TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ERNESTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ FIRMA

TITULO: <u>Funcionalización de Nanopartículas por Plasma y su Efecto en</u> las Propiedades de Nanocompuestos Poliméricos.

ASESORES: Dra. María Guadalupe Neira Velázquez FIRMA Dr. Luis Francisco Ramos de Valle FIRMA

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

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

Saltillo, Coahuila, a <u>18</u> de <u>enero</u> de <u>2011</u>



Sello de la Institución

Dr. Juan Méndez Nonell Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

CIQA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

FUNCIONALIZACION DE NANOPARTÍCULAS POR PLASMA Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

PRESENTA:

M. C. ERNESTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

ASESORES:

DR. LUIS FRANCISCO RAMOS DE VALLE DRA. MARÍA GUADALUPE NEÍRA VELÁZQUEZ

Saltillo, Coahuila. Enero 2011

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

TESIS

Funcionalización de Nanopartículas por Plasma y su Efecto en las Propiedades de Nanocompuestos Poliméricos

Presentada por:

ERNESTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorado por:

Dra. María Guadalupe Neira Velázquez Dr. Luis Francisco Ramos de Valle

SINODALES Dr. Alfredo Rosales Jasso Dr. Dámaso Navarro Rodríguez Presidente Secretario Dr. Carlos A. Avila Orta Dr. José Carlos Ørtiz Cisneros 2dø. Vocal 1er. Vocal **Dr. Felipe Avalos Belmontes 3er. Vocal** Saltillo, Coahuila Enero, 2011

DECLARACIÓN

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

Saltillo, Coahuila a 18 de enero de 2011

ERNESTO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

Nombre y Firma

A mis padres y hermanos

-

.

"La mayoría de las nuevas tecnologías incrementan la brecha entre ricos y pobres, pero la promesa de la nanotecnología representa una oportunidad para cerrar dicha brecha"

Peter Singer

AGRADECIMIENTOS

- > A mi familia quien ha sido el soporte moral, económico y siempre han creído en mí.
- > Al CONACYT por el apoyo económico para llevar a cabo mis estudios de doctorado.
- A CIQA por permitirme la facilidad de infraestructura humana como material para realizar mi parte experimental adecuadamente.
- ➢ A los dirigentes del programa de posgrado de CIQA por realizar la gestión correspondiente para obtener el apoyo de beca terminal.
- A la Dra. M. Guadalupe Neira Velázquez por su apoyo incondicional, comprensión y consejos que han contribuido a obtener un mejor trabajo.
- Al Dr. L. Francisco Ramos de Valle por su dirección y apoyo durante mi estancia en CIQA.
- A mis sinodales: Dr. Carlos Ávila Orta, Dr. Alfredo Rosales y Dr. Dámaso Navarro quienes con sus comentarios y sugerencias han contribuido de manera importante a profundizar en la línea de investigación seguida, durante cada una de las etapas del presente trabajo.
- Al Dr. Arturo Ponce por sus comentarios y enseñanzas en aspectos de la microscopía electrónica de transmisión.
- Al Dr. Pascual Bartolo Pérez y Dr. Miguel Ávalos Borja por permitir realizar análisis de XPS y EELS, respectivamente.
- A la M. C. Mónica Ceniceros y M. C. Enrique Barriga por la preparación y mediciones de muestras por microscopía electrónica de transmisión.

> A la coordinación de laboratorio central de instrumentación analítica

- ✓ M. C. M. Luisa López Quintanilla por su soporte técnico en las mediciones de microscopía electrónica de Barrido.
- ✓ Lic. María Guadalupe Méndez Padilla por su apoyo en los análisis de DSC y TGA.
- M. C. Blanca Margarita Huerta Martínez por su apoyo en las mediciones de difracción de rayos X.

- ✓ M. C. Silvia Torres Rincón por su apoyo en la determinación de pesos moleculares.
- ✓ Lic. Josefina Zamora Rodríguez por su apoyo en la preparación de cortes por fractura criogénica de nanocompuestos.

> Al laboratorio de ensayos Físico-mecánicos

- ✓ M. C. Alfredo Cárdenas Quiñones por la facilidad de permitirme realizar los acondicionamientos y las mediciones de tensión de los nanocompuestos.
- ✓ M. C. Jesús Guadalupe Quiróz López por su apoyo y facilidad en el entrenamiento de preparación de muestras para ensayos mecánicos.
- ✓ Lic. Hilda Lucia Prado López por su apoyo y entrenamiento para el uso de la máquina de tensión.

> Al departamento de procesos de transformación de plásticos

- ✓ Tec. Juan Francisco Zendejo Rodríguez por su apoyo y facilidad en el uso de la cámara Brabender y prensas hidráulicas.
- ✓ Ing. Rodrigo Cedillo García por su apoyo y consejos para el uso de presas y cámara Brabender.
- Sr. Manuel López por su apoyo incondicional en la facilidad de material en general.
- Al Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa por su invaluable amistad, consejos y guía para seguir en la formación científica.
- > A la M. C. Rosa Julia Rodríguez por su gran amistad.
- > Al M. C. Pablo González Morones por su apreciada amistad.
- Un agradecimiento muy especial a mi gran amigo Alfonso Zúñiga Portillo por ser una persona entregada al servicio de los demás y quien a través de sus enseñanzas me ha inducido al camino de la reflexión y concientización en muchos aspectos de la vida.
- > A mi novia Laura Carranza Ramírez por su gran amor y apoyo incondicional.

SIGLAS Y ACRÓNIMOS UTILIZADOS

NM: Nanomateriales

CNFs: Nanofibras de Carbón

CNFs-F: Nanofibras de Carbón Funcionalizadas

CNTs: Nanotubos de Carbón

SWCNT: Nanotubos de Carbón de Pared Sencilla

MWCNT: Nanotubos de Carbón de Paredes Múltiples

MMT-Na⁺: Montmorillonita de sodio

MMT-Na⁺-F: Montmorillonita de sodio funcionalizada

TEM: Microscopia Electrónica de Transmisión

HRTEM: Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido

FESEM: Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo

STEM-HAADF: Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión de Campo Oscuro con Alto Ángulo Anular.

TGA: Análisis Termogravimétrico

FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo de Transformada de Fourier

DSC: Calorimetría Diferencial de Barrido

WAXD: Difracción de rayos X en Ángulos Amplios

PP: Polipropileno

LDPE: Polietileno de Baja Densidad

MACROSIPLAS: Macromoléculas Orgánicas Sintetizadas por Plasma

LISTA DE PUBLICACIONES

M. Guadalupe Neira-Velázquez, L. Francisco Ramos-deValle, **Ernesto Hernández-Hernández**, Arturo Ponce-Pedraza, S. Guadalupe Solís-Rosales, Pascual Bartolo-Pérez, Virgilio A. González González. Surface modification of nanoclays by plasma polymerization of ethylene. **Aceptado**. *Plasma processes and polymers (2011)*.

E. Hernández-Hernández, M. G. Neira-Velázquez, L. F. Ramos-deValle, A. Ponce, D. Weinkauf. Changing the Surface Characteristics of CNF, from Hydrophobic to Hydrophilic, Via Plasma Polymerization with Acrylic Acid. *Journal of Nano Research* 9 (2010), 45-53.

E. Hernández, M. G. Neira, L. F. Ramos, A. Ponce and M. G. Sánchez. Nanocoating on Carbon Nanofibers by Plasma Polymerization of Ethylene Gas. In nanotubes and related nanostructures-2009. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 1204, K-05-33.

E. Hernández-Hernández, M. G. Neira-Velázquez, L. F. Ramos-deValle. Surface Modification of Carbon NanoFibers (CNF) Via deposition of an Ultra-Thin Coating of Plasma Polymerized Poly(Acrylic Acid) and Its Effect on the Properties of PolyAmide 6/ CNF Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009. Vol. 112, pp. 3510-3518.

E. Hernández-Hernández, M.G. Neira-Velázquez, L. F. Ramos-de Valle, A. Ponce, M. Ávalos-Borja, P. Bartolo-Pérez. Covalent functionalization of carbon nanofibers by plasma: An imaging and spectroscopy unified view. En proceso, 2011.

Se esta en proceso de preparación de un par de artículos científicos más en lo referente al efecto de las nanopartículas funcionalizadas sobre las propiedades de las poliolefinas. También se ha participado en otros trabajos publicados relacionados con el tema y se han presentado más de 10 trabajos en congresos nacionales e internacionales.

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la funcionalización de nanofibras de carbón (CNFs) y montmorillonita de sodio (MMT-Na⁺) mediante polimerización por plasma de etileno. Se utilizan técnicas de microscopía electrónica y espectroscópicas para evaluar la modificación de las nanopartículas. Para el caso de las nanoarcillas, se encontró evidencia por XPS de la formación de enlaces químicos de C-Si y C-O-Al. La presencia de material orgánico dentro de las galerías se determinó por difracción de rayos X en donde se observó un incremento en la distancia interlaminar de las arcillas. Se propuso un modelo esquemático de la posible distribución de distancias interlaminares, a partir de la deconvolución de la señal de difracción del plano [001] de las nanoarcillas. Además se corroboró mediante HRTEM la presencia de material orgánico dentro de las galerías y también sobre la superficie de los tactoídes.

En el caso de las CNFs, se presenta evidencia de la funcionalización mediante la depositacion de nanorecubrimientos sobre la superficie de las nanofibras por medio de HRTEM. Las interacciones entre las CNFs y la parte orgánica fueron estudiadas por espectroscopia Raman, mostrando una disminución en la frecuencia de las bandas D y G. El cambio en las propiedades superficiales se estudió mediante pruebas de dispersión en cloroformo, en donde se observó una excelente interacción para CNFs funcionalizadas y pobre con CNFs puras.

Adicionalmente, se estudió el efecto que tiene la funcionalización de las nanopartículas en las propiedades mecánicas, térmicas y estructurales de nanocompuestos a base de poliolefinas. Los nanocompuestos se prepararon en el estado fundido utilizando una cámara brabender de 75 cm³. Se prepararon nanocompuestos de polipropileno (PP) con CNFs a concentraciones de 0, 1, 3 y 5 % en peso. También prepararon nanocompuestos de polietileno de baja densidad (LDPE)/CNFs a contenidos de CNFs de 0, 1 y 3 % en peso. Las nanoarcillas se mezclaron con PP a concentraciones de 0, 1, 3 y 5 % en peso.

De manera general se encontró que la funcionalización de las nanopartículas promueve la dispersión y adhesión interfacial con las poliolefinas. La cristalinidad del polímero también es afectada significativamente por las nanopartículas funcionalizadas y además se observó un incremento en el grado de orientación de los cristales del polímero en el nanocompuesto por la presencia de las nanoestructuras funcionalizadas. Para el caso de nanocompuestos de PP con MMT-Na⁺, se encontró que la funcionalización inhibe la formación de la fase ß del PP; mientras de las nanoarcillas puras promueven dicha fase. El módulo de Young se mejora en mayor medida para nanocompuestos de LDPE/CNFs-F, lo cual se explica debido a una mejor interacción interfacial por la similitud en las estructuras químicas entre ambas fases. Gran parte de las propiedades son explicadas y discutidas en términos de dispersión y adhesión interfacial.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOSI
SIGLAS Y ACRÓNIMOS UTILIZADOS III
LISTA DE PUBLICACIONESIV
RESUMENV
LISTA DE FIGURAS
LISTA DE TABLAS11
CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE 12
1.1 ANTECEDENTES
1.1.1 Generalidades
1.1.2 Nanoestructuras en el pasado13
1.1.3 Propiedades de las partículas a nanoescala14
1.1.4 Propiedades de las nanoestructuras tubulares de carbón16
1.1.5 Nanocompuestos poliméricos, perspectivas y propiedades mejoradas por el uso de nanopartículas de carbón
1.1.6 Dispersion, intercalado y exfoliación de nanoarcillas
1.2 ESTADO DEL PLASMA23
1.2.1 Generalidades y propiedades del plasma
1.2.2 Plasmas de radio frecuencia25
1.2.3 Polimerización por plasma y mecanismo de formación de macromoléculas
1.2.4 Mecanismo de formación de macromoléculas por plasma del etileno
1.2.5 Funcionalización de nanoestructuras a base de carbón y silicoaluminatos por medio de plasma
1.2.6 Recientes aplicaciones de nanoestructuras funcionalizadas por plasma y sus perspectivas. 35
1.2.7 Aspectos importantes a considerar para la funcionalización de nanoestructuras
CAPITULO 2. ALCANCES DEL TRABAJO
2.1 Motivación
2.2 Hipótesis

2.3 Objetivos	0
2.3.1 General	0
2.3.2 Particulares	0
2.4 Materiales4	1
2.5 Métodos	1
2.5.1 Reactor de plasma de RF diseñado en CIQA para la modificación de nanopartículas 4	1
2.5.2 Funcionalización de CNFs por plasma de gas etileno 4	13
2.5.3 Funcionalización de nanoarcillas por plasma de gas etileno4	4
2.6 Preparación de nanocompuestos LDPE/CNFs, PP/CNFs y PP/Na ⁺ -MMT	ł5
2.7 Técnicas de caracterización empleadas 4	15
2.7.1 Nanopartículas4	15
2.7.2 Nanocompuestos4	1 7
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA FUNCIONALIZACIÓN D NANOESTRUCTURAS4)E 8
3.1. Funcionalización de nanoarcillas por plasma de etileno4	18
3.1.1 Modelo esquemático propuesto para la modificación nanoarcillas por plasma5	;9
3.2. Funcionalización de nanofibras de carbón por plasma de gas etileno6	50
CAPITULO 4. EFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE LA NANOESTRUCTURAS SOBRE LAS PROPIEDADES DE POLIOLEFINAS6	1S 54
4.1. Propiedades Estructurales, Térmicas y de Tensión de Nanocompuestos PP/CN Funcionalizadas por Plasma	Fs 54
4.2. Propiedades Estructurales, Térmicas y de Tensión de Nanocompuestos de LDPE/CN Funcionalizadas por Plasma	Fs 73
4.3. Propiedades Estructurales, Térmicas y de Tensión de Nanocompuestos de PP/MMT-N Funcionalizadas por Plasma	la⁺ 32
CONCLUSIONES	1
RECOMENDACIONES	12
TRABAJO FUTURO9	13
REFERENCIAS)3

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. Morfología de diferentes NM utilizados para reforzar nanomateriales......16

Figura 4. Módulo de elasticidad de algunos materiales y nanomateriales......17

Figura 7. Ilustración de los diferentes grados de dispersión de nanoarcillas en polímeros y sus imágenes de TEM y difractogramas asociados. Tomado y adaptado al español de referencia [49, 50]......22

Figura 11. Posibles mecanismos de funcionalización de SWCNT. Tomado de referencia [58]......32

 Figura 14. Diversas aplicaciones potenciales de CNFs y CNTs funcionalizadas por plasma......36

Figura 15. Aspectos morfológicos que dificultan la funcionalización de nanoestructuras. A) Figura 16. Esquema del reactor de plasma de RF diseñado en CIQA para la modificación de Figura 17. Representación esquemática del reactor utilizado para adsorber el gas de etileno dentro de Figure 18. Espectros de FTIR de MMT Na⁺ (A) MMT- Na⁺-F (B). La foto insertada representa la Figura 19. Espectros Raman de MMT-Na⁺ (A) y MMT-Na⁺-F (B) obtenidos con un láser de 633 nm.50 Figura 20. Termogramas obtenidos por TGA de MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F. La figura insertada muestra Figura 21. Difractogramas de rayos X de MMT-Na⁺ (A) y MMT-Na⁺-F (B) en función del vector de Figura 22. Deconvolución de la señal del plano [001] mediante ajuste Gaussiano de (A) MMT-Na⁺ y Figura 23. Áreas relativas de posibles distribuciones interlaminares en un tactoide del plano [001] de Figura 24. Espectros de XPS para MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F......55 Figura 25. Espectro EDX de (A) MMT-Na⁺-F (B) obtenido por STEM-HAADF y (C) su respectivo Figura 26. Espectros de XPS en energías de enlace del Si 2p (izquierda) y C 1s (derecha). A) MMT-Figura 27. Micrografías obtenidas por HRTEM de MMT-Na⁺ y su vector de dispersión calculado con Figura 28. Micrografías tomadas por HRTEM de MMT-Na⁺-F. A) Polímero dentro de los tactoídes. B) Nanopelícula depositada sobre la superficie de los tactoídes......59 Figura 29. Representación esquemática de nanoarcillas modificadas por plasma de gas etileno.60 Figura 30. FTIR de nanofibras de carbón puras (A) y funcionalizadas (B) por plasma de gas etileno..61 Figura 31. Espectros Raman de CNFs puras y funcionalizadas por plasma de etileno adquiridos con

9

Figura 32. Micrografías de TEM de nanofibra de (A) pura y (B) funcionalizada. Las fotos insertadas muestran la dispersión de CNFs en cloroformo
Figura 33. Difractogramas de nanocompuestos PP/CNFs (A) al 3% y (B) 5 % wt. Esquema insertado. Modelo propuesto por Lu K. y col. [103] y adaptado para el presente trabajo
Figura 34. Propiedades térmicas y estructurales de nanocompuestos PP/CNFs. A) Termogramas de fusión de nanocompuestos de PP/CNFs. B) Cristalinidad de nanocompuestos en función del contenido de CNFs
Figura 35. Termogramas de cristalización de nanocompuestos de PP/CNFs67
Figura 36. Análisis termogravimétrico de nanocompuestos de PP/CNFs a diferentes concentraciones.68
Figura 37. Diagramas de esfuerzo-deformación de nanocompuestos PP/CNFs. A) PP/CNFs 1% wt. B) PP/CNFs 5% wt
Figura 38. Módulos de tensión de nanocompuestos PP/CNFs en función del contenido de CNFs puras y tratadas por plasma
Figura 39. Micrografías de SEM de nanocompuestos PP/CNFs al 3% wt. A) PP/CNFs puras. B) PP/CNFs-F
Figura 40. Micrografía obtenidas por SEM de nanocompuestos de PP/CNFs 3% wt a 25 kX72
Figura 41. Micrografía de SEM de nanocompuestos de PP/CNFs-F 1 % wt, donde se pretende mostrar evidencias de adhesión interfacial
Figura 42. Patrones de difracción de rayos X de nanocompuestos LDPE/CNFs 3 % wt74
Figura 43. Termogramas de fusión obtenidos por DSC de A) nanocompuestos de LDPE/CNFs al 3% wt a una velocidad de 10 °C/min. B) Cristalinidad de los nanocompuestos en función del contenido de CNFs
Figura 44. Curvas de cristalización de nanocompuestos de LDPE/CNFs al 3% wt76
Figura 45. Análisis termogravimétrico de nanocompuestos de LDPE/CNFs a una concentración del 3 % wt
Figura 46. Diagramas esfuerzo-deformación de nanocompuestos de LDPE/CNFs. A) 1% wt, B) 3% wt
Figura 47. Mejora en el módulo de tensión entre nanocompuestos de LDPE que contienen CNFs puras y tratadas por plasma
Figura 48. Micrografías de SEM de nanocompuestos que contienen nanofibras al 3% wt. A) LDPE/CNFs, B) LDPE/CNFs-F

Figura 53. Termogramas de cristalización de nanocompuestos de PP con nanoarcillas al A) 5 % wt y B) Temperatura media de cristalización de los nanocompuestos en función del contenido de MMT...86

Figura 57. Micrografías de TEM de nanocompuestos PP/MMT-Na⁺-F 5% wt a diferentes escalas......91

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Energías de enlace de algunas estructuras orgánicas	27
Tabla 2. Valores de las distintas propiedades mecánicas de nanocompuestos PP/CNFs obtenidas de diagramas esfuerzo deformación.	e los 70
Tabla 3. Propiedades mecánicas de nanocompuestos LDPE/CNFs.	80

CAPITULO 1. ESTADO DEL ARTE

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Generalidades

El uso de nanomateriales (NM) para reforzar polímeros ha impulsado en gran medida el desarrollo de la nanotecnología, ya que representa una de las áreas con mayor potencial de aplicabilidad de los materiales denominados nanocompuestos. Su éxito radica en las propiedades inherentes de los materiales a escala nanométrica; tales como su gran área superficial por unidad de peso, propiedades ópticas, eléctricas, térmicas, mecánicas, entre otras. La incorporación de NM a las matrices poliméricas en bajas concentraciones (< 8 % wt), igualan y hasta superan las propiedades de compuestos tradicionales que normalmente emplean concentraciones de hasta el 50 % [1, 2]. Por esta razón existe la tendencia generalizada de utilizar nanocompuestos para diferentes aplicaciones. El primer reporte de un material nanocompuesto fue registrado a principios de 1990 en los laboratorios de investigación de Toyota para un compuesto de Nylon-6 con nanoarcilla; el cual mostró un incremento en la resistencia de 50 % y el módulo de elasticidad se duplicó con tan sólo un contenido de 4.2 % en peso [3].

Los NM a base de carbón como nanotubos, nanofibras de carbón y grafeno; constituyen otro grupo de nanopartículas muy destacado para reforzar matrices poliméricas debido a su combinación única de propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas; los cuales se han posicionado como excelentes candidatos para obtener nanocompuestos poliméricos multifuncionales [4]. El reto fundamental en nanociencia y nanotecnología en el área de nanocompuestos, es poder trasladar eficientemente dichas propiedades a las matrices poliméricas para conformar materiales con propiedades útiles. Para esto, es necesario tomar en cuenta las propiedades a nanoescala y construir los bloques para ensamblar los materiales con uso a macroescala [5].

Básicamente se ha contemplado un par de aspectos para lograr el reforzamiento óptimo de las matrices poliméricas con el uso de nanopartículas de carbón: La optimización de la interfase entendida como el proceso de incrementar las interacciones interfaciales para promover la adhesión, y las condiciones de procesamiento del nanocompuesto. Para lograr una buena adhesión interfacial, ambas fases deben presentar una energía superficial igual o similar, lo cual se puede lograr mediante la funcionalización covalente o no covalente de la fase discontinua. Varios métodos de modificación química se han implementado exitosamente y han probado su eficiencia contribuyendo a mejorar la dispersión y compatibilidad con distintas matrices poliméricas [6, 7].

El plasma es un método novedoso que se ha implementado recientemente para la funcionalización de nanopartículas [8-11] y tiene ciertas ventajas que lo están posicionando como una técnica que revolucionará los métodos de funcionalización de nanoestructuras. Debido a que la energía de los electrones de los plasmas de descarga está entre 2-15 eV; [12] cuyo rango está dentro de las energías de enlace de diferentes grupos químicos, es posible funcionalizar covalentemente nanofibras de carbón [13] y otras nanoestructuras; razón por la cual es un método ideal para promover una fuerte adhesión interfacial entre nanopartículas y diferentes matrices poliméricas.

1.1.2 Nanoestructuras en el pasado

El uso de NM no es propio de la época moderna ya que se ha encontrado evidencia de su presencia en sitios arqueológicos de las culturas pre-colombianas, [14] y en el acero de damasco que data del siglo XVII [15] (Figura 1). El azul maya es resistente a ácidos minerales diluidos, alcalinos, solventes, oxidantes, agentes reductores, temperatura moderada y a la biocorrosión (Figura 1 A). Está compuesto de arcillas (principalmente paligorskita mezclada con pequeñas cantidades de sepiolita y montmorillonita) y de una molécula orgánica llamada indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$), la cual imparte el color azul y se encuentra intercalada dentro de las galerías de la paligorskita. También se ha revelado la presencia de nanopartículas metálicas de aproximadamente 4 nm (Fe, Cr, Mn, Ti, V) que están encapsuladas en SiO₂, y que probablemente influyan en las propiedades ópticas del azul maya que lo hacen único [14].



Figura 1. Aplicación de nanoarcillas en pinturas prehispánicas en donde se utilizó el azul maya. A) La imagen representa un quetzal tomado del mural de la batalla de Cacaxtla (México). Foto tomada de la referencia [14]. B) Espada forjada con acero de damasco del siglo XVII. Imagen de TEM tomada de referencia [15].

En la Figura 1 B se presenta una espada del siglo XVII forjada con acero de Damasco genuino, cuyas características y propiedades no han sido reproducidas aún hasta la fecha. Los estudios de microscopía electrónica han mostrado la presencia de nanoalambres y nanotubos de carbón en estos artículos antiguos y se cree que la combinación de estos materiales junto con la cementita confiere sus propiedades especiales.

1.1.3 Propiedades de las partículas a nanoescala

Las propiedades de los NM presentan un comportamiento diferente con respecto a los mismos en bulto ó en la masa. Las inusuales propiedades fisicoquímicas de estos materiales son atribuidos a su tamaño pequeño (área superficial y distribución de tamaño), composición química (pureza, cristalinidad, propiedades electrónicas), estructura superficial (reactividad superficial, grupos superficiales, recubrimientos orgánicos e inorgánicos), solubilidad, forma, y agregación [16]. A medida que el tamaño de la partícula disminuye, su área superficial se incrementa permitiendo que una gran porción de sus átomos o moléculas estén expuestos sobre la superficie de la nanopartícula (Figura 2 A). Cuando el tamaño de las nanopartículas es menor a 100 nm hay un incremento exponencial del número de moléculas expuestas en la superficie de la nanopartícula. Así, cuando el tamaño es de 3 nm, aproximadamente el 50 % de los átomos se encuentran expuestos sobre la superficie. De esta manera, un incremento en el área superficial puede determinar el número de grupos reactivos depositados sobre la superficie de la nanoestructura.



Figura 2. A) Relación entre el diámetro de nanopartículas y su porcentaje de moléculas expuestas superficialmente. Tomado y adaptado de referencias [16, 17]. B) Morfología y su relación con el número de átomos. Tomado de referencia [18].

Se ha reportado experimentalmente y teóricamente que el número de átomos que conforman a las nanopartículas, definen su morfología, mismas que presentan propiedades ópticas, catalíticas y hasta antimicrobianas (Figura 2B). El número de átomos (número mágicos) contenido en cada una de las nanopartículas metálicas definen su morfología y son estructuras altamente estables.

Debido a que el tamaño de los NM cae en la zona de transición entre átomos individuales o moléculas y los materiales en bulto, se crea la oportunidad de promover las interacciones con moléculas orgánicas o inorgánicas. Esto constituye una gran oportunidad para aplicaciones médicas, farmacológicas, medioambientales, automotrices, etc. Sin embargo, también representa un riego potencial para la salud y el medio ambiente. Los estudios recientemente realizados in-vivo en ratones indican que tanto la morfología, las propiedades superficiales, la funcionalización, el tamaño, etc. tienen efectos tóxicos [16, 19].

Las áreas superficiales reportadas para diferentes nanoestructuras de carbón dependen del diámetro y del número de capas concéntricas de grafeno de las que están constituidas [20]. Para el caso de MWCNTs el área superficial está entre 50-1,350 m²/g. Las CNFs que tienen una distribución de diámetro que oscila entre 50-200 nm, su área superficial promedio es de 50 m²/g. Debido a que CNTs presentan una mayor área superficial con respecto a las CNFs; tienen mayor posibilidad de interaccionar con las moléculas, aunque el grado de interacción se maximiza precisamente con la funcionalización.

Por otro lado, las nanoarcillas de sodio tienen áreas superficiales de hasta 700 m²/g. La morfología y la composición química de estos NM imparten propiedades especiales a los polímeros los cuales ya tienen diferentes aplicaciones. En la Figura 3 se presentan diferentes NM con morfologías variadas que son empleadas para la preparación de nanocompuestos a base de polímeros. Fullerenos se consideran que tienen una dimensión de cero, SWCNTs, MWCNTs y CNFs son materiales unidimensionales; grafeno y las laminillas de las arcillas son bidimensionales; mientras que el grafito y diamante se consideran tridimensionales [21].

La idea central en nanotecnología es la manipulación de la materia a nivel atómico y molecular con la finalidad de construir dispositivos útiles para sociedad. Esto se puede lograr mediante la incorporación de nanoestructuras en polímeros semicristalinos que presenten polimorfismo como es el caso de las poliamidas y el polipropileno. El arreglo de las moléculas en polímeros amorfos por la presencia de nanoestructuras no es evidente, aunque de manera indirecta se manifiesta su efecto en las propiedades físicas y químicas de dichos nanocompuestos.



Figura 3. Morfología de diferentes NM utilizados para reforzar nanomateriales.

1.1.4 Propiedades de las nanoestructuras tubulares de carbón

Las nanoestructuras a base de carbón son consideradas los materiales del siglo XXI debido a sus excepcionales propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas. En el caso de CNTs, sus propiedades igualan a la rigidez del diamante, superan en un 50 % el módulo de Young de la fibra de carbón, presentan una conductividad térmica anisotrópica 50 veces mayor que la plata, conductividad eléctrica con 6 órdenes de magnitud mayor que el cobre (Cu) y tienen una movilidad a temperatura ambiente superior a cualquier otro material [22].

El módulo de elasticidad de CNTs, CNFs y algunos otros materiales de ingeniería se presentan gráficamente en la Figura 4. Los CNTs exhiben un extraordinario desempeño comparado con el grafito, el kevlar y el acero inoxidable. De hecho los CNT son 100 veces más resistentes que el acero inoxidable y pesan solamente un sexto del peso del acero. Además de ser el material más resistente después del grafeno, presenta conductividades térmicas y eléctricas mucho mayores que el cobre. De manera similar, las CNFs tienen un alto módulo de elasticidad (~ 500 GPa) que solamente es superado por los CNTs. Es importante señalar que a

pesar de las excelentes propiedades mecánicas que presentan las nanoestructuras tubulares de carbón, no se ha logrado transferir hasta el momento más del 5 % de ésta propiedad. Por esta razón existe una gran actividad en la investigación científica mediante la implementación de distintos métodos que buscan incrementar la transferencia de las propiedades de éstas nanoestructuras a las distintas matrices poliméricas.

Las propiedades mecánicas de los CNTs han sido determinadas por distintas técnicas y el primer reporte se realizó mediante mediciones de TEM evaluando las amplitudes de vibración media-cuadrática de los nanotubos y el valor promedio en el módulo de Young es de 1.8 ± 0.9 TPa. [23] Por otro lado, utilizando microscopía de fuerza atómica los módulos obtenidos están en el orden de 0.81 ± 0.41 TPa y 1.28 ± 0.59 TPa. [24, 25] Debido a las dificultades presentadas para realizar las mediciones de las propiedades mecánicas de las nanoestructuras de carbón, se ha recurrido a la simulación computacional como una herramienta poderosa para estimar las propiedades de estos materiales y los resultados obtenidos hasta el momento son consistentes con los determinados experimentalmente [26].



Figura 4. Módulo de elasticidad de algunos materiales y nanomateriales.

Las extraordinarias propiedades de las nanoestructuras de carbón se deben a su hibridación sp^2 y a su estructura hexagonal en forma de panal que es altamente cristalina. La curvatura de las

nanoestructuras tubulares es generada por la combinación de enlaces $sp^2 y sp^3$ que generan un confinamiento cuántico en la dirección circunferencial de la nanoestructura tubular [27].

1.1.5 Nanocompuestos poliméricos, perspectivas y propiedades mejoradas por el uso de nanopartículas de carbón

Un material nanocompuesto se define como un sistema que consta de dos o más fases en donde al menos uno de ellos tiene una dimensión menor o igual a 100 nm. Así, los materiales preparados con CNTs, CNFs, y nanoarcillas son considerados nanocompuestos ya que los diámetros de las nanoestructuras tubulares a base de carbón tienen diámetros entre 5-100 nm; y las laminillas de las nanoarcillas tienen espesores de aproximadamente 1 nm. La fase continua del material se denomina matriz, mientras que la fase discontinua es representada generalmente por las nanopartículas; aunque a medida que se incrementa la concentración de las nanopartículas se llega a un punto en donde hay una inversión de fases al cual se le denomina umbral de percolación. Normalmente las propiedades de los nanocompuestos dependen de la concentración de las nanopartículas, aunque existe un límite máximo a partir del cual ya no se mejoran las propiedades. La concentración máxima de nanopartículas para mejorar las propiedades de los nanocompuestos generalmente no debe ser superior al 10 % wt.

Los nanocompuestos a base de polímeros son quizás los más importantes en el área debido a su bajo costo y facilidad de procesado, lo cual se ve reflejado en el número de publicaciones y patentes reportadas. De hecho, su crecimiento ha sido exponencial a partir de 1990 en donde se destaca el uso de nanoarcillas, nanopartículas tubulares de carbón, y recientemente grafeno (Figura 5). Proporcional al número de patentes es el número de productos disponibles en el mercado mundial y las expectativas de desarrollo y fabricación de nanocompuestos se espera en millones de toneladas anualmente [28].



Figura 5. Tendencia en el número de publicaciones y patentes registrados en nanocompuestos poliméricos. Fuente ACS sciencefinder.

Estos materiales denominados comúnmente como nanocompuestos poliméricos presentan propiedades multifuncionales que pueden ser modulados por la naturaleza química de las nanopartículas. Polímeros semicristalinos, amorfos y termofijos han sido empleados como matrices, en las que se destaca el uso de las poliolefinas quienes son las más empleadas a nivel mundial debido a su baja densidad, tenacidad, traslucidez, flexibilidad, barreara a líquidos, alta procesabilidad y bajo costo. Se ha reportado una mejora en las propiedades mecánicas [29-31], en la conductividad térmica [32], eléctrica [33] y también se han encontrado propiedades de escudo electromagnético [34] con el uso tanto de CNTs como de CNFs.

En los nanocompuestos poliméricos no pueden excluirse las discusiones a nivel atómico y molecular como en el caso de los compuestos tradicionales, ya que la alta área superficial afecta a las propiedades de la matriz. Prueba de ello, es que algunas nanoestructuras son capaces de cambiar las propiedades de cristalización de los polímeros y más aun pueden propiciar la formación de una fase en particular en polímeros que presentan polimorfismo. Por ejemplo el nylon 6 en presencia de nanotubos de carbón se induce preferencialmente la fase α [35, 36]; mientras que en presencia de nanoarcillas se propicia la fase gamma [37-42].

Las aplicaciones de los nanocompuestos abarcarán los 5 campos más importantes que demanda la sociedad actual: Energía, agua potable, alimentación, salud y medio ambiente

[43]. Su uso se extendería en la fabricación de membranas para la purificación de agua, para el almacenamiento de hidrógeno en aplicaciones de energía, para la sustitución de autopartes, para la fabricación de películas con propiedades de barrera que incrementen la vida de anaquel de los alimentos, para la fabricación de vendajes antimicrobianos en aplicaciones de salud, ropa inteligente, entre otros.

Una de las propiedades importantes buscadas en los nanocompuestos poliméricos es mejorar el coeficiente de expansión térmica que es útil en aplicaciones donde hay ciclos de temperaturas. Se ha demostrado que utilizando nanoarcillas, se obtienen en promedio 40 ppm/°C en el coeficiente de expansión y en algunos casos como en nanocompuestos de polióxido de etileno con nanoarcillas se obtienen valores equiparables con los metales que es de menos de 10 ppm/°C [44]. También los esfuerzos normales en filamentos extruidos que se manifiestan por el hinchamiento de los materiales; presentan esfuerzos normales con valores negativos que indican que los nanocompuestos se contraen [45]. En la Figura 6 I se presentan filamentos de PP/MWCNTs (Ø=0.025) y PP en donde se puede observar que el polipropileno presenta un hinchamiento y además una distorsión longitudinal. Este fenómeno denominado comúnmente alabeo en piezas plásticas se disminuye drásticamente con el uso de nanopartículas. El efecto de contracción para los nanocompuestos PP/MWCNTs e hinchamiento para el PP se puede apreciar con detalle en las fotos tomadas en sección transversal de la Figura 6 I.



Figura 6. I) Filamentos extruidos de A) PP/MWCNTs ($\phi = 0.025$) y B) PP. Los círculos punteados indican el diámetro del dado. Tomado de referencia [45]. II) Comportamiento térmico de nanocompuestos de PMMA con diferentes nanopartículas de carbón medidas con un flujo de 50 KW m⁻² en nitrógeno. Adaptado y tomado de referencia [46].

En la Figura 6 II se presentan termogramas obtenidos en un calorímetro de cono que mide la velocidad de pérdida de quemado de un material en función del tiempo. Para el caso del PMMA (curva no mostrada en la gráfica) presenta un valor máximo de pérdida de masa en aproximadamente 380 s con un valor de 40 g m⁻²s⁻¹. A los 400 s presenta una velocidad de quemado del 0 g m⁻²s⁻¹, lo cual indica que el PMMA se ha quemado completamente. En el caso de los compuestos con distintas partículas de carbón a distintas concentraciones, se observa que hay una disminución tanto en la velocidad de quemado como en el tiempo de quemado. Esto demuestra que las nanopartículas de carbón (SWCNTs, MWCNTs y CNFs) reducen la flamabilidad de nanocompuestos poliméricos [46]. El mecanismo propuesto por el cual las nanopartículas tubulares de carbón disminuyen la flamabilidad en los nanocompuestos, es mediante la formación de redes continuas que actúan como una capa protectora y evitan la formación de grietas en el material.

Los nanocompuestos que contienen nanoarcillas también presentan propiedades antiflama que son incluso mejores que las nanopartículas fibrilares de carbón. Esto es debido a la morfología plana (bidimensional) de las arcillas que actúan como escudos térmicos y de barrera que evitan el escape de productos volátiles [47]. Aparentemente las propiedades antiflama dependen de los distintos grados de dispersión que presentan las nanoarcillas en la matriz polimérica.

1.1.6 Dispersion, intercalado y exfoliación de nanoarcillas

Para la preparación de nanocompuestos poliméricos se ha implementado el mezclado en solución, polimerización in-situ y en el estado fundido. Cada uno de estos métodos de mezclado genera diferentes grados de dispersion y morfologías de las nanopartículas embebidas en la matriz polimérica (Figura 7). Para el caso de las nanoarcillas, cuando se preserva su estructura en forma de tactoide; se dice que el material se comporta como un compuesto tradicional, mientras que cuando moléculas de la matriz se introducen dentro de las galerías de manera ordenada se obtiene un nanocompuesto intercalado. En el caso de separar y desorganizar completamente las laminillas en la matriz, se consigue un nanocompuesto exfoliado o delaminado [48, 49]. Cada una de estas morfologías puede coexistir en los compuestos, y se evalúa comúnmente por difracción de rayos X en ángulos menores de $2\theta=10^{\circ}$. Tanto el desplazamiento de la señal del plano [001] a menores ángulos, como la desaparición de dicha señal ayudan a diferenciar cada una de las morfologías logradas.



Figura 7. Ilustración de los diferentes grados de dispersión de nanoarcillas en polímeros y sus imágenes de TEM y difractogramas asociados. Tomado y adaptado al español de referencia [49, 50].

Para obtener un nanocompuesto exfoliado, las nanoarcillas son modificadas previamente con moléculas orgánicas que son intercambiadas iónicamente con el Na⁺ que hay entre las galerías. Usualmente se utilizan sales de amonio cuaternarias que en combinación con el método de mezclado y la naturaleza química de la matriz, se han obtenido morfologías nanometricas o nanoarcillas exfoliadas [50, 51]. Específicamente en el caso de las poliolefinas, normalmente se les injerta anhídrido maleíco para promover aún más la compatibilidad con las organoarcillas.

De manera general las nanoarcillas imparten propiedades únicas cuando son comparadas con compuestos tradicionales [52]. Por ejemplo, en nanocompuestos de Nylon 6/MMT 5% se ha mejorado en un 40 % la resistencia a la tensión, 68 % en el módulo de Young, 60 % en la resistencia a la flexión, y 126 % en el módulo de flexión. Además la temperatura de distorsión térmica también se ha logrado incrementar de 65 a 152 °C [3]. También la estabilidad térmica

se incrementa de manera importante y se reduce la flamabilidad de los materiales [47]. Adicionalmente, las propiedades de barrera a gases, líquidos y resistencia a la corrosión también se ha mejorado en nanocompuestos poliméricos con nanoarcillas y se espera un incremento en la demanda de estos materiales principalmente en la industria de embalaje de los alimentos y bebidas [53].

1.2 ESTADO DEL PLASMA

1.2.1 Generalidades y propiedades del plasma

Históricamente el plasma fue conceptualizado como el "cuarto estado de la materia" por Sir William Crooks en 1879 y fue definida como materia cargada eléctricamente. El término plasma fue acuñado por primera vez en 1927 por Irving Langmuir quien concibió a los gases en tubos de descarga como plasma. En la actualidad se reconoce que el 99.9 % de la materia visible en el universo está constituido por esta fase de la materia que incluye nebulosas, estrellas, galaxias, etc.

El plasma se define como un estado de la materia en el que sus átomos o moléculas se encuentran ionizados, y se caracteriza por presentar una carga eléctrica neta igual a cero. Debido a que los iones presentan cargas positivas y negativas, los plasmas son susceptibles a la presencia de campos eléctricos y magnéticos. El proceso de ionización puede ocurrir cuando las moléculas o átomos del gas están sometidas a radiación de alta energía, campos eléctricos o energía calorífica alta [54]. Durante este proceso, hay un incremento en los niveles de energía de las partículas dando como resultado una liberación de los electrones y por consiguiente generación de especies ionizadas.

A presión atmosférica y a temperaturas de alrededor de los 5000 °K, la materia solamente existe en una fase gaseosa. Por encima de los 10,000 °K la materia está constituida de partículas ionizadas dando lugar a la formación de un plasma. A temperaturas más elevadas se induce un alto grado de ionización y cuando la temperatura supera los 1×10^8 °K coexisten núcleos y electrones.

La densidad del plasma es una de las características que definen a las propiedades inherentes del mismo y se define como el número de partículas por unidad de volumen. Para el estado sólido, líquido y gaseoso; tienen una densidad entre 1×10^{15} - 1×10^{33} partículas/m³. En este intervalo de densidad se presentan plasmas térmicos o de alta temperatura (1×10^{5} - 1×10^{8} °K) como reactores de fusión magnética, relámpagos, centro del sol y fusión inercial controlada (Figura 8). Para densidades entre 1×10^{15} partículas/m³ se tienen plasmas de baja

temperatura como flamas, auroras boreales, espacio interestelar, nebulosas y plasmas de descarga. Estos últimos tienen densidades de entre 1×10^{12} - 1×10^{15} partículas/m³ y temperaturas de los electrones del orden de 10,000 °K. Sin embargo, la temperatura promedio de los plasmas de descarga es la temperatura ambiente. Esta característica es la que hace especial a los tratamientos por plasma de descarga ya que permite la funcionalización o modificación superficial de los materiales, única y exclusivamente en las últimas capas atómicas sin modificar las propiedades en masa del sustrato.



Figura 8. Estado de plasma y su densidad en función de la temperatura. Imagen inspirada de referencia [55].

Los plasmas pueden ser clasificados en dos categorías: plasmas fríos y plasmas calientes. Los primeros se caracterizan por poseer partículas con temperaturas bajas (especies cargadas, moléculas neutras y especies atómicas) y electrones con temperaturas relativamente altas (10,000 °C) y están asociados con bajos grados de ionización (10⁻⁴- 10%). En los plasmas calientes, la temperatura de los electrones y partículas pesadas tienen temperaturas altas y su grado de ionización es del 100%. Estos plasmas incluyen estrellas, arcos eléctricos, motores de

reacción para cohetes, plasmas generados por reacción termonuclear, entre otros. Por su parte los plasmas fríos incluyen corrientes directas de baja presión, descargas de radiofrecuencias (RF), descargas de Fluorescencia (neón) iluminando tubos y descargas corona.

A nivel industrial y en escala de laboratorio, se han reproducido ambos tipos de plasma con un control estricto de sus propiedades mediante la manipulación de los diferentes parámetros como la potencia, el flujo de gas, el tipo de reactor, etc. Estos factores se describirán con mayor detalle en la siguiente sección.

1.2.2 Plasmas de radio frecuencia

En los plasmas de radiofrecuencia (RF), las descargas son iniciadas y sostenidas a través del proceso de colisión de electrones bajo la acción de un campo electromagnético. Los electrones acelerados inducen la ionización, fragmentación y excitación de moléculas dando como resultado una mezcla compleja de especies activas que posteriormente pueden recombinarse e interactuar con la superficie del sustrato ó con las paredes del reactor (Figura 9).



Figura 9. Modelo esquemático de las interacciones entre las especies generadas con el sustrato en un reactor de plasma frío.

La descarga es iniciada cuando los electrones libres omnipresentes (electrones libres producidos por radiación cósmica o generados artificialmente) en un gas a baja presión son acelerados por un campo electromagnético a niveles de energía mediante cual el proceso de ionización y excitación ocurre a través de un mecanismo de colisión inelástica. La combinación de las diferentes especies y los electrones mismos pueden colisionar con la superficie del sustrato ó sobre las paredes del reactor, dando como resultado la depositacion de

moléculas o grupos funcionales. Los electrones que colisionan con la superficie del sustrato pueden generar radicales libres en el sustrato que posteriormente podrían reaccionar químicamente con moléculas del gas introducido al reactor. A este proceso se le denomina activación superficial.

La distribución de la energía de los electrones en un plasma frío está entre 0.5-15 eV con un promedio de 3 eV (Figura 10) [54]. Estos valores de energía son equiparables a las energías de enlace de varias estructuras orgánicas y algunas inorgánicas (Tabla 1), razón por la cual es utilizado el plasma frío para la modificación de diferentes sustratos. En la Tabla 1 se presentan los valores de energías de enlace y/o ionización de varias estructuras orgánicas. Debido a la baja energía del enlace C-H (3.3 eV), comúnmente los depósitos hidrocarbonados o superficies tratadas, presenten cierto grado de entrecruzamiento, lo cual se ve manifestado por una baja relación H/C [56]. Por lo anterior, las películas sintetizadas por plasma presentan propiedades de dureza, barrera a líquidos y a gases, entre otras propiedades.



Figura 10. Distribución de energía de los electrones en un plasma frío. Tomado y adaptado al español de de referencia [54].

Las descargas de RF emplean intervalos de frecuencia entre 1 KHz-1 GHz. Aunque se han estandarizado los equipos de RF para operar a una frecuencia de 13.56 MHz con la finalidad de evitar su interferencia con las redes de comunicación. Estas descargas son caracterizadas por presentar bajos grados de ionización y operan en ambientes con presiones relativamente altas (1.33-66.66 Pa). Las descargas de RF presentan ciertas ventajas respecto a las descargas

de corriente directa (DC) debido a que su mecanismo de ionización es más eficiente y generan plasmas más uniformes espacialmente.

Tabla 1. Energías de enlace de algunas estructuras orgánicas.

Energías de enlace		Entalpías de formación de radicales libres			
Especies	Energía	Especies	Energía	Energía	
	(eV)		(KJ/mol)	(eV)	
Moléculas d	liatómicas				
С-Н	3.3	CH·	596.3	6.1	
C-N	7.8	CH ₂ :	430.1	4.4	
C-Cl	4.0	CH₃·	146.0	1.5	
C-F	5.7	HC=C·	566.1	5.8	
C=O	11.2	HC=CH₂·	300.0	3.1	
C-C	6.3	NH:	350.0	3.6	
Moléculas p	oliatómicas				
C=C	7.6	NH ₂ ·	185.4	1.9	
C≡C	10.0	:Si:	456.6	4.7	
CH ₃ -H	4.5	·SiCl·	195.0	2.0	
C_2H_5 -H	4.3	SiCl ₂ :	-163.0	-1.7	
CH ₂ CH-H	4.8	SiCl ₃ .	-318.0	-3.3	
CHC-H	5.7	C6H₅·	328.9	3.4	
		C ₆ F ₅ ·	-547.7	-5.0	

Energías de enlace	v entalpías	de formación	de radicales	libres
She Shub de childee	, encarpias	ac ioi macion	ue rauteates	110100

Durante la generación del plasma con gases monoatómicos y diatómicos (Ar, N_2 , O_2 , aire, CO_2) hay un fenómeno de competencia entre el injerto de grupos funcionales y la erosión de la superficie del material (que puede ser la remoción de átomos superficiales). El gas Ar se utiliza normalmente para erosionar la superficie y para entrecruzar, mientras que otros gases tienden a injertar grupos funcionales.

Para el caso de gases orgánicos (C_2H_4 , CH_4 , estireno, ácido acrílico, metilmetacrilato, etc.) son tres los fenómenos que compiten: Erosión, injerto de grupos funcionales y depositacion de

película sobre el sustrato. La reactividad de los gases, el grado de ionización y las condiciones de tratamiento definen cada uno de los procesos anteriores, aunque normalmente existe la tendencia a la polimerización por plasma que genera la depositacion de películas ultrafinas.

1.2.3 Polimerización por plasma y mecanismo de formación de macromoléculas

La polimerización por plasma comenzó a ser investigada de manera sistemática a partir de 1960 y ha sido aplicada para recubrimientos, propiedades de barrera y permeabilidad selectiva, membranas de osmosis inversa, entre otros [12]. Aunque es muy utilizado el término polimerización por plasma, es inapropiado su uso debido a que las estructuras orgánicas sintetizadas por ésta técnica no están compuestas de unidades repetitivas como en los polímeros. Es correcto referirse a las películas depositadas por plasma como macromoléculas orgánicas sintetizadas por plasma (MACROSIPLAS). En lo sucesivo del documento se utilizará este acrónimo para indicar a las películas depositadas por plasma.

Para obtener MACROSIPLAS, es necesario introducir un gas orgánico que al combinarse sus radicales libres, formen macromoléculas que se depositen sobre el sustrato. Gases orgánicos como el metano, etano, propano, etileno, acetileno, ácido acrílico, etilenglicol, estireno, etc., forman macromoléculas cuando se introducen a un reactor de plasma.

El mecanismo más aceptado para formar macromoléculas por esta técnica es mediante radicales libres y no por ionización [57]. Se justifica lo anterior por el hecho de que la energía requerida para formar los radicales libres (3-4 eV) es considerablemente menor a la requerida para formar iones (9-13 eV) [56]. La iniciación es inducida por la colisión de electrones de alta energía con una molécula del monómero formando un radical libre más un electrón. Los radicales libres reaccionan con las moléculas superficiales del sustrato dando lugar a la formación de un radical superficial. La etapa de propagación procede en la fase gas (homogénea) y sobre el sustrato (heterogénea) y la combinación de los diferentes radicales formados tanto en la fase gas como en la superficie del sustrato generan la reacción de terminación. Debido a que los radicales libres generados sobre la superficie del sustrato se generan de manera aleatoria, normalmente las MACROSIPLAS tienen una estructura entrecruzada.

$\mathbf{e} + M_g \xrightarrow{K_i} 2R_g^{\bullet} + \mathbf{e}$	Iniciación
$S + R_{gn}^{\bullet} \xrightarrow{K_{pg}} R_{sn}^{\bullet}$	Absorción del radical
$R_{gn} \bullet + M_g \xrightarrow{K_{pg}} R_{gn+1} \bullet$	Propagación homogénea
$R_{sn} \cdot + M_g \xrightarrow{K_{ps}} R_{sn+1}$	Propagación heterogénea
$R_{gm} + R_{gn} - K_{tg} - R_{gm+n}$	
$R_{gm} + R_{sn} \xrightarrow{K_{tsg}} R_{sm+n}$	Terminación por combinación
$R_{sm} \bullet + R_{sn} \bullet K_{ts} \to R_{sm+n}$	

La velocidad de depositacion de la película (velocidad de polimerización) depende de las constantes y de la concentración del monómero dentro del reactor, así como de la concentración de los radicales libres generados y matemáticamente se expresa como sigue:

$$r_{g} = \left(\frac{d}{2}k_{pg} + k_{ps}k_{R}\right)\left[M_{g}\right]\cdot\left[R_{g}\right]$$

Mediante la manipulación de los parámetros del sistema, es posible controlar la velocidad de formación macromolecular. Incrementando la potencia aplicada se aumenta la densidad del plasma que se traduce en un aumento en la concentración de radicales libres dentro del reactor. Se obtiene el mismo efecto cuando se incrementa el flujo del gas ó monómero; aunque si se rebasa la presión mínima para sostener el plasma, la velocidad de polimerización cae a cero por la ausencia de radicales libres. Kobayashi y col. (1974) [56] reportaron que la velocidad de depositacion de poliolefinas se incrementa a medida que se aumenta la potencia del plasma. Con flujos de gas en un intervalo de 4-45 cm³/min se obtiene polímero en forma de polvo; mientras que flujos entre 1-4 cm³/min se obtienen películas. Específicamente para el gas de

etileno, a una potencia de 100 W se obtiene la máxima velocidad de depositacion del polímero sobre el sustrato.

1.2.4 Mecanismo de formación de macromoléculas por plasma del etileno

La participación del sustrato en las reacciones de crecimiento de MACROSIPLAS es deseable, ya que precisamente se busca cambiar sus propiedades superficiales. Para el caso del gas etileno, se ha reportado ampliamente el mecanismo de polimerización [56] y es descrito por las siguientes reacciones:

$\mathbf{e} + C_2 H_4 \longrightarrow C_2 H_2 + 2 H \cdot (\delta H_2) + \mathbf{e}$	(1)
$H \bullet + C_2H_4 + X \longrightarrow C_2H_3 \bullet + X$	(2)
$\mathbf{H} \bullet + \mathbf{C}_2 \mathbf{H}_2 + \mathbf{X} \longrightarrow \mathbf{C}_2 \mathbf{H}_3 \bullet + \mathbf{X}$	(3)
$S - X \longrightarrow S - R_n \cdot + H \cdot$	(4)
$\mathbf{R}_{\mathbf{n}}^{\bullet} + \left\{ \begin{array}{c} \mathbf{C}_{2}\mathbf{H}_{4} \\ \mathbf{C}_{2}\mathbf{H}_{2} \end{array} \right\} \longrightarrow \mathbf{R}_{\mathbf{n}+1}^{\bullet}$	(5a) Propagación
$S - R_n + \begin{cases} C_2 H_4 \\ C_2 H_2 \end{cases} \longrightarrow S - R_{n+1}$	(5b)
$R_{gm} + H - P_{gm}$	(6a)
$Rg_{m}^{\bullet} + Rg_{n}^{\bullet} \longrightarrow Pg_{m+n}$	(6b)
$Rg_{m}^{\bullet} + Rs_{n}^{\bullet} \longrightarrow Ps_{m+n}$	(6c)
$Rs_m + Rs_n - Ps_{m+n}$	(6d)

En la reacción 1, cuando los electrones colisionan con las moléculas de etileno desprenden dos átomos de hidrógeno en forma de gas ó radicales y se obtiene acetileno. Posteriormente hay una combinación de los radicales H· con moléculas de etileno y acetileno para formar radicales moleculares (2,3). Las tres primeras reacciones forman parte de la iniciación por la formación de radicales libres primarios en fase gas. La reacción 4 representa la activación de
la superficie sometida al tratamiento donde las MACROSIPLAS crecen constantemente durante el tratamiento. En las reacciones 2-4 X representa una molécula de monómero o un segmento de polímero.

La propagación procede de manera homogénea y heterogénea (5a, 5b) y finalmente la terminación se da por combinación de los diferentes radicales. Estrictamente la terminación no ocurre con las reacciones 6a-6d debido a que se vuelve cíclica la reacción comenzando nuevamente y por esta razón las MACROSIPLAS tienen una alta densidad de ramificaciones y alto grado de entrecruzamiento [56].

Existe una dependencia entre la estructura final del polímero con el tipo de monómero utilizado, el flujo de monómero, la potencia, la presión y la geometría del reactor. En este contexto, la relación de parámetros más importante utilizada para asegurar y mantener constante las propiedades físicas del polímero sintetizado por plasma es la relación que hay entre la potencia utilizada con la velocidad de flujo (W/F) [12].

1.2.5 Funcionalización de nanoestructuras a base de carbón y silicoaluminatos por medio de plasma

Dentro del inmenso campo de la nanociencia, la funcionalización de nanoestructuras es una de las áreas con mayor actividad debido a que está potencializando las aplicaciones de dichas nanoestructuras en diversas áreas de la nanotecnología. Se entiende por funcionalización como el proceso de modificación de un material para una función especifica. Así, la funcionalización de nanoestructuras significa la incorporación de átomos ó moléculas sobre su superficie; mismas que pueden estar adsorbidos ó enlazados químicamente. Con éste proceso las nanoestructuras presentan nuevas propiedades físicoquímicas y superficiales que son útiles para promover las interacciones a escala atómica y molecular con sistemas biológicos, moléculas y macromoléculas. Bajo este principio se han diseñado sensores moleculares para aplicaciones en medicina, en el diseño de nuevos fármacos, inmovilización de enzimas, propiedades multifuncionales en nanocompuestos poliméricos, entre otras aplicaciones.

Para el caso de nanoestructuras de carbón se han implementado básicamente 5 métodos de funcionalización [58] que son representados esquemáticamente en la Figura 11. A) generación y funcionalización de sitios defectuosos en los extremos de los nanotubos y lados de las paredes por oxidación y una subsecuente conversión en sus derivados. B) Funcionalización covalente en las paredes utilizando reacciones de adición y subsecuente substitución nucleofílica. En esta categoría se incluye el dopado de diferentes átomos sustituyentes que

forman parte de la estructura hexagonal de los CNTs. C) funcionalización exohedral no covalente con moléculas tipo surfactantes y D) funcionalización no covalente con moléculas poliméricas o aminoácidos como DNA. E) Funcionalización endohédrica con C_{60} .



Figura 11. Posibles mecanismos de funcionalización de SWCNT. Tomado de referencia [58].

El uso de la tecnología del plasma para la funcionalización de nanoestructuras promete ser de gran utilidad debido a su versatilidad, rapidez y además por ser un método ambientalmente amigable ya que no requiere del uso de disolventes. Los trabajos pioneros enfocados en la funcionalización de nanopartículas por plasma han sido desarrollados por Shi y col (2000), en los que se ha mostrado evidencia de la depositacion de películas de espesor nanométrico sobre CNTs, CNFs, nanopartículas de óxido de zirconio, alúmina, ferrita, dióxido de titanio, entre otras. [8, 59-62] Este método de funcionalización puede abarcar las reacciones de la Figura 11 tanto en A, B y hasta E.

El cambio en las propiedades superficiales se ha evidenciado por mediciones de ángulo de contacto, pruebas de dispersión en disolventes y en mediciones de dispersión de luz dinámica [63]. Los recubrimientos ultrafinos depositados sobre diferentes nanoestruturas pueden ser controlados por las condiciones de tratamiento utilizadas; así como el tipo de monómero empleado. En la Figura 12 se presentan micrografías de HRTEM de partículas diferentes nanoestructuras funcionalizadas en reactores de plasma con configuraciones diferentes. Es

importante mencionar que los tratamientos de funcionalización por plasma son netamente superficiales y no afectan a las propiedades en masa de las nanoestructuras.



Figura 12. Diferentes nanoestructuras funcionalizadas por plasma. A) Nanopartículas de ZnO tratadas con ácido acrílico [61]. B) CNTs tratados con etilenglicol [10]. C) CNFs tratadas con ácido acrílico [63].

Los grupos funcionales depositados sobre la superficie de CNTs y CNFs presentan una alta estabilidad térmica ya que subsisten hasta temperaturas por encima de los 300 °C [10]. Dicha estabilidad es deseada durante el proceso de preparación de nanocompuestos en el estado fundido; ya que garantiza promover la dispersión y adhesión interfacial. Los estudios realizados con CNFs funcionalizadas por plasma de AA indican que las MACROSIPLAS están enlazadas covalentemente con los átomos de carbón de la última capa de grafeno. En la Figura 13 se presentan los espectros Raman de CNFs en donde la banda G (1585 cm⁻¹) corresponden al modo de vibración tangencial de los átomos de carbón tanto en el eje de la nanofibra como en la dirección perpendicular (flechas rojas en modelo esquemático insertado). La banda D localizada en 1355 cm⁻¹ está asociada a la presencia de defectos por los cambios de hibridación sp² a sp³ y para las CNFs tratadas presenta un incremento significativo tanto en intensidad como en el ancho de la señal; lo cual sugiere que los grupos funcionales y MACROSIPLAS se encuentran enlazadas químicamente con los átomos de carbón [13].



Figura 13. Espectros Raman de CNFs funcionalizadas en plasma de ácido acrílico adquirido con un laser de 514 nm. Tomado de referencia [13]. Figura insertada: Modelo esquemático asociado a los modos de vibración de los átomos de carbón de estructuras sp².

La funcionalización de CNTs por plasma se ha realizado también con gases no polimerizables como hidrógeno [64, 65], nitrógeno [66], amoniaco [67], oxígeno [68, 69] y argón [11]. En el último caso, la idea de utilizar un plasma de argón fue para activar la superficie de los CNTs y generar radicales libres que posteriormente reaccionarían con anhídrido maleíco; para finalmente reforzar nanocompuestos a base de resinas epóxicas.

Los reportes que hay sobre la funcionalización de estructuras planares como es el caso de las arcillas, indican que los grupos o moléculas depositadas sobre ellos, son capaces de perturbar la estructura de estos nanomateriales [70, 71]. Estas nanoestructuras no han sido estudiadas ampliamente y debido a la complejidad en su morfología, resulta complicado realizar un tratamiento que afecte a la superficie de las laminillas dentro de las galerías. En la sección 1.2.7 se discutirá ampliamente al respecto y en la sección experimental se implementa y discute una nueva estrategia para la funcionalización por plasma de estas estructuras.

1.2.6 Recientes aplicaciones de nanoestructuras funcionalizadas por plasma y sus perspectivas

Las aplicaciones potenciales que presenta este método de funcionalización van desde el cambio de las propiedades hidrofóbicas a hidrofílicas de CNFs para aplicaciones en nanofluidos con alta conductividad térmica [68], así como una mejora en la conductividad eléctrica de éstos (Figura 14). El acoplamiento de MWCNTs con grupos amino injertados por plasma con puntos cuánticos de CdSe/ZnS para diagnóstico y detección de cáncer [72], compatibilización co distintas matrices poliméricas para mejorar las propiedades mecánicas [9, 73-75]. La funcionalización es un aspecto clave para realizar nanoingeniería de superficies entre nanopartículas de diferente naturaleza, lo cual tiene aplicaciones en películas fotónicas a base de partículas núcleo-coraza reforzadas con nanoestructuras de carbón [76]. Otras aplicaciones incluyen la fabricación de membranas y esponjas de nanotubos de carbón funcionalizadas por plasma para el tratamiento de aguas contaminadas con elementos pesados, entre otras.

La funcionalización de nanopartículas por plasma para su compatibilización con distintas matrices poliméricas, es quizás una de las aplicaciones de mayor interés debido a las nuevas necesidades fomentadas por las tendencias generalizadas en el ahorro y uso eficiente de energía, el desarrollo sustentable, cuidado del medio ambiente, entre otras. Por estas razones, hay una gran competencia para establecer el método de funcionalización que promueva en mayor medida el desempeño de los respectivos nanocompuestos y que sea viable económicamente. Su uso será prácticamente inmediato y se verá reflejado en la fabricación de materiales para la industria automotriz, de la construcción, aeronáutica, naval, energía, etc. Estas industrias demandarán un consumo de estos nanocompuestos en el orden de millones de toneladas anualmente [28].



Figura 14. Diversas aplicaciones potenciales de CNFs y CNTs funcionalizadas por plasma.

El método de funcionalización por plasma se encuentra en fase de desarrollo y se requiere extender el conocimiento básico para asegurar las aplicaciones potenciales. El grado de funcionalización, el efecto sobre las propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas, y otras propiedades aún no han sido estudiados ampliamente, motivo por el cual representa un nicho para la investigación básica.

Con respecto a los nanocompuestos, la funcionalización por plasma ha mostrado tener efectos positivos en cuanto a la adhesión interfacial y la dispersión de CNFs en distintas matrices poliméricas. En nanocompuestos de poliestireno/CNFs funcionalizadas por plasma de estireno y preparados en solución, se ha encontrado una mejora del 25 % en el módulo de Young [77]; mientras que en los mismos nanocompuestos preparados en el estado fundido se ha encontrado una mejora de hasta el 150 % en la misma propiedad [9]. Un comportamiento similar se ha encontrado en nanocompuestos de policarbonato/CNFs [74] y nylon 6/CNFs [73].

Los resultados anteriores sugieren que la funcionalización por plasma tiene el potencial de transferir parte de las propiedades mecánicas de las nanoestructuras de carbón a las distintas matrices poliméricas. En el caso de utilizar CNTs funcionalizados por plasma, se espera que el grado de reforzamiento sea mayor debido a que presentan una mayor área superficial, aunque el problema de la dispersión es mayor debido a la alta relación de forma y a que se encuentran enmarañados. Aun no se ha estudiado el uso de otras nanoestructuras inorgánicas (que hayan sido funcionalizadas por plasma) en que se muestre su efecto en las propiedades físicas de los nanocompuestos poliméricos.

1.2.7 Aspectos importantes a considerar para la funcionalización de nanoestructuras

Debido a la alta energía superficial de las nanoestructuras, éstas tienden a formar aglomerados para adquirir un estado de menor energía (Figura 15A). Esta condición ha limitado en gran medida el aprovechamiento eficiente de sus propiedades. Disgregar dichos aglomerados no es una tarea fácil y por esta razón se ha establecido una serie de métodos en disolución en los que se emplea ultrasonido para dispersar de manera unitaria a las nanopartículas. En los tratamientos de plasma es deseable tener una agitación constante y rigurosa para mantener expuestas lo mayor posible las nanoestructuras a las especies ionizadas (esto se discute detalladamente en la parte experimental).

Del mismo modo, las arcillas forman aglomerados y están conformadas de capas apiladas formando tactoídes. Cada capa consiste de capas octaedrales cubiertas por dos capas tetraedrales de silicato (2:1) cuyo espesor es de aproximadamente 1 nm (Figura 15 B). Las capas octaedrales son formadas por óxido de aluminio intercaladas con átomos de magnesio [78]. Dentro de las galerías hay átomos de sodio (Na⁺), los cuales pueden ser intercambiados con cationes orgánicos tales como sales de amonio para formar organoarcillas [79-84].



Figura 15. Aspectos morfológicos que dificultan la funcionalización de nanoestructuras. A) Aglomerados de nanoestructuras de carbón y B) estructura de la montmorillonita.

Debido a la complejidad morfológica de las nanoarcillas aunado a su estado de aglomeración, resulta complicada su modificación por plasma. Además, es deseable una modificación dentro de las galerías de las arcillas, lo cual se dificulta por que la distancia interlaminar es de aproximadamente 0.3 nm [85]. La probabilidad de que los iones sean introducidos dentro de las galerías es baja y disminuye más si se utilizan gases polimerizables. Considerando estos aspectos, en el presente trabajo se implementa una nueva estrategia para modificar eficientemente las nanoarcillas.

CAPITULO 2. ALCANCES DEL TRABAJO

2.1 Motivación

Las aportaciones en nanociencia y nanotecnología en sus diferentes vertientes, han tenido tanta relevancia e impacto, que cada vez son más los recursos económicos destinados para su desarrollo. De hecho, se prevé que las repercusiones económicas derivadas de esta actividad, sea de tal magnitud que definirá en gran medida la economía de los países cuya contribución sea relevante mediante la protección intelectual, y fabricación de productos de alto valor agregado derivados de su inversión actual.

Los nanocompuestos poliméricos tienen un gran potencial de aplicabilidad debido a que son muy ligeros, conservan su facilidad de procesamiento y presentan propiedades multifuncionales que pueden ser controladas por el tipo de nanopartícula empleada para su fabricación. Por lo anterior, se pronostica su fabricación en miles de toneladas anualmente para uso en la industria automotriz, aeronáutica, en la construcción, aparatos electrodomésticos, electrónica, entre otros.

Las investigaciones recientes en nanocompuestos están enfocadas en optimizar las propiedades interfaciales, a fin transferir parte de las propiedades de las nanopartículas a las diversas matrices poliméricas. Diferentes métodos de funcionalización química se han empleado exitosamente para este fin; aunque la transferencia de propiedades sigue siendo limitada.

El plasma es un método recientemente empleado para la funcionalización de nanopartículas, misma que representa un nicho de oportunidad para hacer contribuciones importantes en el área de nanocompuestos. Es atractivo este método debido a que la energía de los electrones del plasma está entre 1-15 eV, por lo cual es posible injertar covalentemente átomos y moléculas sobre la superficie de diferentes nanopartículas. Además es un método rápido, no afecta las propiedades en masa de las nanopartículas y es ambientalmente amigable ya que no requiere el uso de disolventes.

2.2 Hipótesis

Las propiedades superficiales de los materiales son gobernadas por el tipo de átomos y moléculas que están en la superficie de éstos. Por esta razón, las interacciones superficiales entre dos o más fases afectan en gran medida las propiedades físicas de estos materiales, y cuando las superficies son manipuladas de manera controlada, es posible la fabricación de

nuevos materiales para diversas aplicaciones. En los materiales nanocompuestos donde al menos uno de los componentes se encuentra a escala nanométrica, es deseable que las propiedades superficiales de las nanopartículas sean similares a la matriz para maximizar las interacciones. Previamente se ha mostrado una mejora en las propiedades físicas de nanocompuestos reforzados con CNFs funcionalizadas por plasma, en donde se han empleado matrices poliméricas polares. En el caso de emplear matrices no polares o de muy baja polaridad como es el caso de las poliolefinas, se espera que con la funcionalización de nanopartículas por plasma de gas etileno se promueva la dispersión y adhesión interfacial, lo cual puede impactar positivamente en las propiedades físicas de los nanocompuestos poliméricos.

2.3 Objetivos

2.3.1 General

Funcionalizar nanofibras de carbón y nanoarcillas de sodio por plasma de gas etileno y evaluar su efecto en las propiedades físicas de nanocompuestos a base de poliolefinas.

2.3.2 Particulares

- Mostrar evidencias de funcionalización de CNFs por FTIR, espectroscopia Raman, HRTEM y su comportamiento de dispersión en cloroformo.
- Evidenciar la funcionalización de las nanoarcillas utilizando WAXD, FTIR, Raman, HRTEM y dispersión en agua.
- Determinar las interacciones químicas derivadas de la funcionalización de las nanoarcillas por medio de XPS.
- Evaluar el efecto que tiene la funcionalización en la dispersión, adhesión interfacial, propiedades mecánicas, térmicas y estructurales de nanocompuestos a base de LDPE y PP.

2.4 Materiales

Se utilizaron nanoarcillas de sodio de la compañía Southern Clay Products, Inc. Con nombre comercial Closite (\mathbb{R}) Na⁺. Presentan una densidad de 2.86 g/cm³ y los tactoídes tienen dimensiones entre 2 µm - 13 µm. La cloisite Na⁺ es una montmorillonita natural la cual se denominará a partir de esta sección como MMT-Na⁺. Estas nanopartículas absorben humedad entre 4-9 % según las especificaciones de la compañía. Las CNFs fueron adquiridas de Applied Sciences con el nombre comercial de Pyrograf III, PR-24 grado PS. Tienen una densidad de 1.95 g/cm³ y un área superficial de aproximadamente 55 m²/g. La distribución de diámetros oscila entre 60 y 150 nm y longitudes entre 60-200 µm.

El gas de etileno para funcionalizar ambas nanopartículas fue proveído por INFRA®, el cual tiene una pureza del 99.9 %. Para las pruebas de dispersión en disolventes de las nanopartículas, se utilizó agua desionizada y cloroformo de sigma Aldrich. La polaridad relativa de ambas sustancias son 1 y 0.259, respectivamente [86].

Para la preparación de nanocompuestos, se utilizó PP de PEMEX que tiene un peso molecular de 141900 g/mol y un índice de polidispersidad de 3.6. También se utilizó LDPE de Dow Chemical que tiene una densidad de 0.923 g/cm^3 y un índice de fluidez de 0.25 g / 10 min.

2.5 Métodos

Para el tratamiento de las nanopartículas se construyo un reactor de plasma especialmente diseñado para tal fin, el cual se describe detalladamente en la siguiente sección.

2.5.1 Reactor de plasma de RF diseñado en CIQA para la modificación de nanopartículas

En la Figura 16 se muestra un esquema del reactor de plasma de radio frecuencia (RF) diseñado para la funcionalización de nanoestructuras. Los elementos principales que componen en sistema de plasma son:

1.- Fuente de energía de RF. La fuente emite una energía de 13.56 MHz y tiene un rango de energías de 0 - 600 W de potencia aplicada. La potencia reflejada juega un papel fundamental en la potencia neta aplicada, por lo cual este parámetro debe ser lo más cercano a cero.

2.- Bobina de cobre: La función de la bobina de cobre es generar el campo eléctrico dentro del reactor de plasma para incrementar la energía cinética de los electrones presentes y generar

el plasma por efecto de colisiones con los átomos o moléculas que están presentes en el reactor. La bobina tiene 6 vueltas alrededor matraz de fondo plano y tiene una distancia de separación de 2 cm entre una y otra.

3.- Contenedor de gas o monómero: Las propiedades superficiales impartidas a las diferentes nanopartículas dependen de los grupos funcionales o moléculas depositadas en la superficie de éstas. Las especies generadas en el reactor de plasma dependen del tipo de gas o monómero utilizado. El contenedor tiene una válvula para controlar la cantidad del gas o monómero que se introduce al reactor de plasma. Debido a que el plasma trabaja a presiones negativas o de vacío; cuando la sustancia almacenada es un líquido, el vacío evapora a éste de modo que la sustancia entra al reactor de plasma en forma de gas. Para tener un control más estricto del flujo que se introduce al sistema, se tiene instalada una válvula de aguja.



Figura 16. Esquema del reactor de plasma de RF diseñado en CIQA para la modificación de nanopartículas.

4.- Parrilla de agitación magnética: La agitación de las nanopartículas es un parámetro fundamental que debe de considerarse para incrementar la eficiencia de la funcionalización. Una parrilla de agitación magnética es una buena opción ya que se puede controlar el número de rpm con que gire la barra magnética. Debido a que los iones generados en el plasma presentan tienen cargas positivas y negativas, el campo magnético generado por la barra de agitación interfiere con los iones del plasma. Se ha observado que la densidad del plasma es mayor alrededor de la barra magnética, lo cual repercute en un mayor tiempo de residencia de las especies del plasma dentro del reactor.

5.- Reactor de plasma: El reactor de plasma donde se generan las especies ionizadas está constituido de un matraz balón de fondo plano, en cuyo interior se introducen las

nanopartículas, el agitador magnético y unas barras de polímero con dimensiones similares al agitador. Estas barras tienen la finalidad de favorecer una agitación homogénea de las nanopartículas, ya que sin éstas las nanopartículas tienden a quedarse en estáticas alrededor del matraz.

6.- Válvula de liberación de vacío. Para sustraer o introducir las nanopartículas, siempre es indispensable romper o hacer vacío. Esto se logra precisamente con esta válvula, la cual debe operarse con delicadeza para romper o generar el vacío de manera paulatina, para evitar que las nanopartículas ensucien todo el sistema de vacío incluyendo el contenedor de gas o monómero.

7.- Medidor de presión: La presión del sistema es un parámetro que debe estar controlado estrictamente para asegurar que la densidad del plasma no cambia en el reactor de plasma. El sistema tiene instalado un dispositivo digital para registrar la presión del sistema durante el tratamiento de las nanopartículas.

8.- Válvula de control general: Esta válvula permite tener un control de manera general la presión de vacío.

9.- Trampa de vacío: Debido a que el plasma que se genera con este sistema es capaz de ionizar menos del 10 % de la materia (ya que es un plasma frío), lo que no es ionizado pasa a través del sistema de vacío y se debe condensar con la trampa de vacío. Para lograr una máxima condensación del gas no ionizado, normalmente se utiliza nitrógeno líquido o hielo seco de CO_2 .

10.- Bomba de vacío: Para obtener las presiones negativas necesarias para generar el plasma de baja temperatura se utiliza una bomba de vacío debidamente instalada al sistema del reactor de plasma. Debido a que no se requieren presiones de vacío altas (valor máximo de 1×10^{-3} mbar equivalente a 0.1 Pa), la bomba no requiere ser de alta potencia.

2.5.2 Funcionalización de CNFs por plasma de gas etileno

Las nanofibras de carbón (1.5 g) fueron introducidas en el rector de plasma junto con el agitador magnético y barras de polímero para promover la agitación (ver Figura 16). Posteriormente se sello herméticamente el reactor para comenzar a generar el vacío hasta alcanzar una presión entre 4-5 Pa ($4-5x10^{-2}$ mbar). Una vez que se ha estabilizado la presión inicial que indica que se ha removido parte del gas residual (aire) dentro del sistema, acto seguido, se abre la válvula de paso que hay entre el reactor y contenedor de gas para hacer fluir gas de etileno durante 5 min con la finalidad de desplazar gas residual de aire que haya quedado en el sistema. De esta manera se asegura una mínima contaminación de grupos OH,

NH provenientes del aire residual que pueden modificar a la muestra. A continuación, se enciende el plasma ajustando la potencia aplicada con los botones del display. La presión de trabajo utilizada para funcionalizar a las CNFs fue de 15 Pa (1.5×10^{-1} mbar). La potencia fijada fue de 100 W durante 1 h. Se preparó un lote de 15 tratamientos bajo las mismas condiciones para la preparación de nanocompuestos con LDPE y PP a distintas concentraciones de CNFs.

2.5.3 Funcionalización de nanoarcillas por plasma de gas etileno

Las MMT-Na⁺ fueron tratadas en dos pasos. El primero consistió en introducir a las nanoarcillas en un reactor de acero inoxidable a una presión de 0.1379 MPa en una atmosfera de gas etileno (Figura 17). Para incrementar el grado de adsorción de gas dentro de las galerías, las nanoarcillas se mantuvieron en constante movimiento mediante el sistema de agitación junto con unas barras plásticas.



Figura 17. Representación esquemática del reactor utilizado para adsorber el gas de etileno dentro de las galerías de las nanoarcillas.

En el segundo paso, las nanoarcillas pre-adsorbidas (3 g) fueron puestas en el reactor de plasma y modificadas a una potencia de 100 W durante 1 h y a una presión de 7.9 Pa en atmósfera de gas de etileno. El proceso de funcionalización de MMT-Na⁺ fue similar al descrito para CNFs. Las nanoarcillas funcionalizadas por plasma bajo estas condiciones, serán denotadas de aquí en adelante por MMT-Na⁺-F.

2.6 Preparación de nanocompuestos LDPE/CNFs, PP/CNFs y PP/Na⁺-MMT

Los nanocompuestos a base de poliolefinas se prepararon en mezclador Brabender de 75 cm³ utilizando rotores tipo CAM. Los nanocompuestos de PP/CNFs y PP/MMT-Na⁺ se obtuvieron a 200 °C a 60 rpm y un tiempo de residencia de 10 min. Se utilizó un factor de llenado de la cámara de mezclado del 93 %. Las concentraciones en peso de las nanopartículas en los nanocompuestos fueron de 0, 1, 3 y 5 %.

En el caso de los nanocompuestos de LDPE/CNFs, se prepararon a una temperatura de 160 °C a 75 rpm con un factor de llenado del 97 %. El contenido de CNFs en los nanocompuestos fue de 0, 1 y 3 % en peso.

Para preparar probetas para ensayos mecánicos, los materiales previamente mezclados se introdujeron a un molino de cuchillas con una criba de 5 mm. Posteriormente se prepararon placas (15 cm x 15 cm x 1mm) mediante moldeo por compresión a una temperatura de 160 °C y una presión de 5337.86 N (1200 lb), para nanocompuestos de LDPE/CNFs. Para nanocompuestos de PP/CNFs y PP/Na⁺-MMT las placas se moldearon a 200 °C con una presión de 1200 lb. Las placas fueron enfriadas rápidamente (20-30 °C/ min) ya que las prensas hidráulicas están acopladas a un sistema de enfriamiento con agua.

De las placas obtenidas del proceso anterior, se utilizó un suaje para moldear probetas tipo 1 de la norma ASTM-D638. Estas probetas fueron acondicionadas durante 40 h a un porcentaje de humedad relativa del 50 %.

2.7 Técnicas de caracterización empleadas

2.7.1 Nanopartículas

Para la adquisición de los espectros de infrarrojo de nanopartículas puras y funcionalizadas se utilizó un espectrómetro Nicolet Magna 550 en un intervalo de longitud de onda de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. Previamente las muestras fueron secadas en una estufa con vacío a 100 °C durante 15 h y posteriormente fueron soportadas en pastillas de KBr. Los espectros obtenidos se normalizaron en absorbancia y posteriormente convertidos en transmitancia para realizar una discusión más precisa de los cambios producidos por la funcionalización por plasma. Así mismo, se utilizó espectroscopia Raman en un intervalo de frecuencia de 1000 a 4000 cm⁻¹ utilizando un laser de 633 nm. Los análisis se realizaron en un equipo Renishaw con 50 aumentos de magnificación y una potencia del 5 %.

La estabilidad térmica de las nanopartículas fue estudiada por análisis termogravimétrico (TA-Q500) en un intervalo de temperaturas de 30 a 600 °C en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 mL / min y de 600-800 °C en atmósfera de oxígeno para favorecer el proceso de oxidación.

El análisis por WAXD se realizó en un equipo Siemens D500 con un ánodo de Cu con longitud de onda K α de 1.5406 Å. Las muestras fueron analizadas en un intervalo de difracción del ángulo 2 θ de 2 a 25 ° para las nanoarcillas con la finalidad de elucidar los cambios en la distancia basal (distancia interlaminar del plano [001]) por la funcionalización por plasma. Las corridas se realizaron con un tamaño de paso de 0.02 y un tiempo de paso de 1.0. Utilizando la ley de Bragg se determinó la distancia interlaminar (n λ = 2d sin θ) y se convirtieron los datos del ángulo de dispersión a distancia interplanar (d) y vector de dispersión s (s= 1/d). La señal del plano [001] fue deconvolucionada utilizando ajustes Gaussianos para obtener las posibles distribuciones promedios de distancias interlaminares.

Para verificar la modificación superficial de las nanopartículas, las muestras se estudiaron por HR-TEM en un TITAN de FEI company que trabaja con un voltaje de 300 KV. El equipo cuenta con corrección esférica ($C_s = 1.25$ mm) y las imágenes fueron registradas cerca del foco de Scherzer. Previamente, las muestras se dispersaron en cloroformo y posteriormente sonificadas en un baño de ultrasonido durante 10 min con la finalidad de dispersar las nanopartículas; para luego ser soportadas en rejillas *lacey carbon* (de la compañía Microscopy Electron Science) para TEM. Las imágenes se analizaron con el programa del microscopío (DigitalMicrograh) para calcular la transformada de Fourier y obtener el vector de dispersión (s) y compararlo con los valores del vector de dispersión obtenidos por WAXD. También se adquirierón imágenes de microscopia electrónica de barrido-transmisión (STEM) con el detector de alto ángulo anular de campo oscuro (high anular angle dark field (HAADF)) con su respectivo análisis químico elemental por dispersión de rayos X (EDX). Para las CNFs, las muestras tambien fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido de emsión de campo (FESEM) en modalidad STEM en un Jeol JSM7401F. La distancia de trabajo se varío entre 3 a 6.1 mm y se utilizó el voltaje de 30 KeV.

Para comprender las interacciones químicas producidas por el tratamiento por plasma en las nanoarcillas, las muestras se analizaron por XPS en un espectrómetro ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer equipado con un sistema de ultra-alto vacío de 1.33×10^{-7} Pa. La fuente de excitación monocromática utilizada es de Mg_{Ka} cuya energía es de 1253.6 eV. La energía de enlace por efecto de carga fue corregida utilizando la energía del C1s de 284.6 eV.

2.7.2 Nanocompuestos

Para determinar el efecto de la funcionalización sobre las propiedades estructurales en PP y LDPE, se utilizó WAXD en un equipo con las mismas características descritas en la sección anterior. Los patrones de difracción fueron adquiridos de las probetas tipo I (ASTM-D638) preparadas por compresión que tienen el mismo historial térmico. Las muestras se analizaron de 2 θ = 5 - 40 ° con un tamaño de paso de 0.06 y tiempo de paso de 5.0.

El análisis térmico de los nanocompuestos se realizó en un calorímetro diferencia de barrido (DSC) de TA-intruments (MDSC-2920) de 30 °C a 200 °C para calentamiento-enfriamientocalentamiento. El análisis termogravimétrico de los nanocompuestos se realizó con el mismo equipo utilizado para nanopartículas y bajo las mismas condiciones. De igual manera, la dispersion de las CNFs en la matriz de LDPE y PP se estudio en el FESEM -JSM7401F. Las micrografías fueron tomadas con el detector SEI (Secondary electron detector) trabajando en modo barrido. Las muestras fueron puestas en un porta-muestras de bronce y pegadas con plata coloidal para evitar la carga eléctrica de las muestras.

Las mediciones de tensión-deformación se realizaron en una máquina universal (modelo modelo 3M-10) a una velocidad de 5 mm/min y utilizando una celda de carga de 2.224 kN (500 lb). Los datos fueron colectados y guardados vía electrónica (formato .txt). Se reporta el promedio de cada una de las propiedades derivadas de los diagramas esfuerzo-deformación.

El análisis de los datos adquiridos por las diferentes técnicas de caracterización, se realizaron utilizando el programa Origin versión 7.0. Las gráficas editadas en dicho programa se convirtieron al formato .TIF con 300 dpi para obtener una resolución aceptable.

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS

3.1. Funcionalización de nanoarcillas por plasma de etileno

En la Figura 18 se muestran los espectros de MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F. En dichos espectros se pueden apreciar señales características de las nanoarcillas que han sido reportadas y resumidas previamente por Hasmukh et al. [49]. La señal en 3640 cm⁻¹ corresponde al estiramiento OH acoplado a un átomo de aluminio (Al-OH). El pico en 3440 cm⁻¹ se asocia con el estiramiento OH proveniente de la humedad absorbida por las nanoarcillas. La banda en 1640 cm⁻¹ corresponde a la flexión del OH proveniente del agua adsorbida por la arcilla. Las bandas localizadas en 1117 cm⁻¹ y 1039 cm⁻¹ son generadas por el estiramiento del Si-O fuera y dentro del plano, respectivamente. El estiramiento Si-O presenta la mayor intensidad en el espectro; lo cual indica su alta concentración en las nanoarcillas. La señal en 919 cm⁻¹ corresponde a la torsión del enlace Al-Al-OH [87-89] y la banda en 529 cm⁻¹ está relacionada con la torsión del Si-O.



Figure 18. Espectros de FTIR de MMT Na⁺ (A) MMT- Na⁺-F (B). La foto insertada representa la dispersion en agua de las nanoarcillas C) puras y D) modificadas por plasma.

Comparando los espectros de las nanoarcillas MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F previamente normalizados, se puede inferir que hay una disminución en la intensidad de las bandas de las nanoarcillas modificadas. La ligera disminución en la intensidad de la banda de estiramiento Si-O en MMT-Na⁺-F puede ser debido a que la presencia del polímero sobre la superficie de las arcillas cambia el ambiente de los sitios tetraedrales del SiO₄ [90]. También la disminución en intensidad de las señales del Al-OH y OH sugieren una pequeña deshidratación y deshidroxilación del mineral. Estos resultados son consistentes con minerales de arcilla modificados en plasma de acetileno [70]. Otra diferencia importante es el incremento ligero de la intensidad de bandas localizadas en 2929 cm⁻¹, 2855 cm⁻¹ que corresponden al estiramiento C-H asimétrico y simétrico, respectivamente. Este grupo está directamente relacionado con la estructura química del polietileno depositado sobre la superficie de las nanoarcillas.

El cambio en las propiedades superficiales después del tratamiento se puede apreciar claramente en la foto insertada en la Figura 18. La MMT-Na⁺ es completamente hidrofílica (Figura 18 C); mientras que MMT-Na⁺-F muestra un comportamiento hidrofóbico (Figura 18 D). La hidrofilicidad de MMT-Na⁺ es atribuida a la alta afinidad de los iones sodio con el agua [50]. El carácter hidrofóbico adquirido por el tratamiento por plasma de gas etileno se puede explicar por la presencia del polímero que recubre a los tactoídes y dentro de ellos que evita la difusión del agua y por consiguiente la interacción con los iones sodio.

En la Figura 19 se muestran los espectros Raman de MMT-Na⁺ and MMT-Na⁺-F. Para MMT-Na⁺ (Figura 19 A), su espectro muestra un par de picos representativos localizados en 3323 cm⁻¹ y 3906 cm⁻¹. La primera señal puede estar asociada al estiramiento OH proveniente de la humedad adsorbida por las nanoarcillas dentro de las galerías. La segunda señal puede corresponder a grupos OH que forman parte de la estructura química de las nanoarcillas y que se encuentran ubicadas dentro de las capas octaedrales de las laminillas.

El espectro Raman de MMT-Na⁺-F (Figura 19 B) presenta nuevas bandas relacionadas a la parte orgánica depositada por plasma. La banda localizada en 2978 cm⁻¹ puede atribuirse al enlace C-H. Cabe destacar que estas bandas son casi inactivas en infrarrojo probablemente por la baja concentración del polímero en las nanoarcillas. Sin embargo en Raman se define claramente la señal del C-H, razón por la cual es muy útil esta técnica para la modificación de aluminosilicatos.



Figura 19. Espectros Raman de MMT-Na⁺ (A) y MMT-Na⁺-F (B) obtenidos con un láser de 633 nm.

La intensidad de la señal en 3323 cm⁻¹ disminuye en MMT-Na⁺-F con respecto a MMT-Na⁺ y se puede atribuir dicha disminución como una deshidratación de las nanoarcillas tratadas. De manera interesante, se puede apreciar únicamente para MMT-Na⁺-F la presencia de una banda en 3403 cm⁻¹ que puede ser relacionada con el grupo OH. La activación de esta banda en Raman puede ser provocada por el cambio en el ambiente químico de la estructura de las nanoarcillas por la presencia del polímero u/o interacción con los átomos de la estructura.

En la Figura 20 se muestran los termogramas de MMT-Na⁺ and MMT-Na⁺-F. Puede apreciarse que ambas muestras pierden peso a una temperatura de alrededor de los 100 °C debido a la pérdida de humedad. MMT-Na⁺ presenta una perdida de aproximadamente 5 %; mientras que MMT-Na⁺-F pierde 2%. Esta diferencia en pérdida de humedad es causada por una disminución en la absorción de humedad debido a la presencia del polímero que recubre a las nanoarcillas. En el intervalo de temperaturas entre 300-500 °C se observa un cambio significativo en la pendiente de MMT-Na⁺-F. Esto puede ser asociado con la degradación y volatilización del polímero depositado por plasma y que corresponde aproximadamente al 3 % en peso de la muestra. La velocidad en pérdida de peso también puede apreciarse en la derivada mostrada en la Figura 20. Para MMT-Na⁺ no muestra esta pérdida de peso que se explica por la ausencia de material orgánico en las nanoarcillas.



Figura 20. Termogramas obtenidos por TGA de MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F. La figura insertada muestra la derivada en pérdida de peso.

En el intervalo de temperaturas entre 500-650 °C hay otro cambio importante en la pérdida de peso. MMT-Na⁺-F exhibe una pérdida más pronunciada que MMT-Na⁺. La pérdida de peso en este intervalo de temperatura puede ser debida a la volatilización de material orgánico que fue depositado dentro de las galerías de las nanoarcillas y es retrasada su volatilización debido a que las laminillas actúan como escudos térmicos. Para MMT-Na⁺-F se registra una pérdida de peso en este intervalo de temperaturas de 93 % a 86 % aproximadamente; mientras que para MMT-Na⁺ pierde de 93 % a 89.5 % aproximadamente. Esta diferencia de 3.5 % en peso se sugiere que es el peso correspondiente a material orgánico depositado dentro de las galerías.

En la Figura 21 se muestran los difractogramas de MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F mostrando el plano [001], mismo que está asociado a la distancia interlaminar de las nanoarcillas. La señal para MMT-Na⁺-F muestra un ensanchamiento a valores menores del vector de dispersión, mientras que la señal para MMT-Na⁺ es más estrecha y mejor definida. Debido a que la señal del plano [001] presenta una distribución tendiente a ser Gaussiana, se puede interpretar que existe una distribución de distancias interlaminares que generan dicha señal. De este modo, el cambio significativo en la distribución del plano [001] para MMT-Na⁺-F indica claramente el

cambio en la distribución de distancias interlaminares provocado por el tratamiento por plasma. Debido a que la distribución se desplaza a valores de s menores que indica que la distancia interlaminar se incrementa, se puede inferir la presencia de material orgánico dentro de las galerías. De esta manera, considerando que las moléculas de etileno fueron absorbidas antes del tratamiento por plasma, es posible que la polimerización por plasma se haya llevado a cabo dentro de las galerías.



Figura 21. Difractogramas de rayos X de MMT-Na⁺ (A) y MMT-Na⁺-F (B) en función del vector de dispersión.

Utilizando la ley de Bragg, se transformó el vector de dispersión s en distancia interplanar d (d=1/s). Las posibles distribuciones interlaminares obtenidas de la deconvolución por ajustes Gaussianos de las señales del plano [001] se muestran en la Figura 22. En la Figura 22 A se muestra la distribución de distancias interplanares para MMT-Na⁺. Esta curva se descompone en 3 distribuciones localizadas en 9.73 Å, 10.18 Å and 11.19 Å denominadas P₁, P₂ y P₃. Estos picos están relacionados con las posibles distancias interplanares de los tactoídes para las nanoarcillas puras. En la Figura 22 B se muestra la distribución de distancias interplanares de MMT-Na⁺-F. Las distribuciones se identifican como P₁^{*}, P₂^{*}, P₃^{*} y P₄^{*} y están localizadas en 9.87 Å, 10.81 Å, 12.48 Å and 13.93 Å, respectivamente. Claramente las posiciones y áreas de estas distribuciones difieren de MMT-Na⁺-F donde básicamente las posiciones se desplazan a valores más altos. Estos cambios pueden ser utilizados como evidencia de que la polimerización también se lleva acabo dentro de las galerías de las nanoacillas.



Figura 22. Deconvolución de la señal del plano [001] mediante ajuste Gaussiano de (A) MMT-Na⁺ y (B) MMT-Na⁺-F.

En la Figura 23 se muestra la posible distribución de los diferentes picos asociados a las distancias interplanares del tactoide. Los resultados presentados en esta figura fueron calculados con las áreas de cada unos de los picos deconvolucionados tanto de MMT-Na⁺ como de MMT-Na⁺-F. En el modelo propuesto se asume que una mayor cantidad de polímero fue sintetizado principalmente en las galerías cercanas a la superficie del tactoide, debido al hecho de que la distancia interlaminar en esta área es mayor que la distancia que hay en el centro del tactoide. Esta explicación puede ser acertada aceptando que el grado de absorción del gas etileno es mayor en los extremos de las galerías que en el centro debido a la diferencia en distancias interlaminares.

El área acumulada indica que aproximadamente el 70 % $(P_1^{+} + P_2^{+})$ de la distribución de la distancia interlaminar tiene menos de 11 Å de distancia y el resto $(30\% = (P_3^{+} + P_4^{+}))$ tiene una distancia interlaminar entre 12.5 a 14 Å. Estos resultados soportan la hipótesis que sugiere que la polimerización por plasma se lleva acabo predominantemente en galerías cercanas al extremo del tactoide por la alta absorción de moléculas de etileno en dicha área.



Figura 23. Áreas relativas de posibles distribuciones interlaminares en un tactoide del plano [001] de MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F.

En la Figura 24 se muestran los espectros de XPS correspondientes a MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺ F. El espectro de MMT-Na⁺ presenta picos de Si (2s), 154 eV; Si (2p), 103 eV and Al (2s), 120 eV; Al (2p), 75 eV, los cuales son característicos de los aluminosilicatos [91]. En el intervalo de energía entre 65-165 eV, las 4 señales de Si y Al son considerados la huella digital de estos materiales. La muestra MMT-Na⁺ presenta también señales de C 1s (285 eV) y O 1s (532.8 eV). No se esperaba observar señales del C 1s para nanoarcillas puras, pero esta puede provenir de material orgánico depositado durante la purificación. La señal del O 1s es el de mayor intensidad en el espectro de MMT-Na⁺ debido a que la estructura química de las arcillas tiene un alto contenido de oxígeno en su estructura.

El espectro de MMT-Na⁺-F muestra un incremento en la intensidad de C 1s debido a la depositacion de la película por plasma. De hecho, la relación O: C cambia de 4.7: 1 para MMT-Na⁺ a 1.9: 1 para MMT-Na⁺-F.



Figura 24. Espectros de XPS para MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F.

Para confirmar los resultados anteriores, se analizaron las nanoarcillas tratadas mediante STEM-HAADF para obtener simultáneamente los espectros de EDX asociados a la imagen obtenida por STEM. En la Figura 25 se muestra el espectro EDX en el cual es posible identificar los mismos elementos observados en XPS. La imagen de STEM mostrada en la Figura 25 B muestra diferencia en intensidades de brillo y la más intensa indica la presencia de Fe debido a que STEM es sensible al peso atómico. Es importante señalar que el punto rojo en la micrografía de STEM indica la presencia de átomos de carbón y su relación O: C es de 2: 1 que está de acuerdo con la relación obtenida por XPS.

Los resultados anteriores indican que el tratamiento por plasma de etileno fue depositado homogéneamente sobre las nanoarcillas. Mientras que el área de análisis por XPS es de aproximadamente 1mm x 1mm, el área analizada por STEM del tactoide mostrado es de aproximadamente 1 μ en longitud como lo muestra la Figura 25 C.



Figura 25. Espectro EDX de (A) MMT-Na⁺-F (B) obtenido por STEM-HAADF y (C) su respectivo perfil de intensidades.

En la Figura 26 se presentan los espectros deconvolucionados de Si (2p) y C (1s) de MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F. El espectro Si (2p) deconvolucionado correspondiente a MMT-Na⁺ consiste de 2 contribuciones asociadas a los enlaces del silicio oxidado (SiO₂) localizados en 103.3 eV y aluminosilicatos localizados a una energía de enlace de 102.0 eV [92]. En el caso de MMT-Na⁺-F, aparece una nueva señal a una energía de enlace de 100.2 eV, la cual esta asociada al enlace Si-C, donde el carbón proviene del recubrimiento de polietileno. Durante la polimerización por plasma, las especies reactivas (electrones, iones, radicales libres, etc.) del plasma, atacan la superficie de las nanoarcillas rompiendo enlaces Si-O para formar Si-C. Estos resultados son consistentes con trabajos reportados previamente [93, 94].

Por otra parte, el espectro C 1s de MMT-Na⁺ se muestra en el lado derecho de la Figura 26. El espectro deconvolucionado presenta los siguientes grupos: C-O, C-C y C-O-Al, los cuales están localizados a energías de enlace en 286 eV, 284.6 eV y 283.4 eV, respectivamente. La presencia de estos grupos de carbón puede asociarse a materia orgánica utilizada para la purificación de las nanoarcillas. Para el C 1s de MMT-Na⁺-F se puede apreciar que la distribución de esta señal es completamente distinta de MMT-Na⁺-F y desplazada ligeramente a energías menores debido a un incremento en la densidad electrónica. Además la forma de la

curva para MMT-Na⁺-F se ensancha y muestra algunos hombros no observados en MMT-Na⁺. Claramente las nuevas especies químicas formadas durante el proceso de plasma pueden generar dichos cambios en la señal C 1s. Los grupos químicos observados para MMT-Na⁺-F en C 1s son: C=O (287 eV), C-O (285.4 eV), C-C (284.7 eV), C-O-Al (283.7 eV) and C-Si (282.6 eV). Debido a que la superficie tetraédrica de capas de las arcillas está compuesta principalmente de átomos de oxígeno, es de esperarse la formación de estos tipos de enlaces químicos. Los valores de energía coinciden con los reportados previamente en otros trabajos [95].

Los nuevos grupos químicos relacionados a C 1s sobre las nanoarcillas que a su vez pueden estar enlazados con cadenas hidrocarbonadas entrecruzadas por el plasma, pueden ser los que promueven el carácter hidrofóbico de las nanoarcillas como lo muestran las pruebas de dispersión. Adicionalmente, parte del material orgánico depositado sobre la superficie de las nanoarcillas presentan interacción covalente con el silicio formando los grupos C-Si y también C-O-Al.



Figura 26. Espectros de XPS en energías de enlace del Si 2p (izquierda) y C 1s (derecha). A) MMT-Na⁺. B) MMT-Na⁺-F.

Para verificar los resultados obtenidos por WAXD, se realizaron mediciones de HRTEM para las muestras MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F. En la Figura 27 se muestra una micrografía de un tactoide de MMT-Na⁺ en la cual se pueden apreciar las laminillas y su respectiva distancia interlaminar. El vector de dispersión s obtenido con la transformada de Fourier de la imagen en la zona marcada, es igual a 0.923 nm⁻¹. El inverso de este valor es igual a 10.8 Å, que está dentro de la distribución obtenida por WAXD (P₂).



Figura 27. Micrografías obtenidas por HRTEM de MMT-Na⁺ y su vector de dispersión calculado con la transformada de Fourier.

En la Figura 28 se presenta un par de micrografías que revelan ciertas características de las nanoarcillas modificadas. La Figura 28 A muestra un tactoide en el cual el vector de dispersión es igual a 0.758 nm⁻¹. La distancia interlaminar correspondiente a este valor es de 13.19 Å, misma que esta de acuerdo a los valores mostrados por WAXD (Figura 23). El incremento en la distancia interplanar de 9.79 Å (MMT-Na⁺) a 13.19 Å (MMT-Na⁺-F) es evidencia de la presencia del polímero dentro de las galerías de las nanoarcillas. Es importante señalar que la parte amorfa que corresponde al polímero sintetizado por plasma dificulta la observación completa de los tactoídes por TEM como en el caso de MMT-Na⁺.

En la Figura 28 B se muestra una micrografía de MMT-Na⁺-F en la cual se demuestra que el polímero sintetizado por plasma recubre a los tactoídes con una película de aproximadamente 3 nm. Por lo tanto y en base a los resultados anteriores, se puede inferir que el polímero sintetizado por plasma se deposita tanto dentro de las galerías como en la superficie de los tactoídes.



Figura 28. Micrografías tomadas por HRTEM de MMT-Na⁺-F. A) Polímero dentro de los tactoídes. B) Nanopelícula depositada sobre la superficie de los tactoídes.

3.1.1 Modelo esquemático propuesto para la modificación nanoarcillas por plasma

Se propone un modelo esquemático de la polimerización por plasma de etileno en base a los resultados observados por WAXD y HRTEM. Considerando el hecho que las nanoarcillas presentan una mayor atracción iónica entre capas más cercanas al centro del tactoide y una menor atracción a capas cercanas a la superficie de éste, se espera que la distancia interlaminar sea mayor para capas cercanas al extremo del tactoide y más estrecha para capas cercanas al centro del tactoide [51]. Por esta razón durante el proceso de adsorción previo al tratamiento por plasma, la cantidad de moléculas adsorbidas se puede favorecer más en los extremos de los tactoídes que en las galerías centrales. De esta manera, se registra un incremento más significativo en la distancia interlaminar de galerías cercanas al extremo del tactoide que aquellas próximas al centro.

En la Figura 29 se muestra el modelo esquemático que explica la modificación de nanoarcillas por plasma. En la Figura de la izquierda se presenta un tactoide con moléculas de etileno adsorbidas dentro de las galerías. En la Figura de la derecha se muestra al mismo tactoide posterior al tratamiento por plasma. En esta Figura se puede identificar la presencia de polímero recubriendo al tactoide y también dentro de las galerías. La nanocapa polimérica puede presentar una excelente adhesión con la superficie tetraédrica de las nanoarcillas debido a la formación de enlaces C-Si y C-O-Al como muestran los resultados de XPS.



Figura 29. Representación esquemática de nanoarcillas modificadas por plasma de gas etileno.

3.2. Funcionalización de nanofibras de carbón por plasma de gas etileno

En la Figura 30 se muestran los espectros de FTIR de las CNFs y CNFs-F en un intervalo de frecuencia de 3200 cm⁻¹ a 1200 cm⁻¹. Se aprecia que las CNFs solamente presentan las bandas estiramiento C-H en 2918 cm⁻¹ y 2844 cm⁻¹ que pueden corresponder a material orgánico residual generado durante la síntesis de las nanofibras. La banda intensa que presentan las CNFs en 1631 cm⁻¹ corresponde a agua adsorbida por el KBr [96, 97].

Por lo que respecta a las CNFs-F se observa inmediatamente que las señales en 2918 cm⁻¹ y 2844 cm⁻¹ incrementan su intensidad, lo cual sugiere un incremento en la concentración de material orgánico depositado sobre la superficie de las CNFs-F. También aparece una señal característica en 2968 cm⁻¹, que es propia de hidrocarburos saturados que contienen grupos metilo [98]. Esta banda corresponde a estiramiento asimétrico en el que dos enlaces C-H del grupo metilo se extienden mientras que el tercero se contrae. La presencia de grupos metilo en la cadena principal del polietileno imparte características del polipropileno. Esta señal puede ser una evidencia de la generación de especies (CH₃)⁻ que se injertan a la cadena de polietileno

durante la polimerización por plasma. Estas bandas son corroboradas por la presencia de señales de vibración de flexión del grupo metileno que aparecen en 1458 cm⁻¹ y 1377 cm⁻¹, y están atribuidas a la flexión de vibración asimétrica y simétrica, respectivamente [98].

Por otra parte, las CNFs-F presentan una banda en 1737 cm⁻¹ cuya intensidad sobresale con respecto a las CNFs puras. Esta banda que corresponde a señales asociadas al estiramiento del grupo carbonilo, [96, 97, 99] indica que probablemente se injertó dicho grupo sobre las CNFs después del tratamiento como producto de la exposición con el medio ambiente.



Figura 30. FTIR de nanofibras de carbón puras (A) y funcionalizadas (B) por plasma de gas etileno.

En la Figura 31 se muestran los espectros Raman normalizados en los que se puede apreciar que la banda D asociada a los defectos de la red hexagonal no muestra un cambio significativo en su intensidad, lo cual se puede interpretar como que el tratamiento por plasma no destruye la estructura química de las CNFs. Esta aseveración se debe a que las CNFs no se sometieron a un tiempo de activación superficial antes de introducir el gas de etileno.



Figura 31. Espectros Raman de CNFs puras y funcionalizadas por plasma de etileno adquiridos con una fuente de excitación laser de 633 nm.

La presencia de la película depositada sobre la superficie disminuye la energía vibracional de las bandas D y G. La banda D cambia de 1339 cm⁻¹ a 1330 cm⁻¹ y la banda G cambia de 1590 cm⁻¹ a 1579 cm⁻¹, lo cual indica evidencia de funcionalización como se ha reportado para la funcionalización de CNTs con plasma de nitrógeno [66]. La disminución de la frecuencia de vibración de la banda D puede ser debido a que el polímero depositado sobre la superficie de las CNFs disminuye la energía vibracional de los enlaces C-C de las CNFs. El cambio en la energía vibracional de la banda G puede ser explicado por las interacciones vander Walls entre ambas fases como se ha descrito previamente [67]. Aunque no se descarta que parte de las CNFs como se ha evidenciado previamente en la funcionalización de CNFs por plasma de ácido acrílico [13].

En la Figura 32 se muestra un par de micrografías de TEM en donde se aprecia la presencia de nanopelícula con espesores entre 7-23 nm aproximadamente para CNFs tratadas con gas etileno. Los nanorecubrimientos depositados no son completamente homogéneos debido a que las nanopartículas están en constante movimiento durante el tratamiento. Además el estado de

aglomeración también influye en la morfología de las películas ultrafinos ya que a mayores magnificaciones se obtienen morfologías onduladas. El cambio en las propiedades superficiales de las CNFs-F se manifiesta con una mejora en la dispersion en cloroformo debido a la afinidad de éste con el polietileno sintetizado por plasma. El parámetro de solubilidad del cloroformo es de 19.0 MPa^{1/2} y para el polietileno es de 18.4 MPa^{1/2} [100].



Figura 32. Micrografías de TEM de nanofibra de (A) pura y (B) funcionalizada. Las fotos insertadas muestran la dispersión de CNFs en cloroformo.

Para el caso de las CNFs puras, se encuentran sedimentadas en el vial, lo cual indica la pobre interacción de las nanofibras con el cloroformo. Una prueba de dispersión de nanopartículas en disolventes aporta información relevante sobre su naturaleza superficial, ya que el comportamiento de la dispersión de las nanopartículas depende fuertemente de las interacciones moleculares que hay entre los átomos de la superficie de las nanopartículas con las moléculas del disolvente.

CAPITULO 4. EFECTO DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS SOBRE LAS PROPIEDADES DE POLIOLEFINAS

4.1. Propiedades Estructurales, Térmicas y de Tensión de Nanocompuestos PP/CNFs Funcionalizadas por Plasma

En la Figura 33 se muestran los difractogramas de los nanocompuestos de PP/CNFs. Las señales en 2θ = 14.1°, 16.9°, 18.5C, 21.1° y 21.8° corresponden a los planos [110], [040], [130], [111] y [041], respectivamente [101, 102]. El conjunto de planos mostrados en los difractogramas corresponden a la fase α del PP y no se aprecia la presencia de algún plano correspondiente a cristales beta ubicados en 2θ =16.2° y 21.2° [102]. Los patrones de difracción de los nanocompuestos sugieren que la presencia de las CNFs no afecta la estructura cristalina del material ya que los planos cristalinos son los mismos en todos los sistemas. Sin embargo, los cambios tanto en intensidad como en ancho de la señal del plano [040] indican que las CNFs afectan la parte amorfa y cristalina del PP como se ha explicado para nanocompuestos de polietileno/MWCNTs [33]. Este plano muestra un ensanchamiento de 16.1° del PP puro a 15.6° para los nanocompuestos, lo cual indica cierto desorden de los cristales de PP.

En la Figura 33 B se muestra que prácticamente hay una inversión en la intensidad de los planos [110] y [040] por la presencia de las CNFs tratadas. Los cambios de intensidad aparentemente dependen del contenido de CNFs en los nanocompuestos. La relación de intensidad de los planos $I_{[110]}/I_{[040]}$ del PP y de los nanocompuestos PP/CNFs modificadas, indica que las CNFs inducen una orientación preferencial del plano [040]. En un estudio realizado en nanocompuestos de iPP/CNTs se demostró que los cristales lamelares de iPP crecen perpendicularmente a lo largo del eje de los nanotubos de carbón [103].



Figura 33. Difractogramas de nanocompuestos PP/CNFs (A) al 3% y (B) 5 % wt. Esquema insertado. Modelo propuesto por Lu K. y col. [103] y adaptado para el presente trabajo.

Utilizando TEM y difracción de electrones se ha probado la orientación de los cristales lamelares y concluido que en la masa; los cristales lamelares crecen en una dirección radial después de ser nucleados por los CNTs. De manera similar, en el presente estudio las CNFs inducen la cristalización preferencial del plano [040].

En el esquema adaptado de Lu K. y col. de la Figura 33 B se muestra la orientación preferencial de los cristales lamelares del PP. La nanocapa de polímero depositada por plasma, se representa en color amarillo e indica la interacción con las moléculas del polipropileno formando una fase amorfa. La alta orientación preferencial de los nanocompuestos que contienen CNFs tratadas puede estar relacionada con una mejor dispersión de las CNFs en la matriz respecto de aquellos que contienen CNFs puras.

Por otra parte, en la Figura 34 A se muestran los termogramas de fusión de los nanocompuestos PP/CNFs. La temperatura media de fusión del PP es de 162.2 °C; mientras que para los nanocompuestos la temperatura de fusión es de aproximadamente 164.8 °C. El ligero desplazamiento a mayor temperatura de fusión de nanocompuestos (2.6 °C) se explica posiblemente debido a que el nanocompuesto presenta una mayor conductividad térmica que incrementa la disipación del calor suministrado al material.

La forma de la endoterma de fusión del PP es más ancha que la de los nanocompuestos, lo cual puede estar asociado a que el polipropileno tiene una distribución más amplia de tamaño de los cristales que la de los nanocompuestos. Estos resultados están de acuerdo a los reportados previamente en nanocompuestos PP/CNTs [101, 102].

En la Figura 34 B se muestra el efecto del contenido de CNFs puras y tratadas sobre el grado de cristalinidad de los nanocompuestos respectivos. El grado de cristalinidad es calculado con la ecuación 1 en donde Xc es el grado de cristalinidad, ΔH_f (J/g) es la entalpía de fusión, ΔH_f° es la entalpía de fusión para el PP 100 % cristalino cuyo valor reportado es de 209 J/g [104] y w es la fracción en peso de la fase dispersa en el nanocompuesto.

$$X_{c} = \frac{\Delta H_{f}}{\Delta H_{f}^{o} \cdot (1 - w)} x100\% \qquad \text{..... Ecuación 1}$$

El grado de cristalinidad se incrementa hasta un 6 % para los nanocompuestos que contienen CNFs al 1% wt respecto del PP. Cuando el contenido de CNFs es del 3 %, hay una disminución de la cristalinidad con respecto a los nanocompuestos con 1 % de CNFs, aunque sigue siendo mayor la cristalinidad respecto del PP. La cristalinidad a una concentración del 5 % de CNFs tratadas, es similar para nanocompuestos al 3 %. Sin embargo, para nanocompuestos que contienen 5 % de CNFs puras, la cristalinidad se incrementa de manera abrupta. De momento no se tiene una explicación de este comportamiento y se está reanalizando esta muestra para corroborar dicho comportamiento.



Figura 34. Propiedades térmicas y estructurales de nanocompuestos PP/CNFs. A) Termogramas de fusión de nanocompuestos de PP/CNFs. B) Cristalinidad de nanocompuestos en función del contenido de CNFs.

La temperatura de cristalización de los nanocompuestos se presenta en la Figura 35. El PP presenta una temperatura media de cristalización de aproximadamente 111.8 ° C, mientras que los nanocompuestos con CNFs al 3% presentan una temperatura de 124.2 °C y para aquellos que contienen 5% wt de CNFs-F tiene una temperatura de 124.8 °C.


Figura 35. Termogramas de cristalización de nanocompuestos de PP/CNFs.

En base a lo anterior, se puede deducir que tanto el contenido de CNFs como su tratamiento, no afecta significativamente la temperatura media de cristalización. Los nanocompuestos que contienen 1 % wt de CNFs presentan un comportamiento similar a los mostrados en la Figura 18 por lo que no han sido reportados en el presente trabajo.

La forma de la exoterma de cristalización para los nanocompuestos es más estrecha que la del PP, lo cual indica que la presencia de los CNFs induce una homogeneización del tamaño de los cristales y además la morfología esferulítica presenta una disminución de tamaño por la adición de nanoestructuras a base de carbón [102]. La alta conductividad térmica de las CNFs junto con su efecto nucleante, pueden ser los responsables de obtener endotermas y exotermas más estrechas comparadas con la del PP. La excelente conductividad térmica de las CNFs permite homogenizar la temperatura en la masa del nanocompuesto; mientras que en la masa del polipropileno se pueden presentar gradientes de temperatura que generan una distribución amplia de tamaño de cristales.

En lo que se refiere a la estabilidad térmica de los nanocompuestos, en la Figura 36 A se presentan los resultados obtenidos por TGA. Se puede apreciar de manera general que la presencia de CNFs en el PP incrementa la estabilidad térmica de manera significativa. La temperatura inicial de degradación de los nanocompuestos definida por la temperatura donde se muestra un cambio de inflexión en la derivada y que es la temperatura límite de aplicación

de los nanocompuestos se incrementa hasta en 80 °C en comparación a la del PP sin carga. Este efecto se aprecia de manera más clara en la derivada de los nanocompuestos (Figura 36B). La temperatura media de degradación se incrementa también hasta en 15 °C para nanocompuestos reforzados con una concentración del 5 % wt de CNFs.



Figura 36. Análisis termogravimétrico de nanocompuestos de PP/CNFs a diferentes concentraciones.

En las curvas de TGA se puede apreciar que mientras que el polímero ha perdido un 20 % en peso a una temperatura de 390 °C, los nanocompuestos pierden el 12, 5 y 0 % para PP/CNFs 1 %, PP/CNFs 3% modificadas y PP/CNFs 5 % wt, respectivamente. Para que dichos nanocompuestos pierdan el 20 % en peso, se registra un incremento en la temperatura de 20, 40 y 60 °C, aproximadamente. El comportamiento de los nanocompuestos para concentraciones de 1 % y 5 % con CNFs tratadas es similar que aquellos que contienen CNFs puras.

En la Figura 36 B se muestran los resultados de la derivada de pérdida de peso que se interpretan como la velocidad de pérdida de peso en función de la temperatura. Se puede apreciar que el PP presenta una alta velocidad de pérdida de peso a una temperatura de aproximadamente 350 °C; mientras que los nanocompuestos presentan una menor velocidad de pérdida de peso como función del contenido de CNFs, y ésta es incluso nula para compuestos con una concentración de 5 %. Así mismo, la velocidad máxima de degradación se desplaza aproximadamente 40 °C mayor que el PP puro. La señales observadas en aproximadamente 610 °C corresponden a la degradación del las CNFs junto con el polímero residual y su comportamiento esta acorde a la concentración de los CNFs en los nanocompuestos. Para los nanocompuestos que contienen CNFs tratadas por plasma de etileno, el comportamiento térmico es similar a nanocompuestos con CNFs puras, por lo que no se discute ampliamente el efecto de la modificación en las propiedades termogravimétricas.

68

En la Figura 37 se muestran los diagramas de esfuerzo-deformación de los nanocompuestos a 1 y 5 % en contenido de CNFs. Se aprecia claramente un cambio significativo en la pendiente a deformaciones menores al 10%, lo cual indica que la presencia de CNFs incrementa el módulo de Young de los nanocompuestos respecto al PP. A medida que se incrementa el contenido de CNFs se incrementa el módulo de tensión, y también se incrementa el esfuerzo máximo. La deformación de las muestras, muestran una disminución drástica de aproximadamente 750 % para el PP y se reduce hasta el 30 % para los nanocompuestos que contienen CNFs al 5% wt.



Figura 37. Diagramas de esfuerzo-deformación de nanocompuestos PP/CNFs. A) PP/CNFs 1% wt. B) PP/CNFs 5% wt.

El cambio en el esfuerzo de cedencia, esfuerzo máximo, esfuerzo a la rotura, deformación a la cedencia, y porcentaje de deformación se presentan en la Tabla 1. De manera general se puede apreciar que hay una mejora en el esfuerzo de cedencia, máximo y de rotura con la presencia de las CNFs. Sin embargo no hay una diferencia significativa en estos valores para los nanocompuestos. De manera interesante, se aprecia que el porcentaje de cedencia muestra una disminución para los nanocompuestos con respecto al PP. También cuando se comparan estos valores entre nanocompuestos con el mismo contenido de CNFs, se observa que los valores son menores para los compuestos reforzados con CNFs tratadas.

				-			
	CNFs (%) 0	M Y 320.3	σc 32.7	σm 32.8	σr 29.2	% с	% r 750 aprox
CNFs	1	391.1	35.6	35.75	34	22.7	33.7
	3	431.1	37	37.1	35.2	21.3	33.5
	5	448.5	36.5	36.6	35.9	19.2	25.9
CNFs mod	1	399.7	35.6	35.8	32.7	22.1	40.8
	3	436	35.5	35.6	33	20	34.8
	5	421.2	35.1	35.2	33.7	18.5	28

Tabla 2. Valores de las distintas propiedades mecánicas de nanocompuestos PP/CNFs obtenidas de los diagramas esfuerzo deformación.

MY: Módulo de Young, σ c: esfuerzo de cedencia, σ m: esfuerzo máximo, σ r: esfuerzo de rotura, % c: porcentaje de cedencia y % r: porcentaje de rotura.

Teniendo en cuenta que el módulo de Young es una de las propiedades mecánicas más importantes que definen la aplicabilidad de los materiales; los nanocompuestos reforzados con CNFs tratadas por plasma, presentan una mejora en dicha propiedad para 1 y 3 % wt (Figura 38).



Figura 38. Módulos de tensión de nanocompuestos PP/CNFs en función del contenido de CNFs puras y tratadas por plasma.

A una concentración del 5 % de CNFs tratadas, se observa una disminución en el módulo de Young con respecto a los nanocompuestos con CNFs puras. Esta caída puede ser atribuida debido a que se ha superado el umbral de percolación en el material.

Los nanocompuestos de PP reforzados con nanoestructuras de carbón, no han mostrado un incremento sustancial en las propiedades mecánicas, lo cual se ha explicado por las pobres interacciones que hay entre ambas fases.

Por lo que respecta a la dispersión, en la Figura 39 A se muestra una micrografía de nanocompuestos de PP/CNFs a una concentración del 3 % wt. En esta micrografía se puede apreciar que las CNFs no presentan orientación preferencial, lo cual indica que la muestra es isotrópica. Las zonas marcadas con círculos en la Figura 39 A indican las áreas donde no hay CNFs, lo cual sugiere que hay un pobre dispersión de las CNFs en la matriz. En contraste, la Figura 39 B muestra una mayor cantidad de CNFs en la matriz y hay zonas más pequeñas donde se pueden apreciar la falta de CNFs. Por lo anterior, se puede inferir que la modificación de CNFs por plasma de etileno, promueve la dispersión de las CNFs en la matriz de manera significativa.



Figura 39. Micrografías de SEM de nanocompuestos PP/CNFs al 3% wt. A) PP/CNFs puras. B) PP/CNFs-F.

La incompatibilidad es una característica que afecta una gran parte de las propiedades físicas y químicas de los nanocompuestos, y ésta se ve manifestada claramente en la Figura 40. En esta figura se puede apreciar que la nanofibra de carbón ha moldeado perfectamente la superficie de la matriz de PP y la simple fuerza de flexión de la nanofibra es suficiente para despegarse completamente del PP. Tampoco se observa señal alguna de adherencia entre ambas fases, lo cual indica una alta diferencia en la energía superficial de las fases que se traduce en incompatibilidad.



Figura 40. Micrografía obtenidas por SEM de nanocompuestos de PP/CNFs 3% wt a 25 kX.

Por otra parte, los nanocompuestos de PP/CNFs tratadas presentan otro comportamiento de la adhesión interfacial. En la Figura 41 se muestra una micrografía en donde varías zonas muestran evidencias de adhesión interfacial indicado por las flechas en color blanco. Se enfatiza en la nanofibra tipo "hueso de pescado" que se encuentra adherida con el PP en distintas zonas.



Figura 41. Micrografía de SEM de nanocompuestos de PP/CNFs-F 1 % wt, donde se pretende mostrar evidencias de adhesión interfacial.

Además en la zona enmarcada, se pueden apreciar la formación de nanofibras de polipropileno que se encuentran tensadas formando puentes entre ambas fases. Estos efectos ya han sido también observados en nanocompuestos de poliestireno reforzados con CNFs tratadas con plasma de estireno [9, 105].

Otra evidencia interesante de adhesión es aquella señalada con flechas en color rojo en la Figura 41. La nanofibra se encuentra formando un puente uniendo a dos extremos de la matriz e interceptando en forma de cruz a otra nanofibra. Justamente en los extremos donde se une la CNFs con la matriz, el diámetro de la nanofibra es mayor lo cual indica que se encuentra completamente recubierta con las moléculas de polipropileno. Sin embargo, el diámetro de la nanofibra disminuye cerca de la intercepción con la otra nanofibra, y esto es el diámetro real de la nanofibra señalada.

4.2. Propiedades Estructurales, Térmicas y de Tensión de Nanocompuestos de LDPE/CNFs Funcionalizadas por Plasma

En la Figura 42 se muestran los patrones de difracción del LDPE, LDPE/CNFs puras y LDPE/CNFs tratadas al 3% wt. Las señales ubicadas en 20 a 21.4 ° y 23.6 ° corresponden a los planos [110] y [200] de la celda unitaria ortorrómbica del polietileno [31, 106, 107]. La señal en aproximadamente 19 ° corresponde a la parte amorfa del polietileno, la cual no muestra un cambio significativo entre LDPE y los nanocompuestos.

Las señales de los planos cristalinos en LDPE y en los nanocompuestos están ubicadas en el mismo ángulo de difracción, lo cual indica que la presencia de CNFs puras y modificadas no afecta la forma cristalina del polietileno de baja densidad. Sin embargo, se puede apreciar que la intensidad del plano [110] disminuye significativamente en los nanocompuestos de contienen nanofibras de carbón. La relación de intensidades normalizadas I_{[110]/[200]} para LDPE es de 7.14 y cambia a 5.05 y 4.45 para nanocompuestos que contienen CNFs puras y modificadas respectivamente. Esta disminución indica que las CNFs alteran la porción de la fase amorfa y cristalina tal y como se ha reportado previamente en nanocompuestos de polietileno con nanotubos de carbón [33]. Además el incremento de la intensidad del plano [200] se debe a la orientación preferencial de los cristales de polietileno por la presencia de las CNFs. De manera interesante la intensidad es más pronunciada para nanocompuestos que contienen CNFs tratadas por plasma, lo cual acentúa la orientación de los cristales y puede ser

debido a que probablemente el tratamiento promueva una mejor dispersión en las CNFs. Esto es una consecuencia y efecto del tratamiento por plasma de las CNFs.



Figura 42. Patrones de difracción de rayos X de nanocompuestos LDPE/CNFs 3 % wt.

En los patrones de difracción de los nanocompuestos se aprecia la señal del plano [002] en $2\theta=26$ ° de las CNFs y que está asociada a la distancia de las intercapas de grafeno que conforman a las nanofibras de carbón. Cabe destacar que la intensidad de esta señal se incrementa a medida que se incrementa el contenido de las CNFs y se ha sugerido utilizar esta señal como una manera de medir la dispersión de las CNFs en el nanocompuesto. Las reflexiones de difracción para nanocompuestos con nanofibras a una concentración del 1% wt presenta el mismo comportamiento que los presentados en la Figura 42. Aunque la señal del plano [002] no se detectó en los difractogramas, lo cual se explica debido a una baja concentración de CNFs en los nanocompuestos.

Las propiedades térmicas y el porcentaje de cristalinidad de los nanocompuestos se presentan en la Figura 43. La endoterma de fusión del polietileno en su punto máximo es de 111 °C y dicha temperatura no cambia para los nanocompuestos. La invariabilidad de la temperatura de fusión sugiere aparentemente que las CNFs no afectan a la morfología del polietileno. El efecto de la presencia de las CNFs en el nanocompuesto se evidencia claramente cuando se cuantifica el grado de cristalinidad. Esta propiedad se ha determinado con las entalpías obtenidas de las curvas de calentamiento con la ecuación 1. Donde la ΔH_f° es la entalpía ideal

74

de fusión de los cristales de polietileno que es de 295.8 J/g [104]. En la Figura 43 B se muestra la variación en la cristalinidad en función de la concentración tanto de CNFs puras como tratadas por plasma. Las CNFs puras inducen un incremento en la cristalinidad a medida que se incrementa la concentración de nanofibras. Este incremento es de aproximadamente del 3 % respecto del polietileno puro. En el caso de las CNFs modificadas, aunque incrementan ligeramente la cristalinidad en el polímero, éste incremento, no es más pronunciado que el obtenido para CNFs puras. Estos resultados sugieren que el tratamiento impartido a las CNFs disminuye el efecto nucleante en el polímero. En términos cinéticos, la nanocapa depositada sobre la superficie de las CNFs puede presentar una mayor energía vibracional que se traduce en una mayor entropía durante el proceso de cristalización que disminuye el efecto nucleante del proceso de cristalización que disminuye el efecto nucleante en el posiblemente presentan una menor energía vibracional y menor entropía incrementando su efecto nucleante respecto de aquellas tratadas.

Se ha reportado que la cristalinidad de nanocompuestos se incrementa ligeramente a bajas concentraciones, pero disminuye a altos contenidos de CNFs. Este es el resultado directo de la competición entre el efecto de nucleacion y el efecto de bloqueo de las nanopartículas sobre la cristalización del polietileno [108].



Figura 43. Termogramas de fusión obtenidos por DSC de A) nanocompuestos de LDPE/CNFs al 3% wt a una velocidad de 10 °C/min. B) Cristalinidad de los nanocompuestos en función del contenido de CNFs.

En nuestro sistema, las CNFs tratadas promueven una mejora en la dispersión en la matriz de polietileno, por lo tanto el efecto de bloqueo es ligeramente mayor que el efecto nucleante y por consiguiente hay una disminución en la cristalinidad del nanocompuestos respecto de aquellos que contienen CNFs puras.

La cristalización de los nanocompuestos respecto del LDPE se muestra en la Figura 44. La presencia de las CNFs puras y tratadas muestra un efecto de nucleacion incrementando la temperatura inicial de cristalización de 101.5 °C a 104.2 °C. La temperatura media de cristalización también cambia de 96.5 °C a 97.6 °C para nanocompuestos con CNFs modificadas por plasma. El efecto nucleante de las CNFs en el LDPE no es significativo, lo cual se ha explicado de acuerdo a Trujillo y col. [106], debido a que el polietileno es un polímero que tiene una alta densidad de núcleos que aún cuando se introduzcan agentes externos, hay una competencia entre ambos, de modo que tanto la temperatura de cristalización como la temperatura de fusión no cambian significativamente.

La presencia de una señal en aproximadamente 60 °C para LDPE y 61.9 °C para nanocompuestos, se debe posiblemente a la cristalización secundaria del polietileno mismo que se también se encuentra nucleado por la presencia de CNFs. Esta señal también se ha mostrado aunque a una temperatura de 55 °C en nanocompuestos de polietileno de baja densidad con sorbitol [107].



Figura 44. Curvas de cristalización de nanocompuestos de LDPE/CNFs al 3% wt.

No se muestra una diferencia significativa entre CNFs puras y modificadas en las propiedades de cristalización, lo cual sugiere que el recubrimiento sobre las CNFs no afecta significativamente las propiedades de cristalización del polietileno. Lo anterior no significa que tanto la morfología como las dimensiones lamelares del polímero no sean afectadas por el

tratamiento de las CNFs; sin embargo, este tópico queda fuera de los objetivos del presente trabajo.

En la Figura 45 se muestran las curvas de estabilidad termogravimetrica de los nanocompuestos a una concentración del 3% wt. La temperatura media de degradación del homopolímero es de aproximadamente 464 °C, mientras que la temperatura media de degradación de los nanocompuestos es superior en aproximadamente 3 °C. La estabilidad térmica de los nanocompuestos no muestra una mejora significativa como en el caso de otros polímeros reforzados con nanopartículas de carbón. Esto puede ser debido a las propiedades inherentes como la alta flexibilidad, la estructura molecular, el peso molecular, entre otros, evitan una mejora en la estabilidad térmica por la adición de las CNFs. Estos resultados son similares a los reportados con en nanocompuestos de polietileno de alta densidad reforzados con nanotubos de carbón [30] y en nanocompuestos de polietileno de ultra-alto peso molecular con CNFs [31].



Figura 45. Análisis termogravimétrico de nanocompuestos de LDPE/CNFs a una concentración del 3 % wt.

En lo que se refiere a las propiedades mecánicas, en la Figura 46 se muestran los diagramas esfuerzo-deformación de los nanocompuestos reforzados a una concentración del 1 y 3% wt. De manera general se puede apreciar un incremento en el módulo de Young por la adición de las CNFs. Para el caso de las CNFs tratadas el incrementó en la resistencia del material se

incrementa hasta un 30 % lo cual es atribuido a la buena dispersión y adhesión interfacial entre las nanofibras de carbón y el polímero. La deformación del nanocompuesto disminuye a medida que se incrementa la concentración de CNFs. Para nanocompuestos con CNFs al 1% wt, se deforman aproximadamente 150 %; mientras que para nanocompuestos al 5 % wt su deformación disminuye en aproximadamente el 100%, es decir, cae hasta un 75 %. De manera interesante, el tratamiento impartido por plasma a las CNFs, afecta el comportamiento a la deformación incrementando ligeramente la ductilidad de los nanocompuestos que contienen 5 % wt de CNFs funcionalizadas, en comparación de la ductilidad de nanocompuestos que contienen 5% de CNFs puras. Este efecto puede ser explicado en términos de dispersión ya que la incompatibilidad de CNFs puras con el LDPE no permite dispersarlas adecuadamente y por tanto una gran cantidad de CNFs permanecen en el nanocompuestos en forma de podrían aglomerados, que actúan como concentradores de esfuerzo y hacen que el material falle a menores deformaciones. En la Tabla 3 se presentan los resultados condensados de las propiedades mecánicas obtenidas.



Figura 46. Diagramas esfuerzo-deformación de nanocompuestos de LDPE/CNFs. A) 1% wt, B) 3% wt.

Adicionalmente, en la Figura 47 se muestra el comportamiento del módulo de Young por efecto de la concentración de las CNFs. A medida que se incrementa la concentración se incrementa el módulo de elasticidad. Para nanocompuestos LDPE/CNFs al 5 % wt se aprecia un incremento en esta propiedad de hasta el 22 %, mientras que para nanocompuestos LDPE/CNFs funcionalizadas el módulo de Young registra un incremento del 30 %. Esta diferencia significativa muestra claramente el efecto positivo que tiene la funcionalización de las CNFs por plasma de etileno. Como se ha explicado a lo largo del presente documento, un incremento tanto en la dispersión como en la adhesión interfacial pueden explicar la mejora en

el módulo de Young de los nanocompuestos. En base a los resultados anteriores surge la siguiente cuestión: ¿Por qué el módulo de elasticidad no se mejora significativamente en nanocompuestos de PP/CNFs funcionalizadas como en nanocompuestos LDPE/CNFs funcionalizadas?. Aunque se haya mostrado que tanto la dispersión y adhesión superficial se mejora en nanocompuestos PP/CNFs, el módulo no mostró un cambio significativo. La respuesta puede radicar en la estructura del polímero depositado sobre las CNFs. La nanocapa depositada tendría en primera instancia poseer características más parecidas a un PE debido a que el monómero utilizado es gas etileno. Sin embargo, debido a que el plasma tiene la capacidad de entrecruzar un polímero, entonces se espera que también adquiera ciertas propiedades similares al PP. Para esclarecer esta duda sería interesante elucidar la estructura del nanorecubrimiento y poder establecer una correlación. Desafortunadamente, por cuestiones de tiempo es complicado realizar dichos análisis y queda como una meta a futuro.



Figura 47. Mejora en el módulo de tensión entre nanocompuestos de LDPE que contienen CNFs puras y tratadas por plasma.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de nanocompuestos LDPE/CNFs.

Concentración	σ cendencia	σ máximo	σ rotura	Deformación	Deformación
(%) wt	(MPa)	(MPa)	(MPa)	cedencia (%)	a rotura (%)
0	8.9	9.57	9.44	13.43	>160
1	9.16	9.99	9.71	12.9	>160
1 *	9.3	10.14	10.08	12.44	>160
3	10.18	11.22	10.82	15.11	75.31
3 *	9.93	10.91	10.35	13.15	89.88

* CNFs tratadas por plasma.

Respecto a la dispersión de las CNFs en la matriz de polietileno, en la Figura 48 se presentan un par de micrografías que muestran la dispersión de CNFs en los nanocompuestos. La micrografía de la Figura 48 A, muestra una pobre dispersión de CNFs puras en la matriz de polietileno marcadas por las flechas. Esta pobre dispersión es resultado de la incompatibilidad entre la matriz con las CNFs, lo cual ha sido reportado extensivamente en nanocompuestos reforzados con nanoestructuras de base carbón.



Figura 48. Micrografías de SEM de nanocompuestos que contienen nanofibras al 3% wt. A) LDPE/CNFs, B) LDPE/CNFs-F.

Para los nanocompuestos que contienen CNFs tratadas (Figura 48 B), se aprecia una mayor concentración de las CNFs en la matriz, lo cual sugiere que el tratamiento de las CNFs promueve la dispersión de éstas en la matriz. Las flechas señalan la ubicación de la

distribución de las CNFs en la micrografía, en donde varias de las flechas señalan huecos donde estaban nanofibras que quedaron en la contrafractura. La mejora en la dispersión es una evidencia clara de la compatibilidad entre ambas fases promovido por el tratamiento por plasma de etileno.

En nanocompuestos reforzados con nanopartículas, es común identificar la presencia de aglomerados que no se disgregan durante el proceso de preparación del nanocompuesto. Esto también fue observado esporádicamente en los nanocompuestos tanto con CNFs puras como tratadas (Figura 49). Para el caso de los nanocompuestos con CNFs tratadas (Figura 49 B) algunas de las CNFs presentan indicios de la matriz adherida a la superficie, lo cual sugiere la compatibilidad entre ambas fases. Como trabajo futuro se pretende utilizar un mezclador doble husillo con una configuración adecuada para mejorar el proceso de dispersión de las CNFs que eventualmente puede impactar aún más en las diferentes propiedades de los nanocompuestos.



Figura 49. Micrografías de nanocompuestos reforzados con CNFs al 1% wt. A) LDPE/CNFs. B) LDPE/CNFs-F.

La adhesión interfacial es caracterizada por la formación de cuellos de refuerzo en la interfase que indica que durante la deformación hay una transferencia de esfuerzo. Esto se evidencia en la Figura 50. En dicha micrografía incluso se aprecia que parte de la matriz adherida a la superficie se encuentra tensada, lo cual indica la fuerte adhesión interfacial con la CNFs tratada. Las características de adhesión interfacial ya han sido evidenciados en otros trabajos e incluso se ha demostrado la formación del efecto telescópico en una matriz de poliestireno reforzado con CNFs modificadas en plasma de estireno [9].



Figura 50. Micrografías de SEM de nanocompuestos reforzados con CNFs al 3% wt mostrando la diferencia en adhesión interfacial. A) LDPE/CNFs, B) LDPE/CNFs-F.

Con los resultados mostrados anteriormente, se deja claro que el tratamiento por plasma de las CNFs promueve la dispersión y adhesión interfacial en las poliolefinas mejorando significativamente las propiedades mecánicas. No obstante, aun se está lejos de aprovechar parte de las propiedades únicas de las nanoestructuras a base de carbón y el plasma representa una técnica muy prometedora que seguramente seguirá aportando avances significativos en esta área fértil de los nanocompuestos.

4.3. Propiedades Estructurales, Térmicas y de Tensión de Nanocompuestos de PP/MMT-Na⁺ Funcionalizadas por Plasma

En la Figura 51 A se muestran los patrones de difracción de rayos X del PP y de los nanocompuestos que contienen MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F a una concentración de 1 % wt. Los planos [110], [040], [130], [111], [041], [060] y [220] corresponden a los ángulos de difracción 2θ = 14.1°, 16.9°, 18.5°, 21.1°, 21.8, 25.3° y 28.3°. Este conjunto de planos característicos están vinculados con la fase α del polipropileno y están presentes en los difractogramas del PP puro y PP/MMT-Na⁺-F [101, 102]. Los nanocompuestos PP/MMT-Na⁺ presentan una señal adicional en 2θ = 16.1° que está asociado con la fase β del PP [102]. Se ha reportado previamente que los cristales β del PP se forman solamente por la adición de compuestos orgánicos de bajo peso molecular [109-111] ó durante la cristalización isotérmica a varias temperaturas [112]. Se ha sugerido que la formación de la fase β del PP por la presencia de aditivos es resultado del retardo en la movilidad de las cadenas, la cual es

causada por las bajas interacciones entre el aditivo y el polímero [113]. De manera similar en el presente trabajo se puede considerar que las interacciones entre las nanoarcillas y las moléculas de PP son muy bajas que hay un retardo en la movilidad molecular que da lugar a la formación de la fase ß del PP. Es posible que la morfología bidimensional de las nanoarcillas provoque que las moléculas de PP estén restringidas a un solo grado de libertad, lo cual provoca que una parte de las moléculas cristalicen de manera hexagonal que es una fase inestable. Este fenómeno también se ha observado en nanocompuestos de nylon 6 con nanoarcillas donde éstas promueven la fase gamma del nylon 6 y no la fase α que es la más estable [37, 41, 114]. De manera interesante los nanocompuestos que contienen nanoarcillas funcionalizadas por plasma, evitan la formación de la fase β , lo cual sugiere que las MACROSIPLAS depositadas sobre la superficie de las nanoarcillas afectan a la energía necesaria para que las moléculas de PP formen la fase ß. En términos termodinámicos, la fase α es más estable que la fase β , por lo cual se puede inferir que la funcionalización de las nanoarcillas inducen la formación de la fase más estable del PP. A pesar de que la presencia de nanoarcillas puras o funcionalizadas inducen una u otra fase en el PP; los parámetros cristalinos no son afectados por la presencia de las nanoarcillas.



Figura 51. Difractogramas de nanocompuestos de A) PP con nanoarcillas al 1 % wt. B) PP con nanoarcillas al 5 % wt.

Otro aspecto importante que se aprecia en los difractogramas de la Figura 51 A, es que la relación de intensidades de los planos [110] / [040] presenta un cambio significativo. Para el PP su valor de I [110] / [040] = 1.19, mientras que este valor es 1.01 y 1.15 para PP/ PP/MMT-Na⁺ y PP/MMT-Na⁺-F, respectivamente. La disminución en la relación de intensidad de ambos planos sugiere que la presencia de las nanoarcillas tanto puras como funcionalizadas, inducen una orientación preferencial de los cristales en la dirección del plano [040], similar como en el

caso de nanocompuestos PP/CNFs. El grado de orientación es mayor para nanocompuestos que contienen MMT-Na⁺. Este efecto se aprecia más claramente en la Figura 51 B donde se presentan los difractogramas normalizados de nanocompuestos PP con nanoarcillas a una concentración del 5 % wt. En dichos difractogramas las relaciones de intensidad varían de 1.08 para PP/ PP/MMT-Na⁺ y de 0.72 para PP/MMT-Na⁺-F. Los resultados anteriores indican que el grado de orientación de los cristales se induce aún más para nanocompuestos que contienen MMT-Na⁺-F al 5 %. Debido a que el plano [220] es múltiplo del plano [110], existe una proporcionalidad en sus intensidades (I [110/220]). Los valores adimensionales son 5.2 para PP/MMT-Na⁺ y de 5.1 para PP/MMT-Na⁺-F.

Teniendo en cuenta que uno de los principios fundamentales en nanotecnología es el control de la estructura atómica y molecular de los materiales; los resultados del presente trabajo permiten manipular en cierto modo la estructura organizacional de las moléculas de polipropileno, mediante la incorporación de nanoarcillas puras y funcionalizadas. Si se desea obtener cristales de la fase α y β del PP se incorporan nanoarcillas puras, y si se busca suprimir la fase β y solamente obtener cristales de la fase α , se incorporan nanoarcillas funcionalizadas. Respecto a lo que sucede con las nanoarcillas en el nanocompuesto, se aprecia que quizás moléculas de PP hayan ingresado a las galerías favoreciendo el intercalado ya que la señal del plano [001] en los nanocompuestos 2θ =7.9 °, e inicialmente es de 9.7 °. Adicionalmente se puede sugerir que no hay cambio entre MMT-Na⁺ y MMT-Na⁺-F, lo cual puede ser debido a que las nanoarcillas funcionalizadas evitan la introducción de moléculas de PP dentro de las galerías. Este proceso puede ser impedido por la nanocapa depositada sobre la superficie del tactoide o bien por la presencia de polímero dentro de las galerías, previamente mostrado por HRTEM.

Por otra parte, las propiedades térmicas de los nanocompuestos estudiadas por DSC, se presentan en la Figura 52 A. Las endotermas de fusión de los nanocompuestos respecto al PP no presentan diferencias significativas, excepto por que la forma de la señal es más ancha para el PP y más estrecha para los nanocompuestos, lo cual puede ser explicado debido al efecto nucleante de las nanoarcillas que producen tamaños de cristales más homogéneos.



Figura 52. A) Termogramas de fusión de nanocompuestos PP/MMT-Na⁺ y B) cristalinidad de nanocompuestos en función de contenido de nanoarcillas.

Otra diferencia perceptible a simple vista es la temperatura media de fusión tanto del PP como de los nanocompuestos con nanoarcillas funcionalizadas es de 62.2 °C; mientras que los nanocompuestos con nanoarcillas puras presentan una temperatura de 163.6 °C.

Las curvas de fusión para nanocompuestos que contienen MMT-Na⁺ se presentan más estrechas que aquellas que contienen MMT-Na⁺-F, lo cual indica que la funcionalización afecta la posible distribución de tamaño de los cristales y probablemente el espesor lamelar.

Por otra parte, en la Figura 52 B se presenta el comportamiento del porcentaje de cristalinidad del PP por la presencia de nanoarcillas. Los nanocompuestos en sus distintas concentraciones exhiben un incremento en la cristalinidad y el mayor grado se obtiene para nanocompuestos PP/MMT-Na⁺ 3 % wt con un valor de 54.5 %, que equivale a una mejora del 22.4 % con respecto al PP que tiene una cristalinidad del 44.6 %. De manera interesante, el grado de cristalinidad es menor para nanocompuestos que contienen MMT-Na⁺-F que su contraparte. La misma tendencia mostraron nanocompuestos PP/CNFs-F, y se explicó dicho comportamiento en términos termodinámicos provocados por la alta entropía superficial de las nanopartículas funcionalizadas que disminuyen el efecto nucleante y por consiguiente una caída en el grado de cristalinidad.

La disminución en la cristalinidad de nanocompuestos PP/MMT-Na⁺ al 5 % con respecto al 3 %, sugiere que a esta concentración puede haber efectos de bloqueo de las nanoarcillas que evitan el plegamiento de las moléculas de PP para seguir cristalizando. El porcentaje de cristalinidad para nanocompuestos PP/MMT-Na⁺ y PP/MMT-Na⁺-F al 5 % wt es similar con

un valor de aproximadamente 53 % y se espera que dicho valor no se incremente por los efectos de bloqueo descritos anteriormente.

Las propiedades mecánicas de un material están correlacionadas con el grado de cristalinidad de la matriz, por lo que se espera un incremento en dichas propiedades similar al comportamiento en la cristalinidad de los nanocompuestos.

El efecto nucleante de las nanoarcillas se muestra en las curvas de cristalización de la Figura 53. La temperatura media de cristalización del PP es de 111.9 °C, mientras que para nanocompuestos PP/MMT-Na⁺-F y PP/MMT-Na⁺ al 5 % wt es de 117.2 °C y 119.6 °C, respectivamente. Lo anterior sugiere que MMT-Na⁺ tiene un mayor efecto nucleante que MMT-Na⁺-F. De manera similar, el flujo de calor máximo para los nanocompuestos con MMT-Na⁺ al 5 % es de 3.3 J/g; mientras que para nanocompuestos con MMT-Na⁺-F es de 3.0 J/g y para el PP es de 2.2 J/g. De esta manera, se puede interpretar que la energía liberada para favorecer la cristalización es mayor para PP/MMT-Na⁺, lo cual concuerda con el grado de cristalización de los nanocompuestos con MMT-Na⁺.

A medida que se incrementa la concentración de las nanoarcillas puras y funcionalizadas, se incrementa la temperatura media de cristalización como se aprecia en la Figura 53 B. Esta temperatura es menor para los nanocompuestos que contienen nanoarcillas funcionalizadas, aunque sigue una tendencia similar a la de los nanocompuestos con MMT-Na⁺. La disminución del efecto nucleante de las nanoarcillas funcionalizadas puede ser debido a que la parte orgánica depositada por plasma sobre la superficie de las nanoarcillas promueven un incremento en la entropía sobre la interface que retarda la cristalización del PP.



Figura 53. Termogramas de cristalización de nanocompuestos de PP con nanoarcillas al A) 5 % wt y B) Temperatura media de cristalización de los nanocompuestos en función del contenido de MMT.

86

El efecto de la funcionalización de las nanoarcillas sobre la temperatura media de cristalización del PP, se manifiesta claramente mediante su disminución con respecto a nanoarcillas puras (Figura 53 B). En el caso de nanocompuestos de PP/CNFs, se observó que aún cuando las CNFs son mejores agentes de nucleacion (ya que su temperatura de cristalización al 5 % es de 124.8 °C), no se observó un cambio significativo con respecto a CNFs-F, ni con el contenido de nanofibras de carbón. Las propiedades superficiales de cada una de estas nanopartículas, la relación de forma, la morfología, el área total expuesta, así como sus propiedades térmicas pueden ser algunos de los factores que influyen sobre las propiedades térmicas de los nanocompuestos poliméricos.

En relación a la estabilidad térmica de los nanocompuestos, la Figura 54 muestra las curvas termogravimétricas del PP y los nanocompuestos PP/MMT-Na⁺ y PP/MMT-Na⁺-F al 5 % wt. El PP presenta una temperatura inicial de degradación en 310 °C; mientras que para los nanocompuestos PP/MMT-Na⁺ y PP/MMT-Na⁺-F al 5 wt comienzan a degradarse por encima de los 390 °C. Cabe resaltar que también los nanocompuestos con nanoarcillas puras y funcionalizadas a 1 % y 3 % también presentan una estabilidad similar como los mostrados en la Figura 54 A (resultados no mostrados). A una temperatura de 390 °C el PP pierde el 20 % de su peso y los nanocompuestos solamente pierden aproximadamente 1.5 %.



Figura 54. A) Análisis termogravimétrico de nanocompuestos PP/MMT-Na⁺ a una concentración del 5 % wt. B) Derivada de la pérdida de peso de A).

Para verificar las temperaturas iniciales de degradación, en la Figura 54 B se presentan las curvas de la derivada de la pérdida de peso en donde el primer cambio en los puntos de inflexión indica el comienzo de la volatilización. Los cambios graduales de la velocidad de

degradación del PP indican una pérdida constante de peso y se observa un incremento marcado a partir de 410 °C. Para los nanocompuestos, se observa el comienzo gradual en la pérdida de peso entre 390 °C a 420 °C, y posteriormente de manera súbita se degradan los nanocompuestos. Debido a que $m_2 > m_1$ (asociadas a las pendientes) la velocidad de volatilización es mayor para PP/MMT-Na⁺ que para PP/MMT-Na⁺-F. Además la temperatura máxima en la velocidad de pérdida de peso se desplaza de 440 °C hasta 453 °C para PP/MMT-Na⁺ y PP/MMT-Na⁺-F, respectivamente. Lo anterior indica que la funcionalización de las nanoarcillas disminuye en mayor grado la velocidad de volatilización y además incrementa ligeramente la temperatura media de degradación. Este efecto puede ser debido a que el tratamiento por plasma promueve una mejor dispersión de las nanoarcillas en la matriz, lo cual incrementa la estabilidad térmica de los nanocompuestos.

A diferencia de los nanocompuestos con CNFs, en donde la temperatura inicial de degradación depende del contenido de nanofibras, los nanocompuestos con nanoarcillas no son afectados por la concentración, lo cual demuestra la superioridad de las partículas bidimensionales en la mejora de la estabilidad térmica en los polímeros. Debido a la morfología de estás nanoestructuras y a sus propiedades térmicas, éstas pueden actuar como escudos térmicos que evitan la escisión pronta de las moléculas de PP. Para el caso de los nanocompuestos con CNFs, se logran propiedades similares a una concentración del 5 % wt.

Por otra parte, las propiedades de tensión de los compuestos PP/MMT-Na⁺ se presentan en la Figura 55. El diagrama esfuerzo deformación (Figura 55 A) corresponde a nanocompuestos con nanoarcillas al 5 % wt. De este diagrama se puede apreciar la caída sustancial en la deformación máxima de los materiales que va de 770 % aproximadamente para el PP hasta un 34 % para los nanocompuestos. En la zona elástica se puede apreciar un ligero incremento en la pendiente que indica una mejora en el módulo de Young con respecto al PP. La ruptura de los nanocompuestos a bajas deformaciones indican que las nanoarcillas actúan como concentradores de esfuerzo que hacen que el material falle a bajas deformaciones.



Figura 55. Propiedades de tensión de nanocompuestos PP/MMT-Na⁺. A) Diagrama esfuerzo deformación PP/MMT al 5 % wt. B) Módulo de elasticidad en función del contenido de MMT.

El esfuerzo máximo de los nanocompuestos que es cercano a 35 MPa no muestra una mejora significativa con respecto al PP; lo cual indica que el grado de reforzamiento tanto de nanoarcillas puras y funcionalizadas es bajo.

El comportamiento en el módulo de elasticidad presenta una tendencia a incrementarse a medida que se aumenta el contenido de nanoarcillas. Sin embargo, la mejora tampoco es muy significativa puesto que el máximo valor de resistencia del material es 384.5 MPa que equivale a un 20 % en la mejora y corresponde para PP/MMT-Na⁺ 5 % wt. Aunque la tendencia en el módulo de elasticidad de los nanocompuestos con MMT-Na⁺-F se incrementa también con la concentración (361.3 MPa para PP/MMT-Na⁺-F equivalente a un 13 % en la mejora), su valor en todos los casos es menor que para los nanocompuestos con MMT-Na⁺, pero superior al PP.

El comportamiento de los materiales sujetos a esfuerzo por tensión quedó fuera de las expectativas buscadas. No obstante, es posible explicar dichos resultados desde varios puntos de vista. Debido a que las propiedades físicas de los polímeros están ligadas a su grado de cristalinidad, los nanocompuestos PP/MMT-Na⁺-F presentaron un menor grado de cristalinidad que PP/MMT-Na⁺ y es casi proporcional a las propiedades de tensión obtenidas. Otro aspecto que puede influir significativamente en las propiedades de tensión obtenidas, puede ser la estructura química depositada sobre la superficie de las nanoarcillas por plasma. Debido a que se utilizó gas de etileno para funcionalizar a las nanoarcillas, probablemente la estructura puede tener características similares al polietileno. Sin embargo, debido a que los polímeros sintetizados por plasma tienden a ser entrecruzados, parte de la estructura debería tener propiedades similares al del PP como se encuentra reportado [12]. También el grado de

89

dispersión y el área superficial neta expuesta que está en contacto con las moléculas de PP, pueden afectar las propiedades de tensión de los nanocompuestos. Este aspecto se estudiará en un trabajo futuro con la finalidad de esclarecer los resultados obtenidos. Como referencia, los nanocompuestos de PP/CNFs-F tampoco se mostraron un incremento significativo en el módulo de elasticidad e incluso el módulo fue menor para PP/CNFs-F que para PP/CNFs al 5 % wt.

En lo que se refiere a los resultados de TEM para determinar la dispersion de las nanoarcillas en el PP, en la Figura 56 se presenta un par de micrografías de nanocompuestos PP/MMT 5 % wt. Los tactoídes que conforman a las nanoarcillas están aglomerados y presentan una pobre dispersión en la matriz de PP. En las micrografías no se aprecia el intercalado ni exfoliación de las nanaorcillas, lo cual concuerda con los resultados de WAXD donde la señal del plano [001] no muestra un desplazamiento a menores ángulos.



Figura 56. Micrografías tomadas por TEM de nanocompuestos de PP/MMT-Na⁺ 5% wt cortados criogénicamente a diferentes escalas.

Para los nanocompuestos que contienen nanoarcillas funcionalizadas, en la Figura 57 se presenta una micrografía en la que se puede apreciar un solo tactoide y cerca a la interfase se puede observar algunas laminillas exfoliadas, aunque la mayor parte del tactoide se encuentra íntegro. En alta resolución se puede apreciar que existen zonas donde comienzan a delaminarse secciones del tactoide (Figura 57 B). Sin embargo, se conserva la misma distancia interlaminar promedio de las secciones de tactoide y por esta razón, los patrones de difracción de rayos X no presentan cambios significativos. Estos resultados explican la mejora en las

propiedades de estabilidad térmica obtenidos por TGA de los nanocompuestos, con respecto al PP/MMT-Na⁺.



Figura 57. Micrografías de TEM de nanocompuestos PP/MMT-Na⁺-F 5% wt a diferentes escalas.

La funcionalización de las nanoarcillas por plasma de gas etileno promueve la dispersión y el desaglomerado de los tactoídes. Sin embargo, no favorece la exfoliación, lo cual posiblemente es impedido por los enlaces formados dentro de las galerías durante el tratamiento. No obstante, es posible apreciar en la Figura 57 B indicios de apertura de galerías provocados por los esfuerzos de corte generados durante la preparación de los nanocompuestos en el estado fundido. Mejorando las condiciones de mezclado ó utilizando un mezclador doble husillo con esfuerzos de corte modulables, probablemente se logre exfoliar más fácilmente las nanoarcillas funcionalizadas que aquellas puras. A pesar de no haber logrado delaminar las nanoarcillas se ha observado que la funcionalización afecta positivamente las propiedades de los nanocompuestos, exceptuando las propiedades mecánicas que como se ha explicado puede estar relacionado por una disminución en el grado de cristalinidad.

CONCLUSIONES

Por primera vez se ha logrado elucidar las interacciones químicas que hay entre nanoestructuras y macromoléculas sintetizadas por plasma (MACROSIPLAS). Utilizando gas de etileno como fuente para sintetizar y depositar nanopelículas sobre CNFs y nanoarcillas; se ha demostrado por técnicas espectroscópicas la formación de enlaces covalentes entre las MACROSIPLAS con los átomos superficiales de las nanoestructuras. De esta manera se confirma que la energía de los electrones generados en el plasma, tienen la energía suficiente

para ionizar a los átomos superficiales de las nanoestructuras y además son estabilizados posteriormente mediante la injertación de moléculas sintetizadas por plasma. Así mismo, se mostró evidencia por HRTEM de la depositacion de nanopelículas sobre la superficie de las nanopartículas, las cuales cambian sus propiedades superficiales de éstas.

La funcionalización de ambas nanoestructuras por plasma de etileno promueve una mejora en su dispersión y adhesión interfacial en las poliolefinas, lo cual afecta significativamente las propiedades físicas de los nanocompuestos. Para los materiales que contienen nanopartículas funcionalizadas se observó que presentan un menor grado de cristalización con respecto a los que contienen nanopartículas puras, y este efecto aparentemente está íntimamente relacionado con una disminución en las propiedades mecánicas. Además la funcionalización de las nanopartículas incrementa el grado de orientación de los cristales de las poliolefinas, en donde las CNFs presentan un mayor efecto debido a su alta relación de forma. Para el caso de los nanocompuestos que contienen nanoarcillas no fue posible lograr su exfoliación bajo las condiciones de preparación, aunque se mostró evidencia de iniciación de este proceso en compuestos con nanoarcillas funcionalizadas.

Finalmente, se destaca que con la funcionalización de las nanoarcillas por plasma es posible controlar la morfología del PP. Mientras que las nanoarcillas puras inducen la formación de la fase β en combinación con la fase α ; las nanoarcillas funcionalizadas inhiben la formación de la fase β . Estos resultados indican que mediante la manipulación de las propiedades superficiales de las nanopartículas, es posible controlar las fases cristalinas de polímeros que presentan polimorfismo. En este sentido se abre una nueva vía para controlar la materia a nivel atómico y molecular lo cual es la esencia de la nanotecnología.

RECOMENDACIONES

La funcionalización por plasma es un proceso que solamente afecta las últimas capas atómicas de los materiales y NM. Por esta razón es importante emplear las técnicas de caracterización adecuadas ya que su estudio no es trivial. Es ideal utilizar espectroscopia Raman, XPS y HRTEM. El análisis de los resultados debe realizarse a la luz de la estructura atómica y molecular de los diferentes materiales. Por supuesto otras técnicas más generalizadas ayudan a corroborar los resultados obtenidos por técnicas más especializadas. La morfología de las nanoestructuras debe de tomarse en cuenta para lograr una modificación exitosa que cambie las propiedades superficiales éstas.

TRABAJO FUTURO

Durante el desarrollo del presente trabajo se generaron una serie de preguntas que pueden ser trasformadas en hipótesis para ser demostradas posteriormente. En lo que respecta a los nanocompuestos de PP/MMT-Na⁺ -F queda pendiente preparar los nanocompuestos en un extrusor doble husillo con la finalidad de incrementar los esfuerzos de corte y estudiar la posibilidad de exfoliar a las nanoarcillas funcionalizadas. También se sugiere realizar un estudio teórico y experimental para explicar el por que la funcionalización de las nanoarcillas inhiben la formación de la fase β en el PP. Proponer una metodología para explorar si hay una relación entre el grado orientación de los cristales con el grado de dispersión de las nanopartículas. Con la finalidad de tener datos experimentales que cuantifiquen el grado de adhesión interfacial, es necesario realizar mediciones in-situ y establecer la transferencia de esfuerzo como una función del tipo y grado de funcionalización. Debido a que ha grosso modo se ha logrado el encapsulamiento de nanoestructuras mediante plasma, se pretende implementar e impulsar esta metodología para diversas aplicaciones teniendo en cuenta las ventajas de la tecnología del plasma.

REFERENCIAS

[1] Kaempfer, D.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles. *Polymer* **2002**, 43, (10), 2909-2916.

[2] Koo, C. M.; Kim, M. J.; Choi, M. H.; Kim, S. O.; Chung, I. J. Mechanical and rheological properties of the polypropylene-layered silicate nanocomposites with different morphology. J. Appl. Polym. Sci. 2003, 88, (6), 1526-1535.

[3] Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Mechanical Properties of Nylon-6 Clay Hybrid. *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 1185-1189.

[4] Moniruzzaman, M.; Winey, K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules* **2006**, 39, 5194-5205.

[5] Andrews, R.; Weisenberger, M. C. Carbon nanotube polymer composites. *Curr. Opin. Solid St. M.* 2004, 8, 31-37.

[6] Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato M. Chemistry of carbon nanotubes. *Chem. Rev.* 2006, 106, 1105-1136.

[7] Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog. Polym. Sci.* 2010, 35, 357-401.

[8] Shi, D.; He, P. Surface modifications of nanoparticles and nanotubes by plasma polymerization. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2004, 7, 97-107.

[9] Ramos-de Valle, L. F.; Neira-Valázquez, M. G.; Hernández-Hernández, E. Surface Modification of CNFs via Plasma Polymerization of Styrene Monomer and Its Effect on the Properties of PS/CNF Nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. 2008, 107, (3), 1893-1899.

[10] Ávila-Orta, C. A.; Cruz-Delgado, V. J.; Neira-Velázquez, M. G.; Hernández-Hernández, E.; Méndez-Padilla, M. G.; F. J. Medellín-Rodríguez, F. J. Surface modification of carbon nanotubes with ethylene glycol plasma. *Carbon* 2009, 47, 1916-1921.

[11] Tseng, C. H.; Wang, C. C.; Chen, C. Y. Functionalizing Carbon Nanotubes by Plasma Modification for the Preparation of Covalent-Integrated Epoxy Composites. *Chem. Mat.* 2007, 19, (2), 308-315.

[12] D'Agostino, R., *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers.* Academic Press: San Diego, 1990.

[13] Hernández-Hernández, E.; Neira-Velázquez, M. G.; Ramos-de Valle, L. F.; Ponce-Pedraza, A.; Ávalos-Borja, M.; Bartolo-Pérez, P. Covalent functionalization of carbon nanofibers by plasma: An imaging and spectroscopy unified view. **2011**, In process.

[14] José-Yacamán, M.; Rendón, L.; Arenas, J.; Serra-Puche, M. C. Maya blue paint: An ancient nanostructured material. *Science* **1996**, 273, 223-225.

[15] Reibold, M.; Paufler, P.; Levin, A. A.; Kochmann, W.; Pätzke, N.; Meyer, D. C. Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre. *Nature* 2006, 444, 286.

[16] Nel, A.; Xia, T.; Mädler, L.; Li, N. Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. Science 2006, 311, 622-627.

[17] Oberdörster, G.; Oberdörster, E.; Oberdörster, J. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environ. Health Perspect.* **2005**, 113, 823-839.

[18] Frenkel, A., Solving the 3D structure of metal nanoparticles. Z. Kristallogr. 2007, 222, 605-611.

[19] Hussain, S. M.; Braydich-Stolle, L. K.; Schrand, A. M.; Murdock, R. C.; Yu, K. O.; Mattie, D. M.; Schlager, J. J.; Terrones, M. Toxicity Evaluation for Safe Use of Nanomaterials: Recent Achievements and Technical Challenges. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1549-1559.

[20] Peigney, A.; Laurent, Ch.; Flahaut, E.; Bacsa, R. R.; Rousset, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon* 2001, 39, 507-514.

[21] Katsnelson, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. materials today 2007, 10, 20-27.

[22] http://www.crgrp.net/nanomaterials.shtml, Cornerstone Research Group, Inc.

[23] Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* **1996**, 381, 678-680.

[24] Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science* **1997**, 277, 1971-1975.

[25] Salvetat, J.P.; Bonard, J. M.; Thomson, N. H.; Kulik, A. J.; Forró, L.; Benoit, W.; Zuppiroli, L. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A* **1999**, 69, 255-260.

[26] Li, C.; Chou, T.-W. Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63, 1517-1524.

[27] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Avouris, P. Carbon nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. Springer: Germany, 2001.

[28] Worlwide market for polymer nanocomposites. http://plasticsnews.com

[29] J. F. Vega, J. F.; Salazar, M. J.; Trujillo, M.; Arnal, M. L.; Müller, A. J.; Bredeau, S.; Dubois, Ph. Rheology, Processing, Tensile Properties, and Crystallization of Polyethylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Macromolecules* **2009**, 42, 4719-4727.

[30] Kanagaraj, S.; Varanda, F. R.; Zhil'tsova, T. V.; Oliveira, M. S. A.; Simões, J. A. O. Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 3071-3077.

[31] Ren, X.; Wang, X. Q.; Sui, G.; Zhong, W. H.; Fuqua, M. A.; Ulven, C. A. Effects of Carbon Nanofibers on Crystalline Structures and Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Blend Fabricated Using Twin-Screw Extrusion. J. Appl. Polym. Sci. 2008, 107, 2837-2845.

[32] Haggenmueller, R.; Guthy, C.; Lukes, J. R.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. Single Wall Carbon Nanotube/Polyethylene Nanocomposites: Thermal and Electrical Conductivity. *Macromolecules* **2007**, 40, 2417-2421.

[33] McNallya, T.; Pötschke, P.; Halley, P.; Murphy, M.; Martin, D.; Bell, S. E. J.; Gerard P. Brennan, G. P.; Bein, D.; Lemoine, P.; Quinn, J. P. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. *Polymer* **2005**, 46, 8222-8232.

[34] Al-Saleh, M. H.; Sundararaj, U. Electrically conductive carbon nanofiber/polyethylene composite: effect of melt mixing conditions. *Polym. Adv. Technol.* 2011, 22, 246-253.

[35] Liu, T.; Phang, I. Y.; Shen, L.; Chow, S. Y.; Zhang, W. D. Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites. *Macromolecules* **2004**, 37, 7214-7222.

[36] Phang, I. Y.; Ma, J.; Shen, L.; Liu, T.; Zhang, W.-D. Crystallization and melting behavior of multi-walled carbon nanotube-reinforced nylon-6 composites. *Polym. Int.* **2006**, 55, 71-79.

[37] Lincoln, D. M.; Vaia, R. A.; Wang, Z.-G.; Hsiao, B. S. Secondary structure and elevated temperature crystalline morphology of nylon-6/layered silicate nanocomposites. *Polymer* **2001**, 42, 1621-1631.

[38] Liu, T. X.; Liu, Z. H.; Ma, K. X.; Shen, L.; Zeng, K. Y.; He, C. B. Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered-silicate nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 2003, 63, 331-337.

[39] Liu, T.; Tjiu, W. C.; He, C.; Na, S. S.; Chung, T.-S. A processing-induced clay dispersion and its effect on the structure and properties of polyamide 6. *Polym. Int.* 2004, 53, 392-399.

[40] Lincoln, D. M.; Vaia, R. A.; Wang, Z.-G.; Hsiao, B. S.; Krishnamoorti, R. Temperature dependence of polymer crystalline morphology in nylon 6/montmorillonite nanocomposites. *Polymer* 2001, 42, 9975-9985.

[41] Medellín-Rodriguez, F. J.; Burger, C.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Vaia, R. A.; Phillips, S. Timeresolved shear behavior of end-tethered Nylon 6-clay nanocomposites followed by non-isothermal crystallization. *Polymer* **2001**, 42, 9015-9023.

[42] Lincoln, D. M.; Vaia, R. A.; Krishnamoorti, R. Isothermal crystallization of nylon-6/montmorillonite nanocomposites. *Macromolecules* **2004**, 37, 4554-4561.

[43] Salamanca-Buentello, F.; Persad, D. L.; Court, E. B.; Martin, D. K.; Daar, A. S.; Singer, P. A. Nanotechnology and the Developing World. *PLos Medicine* **2005**, *2*, (5), 0383-0386.

[44] Rao, Y. Q.; Blanton, T. N. T. N. B., Polymer Nanocomposites with a Low Thermal Expansion Coefficient. *Macromolecules* **2008**, 41, 935-941.

[45] Kharchenko, S. B.; Douglas, J. F.; Obrzut, J.; Grulke, E. A.; Migler, K. B. Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials. *Nature materials* **2004**, 3, 564-568.

[46] Kashiwagi, T.; Du, F.; Douglas, J. F.; Winey, K. I.; Harris Jr, R. H.; Shields, J. R. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites. *Nature mater.* 2005, 4, 928-933.

[47] Gilman, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 1999, 15, 31-49.

[48] Gilman, J. W.; Jackson, C. L.; Morgan, A. B.; Harris, R. Jr.; Manias, E.; Giannelis, E. P.; Wuthenow, M.; Hilton, D.; Phillips, S. H. Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1866-1873.

[49] Patel, H. A.; Somani, R. S.; Bajaj, H. C.; Jasra, R. V. Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. *Bull. Mater. Sci.* 2006, 29, (2), 133-145.

[50] Paul, D. R.; Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* 2008, 49, 3187-3204.

[51] Park, J. H.; Jana, S. C. Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites. *Macromolecules* **2003**, 36, 2758-2768.

[52] Giannelis, E. P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. Adv. Mater. 1996, 8, (1), 29-35.

[53] Brody, A. L. Nanocomposite Technology in Food Packaging. *Food Technol.* 2007, 61, (10), 80-83.

[54] Denes, F. S.; Manolache, S. Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science. *Prog. Polym. Sci.* 2004, 29, 815-885.

[55] http://fusedweb.pppl.gov/cpep/chart_pages/5.plasma4statematter.html. The Fourth State of Matter.

[56] Kobayashi, H.; Bell, A. T.; Shen, M. Plasma Polymerization of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons. *Macromolecules* **1974**, *7*, 277-283.

[57] Tibbitt, J. M.; Jensen, R.; Bell, A. T.; Shen, M. A Model for the Kinetics of Plasma Polymerization. *Macromolecules* 1977, 10, (3), 647-653.

[58] Hirsch, A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. Angew. Chem. Ind. Ed. 2002, 41, 1853-1859.

[59] Weinkauf, D. H.; Harper, D.; Wyatt J.; Jeon, H. S. Particle surface modification with conformal, plasma polymer coatings. In Abstr. Am. Chem. Soc., 2002; Abtract 049-IEC, p U618.

[60] Harper-Nixon, D.; Weinkauf, D. H. Plasma polymerized conformal coatings with nucleophilic functionality. In Abstr. Am. Chem. Soc., **2002**; 224, Abtract 120, p U299.

[61] Shi, D.; He, P.; Lian, J.; Wang, L.; van Ooij, W. J. Plasma Deposition and Characterization of Acrylic Acid Thin film on ZnO nanoparticles. *J. Mater. Res.* **2002**, 17, (10), 2555-2560.

[62] Shi, D.; Wang, S. X.; van Ooij, W. J.; Wang, L. M.; Zhao, J.; Yu, Z. Uniform deposition of ultrathin polymer films on the surfaces of Al₂O₃ nanoparticles by a plasma treatment. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 1243.

[63] Hernández-Hernández, E.; Neira-Velázquez, M. G.; Ramos-de Valle, L. F.; Ponce, A.; Weinkauf, D. Changing the Surface Characteristics of CNF, from Hydrophobic to Hydrophilic, Via Plasma Polymerization with Acrylic Acid. *J. Nano Res.* **2010**, *9*, 45-53.

[64] Khare, B. N.; Meyyappan, M.; Cassell, A. M; Nguyen, C. V.; Han, J. Functionalization of Carbon Nanotubes Using Atomic Hydrogen from a Glow Discharge. *Nano Lett.* **2002**, 2, (1), 73-77.

[65] Zhang, G.; Qi, P.; Wang, X.; Lu, Y.; Mann, D.; Li, X.; Dai, H. Hydrogenation and Hydrocarbonation and Etching of Single-Walled Carbon Nanotubes. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 6026-6027.

[66] Khare, B.; Wilhite, P.; Tran, B.; Teixeira, E.; Fresquez, K.; Mvondo, D. N.; Bauschlicher, C.; Meyyappan, M. Functionalization of Carbon Nanotubes via Nitrogen Glow Discharge. J. Phys. Chem. B 2005, 109, (49), 23466.

[67] Khare, B. N.; Wilhite, P.; Quinn, R. C.; Chen, B.; Schingler, R. H.; Tran, B.; Imanaka, H.; So, C. R.; Bauschlicher, C. W.; Meyyappan, M. Functionalization of Carbon Nanotubes by Ammonia Glow-Discharge: Experiments and Modeling. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, (24), 8166-8172.

[68] Lee, K. J.; Yoon, S.-H.; Jang, J. Carbon Nanofibers: A Novel Nanofiller for Nanofluid Applications. *small* **2007**, **3**, (7), 1209-1213.

[69] Chen, C.; Liang, B.; Ogino, A.; Wang, X.; Nagatsu, M. Oxygen Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Microwave-Excited Surface-Wave Plasma Treatment. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 7659-7665.

[70] Célini, N.; Bergaya, F.; Poncin-Epaillard, F. Grafting of hydrocarbon moieties on smectites by cold acetylene plasma and characterization of plasma-treated clay mineral polyethylene nanocomposites. *Polymer* **2007**, **48**, (1), 58-67.

[71] Jeon, H. S.; Rameshwaram, J. K.; Kim, G.; Weinkauf, D. H. Characterization of polyisoprene-clay nanocomposites prepared by solution blending. *Polymer* **2003**, 44, (19), 5749-5758.

[72] Shi, D.; Guo, Y.; Dong, Z.; Lian, J.; Wang, W.; Liu, G.; Wang, L.; Ewing, R. C. Quantum-Dot-Activated Luminescent Carbon Nanotubes via a Nano Scale Surface Functionalization for in vivo Imaging. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4033-4037.

[73] Hernández-Hernández, E.; Neira-Velazquez, M. G.; Mendez-Nonell, J.; Ramos-deValle, L. F. Surface Modification of Carbon Nanofibers Via Deposition of an Ultrathin Coating of Plasma-Polymerized Poly(acrylic acid) and Its Effect on the Properties of Polyamide 6/CNF Nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. 2009, 112, 3510-3518.

[74] He, P.; Gao, Y.; Lian, J.; Wang, L.; Qian, D.; Zhao, J.; Wang, W.; Schulz, M. J.; Zhou, X. P.; Shi, D. Surface modification and ultrasonication effect on the mechanical properties of carbon nanofiber/polycarbonate composites. *Composites Part A-Appl. S.* **2006**, 37, 1270-1275.

[75] Gao, Y.; He, P.; Lian, J.; Wang, W.; Qian, D.; Zhao, J.; Wang, W.; Schulz, M. J.; Zhang, J.; Zhou, X.; Shi, D. Improving the Mechanical Properties of Polycarbonate Nanocomposites with Plasma-Modified Carbon Nanofibers. *J.Macromol. Sci. Phys.* **2006**, 45, (4), 671-679.

[76] Farías-Cepeda, L.; Gonzalez-Morones, P.; Hernández-Hernández, E.; Neira-Velázquez, M. G.; Ávila-Orta, C. A.; Saldívar-Guerra, E. Nanocomposites Polymer Latex-Carbon Nanotubes with Photonic Effect and Conductive Properties. *In processes* **2011**.

[77] Shi, D.; Lian, Y.; He, P.; Wang, L. M.; Xiao, F.; Yang, L.; Schulz, M. J.; Mast, D. B. Plasma Coating of Carbon Nanofibers for enhanced Dispersion and Interfacial Bonding in Polymer Composites. *App. Phys. Lett.* **2003**, 83, (25), 5301-5303.

[78] Olphen, v. O. An introduction to clay colloid chemistry. Interscience: New York, 1963

[79] LeBaron, P.C.; Wang, Z.; Pinnavaia; T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview *Appl. Clay Sci.* 1999, 15, 11-29.

[80] Pinnavaia, T. J.; Beall, G. W. Polymer-clay nanocomposites. John Wiley & Sons: New York, 2000.

[81] Yariv, S.; Cross, H. Organo-clay complexes and interactions. New York, 2002.

[82] Ray, S.S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003, (28), 1539-1641.

[83] Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *J. Compos. Mater.* **2006**, 40, (17), 1511-1565.

[84] Xie, W.; Gao, Z.; Pan, W.-P.; Hunter, D.; Singh, A.; Vaia, R. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2979-2990.

[85] Grim, R. E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill: New York, 1953.

[86] Christian, R. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 3rd ed. Wiley-VCH Publishers: Germany, 2003.

[87] Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. Vibrat. Spectrosc. 2003, 31, (1), 1-10.

[88] Patel, H. A.; Somani, R. S.; Bajaj, H. C.; Jasra, R. V. J. Mater. Sci. 2005, (communication).

[89] Xi, Y.; Ding, Z.; He, H.; Frost, R. L. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Spectrochim Acta A* **2005**, 61, (3), 515-525

[90] Yariv, S. Infrared evidence for the occurrence of SiO groups with double-bond character in antigorite, sepiolite and palygorskite. *Clay Miner*. **1986**, 21, 925-936.

[91] Viville, P.; Lazzaroni, R.; Pollet, E.; Alexandre, M.; Dubois, P.; Borcia, G.; Pireaux, J.-J. Surface Characterization of Poly(E-caprolactone)-Based Nanocomposites. *Langmuir* 2003, 19, 9425-9433.

[92] Barr, T. L., Recent advances in X-Ray Photoelectron Spectroscopy studies of oxides. J. Vac. Sci. Technol. A **1991**, 9, (3), 1793-1805.

[93] Briggs, D.; Seah, M. P. *Practical surface analysis*. Vol 1. Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy. second edition; John Wiley & Sons, 1993.

[94] Pireaux, J. J.; Le, Q. T.; Caudano, R. Caractérisation de l'interface Mylar / Al par analyses angulaires en spectroscopie de photoélectron ESCA. *Le Vide, les Couches Minces* **1991**, 258, 86-88.

[95] Contarini, S.; Howlett, S. P.; Rizzo, C.; De Angelis, B. A. XPS study on the dispersion of carbone additives in silicon carbide powders. *Appl. Surf. Sci.* **1991**, 51, 177-183.

[96] M. S. P. Shaffer, M. S. P.; Fan, X.; Windle, A. H. Dispersion and packing of carbon nanotubes. *Carbon* 1998, 36, (11), 1603-1612.

[97] Ros, T. R.; van Dillen, A. J.; Geus, J. W.; Koningsberger, D. C. Surface Oxidation of Carbon Nanofibers. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, (5), 1151-1162.

[98] Robert M. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morril, T. C. Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos. Editorial Diana: México, 1980.

[99] Chen, J.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Chen, Y.; Rao, A. M.; Eklund, P. C.; Haddon, R. C. Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **1998**, 282, 95-98.

[100] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Abe, A.; Bloch, D. R. Polymer Handbook. In Fourth ed.; Wiley-interscience: 1999; Vol. 2, pp 675-714.

[101] Bao, S.P.; Tjonj, S. C. Mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: The effects of loading rate and temperature. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* **2008**, 485, 508-516.

[102] Bhattacharyya, A. R.; Sreekumar T. V.; Liu, T.; Kumar, S.; Ericson, L. M.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite. *Polymer* **2003**, 44, 2373-2377.

[103] Lu, K.; Grossiord, N.; Koning, C. E.; Bruno van Mele, H. E. M.; Loos, J. Carbon Nanotube/Isotactic Polypropylene Composites Prepared by Latex Technology: Morphology Analysis of CNT-Induced Nucleation. *Macromolecules* **2008**, 41, 8081-8085.

[104] Mark, J. E. Physical Properties of Polymers Handbook. AIP Press: New York, 1996.

[105] Hernández-Hernández, E.; Ramos-de Valle, L. F.; Neira-Velázquez, M. G. Strong interfacial adhesion in Polymer-carbon nanofibers composites. **2011**, In process.

[106] Trujillo, M.; Arnal, M. L.; Múller, A. J.; Laredo, E.; Bredeau, St.; Bonduel, D.; Dubois, Ph. Thermal and Morphological Characterization of Nanocomposites Prepared by in-Situ

Polymerization of High-Density Polyethylene on Carbon Nanotubes. *Macromolecules* 2007, 40, 6268-6276.

[107] Li, X.; Cao, Y.; Du, Q.; Yin, Y.; Tu, D. Charge Distribution and Crystalline Structure in Polyethylene Nucleated with Sorbitol. J. Appl. Polym. Sci. 2001, 82, 611-619.

[108] Tjong, S.C.; Liang, G. D.; Bao, S.P. Effects of Crystallization on Dispersion of Carbon Nanofibers and Electrical Properties of Polymer Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2008, 177-183.

[109] Garbarczyk, J.; Paukszta, D. Influence of additives on the structure and properties of polymers: 2. Polymorphic transitions of isotactic polypropylene caused by aminosulphur compounds. *Polymer* 1981, 22, 562-564.

[110] Paukszta, D.; Garbarczyk, J. Crystallisation of isotactic polypropylene with ß-nucleating agents under elevated pressure. *Fibers and Textiles in Eastern Europe* **2003**, 11, (5), 50-53.

[111] Li, J. X.; Cheung, W. L. Conversion of growth and recrystallisation of β -phase in doped iPP. *Polymer* **1999**, 40, 2085-2088.

[112] Norton, D. R.; Keller, A. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. *Polymer* **1985**, 26, (5), 704-716.

[113] Garbarczyk, J.; Paukszta, D. Study of β-α transition in isotactic polypropylene at various temperatures and time of heating. *Coll. Polym. Sci.* **1985**, 263, 985-990.

[114] Liu, T.; Tju, W. C.; He, C.; Na, S. S.; Na, Chung, T. S. A processing-induced clay dispersion and its effect on the structure and properties of polyamide 6. *Polym. Inter.* **2004**, 53, (4), 392-399.