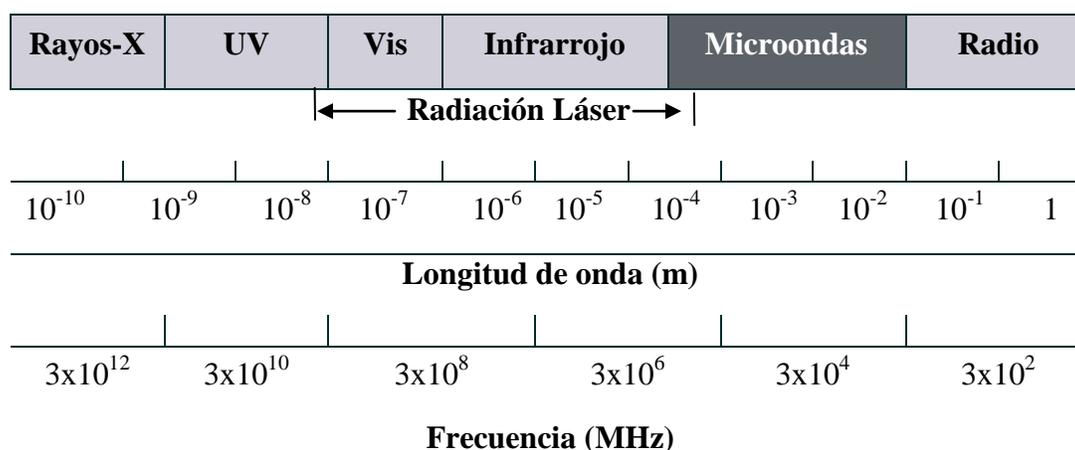


Figura 2.7 El espectro electromagnético

2.4.2 Interacción de las microondas con la materia

La **Figura 2.8** esquematiza la manera en como la materia interacciona con la radiación microondas. Existen tres formas en que esta radiación electromagnética puede interactuar dependiendo de las características del material .[51] Si se trata de un conductor eléctrico (ej. metales, grafito, etc.) la radiación puede ser reflejada desde la superficie, para buenos materiales aislantes (ej. cuarzo, cerámico, et.) las microondas pueden traspasar el material sin absorción ni generación de calor, es decir, son transparentes a la radiación, finalmente para materiales dieléctricos con pérdidas (materiales que exhiben pérdida dieléctrica, que resulta en la generación de calor en un campo electromagnético que oscila rápidamente) puede existir absorción.

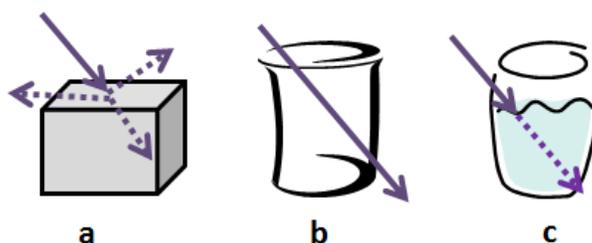


Figura 2.8 Interacción de microondas con diferentes materiales a) conductor eléctrico, b) aislante, c) dieléctricos con pérdidas

Los hornos domésticos y los reactores donde se llevan a cabo reacciones operan a 2.45 GHz, región asignada para aplicaciones donde se requiere calentamiento.[52] En esta frecuencia el vector de polarización, que describe la respuesta de la muestra a un campo eléctrico, se retrasa detrás del campo aplicado y el flujo efectivo está fuera de fase con el campo aplicado por una diferencia llamada δ .[53] Esta diferencia define el factor de pérdida tangencial, $\tan \delta$, o también conocido como factor de disipación o pérdida dieléctrica. El término “pérdida” hace referencia a la cantidad de energía microondas que incide en el material y que se pierde por disipación de calor. En otras palabras, $\tan \delta$ se puede definir como la capacidad que tiene una sustancia específica para convertir energía electromagnética en calor.[51, 54, 55]

Un medio de reacción con alto valor de $\tan \delta$ es requerido para una absorción eficiente y, por consecuencia un rápido calentamiento.[52] Puesto que el factor de pérdida es proporcional no sólo a la polarizabilidad sino también a la conductividad eléctrica del medio de reacción, solventes polares y iónicamente conductores son preferibles para las reacciones asistidas por microondas.

Los contenedores empleados para las reacciones están hechos de material transparente a la radiación microondas a 2.45 GHz, comúnmente Teflón o vidrio de borosilicato, por lo tanto, el calor se genera de manera eficiente en el interior de la muestra a diferencia de un proceso convencional donde hay gradientes de temperatura.

2.4.2.1 Proceso de calentamiento inducido por microondas

Las ventajas que presenta la radiación microondas en la química se basan en un calentamiento eficiente de los materiales por un efecto denominado “calentamiento dieléctrico”. [54] Este calentamiento dieléctrico por microondas depende de las características de cada material y de su capacidad para absorber energía de microondas y convertirla en calor.

El calentamiento que se produce por el efecto de la componente eléctrica puede ocurrir mediante dos mecanismos principales: polarización dipolar y conducción iónica, [51, 54, 56] a continuación se explican brevemente cada uno de ellos, se esquematizan en la **Figura 2.9**.

Polarización Dipolar. Se produce en presencia de moléculas polares. La rotación dipolar es una interacción que induce a las moléculas a alinearse con el campo eléctrico rápidamente cambiante de las microondas. Las moléculas al tratar de orientarse con el campo generan un movimiento rotacional que produce fricciones y colisiones que son responsables del calentamiento. El calentamiento está directamente relacionado con la habilidad de las moléculas para orientarse, si los dipolos no tienen suficiente tiempo para hacerlo (alta frecuencia de irradiación) o se reorientan demasiado rápido (baja frecuencia de irradiación) el calentamiento no ocurre.

Conducción iónica. Las partículas cargadas que están disueltas en la muestra oscilan hacia adelante y hacia atrás bajo la influencia del campo de las microondas, provocando colisiones con las moléculas vecinas o átomos. Estas colisiones generan agitación y movimiento, produciendo calor.

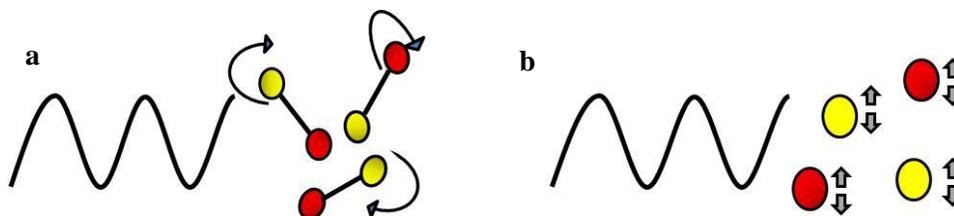


Figura 2.9 a) Mecanismo de polarización dipolar, b) Mecanismo de conducción iónica

2.4.3 Aplicaciones de la radiación microondas

Su aplicación se puede dividir básicamente en dos categorías, para transmitir información en el área de las telecomunicaciones (ej. celulares, radares) o para la transmisión de energía (ej. aplicaciones industriales, científicas o médicas). [51]

En el ámbito de la tecnología las ventajas que representa el uso de microondas han sido explotadas en áreas como la síntesis de medicamentos, síntesis de polímeros, ciencias de materiales, nanotecnología, procesos bioquímicos.[57]

2.4.4 Calentamiento por microondas contra calentamiento térmico convencional

Comparado con el calentamiento convencional, esta técnica ofrece varias ventajas como el no contacto directo con la muestra, calentamiento rápido e instantáneo,[58] calentamiento altamente específico (con los criterios de selección que surgen de la longitud de onda de la radiación de microondas que provoca la oscilación intrínseca dipolar e induce la conducción iónica), además que la energía que incide sobre una muestra inicia o se detiene inmediatamente cuando la fuerza impulsora es aplicada o retirada.

En el calentamiento convencional (ej. baño de aceite o manta calefactora) el proceso de transferencia de calor es lento e ineficiente puesto que depende de la convección y de la conductividad de los materiales que deben ser penetrados, lo que provoca una diferencia entre la temperatura del recipiente contenedor y la mezcla reactiva.[52] Como se muestra en la **Figura 2.10**, las paredes del recipiente en el procedimiento tradicional están a mayor temperatura. Un gradiente de temperatura se puede desarrollar dentro de la muestra y el sobrecalentamiento local puede provocar un producto, sustrato o la descomposición de los reactivos. Por otro lado, en el calentamiento mediante microondas existe un supercalentamiento localizado debido a que los reactantes absorben la energía de la radiación y el recipiente que los contiene es transparente a ésta.

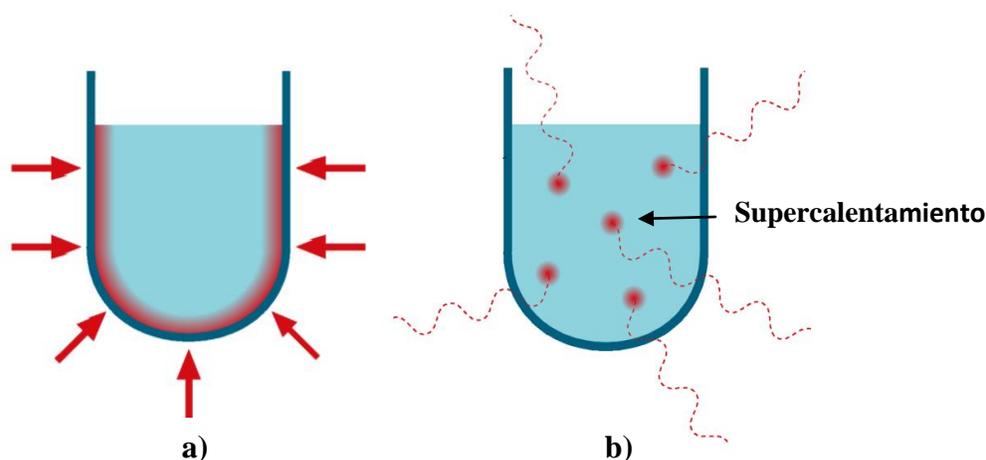


Figura 2.10 Proceso de calentamiento a) Convencional, b) Microondas.[59]

2.4.5 Efectos del microondas

El incremento en las velocidades de reacción asistida por microondas se debe principalmente a la presencia de tres efectos: efectos térmicos (cinéticos), efectos específicos y no térmicos de las microondas.

Efectos térmicos: El incremento en las velocidades de reacción es consecuencia de las altas temperaturas que se pueden alcanzar. Se ha estudiado que bajo la influencia de las microondas, aplicando la ecuación de Arrhenius, una transformación que se lleva a cabo en 68 días con un 90% de conversión a 27°C, requiere solo 1.61 segundos para obtener la misma conversión cuando se lleva a cabo a 227°C. Este efecto se considera puramente térmico, ya que no hubo cambios en el factor pre-exponencial A y la energía de activación E_a . [54, 60] Sin embargo, es arriesgado asegurar que este cambio en los tiempos de reacción es únicamente por un efecto de la velocidad de calentamiento.

Efectos específicos de las microondas: Son aceleraciones de transformaciones químicas generadas por la radiación microondas que no pueden ser llevadas a cabo por el calentamiento convencional, esencialmente son efectos con naturaleza térmica. Un ejemplo es el calentamiento selectivo, en el caso de un sistema con más de un componente, solo los componentes que absorban la radiación serán calentados, estos a su vez transfieren el calor a los demás componentes. Además, el calentamiento selectivo permite mantener una

temperatura mayor en la mezcla reactiva que en las paredes del recipiente que la contiene (calentamiento convencional). Para el caso de un catalizador, su tiempo de vida es mayor ya que no se descompone al contacto con las paredes, obteniendo mayores conversiones.

Efectos no térmicos de las microondas: Este comportamiento se contrapone a los efectos térmicos que han sido reportados al aplicar radiación microondas. [61] Se consideran como aceleraciones de las transformaciones químicas generadas por la radiación, y que no tienen una explicación puramente térmica o cinética. Se cree que estos efectos no térmicos se derivan de la absorción específica de microondas por los componentes polares de una reacción haciéndolos más reactivos a la radiación de microondas en comparación con el calentamiento térmico. [62] Se ha reportado que las microondas inducen una orientación de los dipolos en las moléculas y como consecuencia afectan dos variables de la ecuación de Arrhenius: el factor pre-exponencial (A)[63] y/o la energía de activación (E_a).

Berlan y col.[64] (1991) al llevar a cabo reacciones de cicloadición encontraron un incremento en las velocidades de reacción utilizando radiación microondas en comparación con el calentamiento convencional. Este incremento fue más significativo en solventes no polares, (que en teoría tienen poca capacidad de absorber la radiación), por lo que propone que este comportamiento se debe a una modificación del ΔG , posiblemente por un cambio en la entropía del sistema.

Durante el estudio de la descomposición de bicarbonato de sodio,[64] se encontró que la energía de activación disminuyó por efecto de las microondas. Por otro lado, Cross y col. (1995) después de estudiar la síntesis del carburo de titanio concluyó que la movilidad molecular se incrementó con el efecto de la radiación y en este caso fue el factor pre-exponencial de Arrhenius (A) el que cambió y no la energía de activación. [65] Este factor depende de la frecuencia de vibración de los átomos en la interfase de reacción, por lo tanto se propuso que pudo ser afectado por las microondas.

2.4.6 Síntesis asistida por microondas

La energía que proporciona las microondas es demasiado pequeña como para iniciar una reacción química.[55] Tomando en cuenta los valores de energía de enlace se debe enfatizar que mediante esta radiación no es posible romper enlaces químicos comúnmente encontrados en la síntesis orgánica (C-C, C-O, o C-H). En la **Tabla 2** se muestra la comparación de diferentes energías de enlaces químicos.

El primer reporte del uso de radiación microondas para llevar a cabo reacciones químicas orgánicas fue hecho por Richard Gedye y Ciguere/Majetich en 1986.[66] Estos estudios fueron llevados a cabo en un horno de microondas casero sin monitorear presión ni temperatura y que llevaron consigo explosiones. A partir de este trabajo, más de 3500 artículos han sido publicados en esta área, sobretodo enfocados a la síntesis orgánica asistida por microondas (MAOS por sus siglas en inglés). En muchos de estos estudios se ha reportado una reducción importante en los tiempos de reacción, incremento en selectividad y obtención de productos más puros ya que se reducen las reacciones secundarias a comparación de sistemas donde se utilizó un calentamiento tradicional.[57, 67]

En los años noventas, diversos grupos comenzaron a experimentar con experimentos libres de solvente o reacciones en un medio seco, con el objetivo de eliminar explosiones.[48]

La aplicación de radiación microondas a procesos que no usan disolventes da lugar a un acercamiento a la Química Verde, por la disminución de residuos y con ello la contaminación.

Las microondas se han empleado para llevar a cabo diferentes reacciones como por ejemplo: sustituciones nucleofílicas, oxidaciones, adiciones, esterificaciones, transesterificaciones, hidrólisis, acetilación y diversos acoplamientos. Reacciones tipo Michael, adiciones Diels-Alder. En muchas reacciones se observa una mejora en comparación con los métodos tradicionales, implicando una o más de las siguientes características: aumento de la simplicidad en los procedimientos, gran selectividad, necesidad de menos catalizador y empleo de menos disolvente.[68]

Tabla 2. Comparación de energías de enlaces químicos contra energías proporcionadas por la radiación microonda.[55]

		Energía / eV	Energía / kJ mol ⁻¹
1	C – C	3.61	347
2	C = C	6.35	613
3	C – O	3.74	361
4	C = O	7.71	744
5	C – H	4.28	413
6	O – H	4.80	463
7	Puente de hidrógeno	0.04 – 0.44	4 – 42
8	MW 0.3 GHz	1.2×10^{-6}	0.00011
9	MW 2.45 GHz	1.0×10^{-5}	$0.00096 \approx 1 \text{ J mol}^{-1}$
10	MW 30 GHz	1.2×10^{-3}	0.11

2.4.6.1 Síntesis asistida por microondas de Nylon-6

Se tienen reportes de la síntesis de poliamidas asistida por radiación microondas. Dolden y col.[69] (1996) estudiaron la síntesis a partir de aminoácidos, lactamas, o mezclas de diácidos orgánicos y diaminas orgánicas. El método utilizado por Dolden reduce los tiempos de reacción, pero presenta problemas para el control de la temperatura y no produce polímeros de alto peso molecular de una forma eficaz.

Fang y col. [2] (2002) reportaron el estudio de la polimerización asistida por microondas de la ϵ -caprolactama usando ácido 6-aminocaproico como iniciador en vez de agua que es comúnmente utilizada en el proceso industrial. La reacción fue llevada a cabo en un horno de microondas a presión atmosférica bajo una atmósfera de nitrógeno, variando la potencia entre 90-135 W. Se estudió el comportamiento a diferentes tiempos (1, 2 y 3 h) y temperaturas (220, 250 y 280°C); de acuerdo a las observaciones se pudo determinar que i) el tiempo de reacción incrementa el peso molecular, ii) a 220°C no ocurre una polimerización de los monómeros, por otro lado, a 280°C con un tiempo de reacción de 2 h

el polímero sufre degradación. iii) Se comprobó que usando éste método es posible producir Nylon-6.

Ante la necesidad de un proceso más eficiente Phang y Scola[69] (2003) reportaron un método con el que se obtuvieron poliamidas con altos pesos moleculares y polidispersidades menores que en los estudios anteriores, teniendo un control de la temperatura y potencia. En particular para el Nylon-6, se estudió la polimerización de la ϵ -caprolactama en un intervalo de temperatura de 250-280°C y aplicando una potencia entre 90-130 W. La frecuencia fue variada en un intervalo de 4.19 a 5.19 GHz. Se comparó una muestra obtenida a 250 °C contra un nylon comercial y se encontraron similitudes en propiedades como Tg y resistencia a la fluencia. Por otro lado, hubo discrepancias en propiedades como módulo tensil y deformación a la ruptura.

2.4.7 Interacción de los CNTs con las microondas

El mecanismo de absorción de radiación microonda por parte de los CNTs aún no se entiende por completo y ha sido objeto de discusión. [70] Imhol y col.(2003) reportaron que si los CNTs interaccionan con la radiación microondas a una frecuencia de 2.54 GHz ocurren fuertes absorciones,[71] produciendo un calentamiento intenso, emisión de luz y desgasificación. Algunos autores sugieren que el calentamiento es debido a la presencia de partículas de catalizador presentes en los CNTs (como el Fe, Ni), las cuales interaccionan con la radiación generando calor. [72, 73] Por otro lado, opuesto a los estudios anteriores, Naab y col.(2008) reportaron que la presencia de restos de catalizador no influye de manera importante en el proceso de calentamiento.[49] Otro mecanismo de calentamiento propuesto es que los CNTs tienen capacidad de absorber H₂, el cual bajo radiación microondas y condiciones de alto vacío puede formar plasma; puesto que el plasma se acopla fuertemente con la radiación, se promueve una fuerte absorción de energía. Ye y col. (2005) desarrollaron un modelo donde el calentamiento de los CNTs es a través de transformaciones de energía electromagnética en vibraciones mecánicas.[72]

La radiación microondas ha sido utilizada para la purificación de CNTs, para su funcionalización química o para la creación de un entorno que promueva la modificación

de otros productos en presencia de los CNTs. [70] La purificación asistida por microondas calienta los residuos de metal presentes en los CNTs removiendo principalmente restos de carbono amorfo adheridos a su superficie.[74]

Chen y col. (2007) estudiaron la purificación de SWCNTs que contenían partículas de hierro, utilizando un tratamiento con HNO_3 diluido. Para el estudio se efectuaron tres métodos: agitación, tratamiento con ultrasonido y radiación microondas. Los resultados mostraron que durante 30 min de ultrasonido, y 40 horas de agitación a temperatura ambiente, menos del 9.0% del metal fue removido. Estos métodos son más efectivos usando HNO_3 y H_2SO_4 concentrados. Por otro lado, con solo 20 min de tratamiento con radiación microondas se logró una remoción del 90% de partículas de hierro, mostrando que es un proceso más efectivo incluso utilizando HNO_3 diluido. [75]

2.4.7.1 Funcionalización de CNTs asistida por microondas

Mediante los procesos de funcionalización covalente convencionales se requiere del uso de especies muy reactivas, condiciones de reacción que en ocasiones son largas e imprácticas haciendo uso de altas temperaturas y presiones, dando como resultado tratamientos muy agresivos que dañan la estructura del nanotubo, además se requiere el uso de técnicas como reflujos y ultrasonido.[76]

Tomando en cuenta la fuerte absorción de los CNTs a la radiación, existen estudios sobre su funcionalización bajo condiciones menos agresivas y en periodos de tiempo más cortos usando energía de microondas. Wang y col.[77] (2005) reportaron el tratamiento de una suspensión de SWCNTs en una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ para producir nanotubos carboxilados y sulfonados que mostraron una alta dispersión en agua y etanol, el tiempo del tratamiento fue de 3 min. Además, funcionalizaron MWCNTs con grupos carboxilo, carbonilo, hidroxilo y alilo bajo el efecto de las microondas.

Se ha reportado la funcionalización de CNTs a través de reacciones de adición electrofílica usando alcoholes por medio de radiación microondas, dando como resultado la presencia de grupos alquil e hidroxilo sobre la superficie de los CNTs, este método se puede escalar evitando la contaminación y a bajo costo.[78]

2.4.8 Síntesis de nanocompuestos asistida por microondas

La alta eficiencia y el calentamiento homogéneo que se genera en el medio usando radiación microondas ha provocado el uso de esta herramienta para la síntesis de nanocompuestos. Por otro lado, se ha observado una disminución significativa en los tiempos de reacción respecto al calentamiento tradicional. Se tienen reportes del uso de radiación microondas para la obtención de nanocompuestos con matriz polimérica donde se dispersan nanoarcillas y CNTs.

Cao y col.[79] (2008) reportaron la obtención de un nanocompuesto a base de poliácido láctico (PLA), un poliéster alifático biodegradable utilizado como matriz, en donde se dispersó montmorillonita orgánica (OMMT). El nanocompuesto fue sintetizado vía polimerización *in situ* de la D,L-lactida (DLLA), bajo los efectos de las microondas. Se efectuaron pruebas variando la potencia entre 20 y 600 W en un horno convencional, al cual se le hicieron algunas modificaciones. Se analizó la resistencia tensil del nanocompuesto en función del tiempo en que se irradió cada muestra. Los resultados mostraron que a una potencia de 90 W durante 10 min se obtiene el mejor valor de resistencia tensil. Mediante este procedimiento se tuvo un ahorro considerable de tiempo, ya que la síntesis *in situ* del mismo nanocompuesto utilizando un calentamiento convencional había sido reportada utilizando un tiempo de 48 horas.

Shim y col. (2009) realizaron experimentos para producir nanocompuestos poliméricos mediante la incorporación de SWCNTs en sustratos de polietilentereftalato y policarbonato usando la radiación microondas. [80] En este trabajo se aplicó la propiedad del calentamiento selectivo de las microondas, aprovechando que los SWCNTs presentan una constante dieléctrica mucho mayor que ambos polímeros, por lo tanto, funden el polímero que está a su alrededor, permitiendo que este penetre y se incorpore en la superficie del sustrato polimérico.

Aprovechando la absorción de energía de los SWCNTs, nanocompuestos de PMMA fueron sintetizados vía polimerización *in situ* usando sus respectivos monómeros. La clave fue usar SWCNTs altamente dispersos con ayuda de ultrasonido, los cuales tuvieron fuerte

interacción con el monómero y el polímero. El peso molecular y la polidispersidad de los polímeros no sufrió cambio con la presencia de los SWCNTs.[81]

2.4.9 Modificación superficial de nanopartículas asistida por microondas.

Para la modificación superficial es necesario considerar dos puntos importantes: un medio de reacción donde se fomente la excitación de los grupos químicos reactivos de ambos componentes. Por otro lado, la reactividad tanto de las nanopartículas como del polímero, ya que es necesario que puedan reaccionar entre ellos. En el caso de las nanopartículas, para que sean susceptibles a reaccionar, deben contar ya sea con un grupo funcional que pueda reaccionar con los grupos presentes en el polímero, o en su caso, deben producir las vacancias sobre su superficie, las cuales puedan reaccionar con los grupos químicos presentes en los polímeros.

En los recientes años, se ha estudiado la modificación de partículas con cadenas poliméricas aplicando radiación microondas, especialmente en procesos como polimerización *in situ* y entrecruzamiento.

2.4.9.1 Modificación superficial mediante polimerización in situ asistida por microondas

Existen pocos reportes acerca de la modificación de nanopartículas mediante el calentamiento asistido por microondas.

Huang y col. (2010) reportaron materiales de MWCNTs/Nylon-6 obtenidos mediante polimerización *in situ* asistida por microondas.[82] Las cadenas de polímero fueron injertadas sobre la superficie de nanotubos previamente funcionalizados con grupos carboxilo. Los monómeros de Nylon-6 fueron mezclados manualmente junto a los A-MWCNTs y posteriormente colocados en el vial de reacción. Las reacciones fueron llevadas a cabo en un intervalo de potencia de 0-300 W. De los nanocompuestos obtenidos, éstos fueron tratados con ácido fórmico para remover el polímero no adherido químicamente, obteniendo así MWCNTs recubiertos con Nylon-6.

Usando radiación microondas fueron modificados MWCNTs con cadenas de PS y PMMA mediante polimerización en emulsión. Los nanotubos fueron purificados y sonificados antes de mezclarlos con los monómeros y el iniciador. Los nanocompuestos obtenidos fueron tratados con THF para remover el polímero que no se injertó a la superficie de los MWCNTs. Como resultado se obtuvieron MWCNTs recubiertos con PS y PMMA solubles en diferentes disolventes orgánicos como THF y cloroformo.[83]

3. Justificación

En la reciente década los nanocompuestos poliméricos a base de MWCNTs han sido objeto de estudio debido a que son muy atractivos ya que una pequeña cantidad nanotubos puede mejorar en gran manera las propiedades térmicas, mecánicas o eléctricas de la matriz polimérica. Sin embargo, su aplicación en ocasiones se ve limitada debido a la falta de compatibilidad entre los componentes o la dificultad para lograr una buena dispersión de los MWCNTs dentro de la matriz lo que resulta en bajas propiedades mecánicas, térmicas o en riesgos a la salud debido a la migración de los MWCNTs (tóxicos) hacia el medio ambiente.

Una alternativa para mejorar la interacción polímero-MWCNT es modificar estos últimos con polímeros que sean estructuralmente cercanos a la matriz polimérica donde se dispersará, de esta manera se puede mejorar considerablemente su compatibilidad.

La polimerización *in situ* es una técnica atractiva para modificar MWCNTs debido a su versatilidad y compatibilidad con monómeros reactivos y generalmente se lleva a cabo aplicando un calentamiento convencional. Estudios recientes han demostrado, que diversos tipos de reacciones de polimerización *in situ* se pueden llevar a cabo aplicando energía de microondas, produciendo materiales con propiedades similares a los obtenidos por métodos de calentamiento convencional pero en tiempos más cortos y evitando el uso de solventes haciéndolo más amigable al medio ambiente.

Estudios previos a esta tesis mostraron que bajo el calentamiento asistido por microondas es posible recubrir las paredes de los MWCNTs con cadenas de Nylon-6. Sin embargo, es importante estudiar por un lado aspectos como: las características del Nylon-6 depositado sobre la superficie del nanotubo, además del tipo de interacción MWCNT-Nylon-6, ya que como se mencionó anteriormente una modificación de los MWCNTs podría favorecer su compatibilidad con el medio donde se dispersen. Por otro lado, evaluar la influencia de los MWCNTs durante la reacción de polimerización, así como los parámetros potencia-tiempo de radiación microondas durante el proceso de síntesis y su efecto en las propiedades de los materiales obtenidos.

4. Hipótesis

La velocidad de calentamiento a la cual se llega a la temperatura de reacción durante la síntesis de Nylon-6 se incrementará al incorporar MWCNTs ya que éstos absorben la radiación microondas generando puntos calientes. De igual manera, esta fuerte absorción puede fomentar la formación de un recubrimiento de dimensiones nanométricas, el cual puede modificar las propiedades superficiales del MWCNT conservando de manera significativa sus propiedades intrínsecas.

5. Objetivo

5.1 General

Determinar el efecto de los MWCNTs en la síntesis de Nylon-6 asistida por microondas, así como las características fisicoquímicas del recubrimiento formado sobre la superficie de los MWCNTs.

5.2 Particulares

1. Obtener Nylon-6 y nanocompuestos poliméricos (NCPs) de Nylon-6/MWCNT mediante el proceso de polimerización *in situ* asistido por microondas.
2. Caracterizar Nylon-6 y NCPs mediante técnicas fisicoquímicas.
3. Recuperar MWCNTs recubiertos con Nylon-6.
4. Caracterizar los MWCNTs recubiertos con Nylon-6.
5. Estudiar la interacción entre MWCNTs y Nylon-6.

6. Desarrollo experimental

En este capítulo se detallan los materiales, métodos y técnicas de caracterización empleadas para determinar las propiedades físicas, químicas y morfológicas de los materiales obtenidos. Se describe la desaglomeración de los MWCNTs mediante un tratamiento con ultrasonido para su incorporación en la matriz polimérica, la reacción de polimerización *in situ* asistida por microondas para la obtención de Nylon-6 y NCPs de Nylon-6/MWCNT, la purificación de los mismos y por último, la extracción de los MWCNTs modificados con cadenas de polímero.

A continuación se presenta un esquema general de la metodología:

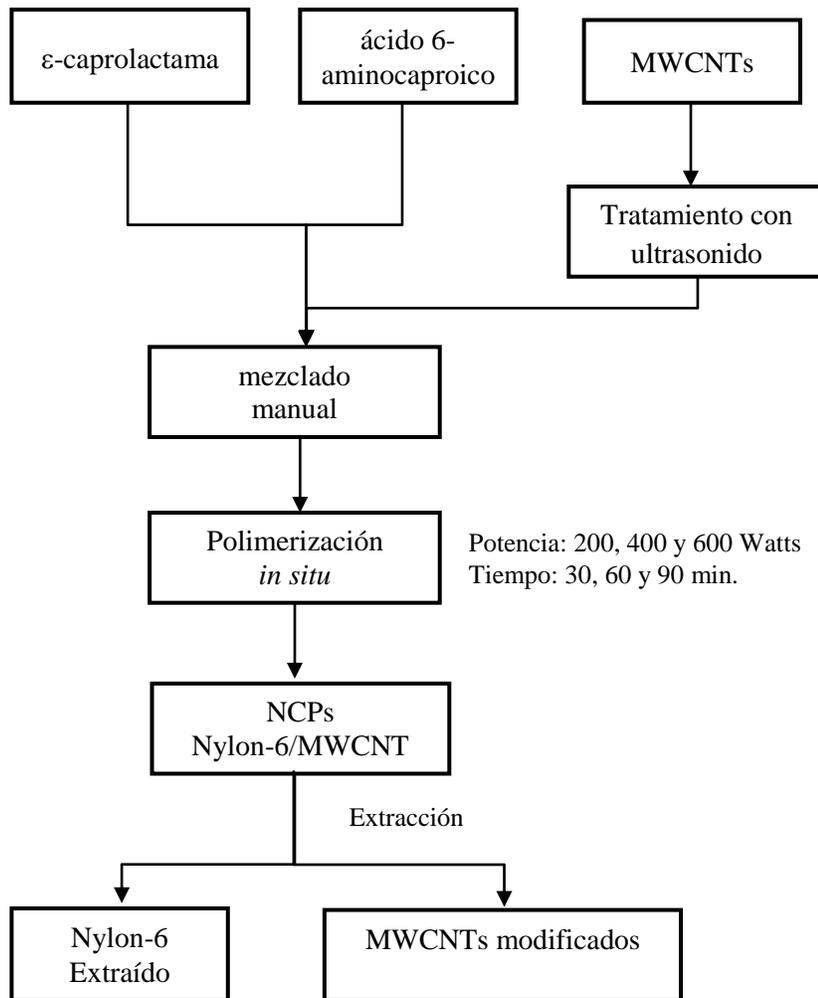


Figura 6.1 Esquema del desarrollo experimental

6.1 Materiales

Reactivo	Descripción
ϵ -Caprolactama	Sigma Aldrich Grado reactivo 99% Pureza
Ácido 6-aminocaproico	Sigma Aldrich Grado reactivo
MWCNTs	Nanostructured and amorphous materials 95% Pureza Diámetro externo: 30-50 nm Longitud: 10-20 μm Área superficial de 60 m^2/g .
Ácido fórmico	Sigma Aldrich Grado reactivo 88% Pureza

6.2 Métodos

6.2.1 Polimerización de ϵ -caprolactama por microondas.

Para la obtención de Nylon-6 mediante el calentamiento asistido por microondas fueron mezclados ϵ -caprolactama y ácido 6-aminocaproico (iniciador) con un porcentaje en peso de 87/13 respectivamente. La mezcla fue colocada en un recipiente de vidrio, el cual fue introducido en un digestor de microondas multimodal de la compañía CEM, modelo MARS X.

Se fijaron las siguientes condiciones de reacción, temperatura de 230°C y un sistema abierto, el cual contenía una salida para eliminar el vapor formado y disminuir la presión. La temperatura fue monitoreada a través de un sensor de fibra de vidrio que se colocó dentro del sistema y controlada por medio del campo eléctrico aplicado.

El estudio fue llevado a cabo variando dos parámetros: la potencia (200, 400 y 600 W), y el tiempo de reacción: (30, 60 y 90 min). Estos parámetros fueron determinados en base a estudios previos donde se obtuvo Nylon-6 mediante el calentamiento asistido por microondas.

6.2.2 Polimerización in situ de NCPs de Nylon-6/MWCNT

Para la obtención de los NCPs, además de la mezcla ϵ -caprolactama/ácido 6-aminocaproico, fueron incorporados MWCNTs a una concentración del 2% en peso de la mezcla reactante total. Las condiciones de reacción fueron las mismas que para la obtención del homopolímero de Nylon-6. Las reacciones de polimerización se efectuaron a una potencia de 200, 400 y 600 W con tiempos de 30, 60 y 90 min.

6.2.3 Desaglomeración de MWCNTs mediante ultrasonido

Los MWCNTs fueron sometidos a un tratamiento con ultrasonido con el objetivo de disminuir el tamaño de los aglomerados formados debido a las atracciones de Van der Waals que existen entre ellos. Este tratamiento se llevó a cabo en fase gas, a temperatura ambiente y presión de 1 atm. El procedimiento consistió en colocar 1 g. de MWCNTs en un vaso de precipitados de 250 mL donde fue sumergida una punta de ultrasonido para posteriormente sellar el sistema. El tratamiento fue llevado a cabo en 3 periodos de 10 minutos cada uno, a una potencia de 500 W y con agitación magnética de 250 rpm.

6.2.4 Purificación de Nylon-6 y NCPs de Nylon-6/MWCNT

El producto de la polimerización fue disuelto en ácido fórmico durante 12 horas a una temperatura de 40°C y agitación magnética con el fin de remover el monómero residual. La solución de Nylon-6 y ácido fórmico fue precipitada en una mezcla de agua destilada y metanol al 50% en volumen, a una temperatura de 80°C con agitación constante, para posteriormente ser filtrado a vacío. Este paso fue realizado dos veces. El producto obtenido se lavó con agua destilada a 80°C, y se mantuvo con agitación constante por un periodo de 2 horas para posteriormente ser filtrado a vacío utilizando un embudo Büchner y un matraz kitasato, obteniendo así el polímero libre de solventes. Finalmente el polímero fue secado a 80°C a una presión de vacío de 20 kPa por 12 horas. Este procedimiento también se llevó a cabo para purificar los NCPs.

6.2.5 Extracción de los MWCNTs de los NCPs de Nylon-6/MWCNT

Los MWCNTs modificados con cadenas de Nylon-6 fueron obtenidos disolviendo 5 g de NCPs en un vaso de precipitados que contenía 100 ml de ácido fórmico. Esta solución fue sometida previamente a un tratamiento con ultrasonido durante un minuto para posteriormente ser calentada a 40°C con agitación magnética. Posteriormente el NCP disuelto en ácido fue filtrado a vacío usando un filtro de policarbonato con un tamaño de poro de 0.2 μm . La solución filtrada que contenía Nylon-6 y ácido fórmico fue recolectada en un matraz de 500 ml que contenía agua destilada para precipitar al polímero disuelto. El NCP que permaneció en el filtro fue recolectado y disuelto nuevamente en 40 mL de ácido fórmico para posteriormente repetir la filtración a vacío; este procedimiento fue llevado a cabo 5 veces, para asegurar la extracción de todo el polímero no adherido fuertemente a la superficie de los tubos. Los MWCNTs obtenidos del último filtrado fueron lavados con una mezcla de agua destilada/metanol con agitación magnética, y posteriormente esta mezcla se calentó para evaporar el ácido fórmico presente. Finalmente los MWCNTs modificados fueron secados a una temperatura de 80°C y una presión de vacío de 20kPa por 12 horas para su posterior análisis.

6.3 Caracterización

6.3.1 Análisis químico

6.3.1.1 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar los grupos funcionales característicos del Nylon-6, se utilizó un espectrómetro de infrarrojo marca Thermo Nicolet, modelo Magna 550. El análisis se realizó mediante la técnica de Transmisión utilizando pastilla de KBr (previamente secado). Se trabajó bajo las siguientes condiciones: 100 scans y una resolución de 16 cm^{-1} .

Las muestras de Nylon-6, Nylon-6/MWCNT y MWCNTs fueron previamente secadas a vacío durante 12 horas a 80°C y una presión de 15 kPa. Para determinar la presencia de grupos funcionales de Nylon-6 en los MWCNTs, se utilizó la técnica de micro-ATR (Reflectancia Total Atenuada), bajo condiciones de 100 scans y resolución de 4 cm^{-1} . Para este análisis se utilizaron películas que se formaron durante las extracciones (Ver parte experimental).

6.3.1.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La determinación de M_w , M_n e I_p del Nylon-6 fue realizada en un equipo Alliance GPC 2000 series de baja temperatura y se empleó como diluyente una mezcla de THF grado HPLC/Anhídrido trifluoro acético (ATFA) a temperatura ambiente. Se utilizaron dos columnas modelo PL_Gel de 10^3 y 10^5 \AA que detectan pesos moleculares que van desde 580 hasta 1,233,000 g/mol. Los pesos moleculares fueron determinados en base a una curva construida con diez estándares de PS.

6.3.1.3 Espectroscopía Raman

Para estudiar si existe un cambio en la superficie de los MWCNTs producto de adjuntar covalentemente cadenas de Nylon-6 sobre las paredes, se utilizó un espectrofotómetro Micro Raman de la marca RENISHAW, se trabajó con las siguientes condiciones: Láser de Neón de longitud de 633 nm, a 40 segundos de integración y 6 % de potencia. Las muestras no requirieron preparación alguna, sólo fueron depositadas en un

portamuestras adheridas con cinta adhesiva de doble cara. Por medio de un microscopio óptico se pudieron observar las muestras para tomar varios puntos de lectura, que para este estudio fueron tres mediciones.

6.3.1.4 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto entre la superficie de los MWCNT/Nylon-6 y el líquido, fue determinado utilizando un goniómetro de la marca Ramé-hart, modelo 100-00. Una gota de agua destilada de 5 μL aproximadamente fue depositada sobre la superficie de los MWCNTs puros y de las películas de MWCNTs modificados con Nylon-6 (muestras previamente secadas a 80°C y una presión de vacío 15 kPa de por un periodo de 12 horas) utilizando una jeringa de $10\mu\text{L}$. El ángulo de contacto entre la gota y la superficie estudiada fue medido con ayuda del goniómetro.

6.3.2 Estructura

6.3.2.1 Dispersión de Rayos-X de ángulos bajos y altos (SAXS-WAXS)

Para llevar a cabo el estudio de dispersión de Rayos-X en ángulos bajos y altos fue utilizado un equipo SAXSess mc^2 de Anton Paar. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico similar al aplicado en DSC y se analizaron en forma de pastilla. Las condiciones de operación fueron: longitud de onda de $\text{CuK}\alpha$ de 0.154 nm, intensidad de la radiación de 40kV y 50 mA. Cada patrón de SAXS-WAXS fue adquirido durante un tiempo de 10 minutos.

6.3.3 Análisis térmico

6.3.3.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Para el análisis del Nylon-6, así como de los materiales compuestos obtenidos, fue empleado un calorímetro diferencial de barrido MDSC 2920 de Thermal Analysis en modo convencional. Las muestras fueron tratadas térmicamente mediante un proceso de

calentamiento-enfriamiento-calentamiento. La velocidad calentamiento fue de 10°C/min desde 25°C hasta la temperatura de fusión de equilibrio (T_m°) donde permanecieron por un lapso de 3 min., y finalmente fueron enfriadas a una velocidad de 10°C/min hasta temperatura ambiente.

6.3.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Para evaluar la estabilidad térmica del Nylon-6 y determinar la cantidad de polímero sobre la superficie de los MWCNTs, fue utilizado un equipo de termogravimetría modelo TG Q500, de TA instruments. Las muestras fueron sometidas a un calentamiento a una velocidad constante de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C bajo un flujo constante de nitrógeno de 50 mL/min, posteriormente se elevó la temperatura a la misma velocidad hasta 800°C bajo una atmósfera de oxígeno.

6.3.4 Análisis de microscopía

6.3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la preparación de las rejillas, se utilizaron viales que contenían 4 mL de ácido fórmico donde fueron dispersados MWCNT/Nylon-6 con ayuda de ultrasonido por un periodo de 5 min. Las rejillas para STEM fueron sumergidas en la dispersión y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente.

6.3.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para analizar el recubrimiento depositado sobre los MWCNTs puros y MWCNT/Nylon-6 mediante TEM, fue empleado un microscopio de emisión de campo FEI modelo TITAN con una aceleración de voltaje de 300 kV. La preparación de las muestras consistió en la dispersión mediante ultrasonido de los MWCNTs en etanol, donde fue sumergida la rejilla de cobre (+300) con una película de carbono amorfo. El disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente.

6.3.5 Propiedades eléctricas

6.3.5.1 Resistividad superficial

Esta propiedad fue determinada de acuerdo al método de Prueba de Cabot (CMT) E042 con base en la norma IEC167 como muestra la **Figura 5.8a**. Las mediciones se realizaron sobre las películas de MWCNT/Nylon-6 obtenidas durante la parte experimental. Sobre el espécimen fueron colocados dos electrodos, obteniéndose un valor de resistencia eléctrica (Ohm). La resistividad de superficie se calculó de acuerdo a:

$$SR = \frac{R * L}{g}$$

SR = resistividad de superficie (Ohm/sq)

R = resistencia al flujo de carga (Ohm)

L = longitud del electrodo (cm)

g = distancia entre electrodos

6.3.5.2 Resistividad volumétrica

La resistividad volumétrica fue determinada de acuerdo al método de análisis Cabot (CTM) EO43, con base en la norma ASTM D4496, como se muestra en la **Figura 5.8b**. Las mediciones fueron realizadas sobre pastillas previamente tratadas. En los extremos de las pastillas se aplicó pintura de plata para formar los electrodos del sistema. La resistencia en volumen se determinó de acuerdo a:

$$VR = R * S/L$$

VR = resistividad de volumen (Ohm.cm)

R = resistencia al flujo de carga (Ohm)

S = superficie del electrodo (cm²)

L = distancia entre electrodos (cm)

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

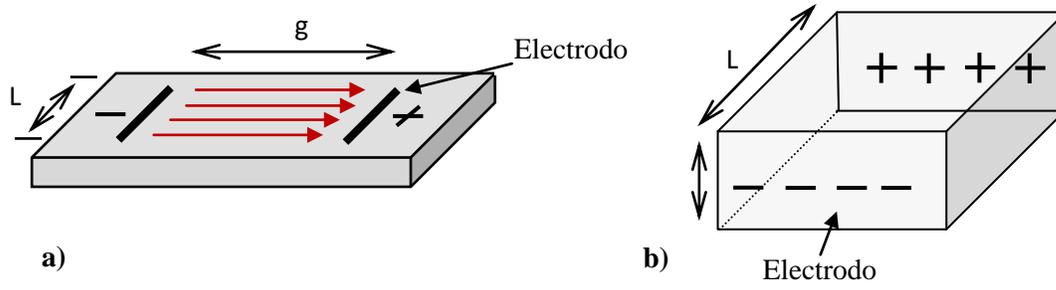


Figura 6.2 Diagrama del sistema para determinar: a) resistividad superficial y b) resistividad volumétrica

7. Presentación y discusión de resultados

En este capítulo se presentan y discuten en primera instancia el efecto de los MWCNTs así como los parámetros de reacción: tiempo y potencia, en la reacción de polimerización asistida por microondas del Nylon-6 y de los nanocompuestos poliméricos (NCP) de Nylon-6/MWCNT. En segunda instancia se muestran los resultados de la caracterización del Nylon-6 obtenido. Posteriormente se estudia el efecto de los MWCNTs en la matriz polimérica, donde la estructura cristalina se caracterizó mediante WAXS, SAXS y DSC. El comportamiento en la cristalización y fusión se analizó mediante DSC y finalmente la estabilidad térmica fue determinada por medio de TGA.

También se estudiaron los MWCNTs modificados; la naturaleza química del recubrimiento fue determinada por medio de técnicas espectroscópicas como FTIR y Raman así como por dispersión en solventes y ángulo de contacto. La presencia del recubrimiento sobre los MWCNTs se estudió mediante STEM, TEM y TGA. Por último, se propone un modelo fenomenológico que ayude a elucidar como ocurre la formación del NCP cuando se aplica radiación microondas.

7.1 Estudio del efecto de tiempo y potencia de radiación microonda en la síntesis de Nylon-6 asistida por microondas

En esta sección se estudia la relación y el efecto que tienen los MWCNTs, así como las variables del proceso de polimerización mediante el calentamiento por microondas: potencia y tiempo de reacción sobre el comportamiento térmico, conversión de reacción y peso molecular del Nylon-6.

7.1.1 Efecto en la velocidad de calentamiento

El cambio en la velocidad de calentamiento durante la polimerización asistida por microondas fue monitoreado en cada reacción desde el inicio hasta que se alcanzó la

temperatura de reacción (230°C). En la **Figura 7.1** se representa la velocidad de calentamiento a diferentes potencias de trabajo. Cada conjunto de puntos es un promedio de los datos que fueron generados en las reacciones llevadas a cabo a diferentes potencias.

En general se aprecia que a medida que se incrementa la potencia de radiación el tiempo en alcanzar la temperatura de trabajo disminuye, como resultado del incremento en la velocidad de calentamiento. Para 200, 400 y 600 W, las velocidades obtenidas fueron de 7.3, 13.6 y $47.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ respectivamente.

En la curva de 200 W se observa que la temperatura se incrementa lentamente hasta 70°C aproximadamente. A partir de este punto, existe un aumento importante en la velocidad de calentamiento hasta alcanzar los 230°C . Por otro lado, en las curvas de 400 y 600 W este incremento acelerado en la rampa de temperatura se presenta en los primeros minutos de reacción.

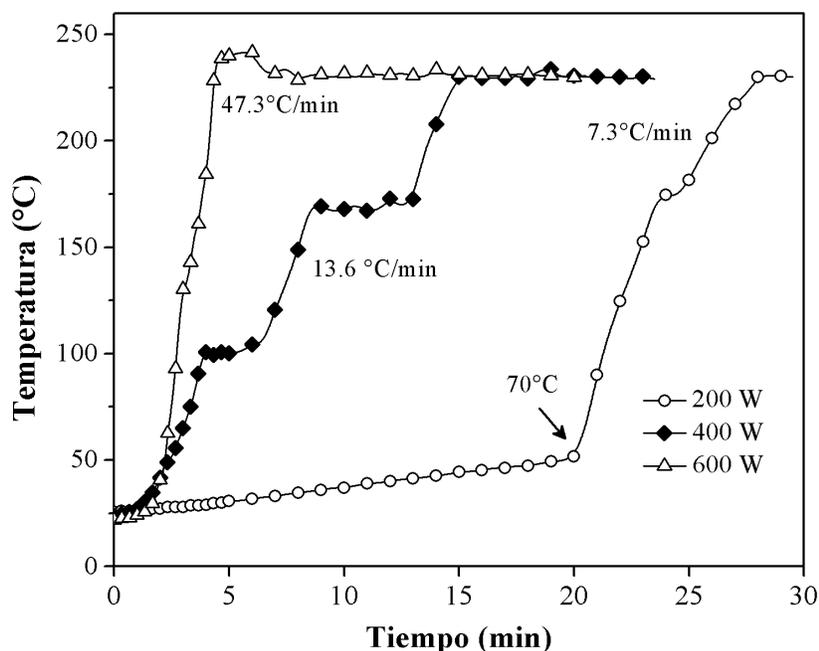


Figura 7.1 Evolución de la temperatura en función del tiempo en la reacción de polimerización asistida por microondas.

El aumento en la velocidad de calentamiento a medida que se incrementa la potencia de radiación, se debe a que el sistema recibió más energía por unidad de tiempo, por lo tanto, este incremento de energía disminuye el tiempo al cual se alcanza la temperatura de reacción.

El cambio repentino en la curva de 200 W, se puede atribuir a que a 70 °C existe un cambio de fase de sólido a líquido de la ϵ -caprolactama, mejorando la capacidad para almacenar energía. Sin embargo, en las curvas de 400 y 600 W, este fenómeno no es tan claro, esto puede ser atribuido a que a mayor energía aplicada el incremento en la rampa de temperatura es tan rápido que no permite observar esta transición.

Se tienen reportes que durante la síntesis de Nylon-6 mediante un calentamiento convencional, en un reactor a alta presión a una temperatura de 250-270°C se requiere de un tiempo de entre 12 y 24 horas.[84] Mediante el calentamiento asistido por microondas y dependiendo de la potencia de trabajo, fue posible reducir tiempos de una forma considerable respecto al método de calentamiento tradicional. Sin embargo, sería importante comparar las propiedades del polímero obtenido en cada método.

7.1.2 Efecto sobre la conversión y peso molecular

En la **Figura 7.2** se presenta la conversión para cada una de las reacciones de polimerización. El gráfico muestra que a un tiempo fijo de reacción, la conversión aumenta de acuerdo a la potencia aplicada, con excepción del valor obtenido a 600W – 90 min donde disminuye. De igual manera, a una determinada potencia, la conversión se incrementa conforme transcurre el tiempo. En general, las conversiones obtenidas en estas reacciones de polimerización se encuentran en un intervalo de 70-84 %.

Por otro lado, en la **Tabla 3** se muestran los resultados del peso molecular en peso (Mw), peso molecular numeral (Mn), y el índice de polidispersidad (IP) determinados mediante GPC. También se presentan las conversiones obtenidas a las diferentes condiciones de reacción. El comportamiento de Mw para cada tiempo y potencia de radiación microonda se esquematiza en la **Figura 7.3**. En esta gráfica se puede observar que, en general, el Mw se incrementa ligeramente a medida que aumenta el tiempo y

potencia de tratamiento. Por su parte, el Mn prácticamente se mantiene constante a cualquier condición de reacción. Finalmente, el IP no tiene una tendencia clara, pero los valores son altos obteniéndose en promedio para todas las reacciones una polidispersidad de 3.

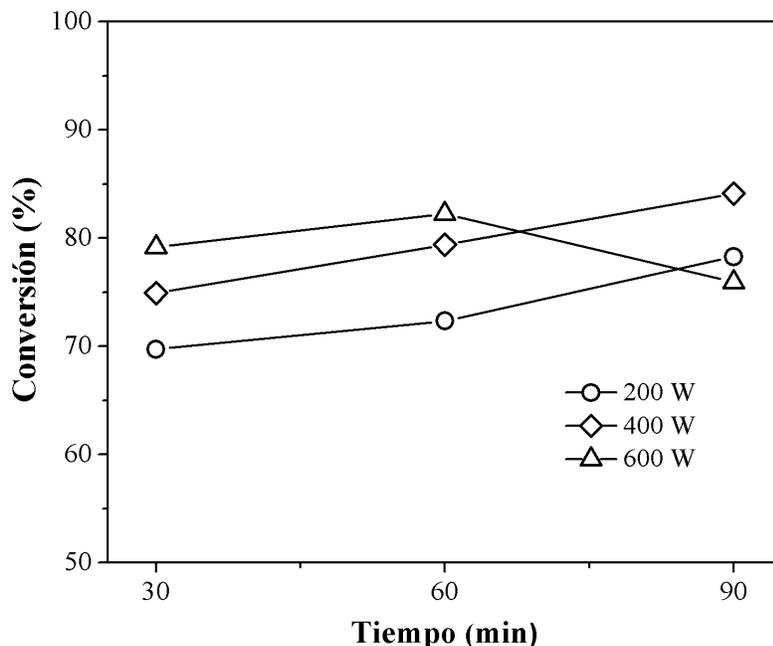


Figura 7.2 Comportamiento de la conversión para cada reacción de polimerización de Nylon-6 a una potencia de radiación determinada.

Como se estudió en la sección 7.1.1, el incremento de la potencia aplicada al sistema propició un aumento en la velocidad de calentamiento, acelerando la velocidad de polimerización, ya que las especies presentes pueden comenzar a reaccionar de manera más temprana desplazando la conversión a valores mayores. Es posible que a potencias bajas, la velocidad de polimerización sea menor, por lo tanto, se requiera de tiempos largos para alcanzar una conversión deseada. El comportamiento de la conversión en la reacción llevada a cabo a 600 W durante 90 min, pudo caer dentro del error experimental, ya que a estas mismas condiciones se obtuvo el Mw mayor de todas las reacciones efectuadas, por lo tanto, se pudiera descartar que la conversión disminuye por problemas de degradación del polímero.

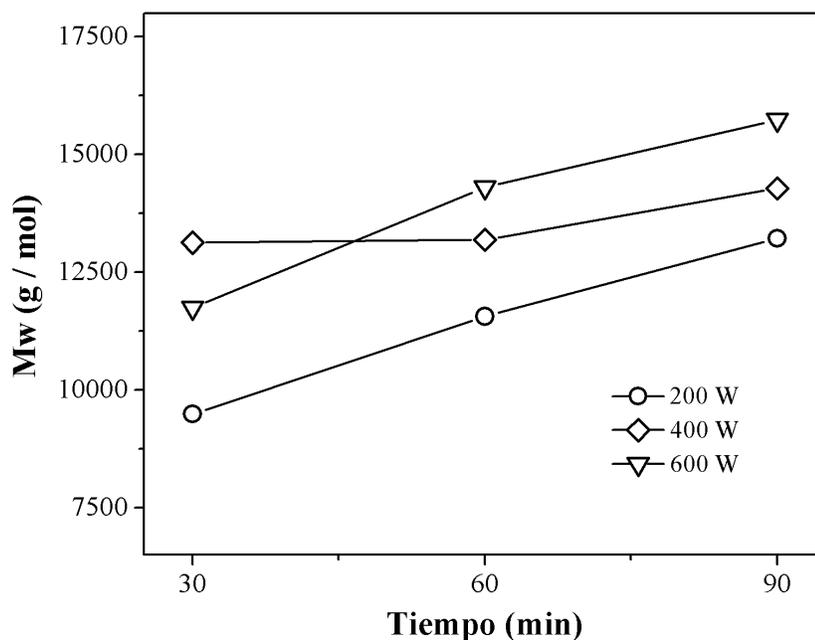


Figura 7.3 Comportamiento del peso molecular en peso (Mw) para cada potencia en función del tiempo.

El incremento de Mw con el tiempo se puede atribuir a que existe más oportunidad de que unidades de monómero se agreguen a la cadena en crecimiento ya que en este tipo de reacciones, el crecimiento en el peso molecular es lento debido a que en un principio existe la formación de dímeros, trímeros, tetrámeros, etc.; que posteriormente reaccionan entre ellos para formar cadenas más largas, lo que requiere de mayor tiempo de reacción. [84] Por otro lado, la potencia también tiene influencia en el crecimiento de las cadenas, ya que al incrementarse la energía aplicada el tiempo en llegar a la temperatura de reacción es más corto, aumentando la velocidad de polimerización, por lo que se tiene más oportunidad para que las cadenas en formación reaccionen entre ellas, generando cadenas de mayor tamaño.

Fang y col. (2002) sintetizaron Nylon-6 en un reactor de microondas a las siguientes condiciones:[2] temperatura de reacción de 250°C, atmósfera inerte y 135 W de potencia. Se realizaron experimentos a 1, 2 y 3 horas de duración. Estos autores reportaron conversiones de 79, 87 y 88%, además Mw de 19.3, 24.2 y 26.8 kg/mol.

Estos valores incrementaron a medida que aumentaba el tiempo de reacción. Los resultados obtenidos por Fang y col. no son comparables a los obtenidos en este trabajo de tesis, debido a las diferencias en las condiciones de reacción, sin embargo, se puede observar que el factor tiempo influye para obtener valores mayores de conversión y Mw.

El alto IP puede estar relacionado con heterogeneidades en el sistema, ya que en un principio los reactivos se encuentran en estado sólido y mezclados manualmente. Es posible que la distribución del ácido 6-aminocaproico sobre la ϵ -caprolactama no sea totalmente uniforme y existan zonas donde se reaccione a velocidades diferentes.

Tabla 3. Valores de Mn, Mw, e IP, del Nylon-6 sintetizado a diferentes potencias y tiempos de radiación microonda.

Tiempo (min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Conversión (%)	IP
200 W				
30	3,294	9,491	69.7	2.88
60	5,617	11,562	72.3	2.50
90	4,209	13,219	78.2	3.14
400 W				
30	3,719	13,129	74.9	3.53
60	4,962	14,249	79.4	2.87
90	4,227	14,280	84.1	3.37
600 W				
30	3,767	11,744	79.2	3.11
60	4,499	14,302	82.3	3.17
90	4,227	15,739	75.9	3.28

De forma general, se puede concluir que los parámetros de reacción: tiempo y potencia, influyen de manera directa en el comportamiento de la conversión y del Mw, teniendo una relación directamente proporcional.

7.2 Estudio del efecto de los MWCNTs sobre el comportamiento de la reacción de polimerización del Nylon-6.

7.2.1 Velocidad de calentamiento

En la **Figura 7.4** se presenta la velocidad de calentamiento para cada potencia aplicada. A diferencia del comportamiento observado durante la obtención del homopolímero de Nylon-6, en este sistema la velocidad de calentamiento es mayor, obteniéndose para 200, 400 y 600 W valores de 37.3, 61.5 y 122 °C/ min respectivamente.

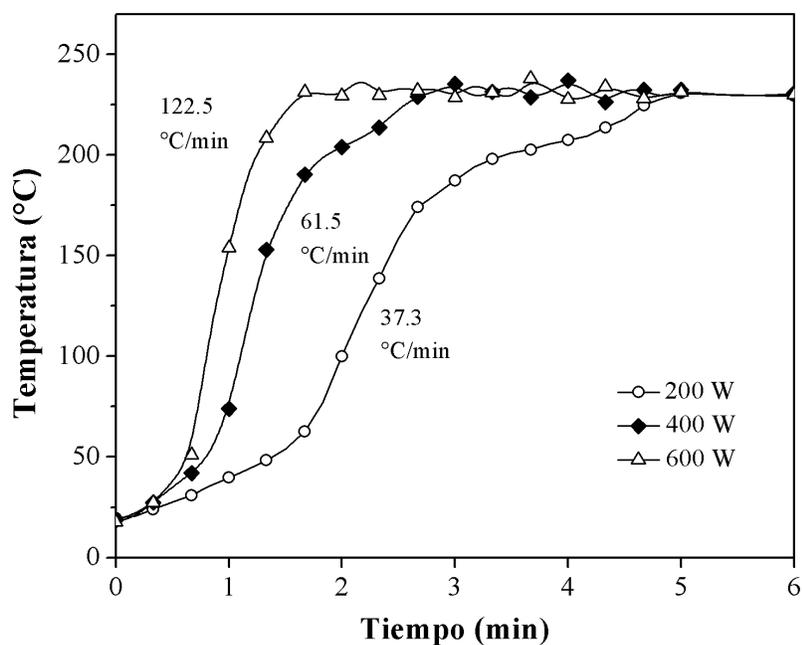


Figura 7.4 Evolución de la temperatura en función del tiempo en la reacción de polimerización asistida por microondas.

Con la incorporación de los MWCNTs para obtener el NCP el incremento en la velocidad de calentamiento es más pronunciado. Este comportamiento se puede atribuir a que los MWCNTs interaccionan en mayor porcentaje con la radiación microondas, a comparación de la ϵ -caprolactama y el ácido 6-aminocaproico,[72, 85] convirtiendo esta energía en calor, el cual es disipado en todo el medio de reacción. El incremento en la temperatura que origina la incorporación de los MWCNTs, puede modificar la velocidad de polimerización y con ello las características del polímero. En este sistema el calentamiento se ve afectado en primera instancia por la presencia de los MWCNTs y en segundo plano por la cantidad de energía microonda que recibe.

7.2.2 Conversión y peso molecular

El comportamiento de la conversión se ilustra en la **Figura 7.5** donde se observa un incremento en función del tiempo y potencia de radiación. Estos valores de conversión de reacción obtenidos para los NCPs se encuentran en un intervalo de entre 67-78%, los cuales son menores a los presentados en la síntesis del Nylon-6.

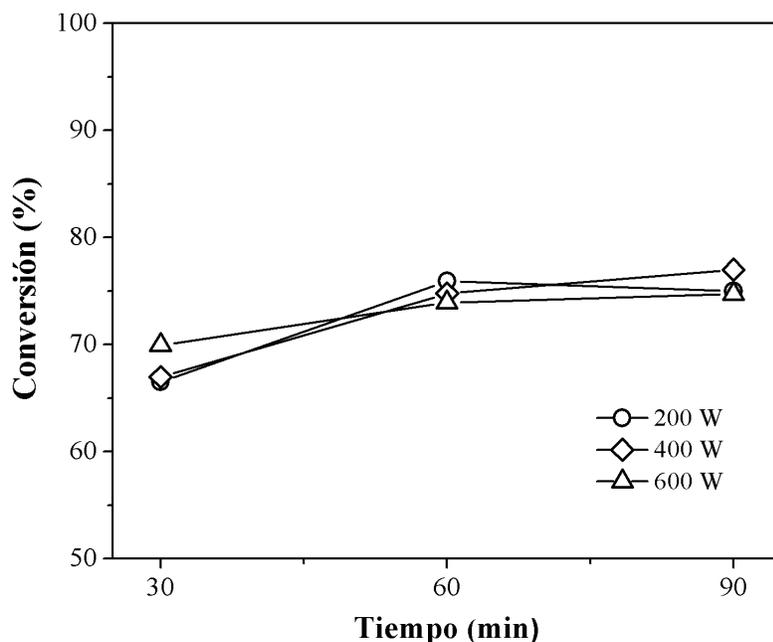


Figura 7.5 Comportamiento de la conversión para cada reacción de polimerización de NCPs de Nylon-6/MWCNT a una potencia de radiación determinada.

Por otro lado, en la **Tabla 4** se muestran los resultados de Mw, Mn, Ip así como conversión del Nylon-6 que fue extraído de los NCPs. Se observa que Mn no presenta un cambio representativo a las diferentes condiciones, sin embargo los valores se incrementan en un 60% aproximadamente respecto al homopolímero. El Mw se encuentra en un intervalo de entre 13,000 a 21,000 g/, valores superiores a los obtenidos en el homopolímero (9,500 a 15,500 g/mol). Finalmente, el Ip se mantiene en 2.5 aproximadamente a todas las condiciones de polimerización.

Tabla 4. Valores de Mn, Mw, e IP del Nylon-6 extraído de los NCPs obtenidos a diferentes potencias y tiempos de radiación microonda.

Tiempo (min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Conversión (%)	IP
200 W				
30	5,584	12,987	67.8	2.33
60	7,855	20,307	77.1	2.58
90	6,988	17,424	76.4	2.49
400 W				
30	6,373	15,447	68.3	2.42
60	7,206	18,664	76.2	2.59
90	6,616	16,676	78.5	2.52
600 W				
30	6,599	16,398	71.3	2.48
60	7,801	21,128	75.4	2.71
90	7,302	19,198	76.2	2.63

El incremento en Mw del Nylon-6 extraído respecto al homopolímero puede atribuirse a que a la presencia de los MWCNTs acelera la velocidad de calentamiento como se observa en la **Figura 7.4**. El tiempo en llegar a la temperatura de reacción es aún menor

con la incorporación de los MWCNTs, por lo tanto, se tiene más oportunidad a que unidades de monómero se agreguen a las cadenas en crecimiento o en su caso, que estas cadenas reaccionen entre sí.

Yang y col. (2005) sintetizaron nanocompuestos de Nylon-6/MWCNT vía polimerización *in situ*, utilizando calentamiento convencional. Al comparar el Mn del polímero presente en el nanocompuesto con el del Nylon-6 puro no observaron un cambio representativo.

Es factible que los MWCNTs al absorber fuertemente la radiación microonda, se convierten en puntos de alta temperatura, lo cual, puede fomentar una disminución en la viscosidad del medio ayudando a la difusión de las cadenas en crecimiento y por lo tanto, incrementando Mn y Mw. La disminución en el IP puede ser un efecto de obtener un sistema más homogéneo, ya que debido a las buenas propiedades de conducción térmica de los MWCNTs, estos pueden distribuir de manera más uniforme el calor en el medio de reacción.

En este sistema de reacción, tanto el tiempo y potencia tienen influencia en el aumento tanto de la conversión como del peso molecular, por las razones ya mencionadas en la sección 7.1.2 Sin embargo, también la incorporación de los MWCNTs aumenta y de manera considerable la velocidad de calentamiento, teniendo efecto en Mw, Ip, la conversión y sobretodo en el Mn.

7.3 Estudio del Nylon-6 obtenido mediante el calentamiento asistido por microondas.

Para estudiar el efecto del tiempo y potencia de radiación microonda, fueron llevadas a cabo las reacciones de polimerización de ϵ -caprolactama para obtener Nylon-6 a diferentes condiciones. Una vez analizada la influencia de estos parámetros en la velocidad de calentamiento, conversión y peso molecular; en esta sección se estudiará: los grupos funcionales presentes en el polímero mediante FTIR, la estructura cristalina mediante WAXS y finalmente la estabilidad térmica del polímero a través de TGA.

7.3.1 Caracterización química

7.3.1.1 Caracterización por FTIR

En la **Figura 7.6** se presentan tres de los espectros correspondientes al análisis de grupos funcionales que se realizó mediante FTIR de los homopolímeros sintetizados a diferentes potencias, además de un estándar de Nylon-6. Los valores de número onda de las bandas características de esta poliamida se encuentran enlistados en la **Tabla 5**. El espectro muestra el alargamiento de la amida secundaria N-H en 3301 cm^{-1} y su sobretono en 3072 cm^{-1} . La vibración N-H se encuentra en 1541 cm^{-1} , y generalmente es una señal intensa, casi como la señal del grupo carbonilo. En 690 cm^{-1} se presenta la flexión fuera del plano del grupo N-H. El alargamiento del grupo carbonilo C=O aparece en 1643 cm^{-1} y finalmente el alargamiento C-N se presenta a 1320 cm^{-1} .

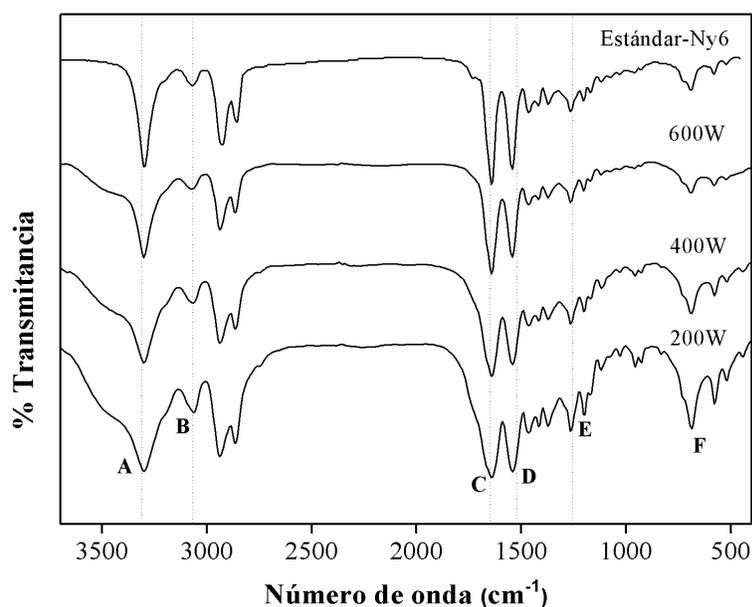


Figura 7.6 Comparación de espectros de FTIR de una estándar de Nylon-6 y de los homopolímeros de Nylon-6 sintetizados a diferentes potencias de radiación.

Tabla 5. Bandas características de Nylon-6 en FTIR

	Señal	Número de onda (cm ⁻¹)
A	Estiramiento N-H	3370 – 3170
B	Sobretono N-H	3080 – 3050
C	Alargamiento C=O	1680-1630
D	Flexión dentro del plano N-H	1570-1515
E	Alargamiento C-N	1310-1230
F	Flexión fuera del plano	750 – 680

Con base en el espectro y al análisis de las bandas de los grupos funcionales, se observa que hay coincidencia en la región donde aparecen las bandas características de Nylon-6. Por lo tanto, se puede establecer que mediante la polimerización asistida por microondas fue posible obtener una poliamida. Cabe señalar que todas las muestras sintetizadas a diferentes condiciones presentan espectros con características similares.

7.3.2 Estructura cristalina

7.3.2.1 Dispersión de Rayos-X en ángulos altos (WAXS)

Los polímeros semicristalinos pueden ser caracterizados mediante dispersión de Rayos-X en ángulos altos, puesto que cada material presenta un patrón de difracción característico.

En la **Figura 7.7** se presentan los resultados de difracción de Rayos-X después del tratamiento térmico realizado a la muestras. Estos indican que sólo la fase cristalina α está presente. Los cristales α habitualmente tienen dos picos simétricos de difracción asociados a los planos cristalinos (200) y (002,202) en $2\theta = 20.3^\circ$ y 24° respectivamente. [4, 40, 86]

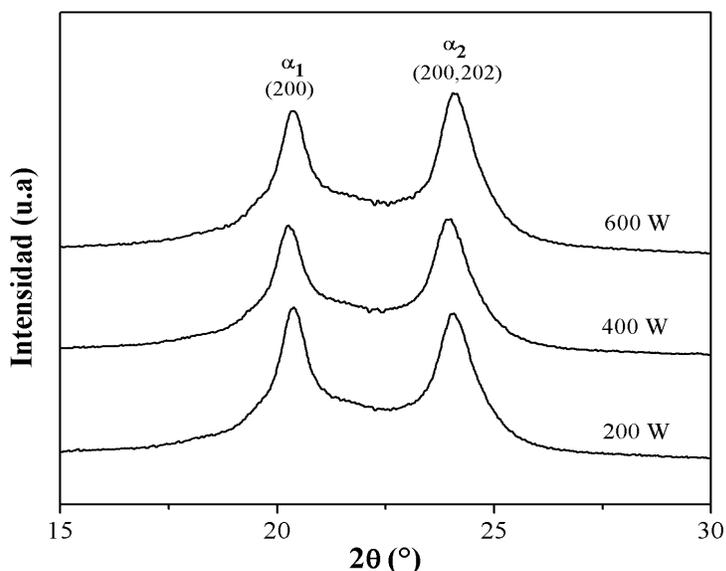


Figura 7.7 Patrones de difracción de Nylon-6 sintetizado a diferentes potencias de microondas.

7.3.3 Estudio del comportamiento térmico por TGA

En la **Figura 7.8** se presentan los datos correspondientes a la estabilidad térmica de los homopolímeros de Nylon-6 obtenidos mediante el calentamiento por microondas. Se observa que entre 100 y 150°C existe una pérdida del 3% aproximadamente que corresponde a la pérdida de agua. Posteriormente en 330°C hay una pérdida del 3% para las muestras de 200W y 600W que se atribuye a la descomposición de monómero residual.[44] Finalmente la mayor pérdida de peso para las tres muestras se da entre 350° y 460°C donde el máximo se presenta en 433°C correspondiente a la degradación del Nylon-6. Existe una pequeña diferencia en el porcentaje de pérdida entre cada una de las muestras.

Estudios previos de obtención de Nylon-6 asistido por microondas muestran que el máximo de pérdida ocurre alrededor de los 450°C aproximadamente [2]. Por otro lado, Saeed y col. reportaron una pérdida considerable de masa a 440°C para un Nylon-6 obtenido por método convencional.[7] La presencia de monómero residual pudo

ocasionar una disminución en la temperatura de descomposición en comparación con los valores reportados.[44]

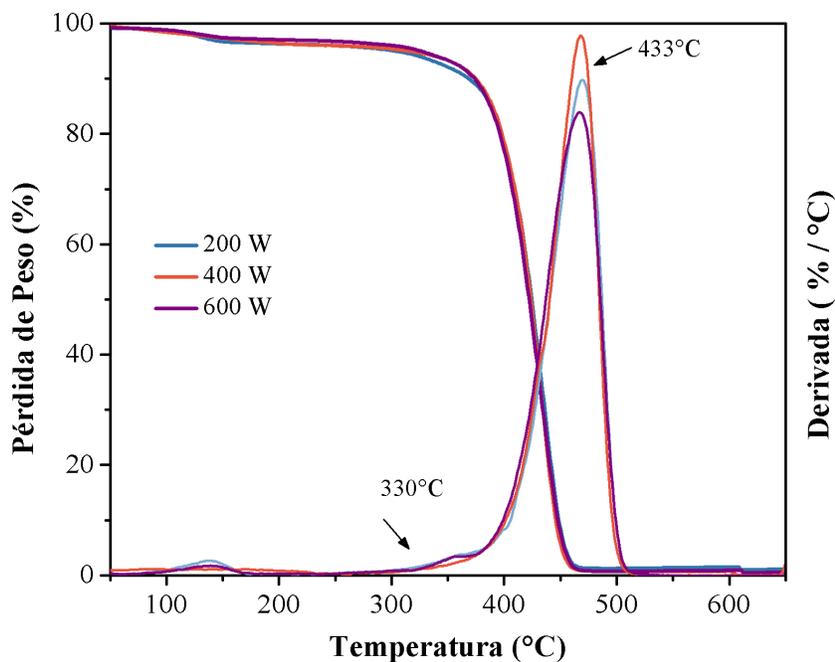


Figura 7.8 Pérdida en peso y derivada de Nylon-6 sintetizado mediante radiación microondas.

La estabilidad térmica no se vió afectada por las condiciones de síntesis, puesto que en general todas las muestras presentan el mismo comportamiento. Con estos resultados se puede concluir que mediante el calentamiento asistido por microondas de la ϵ -caprolactama, es posible obtener Nylon-6. Esto se comprueba debido a que el análisis de FTIR demostró la presencia de los grupos funcionales característicos de esta poliamida como N-H, C=O, y C-N. Además, los resultados de WAXS muestran que está presente una de las fases cristalinas del Nylon-6 (α) y finalmente la estabilidad térmica que presentó el polímero sintetizado es propia de esta poliamida.

7.4 Estudio de las propiedades de los NCPs obtenidos mediante el calentamiento asistido por microondas.

En este apartado se analiza el efecto de la presencia de los MWCNTs en la matriz polimérica. Además, se estudia el comportamiento en la cristalización-fusión, estructura cristalina, propiedades eléctricas de los NCPs y si existe algún cambio respecto a las condiciones con que fueron obtenidos.

7.4.1 Caracterización química de los NCPs.

7.4.1.1 Caracterización mediante FTIR

En la **Figura 7.9** se presentan tres de los espectros correspondientes al análisis de grupos funcionales que se realizó mediante FTIR de los NCPs de Nylon-6/MWCNTs obtenidos a diferentes potencias, además de un estándar de Nylon-6. Las bandas características del Nylon-6 se encuentran enlistadas en la **Tabla 5** del apartado 7.3.1.1.

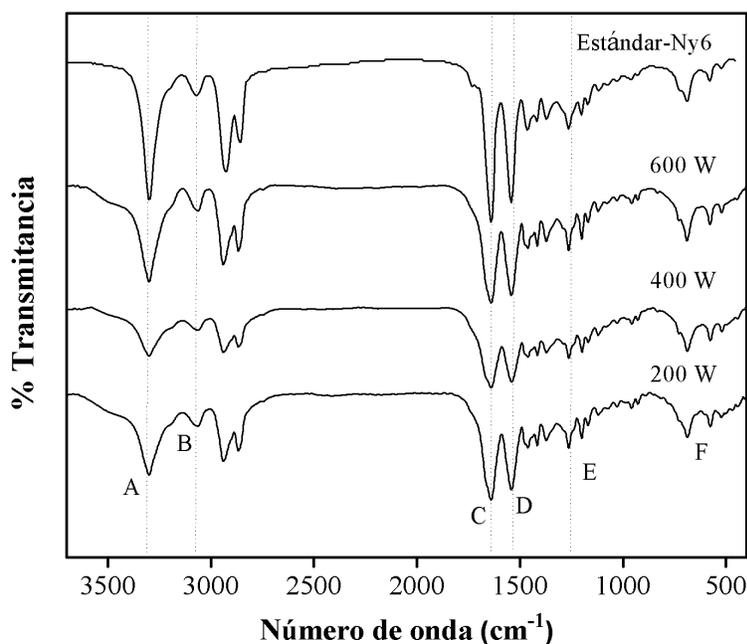


Figura 7.9 Comparación de espectros de FTIR de Nylon-6 puro contra NCPs de Nylon-6/MWCNT sintetizados utilizando radiación microondas.

Con base en el espectro y al análisis de las bandas de los grupos funcionales, se observa que hay coincidencia en la región donde aparecen las bandas características de Nylon-6. Por lo tanto, se puede establecer que mediante microondas fue posible sintetizar esta poliamida en presencia de MWCNTs.

7.4.2 Estudio de la morfología de los NCPs de Nylon-6/MWCNT

Con el fin de analizar si la estructura cristalina del Nylon-6 fue modificada al incorporar MWCNTs, los NCPs fueron analizados mediante dispersión de Rayos-X en ángulos altos. El cambio en la morfología y estructura cristalina de los nanocompuestos fue comparado contra el Nylon-6 extraído.

En la **Figura 7.10** se presentan los patrones de difracción de los NCPs obtenidos a 400 W y diferentes tiempos radiación. En estos difractogramas se observa que todos los sistemas presentan la fase cristalina α independientemente de las condiciones de reacción. Cabe mencionar que todos los sistemas presentaron el mismo comportamiento.

Nanocompuestos de Nylon-6/MWCNT preparados vía *in situ* han sido estudiados con anterioridad por Saeed y col.(2007), estos autores reportaron que no hay cambio en los patrones de difracción de Nylon-6 al incorporar MWCNTs, es decir, los nanotubos no impiden la formación de la fase α presente.[7] Por otro lado, Logakis y col. (2009) reportaron que incluso al aumentar la concentración de MWCNTs, sólo la fase cristalina α del Nylon-6 está presente en nanocompuestos preparados por mezclado en fundido.[42] De igual manera, Phang y col.(2006) estudiaron que a diferentes velocidades de cristalización esta fase cristalina se mantiene con la presencia de los MWCNTs.[6]

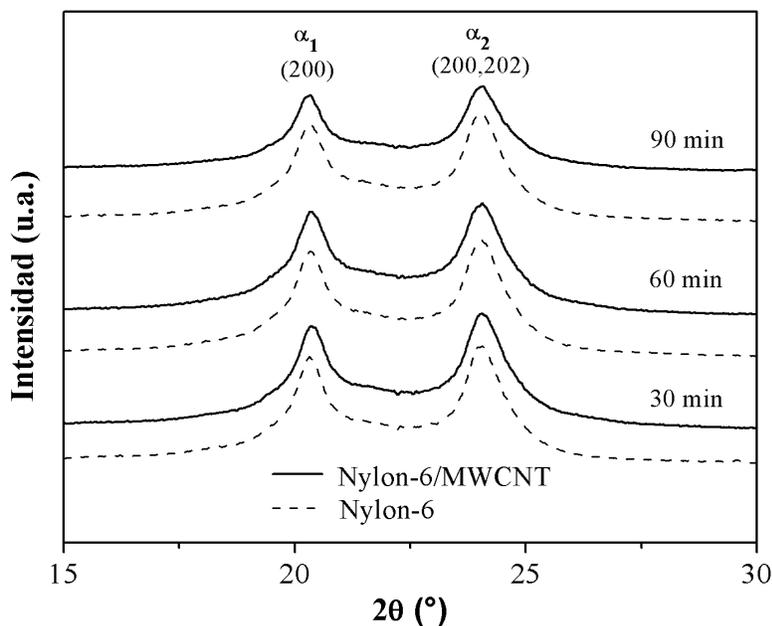


Figura 7.10 Patrones de difracción de Nylon-6 /MWCNT, Nylon-6 puro obtenidos a 400W de radiación microondas.

7.4.2.1 Determinación de la estructura lamelar

Dentro de un cristal polimérico existen tanto fases cristalinas como amorfas, las cuales presentan una distribución de tamaños a partir de la cual se puede obtener la periodicidad de la fase cristalina. [87] El periodo largo (L) puede ser obtenido a partir del máximo del vector de dispersión q_{\max} en base a la relación $L=2\pi/q_{\max}$ en una gráfica corregida por el factor de Lorentz.

Para estudiar el efecto de la presencia de los MWCNTs sobre la estructura lamelar (periodicidad) de la matriz polimérica se estudiaron los NCPs mediante SAXS. En la **Figura 7.11a** se presentan las curvas de intensidad $I(q)$ contra el vector de dispersión q ($1/\text{nm}$) de las muestras obtenidas a 400 W donde se observa que q_{\max} para las curvas de Nylon-6 están desplazadas hacia la derecha. Con los datos obtenidos de q_{\max} en la gráfica corregida por el factor de Lorentz (**Figura 7.11b**), se determinó el periodo lamelar de los nanocompuestos obtenidos a diferentes condiciones de potencia y tiempo de reacción.

Los resultados para todas las muestras se resumen en la **Tabla 6** donde se observa que el cambio en q_{\max} entre todos los NCPs obtenidos a las diferentes condiciones de reacción no es representativo. Sin embargo, al comparar los NCPs contra el Nylon-6 extraído, existe un ligero desplazamiento a valores más bajos de q_{\max} , lo que se refleja en un aumento de la periodicidad de los materiales compuestos. Esto puede sugerir la formación de cristales lamelares grandes pero tal vez menos ordenados. Lin (1992) reportó valores de L para Nylon-6 de aproximadamente 10 nm, lo cuales concuerdan con los obtenidos en este trabajo de tesis.[88]

Tabla 6. Comparación del período largo (L) de NCPs de Nylon-6/MWNT y Nylon-6.

Potencia (W)	Tiempo (min)	q_{\max} (1/nm)		L (nm)	
		Ny-6/MWCNT	Ny-6	Ny-6/MWCNT	Ny-6
200	30	0.641	0.680	9.80	9.23
	60	0.627	0.705	10.0	8.91
	90	0.641	0.686	9.80	9.15
400	30	0.641	0.686	9.80	9.15
	60	0.634	0.686	9.91	9.15
	90	0.634	0.686	9.91	9.15
600	30	0.634	0.660	9.91	9.51
	60	0.621	0.700	10.1	8.98
	90	0.608	0.700	10.3	8.98

Del análisis de Rayos-X, se puede concluir que la incorporación de los MWCNTs no impide la formación de la fase α presente en los homopolímeros de Nylon-6. Asimismo, la estructura cristalina no tuvo influencia del tiempo y potencia de reacción aplicados durante la síntesis del NCP. Del estudio de SAXS se determina que aunque los cambios en la periodicidad no son representativos, hay más influencia de la presencia de los MWCNTs dentro de la matriz, que del tiempo y potencia de radiación microondas.

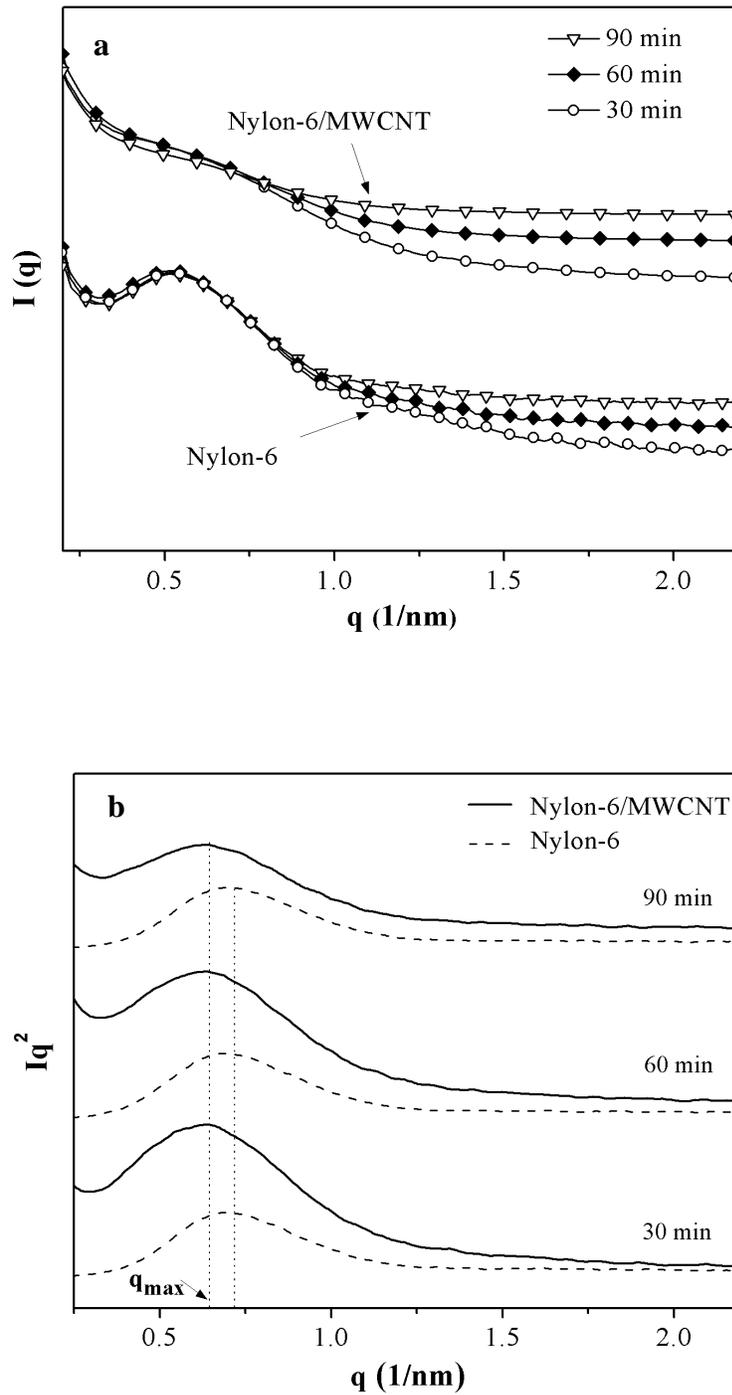


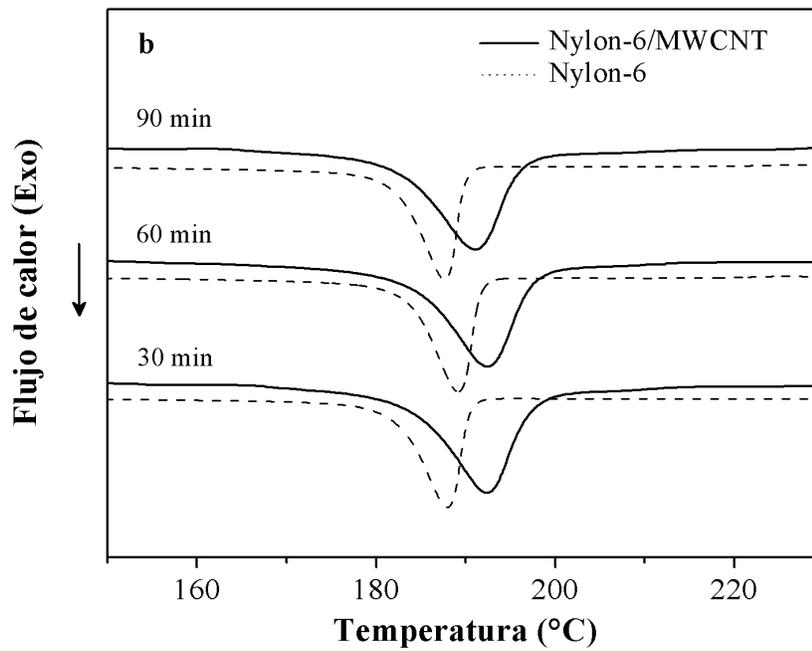
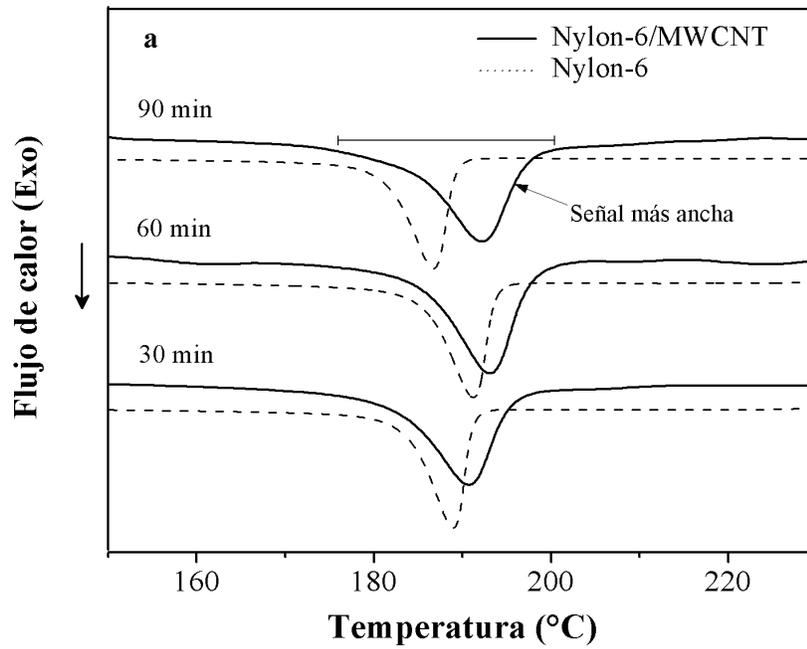
Figura 7.11 Patrones de SAXS de Nylon-6 y NCPs obtenidos a 400 W utilizando diferentes tiempos de microondas a) intensidad y b) corrección de Lorentz.

7.4.2.2 Comportamiento en la cristalización

El comportamiento en la cristalización al incorporar MWCNTs en la matriz polimérica fue estudiado mediante DSC, los termogramas de enfriamiento se muestran en la **Figura 7.13**. En los tres sistemas estudiados existe un desplazamiento del pico hacia temperaturas mayores para los NCPs. En los materiales obtenidos a 200 y 400 W el desplazamiento es en promedio 4°C, mientras que a 600 W la señal se recorre 7°C aproximadamente. Además se observa que el intervalo que comprende el pico de cristalización para los nanocompuestos es más ancho respecto al de Nylon-6 puro.

Saeed y col. (2007) reportaron un desplazamiento de T_c de 189°C a 195°C en nanocompuestos obtenidos por la polimerización in situ de ϵ -caprolactama en presencia de MWCNTs puros y A-MWCNTs, bajo calentamiento convencional.[7] Igualmente Phang y col. (2006) observaron un desplazamiento del pico de cristalización de 10°C hacia temperaturas mayores.[6] Este comportamiento se ha presentado al incorporar MWCNTs en otros sistemas como polipropileno o polivinil alcohol, donde usualmente la temperatura de cristalización se incrementa en 10°C. [6]

El aumento en la T_c se atribuye a que los MWCNTs actúan como agentes de nucleación debido a que su larga estructura fibrilar proporciona un sitio ideal para que las cadenas de polímero se depositen y crezcan.[6] Sin embargo, la presencia de los nanotubos retarda el proceso de crecimiento debido al impedimento que provocan los MWCNTs para el movimiento de las cadenas,[41] lo cual se refleja en un ensanchamiento de las señales. De igual manera esta amplitud en el pico se atribuye a una distribución de tamaños y calidad en los cristales, los cuales cristalizan a diferentes temperaturas.



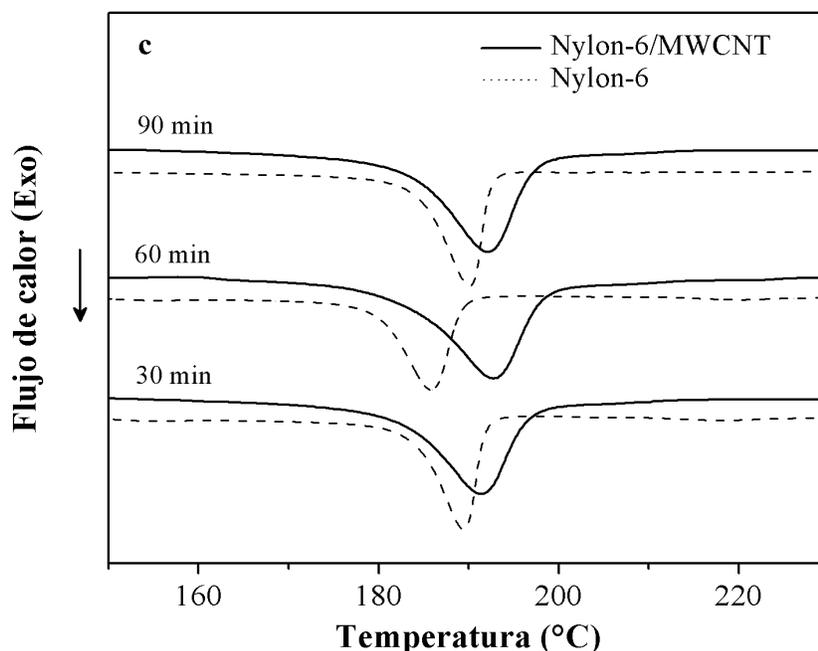


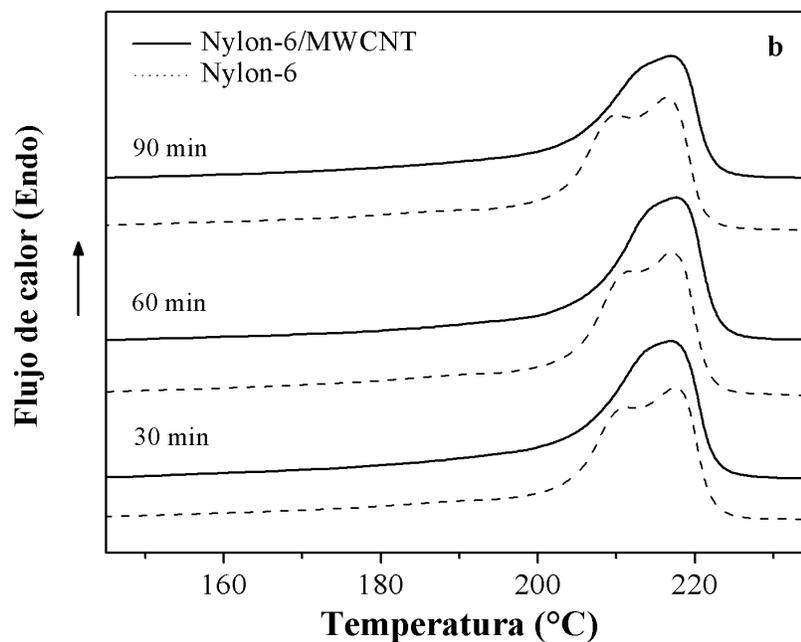
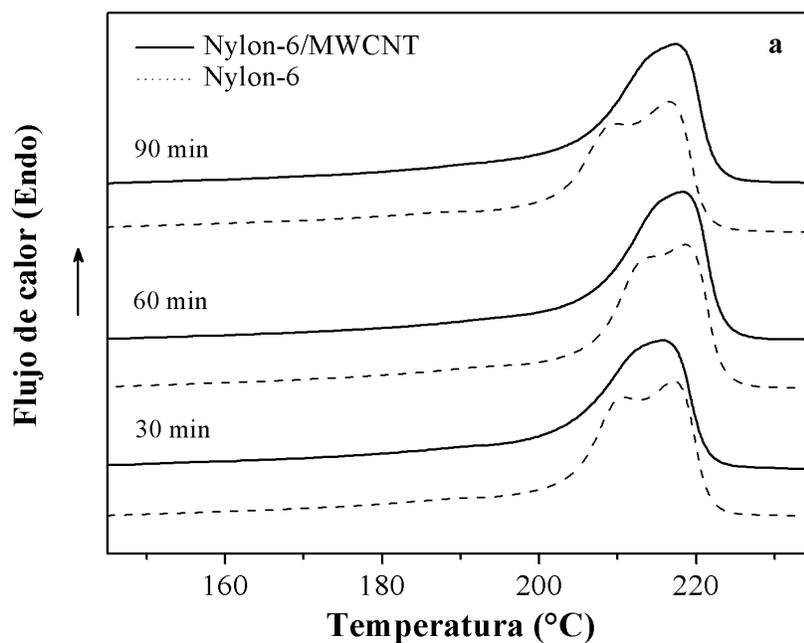
Figura 7.12 Exotermas de cristalización de NCPs de Nylon-6/MWCNT obtenidos a diferentes potencias de radiación microondas a) 200 W, b) 400 W y c) 600 W.

7.4.2.3 Comportamiento en la fusión

La **Figura 7.14** muestra que para todos los sistemas estudiados de Nylon-6 puro existen dos picos de fusión, T_{m1} (en 211 °C aproximadamente) y T_{m2} (alrededor de 217 °C). Igualmente en los endotermas de los NCPs se presentan aunque traslapadas, dos señales de fusión T_{m1} y T_{m2} alrededor de 212 y 218°C respectivamente.

Estudios han mostrado que para el Nylon-6 puro, T_{m1} y T_{m2} corresponden a la fusión de los cristales de la fase γ y α respectivamente.[6, 40] Por otro lado, Logakis y col. observaron que en nanocompuestos de Nylon-6/MWCNT sólo existe un pico de fusión en 218°C aproximadamente. [42] En el presente trabajo, los valores T_{m1} y T_{m2} para Nylon-6 puro pueden ser atribuidos a dos poblaciones de cristales de la fase cristalina α , ya que de acuerdo a los resultados obtenidos por WAXS sólo dicha está presente. De acuerdo a Medellín y col. (1996), los cristales que se formaron primero, (cristales primarios) son de mayor tamaño y tienen puntos de fusión más altos que los que se

formaron después (cristales secundarios). Por lo tanto, la fusión de especies primarias produce endotermas a temperaturas mayores (T_{m2}) que las especies secundarias (T_{m1}).[89] Para los NCPs también se puede considerar la existencia de dos poblaciones principales de cristales α , sin embargo, la forma de las endotermas puede ser indicativo de que existe una distribución más homogénea en cuanto al tamaño de cristal por lo que no se observan dos picos tan marcados.



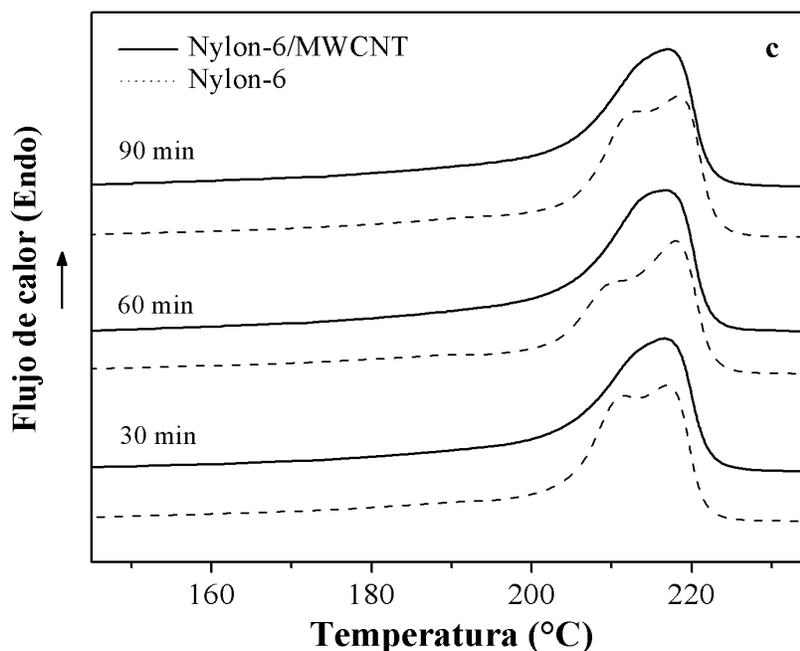


Figura 7.13 Endotermas de fusión de NCPs de Nylon-6/MWCNT obtenidos a diferentes potencias de radiación microondas a) 200 W, b) 400 W y c) 600 W.

El grado de cristalinidad del Nylon-6 fue determinado para analizar el efecto de los MWCNTs en la matriz polimérica. El X_c fue calculado mediante:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{(1-\phi)\Delta H_0}$$

donde ΔH_m es el calor de fusión obtenido del segundo calentamiento, ΔH_0 es el calor de fusión de un Nylon-6 que es 100% cristalino. Para este trabajo fue adoptado un valor de 240 J/g,[42] ϕ es la fracción en peso de MWCNTs en el compuesto (0.02). Los resultados se presentan en la **Tabla 7**, donde se puede observar que X_c se incrementa con la presencia de los MWCNTs para todas las condiciones de reacción.

Este aumento en el grado de cristalinidad al incorporar MWCNTs ha sido reportado por Yang y col.[44] aunque en menor intensidad en nanocompuestos preparados mediante polimerización in situ de ϵ -caprolactama, y a su vez por Logakis y col.[42] en

materiales preparados por mezclado en fundido. El incremento en X_c se puede atribuir a la presencia de los MWCNTs y a su efecto como agentes de nucleación.[41] Es posible que para esta concentración de nanotubos, las cadenas de polímero aun no tiene tantas restricciones para el movimiento y pueden cristalizar.

Para el Nylon-6 puro la disminución en X_c se puede relacionar con el aumento de M_w , ya que esto restringe la movilidad de las cadenas para poder empaquetarse de mejor manera.

Tabla 7. Datos de cristalinidad de Nylon-6 y NCPs de Nylon-6/MWCNT obtenidos del análisis de DSC.

Potencia (Watts)	Tiempo (min)	Nylon-6		Nylon-6/MWCNT	
		ΔH_m (J/g)	X_c (%)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
200	30	89.3	37.3	97.3	41.4
	60	95.2	39.7	102.8	43.7
	90	89.3	37.1	97.6	41.5
400	30	88.1	36.7	101.6	43.2
	60	92.3	38.5	96.7	41.1
	90	87.2	36.3	87.8	37.3
600	30	87.1	36.3	98.5	41.9
	60	83.4	34.7	100.6	42.7
	90	77.6	32.3	97.5	41.6

7.4.3 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una de las propiedades que se ve mejorada al incorporar MWCNTs en una matriz polimérica. Para evaluar el comportamiento eléctrico de los materiales obtenidos se determinó su resistividad eléctrica. Con el fin de establecer una

relación entre la morfología del NCP y sus propiedades, las muestras fueron sometidas al mismo tratamiento térmico aplicado a las muestras de WAXS y DSC. Los datos de resistividad fueron convertidos a conductividad (σ) empleando la ley de Ohm, $C_v = 1/R_v$, donde C_v es la conductividad volumétrica y R_v es la resistividad volumétrica.

En la **Tabla 8** se presentan los valores de conductividad volumétrica de las mediciones realizadas por el método de dos puntos a los NCPs así como al homopolímero de Nylon-6. Los resultados muestran que la conductividad eléctrica se ve mejorada con la presencia de los MWCNTs dentro de la matriz alcanzando valores que corresponden a materiales semiconductores que contrastan con el comportamiento aislante del Nylon-6. Asimismo, no se observa una tendencia en los valores de conductividad eléctrica en función de los parámetros de reacción tiempo y potencia de radiación.

Tabla 8. Conductividad volumétrica de NCPs de Nylon-6/MWCNT obtenidos a diferentes condiciones.

Conductividad Volumétrica (S/cm)			
Tiempo (min)	200 W	400 W	600 W
30	1.47×10^{-8}	2.58×10^{-7}	4.57×10^{-9}
60	6.52×10^{-8}	5.61×10^{-9}	8.12×10^{-8}
90	1.67×10^{-8}	1.91×10^{-8}	2.29×10^{-8}
Nylon-6	2.0×10^{-14}		

El incremento en la conductividad de los NCPs con respecto al polímero puro se atribuye a la formación de una estructura interconectada de MWCNTs. [90] Esto permite que una buena cantidad de electrones puedan fluir a lo largo de una trayectoria de conducción, además de la característica intrínseca que tienen los tubos de alta relación L/D que permite el fenómeno de percolación. [91] Por otro lado, si la red de

conducción no es formada en su totalidad, la conducción del nanocompuesto es debido a un efecto túnel en adición al contacto directo entre los MWCNTs. En algunas casos el tunelamiento es el efecto dominante y ocurre cuando la distancia entre los MWCNTs es de aproximadamente 10 nm.[92]

La conductividad eléctrica para nanocompuestos ha estudiado estudiada por Saeed y col. para materiales de Nylon-6/p-MWCNT (nanotubos sin funcionalizar), reportándose valores de 3.15×10^{-5} y 1.44×10^{-5} S/cm a concentraciones de MWCNT de 5% y 7% en peso respectivamente.[7] Estos valores de conductividad son mayores a los presentados en este trabajo de tesis. Este comportamiento se puede adjudicar primeramente a la concentración de MWCNTs utilizados en este trabajo de tesis (2% contra 5-7% usados por Saeed), ya que a menor cantidad de nanotubos disminuye la probabilidad de que se encuentren uno a otro a lo largo de la matriz, y en segunda instancia a la dispersión y distribución de los MWCNTs dentro de la matriz ya que si no fue la adecuada sería difícil formar la red que facilite el transporte de los electrones. La conductividad eléctrica dentro del polímero es un fenómeno complejo, ya que una buena distribución pero mala dispersión de los MWCNTs resulta en un material aislante, en cambio con una mala distribución pero buena dispersión se puede obtener un material conductor.

En este estudio no se encontró una relación con los valores X_c , obtenidos en el análisis de la fusión por DSC. Según reportes, la conductividad eléctrica para nanocompuestos de iPP/MWCNT depende de la morfología del polímero, si la cristalinidad disminuye entonces los MWCNTs tienen más libertad para formar la red de conexión, incrementando la conductividad. [93]

La incorporación de MWCNTs dentro de la matriz de Nylon-6 mejora la conductividad eléctrica del material en varios órdenes de magnitud. Con este comportamiento se puede suponer que se logró una buena dispersión de los MWCNTs en el medio. Sin embargo, no se observa una tendencia en los valores de conductividad en función de los parámetros tiempo y potencia de radiación. Tampoco se observa correlación con la morfología de la matriz polimérica.

7.5 Obtención de MWCNTs modificados con Nylon-6

El objetivo principal es la obtención de MWCNTs modificados superficialmente con cadenas de Nylon-6. Mediante diferentes técnicas de caracterización se pretende conocer la naturaleza física, espesor, y morfología del recubrimiento de Nylon-6. Además, se busca evaluar el tipo de interacción entre los MWCNTs y Nylon-6 depositado en la superficie de éstos.

7.5.1 Análisis químico

Una vez que fue extraído el polímero de los NCPs a base de lavados con ácido fórmico, se obtuvieron los MWCNTs modificados con Nylon-6, los cuales fueron analizados mediante FTIR para determinar la presencia de grupos funcionales correspondientes a esta poliamida. En la **Figura 7.14** se presentan los espectros de los MWCNTs puros, y MWCNT modificados.

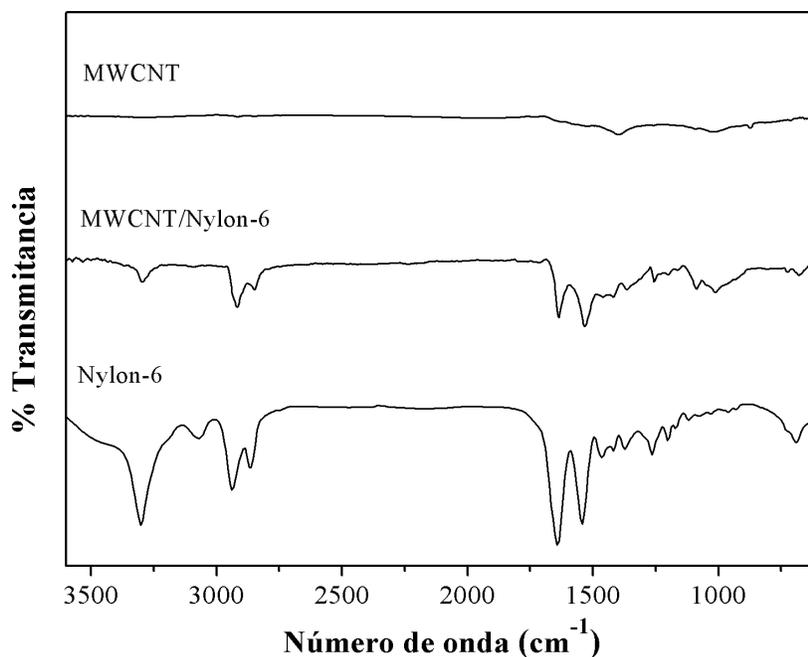


Figura 7.14 Comparación de espectros de FTIR de MWCNT puros, Nylon-6 puro y MWCNT recubiertos con Nylon-6.

El espectro de MWCNTs puros muestra dos señales representativas, en 3300 cm^{-1} y 1018 cm^{-1} que se atribuyen a la presencia de grupos O-H en la superficie, producto de la humedad absorbida por los MWCNTs, [94] también estos grupos pueden encontrarse en los extremos de los MWCNTs como parte de los defectos. Por otro lado, los MWCNTs modificados presentan las señales características del Nylon-6 mencionadas en la **Tabla 5** de la sección 7.3.1.1

Comparando los espectros del MWCNT/Nylon-6 con el estándar de Nylon-6 se puede establecer que existe la presencia de los grupos funcionales de esta poliamida sobre la superficie de los MWCNTs aún después del proceso de extracción.

Al igual que el FTIR, la espectroscopía Raman es una técnica muy utilizada para la caracterización de MWCNTs modificados. La **Figura 7.15** presenta los espectros de MWCNTs puros y de MWCNTs modificados con Nylon-6. Se pueden observar dos bandas características presentes, la denominada banda D en 1326 cm^{-1} que se atribuye al desorden que generan los carbonos con hibridación sp^3 y al carbono amorfo presente, y la banda G en 1583 cm^{-1} relacionada con los modos de vibración tangencial del nanotubo. Para los MWCNT/ Nylon-6 existe un incremento en la intensidad de la banda D respecto a la banda de los MWCNTs puros. Por otro lado, en la banda G se observa un ligero desplazamiento a la derecha en alrededor de 5 cm^{-1} .

En la espectroscopía Raman un aumento en la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) es indicativo de que la superficie de los MWCNTs ha sido modificada, producto del cambio de hibridación sp^2 a sp^3 . Por otro lado, un desplazamiento en la banda G puede ser consecuencia de la modificación en la estructura del MWCNT con algún grupo funcional o cadena polimérica. En la **Tabla 9** se enlistan los valores de la relación I_D/I_G para los MWCNTs puros y de los MWCNT/Nylon-6 obtenidos a diferentes condiciones. Se puede notar que existe un incremento en la relación I_D/I_G para todos los MWCNTa modificados respecto a los MWCNTs puros. Con este incremento de la relación I_D/I_G se puede sugerir que el número de defectos en la superficie del MWCNT aumentó posiblemente como consecuencia de la modificación con cadenas de Nylon-6, lo que provoca una alteración de la estructura de los nanotubos, es decir, un cambio en la hibridación.

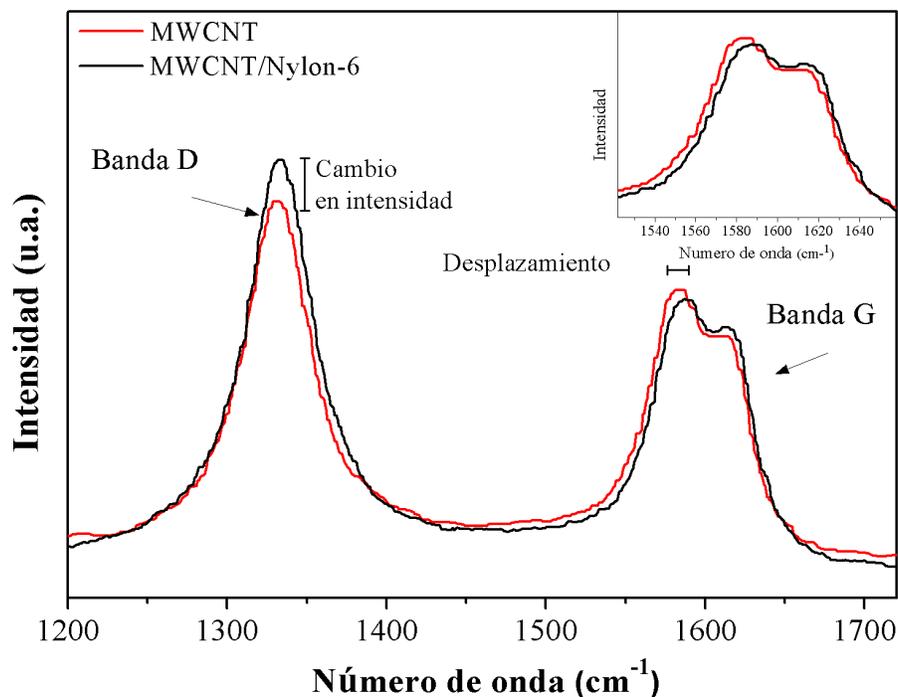


Figura 7.15 Espectro Raman de MWCNTs puros y MWCNT/Nylon-6.

Huang y col. (2010) reportaron la unión covalente de cadenas de Nylon-6 sobre MWCNTs previamente funcionalizados con grupos ácido aplicando radiación microondas.[82] Para comprobar que hubo una unión covalente de esta poliamida sobre la superficie de los nanotubos determinaron la relación I_D/I_G obteniendo un incremento de 0.2 de los MWCNTs, modificados con Nylon-6 respecto a MWCNTs funcionalizados. Por otro lado, observaron un desplazamiento en la banda G en alrededor de 3 cm^{-1} .

Con los resultados proporcionados por la espectroscopía Raman se puede sugerir que existe una modificación en la estructura de los MWCNTs, que puede ser a causa de una fuerte interacción quizá de carácter covalente de las cadenas de Nylon-6 sobre los sitios vacantes en la estructura de los nanotubos que se activan al incidir radiación microondas. Además, con los resultados de FTIR se puede establecer que existe la presencia de grupos funcionales de Nylon-6 unidos fuertemente a la superficie de los MWCNTs y que esto se logra a las diferentes potencias de radiación aplicadas.

Tabla 9. Valores de la relación I_D/I_G para MWCNT/Nylon-6

Muestra		I_D/I_G	Diferencia
200 W	30	1.49	0.13
	60	1.53	0.17
	90	1.50	0.14
400 W	30	1.62	0.26
	60	1.47	0.11
	90	1.49	0.13
600 W	30	1.45	0.09
	60	1.53	0.17
	90	1.51	0.15
MWCNT		1.36	

7.5.2 Análisis térmico

Para determinar la cantidad de material orgánico depositado sobre la superficie de los MWCNTs, se analizaron las muestras mediante TGA. En la **Figura 7.16** se presenta la pérdida de masa en función de la temperatura de los MWCNT/Nylon-6 obtenidos a una potencia de 400 W y a tiempos de reacción de 30,60 y 90 minutos, se compara su estabilidad térmica contra el Nylon-6 obtenido a las mismas condiciones. De igual manera se presenta el comportamiento térmico de los MWCNTs. En el termograma se observa que la pérdida de material orgánico presente sobre la superficie de los MWCNTs es en promedio 7.5% en peso aproximadamente para todas las tres muestras. En la **Tabla 11** se resumen los valores de pérdida de masa de las muestras obtenidas a las diferentes condiciones de tiempo y potencia de radiación microondas.

Mediante este análisis se puede establecer que existe la presencia de material orgánico sobre las paredes de los MWCNTs, el cual no pudo ser removido mediante los lavados químicos con ácido fórmico probablemente ocasionado por una fuerte interacción polímero-MWCNT.

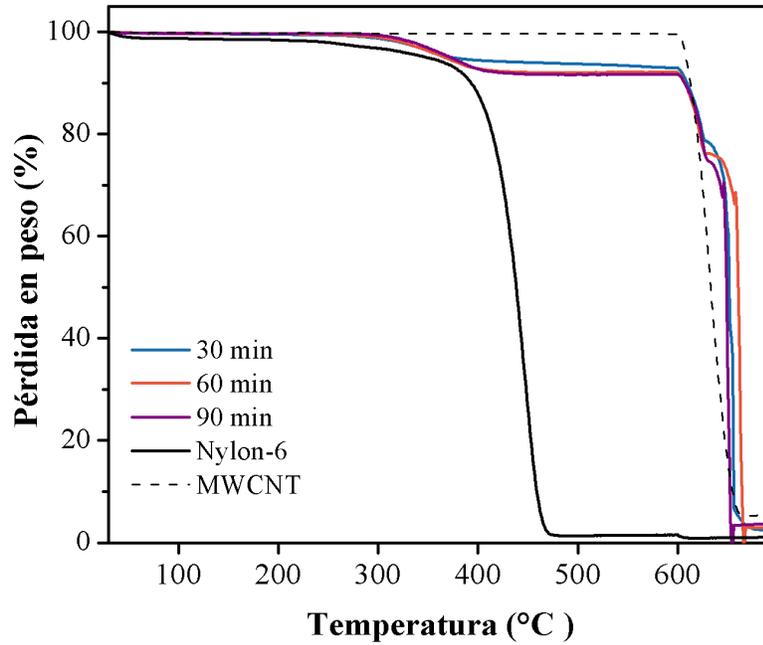


Figura 7.16 a) Pérdida en peso de MWCNT/Nylon-6 obtenidos a 400 W y diferentes tiempos de radiación microondas.

Tabla 11. Valores de pérdida en peso de MWCNT/Nylon-6

Potencia (W)	Tiempo (min)	% Pérdida masa
200 W	30	7.41
	60	9.27
	90	8.44
400 W	30	6.24
	60	7.95
	90	7.54
600 W	30	7.22
	60	8.33
	90	8.40

7.5.3 Estructura cristalina

Para analizar la morfología del recubrimiento depositado sobre las paredes de los MWCNTs, éstos se analizaron mediante WAXS. La **Figura 7.17** presenta la comparación de los patrones de difracción de diferentes muestras obtenidas a 400 W y 60 minutos. Tanto los MWCNTs puros, como MWCNT/Nylon-6 presentan un solo pico en $2\theta = 26.3^\circ$ que se atribuye al plano formado entre las paredes concéntricas de los MWCNTs. Esta señal es de baja intensidad por lo que se utilizó una escala alternativa para observarla de manera más detallada. Los MWCNTs modificados no presentan algún pico de difracción que haga referencia a alguna fase cristalina del Nylon-6 como ocurre en los NCPs de Nylon-6/MWCNT. Este comportamiento se presentó en todas las muestras analizadas.

De acuerdo a estos resultados se propone que las cadenas de Nylon-6 presentes en la superficie de los MWCNTs, son muy pequeñas lo que les impide formar una estructura cristalina de un tamaño suficientemente grande para ser detectada por el equipo. Existe la posibilidad de que el contenido de material orgánico cristalino presente sobre los MWCNTs sea bajo como para ser detectado por el equipo de SAXS.

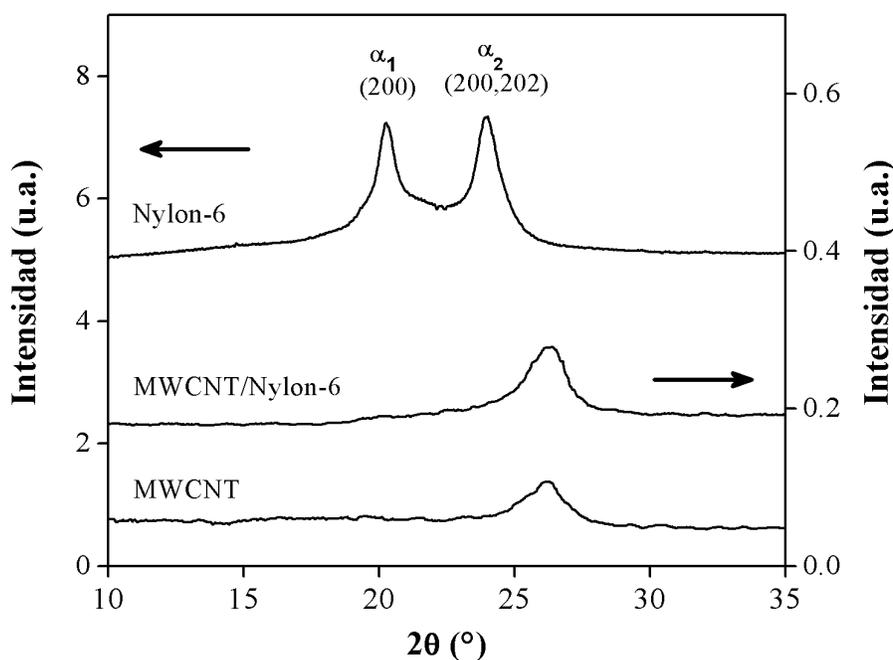


Figura 6.17 Patrones de difracción de diferentes materiales que contienen Nylon-6

7.5.4 Análisis del recubrimiento mediante microscopía

Para verificar la presencia de material orgánico sobre la superficie de los MWCNTs que fue detectado mediante TGA se analizaron los MWCNT/Nylon-6 mediante TEM. La **Figura 7.18a** ilustra la imagen de MWCNTs puros donde se puede observar el diámetro interno del tubo, las múltiples paredes que lo conforman así como las curvaturas que son algunos de los defectos que se pueden presentar en la estructura. El diámetro externo es de 30 nm aproximadamente. Por otro lado, en la **Figura 7.18b** se muestra una imagen de MWCNT/Nylon-6 obtenido a 400W y 60 minutos, el cual presenta un recubrimiento de tamaño nanométrico. En alta magnificación se puede observar el contraste entre el MWCNT y la parte orgánica debido a que los electrones interactúan de manera diferente con los MWCNTs y las cadenas de Nylon-6. El espesor del recubrimiento es de 3 nm aproximadamente y tiene una apariencia uniforme.

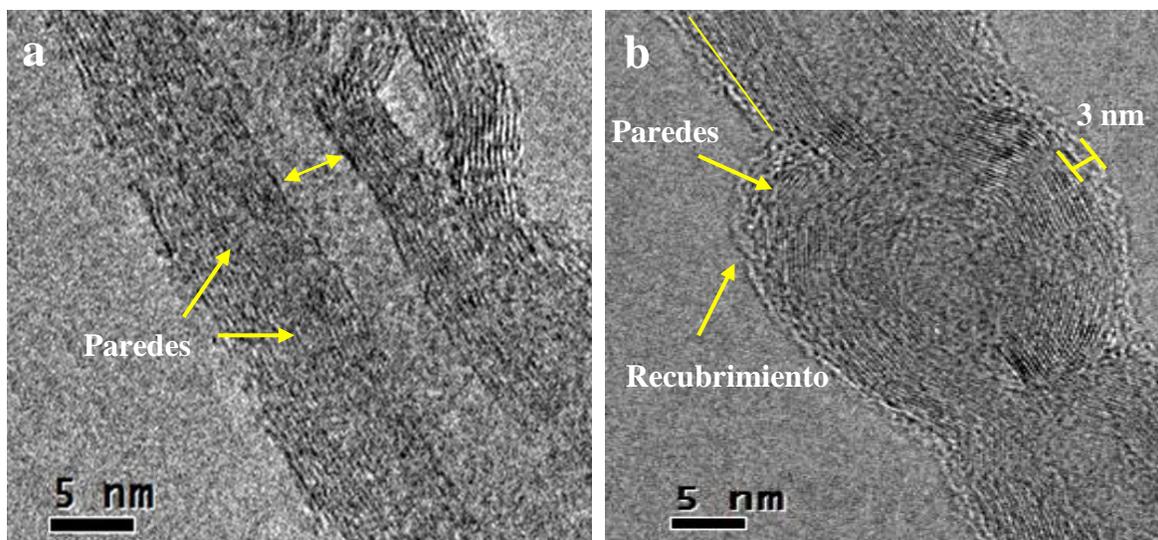


Figura 7.18 Micrografías de TEM de a) MWCNT puro, b) MWCNT modificado con Nylon-6 obtenido a 400W y 60 minutos.

De igual manera, mediante STEM se observó la presencia de un recubrimiento sobre los MWCNTs. En la **Figura 7.19a** se muestra un MWCNT, el cual presenta un recubrimiento de tamaño nanométrico que se atribuye a la presencia de Nylon-6, al igual como se observó mediante TEM, dicho recubrimiento tiene una apariencia uniforme

Por otro lado, después de la extracción del Nylon-6 de los NCPs, se obtuvieron los MWCNTs recubiertos, los cuales formaron una película. Esto puede confirmar que existe la presencia de polímero sobre la superficie de los MWCNTs. De estas películas se realizó una fractura criogénica en nitrógeno líquido para analizarlas mediante SEM. Las **Figura 7.19b** muestra principalmente la presencia de MWCNTs, debido a que se encuentran en un mayor porcentaje (92% aproximadamente). Sin embargo, también se puede observar la presencia de material posiblemente orgánico en ciertas zonas, e incluso rodeando la superficie de los MWCNTs, lo que puede ser atribuido a la presencia de Nylon-6.

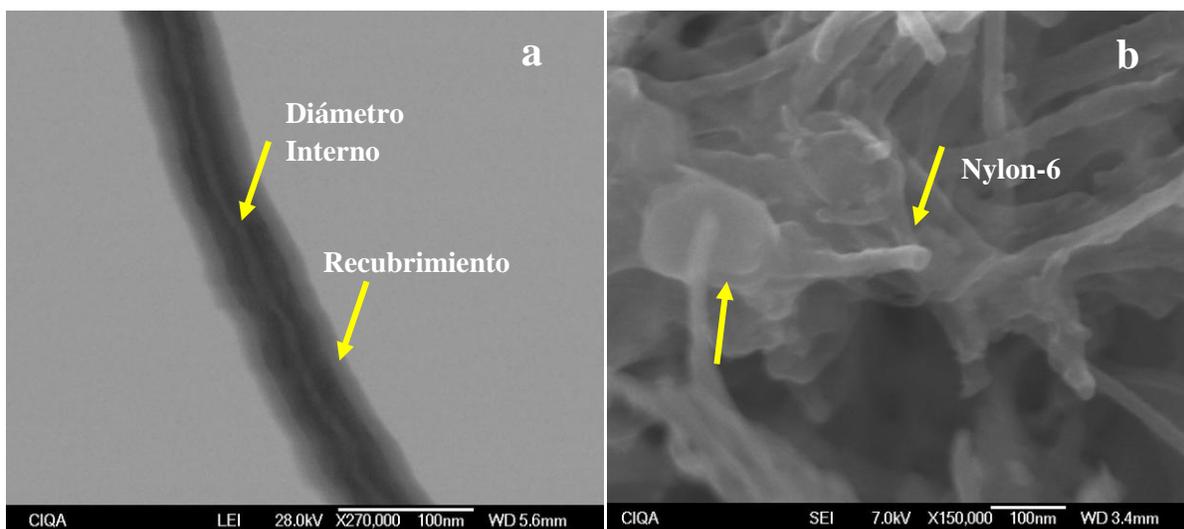


Figura 7.19 Micrografías obtenidas mediante SEM a) MWCNT recubierto con Nylon-6
 b) Película MWCNT /Nylon-6 vista a 150,000X.

7.5.5 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una de las propiedades más interesantes y estudiadas de los MWCNTs. En la **Tabla 12** se muestran los resultados de las mediciones de conductividad superficial que fueron realizadas sobre las películas de MWNCT/Nylon-6. Los datos no muestran una tendencia clara que pueda ser asociada a las condiciones de reacción.

Los valores indican que existe una disminución en la conductividad para MWCNT/Nylon-6 respecto a los MWCNTs puros en un orden de magnitud. Este decremento se puede atribuir a la presencia de Nylon-6, el cual es un material aislante y aunque se encuentra en una pequeña proporción puede afectar las propiedades eléctricas.

Tabla 12. Valores de conductividad superficial de MWCNTs modificados con Nylon-6 obtenidos a diferentes condiciones de reacción

Conductividad Superficial (Siemens)			
Tiempo (min)	200 W	400 W	600 W
30	0.471	0.200	0.069
60	0.246	0.202	0.218
90	0.215	0.343	0.324
MWCNTs	1.370		

A pesar de esta disminución, los valores de conductividad obtenidos son cercanos a los que presentan los MWCNTs puros, esto se puede atribuir a que la fase continua son los MWCNTs (a diferencia de los NCPs) y no existe mucho impedimento por parte del recubrimiento orgánico para que se forme una conducción eléctrica. Las

conductividades determinadas a todos los MWCNT/Nylon-6 se encuentran dentro del mismo orden de magnitud; esto se puede relacionar con los resultados obtenidos mediante TGA donde todos los materiales obtenidos presentan cantidades semejantes en peso de Nylon-6 sobre la superficie.

Una aplicación importante para este tipo de materiales, es que si se logra controlar el espesor del recubrimiento se puede ampliar el campo de aplicación ya que se podrían obtener materiales conductores, semiconductores o que funcionen como capacitores.

7.5.6 Afinidad química

7.5.6.1 Ángulo de contacto

Para realizar un análisis cualitativo de la superficie de los MWCNTs/Nylon-6 se analizó el ángulo de contacto que forma una gota de agua destilada sobre éstos. Generalmente el grado por el cual una superficie solida repele a un líquido depende de dos factores: su composición química y su microestructura topográfica.[95]

En la **Tabla 13** se enlistan los valores que se obtuvieron de las mediciones a las películas de MWCNT/Nylon-6. En algunas muestras no fue posible realizar la medición debido a que la gota de agua depositada sobre la superficie de las películas fue rápidamente absorbida, quizá por efecto de la rugosidad de la película. Como se muestra en la Tabla 13, el valor del ángulo para MWCNT/Nylon-6 se encuentra en un intervalo de 20-40° y es menor en una magnitud considerable al determinado para los MWCNTs puros que fue de 152° aproximadamente.

Misra y col. (2009) reportaron un valor de ángulo de contacto entre un arreglo de CNTs y una gota de agua de 144° por lo que determinaron la superficie de estudio de carácter hidrofóbico.[96] De igual manera ha sido reportado que las superficies superhidrofóbicas poseen un ángulo de contacto respecto al agua mayor a 150°.[95]

Tabla 13. Valores de ángulo de contacto para películas de MWCNT/Nylon-6 y MWCNT.

Potencia	Tiempo	Ángulo (°)	Naturaleza
200 W	30	28	Hidrofílico
	60	19	Hidrofílico
	90	24	Hidrofílico
400 W	30	35	Hidrofílico
	60	-	Hidrofílico
	90	46	Hidrofílico
600 W	30	35	Hidrofílico
	60	-	Hidrofílico
	90	-	Hidrofílico
MWCNT		152	Hidrofóbico

En la **Figura 7.20a** se muestra la forma esférica que adopta la gota de agua sobre la superficie de los MWCNTs puros y el ángulo formado entre éstos que es mayor a 140° aproximadamente. Como se puede observar el contacto entre ambas superficies es mínimo, lo que se puede atribuir a la fuerza que ejercen las moléculas de agua hacia adentro de la gota, estas interacciones son generadas por los fuertes enlaces puentes de hidrógeno presentes en el agua, dando lugar a una simetría esférica. Además, la superficie de los MWCNTs es de naturaleza no polar, por lo que no existe una interacción debido al carácter polar del agua. Un comportamiento diferente se muestra en la **Figura 7.20b**, donde la gota de agua moja un área mayor de la película de MWCNT/Nylon-6 donde está depositada, formándose un ángulo de 35° aproximadamente entre ambas superficies. Esto puede indicar mayor interacción entre el líquido y los MWCNTs modificados debido a que los grupos presentes en la superficie ocasionan fuerzas de atracción sobre la gota de agua, lo que no permite la conservación de la forma esférica dando lugar a una simetría más plana.

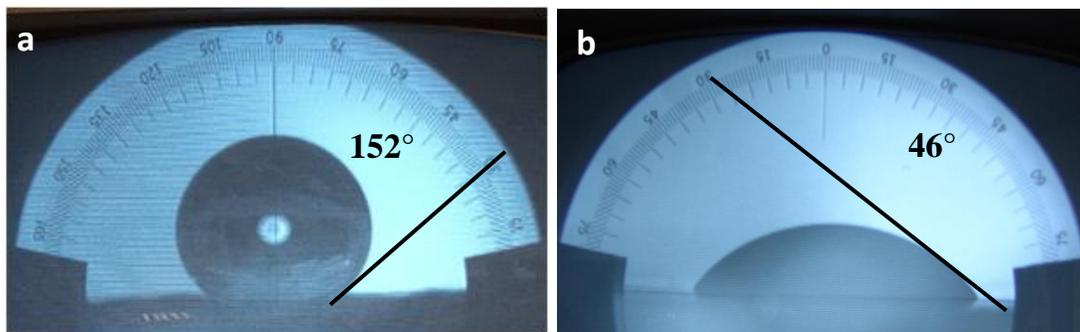


Figura 7.20 Comportamiento del ángulo de contacto formado entre gota de agua y diferentes superficies a) MWCNT puros, b) MWCNT-Nylon-6.

Con esta disminución en el ángulo de contacto en los MWCNT/Nylon-6 se puede establecer que existe la presencia de grupos funcionales sobre la superficie de los nanotubos que pueden interactuar con el agua, como por ejemplo el grupo carbonilo, lo que origina un cambio de un carácter hidrofóbico a hidrofílico.

7.5.6.2 Prueba de dispersión

Una manera cualitativa para determinar si los MWCNTs fueron modificados superficialmente con Nylon-6 involucra el análisis de solubilidad en un disolvente afín a ésta poliamida como es el ácido fórmico.[43] Es conocido que los MWCNTs presentan baja dispersión en la mayoría de los solventes orgánicos debido a que no poseen grupos funcionales que interaccionen con otras moléculas. La **Figura 6.21** muestra dos viales que contienen volúmenes equivalentes de ácido fórmico, así como igual cantidad de masa de MWCNTs y MWCNTs/Nylon-6. Se puede observar que los MWCNTs puros son completamente insolubles en el ácido y tienden a sedimentar minutos después de incorporarlos en el disolvente, mientras que los MWCNTs modificados con cadenas de Nylon-6 se mantienen dispersos formando una solución negra, que permanece estable durante varios días.

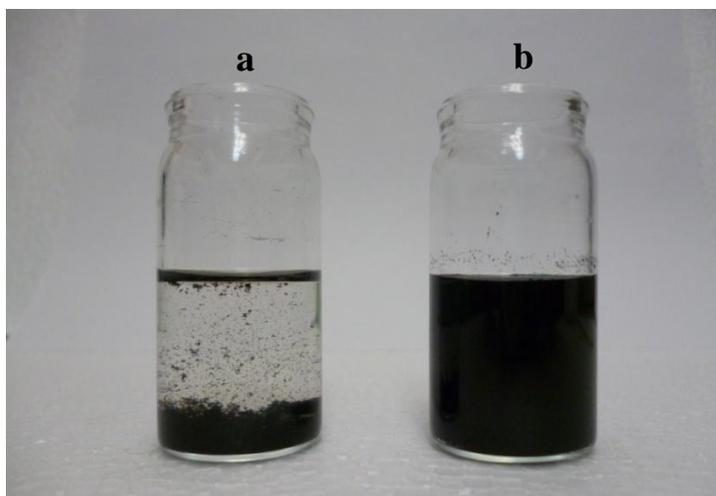


Figura 7.21 Dispersión en ácido fórmico de a) MWCNT, b) MWCNT/Nylon-6.

El que los MWCNTs puros precipiten en ácido fórmico puede atribuirse por un lado, a la falta de grupos funcionales que interactúen con el ácido y por otro lado, a la diferencia de densidades que existe entre ambos componentes. Los MWCNTs presentan una densidad de 1.33 g/cm^3 mientras que el ácido 1.08 g/cm^3 . Además las interacciones físicas que existen entre los nanotubos pueden ocasionar que se aglomeren, disminuyendo su volumen y por lo tanto aumentando su densidad. Por otro lado, los MWCNT/Nylon-6 se mantienen dispersos debido a que poseen grupos funcionales que pueden interactuar con el ácido fórmico, como por ejemplo el grupo C=O.

7.6 Modelo de depositación de cadenas de Nylon-6 sobre la superficie de los MWCNTs.

De acuerdo a los resultados presentados se propone el siguiente mecanismo fenomenológico de formación y naturaleza de los MWCNTs modificados con Nylon-6 aplicando radiación microondas.

Durante el transcurso de la reacción de polimerización se pueden destacar varias etapas, donde en cada una de ellas ocurren fenómenos que dan lugar a la formación del MWCNT/Nylon-6 y del NCP. En la **Figura 7.23**, se presenta un gráfico en el cual se hace referencia a las diferentes etapas propuestas. A continuación se describe cada una

de ellas, tomando como referencia todos los resultados obtenidos mediante la caracterización química, física y térmica de los NCPs y los MWCNT/Nylon-6.

Punto inicial.

Bajo las condiciones iniciales, temperatura ambiente y sin aplicación de radiación, tanto la ϵ -caprolactama, ácido 6-aminocaproico y los MWCNTs (previamente desaglomerados) se encuentran en estado sólido, mezclados físicamente dentro del vial de reacción. Al incidir radiación microonda los dipolos presentes en las moléculas de los reactivos tratan de acoplarse con el campo eléctrico y comienzan a rotar, lo que tiene como consecuencia el calentamiento del sistema. Por otro lado, los MWCNTs también presentan este fenómeno de aumento en la temperatura pero de una forma más acelerada, aunque no está claro el mecanismo principal por el cual los tubos presentan supercalentamiento. Algunos autores[72] lo atribuyen a la presencia de partículas de Fe que proceden del catalizador al momento de la síntesis y que interaccionan con la radiación, mientras que otros [97] han propuesto que los MWCNTs presentan vibraciones lo que genera un incremento en la temperatura.

Etapa II

Durante esta etapa el digester de microondas opera al 100 por ciento de su capacidad. Es posible, que entre los materiales presentes en el medio de reacción, los MWCNTs sean los que más interaccionan con la radiación, prueba de esto es el incremento en la rampa de temperatura a comparación de la síntesis del homopolímero de Nylon-6. La **Figura 7.22** presenta el comportamiento en la velocidad de calentamiento al incorporar MWCNTs en el medio de reacción. Benitez y col. (2007) reportaron un aumento en la velocidad de calentamiento al añadir nanofibras de carbono en una matriz de polietileno. Por otro lado, Paton y col. (2008) demostraron que los MWCNTs absorben mas radiación que las nanofibras por lo que pueden actuar como absorbedores de microondas efectivos para uso en aplicaciones de procesado de materiales.[85]

Durante esta etapa la ϵ -caprolactama funde (70°C) por lo que el cambio de fase al estado líquido mejora la absorción de microonda, además que puede ayudar a

homogenizar el medio, posteriormente funde el ácido 6-aminocaproico (204°C). Es posible que durante esta etapa la radiación aplicada interacciones fuertemente con el tubo, propiciando defectos en su estructura que puedan funcionar como sitios reactivos.

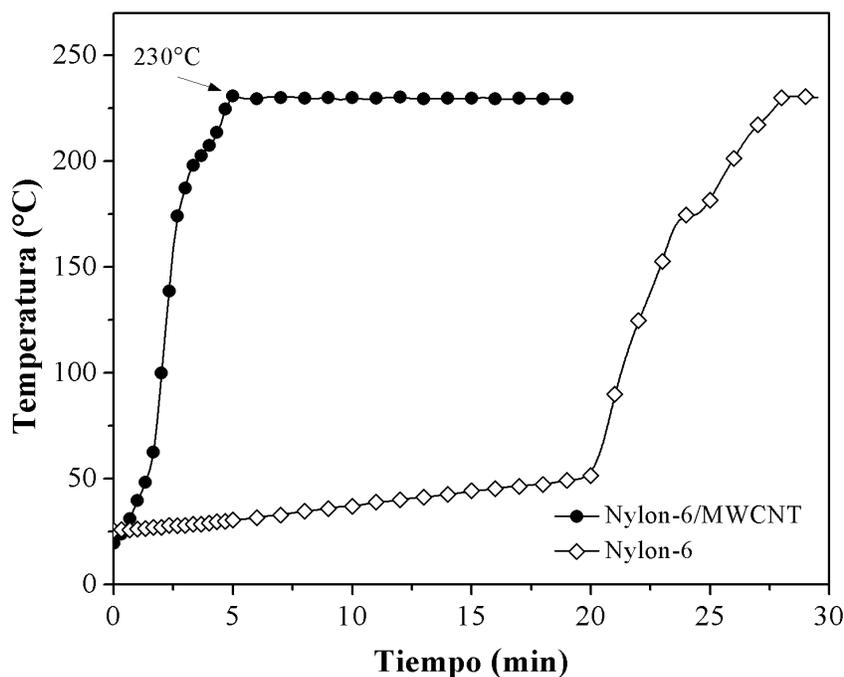


Figura 7.22 Efecto de los MWCNTs en la velocidad de calentamiento durante la reacción de polimerización para la formación de Nylon-6.

Etapa III

El sistema alcanza la temperatura de trabajo (230°C) y el porcentaje de radiación disminuye gradualmente con el fin de mantener la temperatura. Es posible que aún antes de alcanzar esta condición los monómeros hayan reaccionado formando cadenas pequeñas de Nylon-6.

En esta etapa, la presencia de MWCNTs dentro del sistema puede presentar una temperatura local muy superior al promedio del medio ya que absorben una gran cantidad de energía. Esto los hace más susceptibles de reaccionar en las zonas con mayor cantidad de defectos, por lo que se pueden considerar como puntos iniciales de

reacción. Este fenómeno puede ocasionar que los MWCNTs interaccionen con las cadenas en formación o incluso con moléculas de monómero o iniciador que se encuentren más cercanas. Es así que se inicia la formación de dímeros, trímeros, etc.

Etapa IV

En esta etapa, el polímero que se forma en la masa incrementa el peso molecular. Los valores de M_n y M_w son mayores a los obtenidos en la síntesis del Nylon-6 sin MWCNTs. Por otro lado, el I_p disminuye y se mantiene relativamente constante para todas las condiciones de reacción. Como se observó con anterioridad, la presencia de los MWCNTs altera la velocidad de calentamiento, dando como resultado mejoras en el peso molecular. Una explicación a este comportamiento, es que el calentamiento generado en el medio puede facilitar la difusión de las moléculas en el medio, beneficiando a la reacción de polimerización.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede proponer que la modificación superficial de los MWCNTs ocurre a todas las potencias de trabajo. La **Tabla 14** resume en forma general las características de los MWCNT/Nylon-6.

Tabla 14. Resumen de las características del recubrimiento depositado sobre los MWCNTs

Naturaleza Química	<p>FTIR: Presencia de grupos funcionales característicos de Nylon-6.</p> <p>Raman. El incremento en los defectos, es un indicativo de la modificación en la superficie de los MWCNTs, posiblemente la radiación microondas fomente la formación de defectos.</p> <p>Ángulo de Contacto: Superficie hidrofílica. Existe interacción entre la superficie modificada de los MWCNTs y el agua. Este comportamiento es opuesto al que presentan los MWCNTs puros (hidrofóbico).</p> <p>Dispersión en Solventes: Se dispersan en ácido fórmico, se mantienen estables por varios días.</p>
Morfología:	<p>TEM: Recubrimiento de 3-4 nm de espesor aproximadamente y de distribución homogénea a lo largo del MWCNT.</p> <p>WAXS: No hay un indicativo de que exista la formación de una estructura cristalina. Es posible que el material cristalino depositado (si es que se formó) esté presente en una cantidad mínima para ser detectada por el equipo.</p>
Conductividad:	<p>A pesar de estar modificados superficialmente. La conductividad disminuye solo un orden de magnitud respecto a los MWCNTs puros.</p>

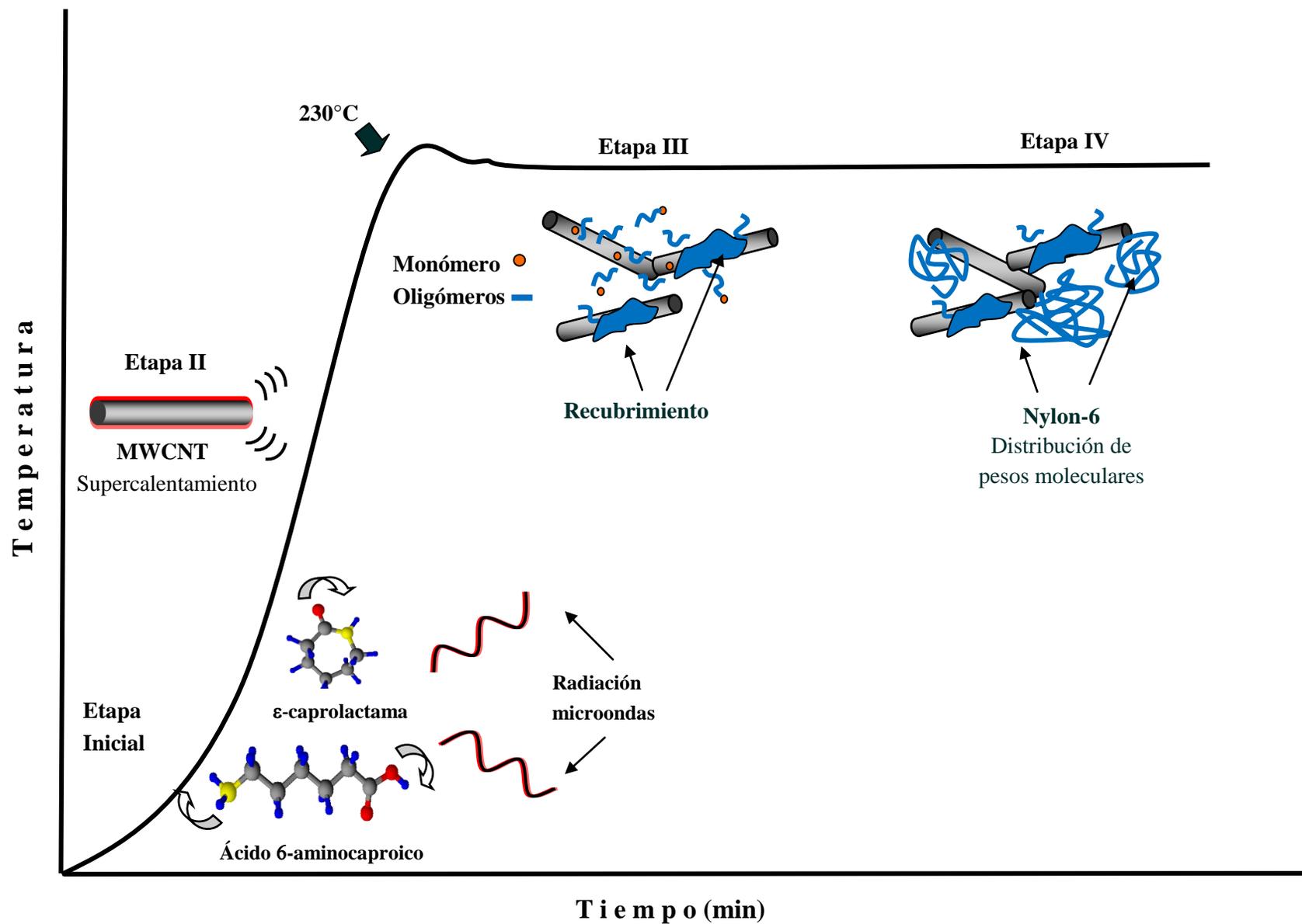


Figura 7.23 Representación gráfica para la formación de MWCNT/Nylon-6.

Conclusiones

En este trabajo fue posible obtener mediante el calentamiento asistido por microondas el homopolímero de Nylon-6 y nanocompuestos de Nylon-6/MWCNT bajo todas las condiciones seleccionadas, los cuales presentan características morfológicas y propiedades térmicas similares a los obtenidos por método de calentamiento convencionales.

Durante la síntesis de los NCPs, la presencia de los MWCNTs incrementa la velocidad de calentamiento del medio de reacción debido a su fuerte interacción con la radiación microondas. La incorporación de los MWCNTs durante la polimerización se vió reflejado en un aumento del Mn del Nylon-6 extraído (5500-7500 g/gmol) en 60% aproximadamente respecto al Nylon-6 sintetizado en ausencia de MWCNTs (3000-5000 g/mol), de igual manera se observó un incremento en Mw y finalmente la polidispersidad del Nylon-6 extraído disminuyó a 2.5 aproximadamente.

La incorporación de los MWCNTs dentro de la matriz de Nylon-6 influye en el comportamiento en la cristalización-fusión ya que funcionan como agentes de nucleación desplazando la Tc en 7°C aproximadamente. Además, propician la formación de cristales de tamaño más uniforme, lo cual se determinó mediante DSC. Por otro lado, mejoran las propiedades eléctricas de la matriz de Nylon-6 obteniéndose valores en el orden de 1×10^{-8} S/cm, propios de un material semiconductor.

El comportamiento durante la cristalización-fusión de los NCPs se puede atribuir preferentemente a la presencia de los MWCNTs que a un cambio en los parámetros de reacción.

Fue posible modificar superficialmente los MWCNTs con cadenas de Nylon-6 aplicando radiación microondas, la cantidad de recubrimiento determinada mediante TGA fue del 8% en peso aproximadamente para todas las muestras obtenidas. Dicho recubrimiento es de tamaño nanométrico y modifica las propiedades superficiales del nanotubo cambiando su naturaleza hidrofóbica a hidrofílica. La presencia de Nylon-6 sobre la superficie de los MWCNTs provoca un decremento en un orden de magnitud en la conductividad eléctrica superficial respecto a los MWCNTs puros (1.37 Siemens).

Los resultados obtenidos al caracterizar los MWCNT/Nylon-6 sugieren que existe una fuerte interacción entre el recubrimiento y los MWCNTs, posiblemente de carácter químico, ya que las cadenas poliméricas se mantienen en la estructura de los MWCNTs aún después de los lavados químicos. Sin embargo, no existe una prueba contundente que determine que en realidad exista una interacción covalente entre los MWCNTs y el Nylon-6.

Referencias bibliográficas

1. Sons, J.W.a., *Polyamides plastics*, in *Encyclopedia of Polymer Science* Vol. 3, p. 618
2. Xiaomei, F., S. Christopher, E. Vaccaro, and D. Scola, *Journal of Polymer Science: Part A*, **2002**, 40, p. 2264-2275.
3. Kohan, M.I., *Nylon Plastics Handbook*. **1995**, Hanser Publications, p. 11.
4. Medellín-Rodríguez, F.J., L. Larios-López, A. Zapata-Espinoza, O. Dávalos-Montoya, P.J. Phillips, and J.S. Lin, *Macromolecules*, **2004**, 37(5), p. 1799-1809.
5. Chen E-C., W.T.M., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2008**, 46, p. 158-169.
6. Phang, I.Y., J. Ma, L. Shen, T. Liu, and W.-D. Zhang, *Polymer International*, **2006**, 55(1), p. 71-79.
7. Saeed, K. and S.-Y. Park, *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 106(6), p. 3729-3735.
8. Galeski, A., A.S. Argon, and R.E. Cohen, *Macromolecules*, **1991**, 24(13), p. 3945-3952.
9. Geil, P.H., *Journal of Polymer Science*, **1960**, 44(144), p. 449-458.
10. Muratoglu, O.K., A.S. Argon, and R.E. Cohen, *Polymer*, **1995**, 36(11), p. 2143-2152.
11. Mark, J.E., ed. *Polymer Data Handbook* 2nd ed. **1999**, Oxford University Press. p. 180.
12. Aharoni, S., *n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties*, 1st ed. **1997**, Wiley, Cap. 2.6.
13. Brandrup, J., E.H. Immergut, and E.A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th ed. **1999**, Wiley Interscience.
14. Chanda, M. and S.K. Roy, *Industrial polymers, specialty polymers, and their applications*, 1st ed. **2008**, CRC Press, p. 14.
15. S. Iijima, T.I., *Nature*, **1991**, 354, p. 56-58.
16. Qian, D., G.J. Wagner, W.K. Liu, M.-F. Yu, and R.S. Ruoff, *Applied Mechanics Reviews*, **2002**, 55(6), p. 495-533.
17. Ajayan, P.M., *Chemical Reviews*, **1999**, 99(7), p. 1787-1800.
18. Moniruzzaman, M. and K.I. Winey, *Macromolecules*, **2006**, 39(16), p. 5194-5205.
19. Odom, T.W., J.-L. Huang, P. Kim, and C.M. Lieber, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104(13), p. 2794-2809.
20. Domingo C. and Santoro G., *Opt. Pura Apl.*, **2007**, 40(2), p. 175.
21. Fischer, J.E., *Carbon Nanotubes*, in *Nanomaterials Handbook* Y. Gogotsi, Editor. **2006**, CRC Press, Cap. 4.
22. Dresselhaus, G., M. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. **2001**, Springer, p. 29-53.

23. Ho Shin, D., K. Han Yoon, O. Hyeong Kwon, B. Ghyl Min, and C. Ik Hwang, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 99(3), p. 900-904.
24. Terrones, M., *Annual Review of Materials Research*, **2003**, 33(1), p. 419-501.
25. Eder, D., *Chemical Reviews*, **2010**, 110(3), p. 1348-1385.
26. Tasis, D., N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, *Chemical Reviews*, **2006**, 106(3), p. 1105-1136.
27. Hirsch, A., *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41(11), p. 1853-1859.
28. Wu, H.-C., X. Chang, L. Liu, F. Zhao, and Y. Zhao, *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20(6), p. 1036-1052.
29. Banerjee S. and Wong S., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2002**, 106(47), p. 12144-12151.
30. Chen Q., D.L., Gao M., Huang S., Mau A., *The Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 105(3), p. 618-622.
31. Ávila-Orta, C.A., V.J. Cruz-Delgado, M.G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández, M.G. Méndez-Padilla, and F.J. Medellín-Rodríguez, *Carbon*, **2009**, 47(8), p. 1916-1921.
32. Kónya, Z., I. Vesselenyi, K. Niesz, A. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, et al., *Chemical Physics Letters*, **2002**, 360(5-6), p. 429-435.
33. Zeng, H., C. Gao, Y. Wang, P.C.P. Watts, H. Kong, X. Cui, et al., *Polymer*, **2006**, 47(1), p. 113-122.
34. Gupta, R., E. Kennel, and K.-J. Kim, *Polymer Nanocomposites Handbook*. **2010**, CRC Press, p. 2.
35. Zhao, X.-Y. and M.-Z. Wang, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 100(4), p. 3116-3122.
36. Utracki, L.A. and M.R. Kamal, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, **2002**, 27(1C), p. 43-67.
37. Sahoo, N.G., S. Rana, J.W. Cho, L. Li, and S.H. Chan, *Progress in Polymer Science*, **2010**, 35(7), p. 837-867.
38. Zhang, W.D., L. Shen, I.Y. Phang, and T. Liu, *Macromolecules*, **2003**, 37(2), p. 256-259.
39. R. Saito, G.D., M. S Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. **1998**, Imperial College Press:London.
40. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, and W.-D. Zhang, *Macromolecules*, **2004**, 37(19), p. 7214-7222.
41. Li, J., Z. Fang, L. Tong, A. Gu, and F. Liu, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2006**, 44(10), p. 1499-1512.
42. Logakis, E., C. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, C. Stergiou, J. Pionteck, et al., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **2009**, 47(8), p. 764-774.
43. Yang, M., Y. Gao, H. Li, and A. Adronov, *Carbon*, **2007**, 45(12), p. 2327-2333.
44. Yan, D., T. Xie, and G. Yang, *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 111(3), p. 1278-1285.
45. Mickelson, E.T., I.W. Chiang, J.L. Zimmerman, P.J. Boul, J. Lozano, J. Liu, et al., *The Journal of Physical Chemistry B*, **1999**, 103(21), p. 4318-4322.
46. Mun, S.J., Y.M. Jung, J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 109(1), p. 638-646.

47. Qu, L., L.M. Veca, Y. Lin, A. Kitaygorodskiy, B. Chen, A.M. McCall, et al., *Macromolecules*, **2005**, 38(24), p. 10328-10331.
48. Kappe, C.O. and A. Stadler, *Introduction: Microwave Synthesis in Perspective. Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. **2006**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
49. Naab, F., O. Dhouhadel, O. Holland, and J. Duggan. *10th International Conference on Particle Induced X-ray Emission and its Analytical Applications*. **2004**. Slovenia.
50. Jacob, J., L.H.L. Chia, and F.Y.C. Boey, *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, 63(6), p. 787-797.
51. Bogdal D., P.A., *Microwave Enhanced Polymer Chemistry and Technology*. **2007**, Blackwell Publishing, Cap.
52. Larhed, M., C. Moberg, and A. Hallberg, *Accounts of Chemical Research*, **2002**, 35(9), p. 717-727.
53. Elander N., Jones J. , Lu S-Y., and Stone-Elander S., *Chemical Society Reviews*, **2000**, 29(4), p. 239-249.
54. Mingos, D.M.P. and D.R. Baghurst, *Chemical Society Reviews*, **1991**, 20(1), p. 1-47.
55. Nütcher, M., B. Ondrushka, W. Bonrath, and A. Gum, *Green Chem*, **2004**, 6, p. 128-141.
56. Strauss, C.R., *Organic Process Research & Development*, **2009**, 13(5), p. 915-923.
57. Kappe, O., D. Dallinger, and S. Murphree, *Practical Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. **2009**, WILEY-VCH.
58. Kharissova, O.V., B.I. Kharisov, and J.J.R.z. Valdés, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49(4), p. 1457-1466.
59. Hayes, B., ed. *Microwave synthesis. Chemistry at the speed of light*. **2002**, CEM Publishing. p. 14-27.
60. Kappe, C.O. and A. Stadler, *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. Vol. 25. **2005**, Wiley.
61. Lewis, D.A., J.D. Summers, T.C. Ward, and J.E. McGrath, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1992**, 30(8), p. 1647-1653.
62. Hoogenboom, R. and U.S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications*, **2007**, 28(4), p. 368-386.
63. Jacob, J., L.H.L. Chia, and F.Y.C. Boey, *Journal of Materials Science*, **1995**, 30(21), p. 5321-5327.
64. de la Hoz, A., A. Diaz-Ortiz, and A. Moreno, *Chemical Society Reviews*, **2005**, 34(2), p. 164-178.
65. Binner J., Hassine N. A., and Cross T., *Journal of Materials Science*, **1995**, 30(21), p. 5389-5393.
66. Loupy, J., *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd ed. Vol. 1. **2006**, Wiley, p. XVII.
67. Wiesbrock, F., R. Hoogenboom, and U.S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, 25(20), p. 1739-1764.

68. Carballido-Reboredo, M.R., **2008**, Tesis de Doctorado, Universidade de Santiago de Compostela
69. Scola, D., X. Fang, S. Hang, and E. Vaccaro, Microwave Synthesis of Polyamides, Polyesters and Polyamideesters. **2003**. United States, US 006515040 B1
70. Vázquez, E. and M. Prato, *ACS Nano*, **2009**, 3(12), p. 3819-3824.
71. Imholt T. J, C.A. Dyke, B. Hasslacher, J.M. Perez, D.W. Price, J.A. Roberts, et al., *Chemistry of Materials*, **2003**, 15(21), p. 3969-3970.
72. Zhihua, P., P. Jingcui, P. Yanfeng, O. Yangyu, and N. Yantao, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **2008**, 40(7), p. 2400-2405.
73. Wadhawan, A., *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 83(13), p. 2683.
74. Park, T.-J., S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, and S.S. Wong, *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, 16(2), p. 141-154.
75. Chen, Y., Z. Iqbal, and S. Mitra, *Advanced Functional Materials*, **2007**, 17(18), p. 3946-3951.
76. Brunetti, F.G., M.A. Herrero, J.d.M. Muñoz, A. Díaz-Ortiz, J. Alfonsi, M. Meneghetti, et al., *Journal of the American Chemical Society*, **2008**, 130(25), p. 8094-8100.
77. Wang, Y., Z. Iqbal, and S. Mitra, *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 128(1), p. 95-99.
78. Tian, R., X. Wang, M. Li, H. Hu, R. Chen, F. Liu, et al., *Applied Surface Science*, **2008**, 255(5, Part 2), p. 3294-3299.
79. Cao H., W.P., Yuan W., Lei H., *Journal of Applied Polymer Science*, **2010**, 115(3), p. 1468-1473.
80. Shim, H.C., Y.K. Kwak, C.-S. Han, and S. Kim, *Scripta Materialia*, **2009**, 61(1), p. 32-35.
81. Chowdhury, S., Y. Chen, Y. Wang, and S. Mitra, *Journal of Materials Science*, **2009**, 44(5), p. 1245-1250.
82. Huang, S., T. Liu, W.-D. Zhang, W.C. Tjiu, C. He, and X. Lu, *Polymer International*, **2010**, 59(10), p. 1346-1349.
83. Wu, H.-X., X.-Q. Qiu, W.-M. Cao, Y.-H. Lin, R.-F. Cai, and S.-X. Qian, *Carbon*, **2007**, 45(15), p. 2866-2872.
84. Odian, G., *Step Polymerization*, 4 ed. Principles of Polymerization. **2005**, John Wiley & Sons, p. 572.
85. Paton, K.R. and A.H. Windle, *Carbon*, **2008**, 46(14), p. 1935-1941.
86. Vega-Diaz, S., F.J. Medellín-Rodríguez, S. Sánchez-Valdés, B. Handy, M. Mata-Padilla, and O. Dávalos-Montoya, *The Open Macromolecules Journal*, **2008**, 2, p. 19-25.
87. Cruz-Delgado, V.J., **2009**, Tesis de Doctorado, Centro de Investigación en Química Aplicada
88. Lin, L. and A.S. Argon, *Macromolecules*, **1992**, 25(15), p. 4011-4024.
89. Medellín-Rodríguez, F.J., P.J. Phillips, and J.S. Lin, *Macromolecules*, **1996**, 29(23), p. 7491-7501.
90. Shiau, S.-H., C.-Y. Kuo, C. Gau, and C.-W. Liu, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2007**, 46(9B), p. 6335-6338.
91. Nogales, A., G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, I. Šics, B.S. Hsiao, et al., *Macromolecules*, **2004**, 37(20), p. 7669-7672.

92. Al-Saleh, M.H. and U. Sundararaj, *Carbon*, **2009**, 47(1), p. 2-22.
93. Sáenz-Galindo, A., B. Huerta-Martínez, V.J. Cruz-Delgado, and C. Ávila Orta. **2006**. Saltillo, Coah. SPM 2006:021
94. Ma, P.C., J.-K. Kim, and B.Z. Tang, *Carbon*, **2006**, 44(15), p. 3232-3238.
95. Wang, C.-F., W.-Y. Chen, H.-Z. Cheng, and S.-L. Fu, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2010**, 114(37), p. 15607-15611.
96. Misra, A., J. Giri, and C. Daraio, *ACS Nano*, **2009**, 3(12), p. 3903-3908.
97. Ye, Z., W.D. Deering, A. Krokhin, and J.A. Roberts, *Physical Review B*, **2006**, 74(7), p. 075425.
98. Sherman Hsu, C., *Infrared Spectroscopy*, in *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry* F. Settle, Editor. **1997**, Prentice Hall, Cap. 15.
99. Knill, C.J. and J.F. Kennedy, *Polymer International*, **1996**, 40(4), p. 316-316.
100. Olsen, E., *Espectroscopía Raman*, in *Métodos Ópticos de Análisis*. **190**, Reverte, Cap. 6.
101. Ávila Orta, C., **1997**, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
102. Skoog, D. and J. Holler, *Principios de Análisis Instrumental*, 5ta ed. **1998**, McGraw-Hill, p. 870-874.

Trabajo a futuro

- Realizar experimentos a tiempos cortos para determinar de una forma más precisa el cambio en el peso molecular conforme aumenta el tiempo de reacción.
- Proponer un sistema para ser utilizado dentro del digestor de microondas para llevar a cabo la extracción del agua formada durante la reacción.
- Llevar a cabo las reacciones de polimerización en un horno monomodal.
- Evaluar de forma más precisa el efecto de la radiación microondas a diferentes condiciones sobre los MWCNTs al dispersarlos en un solvente transparente a la radiación.

Abreviaturas

CNT	Nanotubo de carbono
ΔH_m	Entalpía de fusión
MWCNT	Nanotubo de carbono de pared múltiple
p-MWCNT	Nanotubo de carbono de pared múltiple sin purificar
A-MWCNT	Nanotubo de carbono funcionalizado con grupos carboxilo
MWCNT/Nylon-6	Nanotubos de carbono de pared múltiple modificados con Nylon-6
Nylon-6/MWCNT	Nanocompuesto de Nylon-6 y nanotubos de carbono de pared múltiple
PC	Policarbonato
PCL	Policaprolactona
PMMA	Polimetil metacrilato
PP	Polipropileno.
q^*	Vector de dispersión máximo
SWNT	Nanotubos de carbono de pared sencilla
T_c	Temperatura de cristalización
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión
X_c	Grado de cristalinidad

Anexo I. Técnicas de caracterización

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Es una de las técnicas espectroscópicas más comunes utilizada para identificar todo tipo de compuestos orgánicos, así como de muchos inorgánicos. Simplemente, es la medición de la absorción de las diferentes frecuencias de IR de una muestra que está colocada en la trayectoria de un haz de infrarrojo. El objetivo principal de éste análisis es determinar los grupos funcionales de un compuesto. Cada grupo funcional absorbe en una frecuencia característica este tipo de radiación.[98]

Una molécula presenta un momento dipolar (**Figura A.1**) debido a la distribución no simétrica de las cargas, puesto que algunos átomos tienen mayor densidad electrónica que otros. A temperaturas arriba del cero absoluto, todos los átomos en las moléculas están en continua vibración uno respecto de otro. Cuando la distancia entre los centros fluctúa, como sucede en una vibración, se establece un campo eléctrico oscilante que actúa con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de radiación iguala a la frecuencia natural de la molécula, ocurre una transferencia de energía que provoca un cambio en la amplitud de la vibración molecular. Como consecuencia hay absorción de radiación.

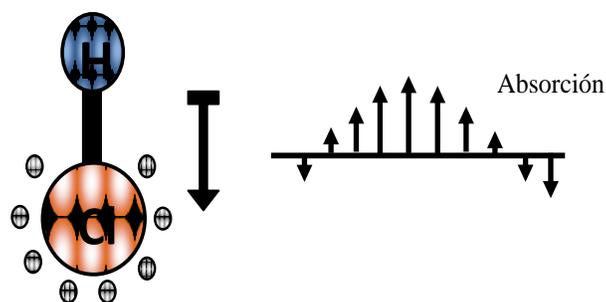


Figura A.1 Esquema del momento dipolar químico y de la absorción de radiación infrarrojo.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

También es conocida como cromatografía de exclusión por tamaño. Mediante esta técnica es posible determinar la distribución y peso molecular de polímeros. La medición se efectúa

introduciendo una solución diluida de polímero en una fase móvil, la cual transporta las moléculas a un conjunto de columnas empacadas con un medio poroso, aquí la separación de las moléculas se basa en el tamaño de las mismas en solución. Un detector continuamente monitorea el material que sale de las columnas en función del tiempo, a medida que las moléculas de diferentes tamaño eluyen son detectadas y registradas de acuerdo a su concentración. [99]

La separación se basa en que las moléculas de menor tamaño se difunden más fácilmente dentro de los poros de la columna que las moléculas grandes. Por lo tanto, su tiempo de retención es mayor. De esta forma se obtendrá una distribución de pesos moleculares, donde las moléculas mayores eluyen primero y las pequeñas al final. Esta distribución se esquematiza en la **Figura A.2**.

Mediante GPC es posible obtener pesos moleculares promedio como: Peso molecular promedio en número (M_n), Peso molecular promedio en peso (M_w); Índice de polidispersidad (I_p).

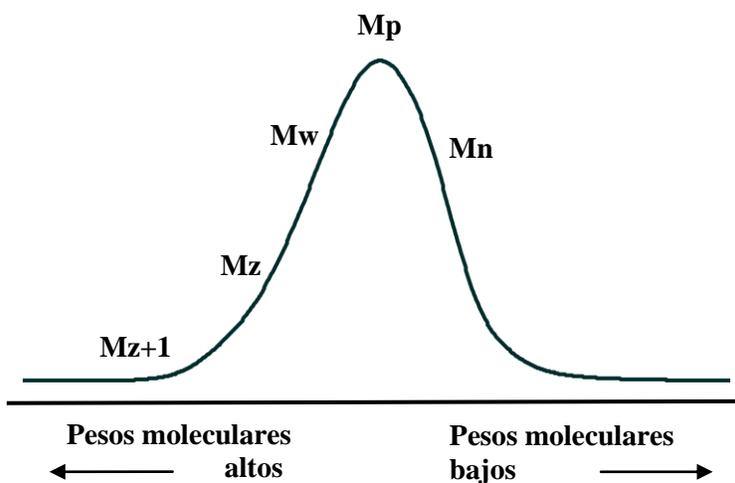


Figura A.2 Distribución de pesos moleculares.

Espectroscopía Raman

Es una técnica de espectroscopía que registra información sobre las vibraciones de enlaces covalentes en la moléculas. Es sensible a los enlaces simétricos por lo que resulta excelente para la caracterización de cadenas moleculares, redes cristalinas, etc.

El análisis mediante ésta técnica se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de una frecuencia determinada (ν_0) sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, por medio del estudio de la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada (aproximadamente un 99%) posee la misma frecuencia que la radiación incidente, a éste fenómeno se le conoce como dispersión Rayleigh, sólo una pequeña fracción (menor al 1%) presenta una variación en la frecuencia. La diferencia entre estas nuevas frecuencias (llamadas bandas Raman) y la frecuencia original es característica de la molécula irradiada y numéricamente igual a algunas frecuencias de vibración y de rotación de la molécula.[100]

Un diagrama energético que representa este fenómeno, se describe en la **Figura A.3** Cuando un fotón incidente de energía $h\nu_0$, (donde h es la constante de Planck) interacciona con una molécula, esta pasa de forma transitoria a un nivel de energía vibracional o rotacional superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles permitidos emitiendo un fotón, si la frecuencia de este fotón es idéntica a la incidente se observa la dispersión Rayleigh. Por otro lado, si la molécula queda en un estado energético de frecuencia diferente se presentará la dispersión Raman.

En la dispersión Raman, parte de la energía del fotón incidente puede excitar la molécula a un nivel vibracional o rotacional de mayor energía y la radiación dispersada por la molécula (llamada línea Stokes) será de una frecuencia correspondiente a una energía menor. Por otro lado, si las moléculas se encuentran en un estado ya excitado, la molécula puede aportar esta energía extra al fotón dispersado de forma que la radiación emitida (llamada línea anti-Stokes) tendrá una energía superior a la radiación incidente en una cantidad correspondiente a la transición energética vibracional o rotacional de la molécula (puesto que la dispersión Raman implica una variación de energía, el choque entre la molécula y el fotón incidente es inelástico).

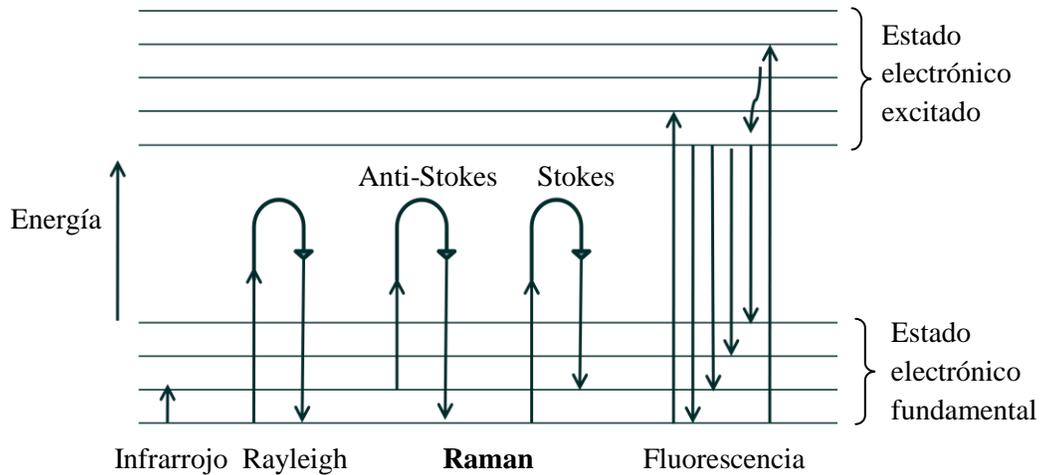


Figura A.3 Estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

Ángulo de contacto

El ángulo de contacto hace referencia al ángulo que forma la superficie de un líquido cuando entra en contacto con un sólido. El valor de éste ángulo está principalmente en función de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de 90° , teniendo como resultado que el líquido moja la superficie. En la **Figura A.4** se representa en comportamiento del ángulo de contacto dependiendo de la naturaleza de la superficie estudiada.

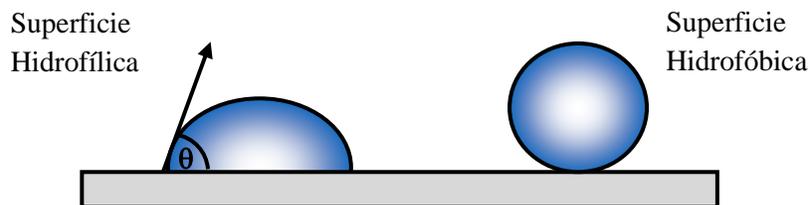


Figura A.4 Representación del comportamiento del ángulo de contacto en diferentes superficies.

Dispersión de Rayos-X de ángulo amplio (WAXS)

Mediante ésta técnica es posible determinar la posición de los átomos presentes en un arreglo cristalino. Las distancias atómicas e interatómicas se dispersan en ángulos mayores. El modelo que se obtiene mediante la dispersión de Rayos-X en ángulo amplio, ofrece información acerca del estado de fase, la simetría de los cristales y la estructura molecular.

Los Rayos-X se producen por un bombardeo de un ánodo metálico con un haz de electrones de alto voltaje (20-50 KV). La conversión de electrones a Rayos-X se efectúa en la superficie del ánodo y es un proceso de baja eficiencia, puesto que la mayor parte de energía se convierte en calor. Este proceso se lleva a cabo en un tubo de vacío y la radiación se dirige al exterior a través de una ventana de berilio en forma de un rayo bien delimitado.

Los Rayos-X dispersados son detectados por su acción sobre una película o placa fotográfica, o por medio de un contador de radiación y un amplificador electrónico que alimenta a un registrador.

Dispersión de Rayos-X de ángulo bajo (SAXS)

Es un método usado frecuentemente para investigar la micro estructura lamelar de polímeros semicristalinos, esto es, para caracterizar la periodicidad estructural en un orden de 1-50 nm por medio del análisis del patrón de dispersión a ángulos bajos desde un haz directo de Rayos-X. Mediante SAXS es posible determinar diferentes parámetros de muestras como forma, tamaño, estructura interna, cristalinidad y porosidad.

La técnica se fundamenta en la ley de la reciprocidad, la cual provee una relación inversa entre el tamaño de partícula y el ángulo de dispersión. Debido a la reciprocidad, las heterogeneidades de dimensiones coloidales producen la dispersión de Rayos-X y presentan efectos de interferencia a ángulos bajos (menor de 1.5°). La intensidad de dispersión aumentará con el grado de contraste entre las densidades electrónicas de las regiones que producen heterogeneidad. En los polímeros semicristalinos, las heterogeneidades son provocadas por estructuras lamelares, debido a que contienen regiones cristalinas y amorfas

de manera alternada las cuales poseen densidades electrónicas diferentes, y por lo tanto, hacen posible la dispersión.

Para sistemas que cristalizan desde el fundido, es común observar un máximo en la intensidad de dispersión a bajos ángulos (como se muestra en la **Figura A.5**) asociada con el periodo largo (L), el cual hace referencia al espacio que se encuentra entre las lamelas. La periodicidad L está relacionada con el vector q en el máximo de dispersión de acuerdo a : $L= 2\pi/q_{\max}$ [101]

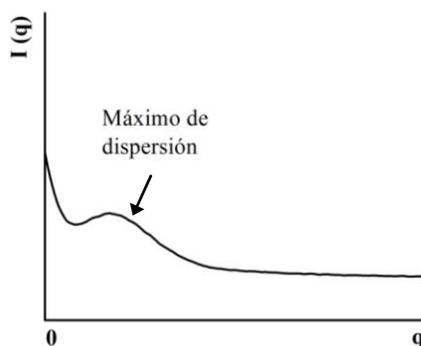


Figura A.5 Esquema de una curva típica de SAXS de un polímero semicristalino.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Es una técnica de análisis térmico que se basa en las diferencias de calor aportado a una muestra y a una referencia en función de la temperatura cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado.[102] Esto se logra colocando sensores de temperatura conectados mediante un circuito puente. Cualquier cambio en la temperatura, ya sea en la muestra o en la referencia, es compensado suministrando (proceso endotérmico) o extrayendo un flujo de calor (proceso exotérmico) con el objetivo de mantener ambas muestras a la misma temperatura.

Por medio del DSC es posible observar procesos de fusión y cristalización en polímeros, así como determinar otras transiciones térmicas. En la **Figura A.6** se muestran las diferentes transiciones que se presentan dependiendo de la naturaleza del polímero.

- Transiciones de 1er. Orden: Se identifican por medio de curvas o picos (exotérmicos o endotérmicos) dan información de las temperaturas y calores de reacción o transición.
- Transiciones de 2º Orden: Se observan mediante un cambio de pendiente o línea base, debido a los cambios en el calor específico o capacidad calorífica (Tg, Cp).

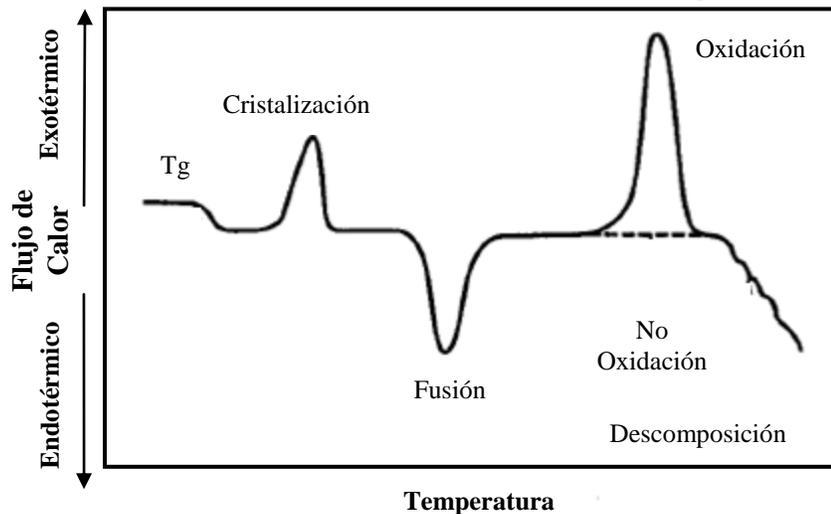


Figura A.6 Termograma característico de DSC.

Análisis termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo, al ir incrementando la temperatura de la muestra. La representación de la pérdida de masa en función del tiempo se denomina termograma. Las medidas pueden ser llevadas a cabo de forma isotérmica y dinámica. En el caso isotérmico, la muestra es sometida a temperatura constante y existe una variación de tiempo y de la atmósfera de prueba. Para el análisis dinámico la temperatura se incrementa con la variación de la velocidad de calentamiento y se puede cambiar el tipo de atmósfera.

Algunas aplicaciones de este tipo de análisis es la identificación de polímeros, determinación de contenido de humedad, estabilidad térmica de polímeros, cuantificación de componentes en materiales formulados y la temperatura a la cual ocurre la máxima pérdida en peso.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es una técnica muy versátil que permite el análisis de la microestructura, morfología y composición química de los materiales. El SEM utiliza un haz focalizado de electrones los cuales colisionan a largo de la superficie de la muestra para producir de señales que eventualmente son convertidas en una imagen en la pantalla. Debido a que los electrones poseen una longitud de onda menor que la luz es posible conseguir una resolución mayor que un microscopio óptico.

El espesor del recubrimiento depositado en las superficie de los MWCNTs fue analizado con ayuda de un microscopio de la marca JEOL®, modeloJSM-74101F (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM).

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Al igual que en SEM, utiliza electrones como fuente de luz que se encuentra en la parte superior del microscopio, los cuales viajan a través de una columna a alto vacío. Dependiendo de la densidad del material, algunos de los electrones son dispersados y se desprenden del haz, mientras que los electrones que no fueron dispersados atraviesan la muestra impactándose contra una pantalla fluorescente dando origen a una imagen del espécimen.