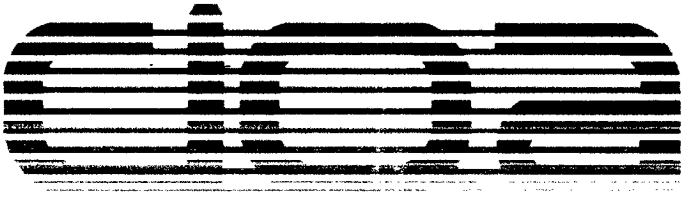
CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA



ANALISIS DE METODOS Y COMPUESTOS EMPLEADOS EN LA MODIFICACION SUPERFICIAL DE NANOPARTICULAS DE OXIDOS E HIDROXIDOS METALICOS.

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACION EN QUIMICA APLICADA

OPCION: ANALISIS Y EVALUACION DE POLIMEROS

PRESENTA:

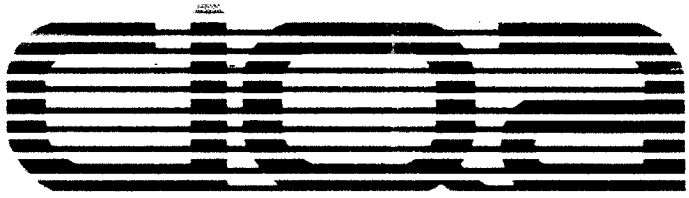
I.Q. JORGE OMAR RODRIGUEZ MEDINA

CENTRO DE INFORMACIÓN
18 AGO 2010
RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2010**

099

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA



ANALISIS DE METODOS Y COMPUESTOS EMPLEADOS EN LA MODIFICACION SUPERFICIAL DE NANOPARTICULAS DE OXIDOS E HIDROXIDOS METALICOS.

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACION EN QUIMICA APLICADA

OPCION: ANALISIS Y EVALUACION DE POLIMEROS

HA SIDO DIRIGIDO POR:

DRA. GRACIELA MORALES BALADO

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

ANALISIS DE METODOS Y COMPUESTOS EMPLEADOS EN LA MODIFICACION SUPERFICIAL DE NANOPARTICULAS DE OXIDOS E HIDROXIDOS METALICOS.

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACION EN QUIMICA APLICADA

OPCIÓN: ANALISIS Y EVALUACION DE POLIMEROS

EVALUADO POR:

DRA. RAQUEL LEDEZMA RODRIGUEZ **DR. JORGE C. RAMIREZ CONTRERAS**

ÍNDICE

1. Introducción 2

2. Revisión bibliográfica 5

2.1. Síntesis de nanomateriales 8

2.1.1. Síntesis de nanopartículas en fase líquida 9

2.1.1.1. Síntesis de nanopartículas metálicas 9

2.1.1.2. Síntesis de nanopartículas semiconductoras 13

2.1.1.3. Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos 14

2.1.1.3.1. Proceso sol-gel 14

2.1.1.3.2. Hidrólisis forzadas 15

2.1.1.3.3. Liberación controlada de iones 16

2.1.2. Síntesis en fase vapor 18

2.1.3. Síntesis mediante la segregación de fase sólida 19

2.2. Nanocompósitos Poliméricos 20

2.2.1. Métodos de síntesis de Nanocompósitos Poliméricos 21

2.2.1.1. Métodos físicos 21

2.2.1.2. Métodos químicos 22

2.2.1.3. Métodos físico-químicos 22

3. Estado actual del arte 24

3.1. Nanopartículas de hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ e hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ 24

3.1.1. Polietileno 25

3.1.2. Poli (etilen-vinil acetato) 27

3.1.3. HIPS Poliestireno de alto impacto 32

3.2. Nanopartículas de óxido de zinc ZnO 38

3.2.1. Polipropileno 44

3.2.2. Poliestireno 45

3.2.3. Poli (metacrilato de metilo) 50

3.2.4. Poliésteres 52

3.3. Nanopartículas de plata 53

4. Áreas de oportunidad 59

5. Conclusiones 61

6. Referencias 62

7. Índice de figuras 68

8. Índice de esquemas 70

I. INTRODUCCIÓN

Las nanotecnologías y las nanociencias constituyen un nuevo enfoque de la ciencia y de la ingeniería de los materiales dando lugar a nanomateriales que encuentran aplicación en una infinidad de campos tanto científico-tecnológicos como industriales como por ejemplo: medicina, construcción, tecnologías de la información, electrónica, producción y almacenamiento de energía o fabricación.

Por su parte, los nanocompósitos poliméricos, son materiales compuestos por dos o más componentes en los cuales el que se encuentra en mayor porcentaje se le denomina matriz orgánica (polímeros Nylon 6, poli(propileno), poli(etileno), poli (metacrilato de metilo), poli (estireno)), y al que se encuentra en menor porcentaje, carga o fase inorgánica presenta dimensiones en el intervalo nanométrico (1-100 nm) [1].

Si bien el término, nanocompuesto o nanocompósito polimérico se ha utilizado en los últimos años en el ámbito polimérico como sinónimo de incremento en propiedades, fundamentalmente en propiedades mecánicas, el verdadero valor de la tecnología de los nanocompuestos poliméricos contempla además, la implementación de propiedades nuevas que resultan en un valor agregado sobre el polímero inicial, sin sacrificar las propiedades inherentes del mismo como procesabilidad y propiedades de desempeño mecánico. Así, se pueden formular diversos nanocompuestos poliméricos con diferentes y nuevas propiedades por ejemplo conductivas, bactericidas, mecánicas y electromecánicas, entre otras. La mejora potencial de algunas propiedades permite ampliar el campo de aplicación de algunos polímeros, sustituyendo a cerámicos y metales en algunas aplicaciones. Desde el punto de vista del medio ambiente, la sustitución de otros materiales por nanocompósitos no solo es menos contaminante en lo que respecta al procesado y generación de residuos tóxicos sino energéticamente más barato y sencillo.

Para alcanzar y/o incrementar dichas propiedades es relevante el control de factores tales como la distribución y dispersión de las nanopartículas en el sistema polimérico, la concentración de nanopartículas, su tamaño y distribución de tamaños de partícula, la geometría -asociada a la relación de aspecto L/D de las mismas-, entre otros.

Los factores más importantes a considerar para el desarrollo de nanocompósitos son: el área superficial por unidad de volumen, la funcionalidad química superficial asociada y la anisotropía geométrica (razón de aspecto). Suponiendo que la estructura de un material compuesto esté constituida por tres fases: matriz, refuerzo e interface, la superficie por unidad de volumen controla las propiedades y la cantidad de matriz en la región interfacial, que puede llegar a ser del 100%. El segundo factor controla la correlación posicional entre partículas, es decir, la anisotropía local así como todas aquellas propiedades relacionadas con la percolación (p. Ej. Conductividad eléctrica). A estos dos factores se añade la funcionalidad que se desea obtener del nanocompósito que será la que determine la elección del nanorrefuerzo.

En el mismo sentido, cuando las nanopartículas se dispersan en la matriz polimérica, las propiedades de estos materiales se ven altamente afectadas no solo por la extensión sino también por las características de la interface entre los componentes, lo cual hace que para algunos sistemas polímero-carga, sea necesaria la adición de un tercer componente denominado compatibilizante y/o modificador de superficie, dando lugar a la obtención de algunas modificaciones en sus propiedades [2].

Es importante considerar la dispersión de las nanopartículas así como la afinidad química entre la superficie de la carga inorgánica (naturaleza hidrofílica) y el polímero (predominantemente hidrofóbico), para la preparación de los nanocompósitos. La compatibilidad de la carga con la matriz polimérica puede ser mejorada a través de la modificación química superficial de las partículas, de tal forma que los componentes puedan interaccionar químicamente por medio de puentes de hidrógenos, interacciones electrostáticas o por enlaces covalentes en la interface inorgánica/orgánica. La finalidad primordial de la modificación superficial de las nanopartículas es el cambio de la superficie de hidrofílica a hidrofóbica con el objetivo de incorporar partículas hidrofílicas en monómeros hidrofóbicos y viceversa, de tal suerte que se amplíe el abanico de posibilidades en lo que se refiere a los constituyentes de los nanocompósitos poliméricos. Así, por ejemplo, cadenas poliméricas injertadas en la superficie de las nanopartículas

previenen la agregación de éstas y esto aumenta la afinidad de la superficie para matrices orgánicas [3].

Existen reportadas algunas estrategias para la modificación superficial de las nanopartículas que conlleva a interacciones químicas y físicas entre los componentes del nanocompósito. Una de ellas es la inserción previa de compuestos tipo silanos, ácidos grasos, titanatos, tratamientos alcalinos, etc., mezclados con algún solvente o monómero hidrofílico de cadena polimérica o bien, por la interacción de polímeros o surfactantes orgánicos, en la superficie de partículas inorgánicas [4].

En este trabajo se pretende dar una visión general de las distintas técnicas y compuestos que pueden emplearse para la modificación superficial de nanopartículas, en este caso en particular, nanopartículas de hidróxidos y óxidos metálicos así como también nanopartículas metálicas, tales como ZnO, $Mg(OH)_2$ y Ag que permitan una mejor dispersión de éstas en matrices poliméricas de interés para el grupo de investigación.

II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En las últimas décadas, la nanotecnología ha tomado una fuerza creciente muy importante, se ha abierto un campo de investigación muy amplio sobre la aplicación de nanomateriales y en la mejora de productos ya existentes como también en la creación de nuevos productos con nuevas propiedades, de esta manera la nanociencia y la nanotecnología han desarrollado una vasta línea de investigación a nivel internacional.

Debido a la diversidad de aplicaciones que tiene la nanotecnología, existen definiciones muy diversas y en algunos casos complejas. Según el filósofo en ciencia Karl Popper [5] las definiciones son meras convenciones, pueden existir una gran variedad, algunas definiciones concuerdan con la mayoría, mientras que otras tienen cierta discrepancia, por lo tanto las diferentes definiciones se deben juzgar por lo útil que pueden ser.

Así, entre las diferentes definiciones existentes de nanotecnología, una definición en común puede expresarse como: Ciencia y Tecnología del diseño así como la síntesis de nanoestructuras y nanomateriales, razonamiento de los fenómenos y propiedades presentes a escala del orden de 1-100 nm, con la finalidad de su aplicación en el desarrollo de nuevos productos y optimización de los ya existentes.

El uso de nanomateriales no es nuevo, la ingeniería de algunos materiales como las dispersiones coloidales se han mantenido en el rango nanométrico por siglos. Así mismo, un ejemplo muy citado es el oro nanométrico, el cual era utilizado por los chinos para la teñir la porcelana de color rojo [6, 7]. Por otro lado, el oro coloidal tiene historia ya de más de un siglo, en el siglo XIX se publicó por primera ocasión el estudio sobre su preparación y las propiedades del oro coloidal [8], encontrándose aplicaciones médicas para este material como por ejemplo, en el tratamiento para la artritis y en el diagnóstico de enfermedades mediante la interacción del oro coloidal con fluidos espinales [9].

Existen también materiales nanométricos que están presentes en la naturaleza, por ejemplo las arcillas las cuales tienen, gracias a su tamaño nanométrico, alta durabilidad y

resistencia a bajas temperaturas. Otro ejemplo es el nácar o madreperla, que tiene una cubierta de material nanométrico lo que le imparte alta durabilidad al material. Así, el uso de nanomateriales se remonta muchos años atrás, sin embargo el gran avance en nanotecnología se debe a la manipulación de estos nanomateriales así como a la investigación en sus interacciones atómicas y moleculares.

El desarrollo de la nanotecnología en estos últimos años ha contribuido en gran medida con la economía, el medio ambiente, y la sociedad. Así, se han podido desarrollar materiales a escala nanométrica que protegen contra daño térmico, químico, fotoquímico etc.; se ha reducido el peso y volumen de diversos materiales, haciendo su uso más eficiente, y en los procesos de producción se han reducido las etapas de proceso. En cuanto al medio ambiente, se ha avanzado en la conservación de recursos ya que la nanotecnología ha traído consigo la sustitución de compuestos altamente tóxicos para el medio ambiente.

Por otro lado, se ha observado que los materiales a nivel nanométrico sufren cambios en sus propiedades en comparación con el material macroscópico, por ejemplo; un material que es prácticamente inerte puede llegar a tener una alta reactividad en escala nanométrica [10], cristales estables solo a altas temperaturas pueden ser estables a bajas temperaturas cuando su tamaño disminuye a escala nanométrica. También se presentan cambios en materiales ferroeléctricos o ferromagnéticos pudiendo perder su ferroelectricidad y ferromagnetismo cuando son disminuidos a escala nanométrica [11]. En este mismo sentido, el oro en escala macro y/o micro no exhibe propiedades de catalizador, sin embargo los nanocristales de oro pueden actuar como excelentes catalizadores a bajas temperaturas.

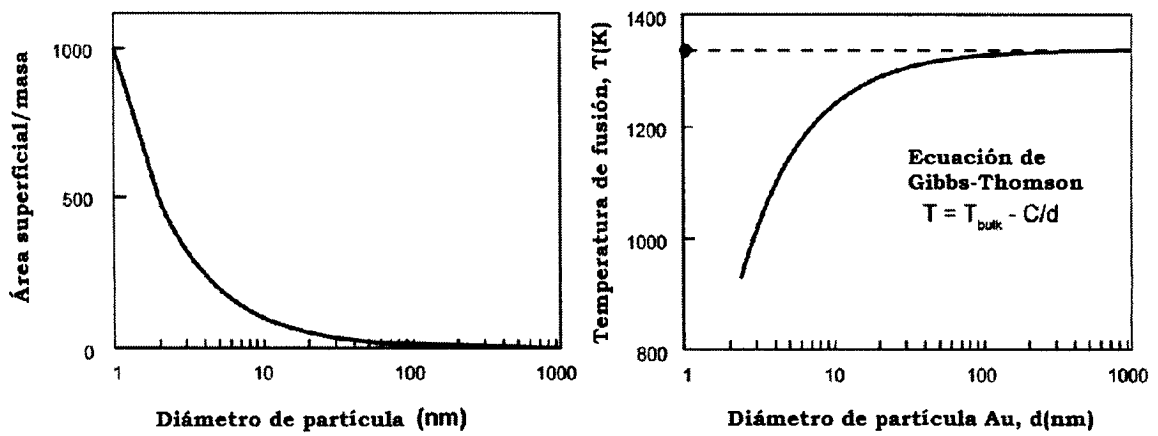
Este cambio en las propiedades ha generado numerosas aplicaciones de materiales a escala nanométrica. Entre las aplicaciones más importantes se encuentran la disminución de la banda gap en semiconductores así como la creación de nanoestructuras de fases metaestables con propiedades no convencionales incluyendo superconductividad y magnetismo. Con la nanotecnología también se busca la miniaturización; es decir la producción de aparatos ya existentes pero en dimensiones reducidas tales como las

computadoras con las cuales se pretende lograr la interpretación de algoritmos súper desarrollados que puedan reproducir la mímica humana.

En lo que aplicaciones médicas se refiere, se busca el desarrollo de sensores que ayuden en la prevención de enfermedades. Así, se pueden citar la creación de nanobots que contribuyan en la reparación de daño interno, en la remoción de toxinas, o en el conducto adecuado de los medicamentos [12].

El cambio en las propiedades de un material macroscópico a un material nanométrico se debe principalmente a la gran área superficial que presentan estos sistemas. Cabe recordar que un nanómetro es una billonésima parte de un metro, lo que equivaldría a comparar el diámetro de un balón de balompié con el diámetro de la Tierra. Es decir, un nanómetro equivale a $1x10^{-9}$ metros. Las partículas nanométricas son invisibles al ojo humano ya que la luz visible se encuentra en el rango de 400 a 800 nm, razón por la cual los materiales con hasta 60% de carga nanométrica pueden conservar la transparencia.

En la Figura 1 se observa la variación del área superficial de una partícula en función del diámetro de la misma, así como el cambio en la temperatura de fusión en función del diámetro de partícula de Au.



a) b)

Figura 1. a) Relación del área superficial/ masa de una partícula en función de su diámetro. b) Temperatura de fusión del oro en función del diámetro de partícula

2.1 Síntesis de nanomateriales.

Existen dos métodos generales para la síntesis de nanomateriales; el método bottom up y el top down. El método top down se refiere a la formación de nanomateriales partiendo de un material de mayor dimensión, a través de la técnica de desgaste. Contrariamente, el método bottom up se refiere a formación de nanomateriales a partir de las moléculas o los átomos del material por ejemplo, dispersiones coloidales. Las técnicas bottom up y top down se ilustran en la Figura 2. Existen también técnicas en las que se combinan ambos métodos, por ejemplo en litografía.

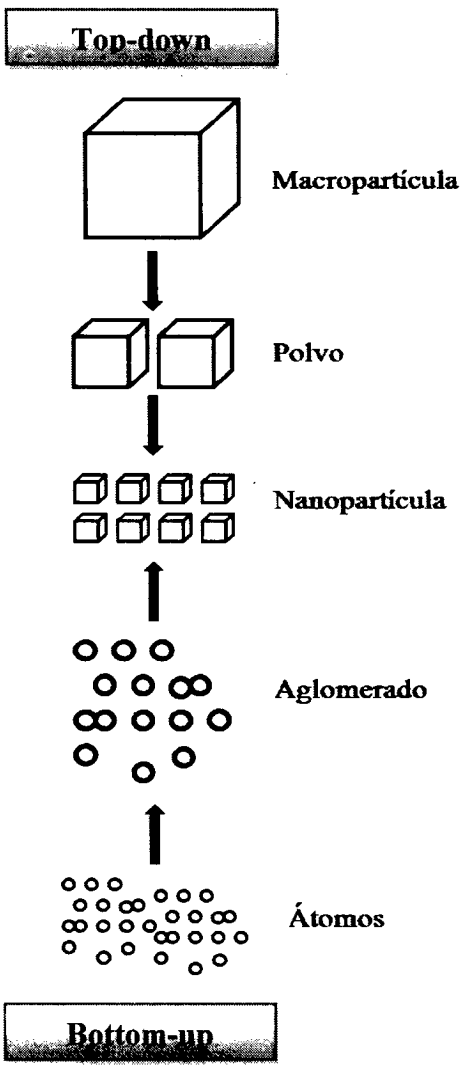


Figura 2. Esquema de los métodos de síntesis de nanomateriales, top down y bottom up.

Una desventaja en el método top down es el daño que sufre la superficie del material, el cual provoca imperfecciones cristalográficas [13]. Este daño sobre la superficie tiene efectos en las propiedades físicas y químicas del material y en las propiedades de la superficie. Estas imperfecciones pueden generar un exceso de calor en la superficie debido a que la conductividad se ve disminuida por tener una superficie de dispersión inelástica de electrones.

Por su parte el método bottom up, industrialmente nuevo, es muy utilizado en la síntesis de sales y nitratos en la industria química. Los nanomateriales sintetizados por este método presentan menor imperfección debido a que se parte de la base, ensamblándose átomo por átomo, molécula por molécula, lo que genera cierto equilibrio entre las partículas de manera que la energía de Gibbs se reduce [14].

2.1.1 Síntesis de nanopartículas en fase liquida.

2.1.1.1 Síntesis de nanopartículas metálicas

En lo que se refiere a la síntesis específicamente de dispersiones coloidales metálicas, un método general de obtención es la reducción de complejos metálicos inmersos en soluciones diluidas, por medio de la acción de un agente de reducción. [15-19] La síntesis de nanopartículas con una distribución de tamaño estrecha se logra generalmente mediante la combinación de un soluto en muy baja concentración y una mono capa de polímero sobre la superficie de crecimiento. La capa de polímero se deposita en el núcleo de crecimiento limitando el tamaño de la partícula. Esta dificultad en la difusión de las partículas impide que se formen clúster o agregados, lográndose así una estrecha distribución de tamaño.

En la síntesis de nano partículas metálicas se han utilizado diversos tipos de precursores, agentes de reducción, así como diversos químicos y métodos, a fin de promover o controlar las reacciones de reducción, la nucleación inicial así como el subsecuente crecimiento del núcleo inicial.

Entre los precursores más empleados se pueden mencionar, metales elementales, sales inorgánicas y complejos metálicos como Ni, Co, $HAuCl_4$, H_2PtCl_6, $RhCl_3$ y $PdCl_2$. En lo que se refiere a los agentes de reducción, se pueden mencionar entre otros, el citrato de sodio, peróxido de hidrógeno, hidrocloruro de hidroxiamina, ácido cítrico, monóxido de carbono, fósforo, hidrógeno, formaldehído, metanol en agua, carbonato de sodio e hidróxido de sodio. Por su parte, entre los estabilizadores poliméricos se encuentran el alcohol polivinílico (PVA) y el poli (acrilato de sodio).

En lo que se refiere al agente de reducción, este es muy importante durante la síntesis de las nanopartículas metálicas, ya que influye significativamente en el tamaño y la distribución de tamaños de partícula como se observa en la Figura 3. Un agente de reducción fuerte, genera una velocidad de reacción alta y favorece la formación de nano partículas más pequeñas [20, 21], mientras que un agente de reducción débil induce a velocidades bajas de reacción y favorece relativamente partículas más grandes. Sin embargo, si una reacción lenta conlleva a un nuevo núcleo o núcleo secundario, puede accederse a una amplia distribución de tamaño. Por otro lado, si no ocurre una nucleación secundaria, una reacción de reducción lenta llevaría a un crecimiento de difusión limitada, dando como consecuencia una estrecha distribución de tamaños de partícula.

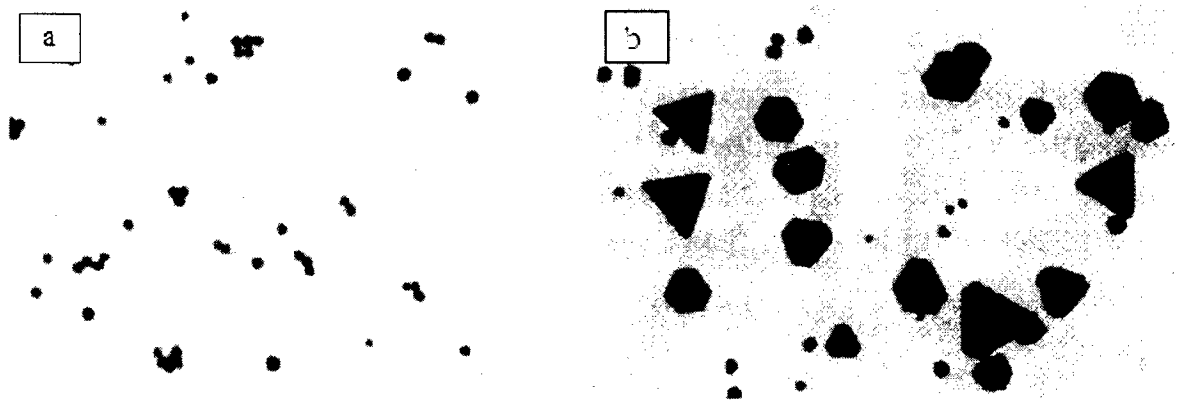


Figura 3. Micrografías SEM de nanopartículas de Au preparadas en condiciones similares con distinto agente reductor a) citrato de sodio y b) ácido cítrico [22].

Por su parte, el estabilizador polimérico es el responsable de crear una capa en la superficie de la partícula con el fin de limitar el crecimiento, sin embargo aún y cuando una

partícula esté modificada superficialmente, en la medida que se introduzca en la matriz polimérica, la interacción entre la partícula sólida y el polímero puede variar de manera significativa con la química de la partícula, el polímero, el solvente y la temperatura. Si el polímero se absorbe de manera importante en la partícula, ésta puede disminuir la velocidad de crecimiento. Si el polímero cubre por completo la partícula, impide el crecimiento.

Por otro lado, el estabilizador polimérico puede reaccionar con el soluto, el solvente o algún catalizador y de esta manera influir directamente en la reacción de reducción. En ciertos casos, el estabilizador polimérico ejerce un efecto de catalizador en las reacciones de reducción [23]. Aún cuando el estabilizador polimérico es importante en la síntesis de nanopartículas, existen algunos métodos en los cuales se puede prescindir de este componente. Yin y colaboradores [24] desarrollaron un método para sintetizar nano partículas de plata en el que se obtuvieron tamaños de partícula en un rango de 20-30 nm y se encontró que se mantenían estables al menos por un año. El inconveniente en este método es la sensibilidad al cambio en la temperatura, lo cual conlleva a un cambio en el diámetro de las partículas como se observa en la Figura 4 [25, 26].

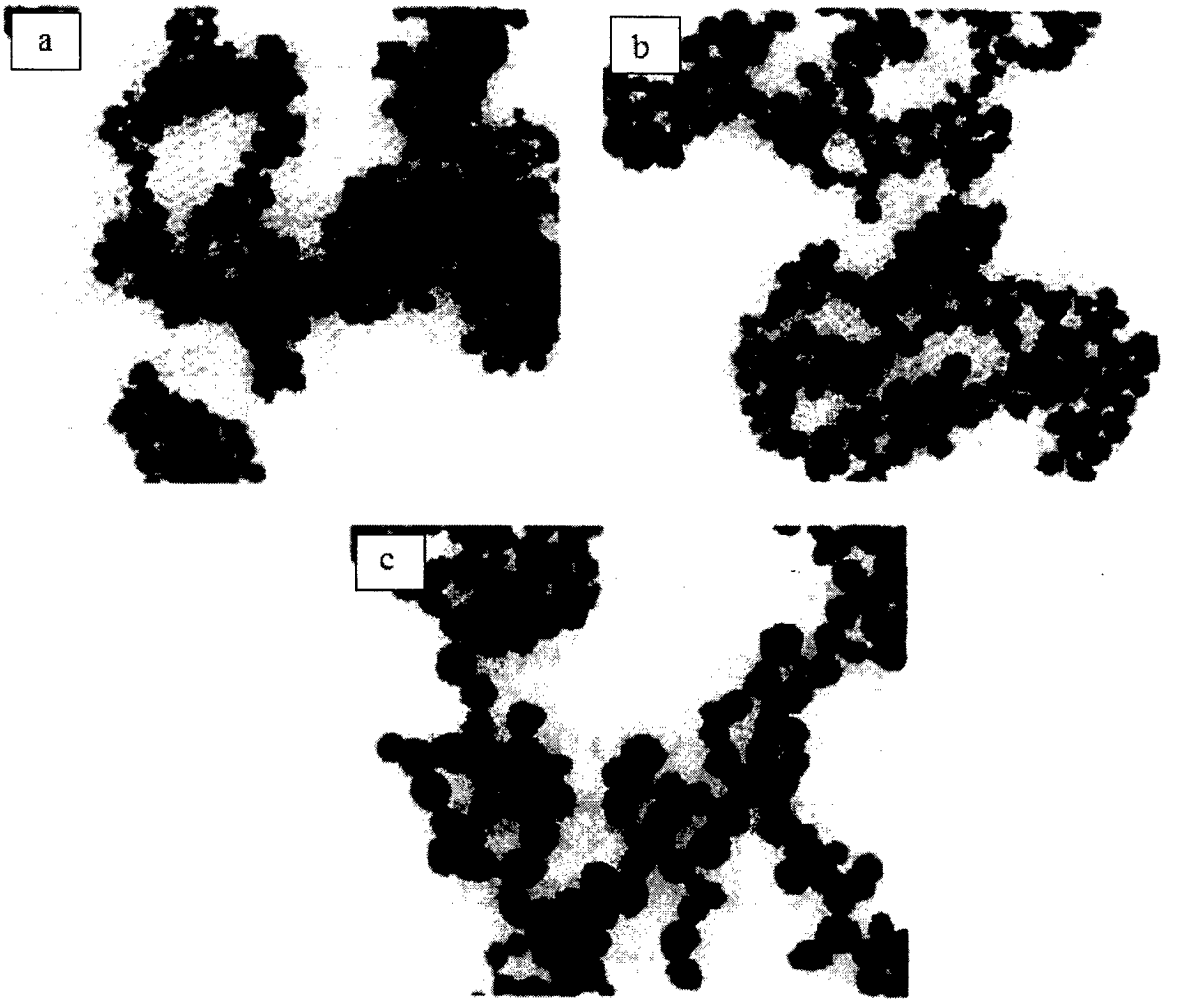


Figura 4. Imágenes TEM de nanopartículas de Ag, las cuales fueron preparadas en condiciones similares, con un cambio en la temperatura. A) 27°C; Dp≈20 nm, B) 30°C; Dp≈30 nm, C) 35°C; Dp≈40 nm [27].

Un método alternativo para la síntesis de nano partículas metálicas es la deposición electroquímica [28, 29]. En esta síntesis se emplea una celda electroquímica simple la cual contiene solamente un metal como ánodo y un metal o cristal de carbono como cátodo. El electrolito consiste de una solución orgánica de halogenuros de tetra alquil amonio la cual cumple la función de estabilizar las nanopartículas metálicas. Bajo la aplicación de un campo eléctrico, el ánodo sufre una disolución oxidativa generando iones metálicos, los cuales emigran hacia el cátodo. La reducción de los iones metálicos por los iones de amonio produce la nucleación y el crecimiento subsecuente de las nanopartículas metálicas en la solución. Con este método se han sintetizado nano partículas de Pd, Co, y Ni con

diámetros desde 1.4 hasta 4.8 nm. Por otro lado, se ha encontrado que la densidad de corriente influye de manera apreciable sobre el tamaño de partícula, aumentando la densidad de corriente se logran partículas con tamaños más pequeños [30].

2.1.1.2 Síntesis de nanopartículas semiconductoras.

La síntesis de nanopartículas semiconductoras no oxidadas se lleva a cabo comúnmente por pirólisis de precursores organometálicos disueltos en solventes anhídridos, este proceso se produce a temperaturas elevadas en ausencia de aire [31-35]. Para impedir la aglomeración de las nanopartículas se utiliza de igual manera, un recubrimiento que puede ser polimérico. En la síntesis de nanopartículas metálicas se denomina estabilizador polimérico, mientras que en la síntesis de nanopartículas semiconductoras se utiliza el nombre de material de nivelación. Este material está enlazado con la superficie de los nanocristales ya sea por enlaces covalentes u otro tipo de enlaces [36].

Para lograr una distribución estrecha en la formación de nanopartículas semiconductoras no oxidadas se deben tomar en cuenta ciertos aspectos. Puede alcanzarse una nucleación discreta por un rápido incremento en la concentración de los reactivos sobre la inyección, lo cual resulta en una súper saturación abrupta. La maduración de Ostwald, la cual se refiere a las partículas que se van aglomerando de manera homogénea en función del tiempo, se observa que durante el envejecimiento a temperaturas elevadas, se favorece el crecimiento de partículas de mayor tamaño a partir de partículas de menor tamaño, obteniéndose así una distribución estrecha. En la síntesis de nano partículas semiconductoras, la mono capa polimérica tiene un rol relativamente menos significativo como barrera de difusión durante el crecimiento del núcleo inicial. Esto es debido a que existe menos extensión o menor crecimiento del núcleo inicial como consecuencia del agotamiento de las especies en crecimiento y la caída de temperatura durante la etapa de nucleación.

2.1.1.3 Síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos.

En lo que se refiere a los métodos existentes para la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos, éstos no son tan elaborados o tan estratégicos en el control de la distribución de tamaño de partícula. La reacción y el crecimiento de las nanopartículas de óxidos metálicos son más difíciles de manipular ya que los óxidos son generalmente más estables térmica y químicamente que los semiconductores y metales puros. Un ejemplo de ello es que en algunas síntesis de nanopartículas de óxidos, se emplea la maduración de Ostwald para reducir la distribución de tamaño. El caso más estudiado de partículas de óxidos, es la sílica coloidal [37].

Comúnmente, las partículas de óxidos metálicos son sintetizadas por el método de sol-gel, el cual es también empleado en la síntesis de nanoestructuras núcleo coraza y en la ingeniería de superficie. Este y otros procesos para la síntesis de nano óxidos metálicos se presentan a continuación:

2.1.1.3.1 Proceso sol-gel

El método sol-gel en solución acuosa se emplea principalmente para la síntesis de dispersiones coloidales de materiales inorgánicos y orgánico-inorgánicos híbridos. A partir de estas dispersiones coloidales se pueden preparar polvos, fibras, películas delgadas y monocapas. Si bien la fabricación de diferentes formas requiere consideraciones específicas, el proceso fundamental para la síntesis de las dispersiones coloidales es el mismo. Entre las ventajas de utilizar este proceso, se tiene la baja temperatura de operación, y la posibilidad de alcanzar una homogeneidad molecular.

Un proceso típico de sol-gel consiste en la hidrólisis y condensación de los precursores. Los precursores pueden ser alcóxidos metálicos o sales orgánicas e inorgánicas. Pueden utilizarse solventes orgánicos o acuosos para disolver los precursores y en algunos casos se utilizan catalizadores para acelerar las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación. A continuación se presenta en el Esquema 1 la reacción típica para este proceso.

Hidrólisis

$$M(OEt)_4 + xH_2O \Leftrightarrow M(OEt)_{4-x}(OH)_x + xEtOH$$

Condensación

$$M(OEt)_{4-x}(OH)_x + M(OEt)_{4-x}(OH)_x \Leftrightarrow (OEt)_{4-x}(OH)_{x-1}MOM(OEt)_{4-x}(OH)_{x-1} + H_2O$$

Esquema 1. Esquema de reacción típico para la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos por el método de sol-gel.

En la formación de las nanopartículas de óxidos metálicos, la distribución estrecha de tamaño se logra con un mecanismo de doble capa electrostática. Por lo tanto, la barrera polimérica de difusión presente en la formación de partículas metálicas y semiconductoras, no está presente en la formación de nanopartículas de óxidos [38].

2.1.1.3.2 Hidrólisis forzada.

El método más sencillo para la producción de óxidos metálicos coloidales se basa en la hidrólisis forzada de soluciones de sales metálicas. La deprotonación de moléculas coordinadas de agua se acelera cuando se incrementa la temperatura, al igual que la hidrólisis de cationes polivalentes. Al aumentar la temperatura, se incrementa la concentración de moléculas deprotonadas, se satura la solución y se precipitan los óxidos metálicos los cuales actúan como agentes de nucleación, produciéndose así las nanopartículas.

El primer trabajo que se realizó mediante hidrólisis forzada, fue la síntesis de esferas de sílica [39]. Para la preparación de las nanopartículas de sílica, varios alcóxidos de silicio con diferentes tamaños de ligandos fueron utilizados como precursores, se utilizó el amoníaco como catalizador y las reacciones se llevaron a cabo en diferentes alcoholes que actuaron como solventes. En primer lugar, se mezcló el amoníaco, el alcohol y agua, enseguida el precursor y finalmente el alcóxido de silicio se añadió bajo una agitación vigorosa. La formación de los coloides se produjo en pocos minutos después de la adición del precursor, lo cual se evidenció por el cambio en la apariencia de la solución (Figura 5). Mediante este proceso se obtuvieron partículas con un diámetro desde 50 nm hasta 2 micras

dependiendo de las diferentes formulaciones, precursores, solventes, y cantidades de agua y amoníaco empleados, donde se encontró una fuerte influencia en la velocidad de reacción y el diámetro de partícula.

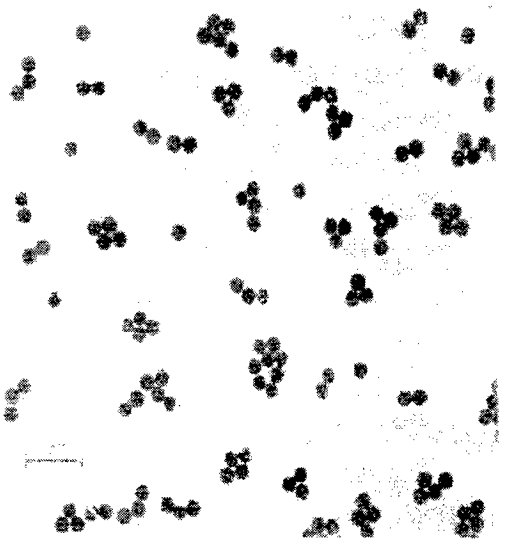


Figura 5. Micrografía SEM de esferas de sílica preparadas mediante hidrólisis forzada en un sistema etanol etil éster.

2.1.1.3.3 Liberación controlada de iones.

La liberación controlada de aniones o cationes tiene una influencia significativa en la cinética de la nucleación y el crecimiento de nanopartículas de óxidos metálicos. Este procedimiento se logra por la liberación espontánea de aniones de moléculas orgánicas. Así por ejemplo, una solución de urea $CO(NH_2)_2$ libera iones hidróxido cuando es sometida a calor, los cuales pueden causar la precipitación de óxidos o hidróxidos metálicos. [40-42]

La descomposición de la urea es empleada en la síntesis de nanopartículas de Y_2O_3: Eu [43]. Para esta síntesis se disuelve en agua cloruro de europio y cloruro de Ytrio, la solución se ajusta a un pH de aproximadamente 1 con ácido clorhídrico o hidróxido de potasio. La solución se lleva a una temperatura mayor a 80°C por 2 horas. La urea se descompone lentamente y ocurre la nucleación cuando el pH llega a un valor entre 4 y 5.

En algunos casos, ciertos tipos de aniones pueden ser empleados como catalizadores y normalmente ejercen cierta influencia en el procesado y la morfología de las nanopartículas [44]. Estos aniones pueden incluso afectar la estabilidad de la dispersión coloidal, cuando las nanopartículas se encuentran estabilizadas por el mecanismo electroestático. La presencia de aniones puede resultar en un cambio en las propiedades de superficie y en la energía de la interface de las nanopartículas, por lo que afecta el comportamiento de crecimiento de la partícula. En la Figura 6 se muestra una imagen del microscopio electrónico de transmisión en la cual se ilustran partículas obtenidas de una solución de $FeCl_3$ y HCl bajos diferentes condiciones.

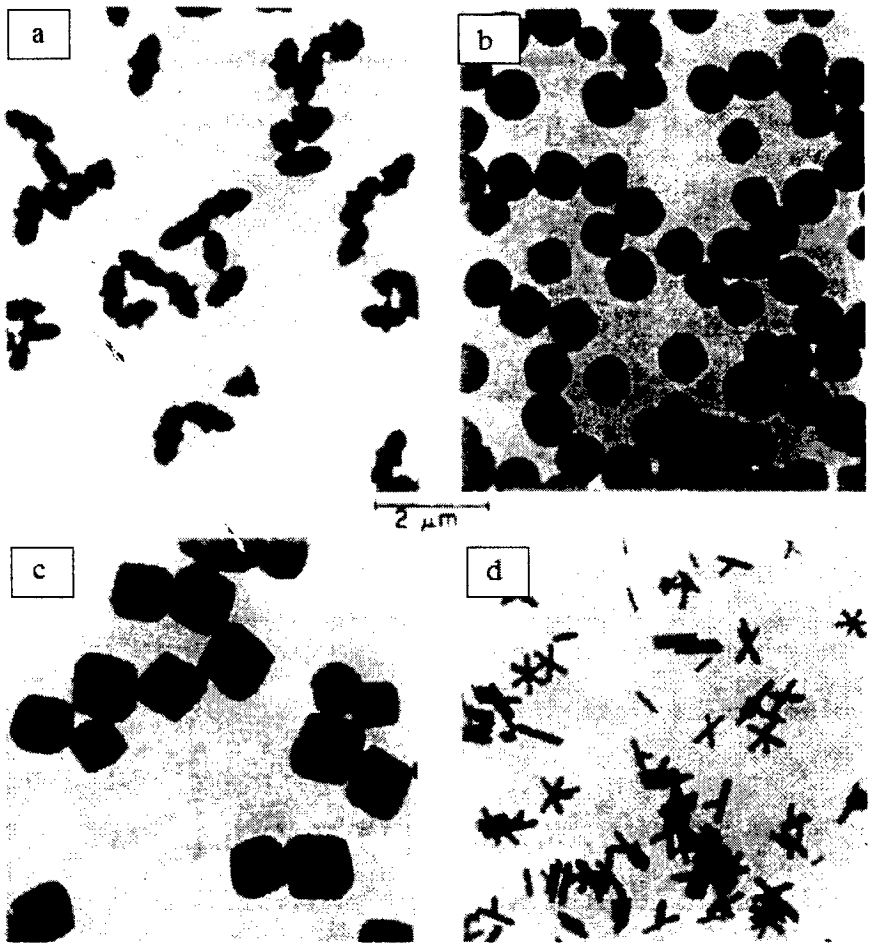


Figura 6. Imágenes obtenidas de TEM de nanopartículas de varios óxidos de hierro e hidróxido de hierro, obtenidas de una solución de FeCl3 y HCl bajo las diferentes condiciones presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros para la síntesis de nanopartículas (a, b, y c) α-Fe_2O_3 y (d) β-FeO(OH)

	Fe^{3+} (M)	Cl^-(M)	pH inicial	pH final	Temperatura (°C)	Tiempo
A	0.018	0.104	1.3	1.1	100	24 hr
B	0.315	0.995	2	1	100	9 días
C	0.09	0.28	1.65	0.88	100	24 hr
D	0.09	0.28	1.65	0.7	100	6 hr

Las nanopartículas de ZnO son otro ejemplo de la aplicación del método de liberación de iones. En este caso, se disuelve acetato de zinc en metanol para formar el alcóxido de zinc el cual actúa como precursor. Este precursor se hidroliza y condensa para formar óxido de zinc con hidróxido de litio y se cataliza la reacción por zonificación ya sea a temperatura ambiente ó a 0°C. Se presume que los grupos acetato son injertados en la superficie de las nanopartículas de ZnO y por lo tanto, se estabiliza la dispersión coloidal. [45-47]

2.1.2 Síntesis en fase vapor

Otro método adecuado para la síntesis de nanopartículas es aquel que se lleva a cabo en fase vapor, siendo el mecanismo igual a aquel en fase líquida. Las reacciones de síntesis de nanopartículas en fase vapor se llevan generalmente a altas temperaturas y a presiones reducidas. El vacío es necesario para asegurar la baja concentración de especies en crecimiento y de esta manera tener un crecimiento controlado. Las nanopartículas normalmente se colectan en un substrato el cual está a una temperatura más baja. En este método de síntesis de nanopartículas es muy difícil introducir un estabilizador para evitar la formación de aglomerados. Sin embargo, las nanopartículas se obtienen con una buena dispersión. Un ejemplo de ello es la síntesis de nanopartículas de plata por agregación de gas con lo cual puede obtenerse un diámetro promedio de partícula de 2-3 nm [48]. Por otro lado, nanopartículas de sílica altamente dispersadas han sido generadas a través de la combustión de tetracloruro de silicio en una flama de hidrógeno, de tal manera que el diámetro de partícula que se obtuvo fue de 100nm.

Así mismo, nanopartículas de GaAs pueden ser sintetizadas a partir de precursores organometálicos [49]. Utilizando trimetil galio y AsH_3 como precursores, y un gas de acarreo, en este caso hidrógeno, que al igual actuó como agente reductor. La reacción y la nucleación ocurrieron a 700°C a una atmósfera de presión. Las nanopartículas de GaAs pueden ser colectadas en una película de carbón a una temperatura de 350°C. Las partículas así obtenidas presentaron un diámetro de entre 10 y 20 nm. Además, se observó que mientras más elevada era la temperatura, más grande era el diámetro de partícula. De la misma manera, al incrementar la concentración del precursor se aumentaba el diámetro de partícula. Sin embargo, el cambio en la temperatura y la concentración del precursor no tuvo efecto sobre la morfología de las nanopartículas.

2.1.3 Síntesis mediante la segregación de fase sólida.

La síntesis en fase sólida generalmente involucra un primer paso de tratamiento térmico en el cual se busca la estructura cristalina deseada, luego se continúa con un proceso de molienda. En un principio, solo se podía obtener partículas de un diámetro mayor a 100nm, sin embargo se han hecho innovaciones en el método y se han logrado partículas desde un diámetro de 30 nm. Este método no es muy recurrido, ya que no se tiene un buen control en el tamaño de partícula, en la dispersión de las partículas y se obtienen partículas con impurezas, esto ocurre para partículas que se encuentran en un rango de 30 nm. Sin embargo, la molienda mecánica ha sido útil para la producción de nanopartículas de óxidos metálicos. La molienda en seco ha sido utilizada para la síntesis de nanopartículas en una matriz de sal. Esta matriz permite que la aglomeración se vea disminuida, la eliminación de esta matriz de sal es un procedimiento sencillo el cual se lleva a cabo solo con un lavado. Un ejemplo de este tipo de síntesis de nanopartículas, es la síntesis de nanopartículas de óxido de cerio y compuestos de ferrita [50, 51]. Recientemente, se ha encontrado que este método de síntesis es una ruta versátil para la síntesis de micro polvos con nanocristales.

2.2 Nanocompósitos Poliméricos.

La introducción de nanopartículas inorgánicas en un sistema polimérico ha dado como resultado materiales con propiedades importantes que van más allá de las propiedades que presenta un polímero tradicionalmente formulado. Estos materiales se han denominado como nanocompósitos poliméricos, por sus siglas en inglés NPs. El desarrollo de estos materiales ha despertado un gran interés en la comunidad científica, ya que se pueden implementar nuevas propiedades en materiales comunes, explotando la sinergia de distintos materiales. Sin embargo, para que esto ocurra, es necesario que la propiedad no se pierda con la disminución en el área superficial de la carga inorgánica [52].

De manera puntual, las nanopartículas han jugado un rol muy importante en las propiedades de los polímeros, principalmente aumentando la durabilidad de éstos. Dependiendo de las nanopartículas introducidas en la matriz polimérica, los NPs han presentado resistencia térmica o a la flama mejorada, resistencia a la humedad, disminución en la permeabilidad, disipación de carga y resistencia química, y en algunos casos, las nanopartículas han conferido propiedades nuevas a la matriz, como magnéticas y eléctricas. Por otro lado, el hecho de que un polímero sea mezclado con nanopartículas no implica que se genere un material opaco, situación que limitaría el conjunto de operación de diferentes polímeros. Se han reportado materiales que están formulados hasta con un 60% de nanopartículas y conservan su transparencia [53].

En este mismo sentido, las propiedades mecánicas también se ven afectadas por la incorporación de nanopartículas, un ejemplo de ello son los polímeros reforzados utilizando cargas ya sean orgánicas o inorgánicas, específicamente con la introducción de nanotubos de carbono [54].

Una distribución uniforme de las nanopartículas en la matriz polimérica, implica una gran área superficial de partícula por volumen de nanocompósito, lo cual aunado a la dimensión de la partícula, le confiere al polímero las propiedades que lo diferencian de un polímero tradicionalmente formulado [55]. Para ello se necesita, en la mayoría de los casos, tratar superficialmente a las nanopartículas, de tal suerte que se logre una mejor interacción entre la partícula y la matriz polimérica.

Existen diferentes factores que afectan las propiedades de los nanocompósitos, entre ellos pueden destacarse:

- El método de síntesis
- Morfología del NPs
- Tipo de nanopartícula y tratamiento superficial
- Matriz polimérica, cristalinidad, peso molecular, química del polímero.

Aún cuando se mejoran y se generan nuevas propiedades en el nanocompósito, existen algunos inconvenientes cuando se incorporan nanopartículas en un polímero. Por ejemplo, se podría generar un aumento en la viscosidad del sistema lo cual limita la procesabilidad del nanocompósito, así como la dispersión de las nanopartículas, su sedimentación o cambio en la coloración.

Ahora bien, la importancia de la tecnología de los nanocompósitos poliméricos no solo radica en la mejora de las propiedades físicas y mecánicas, su importancia implica también la generación de nuevas propiedades que no están presentes en la matriz polimérica original, conservando la facilidad de procesabilidad y las propiedades mecánicas de la matriz polimérica.

2.2.1 Métodos de síntesis de NPs

Una vez que se ha seleccionado la matriz polimérica y el tipo de nanopartícula a incorporar, se necesita elegir el método de síntesis del nanocompósito. Existe una gran variedad de métodos para la fabricación de NPs, los cuales se pueden clasificar en métodos físicos, químicos, y físico-químicos [56].

Esta clasificación está basada principalmente en el método de síntesis de la nanopartícula y la interacción que ésta genera con la matriz polimérica.

2.2.1.1 Métodos físicos

Los *métodos físicos* involucran procedimientos en los cuales no existe interacción química entre la fase dispersa y el medio de dispersión. Los NPs sintetizados por estos métodos no son muy comunes. Entre los métodos físicos se puede mencionar la micro

encapsulación de nanopartículas en polímeros, la deposición física de partículas metálicas en el polímero, la dispersión mecano-química de las nanopartículas junto con el polímero, entre otros. Si bien a la fecha no son muy empleados, se ha generado un gran interés por estos métodos, ya que al evitar el uso de las etapas en fase líquida, se evita el empleo de solventes tóxicos [57].

2.2.1.2 Métodos químicos

Los *métodos químicos* son los más conocidos y recurridos para la síntesis de NPs. Estos métodos generan nanopartículas con una distribución muy uniforme de tamaño. Además, el procedimiento es muy sencillo, y no se requiere el uso de un agente estabilizador. Entre los métodos químicos más conocidos se encuentran, la reducción de complejos metálicos unidos a un polímero, formación del nanocompósito por termólisis del precursor conteniendo el metal, formación de nanopartículas en mezclas de monómero-polímero [58]. Estos métodos son ampliamente utilizados para la síntesis de NPs conteniendo una amplia variedad de metales.

2.2.1.3 Métodos Físico-químicos

Los *métodos físico-químicos* por su parte, implican la síntesis de las nanopartículas en procesos de alta energía de evaporación de átomos metálicos, incluyendo plasma en frío, radiólisis y fotólisis, en presencia de monómero y polímero. Estos métodos permiten el control en la concentración de los componentes y el tamaño de las partículas en una estrecha dispersión. Entre los métodos más empleados se encuentran el método crio-químico de deposición de átomos metálicos en un polímero, proceso químico-plasma, métodos electroquímicos, entre otros [59].

Otra manera de clasificar los métodos de síntesis de NPs, es in situ y ex situ. Una síntesis in situ ocurre cuando las nanopartículas se generan en una matriz polimérica ya sea por descomposición o una reacción química de reducción de un precursor metálico. En la síntesis ex situ, las nanopartículas son sintetizadas fuera de la matriz polimérica, para luego ser introducidas en ésta. La mayoría de las veces el método ex situ es preferido al método in

situ, ya que se tiene la facilidad de modificar la superficie de las nanopartículas para lograr una mejor dispersión y así obtener mejores propiedades ópticas [60].

En la mayoría de los métodos antes descritos es de suma importancia tomar en cuenta ciertos parámetros para que haya una buena interacción entre la nanopartícula y la matriz polimérica, con lo cual se origina una mejora sustancial de la matriz polimérica en cuanto a sus propiedades de desempeño. Una buena dispersión de las nanopartículas ayuda a disminuir la cantidad requerida de éstas y por lo tanto, las propiedades mecánicas fundamentalmente, no se ven afectadas en gran medida. Entre los tratamientos para mejorar la dispersión se encuentra la modificación superficial de la nanopartícula, adición de agentes compatibilizantes y otros compuestos de sinergia. Sin embargo, estos procedimientos dependen también del tipo de partícula, ya sea un metal, un óxido, un hidróxido etc. La matriz polimérica también juega un rol muy importante en la dispersión de las nanopartículas, ya que no presenta la misma adhesión una poliolefina que un polímero polar por lo tanto, necesitan diferentes modificaciones en la formulación.

A continuación se presentan algunas nanopartículas, sus funciones en la matriz polimérica y lo más destacado en cuanto a modificaciones tanto en la superficie de éstas como en la formulación de los nanocompósitos para lograr una mejor interacción entre la nanopartícula y la matriz polimérica.

III. ESTADO ACTUAL DE ARTE

3.1 Nanopartículas de hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ e hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$.

En los últimos años, los plásticos han jugado un papel muy importante remplazando la gran mayoría de los materiales, debido a su bajo costo, su densidad, su fácil procesabilidad entre otros aspectos. Sin embargo, los plásticos presentan un inconveniente muy importante, su flamabilidad. En primeras investigaciones se emplearon compuestos halogenados con el fin de aumentar la resistencia a la flama, sin embargo generaban contaminación considerable.

Debido a la contaminación de los retardadores de flama basados en halógenos, en los últimos años, se ha despertado un gran interés en cargas inorgánicas que actúan como retardadores de flama, en compósitos poliméricos. Se han estudiado las cargas inorgánicas, principalmente el hidróxido de aluminio y el hidróxido de magnesio debido a que son libres de halógenos, no causan contaminación ambiental como toxicidad, humos pesados y corrosión [61].

Estos compuestos al descomponerse producen una reacción endotérmica la cual disminuye la temperatura del material, y liberan agua en fase gaseosa lo cual diluye los gases y debilita la flama. Estos compuestos pueden incluso actuar como catalizadores en la oxidación de residuos carbonosos y de esta forma, disminuir la relación de CO/CO_2. Los óxidos producidos por la descomposición pueden contribuir en la formación de una capa carbonizada la cual actúa como protección para el polímero [62].

Sin embargo, el hidróxido de magnesio ha tomado ventaja sobre el hidróxido de aluminio debido a la mayor temperatura de descomposición. El hidróxido de magnesio se descompone a una temperatura mayor a 340°C, mientras que el hidróxido de aluminio comienza su descomposición alrededor de 180°C la cual es la temperatura de procesado de las poliolefinas. Desde este punto de vista, el hidróxido de magnesio es un retardador de

flama más prometedor, sin embargo existen diversas investigaciones basadas en hidróxido de aluminio [63].

El problema con estos retardadores de flama, es que se requieren cantidades importantes alrededor de 60% en peso, para lograr la efectividad requerida. Esto trae como consecuencia cambios en las propiedades mecánicas de la matriz polimérica [64].

Este problema se puede solucionar con una mejora en la dispersión y la compatibilidad de la carga inorgánica y la matriz polimérica. Aún cuando existe una amplia variedad de modificadores de superficie que mejoran la dispersión, sólo agentes de acoplamiento y compatibilizadores poliméricos han funcionado para formar un enlace químico entre las dos fases. Los agentes de acoplamiento están diseñados para formar un puente molecular el cual tiene un efecto de adhesión limitado. Por otro lado, los compatibilizadores consisten en dos partes, una parte es el polímero hidrofóbico y la otra es el injerto de monómeros hidrofílicos, como el ácido acrílico, metacrilato de metilo y anhídrido maleico. Estos grupos reactivos interactúan con los grupos funcionales en la carga inorgánica, y la fase hidrofóbica es miscible o compatible con la matriz polimérica. Estableciéndose una conexión entre la carga y la matriz de una forma estable. Los compatibilizadores son llamados también agentes de acoplamiento poliméricos [65].

A continuación se presentan, las diferentes matrices poliméricas, los diversos agentes modificadores y/o compatibilizantes empleados en cada caso.

3.1.1 Polietileno

El polietileno es un polímero de los llamados comodities, el cual es empleado en gran medida debido a su bajo costo, su resistencia a la corrosión y su fácil procesabilidad, empleándose fundamentalmente en películas, moldes, cables etc. Un inconveniente que presenta es su alta flamabilidad, lo cual limita sus aplicaciones. El polietileno es una matriz termoplástica semicristalina, en la cual se han empleado partículas de hidróxido de magnesio como retardador de flama.

Para alcanzar buenas propiedades de retardador de flama, el nanocompósito requiere de cantidades importantes de la carga inorgánica. Con el fin de disminuir la composición de

esta carga, en este caso hidróxido de magnesio, se han empleado otros retardadores de flama simultáneamente con el fin de mejorar la propiedad de retardador de flama a través de un efecto sinérgico de tal manera que no se afecte en gran medida las propiedades mecánicas.

Entre las primeras modificaciones en la formulación se emplearon otros retardadores de flama como el fósforo rojo y el grafito expandible. El fósforo rojo es una de las formas alotrópicas del fósforo elemental. Se trata de una sustancia amorfa, de color rojizo, poco soluble en agua y disolventes orgánicos habituales, no es tóxico. El fósforo rojo resultó ser un buen compatibilizador, aumentando la propiedad de retardador de flama, sin embargo, al presentar algunas desventajas, como ignición espontánea y absorción de humedad, se micro encapsuló con melanina-formaldehído.

El grafito expandible, por su parte tiene la propiedad de expandirse en gran medida. Cuando es sometido a un foco de calor, se carboniza y crea una barrera térmica protectora que reduce la cantidad de calor y de gases generados, inhibiendo así el proceso de combustión. La alta expansión del grafito, entre 150 y 250 veces su volumen a altas temperaturas, permite reducir los niveles de carga a añadir. Es compatible con otros aditivos retardadores y puede actuar de forma sinérgica con ellos.

El empleo del grafito expandible en conjunto con el hidróxido de magnesio en la matriz de polietileno le infirió al compósito polimérico una buena propiedad de retardador de flama, aumentando la relación limitante de oxígeno y reduciendo la relación de liberación de calor y el área específica de extinción, especialmente el grafito con una mayor relación de expansión. La adición de grafito expandible produce sin embargo, un decremento en el tiempo de ignición.

De igual manera, se empleó etilen-vinil acetato en conjunto con hidróxido de magnesio en la formulación para aumentar la compatibilidad del polietileno con el metal. Esto produjo un aumento en la relación limitante de oxígeno y la cantidad de residuos

después de la combustión, de igual manera no afectó la velocidad de liberación de calor [66].

En los primeros trabajos se utilizó una formulación de polietileno; hidróxido de magnesio y por separado se utilizaron el fósforo rojo, el grafito expandible y el etilen-vinil acetato. El copolímero etilen-vinil acetato (EVA), es un polímero que tiene diversas aplicaciones en las cuales la flamabilidad es un parámetro importante. A continuación se presenta lo más destacado en cuanto a las modificaciones que han sufrido los compósitos de este polímero.

3.1.2 Poli (etilen-vinil acetato)

El copolímero etilen-vinil acetato es un termoplástico ampliamente utilizado en el campo de ingeniería eléctrica. Entre las aplicaciones más comunes se encuentran el cableado [67]. Para poder emplear el EVA en esta aplicación, su flamabilidad debe ser reducida. Al igual que para el polietileno, las partículas de hidróxido de magnesio se han empleado en el EVA de manera importante con el fin de generar una propiedad de retardador de flama para la matriz polimérica.

Como se mencionaba con el polietileno, el vinil acetato actúa como compatibilizador entre la carga inorgánica y la matriz orgánica. En una investigación reciente se empleó una formulación de acetato de vinil etileno, hidróxido de magnesio y grafito expandible; donde se obtuvieron resultados que revelan que mientras mayor es el tamaño de partícula del grafito así como la relación de expansión, se tienen mejores efectos de retardador de flama, la estabilidad térmica del material evaluado por análisis termo gravimétrico se ve aumentada, aumentando la temperatura de pirólisis. Sin embargo, los datos obtenidos a partir del examen del área específica de extinción indican que la adición de grafito expandible en la formulación incrementa la emisión de gases [68].

La reducción de cargas metálicas a nanopartículas se ha investigado ampliamente en los últimos años, ya que al disminuir el tamaño de partícula, aumenta la propiedad, en este caso de retardador de flama, disminuyendo la cantidad requerida de carga y con ésto, las

propiedades mecánicas no se ven afectadas en gran medida. Para alcanzar una buena propiedad de retardador de flama en este caso, como ya se había mencionado, es imperativo que las nanopartículas se dispersen de manera homogénea en la matriz polimérica y que la dispersión sea estable, de manera que no se formen clúster o aglomerados.

Entre los trabajos reportados sobre la modificación superficial de nanopartículas, se encuentra una investigación donde se emplearon nanopartículas de hidróxido de magnesio tratadas con ácido esteárico. La función del ácido esteárico fue de recubrir las nanopartículas, y crear una superficie no polar, de manera que se evita la atracción entre las nanopartículas y la formación de clústeres [69].

En este mismo trabajo se investigó la capacidad de retardador de flama de las hidrotalcitas. Las hidrotalcitas son hidróxidos de doble capa, su fórmula general se presenta en el Esquema 2:

$$[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH_2)]^{x+}[(Y)_{x/m}{}^{m-}]*nH_2O$$

Esquema 2. Fórmula general de una hidrotalcita

Donde M_1^{II} es un catión metálico divalente, M_x^{III} es un catión metálico trivalente, Y corresponde a un anión ácido orgánico o inorgánico de valencia m [70].

La intención en este trabajo fue evaluar el desempeño de una hidrotalcita con un ión divalente de magnesio y un ión trivalente de aluminio, a fin de analizar el efecto sinérgico de estos elementos y comparar los resultados de la hidrotalcita con el hidróxido de magnesio. La hidrotalcita utilizada tiene la siguiente fórmula química (Esquema 3).

$$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3*4H_2O$$

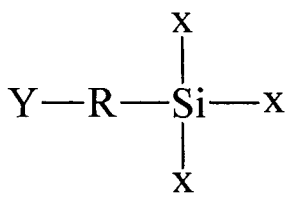
Esquema 3. Fórmula de hidrotalcita de magnesio y aluminio

De acuerdo con los resultados se concluyó que la hidrotalcita presenta mejores propiedades de retardador de flama que el hidróxido de magnesio, sin embargo; aún cuando se emplearon nanopartículas con un diámetro promedio de 50 nm y se trataron

superficialmente, las cantidades requeridas para lograr una buena propiedad aún son muy altas, y se tiene una influencia negativa en las propiedades mecánicas. Por otro lado se concluyó también en éste trabajo que no es suficiente emplear nanopartículas tratadas superficialmente, por lo cual se realizaron experimentos en los cuales se emplearon agentes de acoplamiento, con el fin de crear el enlace entre las nanopartículas y la matriz polimérica. Los agentes de acoplamiento son compuestos que forman un enlace químico con la carga inorgánica, y pueden generar un enlace químico con la matriz polimérica, o en determinados casos, cierta atracción molecular.

Entre los primeros agentes de acoplamiento reportados se encuentran los silanos, los cuales son compuestos organosilanos que cuentan con dos grupos reactivos, un grupo reacciona con la carga inorgánica y el otro grupo con la carga orgánica, lo cual establece un enlace químico entre ambas fases. Entre las primeras aplicaciones de estos compuestos se encuentra el incremento en la adhesión de plásticos reforzados con fibra de vidrio [71]. Sin embargo, se han encontrado nuevas aplicaciones para los agentes de acoplamiento, como catalizadores, agentes de entrecruzamiento, efecto antiestamínico y en algunos casos, antibacterial.

Los agentes de acoplamiento silanos tienen la estructura general siguiente (Esquema 4):



Esquema 4. Fórmula general de los agentes de acoplamiento de tipo silanos.

Donde Y representa el grupo reactivo con la materia orgánica, como por ejemplo un grupo vinilo, un grupo epoxi, amino entre otros. La X representa el grupo hidrolizable para formar un grupo silanol el cual posteriormente reacciona con la carga inorgánica. Existen en el mercado una gran variedad de agentes de acoplamiento de tipo silanos, los cuales de acuerdo a sus grupos reactivos, son aplicables para ciertas cargas y ciertas matrices poliméricas. El problema con los agentes de acoplamiento de tipo silanos, es que la carga inorgánica requiere tener grupos hidroxilos.

Por su parte, los agentes de acoplamiento de tipo titanatos, no requieren de grupos hidroxilos en la carga inorgánica. Los agentes de acoplamiento de tipo titanatos, al igual que los de tipo silanos, permiten la creación de un enlace químico entre la nanopartícula y la matriz polimérica, en este caso el copolímero EVA. La estructura general de un titanato se presenta en el Esquema 5:

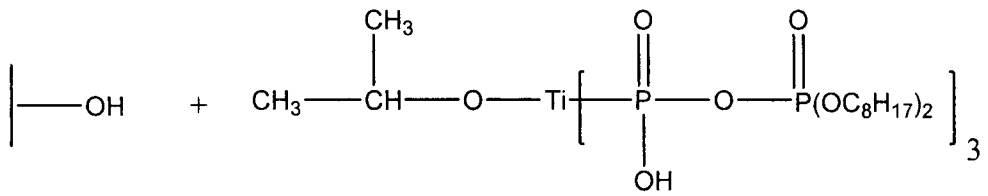
$$(XO)_n\text{-}Ti(OY)_{4-n}$$

Esquema 5. Fórmula general de los agentes de acoplamiento de tipo titanatos.

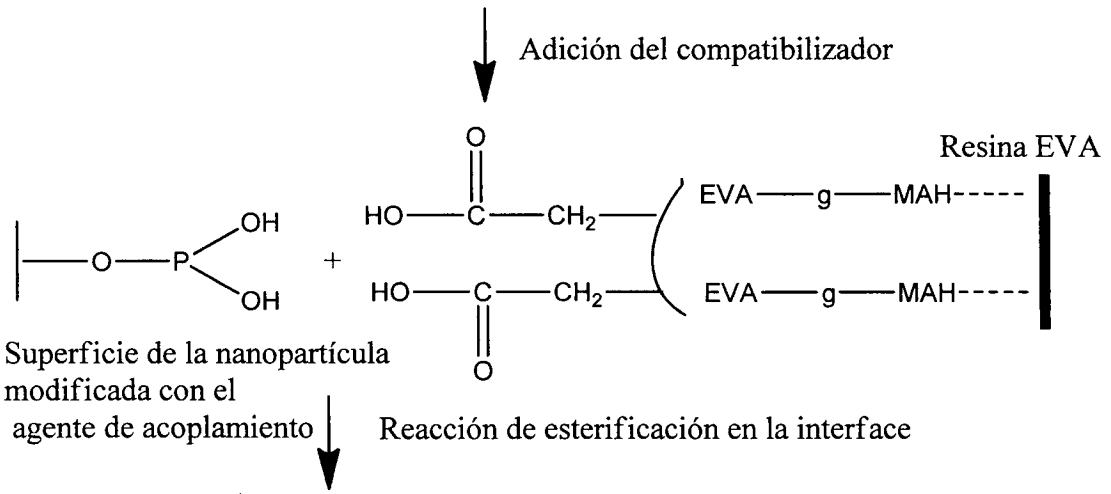
Donde X es un grupo alquilo, y Y es un grupo funcional orgánico. Los grupos Y son voluminosos con alta polaridad, como carboxilo, éster, fosfatos, sulfonato etc. De acuerdo a su estructura química, los titanatos presentan mayor eficiencia por tener tres grupos funcionales. A diferencia de los silanos, los titanatos no requieren de grupos hidroxilos en la superficie de la nanopartícula ya que pueden reaccionar por medio de un mecanismo de coordinación de protón. Los grupos organofuncionales pueden reaccionar ya sea con una matriz polar o no polar, lo cual amplía su campo de aplicación, son muy estables pues no son tan susceptibles a la humedad. Además, los titanatos actúan como plastificantes en la matriz polimérica, lo cual permite que se pueda agregar una considerable cantidad de carga inorgánica sin perder sus propiedades de flujo [72].

Se realizó una investigación en la cual se emplearon nanopartículas de trihidróxido de aluminio en un copolímero EVA, empleándose un agente de acoplamiento titanato y como compatibilizador, un copolímero EVA ramificado con anhídrido maleico [73].
El mecanismo de reacción se presenta a continuación en el Esquema 6.

Reacción entre el agente de acoplamiento y la superficie de la nanopartícula



Superficie de la nanopartícula



Esquema 6. Mecanismo de reacción del agente de acoplamiento con la superficie de la nanopartícula y la matriz de EVA ramificada con anhídrido maleico.

Otro parámetro que se investigó en la formulación de los nanocompósitos fue la morfología. Jian-ping Lv y colaboradores reportaron diferentes morfologías para el hidróxido de magnesio [74], de las cuales la morfología lamelar fue la mejor, incrementando las propiedades de retardador de flama y también las propiedades mecánicas [75]. Esto debido a su grande anisotropía y la tendencia de traslapar la morfología de plato en la matriz polimérica. Su morfología se presenta en la Figura 7.

Figura 7. Micrografía FESTM de las nanopartículas de hidróxido de magnesio con morfología lamelar en una matriz de EVA.

Con el fin de disminuir aún más la cantidad de hidróxido de magnesio, en otro trabajo se formuló un nanocompósito con fósforo rojo microencapsulado e hidróxido de magnesio con morfología lamelar en el copolímero EVA. Se complementaron el hidróxido de magnesio y el fosforo rojo microencapsulado en un efecto sinérgico, y con esto se mejoraron las propiedades de retardador de flama. Así también, la morfología del hidróxido de magnesio favoreció la rápida descomposición de éste inhibiéndose de igual manera la combustión [76].

3.1.3 HIPS Poliestireno de alto impacto

El poliestireno de alto impacto es una matriz heterogénea conformada por una matriz rígida de poliestireno en la cual se encuentran dispersas partículas elastoméricas con diferentes morfologías. Esta combinación de fases le permite al HIPS presentar excelentes propiedades mecánicas fundamentalmente. Este polímero es utilizado ampliamente en diversas aplicaciones como por ejemplo, adhesivos, selladores y recubrimientos, para aplicaciones médicas y automotrices y también para recubrimiento de alambres y cables en aplicaciones eléctricas. Para estas últimas aplicaciones se requiere que la flamabilidad sea disminuida mediante la adición de ciertas cargas.

Con el fin de mejorar la adhesión de las partículas de hidróxido de magnesio en el poliestireno de alto impacto, en los primeros trabajos reportados, se menciona la modificación de la superficie de las partículas. Antes de disminuir el tamaño de las partículas a nanopartículas, se investigó el rol de la interface de éstas con la matriz polimérica. Dumitru y colaboradores [77] utilizaron ácido isoesteárico y un polibutadieno con anhídrido maleico injertado como modificador de superficie en partículas de hidróxido de magnesio. Esto produjo un enlace químico entre la partícula y la matriz, aumentando las propiedades mecánicas.

Por su parte, el fósforo rojo ha demostrado ser un buen retardador de flama para polímeros polares con heteroátomos, sin embargo en polímeros no polares no alcanza la eficiencia requerida, razón por la cual se ha intentado la combinación de fósforo rojo encapsulado y partículas de hidróxido de magnesio de manera conjunta. Para poder actuar como retardador de flama el fosforo rojo requiere de la presencia de agua en fase gaseosa, por su parte el hidróxido de magnesio al descomponerse desprende agua, de modo tal que estos retardadores de flama se complementan y aumentan la propiedad de retardador de flama. Además, el fósforo rojo se ha utilizado como agente de sinergia, mejorando la interacción entre las partículas y el polímero, dando así una mejora en las propiedades mecánicas y en la eficiencia de retardador de flama [78].

Otra manera que se ha encontrado para mejorar las propiedades mecánicas que se ven afectadas por la gran cantidad de carga, es la incorporación de micropartículas de elastómero. Se ha buscado una mejor interacción entre las partículas de hidróxido de magnesio y la matriz de HIPS mediante polimerización in situ. En este método, las partículas se modifican con un silano, y se mezclan en monómero e iniciador para comenzar la polimerización. Suqin y colaboradores [79], modificaron partículas de hidróxido de magnesio con 3-(metacriloxi) propiltrimetoxi silano (MPS) y las encapsularon por polimerización in situ en poliestireno, para luego mezclarlas con una matriz de poliestireno de alto impacto donde además adicionaron partículas de elastómero como reforzante. Se utilizaron dos tipos de elastómeros, uno no polar y otro polar, poli [estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno] (SEBS) y (SEBS-g-MA), respectivamente. Donde el

SEBS-g-MA contiene estireno ramificado con anhídrido maleico. Si bien en este trabajo se observa una mejora en las propiedades, éstas no son significativas. En cuanto a la dispersión, el elastómero no polar, en este caso SEBS, produce una separación entre la carga y la matriz tal como se observa en la Figura 8 mientras que el elastómero polar presenta una encapsulación de la carga produciendo una mejor dispersión. Sin embargo, el compósito que presenta mejores propiedades mecánicas es aquel en el cual se separan las fases [80].

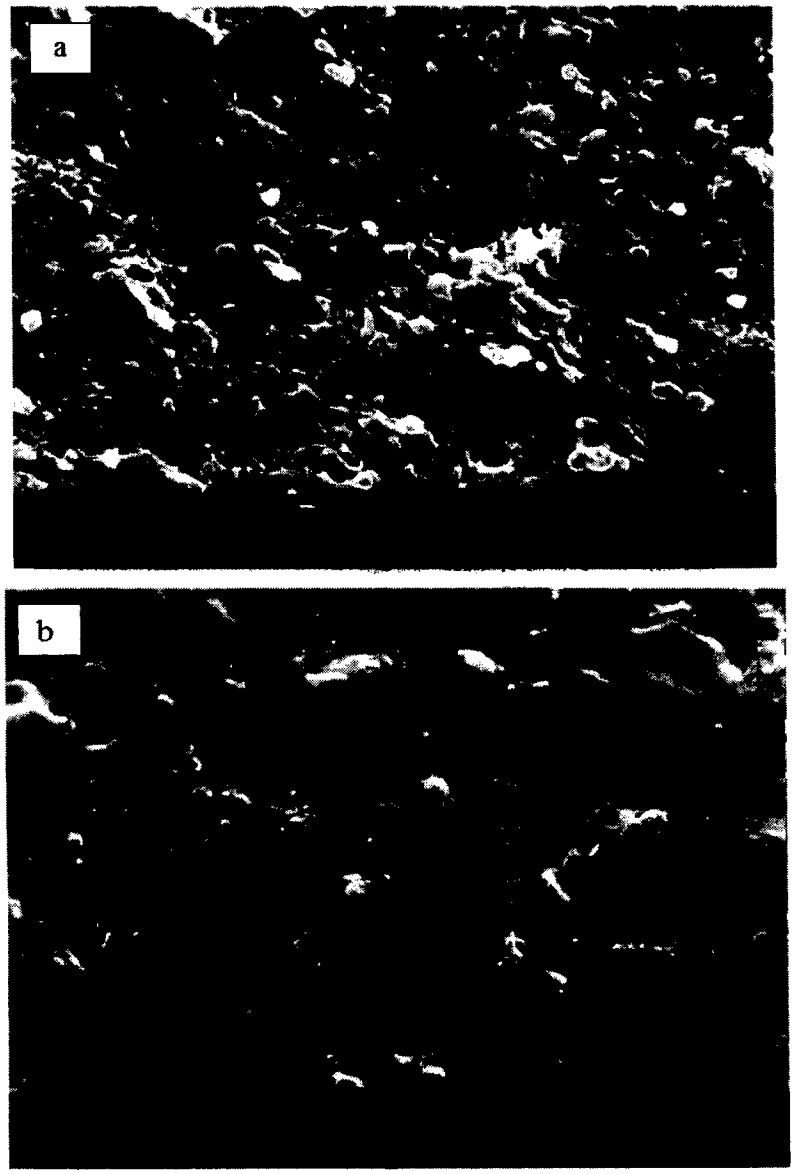


Figura 8. Imágenes de SEM a) HIPS/SEBS/encapsulado $Mg(OH)_2$ (40/20/40), b) HIPS/SEBS-g-MA/encapsulado $Mg(OH)_2$ (40/20/40).

En trabajos posteriores realizados por el mismo autor [81], se descubrió que el compósito con morfología encapsulada, que contiene SEBS-g-MA, tiene mejores propiedades de retardador de flama, en concentraciones óptimas de elastómero. También se observó que al incrementar la cantidad de elastómero después del óptimo, se disminuye la propiedad de retardador de flama. Esto se puede explicar debido a que el SEBS-g-MA funciona como barrera de transferencia de masa y calor por la estructura encapsulada. Cuando la partícula se recubre con el poliestireno y el elastómero, a espesores delgados, ésta se dispersa en la matriz mejorando las propiedades de retardador de flama, por otro lado, cuando se genera un espesor muy grueso éste actúa como barrera. El hecho de modificar las partículas primero con poliestireno es muy importante ya que ayuda a que éstas se dispersen de una manera más uniforme en la matriz, además que se mejora la interacción con el elastómero como se muestra en la siguiente Figura 9 [82].

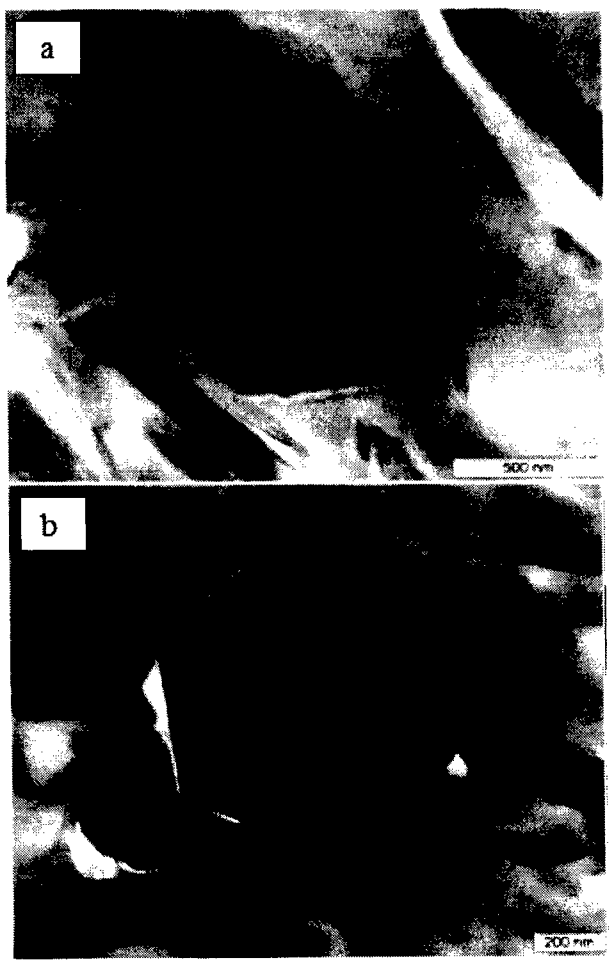
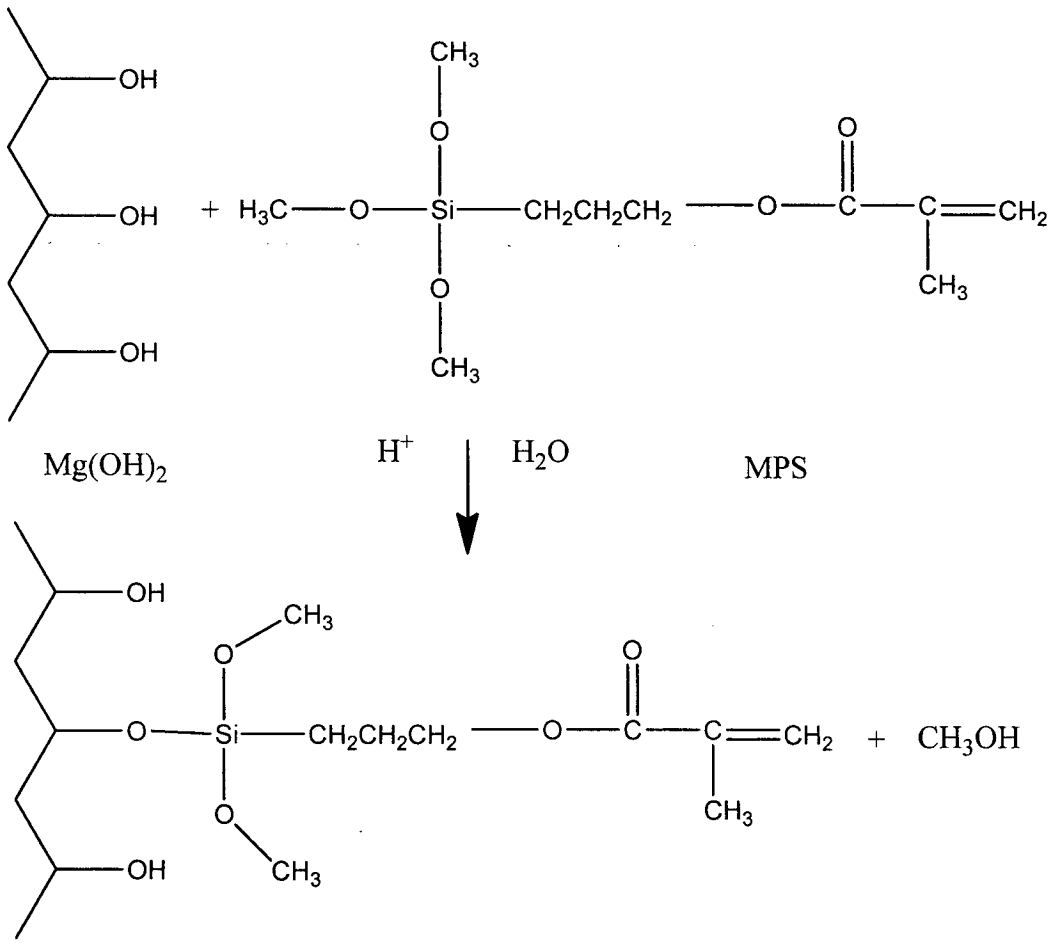
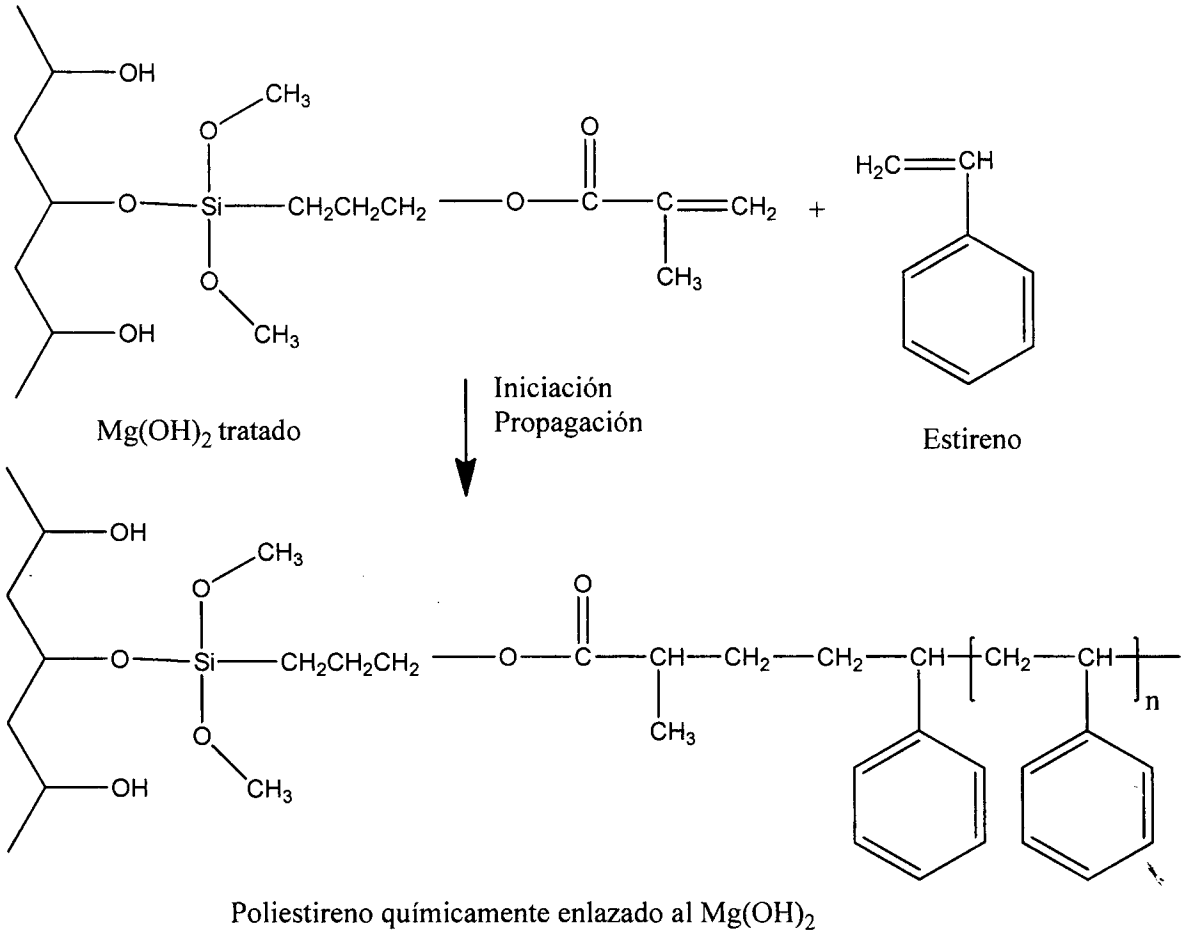


Figura 9. Micrografías TEM de compósitos ternarios, a) HIPS/SEBS-g-MA/$Mg(OH)_2$ (52/8/40), b) HIPS/SEBS-g-MA/ $Mg(OH)_2$ encapsulado (49.6/8/42.4).

El método de encapsulación de partículas por polimerización in situ ha resultado una buena opción para mejorar la adhesión entre las dos fases. Así, en primer lugar se modifica la superficie de la nanopartícula con un agente de acoplamiento (Esquema 7), para posteriormente propagar la polimerización a partir de los grupos vinilos injertados en la nanopartícula (Esquema 8).



Esquema 7. Modificación superficial de nanopartículas de hidróxido de magnesio con un agente de acoplamiento de tipo vinilo.



Esquema 8. Mecanismo de polimerización mediante la encapsulación de nanopartículas de hidróxido de magnesio modificadas con un agente de acoplamiento de tipo vinilo [83].

En una investigación posterior se utilizaron partículas núcleo-coraza en las cuales el núcleo fue el hidróxido de magnesio y la coraza fósforo rojo, ya que como se comentó anteriormente, estos dos retardadores de flama se pueden complementar para lograr una mayor eficiencia. Las partículas fueron encapsuladas en poliestireno por polimerización *in situ* y después se introdujeron en una matriz de HIPS. Los resultados obtenidos evidencian que la encapsulación aumenta tanto las propiedades mecánicas como las térmicas. Esto debido a que el poliestireno actúa como un muy buen compatibilizador superficial [84].

3.2 Nanopartículas de óxido de zinc ZnO

En los últimos años, el óxido de zinc a escala nanométrica ha despertado un gran interés debido a su diversidad de propiedades. Las nanopartículas de óxido de zinc son multifuncionales, es decir, que presentan varias propiedades muy importantes como alta estabilidad química, constante dieléctrica baja, amplio coeficiente de acoplamiento electroquímico, alta trasmitancia de luminosidad, alta actividad catalítica, ultravioleta intensiva y absorción infrarroja. Por lo tanto, los nanocompósitos poliméricos de óxido de zinc pueden ser utilizados en varios campos como protectores UV, fotocatálisis, sensores de gas, y termoeléctrica [85].

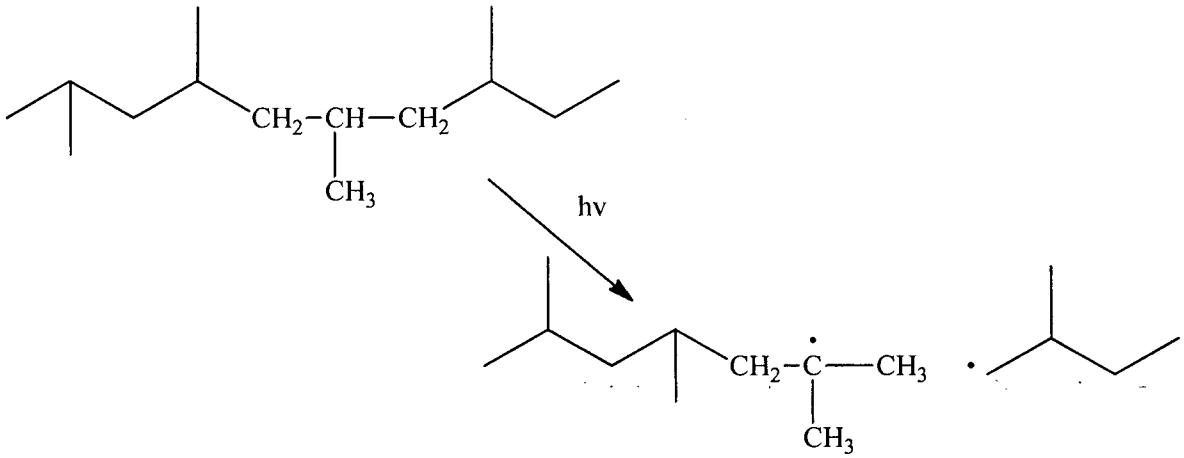
A continuación se abordará principalmente en su propiedad de protector UV, ya que es la propiedad que más interesa en este trabajo para el ZnO. Así mismo, y de manera semejante a lo hecho con el hidróxido de magnesio se pondrá énfasis en los diferentes compatibilizadores empleados y su mejor dispersión en diferentes matrices poliméricas.

Los aditivos que actúan como protectores de los efectos de la radiación ultravioleta (UV) y que además no afectan la transparencia del producto, han alcanzado un gran espectro de aplicaciones. Esta tecnología es posible mediante el uso de óxidos metálicos en escala nanométrica, los cuales deben estar dispersados químicamente en el producto para evitar aglomeraciones.

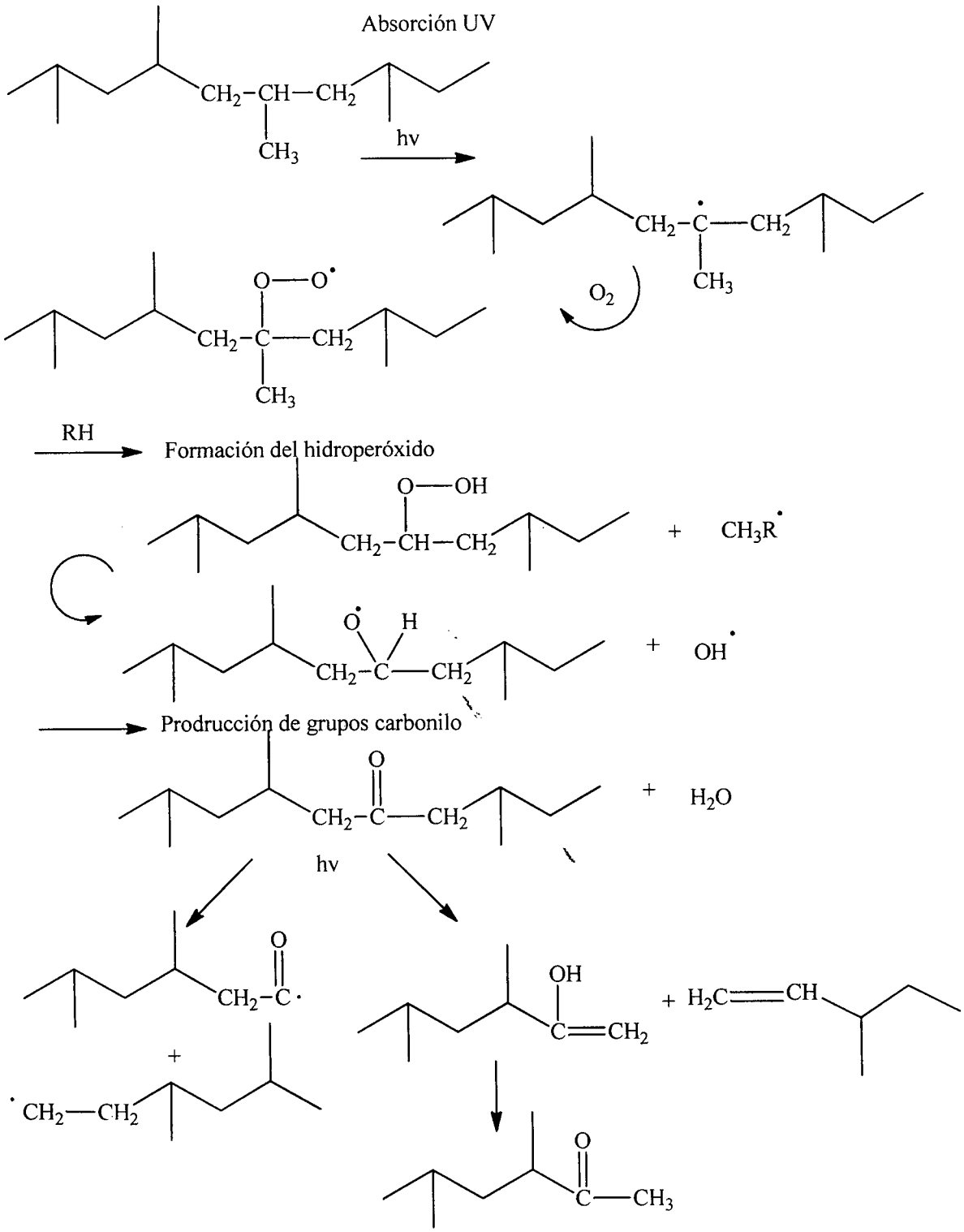
En el caso de los polímeros que tienen aplicación en la intemperie, se tiene el problema del deterioro por efectos combinados de fotólisis y reacciones foto-oxidativas, comúnmente conocido como degradación UV [86]. La velocidad de degradación depende de las condiciones de exposición, la intensidad de luz, temperatura y humedad relativa, así como también de la estructura del polímero expuesto y de las impurezas que éste puede tener.

Los procesos de degradación fotolítica y foto-oxidación están íntimamente relacionados. La fotólisis principalmente ocurre por absorción de longitudes de onda cercanos a 290 nm en la región del espectro solar, por cromóforos o impurezas. Esta absorción puede liberar suficiente energía para producir la ruptura de enlaces formando

radicales como se muestra en el Esquema 9, los cuales pueden incluso recombinarse para formar más cromóforos o iniciar una foto-oxidación como se muestra en el Esquema 10 [87].



Esquema 9. Fotólisis de polipropileno: formación de radicales libres que pueden inducir la formación de nuevos cromóforos y es el paso inicial para el mecanismo de foto-oxidación que conduce a la degradación del polímero.



Esquema 10. Foto-oxidación de PP donde se muestra la producción de radicales causantes del rompimiento de enlaces con la consecuente producción de grupos carbonilos.

La degradación UV se manifiesta como un cambio en las propiedades físicas del material. Algunos polímeros muestran amarillamiento, grietas etc. Con la finalidad de disminuir el daño causado por la radiación UV, algunos aditivos pueden ser añadidos durante el procesado del material. Estos aditivos protegen al material absorbiendo la radiación UV ellos mismos, de esta manera la cantidad de luz UV que puede ser absorbida por los grupos cromóforos del polímero se reduce. Típicamente, se utilizan protectores UV orgánicos incoloros, sin embargo, estos aditivos se degradan y posteriormente migran, lo cual limita su utilidad [88]. Entre los aditivos orgánicos más empleados se encuentran aquellos sustituidos por benzofenonas o benzotriozales y actúan disipando la luz UV absorbida en forma de calor [89].

Para alcanzar la eficiencia requerida de estos aditivos, generalmente se necesitan grandes cantidades las cuales migran a la superficie del material. El protector orgánico UV más efectivo es el negro de carbón, éste absorbe la luz incidente con sus grupos fenólicos y quinonas que funcionan como antioxidantes [90]. Sin embargo, se pierde el color y la transparencia, generándose un producto antiestético lo cual tiene un impacto considerable en el mercado, ya que estos dos parámetros han llegado a ser factores importantes del producto, razón por la cual, la selección de protectores UV es muy importante.

Otra forma de proteger los materiales de la radiación UV, es desactivar los productos de la fotólisis, inhibiendo efectivamente los efectos de la foto-oxidación. Esta protección es lograda mediante el uso de aminas impedidas HALS, por sus siglas en inglés (hindered amines light stabilizers). Las HALS funcionan como atrapadores de radicales libres. En el proceso de degradación mostrado en los Esquemas 9 y 10, los HALS son efectivos una vez formados los radicales, cuando el rompimiento o incisión de cadena ya ha ocurrido. Por esta razón, los HALS son utilizados en conjunto con los absorbedores UV en poliolefinas. Normalmente las cargas de HALS en poliolefinas son de 0.3 a 1% [91]. De manera similar a los absorbedores orgánicos, los HALS son consumidos por la radiación UV como se muestra en el Esquema 9.

Por su parte, los compuestos inorgánicos, como los óxidos metálicos, proveen una efectiva absorción de UV. El óxido de zinc (ZnO), tiene una banda de absorción relativamente alta, empezando a 385 nm, y se extiende en el UV lejano [92]. Además de sus excelentes características de absorción UV, el ZnO tiene otras ventajas como aditivo UV ya que no migra, no se degrada por la luz absorbida y en muchos casos, mejora las propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas del material. Además, las partículas con dimensiones debajo de la longitud de onda del campo de luz, generan productos que tienen una insignificante pérdida de luz por retro dispersión [93].

Tan lejos como el tamaño de la nanopartícula esté por debajo del nivel de confinamiento cuántico apreciable (aprox. > 10 nm), los niveles de energía no son significativamente perturbados. Las nanopartículas no aglomeradas de 20-50 nm de ZnO absorben la radiación UV, y son transparentes a mayores longitudes de onda. La concentración típica de ZnO en polímeros es del 1 al 2% en peso. Sin embargo, aún cuando se utilizan cantidades muy altas de alrededor de 60% en un masterbatch, las partículas se dispersan y no se retrodispersa la luz (Figura 10). La transparencia óptica que confieren las nanopartículas de ZnO permite su uso en un amplio rango de aplicaciones (Figura 11). La eficiencia del ZnO es además incrementada con la reducción en el tamaño de partícula, permitiendo de ésta manera el empleo de concentraciones menores.

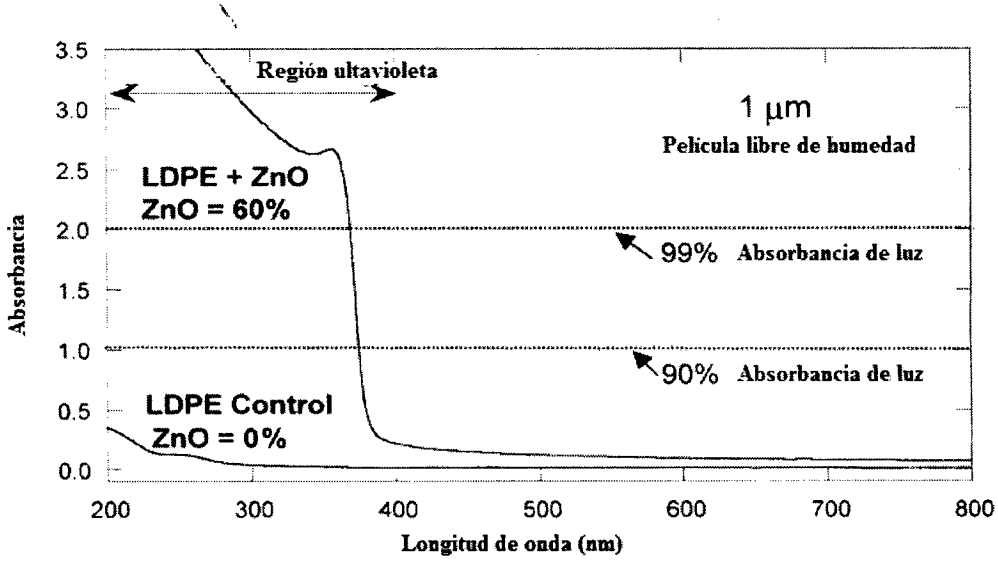


Figura 10. Curvas de absorción UV-vis de películas de LDPE, referencia sin ZnO comparada con una película de 1µm conteniendo 60% ZnO.

Figura 11. Comparación en la transparencia de dos películas de poliolefina con 35% de carga; ZnO de 20 nm (derecha) y cuarzo de 500 nm (izquierda).

La eficiencia del óxido de zinc como protector UV se vio reflejada en una investigación realizada por Ammala y colaboradores, en la cual se analizaron diferentes matrices poliméricas como polipropileno, polietileno de alta densidad y polietileno linear de alta densidad.

Para este trabajo, se emplearon nanopartículas de ZnO con un promedio de 180 nm, dichas partículas fueron añadidas en diferentes matrices a una alta concentración a través de un masterbatch. Los nanocompósitos obtenidos se compararon con los HALS mediante pruebas de intemperismo con QUV acelerado, observación visual, microscopia óptica, relación de carbonilos, índice de amarillamiento y PALS. Los resultados reflejaron que las nanopartículas de ZnO le confieren a los materiales una mayor resistencia a la degradación UV, como se muestra en la Figura 12, donde los nanocompósitos formulados con ZnO conservan la coloración del blanco, mientras que los formulados con HALS sufren un cambio a un color más opaco lo cual refleja la degradación del polímero [86].

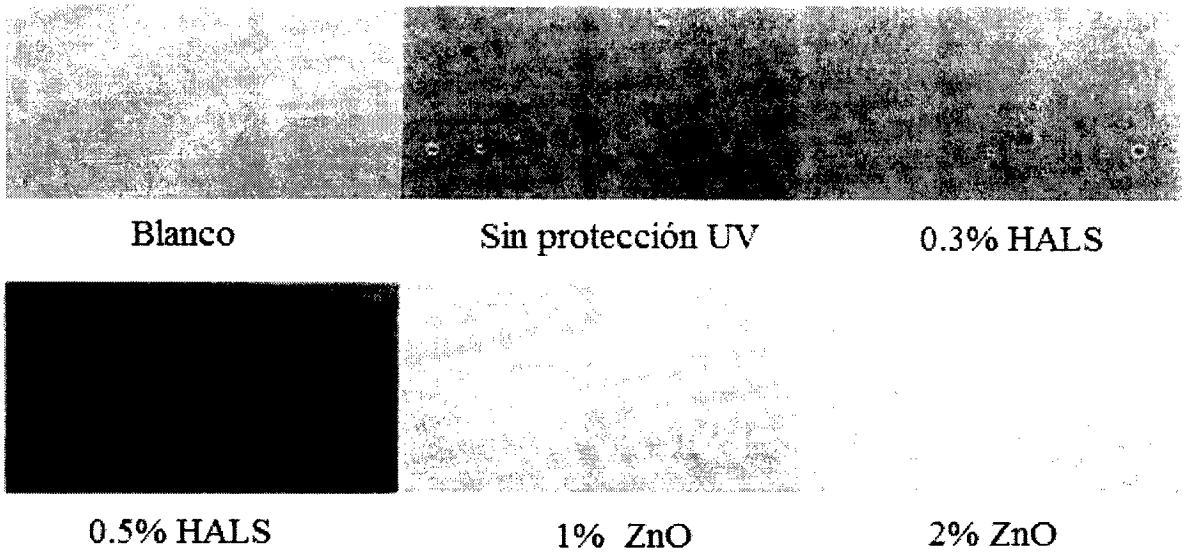


Figura 12. Observación visual de la degradación UV de Polipropileno equivalente a un año de exposición a la intemperie.

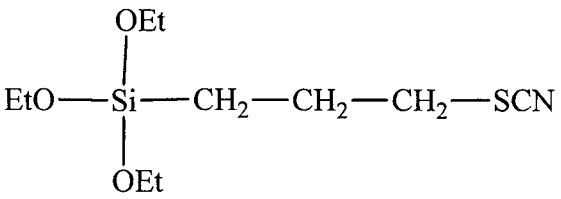
Una vez que se demostró la propiedad de protector UV del óxido de zinc, se empezaron a analizar de manera semejante que para el hidróxido de magnesio diferentes parámetros, con el fin de lograr diferentes efectos sinérgicos entre el óxido de zinc y los HALS, dando como resultado un aumento en la eficiencia de protección UV. Así mismo se analizaron otros parámetros como el tamaño de partícula, la morfología, la modificación superficial de la carga inorgánica así como también de la carga orgánica. Al contar el óxido de zinc con grupos hidroxilos en la superficie, los agentes de acoplamiento organosilanos atraparon gran interés. A continuación se presentan los resultados de los trabajos más destacados para el óxido de zinc en diferentes matrices poliméricas.

3.2.1 Polipropileno

Uno de los polímeros más estudiados es el polipropileno, ya que al ser un polímero de amplio uso (comodities) muchas de sus aplicaciones son a la intemperie, por lo cual es necesario que sea resistente a la radiación UV.

En el año 2003 J. Kruenate y colaboradores [94], realizaron una investigación de las propiedades de nanocompósitos de óxidos metálicos en polipropileno, donde evaluaron el

óxido de zinc superficialmente modificado con un agente de acoplamiento silano de tipo ciano, del cual su fórmula se presenta en el Esquema 11.



Esquema 11. Fórmula desarrollada de un agente de acoplamiento silano de tipo ciano, empleado en nanocompósitos de Polipropileno.

Este agente de acoplamiento genera un enlace químico entre la nanopartícula de ZnO y el oxígeno del silano quedando así la nanopartícula ramificada con el agente de acoplamiento el cual interacciona con la matriz de polipropileno, impidiendo la aglomeración de las nanopartículas. Esto trae consigo una mejor protección UV debido a la buena dispersión de las nanopartículas en la matriz. Se reportaron también otros trabajos en los cuales se emplearon agentes de acoplamiento de tipo silanos, con el fin de mejorar la dispersión de las nanopartículas [95].

3.2.2 Poliestireno

Por su parte, el poliestireno es un polímero de gran volumen, es decir de gran uso, es un polímero que tiene diversas aplicaciones por su bajo costo y su fácil procesabilidad. Al introducir el óxido de zinc en este polímero no solo se mejora la resistencia a la radiación UV, ya que como ya se mencionó anteriormente, el óxido de zinc es un compuesto muy versátil en cuanto a sus propiedades, y puede fungir también como agente antiestático, modificando la constante dieléctrica del polímero, etc.

Sin embargo, existe un factor común en todas estas propiedades que se han mencionado, ese factor es la estabilidad de la dispersión de las nanopartículas. Para alcanzar de manera eficiente las propiedades antes mencionadas es necesario que las nanopartículas estén dispersas de manera homogénea y estable en la matriz polimérica.

Al igual que para el polipropileno, en el poliestireno también se han empleado agentes de acoplamiento, como es el caso del vinil trietoxisilano y el fenil trietoxisilano cuyas fórmulas químicas se presentan en el Esquema 12.

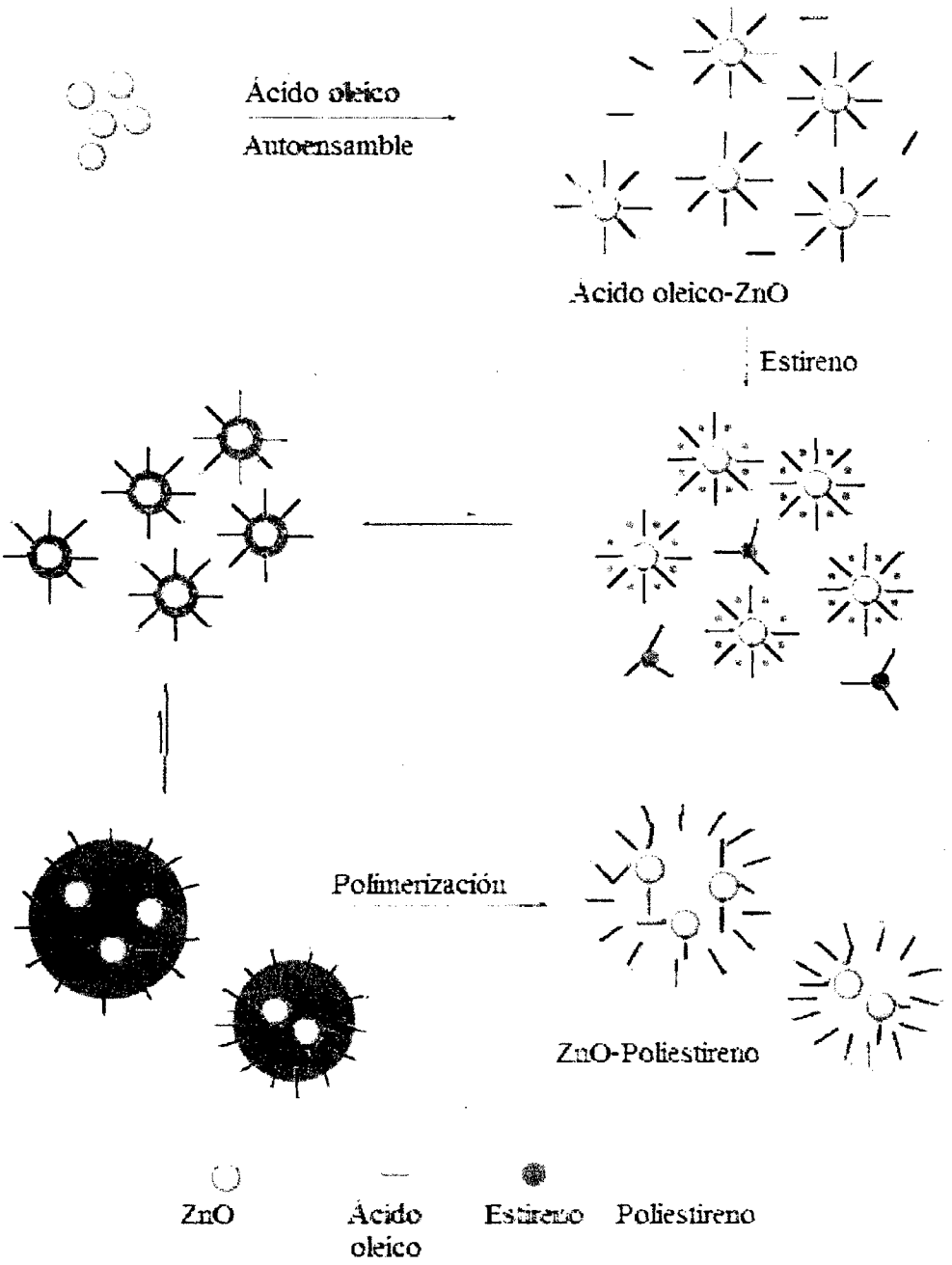
(a) (b)

Esquema 12. Fórmula química del (a) feniltrietoxisilano y (b) vinil trietoxisilano.

De acuerdo a los resultados reportados por Chen-Chi M Ma, estos agentes pueden enlazarse químicamente al ZnO, estableciéndose una adecuada atracción con la matriz de poliestireno [96].

Una vez que se demostró una mejora al modificar las nanopartículas con agentes de acoplamiento mediante un enlace químico, algunos investigadores analizaron el hecho de comenzar la polimerización a partir de estas nanopartículas mediante la inserción de grupos vinilos capaces de propagar una polimerización, y de esta manera establecer un enlace químico entre la carga inorgánica y la matriz polimérica.

Peng Liu [97], realizó un experimento en el cual llevó a cabo la polimerización de estireno en microemulsión utilizando ZnO modificado con ácido oleico, en medio acuoso, utilizando persulfato de potasio como iniciador. El mecanismo de la reacción se muestra en el Esquema 13:



Esquema 13. Mecanismo de nucleación de la polimerización en microemulsión propuesto por Liu [97].

De este experimento se obtuvieron las micrografías mostradas en la Figura 13, donde se muestra la dispersión de las partículas de ZnO recubiertas de poli(estireno), si

bien no se observa visualmente la fase de poli(estireno) mediante análisis infrarrojo se demostró el recubrimiento.

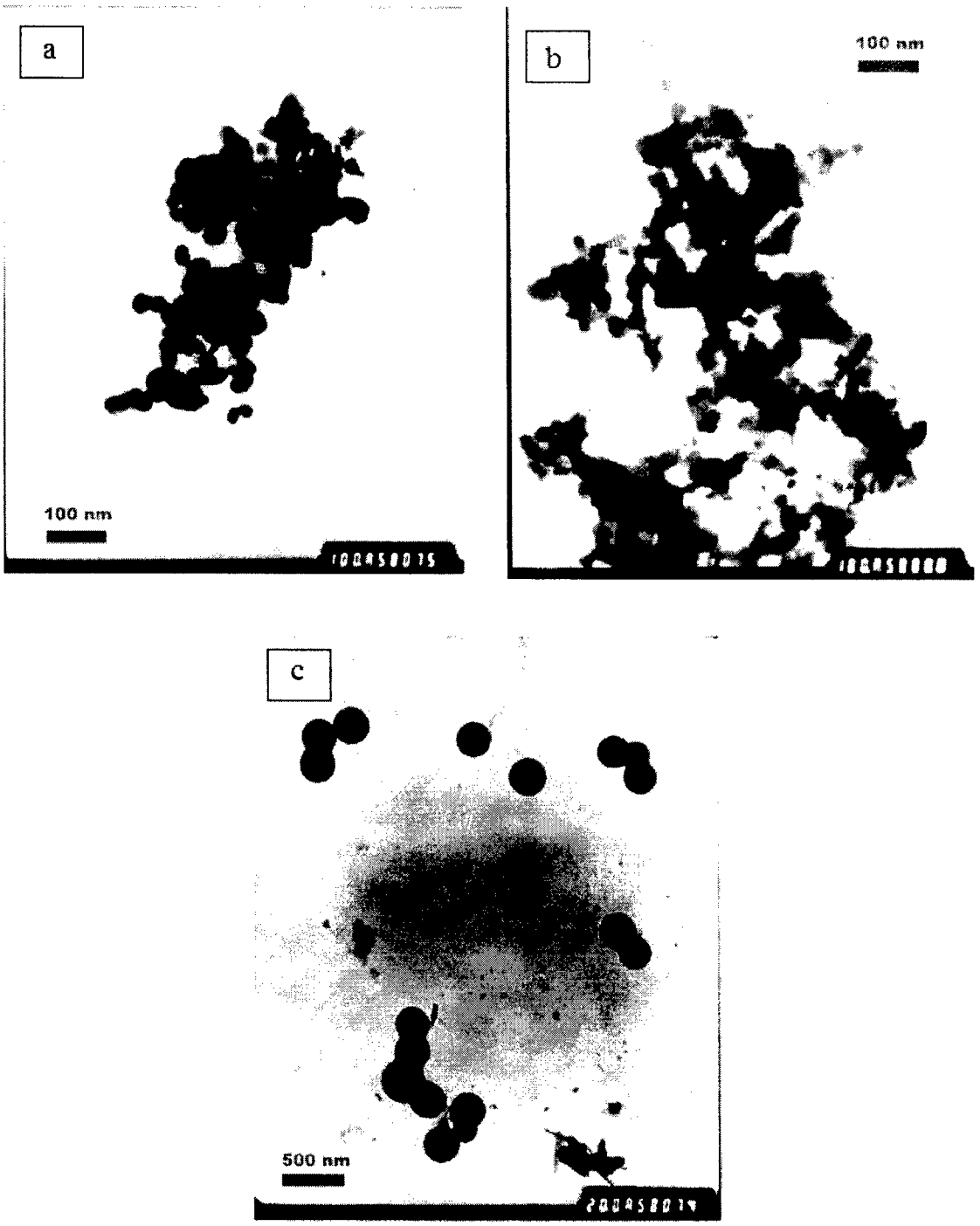
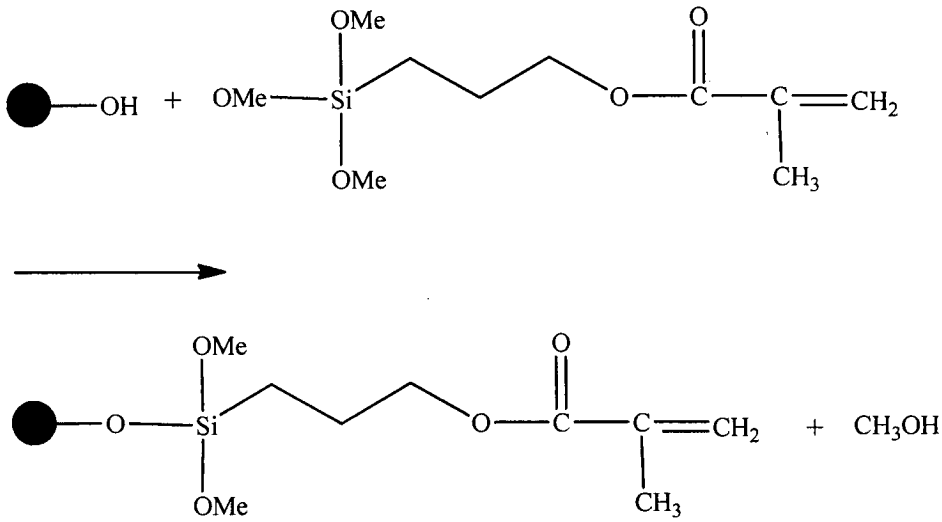


Figura 13. Micrografías de TEM de a) nanopartículas de ZnO, b) nanopartículas de ZnO modificadas con ácido oleico, c) nanopartículas de ZnO recubiertas con poliestireno.

De la misma manera que en el trabajo anterior, Erjun Tang y colaboradores reportaron una investigación en la cual modificaron nanopartículas de ZnO con la finalidad de establecer un enlace químico entre las dos fases, la fase orgánica y la fase inorgánica, empleándose como agente de acoplamiento un silano (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTMS)). Una vez modificadas las nanopartículas de ZnO, se añadieron a un sistema acuoso de emulsión empleándose como surfactante el polyoxietilen nonilfenil éter [98].

En otro trabajo se reportó, de manera análoga nanopartículas de ZnO recubiertas químicamente con poliestireno, pero esta vez en suspensión no acuosa con el fin evitar la agregación de las nanopartículas y también de mejorar la compatibilidad entre las nanopartículas y la matriz polimérica. Se empleó un grupo silano de tipo vinilo con la finalidad de establecer un enlace químico entre la nanopartícula y la matriz de poliestireno [99]. El agente de acoplamiento que se utilizó fue el 3-metacriloxipropil trimetoxisilano, y el mecanismo de reacción se presenta en el Esquema 14.



Esquema 14. Mecanismo de reacción entre nanopartículas de ZnO y el 3-metacriloxypropil trimetoxisilano.

De este trabajo se obtuvieron las micrografías presentadas en las Figura 14, en las cuales se puede observar la dispersión de las nanopartículas de ZnO en la matriz de poliestireno.

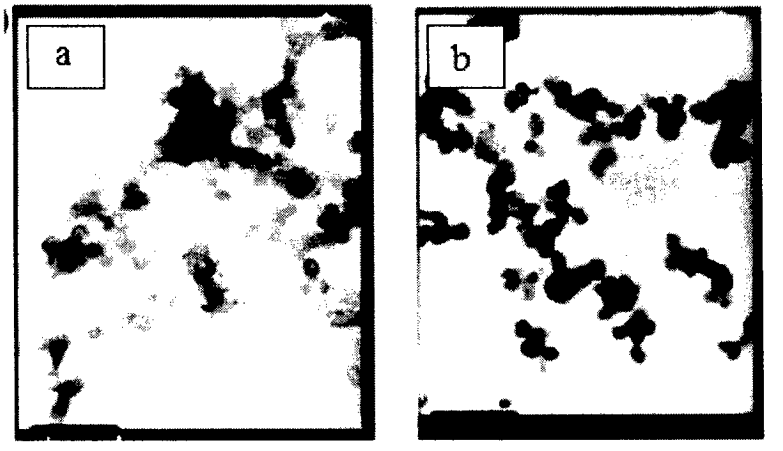


Figura 14. Micrografías de TEM de a) nanopartículas de ZnO, b) nanopartículas de ZnO enlazadas químicamente a un recubrimiento de poliestireno.

Sin duda la encapsulación de las nanopartículas ha representado un camino muy prometedor para la correcta dispersión de diferentes nanopartículas en diferentes matrices.

3.2.3 Poli (metacrilato de metilo)

Por su parte, el poli (metacrilato de metilo) (PMMA) es un termoplástico amorfo transparente. Este polímero es ampliamente utilizado como sustituto de vidrio, por su resistencia al impacto y su fácil procesabilidad. Este polímero también ha sido estudiado con óxido de zinc mediante la encapsulación de nanopartículas.

Erjun Tang y colaboradores [100] realizaron una polimerización en emulsión de metacrilato de metilo con nanopartículas modificadas, las nanopartículas fueron encapsuladas químicamente por el polímero dando como resultado una dispersión estable de las nanopartículas. En la Figura 15 se muestran las imágenes de TEM que se obtuvieron para este experimento.

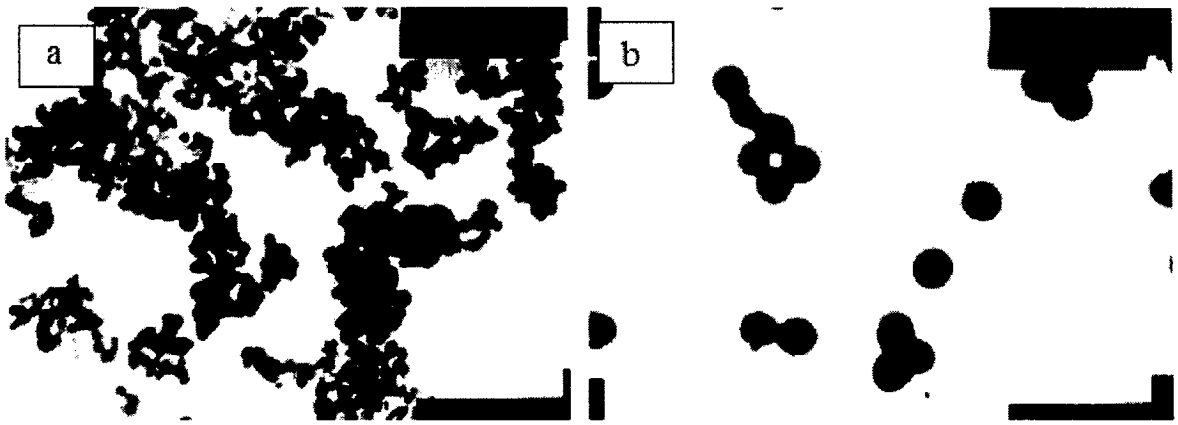


Figura 15. Micrografías de TEM de a) nanopartículas de ZnO, b) nanopartículas de ZnO/PMMA

Por su parte Gerhard Wegner y colaboradores [101] estudiaron de igual forma la encapsulación de nanopartículas de ZnO con PMMA. En su trabajo se empleó como modificador de superficie para las nanopartículas el $tBuPO_3H_2$ y se llevó a cabo una polimerización en masa. Entre los resultados se obtuvieron imágenes que reflejan una muy buena dispersión del ZnO en el PMMA, lo cual se vio reflejado en sus propiedades (Figura 16).

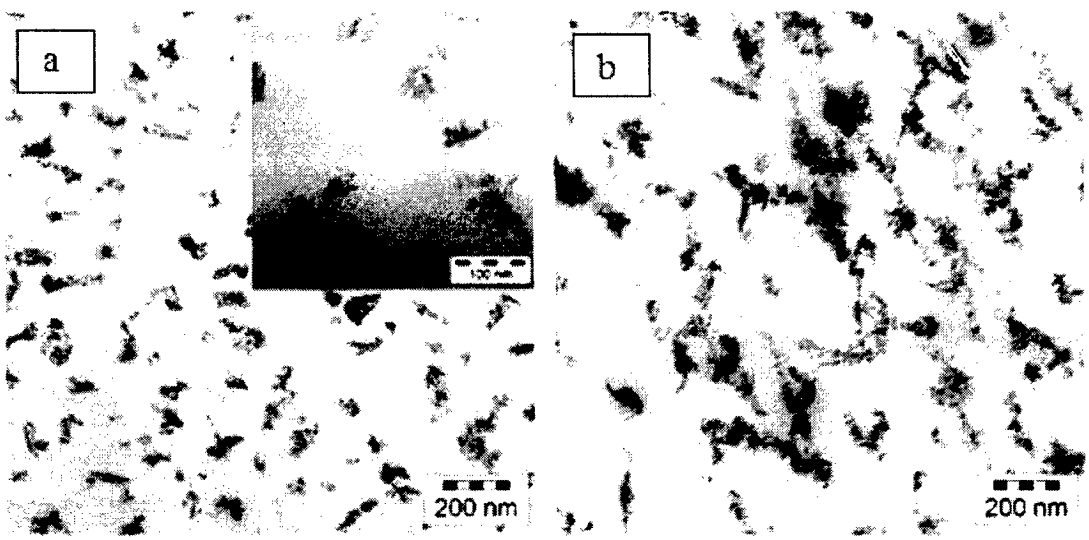


Figura 16. Micrografías de TEM de nanocompósitos preparados mediante polimerización en masa con a) 6 % y b) 11% en peso de partículas de ZnO.

3.2.4 Poliésteres

Estos polímeros se emplean ampliamente en la industria textil y de manera semejante a los ejemplos anteriormente presentados, estos polímeros han sido tratados con ZnO. Al ser el óxido de zinc un protector UV, y al estar los poliésteres en contacto con el hombre como protección, es muy importante que los poliésteres tengan buena resistencia a la radiación UV.

Chunzhong Li y colaboradores [102] reportaron un trabajo con polietilentereftalato PET, en el cual, mediante polimerización in situ, las nanopartículas de ZnO se modificaron superficialmente con una agente de acoplamiento de tipo silano (gamma-aminopropiltrietoxisilano) y posteriormente se realizaron diferentes formulaciones. Las micrografías de las diferentes formulaciones por SEM se presentan en la Figura 17.

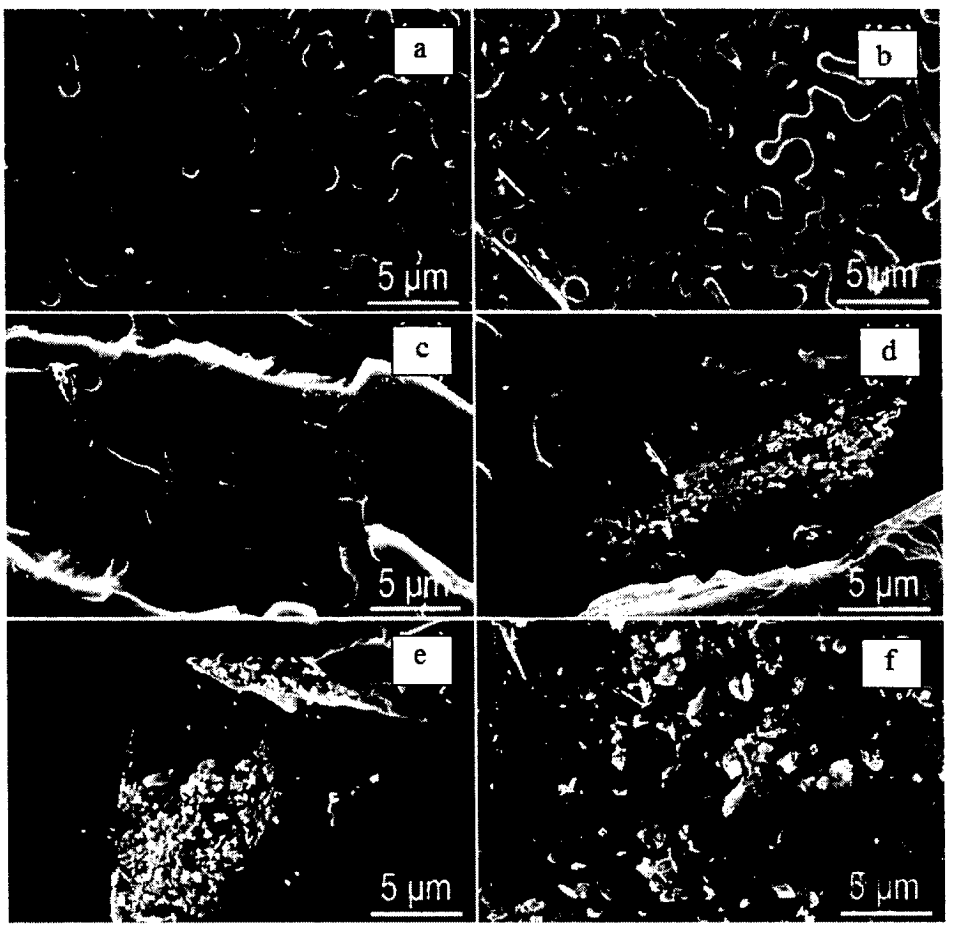


Figura 17. Micrografías de SEM de nanocompósitos PET-ZnO (a) PET-0.5% ZnO; (b) PET-1.0% ZnO; (c) PET-1.5% ZnO;(d) PET-2.0% ZnO; (e) PET-2.5% ZnO; (f) PET-3.0 % ZnO.

El hecho de formular el PET con el ZnO modifica considerablemente los parámetros térmicos, aumenta el grado de cristalinidad, por lo tanto también se ve aumentado el calor de cristalización, la velocidad de cristalización entre otros. En cuanto a la protección UV, se observó una mejor protección para la composición al 1.5%. A bajas concentraciones se tiene una buena dispersión, sin embargo al aumentar la concentración del óxido de zinc, se presenta aglomeración de las partículas como se puede observar en la Figura 17 para las concentraciones mayores a 1.5% de ZnO.

3.3 Nanopartículas de plata

Otro metal que ha tomado gran importancia en los últimos años, es la plata. Esto es debido a que las nanopartículas de plata ofrecen propiedades ópticas, electrónicas y químicas muy interesantes. Además, las nanopartículas de plata exhiben bioactividad y propiedades antibacteriales, lo cual las hace atractivas para aplicaciones médicas y en agricultura.

Al igual que las demás nanopartículas, las nanopartículas de plata requieren de una buena dispersión cuando son aplicadas en matrices poliméricas. En los últimos años se han reportado trabajos en los que se emplean para ello, diferentes compatibilizadores, tales como mercaptanos, silanos y copolímeros entre otros.

A continuación se abordará sobre lo más sobresaliente en los últimos artículos reportados con el fin de dar a conocer el estado actual del arte en cuanto a la modificación de nanopartículas de plata para ser incorporadas en diferentes matrices poliméricas. Entre las matrices poliméricas que más se han estudiado para este metal, se encuentra el poliestireno, el cual como ya se describió anteriormente, es un polímero ampliamente utilizado.

Hicham Fenniri y colaboradores [103], desarrollaron una estrategia en la cual utilizaron el compuesto 4-mercaptoestireno, que actúa como agente de entrecruzamiento. La modificación de las nanopartículas de plata se llevó a cabo mediante la interacción del

grupo mercaptano sobre la superficie de la nanopartícula, quedando el grupo vinilo libre para llevar a cabo el entrecruzamiento.

En la Figura 18 se presenta el proceso por el cual se recubren las nanopartículas con el mercaptano.

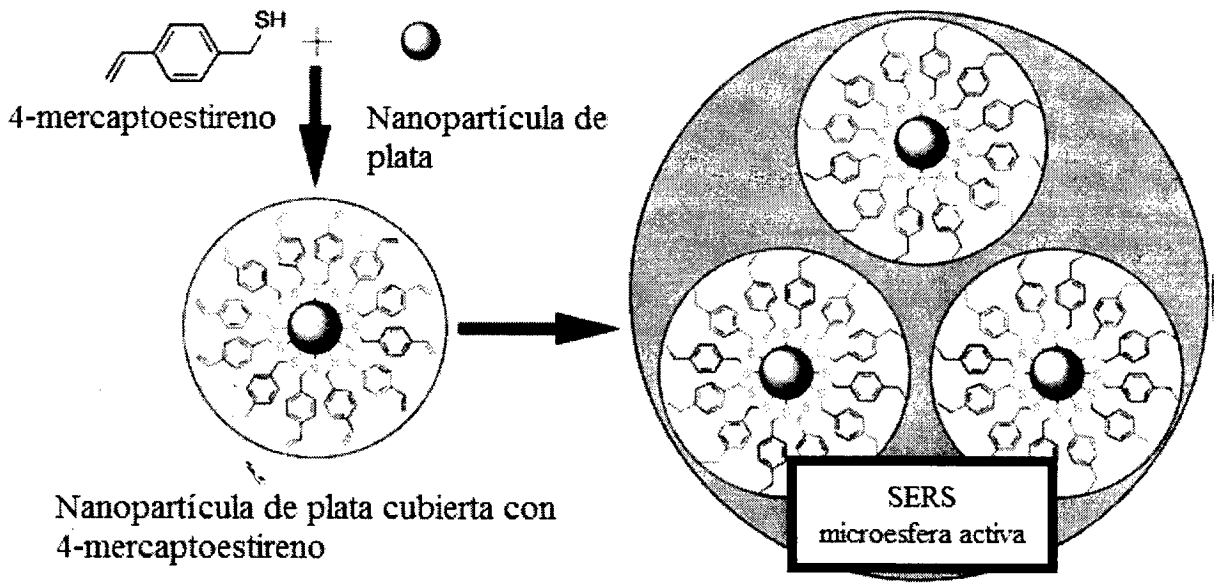


Figura 18. Preparación de las nanopartículas de plata recubiertas con 4-mercaptoestireno

Mediante la estrategia antes descrita se obtuvieron partículas de plata dispersas homogéneamente y de manera muy estable en una matriz de poliestireno.

Por otro lado, se han empleado polímeros compatibilizadores, los cuales actúan como reductores en la síntesis de las nanopartículas, al mismo tiempo que las mantienen unidas a la matriz orgánica. Toshiyuki Tamai y colaboradores [104] reportan un trabajo en el cual discuten la adhesión de nanopartículas de plata en la superficie de partículas de polímero, en este caso poliestireno, mediante un compuesto polimérico poli (metil fenil silano) (PMPS), empleándose diferentes precursores, las morfologías de las nanopartículas obtenidas se muestran en la Figura 19.

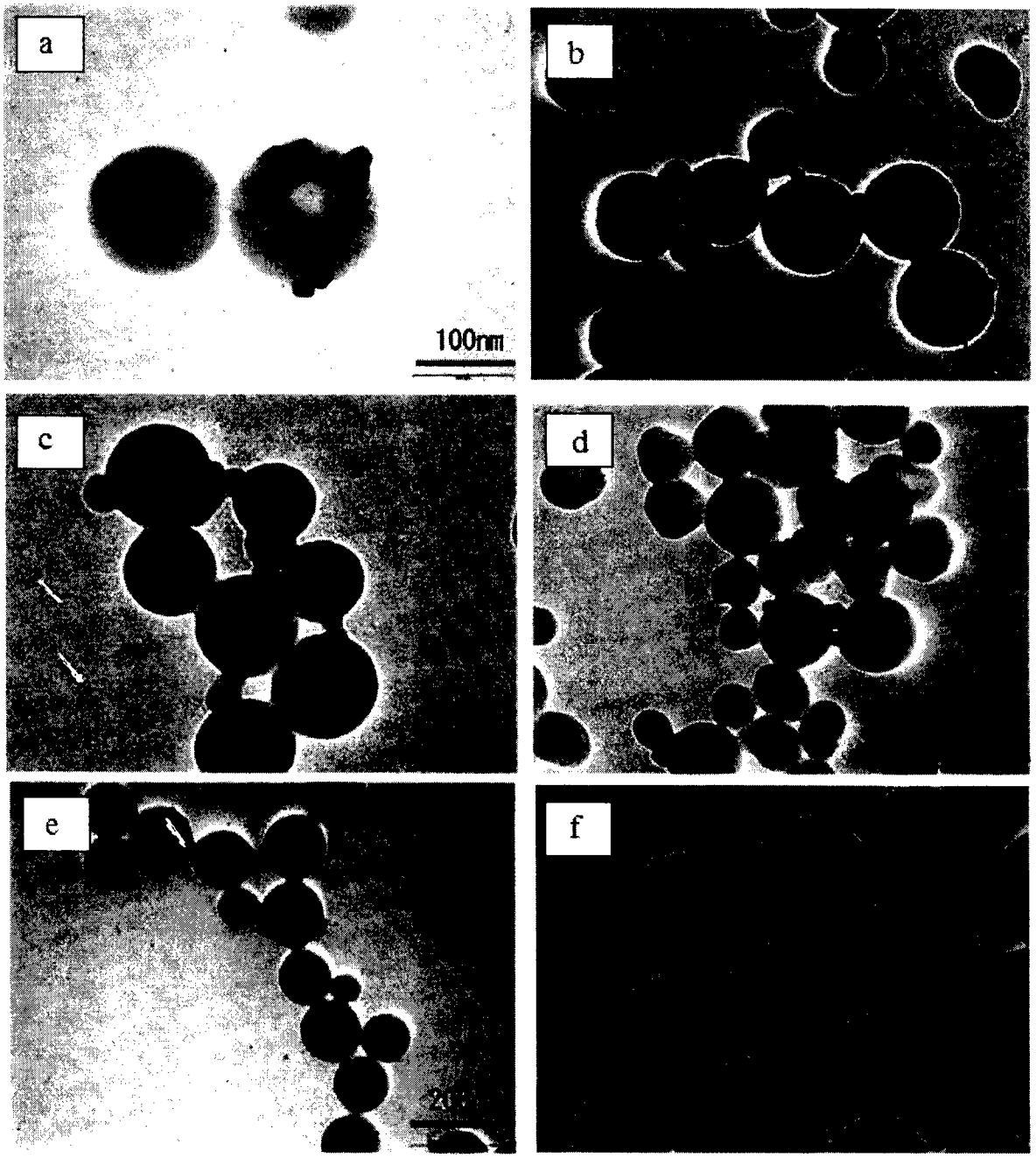


Figura 19. Micrografías de TEM del nanocompósitos de Poliestireno-(plata/oro) con diferentes precursores: (a) 1a/HAuCl4 ·4H2O, (b) 1b/HAuCl4 ·4H2O, (c) 2a/HAuCl4 ·4H2O, (d) 2b/HAuCl4 ·4H2O, (e) 1a/AgNO3, (f) 1a.

Desong Wang y colaboradores por su parte, emplearon el método de polimerización *in situ* con nanopartículas de plata en monómero de estireno. Si bien las nanopartículas no se modificaron previamente, se empleó un compatibilizador semejante al que se utiliza en la síntesis de nanopartículas, con la finalidad de impedir el choque entre éstas y así, la aglomeración. El estabilizador que se utilizó fue poli (vinilpirrolidona) (PVP). En la Figura 20 se muestran micrografías de TEM del nanocompósito así como la dispersión del tamaño de partícula. Se observa claramente una buena dispersión, lo que indica que el PVP actúa de manera eficiente como estabilizador [105].

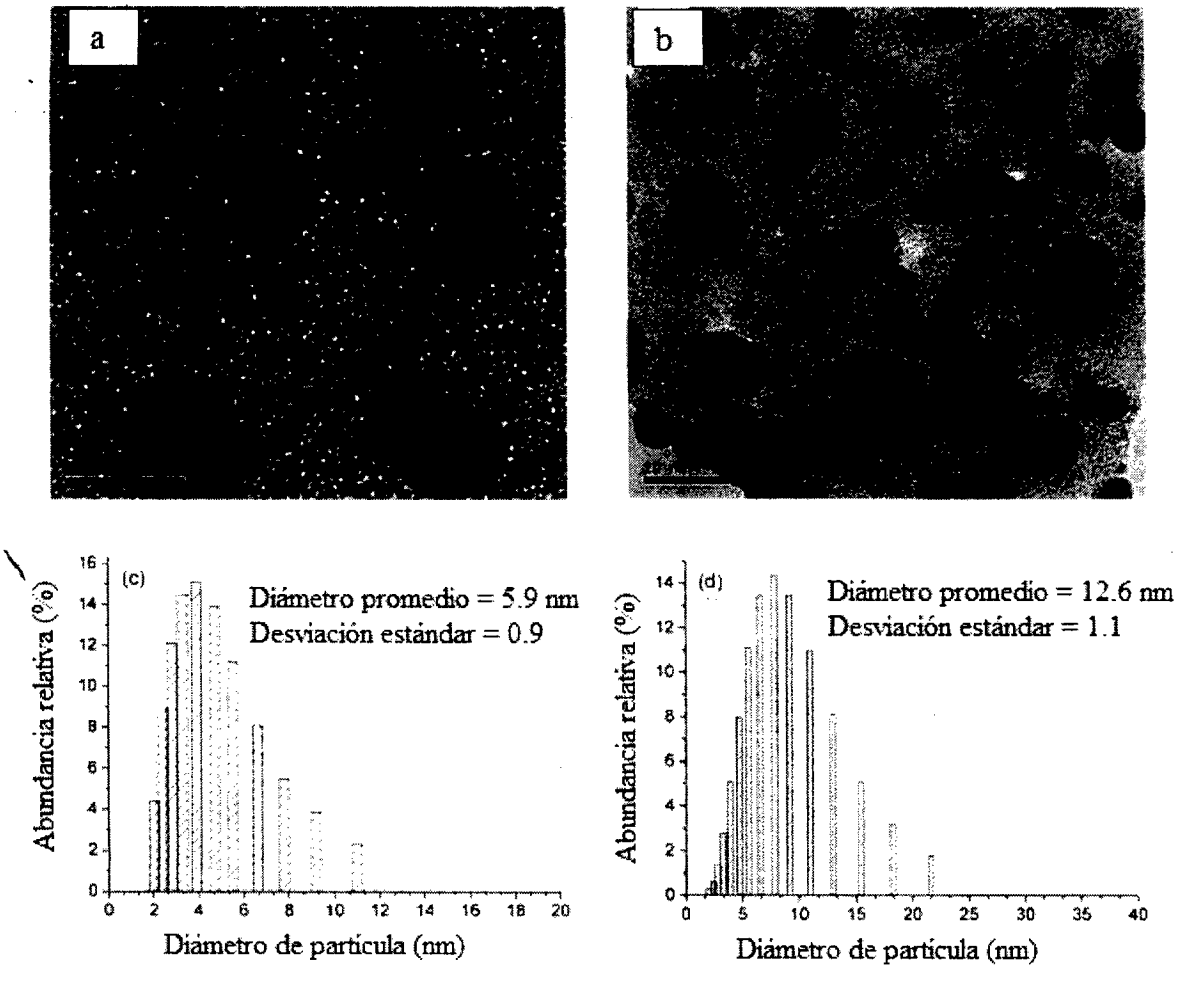


Figura 20. Micrografía de TEM y distribución de tamaño de partículas de plata y nanopartículas plata/PS: (a) Plata, (b) Plata/PS,(c) distribución de tamaño de plata, y (d) distribución de tamaños de plata/PS.

Entre otros trabajos de encapsulación de nanopartículas de plata se encuentra el descrito por George Chumano [106], en el cual se sintetizan las nanopartículas de plata a partir del óxido de plata mediante la reducción de hidrógeno a temperatura elevada, en presencia de microesferas de poliestireno. Después de un tratamiento en acetona, las nanopartículas de plata producidas se encapsulan en la matriz de poliestireno dando como resultado el nanocompósito. Se obtuvieron resultados muy interesantes, ya que se logro la encapsulación de las nanopartículas aún y cuando esta no fue homogénea como se muestra en la Figura 21.

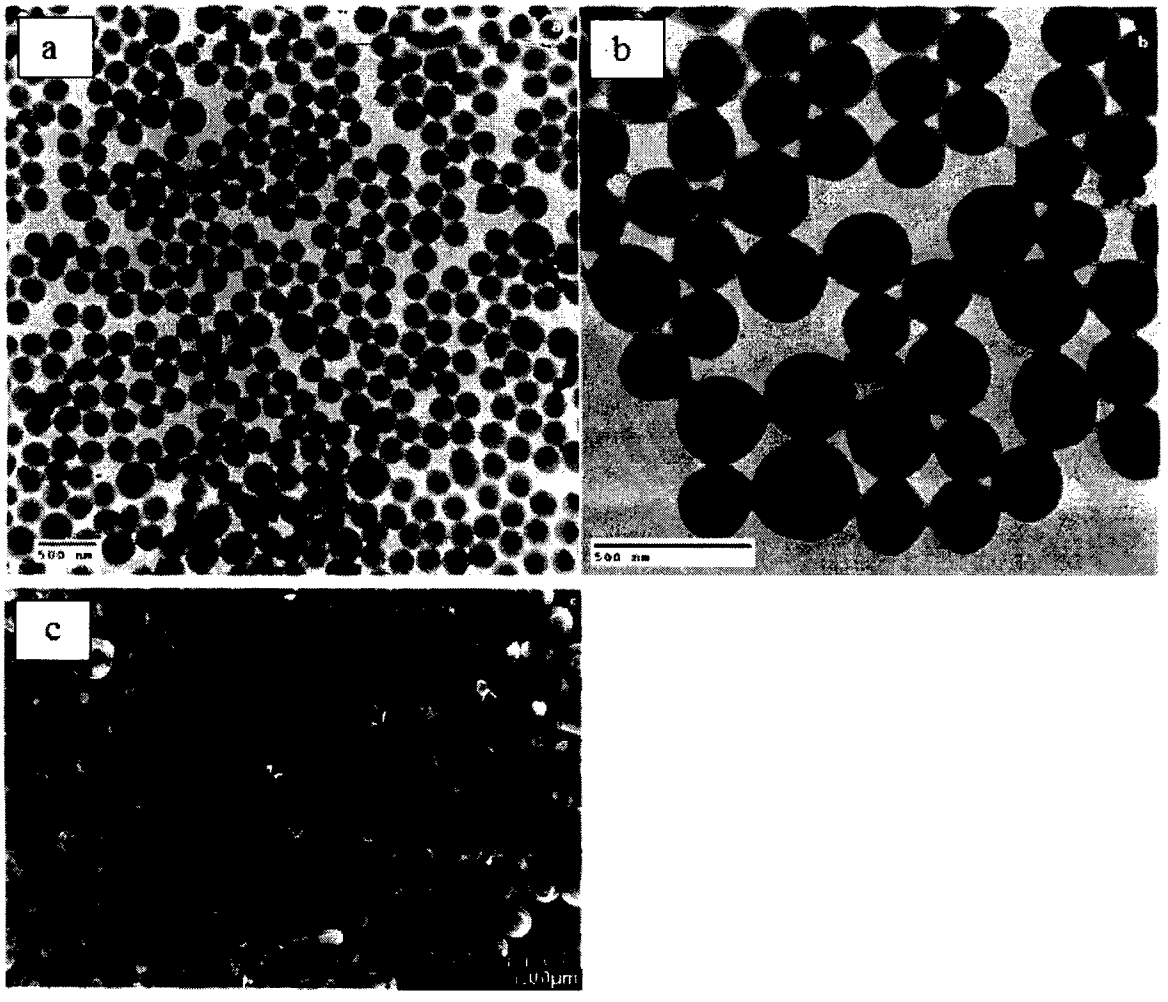


Figura 21. (a) Baja y (b) alta magnificación de micrografías de TEM y (c) micrografía de SEM de las nanopartículas núcleo coraza de Ag-PS

Un método novedoso que se ha implementado con el fin de mejorar la interacción entre la fase inorgánica y la fase orgánica de nanocompósitos polímero-Ag es aquel en el que se emplean copolímeros anfifílicos como estabilizadores en la dispersión de nanopartículas en matrices poliméricas. En este sistema, la parte hidrofílica del copolímero interactúa con la nanopartícula de plata, mientras que la parte hidrofóbica interactúa con la matriz orgánica [107].

IV. ÁREAS DE OPORTUNIDAD

Aún cuando existe una gran variedad de métodos para mejorar las propiedades de los nanocompósitos poliméricos, no se ha logrado tener un nanocompósito en el cual no se repercuta de manera considerable en más de una propiedad. Es decir, se logra mejorar la propiedad deseada sin embargo, se afectan también otras propiedades de manera importante y no siempre de manera positiva. Se ha demostrado que a través de una distribución uniforme de las nanopartículas en la matriz polimérica puede favorecerse la propiedad deseada, sin afectar en gran medida las otras propiedades particularmente, las propiedades mecánicas.

La búsqueda de una dispersión estable y homogénea es un área de oportunidad, la cual es por cierto, muy amplia, ya que al cambiar la naturaleza de las nanopartículas; óxidos, hidróxidos, metales etc., así como matrices poliméricas; termoplásticos, elastómeros, termofijos, polímeros polares, no polares etc., se necesitan métodos y compuestos químicamente diferentes para cada combinación con la finalidad de establecer una buena dispersión.

El análisis de la información existente ha demostrado que la mejor opción para adherir las nanopartículas a la matriz polimérica es a través un enlace químico, el cual puede ser implementado mediante la adición de agentes de acoplamiento, tales como silanos, titanatos, zirconatos. Sin embargo, aún así pueden verse afectadas las propiedades mecánicas. De ahí que sea muy importante poder encontrar un enlace químico adecuado entre la nanopartícula y la matriz ya que durante el procesado, las interacciones físicas se pueden romper, permitiendo que las nanopartículas se aglomeren o que migren a la superficie como consecuencia de los esfuerzos aplicados.

Así mismo otro campo de oportunidad es la búsqueda de nuevas formulaciones donde se conjuntan las nanopartículas inorgánicas con un aditivo orgánico a fin de lograr un efecto de sinergia y favorecer la propiedad deseada, a través de la compatibilización

entre las fases. Esta estrategia puede analizarse con más profundidad ya que al agregar un refuerzo a la nanopartícula para lograr una mejor dispersión compatibilización, ésta puede ser empleada en menor cantidad de tal forma que no se afecta tanto a la matriz y se disminuyen costos de operación; donde debe tenerse en cuenta que para una matriz orgánica, la adición de un componente inorgánico provoca mayor cambio de propiedades del compósito que si se adiciona una carga orgánica.

V. CONCLUSIONES

Con la información que se ha recabado y analizado en este trabajo, se pueden concluir los siguientes aspectos:

- Es necesaria una dispersión homogénea de las nanopartículas en la matriz polimérica para que la propiedad deseada sea mejorada sin detrimento en las propiedades mecánicas, pudiendo así mismo disminuir la cantidad de carga requerida.

- La dispersión homogénea debe ser estable, es decir; debe permanecer homogénea aún cuando el polímero se someta a un procesado posterior. Para lograr esto, es importante que exista una buena adhesión entre la nanopartícula y la matriz polimérica.

- Una dispersión estable se logra cuando se establece un enlace químico entre la matriz polimérica y la nanopartícula.

- Los compuestos empleados en la formación del enlace químico o físico entre la nanopartícula y la matriz polimérica deben ser compatibles químicamente tanto con la fase inorgánica (óxidos, hidróxidos, metales) como con la fase orgánica (termoplástico, elastómero, termorígido, polímero polar, polímero no polar etc.)

- De los compuestos empleados en la modificación del nanocompósito, partículas, monómero, polímero, los agentes de acoplamiento presentan mejores resultados al establecer un enlace químico en las diferentes fases. Las dispersiones que se obtienen presentan buena homogeneidad y afectan en menor medida las propiedades mecánicas.

VI. REFERENCIAS

1) Ziolo, R. F., *U.S. Patent* **4**, 474, 866 (1984).

2) Moncada A. E. *Nanotecnología y Nanocompósitos*. Universidad de Chile, (2006).

3) Peng Liu and Zhixing Su. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, **45**, 131-138, (2006).

4) Esteves A. C., Barros-Timmos A, Trindade T. *Quim. Nova*, **27**, 5, 798-806, (2004).

5) Popper, K. R., Logic of Scientific Discovery, London and New York: Routledge, 2002 (originally published in German in 1935).

6) J. Ayers, in Ceramics of the World: From 4000 BC to the Present, eds. L. Camusso and S. Bortone, Abrams, New York, p. 284, (1992).

7) H. Zhao and Y. Ning, *Gold Bull.* **33**, 103 (2000).

8) J. Turkevich, *Gold Bull.* **18**, 86 (1985).

9) Leydecker, S., *Nanomaterials*, Birkhäuser Verlag AG, (2008).

10) Phala, Noko S.; Van Steen, Eric, Gold Bulletin, Vol **40**, Number 2, July 2007 , 150-153(4)

11) Frontiers of Nanoscience; vol. 1 Nanostructured materials Gerhard Wilde (2009)

12) C.A. Haberzettl, Nanotechnology **13**, R9 (2002).

13) B. Das, S. Subramanium, and M.R. Melloch, *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 1347 (1993)

14) Guozhong Cao, Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications,; Imperial College Press; p.9 (2004)

15) A. Henglein, *Chem. Rev.* **89**, 1861 (1989)

16) Z.L. Wang, *Adv. Muter:* **10**, 13 (1998)

17) G. Schmid, *Chem. Rev.* **92**, 1709 (1992)

18) G. Schmid (ed.), *Clusters and Colloids*, VCH, New York, (1994)

19) G. Schon and U. Simon, *J. Colloid Polym. Sci.* **273**, 101 (1995)

20) K.H. Lieser, Angew. *Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 188 (1969).26.

21) VIK. La Mer, Ind. *Eng. Chem. Res.* **44**, 1270 (1952).

22) W.O. Miligan and R.H. Morriss, *J. Am. Chem. SOC.* **86**, 3461 (1964)

23) A. Henglein, B.G. Ershov, and M. Malow, *J. Phys. Chem.* **99**, 14129 (1995)

24) R.A. Salkar, P. Jeevanandam, S.T. Aruna, Y. Koltypin and A. Gedanken, *J. Muter. Chem.* **9**, 1333 (1999)

25) Y. Yin, Z. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, and S. Venkateswaran, *J. Muter. Chem.* **12**, 522 (2002)

26) A.G. Ingalls, Amateur Telescope Making (Book One), Scientific American Inc., New York, p. 101, (1981)

27) Y. Yin, Z. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, and S. Venkateswaran, *J. Mater. Chem.* **12**, 522 (2002)

28) M.T. Reetz and W. Helbig, *J. Am. Chem. SOC.* **116**, 7401 (1994)

29) J.A. Becker, R. Schafer, R. Festag, W. Ruland, J.H. Wendorff, J. Pebler, S.A. Quaiser, W. Helbig, and M.T. Reetz, *J. Chem. Phys.* **103**, 2520 (1995)

30) M.T. Reetz and W. Helbig, *J. Am. Chem. SOC.* **116**, 7401 (1994)

31) M.L. Steigerwald and L.E. Brus, *Acc. Chem. Res.* **23**, 183 (1990)

32) A.P. Alivisatos, Science 271, 933 (1996)

33) M.G. Bawendi, M.L. Steigerwald, and L.E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 477 (1990)

34) Y. Wang, *Acc. Chem. Res.* **24**, 133 (1991)

35) C.B. Murray, C.R. Kagan, and M.G. Bawendi, *Ann. Rev. Muter. Sci.* **30**,545 (2000)

36) S.A. Majetich andA.C. Carter, *J. Phys. Chem.* **97**, 8727 (1993)

37) Michele Marini, Francesco Pilati, Behzad Pourabbas, *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 1374–1380, (2008).

38) C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing,* Academic Press, San Diego, CA, (1990).

39) W. Stöber, A. Finx, and E. Bohn, *J. Colloid Interf. Sci.* **26**, 62 (1968)

40) E. Matijevic and W.P. Hsu, *J. Colloid Interf. Sci.* **118**, 506 (1987)

41) E. Matijevic and P. Scherner, *J. Colloid Interf. Sci.* **63,** 509 (1978)

42) G. Wakefield, E. Holland, P.J. Dobson, and J.L. Hutchison, *Adv. Mater.* **13**, 1557 (2001)

43) D. Sordelet and M. Akinc, *J. Colloid interf Sci.* **122**,47 (1988)

44) E. Matijevic, *Ann. Rev. Muter. Sci.* **15**,483 (1985)

45) L. Spanhel and M.A. Anderson, *J Am. Chem. Soc.* **113**, 2826 (1991)

46) D.W. Bahnemann, C. Karmann, and M.R. Hoffmann,*J. Phys. Chem.* **91**,3789 (1987)

47) U. Koch, A. Fojtik, H. Weller, and A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* **122**, 507 (1985)

48) S.A. Nepijko, D.N. Levlev, W. Schulze, J. Urban, and G. Ertl, *Chem. Phys. Chem.* **3**,140 (2000)

49) P.C. Sercel, W.A. Saunders, H.A. Atwater, and K.J. Vahala, *Appl. Phys. Lett.* **61**,696 (1992)

50) Y. Todaka, M. Nakamura, S. Hattori, K. Tsuchiya, and M. Umemoto, *Mat. Trans.*, **44**, 277–284, (2003)

51) Nanomateriasl Handbook, Yury Gogotsi, CRC Press (2006)

52) Polymer Nanocomposites, Mc Graw-Hill Nanoscience and Technology Series, Joseph H. Koo cap 1(2006)

53) Crosby, A. y Lee, J., *Polymer Reviews*, **47**, 217-229, (2007).

54) C. H. Laurent, A. Peigney, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 1. P.635 (2004)

55) Polymer Nanocomposites, Mc Graw-Hill Nanoscience and Technology Series, Joseph H. Koo cap 2(2006)

56) A.D. Pomogalio, V. N. Kestelman, Metallopolymer Nanocomposites, Springer (2005)

57) A.D. Pomogailo, A.S. Rozenberg, I.E. Uflyand: *Metal nanoparticles in polymers* (Khimiya, Moscow 2000)

58) L.A. Dykman, A.A. Lyakhov, V.A. Bogatyrev, S.Y. Schegolev: *Colloid. J.* **60**, 757 (1998)

59) *Metallization of Polymers, Symp. Ser.* ed. by E. Sacher, J.J. Pireaux, S.P. Kowalczyk (ACS, Washington D.C. 1990) N440

60) Luigi Nicolais, Gianfranco Carotenuto, Wiley Interscience, Metal Polymer Nanocomposites, cap 5 p 156 (2005)

61) Zhenzhong Li, Baojun Qu, *Polym. Degrad. Stab.* **81**, 401-408, (2003).

62) Delfosse L, Baillet C, Brault A, Brault D, *Polym. Degrad. Stab.* **23** 337-347, (1989).

63) Hornsby, P. R.; Watson, C. L. *Plast, Rubber Compos. Process. Appl*, **11**, 45, (1989).

64) Cross MS, Cusack PA, Hornsby PR, *Polym. Degrad. Stab.* **79** (2) 309, (2003).

65) Xingui Zhang, Fen Guo, Jianfeng Chen, Guoquan Wang, Hui Liu, *Polym. Degrad. Stab.* **87** (3) 411-418, (2005).

66) Zhengzhou Wang, Baojun Qu, Weicheng Fan, Ping Huang *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol **81**, Iss 1 206-214 (2000)

67) Beyer, G., *Fire Mater.* **25**: 193, (2001).

68) Zhenzhong Li, Baojun Qu, *Polym. Degrad. Stab.* **81** 401-408, (2003).

69) C. M. Jiao, Z. Z. Wang, Z. Ye, Y. Hu and W. C. Fan, *Journal of Fire Sciences*; **24**; 47, (2006)

70) Yang, W.S., Kim, Y., Liu, P.K.T., Sahimi, M. and Tsotsis, T.T., *Chem. Eng. Sci.*, **57**: 2945, (2002)

71) http://www.micchem.com/products/SilaneCouplingAgents.htm (consultada el 7 de Junio de 2010)

72) http://www.capatue.com/english/images/Titanate.pdf (consultada el 7 de Junio de 2010)

73) Xingui Zhang, Feng Guo, Jianfeng Cheng, Guoquan Wang, Hui Liu, *Polym. Degrad. Stab.* **87**, 411-418, (2005)

74) Lv, J. P.; Qiu, L. Z.; Qu, B. *J Crystal Growth* , **267**, 676, (2004)

75) Henrist, C.; Mathieu, J. P.; Vogels, C.; Rulmont, A.; Cloots, R. *J Crystal Growth*, **249**, 321, (2003)

76) Jian-ping Lv, Wen-hong Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **105**, 333–340 (2007)

77) Paul Dumitru, Graham C. Lees, Christopher M. Liauw, Roger N. Rothon, *Macromolecular Symposia*, **170** 213-220 (2001)

78) Ulrike Braun, Bernhard Schartel, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 2185–2196, (2004).

79) Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **102**, 5184–5190 (2006)

80) Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. **45**, 2023–2030 (2007)

81) Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **108**, 2488–2493 (2008)

82) Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **110**, 578–583 (2008)

83) Chang, S. Q.; Xie, T. X.; Yang, G. S. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 3266, (2006).

84) Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **110**, 2139–2144 (2008)

85) Chun-Hua Yan; Jun Zhang; Ling-Dong Sun. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotecnology* vol **10** 767 (2004)

86) A. Ammmala, A.J. Hill, P. Meakin, S.J.Pas, T.W. Turney, *Journal of Nanoparticle Research* **4**:167-174, (2002)

87) Albertson A., S.O. Andersson & S. Karlsson, *Polym. Degrad. Stab.* **18**. 73. (1987).

88) Pickett J.E. & J.E. Moore. In: Clough R.L., Billingham N.C. &Gillen K.T., eds. *Polymer Durability, Advances in Chemistry Series* 249, ACS: Washington D.C., p. 287, (1996).

89) P. A. Dilara, D. Briassoulist, *Polym. Degrad. Stab.* vol **76** Iss 4 309-321 (2000)

90) Grassie, N. & G. Scott, *Polym. Degrad. Stab.* Cambridge University Press, Cambridge, (1993).

91) Tsu, F.H. & J.H. Jr. Hadley, 1979. In: H.J. Ache, ed. *Positronium and Muonium Chemistry, Advances in Chemistry Series* **175**, ACS: Washington D.C., p. 125.

92) Brown H.E., 1976. Zinc Oxide: Properties and Applications, International Lead and Zinc Organization Inc., New York.

93) Kyprianidou-Leodidou T., P. Margraf, W. Caseri, U.W. Suter & P. Walther, *Polym. Adv. Technol.*, 8, 505, (1996).

94) J. Kruenate, R. Tongpool, T. Panyathanmaporn and P. Kongrat, *Surf. Interface Anal.*; **36**: 1044–1047, (2004).

95) Hongxia Zhao, Robert K. Y. Li, *Polymer* **47** 3207-3217, (2006).

96) Chen-Chi M. Ma, Yi-Jie Chen, Hsu-Chiang Kuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **98**, 2266–2273 (2005).

97) Peng Liu, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **291**, 155–161, (2006).

98) Erjun Tang, Hong Liu , Liming Sun , Erli Zheng , Guoxiang Cheng, *Eur. Polym. J.* **43**, 4210–4218, (2007).

99) R. Y. Hong, L. L. Chen1, J. H. Li, H. Z. Li, Y. Zheng and *J. Ding. Polym. Adv. Technol.*; **18**: 901–909, (2007).

100) Erjun Tang, Guoxiang Cheng, Xiaolu Ma, *Powder Technology* **161,** 209 – 214, (2006).

101) Mustafa M. Demir, Mine Memesa, Patrice Castignolles, Gerhard Wegner, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 763–770, (2006).

102) Junqing He, Wei Shao, Ling Zhang, Chao Deng, Chunzhong Li, *J. Appl. Polym. Sci.*,Vol. **114**, 1303–1311 (2009)

103) Abdiaziz A. Farah, Ramon A. Alvarez-Puebla, Hicham Fenniri, *J. Col. Int. Sci.* **319** 572–576, (2008).

104) Toshiyuki Tamai, Mitsuru Watanabe,Yoshiro Hatanaka, Hiroyuki Tsujiwaki, Noboru Nishioka, and Kimihiro Matsukawa, *Langmuir*, **24**, 14203-14208, (2008).

105) Desong Wang, Jing An, Qingzhi Luo, Xueyan Li, Minna Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. **110**, 3038–3046 (2008)

106) Amar S. Kumbhar, and George Chumano, *Chem. Mater.,* Vol. **21**, No. 13, (2009)

107) Uma Chatterjee, Suresh K. Jewrajka, Suparna Guha, *POLYMER COMPOSITES*-827 (2009)

VII. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Relación del área superficial/ masa de una partícula en función de su diámetro. b) Temperatura de fusión del oro en función del diámetro de partícula.

Figura 2. Esquema de los métodos de síntesis de nanomateriales, top down y bottom up

Figura 3. Micrografías SEM de nanopartículas de Au preparadas en condiciones similares con distinto agente reductor a) citrato de sodio y b) ácido cítrico

Figura 4. Imágenes TEM de nanopartículas de Ag, las cuales fueron preparadas en condiciones similares, con un cambio en la temperatura. A) 27°C; Dp≈20 nm, B) 30°C; Dp≈30 nm, C) 35°C; Dp≈40 nm.

Figura 5. Micrografía SEM de esferas de sílica preparadas mediante hidrólisis forzada en un sistema etanol etil éster.

Figura 6. Imágenes obtenidas de TEM de nanopartículas de varios óxidos de hierro e hidróxido de hierro, obtenidas de una solución de FeCl3 y HCl bajo las diferentes condiciones presentadas en la Tabla 1.

Figura 7. Micrografía FESTM de las nanopartículas de hidróxido de magnesio con morfología lamelar en una matriz de EVA.

Figura 8. Imágenes de SEM a) HIPS/SEBS/encapsulado $Mg(OH)_2$ (40/20/40), b) HIPS/SEBS-g-MA/encapsulado $Mg(OH)_2$ (40/20/40).

Figura 9. Micrografías TEM de compósitos ternarios, a) HIPS/SEBS-g-MA/$Mg(OH)_2$ (52/8/40), b) HIPS/SEBS-g-MA/ $Mg(OH)_2$ encapsulado (49.6/8/42.4).

Figura 10. Curvas de absorción UV-vis de películas de LDPE, referencia sin ZnO comparada con una película de 1μm conteniendo 60% ZnO.

Figura 11. Comparación en la transparencia de dos películas de poliolefina con 35% de carga; ZnO de 20 nm (derecha) y cuarzo de 500 nm ZnO (izquierda).

Figura 12. Observación visual de la degradación UV de Polipropileno equivalente a un año de exposición a la intemperie.

Figura 13. Micrografías de TEM de a) nanopartículas de ZnO, b) nanopartículas de ZnO modificadas con ácido oleico, c) nanopartículas de ZnO recubiertas con poliestireno.

Figura 14. Micrografías de TEM de a) nanopartículas de ZnO, b) nanopartículas de ZnO enlazadas químicamente a un recubrimiento de poliestireno.

Figura 15. Micrografías de TEM de a) nanopartículas de ZnO, b) nanopartículas de ZnO/PMMA

Figura 16. Micrografías de TEM de nanocompósitos preparados mediante polimerización en masa con a) 6 % y b) 11% en peso de partículas de ZnO.

Figura 17. Micrografías de SEM de nanocompósitos PET-ZnO (a) PET-0.5% ZnO; (b) PET-1.0% ZnO; (c) PET-1.5% ZnO;(d) PET-2.0% ZnO; (e) PET-2.5% ZnO; (f) PET-3.0% ZnO.

Figura 18. Preparación de las nanopartículas de plata recubiertas con 4-mercaptoestireno.

Figura 19. Micrografías de TEM del nanocompósitos de Poliestireno-(plata/oro) con diferentes precursores: (a) 1a/HAuCl4 ·4H2O, (b) 1b/HAuCl4 ·4H2O, (c) 2a/HAuCl4 ·4H2O, (d) 2b/HAuCl4 ·4H2O, (e) 1a/AgNO3, (f) 1a.

Figura 20. Micrografía de TEM y distribución de tamaño de partículas de plata y nanopartículas plata/PS: (a) Plata, (b) Plata/PS,(c) distribución de tamaño de plata, y (d) distribución de tamaños de plata/PS.

Figura 21. (a) Baja y (b) alta magnificación de micrografías de TEM y (c) micrografía de SEM de las nanopartículas nucleo coraza de Ag-PS

VIII. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema de reacción típico para la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos por el método de sol-gel.

Esquema 2. Fórmula general de una hidrotalcita

Esquema 3. formula de hidrotalcita de magnesio y aluminio

Esquema 4. Fórmula general de los agentes de acoplamiento de tipo silanos.

Esquema 5. Fórmula general de los agentes de acoplamiento de tipo titanatos.

Esquema 6. Mecanismo de reacción del agente de acoplamiento con la superficie de la nanopartícula y la matriz de EVA ramificada con anhídrido maleico.

Esquema 7. Modificación superficial de nanopartículas de hidróxido de magnesio con un agente de acoplamiento de tipo vinilo.

Esquema 8. Mecanismo de polimerización mediante la encapsulación de nanopartículas de hidróxido de magnesio modificadas con un agente de acoplamiento de tipo vinilo.

Esquema 9. Fotólisis de polipropileno: formación de radicales libres que pueden inducir la formación de nuevos cromóforos y es el paso inicial para el mecanismo de foto-oxidación que conduce a la degradación del polímero.

Esquema 10. Foto-oxidación de PP donde se muestra la producción de radicales causantes del rompimiento de enlaces con la consecuente producción de grupos carbonilos.

Esquema 11. Fórmula desarrollada de un agente de acoplamiento silano de tipo ciano, empleado en nanocompósitos de Polipropileno.

Esquema 12. Fórmula química del (a) vinil trietoxisilano y (b) el feniltrietoxisilano.

Esquema 13. Mecanismo de nucleación de la polimerización en microemulsión propuesto por Liu.

Esquema 14. Mecanismo de reacción entre nanoparticulas de ZnO y el 3-metacriloxypropil trimetoxisilano.