CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR PLASMA DE NANOTUBOS DE CARBÓN Y NANOFIBRAS UTILIZADAS EN LA PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA DE REACCIONES POLIMÉRICAS

PRESENTA:

MARIA VICTORIA GUADALUPE TREJO MERLA

CENTRO DE INFORMACIÓN

13 OCT 2006

RECIBIDO

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2006**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR PLASMA DE NANOTUBOS DE CARBÓN Y NANOFIBRAS UTILIZADAS EN LA PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA DE REACCIONES POLIMÉRICAS

PRESENTA:

MARIA VICTORIA GUADALUPE TREJO MERLA

ASESORA:

DRA. GUADALUPE NEIRA VELÁZQUEZ

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2006**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

MODIFICACIÓN SUPERFICIAL POR PLASMA DE NANOTUBOS DE CARBÓN Y NANOFIBRAS UTILIZADAS EN LA PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

CASO DE ESTUDIO

PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE

ESPECIALIZACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

OPCIÓN: INGENIERÍA EN REACCIONES POLIMÉRICAS

PRESENTA:

MARIA VICTORIA GUADALUPE TREJO MERLA

EVALUADORES

DR. J. GUILLERMO MTZ. COLUNGA	**DRA. LETICIA LARIOS LÓPEZ**
PRESIDENTE	**VOCAL**

SALTILLO, COAHUILA **AGOSTO 2006**

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN **1**
II. ANTECEDENTES **4**
II.1 Nanocompuestos poliméricos **4**
II.2 Nanotubos de Carbón **9**
II.2.1 Generalidades 9
II.2.2 Características de las Nanopartículas 10
II.2.2.1 Nanotubos de Carbón de Pared Sencilla, SWCNT 10
II.2.2.2 Nanotubos de Carbón de Paredes Múltiples, MWCNT 11
II.2.2.3 Nanofibras de Carbón, CNF 12
II.2.3 Obtención de CNF's 14
II.2.4 Características de las nanopartículas de carbón 15
II.2.5 Propiedades 16
II.2.5.1 Propiedades Eléctricas 16
II.2.5.2 Propiedades Mecánicas 16
II.2.6 Aplicaciones 19
II.3 Generalidades del Plasma **20**
II.3.1 Propiedades del plasma 23
II.3.2 Plasma a nivel laboratorio 24
II.3.3 Modificación superficial por plasma 25
II.3.3.1 Reacciones químicas que ocurren durante el tratamiento con plasma 28
II.3.4 Polimerización por plasma 29
II.3.4.1 Parámetros que afectan la polimerización 31
II.3.4.1.1 Efecto de la velocidad de polimerización 32
II.3.4.1.2 Efecto de la potencia del plasma 32
II.3.4.1.3 Efecto de la presión de monómero 32
II.3.4.1.4 Equipo de plasma 33
II.3.5 Aplicaciones del plasma, y de superficies modificadas por plasma 35
III. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO **37**

IV. CONCLUSIONES 51
V. REFERENCIAS 53
VI. APÉNDICE 1: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN 60
VI.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) 61
VI.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR) 62
VI.3 Espectroscopía de masas de ion secundario (SIMS) 62
VI.4 Ángulo de contacto 63
VI.5 Microscopía Electrónica 64

I. INTRODUCCIÓN

En su forma más básica, un material compuesto es aquel que esta conformado por al menos dos componentes que trabajan en conjunto para producir un material cuyas propiedades sean diferentes de las propiedades de los componentes por si mismos.

Un compuesto polimérico es una combinación de una fase polimérica (llamada matriz) y una fase de refuerzo o relleno, así entonces, los compuestos poliméricos poseen propiedades deseables no disponibles ya sea en la matriz polimérica o en el material de refuerzo / relleno [1]. Un nanocompuesto esta en consecuencia constituido por una matriz polimérica con una fase de refuerzo formada por partículas en el régimen de nanómetros que en lo sucesivo serán denominados como "nanocompuestos".

En fechas recientes, se han realizado intensas investigaciones en el campo de los nanocompuestos con el fin de explotar las propiedades únicas de las nanopartículas [2,3,4], que los conforman. Una conclusión general de todos estos trabajos muestra que los nanocompuestos poseen propiedades mecánicas superiores a las de sistemas similares producidos a escala micrométrica [1,2,3,5,6]. Debido a su reducido tamaño, las nanopartículas poseen una elevada relación "superficie / volumen" lo cual significa que poseen una elevada área interfacial [1,2,4]. La teoría de los compuestos poliméricos predice que al incrementarse el área interfacial entre el polímero y el refuerzo o relleno se obtendrá una mejora significativa en las propiedades mecánicas de dicho compuesto [1,2].

Es muy amplio el número de polímeros que pueden ser utilizados como matriz para el desarrollo de nanocompuestos, sin embargo, todavía es limitada la variedad de partículas de tamaño nanométrico con las cuales se pudiera combinar con eficiencia esa matriz polimérica. A la fecha las principales nanopartículas estudiadas en matrices poliméricas son las llamadas nanoarcillas (como la montmorillonita), los nanotubos y nanofibras de carbono así como los nanoalambres de plata entre otros.

En el caso particular de las estructuras llamadas nanotubos o nanofibras de carbono, estas poseen "*per se*" un módulo y una resistencia a la tensión mayor que la del acero, lo cual induce a pensar en formar compuestos poliméricos con estas nanoestructuras para obtener una nueva clase de compuestos [1,2,4,7]. Sin embargo, el uso de estos materiales ha empezado apenas recientemente a ser investigado, a medida que cantidades suficientes y de buena calidad de estas nanoestructuras se hacen disponibles.

Las propiedades de estos nanocompuestos dependen del tipo, forma y concentración de estas nanopartículas. Pero debido precisamente a las pequeñísimas escalas nanométricas, el área superficial --por unidad de volumen--de estas nanopartículas será considerable, y en consecuencia, las propiedades dependerán fuertemente de las interacciones interfaciales entre las nanopartículas y la matriz polimérica.

En todos estos casos, el grado de mejoría que se pueda alcanzar al adicionar estas nanopartículas dependerá grandemente de la mencionada interacción interfacial y de la dispersión de estas nanopartículas en la matriz polimérica. Esta interacción interfacial se podrá controlar, ya sea, modificando la superficie de las nanopartículas o modificando la matriz polimérica. El objetivo de esta modificación es lograr una mayor afinidad/compatibilidad entre las nanopartículas y la matriz polimérica.

A la fecha se cuenta con un amplio espectro de técnicas de modificación que pueden ser aplicadas a la matriz polimérica o a las nanopartículas, las cuales pueden ser clasificadas --un poco arbitrariamente-- en 4 (cuatro) grupos:

a.- Adsorción o Depositación Física,
b.- Modificación Química,
c.- Injerto de Funciones Químicas Diversas y
d.- Técnicas de Plasma.

Haciendo referencia exclusivamente a las técnicas de plasma, estas han sido usadas extensivamente para modificar una gran variedad de matrices poliméricas y están empezando a usarse para la modificación superficial de diversas nanopartículas.

Debido a que el plasma consiste de un amplio espectro de especies altamente reactivas (e.g. electrones, moléculas, átomos, iones positivos, iones negativos y radiación UV, entre otros), la composición final de la superficie, después del tratamiento, puede ser muy diversa. Durante el tratamiento, la modificación en la superficie de la nanopartícula dependerá del gas que se utilice para generar el plasma. Por ejemplo; si se usa oxígeno, los grupos que se pudieran generar serían, alcoholes, aldehídos, cetonas, esteres o carboxilos; pero si se usa nitrógeno, los grupos que se pudieran generar serían, aminas o iminas.

La técnica de plasma es un método relativamente simple, directo y "seco" para modificar/ funcionalizar la superficie de diversos sustratos o para depositar un recubrimiento específico sobre compuestos orgánicos o inorgánicos, por esta razón, ésta técnica está captando cada vez más adeptos. La tecnología de plasma permite modificar la superficie de las nanopartículas para aplicaciones específicas. En el presente trabajo se describen los principios del plasma. Se describe el uso de la tecnología de plasma aplicada a la modificación superficial de las nanopartículas, así como también la preparación de nanocompuestos poliméricos preparados a partir de nanopartículas; y se presenta una revisión de los últimos trabajos publicados en el área de modificación química por plasma de nanopartículas.

II. ANTECEDENTES

II.1 Nanocompuestos poliméricos

En su forma más básica, un material compuesto es aquel que esta conformado por al menos dos componentes que trabajan en conjunto para producir un material cuyas propiedades sean diferentes de las propiedades de los componentes por si mismos [4].

En la práctica, los compuestos están formados por un material llamado matriz y un material de refuerzo de cualquier tipo, el cual cumple con la función de incrementar la resistencia y rigidez de la matriz. El material de refuerzo generalmente proporciona rigidez y resistencia así como estabilidad dimensional, y en algunas aplicaciones resulta de crucial importancia para beneficiar propiedades tales como resistencia a la fatiga (creep), envejecimiento y corrosión e incluso en innumerables casos la adición de ciertos materiales de refuerzo en forma de fibras pueden cambiar las propiedades eléctricas del compuesto. Los polímeros reforzados con nanopartículas de dimensiones entre 1 a 100 nm son llamados materiales nanocompuestos. Los beneficios de utilizar constituyentes a nanoescala, tales como las arcillas, nanotubos y nanofibras de carbón, e híbridos orgánicos basados en sílica, han sido estudiados desde principios de 1990 [8].

Las nanopartículas se caracterizan principalmente, por su tamaño de carácter nanométrico, pero además y como consecuencia de lo anterior, por tener una enorme área superficial --por unidad de volumen--, permitiendo una considerable interacción interfacial con la matriz polimérica, de manera que con la incorporación de pequeñas cantidades (1 - 8%) se pueden obtener nanocompuestos poliméricos con excelentes propiedades físicas y mecánicas, mayores incluso que los compuestos poliméricos típicos reforzados hasta con 30 - 50% de micropartículas [9,10].

Las propiedades de estos nanocompuestos dependen del tipo, forma y concentración de estas nanopartículas. Pero debido precisamente a las pequeñísimas escalas nanométricas, el área superficial (por unidad de volumen) de estas nanopartículas será considerable, y en

consecuencia, las propiedades dependerán fuertemente de las interacciones interfaciales entre las nanopartículas y la matriz polimérica.

El primer reporte de nanocompuestos poliméricos aparece en 1993 y trata sobre nanocompuestos basados en nylon 6 y nanoarcillas, con mejores propiedades físicas y mecánicas que el nylon 6 original [11].

En lo relativo a compuestos con nanoarcillas, las mejores propiedades del nanocompuesto se lograrían cuando la nanoarcilla se encuentre bien dispersa en la matriz polimérica y totalmente exfoliada [11,12]. En general se ha encontrado que con pequeñas cantidades de nanoarcillas se mejoran en gran medida las propiedades mecánicas, la estabilidad dimensional y la estabilidad térmica debido a la interacción a nivel nanométrico entre las partículas y la matriz polimérica [13-15]; además debido a su tamaño nanométrico, la gran cantidad de partículas pueden actuar como un laberinto para la difusión de un gas a través de la estructura del nanocompuesto polimérico [14], incrementando así las propiedades "barrera" y la capacidad para retardar su propia combustión [16].

Los nanocompuestos basados en polipropileno (PP) y nanoarcilla [17], están limitados por el carácter no-polar del PP al no interactuar este con la arcilla, por lo que se requiere una modificación química del PP (*funcionalización/compatibilización*) con grupos anhídrido [9, 10, 13] o grupos hidroxilo [18], entre otros, para incrementar la afinidad e interacción "nanoarcilla - matriz polimérica" y lograr así un mejor desempeño del nanocompuesto. En el caso de copolímeros de etileno - acetato de vinilo (EVA) existen reportes recientes de la preparación de nanocompuestos con arcillas, donde la polaridad del EVA permite la interacción con la nanoarcilla [19,20].

En el CIQA se han realizado algunos estudios sobre la funcionalización de PP con grupos polares como; anhídrido maléico y ácido acrílico para modificar su compatibilidad hacia otros polímeros polares tanto en mezclas y aleaciones como en películas multicapa [21, 22], donde se ha encontrado una relación directa entre la compatibilidad y las propiedades mecánicas [23,24].

Además de las nanoarcillas, han surgido también --más recientemente-- las nanostructuras de carbón, que han adquirido importancia desde el descubrimiento del *buckminsterfullerene* [25, 26], de los nanotubos [27-29] y de las nanofibras [30-32]. Las nanofibras de carbón (CNF) son una forma única de fibras de carbón, --*sintetizadas a partir de hidrocarburos o de monóxido de carbono, vía pirólisis en fase gaseosa, y en presencia de un catalizador*-- [33-35] que cubren un espacio en propiedades entre las fibras convencionales de carbón a base de poliacrilonitrilo (PAN), con diámetros de 5 a 10 μm y los nanotubos de carbón, de pared sencilla o de pared múltiple, con diámetros de 1 a 10 nm. Estas nanofibras tienen un diámetro de 50 a 150 nm y una longitud de 50 a 100 μm.

En lo relativo a compuestos con nanofibras de carbón (CNF), se ha estudiado el efecto de la incorporación de estas en diversas matrices poliméricas. Se ha encontrado en general, que nanocompuestos de PP [36-39], PC [40,41], PMMA [42], PET [43], Nylon [44,45] y Epoxi [46] reforzados con 5 - 10% de CNF muestran mayor módulo y estabilidad dimensional y además, muestran una contracción (encogimiento) térmica mucho menor. Sin embargo, en ninguno de estos casos se examina el uso de CNF funcionalizadas.

Se ha reportado, por ejemplo, que 5% de nanotubos de carbón en resina epóxica hacen que el módulo del compuesto resulte mayor que el de la resina original. A lo largo de los últimos 12 años ha quedado establecida la versatilidad y la utilidad de las nanopartículas como aditivos para mejorar el desempeño de los polímeros.

Adicionalmente, se ha encontrado que los métodos de "alto esfuerzo de corte" utilizados para mezclar estas CNF en una matriz polimérica sí producen un buen mezclado, pero se reduce el beneficio que se pudiera alcanzar en las propiedades mecánicas, debido a que ese alto esfuerzo de corte disminuye la relación L/D (Longitud / Diámetro) de las CNF [47]. Por el contrario, se encontró que "bajos esfuerzos de corte" no producen un buen mezclado.

La modificación de polímeros mediante la incorporación de nanopartículas con estructura diseñada *ex profeso*, abre un amplio campo de posibilidades, pues permite ajustar las

propiedades de las partículas hasta alcanzar, *en lo posible*, la mayor interacción entre las nanopartículas y la matriz polimérica, lo cual, se asume, llevaría a las mejores propiedades físicas y mecánicas del nanocompuesto polimérico.

La composición química de la superficie de estas nanopartículas se selecciona con el propósito de impartir compatibilidad con la matriz polimérica. Entre más compatible sea la "coraza superficial" con la matriz polimérica, mayor será la adhesión interfacial *partícula-matriz* [48-50].

En el caso particular de los compuestos producidos con materiales anisotrópicos tales como fibras, sus propiedades mecánicas están fuertemente influenciadas por la fracción volumen de la fibra así como por la distribución de orientaciones; E. T. Thortenson y colaboradores [8] estudiaron el efecto de la orientación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNT) sobre las propiedades mecánicas observando un incremento significativo en módulos de almacenamiento a partir de análisis mecánico – dinámico (DMA por sus siglas en inglés), así como en propiedades mecánicas en tensión.

Aun cuando las propiedades de los compuestos reforzados con algún tipo de fibra dependen de la distribución en la orientación de las fibras, la adhesión entre la fibra y la matriz es importante, debido a que las cargas mecánicas a las que se somete un compuesto son aplicadas directamente a la matriz y no a la fibra, por lo cual la carga mecánica debe ser transferida de manera efectiva a la fibra, lo cual requiere una fuerte adhesión fibra – matriz. Este factor puede ser controlado mediante algún tipo de tratamiento superficial aplicado sobre la fibra y / o mediante la modificación química del polímero para introducir grupos funcionales que posean algún tipo de afinidad con la fibra [1].

En lo relativo a la "funcionalización" con plasma, ésta ha sido ampliamente usada para modificar una gran variedad de matrices poliméricas [51] y está empezando a usarse para la modificación superficial de diversas nanopartículas [52-56].

Durante el tratamiento con plasma, particularmente a presión atmosférica, la modificación en la superficie del polímero (e.g. PE [57-60] o PET [61]) o de la nanopartícula es vía oxidación, generando diversos grupos que contienen oxígeno, como; hidroxilos, carbonilos y carboxilos [62]. Durante el tratamiento, la modificación en la superficie del polímero o de la nanopartícula dependerá del gas que se utilice para generar el plasma [63,64].

II.2 Nanotubos de Carbón.

Los nanotubos de carbón (CNT) fueron sintetizados por primera vez en 1991, fue entonces cuando las puertas de una nueva frontera se abrieron. La investigación hacia los nanomateriales y sus posibles aplicaciones tecnológicas estaban en la prioridad de la comunidad científica rumbo al siglo XXI. Este interés fue debido a las propiedades especiales que poseen los nanotubos y nanofibras como son el alto valor en su módulo de Young o su conductividad eléctrica, por mencionar algunos. Dichas propiedades son atribuidas a la increíble energía superficial que poseen.

II.2.1 Generalidades.

En 1985 Kroto y Smalley de la universidad de Rice estudiaron la materia interestelar con el propósito de determinar los tipos de carbonos presentes y por medio de la espectroscopía de masa observaron una molécula formada exactamente por 60 átomos de carbono [65]. Su descubrimiento fue reportado al mundo entero y se dio el primer paso para la historia de los fulerenos.

En 1991, el investigador japonés Sumio Iijima y colaboradores, sintetizaron por primera vez nanotubos de carbón (CNT por sus siglas en ingles). Realizaron la síntesis empleando la técnica de descarga de arco utilizada para la formación de fulerenos [66] y desde entonces muchas investigaciones relacionadas con la síntesis y caracterización han sido reportadas. Si bien, los nanotubos son considerados como un descubrimiento reciente, no se puede decir lo mismo de las nanofibras de carbón (CNF por sus siglas en ingles). En 1889 Hughes y Chambers reportaron el crecimiento de nanofibras durante la sublimación de gases de carbón utilizando un metal como catalizador [67]. El gran auge causado por el descubrimiento de los CNT y los reportes sobre CNF no se hicieron esperar.

En 1952 Radushkevich y Lukyanovich obtuvieron micrografías de nanofibras [68]. En esta misma década los trabajos desarrollados establecieron que los filamentos de carbón podían producirse por la interacción de dos principales componentes: hidrocarburos y metales (Co,

Ni, Fe fueron los más efectivos). En la literatura reciente se señala la importancia del tamaño de la partícula con el término empleado de nanofibra de carbón en lugar de filamento de carbón o whiskers de carbón anteriormente usados [69].

II.2.2 Características de las Nanopartículas

Los nanotubos de carbón son estructuras cilíndricas de moléculas de carbón pertenecientes a la familia de los fulerenos. Estructuralmente son divididos en dos partes: dos medias esferas colocadas en los extremos del nanotubo, estas medias esferas son semejantes a la mitad de fulereno C60 y el cuerpo del nanotubo consta de una malla de átomos de carbono colocados en forma bidimensional. Estos átomos son orientados a poseer una hibridación sp^2 similares a las del grafito, pero son más fuertes que la hibridación sp^3 del diamante. La diferencia de propiedades entre los nanotubos y el grafito radica principalmente en la deformación de los enlaces, debido a las nanodimensiones de sus diámetros. Las propiedades de los CNT dependen en gran medida de la técnica usada para su crecimiento. La diferencia estructural de las nanopartículas de carbón es debida al acomodo de las capas o láminas que lo conforman: Nanotubos de Carbón de Pared Sencilla (SWCNT por sus siglas en ingles), Nanotubos de Carbón de Paredes Múltiples (MWCNT por sus siglas en ingles) y sus derivadas nanofibras de carbón (CNF por sus siglas en ingles).

II.2.2.1 Nanotubos de Carbón de Pared Sencilla, SWCNT

Los Nanotubos de Carbón de Pared Sencilla (representados en la Figura 1), son conformados por una única capa de envoltura de grafito, conformada por átomos de carbón con arreglo de anillos pentagonales y hexagonales, la cual es estructurada en forma cilíndrica con relación longitud/radio igual a 1000 [70].

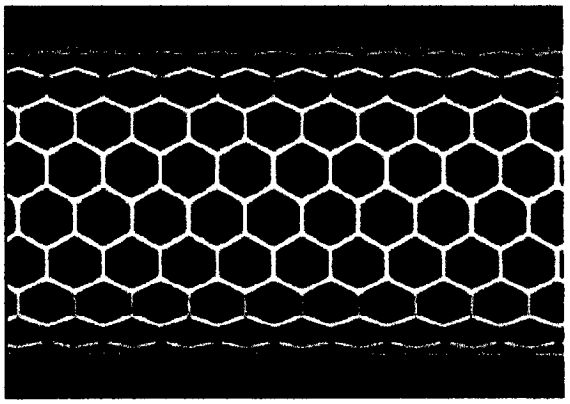


Figura 1. Nanotubo de Carbón de Pared Sencilla

II.2.2.2 Nanotubos de Carbón de Paredes Múltiples, MWCNT

Los Nanotubos de Carbón de Paredes Múltiples (Figura 2), están conformados por cilindros concéntricos. Las longitudes que poseen se encuentran en el intervalo de 10 nanómetros a varios micrómetros, y los diámetros externos oscilan entre 2.5 y 30 nm con espacios entre capas de 0.34 a 0.39 nm, los cuales decrecen con el aumento del diámetro del nanotubo y este efecto es más pronunciado en nanotubos de menos de 15 nm. Además, en este tipo de nanotubos se pueden encontrar defectos causados por la formación de anillos pentagonales y hexagonales en la estructura cilíndrica del nanotubo, lo que resulta en un cambio de propiedades.

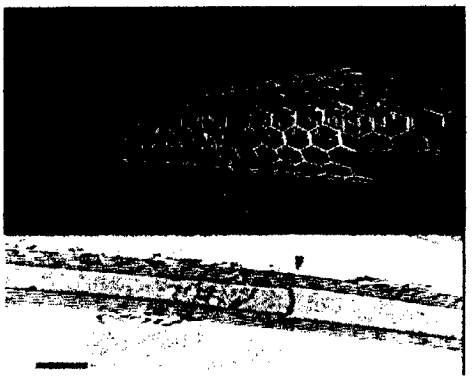


Figura 2. Arriba: Esquema de un Nanotubo de carbón de paredes múltiples, Abajo: Imagen de alta resolución de un MWCNT. Escala de la barra 5 nm.

II.2.2.3 Nanofibras de Carbón, CNF

Uno de los dos ejemplos importantes de carbonos desordenados, lo constituyen las nanofibras de carbón que representan una subcategoría de los MWCNT. Estas CNF presentan ciertas características estructurales, debido al mecanismo de crecimiento que ocasiona inclinaciones de las láminas grafíticas que las forman. Los CNF presentan longitudes significativamente mayores que los nanotubos de paredes múltiples. Las longitudes de las CNF están en los intervalos de 5 a 100 micrones, y diámetros en un intervalo de 5 a 100 nm. Las nanofibras de carbón consisten de placas grafíticas perfectamente arregladas en varias orientaciones respecto al eje de la fibra [71].

Las nanofibras presentan mayor reactividad química que los nanotubos y esto es debido a la gran cantidad de defectos estructurales presentes en la geometría de las nanofibras, los cuales constituyen sitios de posible interacción química y física. Debido a su tamaño nanométrico, las nanofibras también tienen gran área superficial.

Para poder explicar mejor la estructura de las nanofibras, definimos el ángulo formado entre el eje de la estructura y la lámina grafítica como θ, mostrado en la Figura 3. Si $\theta = 0$, la estructura formada será de un MWCNT constituido de láminas cilíndrica coaxiales, como ya fue mencionado. Pero si $\theta \neq 0$, la estructura formada será de una CNF, también nombrada MWCNF. Otros parámetros estructurales que consideraron Wei y Srivastava [72] fueron la longitud L, el radio externo R_1 y el radio interno R_2, teniendo adicionado en uno de los extremos de la fibra el catalizador metálico. En donde los tres rectángulos mostrados representan las tres diferentes estructuras. Para longitudes de fibras con $L > (R1-R2/\tan\theta)$, tendremos estructuras de conos apilados. Para fibras con pequeñas longitudes $L \leq (R1-R2/\tan\theta)$, tendremos estructuras de nanoconos de paredes múltiples o pared sencilla.

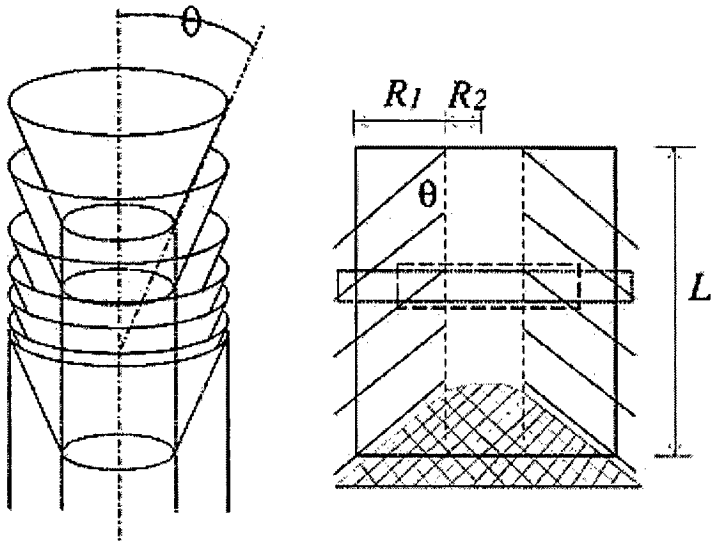


Figura 3. Esquema de una nanofibra de carbón con cuatro parámetros estructurales independientes: longitud (L), Radio externo (R_1), Radio interno (R_2) y el ángulo característico(θ). Derecha: CNF con ángulo característico θ. Izquierda: Representación bidimensional de una CNF. Los tres rectángulos representan los tres categorías estructurales: conos apilados (línea sólida), nanocono (línea punteada) y nanoconos de láminas múltiples (puntos en línea).

Aun cuando los MWCNT y las CNF presentan grandes semejanzas, las propiedades mecánicas, eléctricas y químicas difieren en gran medida. Las pequeñas dimensiones de las placas grafíticas contenidas en las CNF y la pobre conexión entre ellas son factores predominantes en lo dicho anteriormente. Las nanofibras presentan mayor reactividad química que los nanotubos, los cuales carecen de defectos químicos y enlaces insaturados en sus estructuras.

Aunque no existe una clasificación específica de las estructuras de las CNF, estas se pueden clasificar en base a las diferencias entre las capas o láminas de carbono que las conforman.

Un tipo de CNF esta estructurada por conos apilados [73] que regularmente se les nombra herringbone (o fishbone), mostrado en la Figura 4b. La segunda estructura consiste de, nuevamente, láminas apiladas pero en forma de copas, se les nombra tipo bamboo, mostrado en la Figura 4d.

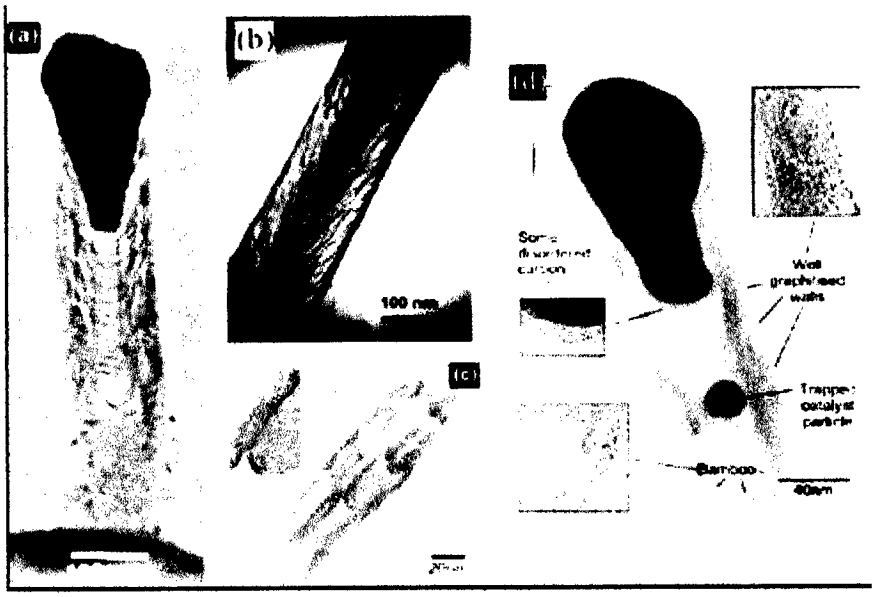


Figura 4. Imágenes obtenidas por TEM de las estructuras generales de las nanofibras. a) Imagen de una Nanofibra de carbón verticalmente alineada, en donde se puede observar las láminas colocadas con cierto ángulo de inclinación. b) CNF tipo herringbone (o fishbone). c) Imagen de una Nanofibra de carbón. d) Sección transversal de una nanofibra de carbón en donde se muestran partes importantes: una sección de carbón desordenado, paredes grafíticas, la partícula catalizadora atrapada y las estructuras características de las CNF tipo bamboo.

II.2.3 Obtención de CNF's

El método clásico para obtener CNF´s es usando un arco de descarga eléctrica. Dos varillas de grafito, una actuando como ánodo y otra como cátodo, las cuales se mantienen a una distancia suficiente en una atmósfera de Helio. Una corriente eléctrica pasa entre las dos varillas produciendo calor que vaporiza el carbón desde el ánodo y genera un plasma de carbón y helio. El carbón se condensa en el cátodo formando nanofibras de carbono de pared doble.

Para sintetizar CNF´s de pared simple, en 1996, Richard Smalley en lugar de utilizar un arco eléctrico, utilizó un láser para formar el vapor de carbono a partir de una varilla de grafito caliente (1200°C). Un gas inerte (Helio o Argón) transporta el vapor de carbón hasta el extremo frío donde se condensa para formar los nanofibras de pared simple. Para mejorar la producción se pueden utilizar catalizadores metálicos (Fe, Co, Ni) en forma de nanopartículas o de finas láminas. Normalmente un hidrocarburo gaseoso se adsorbe en la superficie de un lado de la partícula metálica y se difunde a través de él alcanzando el lado contrario donde se forma la nanofibra de carbono. Otra técnica para sintetizar CNF´s es por deposición de vapores químicos (normalmente sobre partículas de catalizadores) [74].

II.2.4 Características de las nanopartículas de carbón

- Estas nanoestructuras grafíticas tienen alto interés para la ciencia y el desarrollo de nuevos materiales por sus posibles aplicaciones que están relacionadas con sus propiedades excepcionales en el campo de los materiales de carbono.
- Elevada relación longitud/diámetro que permite un mejor control de las propiedades unidireccionales de los materiales resultantes.
- Electrónicamente pueden comportarse como conductores, semi conductores o aislantes dependiendo de su diámetro y helicidad. Estudios recientes sugieren que podrían ser utilizados en pantallas planas por su buena capacidad como emisores de electrones.
- Elevada fuerza mecánica. Se ha comprobado que tienen mucho mayor resistencia mecánica y mayor flexibilidad que las fibras de carbono por lo que se pueden utilizar como refuerzos en compuestos poliméricos.
- Sus propiedades pueden modificarse encapsulando metales en su interior llegándose a obtener nanocables eléctricos o magnéticos, o bien gases, pudiendo ser utilizados para el almacenamiento de hidrógeno o como sistema de separación de gases.

II.2.5 Propiedades

En los materiales convencionales, el tamaño del grano es de micras a varios milímetros y contiene varios billones de átomos cada uno. Los granos de tamaño nanométrico contienen sólo aproximadamente 900 átomos cada uno. Cuando el tamaño del grano disminuye, hay un aumento significativo en el área superficial. Las propiedades especiales de los nanomateriales provienen de su alta energía superficial.

II.2.5.1 Propiedades Eléctricas

Se ha reportado que los factores como el arreglo atómico, la quiralidad, y las dimensiones de los nanotubos determinan sus propiedades. Los CNT's son conformados únicamente por enlaces covalentes, lo cual es causa de la alta conductividad eléctrica que presentan. En la Tabla 1 se reportan las propiedades eléctricas de los nanotubos.

Tabla 1. Conductividad eléctrica de los nanotubos

Propiedad	Medición	Ref
Resistividad tipica de SWCNT y MWCNT	10^{-6} Ω m	[75]
Densidad de corriente max.	10^{7} - 10^{9} A cm^{2}	[76]
Conductancia		
Teórica	$(6.5\ K\Omega)^{-1}$	[75]
Medida	$(12.9\ K\Omega)^{-1}$	[77]

II.2.5.2 Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas presentan una estrecha relación con el orden estructural de los nanotubos, el cual ha sido determinado por técnicas como Microscopía de Transmisión de Electrón de Alta Resolución (HRTEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). El comportamiento elástico se mide con un parámetro llamado módulo de Young (E) el cual esta relacionado con el tipo de enlace que presenta el cuerpo. Un sólido posee bajo módulo

(~10 GPa) si esta conformado por atracciones de Van der Waals, en cambio si presenta enlaces covalentes el módulo correspondiente es alto (> 100 GPa). El módulo de Young de los CNT esta relacionado con la hibridación sp^2 que forman sus átomos. Las primeras mediciones del comportamiento elástico fueron realizadas por Treacy en 1996 [78].

Las pasadas investigaciones ya demostraban relaciones existentes entre la conformación estructural de átomos de carbono de los CNT con sus respectivas propiedades mecánicas. Salvetat [79] reporto la relación entre el orden estructural de los nanotubos y las propiedades mecánicas. En la Figura 5, se puede apreciar la relación existente entre el desorden estructural de las partículas y el módulo, se observa que a mayor desorden estructural menor módulo.

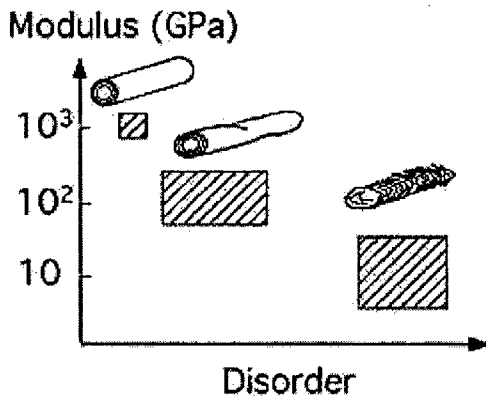


Figura 5. Esquema que muestra la relación entre la cantidad de desorden en la estructura atómica de las paredes de la partícula de carbón con respecto a las propiedades mecánicas medidas por el Módulo de Young.

Las propiedades mecánicas de diversas estructuras de carbón son reportadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades mecánicas del carbón en diferentes estructuras

Material	Densidad (g/cm^3)	Fuerza de tensión (GPa)	Modulo de Young E (GPa)
Diamante	3.52	0.80-1.40	1054
	3.20-3.52		700-1200
Grafito	2.26	0.0138-0.069	1060 en el plano
	1.71-1.78	0.01-0.08	1020 paralelo
C60			36.3 prep
SWCNT	1.72		16
		50-200	1000
			900-1700
MWCNT		62.2-2.2	1800
Fibras de	2.2	20	700
Carbón		20	
	1.78-2.15	2-5	80-700
		0.3-8	228-724
		1.5-4.8	680
		0.6-3.7	
Nanofibras	1.8-2.1	2.7-7	400-600
	1.9	0.02-0.18	
		30 def. punt.	
		2-3 def. vol.	

II.2.6 Aplicaciones

Los nanotubos poseen propiedades muy deseables y han demostrado ser únicas y distintas a las de los materiales convencionales. Por ejemplo, es el material más fuerte descubierto hasta el momento. Además de que pueden ser utilizados como conductores o semiconductores de electricidad. En general las nanopartículas de carbón presentan una combinación poco común de propiedades físicas, eléctricas, ópticas, térmicas y mecánicas, por lo que se espera que los próximos 5 años, estos materiales sean incorporados en las siguientes aplicaciones:

- Energía solar (producción de hidrógeno directo o fotovoltaico)
- Almacenamiento de gas, almacenamiento de hidrógeno para celdas de combustión
- Baterías, baterías de litio
- Monitores de pantalla plana
- Materiales reforzados o nanocompuestos
- Recubrimientos (extra duros o con propiedades especiales)
- Sensores, músculos artificiales
- Aislamiento (térmico y eléctrico)
- Sensores (biológicos y químicos), nanosensores
- Detectores
- Discos de alta capacidad
- Circuitos electrónicos

II.3 Generalidades del Plasma

El plasma es un gas parcialmente ionizado compuesto principalmente de electrones, iones, radicales libres, átomos, partículas neutras y radiación ultravioleta [80,81,82] Este estado de agregación, denominado *cuarto estado de la materia*, fue identificado por primera vez por Sir William Crookes en 1879, y fue denominado "plasma" por Irving Langmuir [83].

El físico inglés William Crookes, al experimentar con descargas eléctricas en gases, se dio cuenta de que el gas en donde se establecía la descarga se comportaba sustancialmente diferente que un gas regular y sugirió la existencia de un nuevo estado al cual llamó *el cuarto estado de la materia* [84].

Se le ha llamado el cuarto estado de la materia porque, en general, equivale a un estado de mayor energía. Una sustancia suficientemente fría se presenta en estado *sólido,* es decir, tiene una forma específica e internamente se caracteriza por el hecho de que los átomos que la constituyen se encuentran firmemente unidos. Al calentar la sustancia la unión entre los átomos se hace más débil debido a la agitación térmica y la sustancia pasa a otro estado que conocemos como *líquido,* en el que ya no tiene una forma específica pero ocupa un volumen definido. Al seguir calentando la sustancia sus átomos pueden llegar a liberarse completamente de sus mutuos enlaces y entonces pasa a un estado de *gas,* en el que ya no tiene forma ni volumen fijos, sino que dependen de los del recipiente que lo contiene. Si esta sustancia se calienta aún más se produce un nuevo cambio, ahora ya en el interior de los átomos, los cuales empiezan a desprenderse de sus electrones, esto es, se *ionizan* y se forma un plasma. Conforme el material se calienta más, sus átomos se mueven con mayor rapidez y al chocar unos con otros en gran agitación puede originarse el desprendimiento de algunos de sus electrones orbitales, quedando así los átomos ionizados y algunos electrones libres. Por encima de los 10 000K, cualquier sustancia ya es un plasma. En la Figura 6 se representan los cuatro estados de la materia.

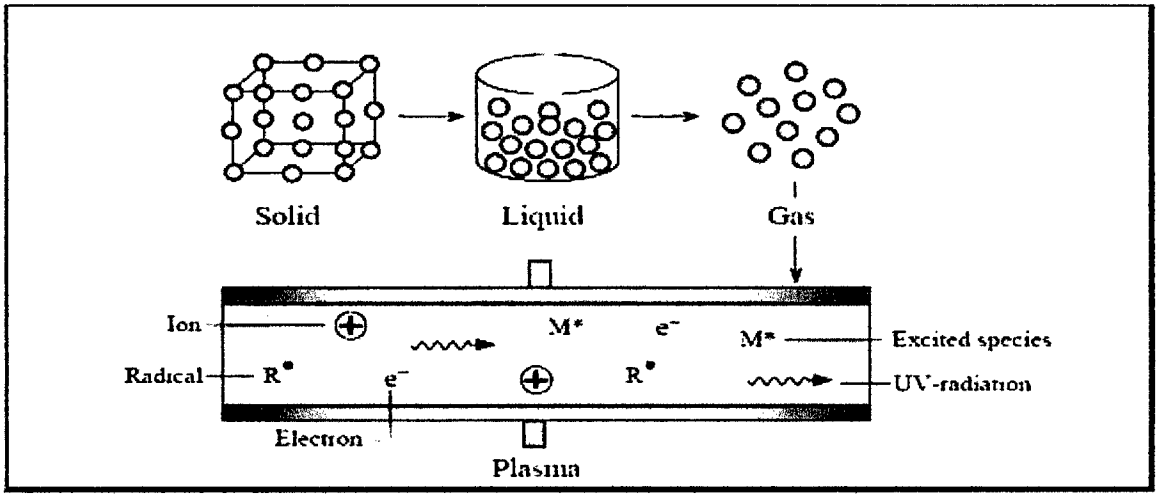


Figura 6. Los cuatro estados de la materia.

Sin embargo, es importante destacar que el estado de plasma no implica necesariamente altas temperaturas; la ionización de un material puede producirse por diversos medios. Se pueden producir plasmas por *descargas eléctricas;* si a un gas ordinario se le aplica un campo eléctrico muy fuerte pueden desprenderse algunos de los electrones orbitales, quedando estos átomos ionizados y algunos de sus electrones libres. Estos electrones libres serán acelerados por el campo eléctrico y chocarán con otros átomos, desprendiendo algunos de sus electrones, y así el proceso continua como una avalancha. Esto es lo que se llama una descarga eléctrica, y un gas ionizado por una descarga eléctrica es un típico caso de un plasma. Tales plasmas se producen en forma natural con los relámpagos de las tormentas eléctricas o en forma artificial en las lámparas fluorescentes y los tubos de neón, por ejemplo. En las Figuras 7 y 8 se presentan ejemplos típicos de plasmas naturales.

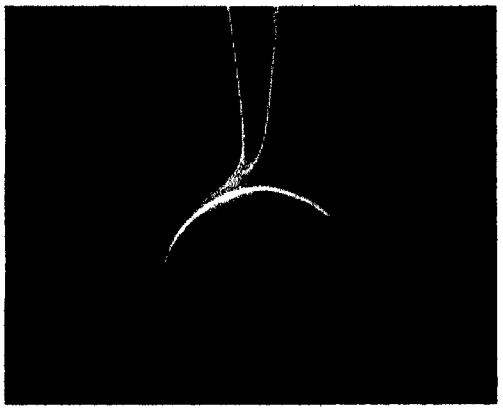


Figura 7. Lámpara de Plasma.

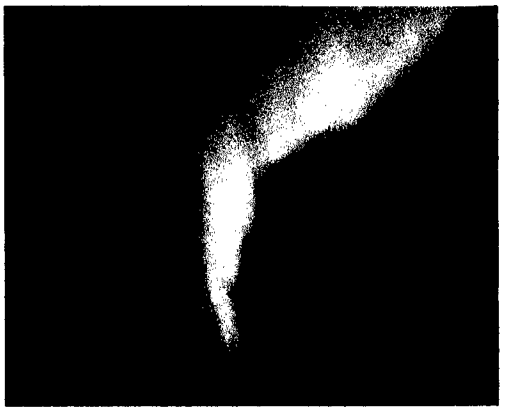


Figura 8. Aurora Boreal.

Otra forma de obtener un plasma es por medio de la absorción de fotones. Los fotones, que son las partículas de la luz, también desprenden electrones de los átomos cuando chocan con ellos; a este proceso se le llama *fotoionización.* La mayor parte del plasma que llena el espacio en el Universo ha sido producido por fotoionización, por la luz ultravioleta de las estrellas. Así pues, cualquier sustancia puede encontrarse en estado de plasma siempre que se den las condiciones para que toda ella o sólo una parte se encuentre ionizada. En la naturaleza existen plasmas que tienen temperaturas tan altas como 1×10^9K o tan bajas como 100K.

La densidad de los plasmas naturales también varía enormemente; los hay tan tenues que contienen menos de un par electrón-ion por centímetro cúbico y tan densos que llegan a tener del orden de 10^{25} pares electrón-ion por centímetro cúbico. La mayor parte del plasma en el Universo es hidrógeno, pues éste es, con mucho, el elemento más abundante. El núcleo del hidrógeno tiene una sola carga positiva, está constituido por un solo protón y por lo tanto tiene únicamente un electrón. En un plasma de hidrógeno totalmente ionizado se tienen, pues, protones y electrones libres en una especie de sopa que, aunque eléctricamente neutra, no llega a constituirse en átomos.

II.3.1 Propiedades del plasma

Un plasma es una clase particular de gas ionizante. El requisito para que el gas pueda definirse como un "plasma" es que sus especies con carga eléctrica tengan un "comportamiento colectivo", en cuyo caso la concentración de cargas positivas es prácticamente igual a la de cargas negativas y el gas es, por tanto, eléctricamente neutro [85]. Se entiende por comportamiento colectivo a la capacidad de las cargas libres de distribuirse espacialmente en caso de producirse una perturbación electrostática en el gas, de modo de aislar al plasma de dicha perturbación y preservar su condición de gas neutro. Así por ejemplo, si se introduce un cuerpo cargado negativamente, se produce un flujo de iones positivos hacia el cuerpo y un flujo de electrones en dirección opuesta. Como resultado, se genera una delgada lámina alrededor del mismo con carga espacial positiva, la que cancela la perturbación y mantiene la neutralidad eléctrica del plasma. La región de carga espacial se denomina "lámina de plasma", debe tenerse presente que por el hecho de tener una carga neta positiva, el gas ionizado de la lámina no satisface la definición de "plasma". Este efecto permite generar un bombardeo de iones positivos sobre un substrato (por ejemplo un polímero) cuando se asigna al mismo un potencial negativo con respecto al plasma [86].

Existen dos clases de plasmas: plasmas calientes y plasmas fríos. Los gases que son totalmente ionizados son denominados plasmas calientes o plasmas de equilibrio. En este caso, la temperatura de las especies cargadas, y de los electrones es extremadamente alta. Por otra parte los plasmas fríos (descargas luminosas) son producidos en la materia con contenidos de energía mucho más bajos, los átomos, especies cargadas y especies neutras tienen bajas energías, mientras que los electrones tienen energías relativamente altas. Estas descargas eléctricas son conocidas como plasmas fríos y son adecuados para modificar la materia orgánica.

Los plasmas fríos son producidos cuando los electrones libres de un ambiente gaseoso y baja presión, son acelerados en campos eléctricos o magnéticos. Estos electrones acelerados presentan energías cinéticas capaces de excitar, ionizar y fragmentar moléculas. La masa de los electrones es mucho más pequeña que de las moléculas o especies atómicas presentes, como consecuencia sus velocidades y energías cinéticas son mucho más altas que la de los

iones o radicales libres. La energía característica de los electrones en un plasma frío es de alrededor de 3-4 eV, equivalente a 34800-46400K, sin embargo, debido a la baja capacidad calorífica de los electrones y su masa tan pequeña, esas energías no afectan significativamente la temperatura del plasma. Estos plasmas son caracterizados por la presencia simultánea de fotones, electrones, iones de ambas polaridades, átomos neutrales, moléculas de gas, etc. y pueden ser considerados como gases quasi-neutrales exhibiendo un comportamiento colectivo. Este tipo de plasmas son empleados para modificación de materiales tales como polímeros, metales, cerámicos y más recientemente nanopartículas.

II.3.2 Plasma a nivel laboratorio

Como se comento con anterioridad existen plasmas naturales que invaden nuestro universo, pero también se pueden crear plasmas a nivel laboratorio. El plasma a nivel laboratorio puede ser creado empleando una cámara de vidrio o de metal. A la cámara se le acoplan electrodos, los cuales se conectan a un generador de radiofrecuencia o de microondas. Para generar el plasma dentro de la cámara, se introduce un gas dentro de esta, a ese gas se le aplica una descarga eléctrica mediante la energía de radiofrecuencia, de esta forma las moléculas de gas serán fragmentadas o ionizadas, produciéndose de esta forma el plasma. En la Figura 9, se representa la formación del plasma dentro de una cámara. En la misma figura, también se aprecia como las especies que conforman el plasma interactúan con la superficie de un material modificándolo superficialmente.

Para el proceso de modificación, se genera primeramente vacío en la cámara de reacción y entonces se rellena con gas a baja presión. El gas se energetiza utilizando técnicas tales como la energía de baja frecuencia, radiofrecuencia o microondas, y se generan las especies energéticas que conforman el plasma. La superficie en contacto con el plasma es bombardeada por las especies energéticas y su energía es transferida del plasma al sólido. Esta energía de transferencia se disipa dentro del sólido, por una variedad de procesos químicos y físicos resultando en la modificación superficial del material [87]. En la Figura 9 se representa el proceso de modificación superficial de un material.

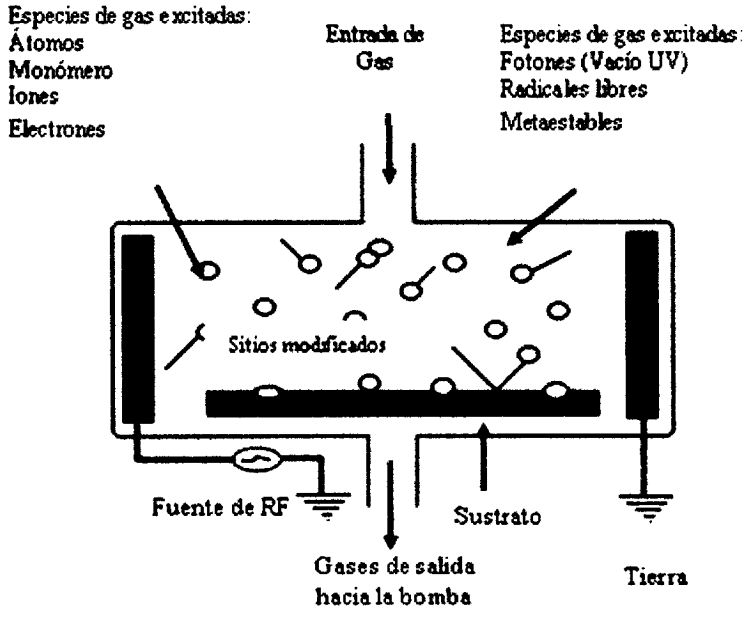


Figura 9. Proceso de modificación de materiales por plasma [88].

II.3.3 Modificación superficial por plasma

La modificación de materiales puede ser llevada a cabo mediante dos métodos. El primero consiste en el empleo de gases no polimerizables tales como oxígeno, nitrógeno o argón, los cuales son empleados para generar diferentes grupos químicos en la superficie del material. En el segundo método se emplean monómeros, tales como estireno, acido acrílico, etileno, etc. Los monómeros se polimerizan sobre la superficie del material a modificar, de esta forma se produce un recubrimiento polimérico con características especiales. A continuación se describe de forma más detallada en que consiste el método de modificación por grupos funcionales, y posteriormente se describe de igual manera el método de polimerización por plasma.

La modificación superficial consiste en la alteración de las características superficiales por la sustitución o adición de nuevos grupos químicos en lugar de grupos normalmente presentes en el material a modificar (Figura 10) [89]. El mecanismo asumido es la creación de radicales

libres y acoplamiento de esos radicales libres con especies activas del ambiente de plasma (Figura 9). Dependiendo del gas seleccionado una gran variedad de grupos químicos pueden ser incorporados en la superficie. Estos grupos pueden ser hidroxilos, carbonilos, ácidos carboxílicos, aminos, peróxidos, etc. (Figura 11).

Mediante plasma, la energía y la reactividad química de la superficie de las nanopartículas pueden ser alteradas completamente sin afectar las propiedades generales de las mismas. Por ejemplo, si una película de polietileno es tratada en un plasma de argón por algunos segundos, se obtendrá una superficie altamente hidrofílica [90].

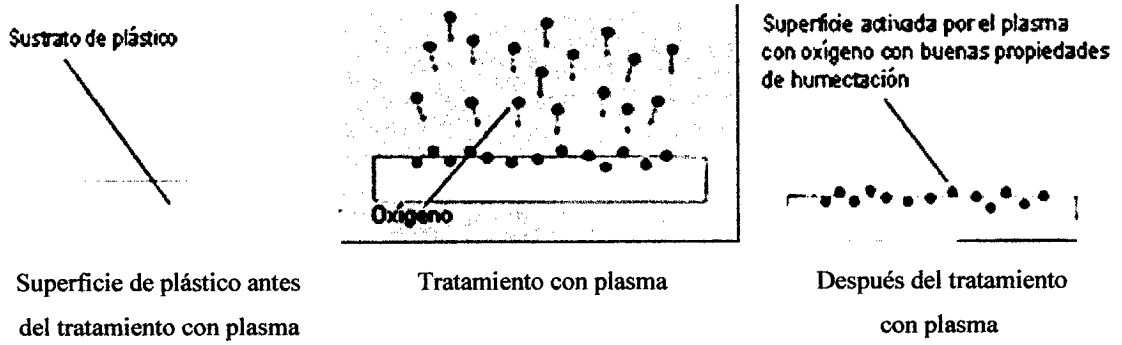


Figura 10. Modificación superficial por plasma [91].

Mediante plasma se puede funcionalizar químicamente la superficie de casi cualquier material, como por ejemplo polímeros, cerámicos, metales, partículas de diferente composición química tales como nanoarcillas, nanotubos, nanofibras, etc. La funcionalización de una superficie en un proceso de plasma puede ser alcanzada con un gas no polimerizable, tal como nitrógeno u oxígeno o bien, con gases polimerizables. La modificación superficial por plasma involucra la interacción de especies excitadas generadas por el plasma y la interfase sólida. El resultado del proceso de plasma, es una modificación química o física de la primera capa molecular de la superficie del material, mientras que éste mantiene el resto de sus propiedades originales[92].

El tratamiento de superficie por plasma puede ayudar a la creación de grupos funcionales activos químicamente, tales como grupos amino, carbonilo, hidroxilo y carboxilo (Figura 11) [87]. Una de las grandes ventajes del tratamiento por plasma es que se pueden implantar casi cualquier tipo de grupos químicos en la superficie del material, esto dependerá del gas empleado. Otra ventaja es que el proceso es ambientalmente benigno y es relativamente rápido. En la Figura 11 se ilustran los diferentes grupos químicos generados en la superficie cuando se utiliza un plasma de argón o un plasma de nitrógeno.

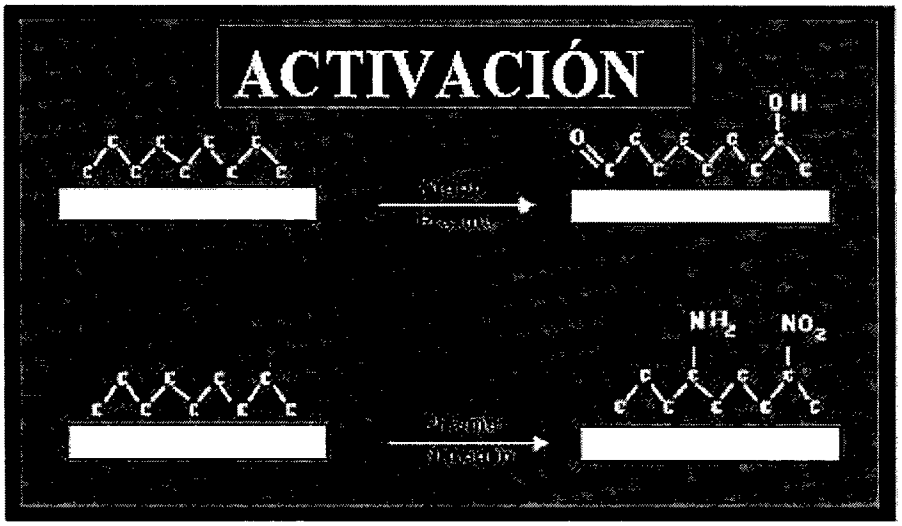


Figura 11. Modificación superficial de un material en plasma de argón y plasma de nitrógeno [93].

II.3.3.1 Reacciones químicas que ocurren durante el tratamiento con plasma

En la Figura 12 se representan las diferentes reacciones químicas que ocurren cuando un plasma interactúa con la superficie de un polímero. Cuando un material entra en contacto con el plasma, no solamente se presenta la generación de nuevos grupos químicos, el plasma también puede provocar rompimiento de cadenas y erosionar moléculas de bajo peso molecular. En el caso de los polímeros, el plasma puede además producir entrecruzamiento en las capas superficiales. Dependiendo de los parámetros de procesamiento, alguna de las reacciones químicas mencionadas puede ser más favorecida que las otras.

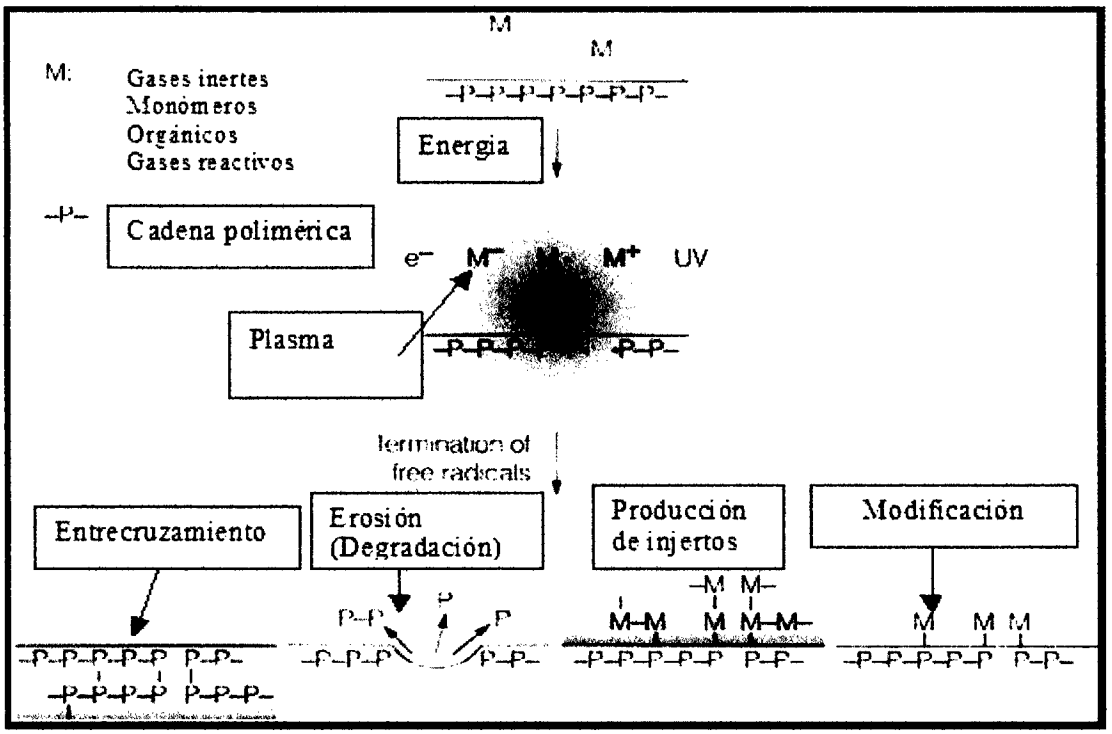


Figura 12. Reacciones que ocurren cuando una superficie de polímero es expuesta a un plasma [87].

II.3.4 Polimerización por plasma

El proceso de polimerización por plasma es un método en el cual el monómero gaseoso excitado por el plasma se polimeriza y precipita sobre un sustrato. El polímero es obtenido en forma de película y esta altamente entrecruzado. El grado de entrecruzamiento puede ser controlado mediante los parámetros del proceso, tales como presión, flujo de gas y potencia eléctrica. En la Figura 13 se presenta la preparación de un recubrimiento aplicado por plasma. En la Figura 14 se observan las estructuras de un polímero obtenido por síntesis convencional y de un polímero obtenido por plasma

La polimerización por plasma ocurre de la manera siguiente [94]: El sustrato por recubrir se coloca en una cámara de reacción al alto vacío. Luego, el monómero se introduce a la cámara, donde se ioniza por la acción de una descarga eléctrica y se forma un plasma de monómero. Este plasma empieza a polimerizar, formando cadenas de bajo peso molecular que se depositan sobre la superficie del sustrato, formando una "coraza" con propiedades químicas diferentes a las del resto de la partícula.

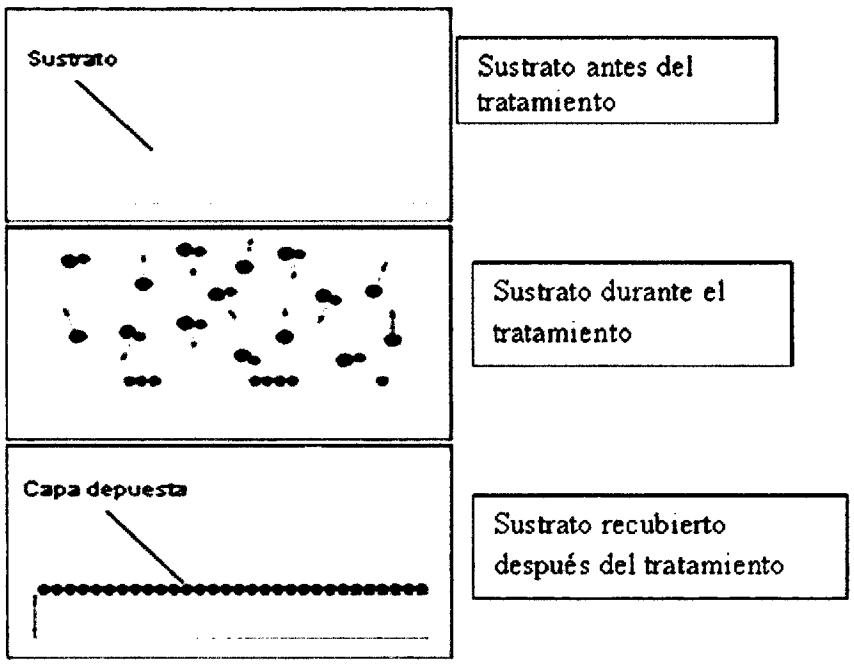


Figura 13. Proceso de Polimerización por plasma sobre un sustrato.

En este tipo de polimerización se requieren altas energías para la disociación de enlaces insaturados y para la formación de radicales libres de un número pequeño de átomos. Debido a esto los polímeros obtenidos por plasma presentan estructuras generalmente caracterizadas por instauración y con arquitecturas ramificadas y entrecruzadas como se observa en la Figura 14.

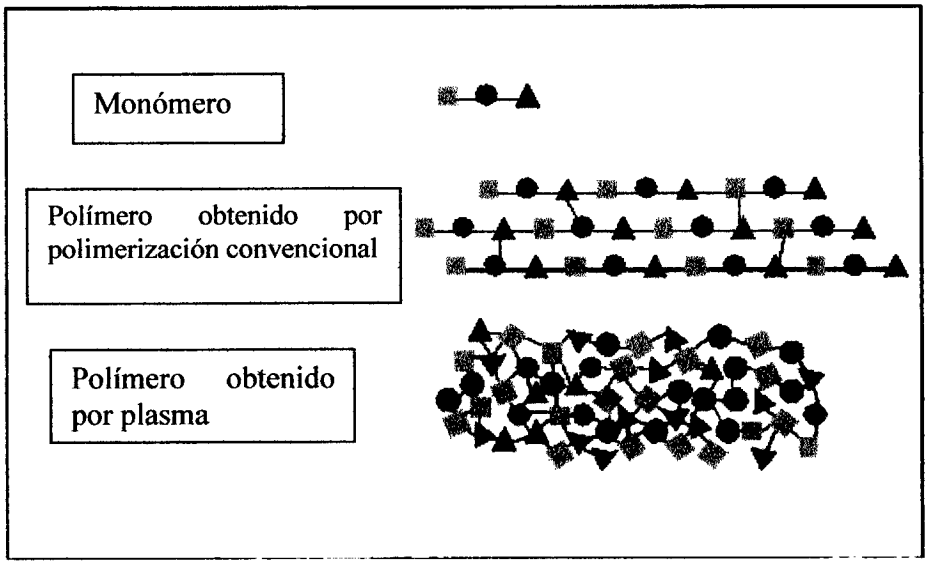


Figura 14. Polimerización convencional y por plasma.

Los gases en plasma experimentan polimerización generalmente vía radicales libres. Cuando un gas es ionizado por la energía de radiofrecuencia, el plasma resultante contiene electrones libres, iones así como especies meta-estables y radiación UV. Cuando el gas de proceso está formado por un monómero los radicales libres son los sitios en el cual el proceso de polimerización es iniciado. A medida que el peso molecular del polímero se incrementa, éste se deposita sobre el sustrato colocado en la cámara de plasma (Figura 15). Debido a la fragmentación del monómero alimentado se generan radicales libres que inician el proceso de polimerización, así un gas tal como el metano, el cual tiene una funcionalidad cero puede ser empleado para formar polímeros de plasma. Además de metano otros hidrocarburos tales como etileno y propileno han sido utilizados para producir polímeros mediante la técnica de plasma. Debido a la naturaleza compleja del proceso de fragmentación, la estructura del polímero resultante es muy diferente a la estructura obtenida mediante un proceso de

polimerización convencional. El nivel de fragmentación depende del nivel de energía suministrada. Además, la estructura de los polímeros de plasma puede ser variada, cambiando las condiciones de reacción incluyendo el uso de co-monómeros o la introducción de oxígeno, nitrógeno o amonio dentro de la cámara de reacción durante el proceso de polimerización.

Los recubrimientos son generalmente muy delgados, presentan muy buena adhesión hacia el sustrato, son poco solubles en disolventes comunes y presentan buenas propiedades mecánicas [95,96]. Mediante esta técnica se pueden preparar superficies con las características químicas deseadas, sin afectar las propiedades en masa del material que se modifica. Controlando los parámetros de procesamiento de la técnica de plasma (tiempo de tratamiento, potencia del plasma ó tipo y flujo de gas) se puede "manipular" el tipo de grupos químicos que se generarían en la superficie del sustrato [97]. En la Figura 15 se representa el proceso de polimerización a partir del monómero de etileno.

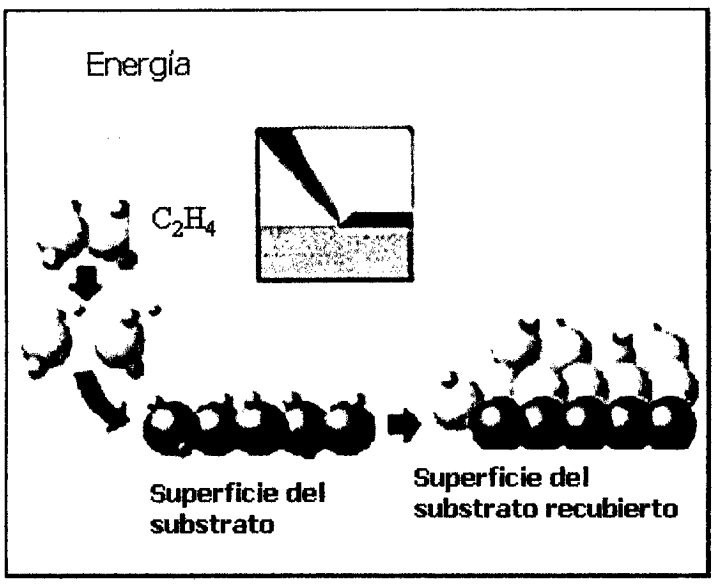


Figura 15. Polimerización por plasma de polietileno.

II.3.4.1 Parámetros que afectan la polimerización

Durante la polimerización por plasma diversos parámetros pueden afectar la estructura química del polímero y la velocidad de polimerización, entre estos parámetros podemos mencionar: geometría del reactor, presión, potencia, flujo de gases, temperatura del sustrato,

posición del sustrato, tipo de monómero, tiempo de polimerización, potencia de la excitación etc. La manipulación adecuada de los parámetros nos permitirá obtener el polímero adecuado para cada aplicación. Diversos autores han discutido estos parámetros en el pasado [98-102].

II.3.4.1.1 Efecto de la velocidad de polimerización

Generalmente, cuando los otros parámetros se mantienen constantes (potencia, presión, etc.), la velocidad de recubrimiento de polímero se incrementa como función de la velocidad de flujo, al principio debido a que la velocidad de depositación esta limitada por el suministro de gases de depositación frescos. A velocidades de flujo mayores de monómero, la velocidad de depositación disminuye, debido a que el tiempo de residencia de los gases alimentados disminuye y las especies activadas no logran alcanzar al sustrato, ya que son evacuadas hacia fuera del reactor. Un máximo de polimerización ocurre cuando los procesos son balanceados.

II.3.4.1.2 Efecto de la potencia del plasma

Un incremento en la potencia da como resultado un incremento en la densidad de los electrones y iones energéticos. Cuando la presión y la velocidad de flujo permanecen constantes, la velocidad de polimerización se incrementa con la potencia al principio, pero después se hace independiente de la potencia a valores de potencia altos [102].

II.3.4.1.3 Efecto de la presión de monómero

Los efectos de la presión en la polimerización por plasma incluyen:

a) el efecto del tiempo de residencia; el tiempo de residencia incrementa al aumentar la presión

b) el efecto de la energía promedio de los electrones;

c) el efecto de el camino medio libre; el camino medio libre de una molécula en un gas puede ser expresada como:

$$\lambda=1/4\ \pi r^2 D$$

Donde ;

λ es el camino medio libre de una molécula,

r es el radio de la molécula,

D es la densidad del gas.

La presión puede afectar el camino medio libre ya que afecta la densidad del gas.

Los requerimientos para la formación de polímero por plasma son el camino medio libre pequeño, tiempos de residencia largos y energía de los electrones relativamente altas. Por lo tanto, la polimerización por plasma puede ocurrir más fácilmente a presiones altas. sin embargo, un incremento en presión también puede dar como resultado inhomogeneidad en la distribución de la velocidad de polimerización. La mayoría de la operaciones de polimerización por plasma son llevadas a cabo a presiones menores de 133 Pa., con la finalidad de obtener películas más homogéneas y para incrementar la interacción del plasma con la superficie. Ha sido observado experimentalmente que la velocidad de polimerización se incrementa al principio en función de la presión y luego tiende a alcanzar el equilibrio [102].

II.3.4.1.4 Equipo de plasma

Los principales componentes del reactor de plasma son:1) cámara de vacío, 2) sistema de bombeo para alto vacío, 3) generador de potencia. Otros componentes secundarios pueden incluir trampas de nitrógeno líquido, medidores de presión, válvula de control de flujo de gases. Además diversos equipos de diagnóstico de plasma pueden ser acoplados a la cámara de vacío; tales equipos pueden ser: espectrómetro de masas, sonda de Langmuir, reflectómetro para proporcionar información de las propiedades químicas y físicas del plasma. En las Figuras 16 y 17 se presentan equipos de plasma a nivel laboratorio para el tratamiento superficial de nanopartículas. Ambos reactores fueron diseñados en CIQA y son empleados para la modificación superficial de diferentes nanopartículas.

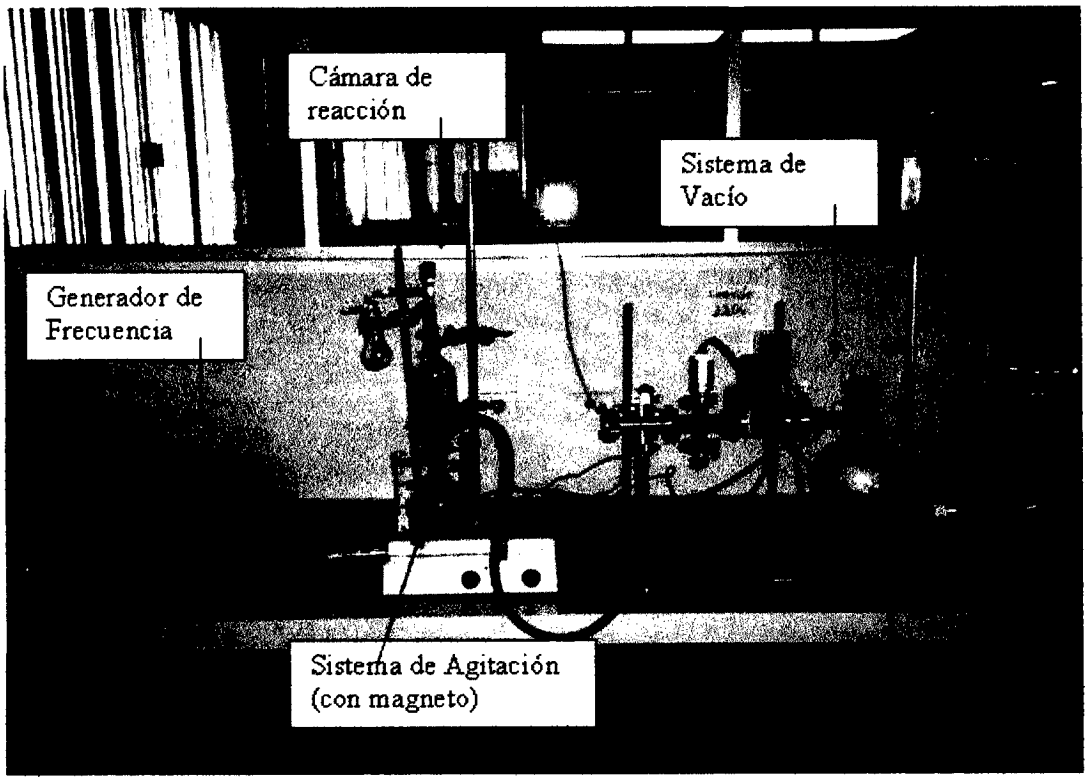


Figura 16. Fotografía de Reactor de plasma para el tratamiento de nanopartículas.

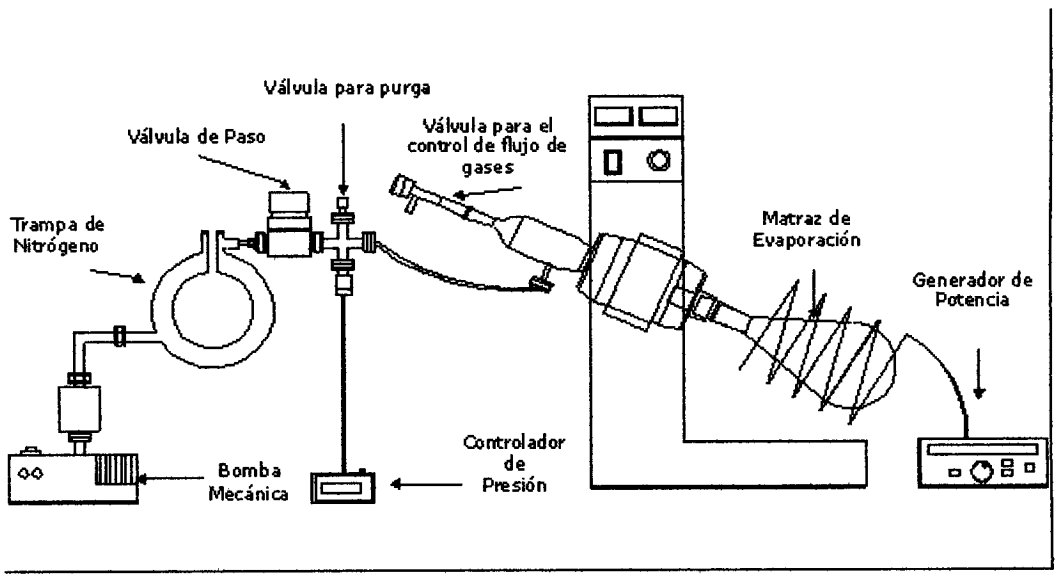


Figura 17. Esquema del reactor giratorio de plasma de electrodo externo empleado para tratamiento de nanopartículas.

II.3.5 Aplicaciones del plasma, y de superficies modificadas por plasma

Debido a su versatilidad, el plasma tiene un gran número de aplicaciones. El procesamiento por plasma se refiere, en su contexto más amplio, a un número de técnicas que utilizan "plasma" para modificación superficial o volumétrica de materiales. En el caso de procesos superficiales, los mismos incluyen tanto el depósito de un recubrimiento delgado sobre un sustrato de un material diferente, como la modificación de las capas superficiales de un material, alterando su morfología, limpieza o composición química. En ambos casos el objetivo de las modificaciones es adaptar de la manera más efectiva posible las propiedades superficiales del material tratado a sus requerimientos de comportamiento funcional [90]. La modificación por plasma de diversas superficies tales como telas, metales, polímeros o nanopartículas se enfoca a aplicaciones específicas. El tratamiento por plasma puede ser aplicado a cualquier tipo de material así por ejemplo, en la industria textil se pueden obtener telas altamente repelentes a los líquidos y su energía superficial puede alcanzar una tercera parte de la energía superficial del teflón. La modificación o la formación de recubrimientos poliméricos pueden generar una barrera contra el agua y de esta forma proteger las partes que se dañen por este líquido, desde teléfonos personales, computadoras, circuitos y chips electrónicos. En la medicina la modificación es utilizada para obtener materiales compatibles con tejidos y células, y de esta forma se han fabricado, cajas de cultivo celular, válvulas cardiacas, lentes de contacto, prótesis, implantes de tejido y una serie de dispositivos médicos biocompatibles. En la industria automotriz el plasma se aplica para limpiar superficies además de brindar una mayor adhesión para el proceso de pintado. En la Figura 18 se ilustran algunas de las diferentes aplicaciones del procesamiento por plasma.

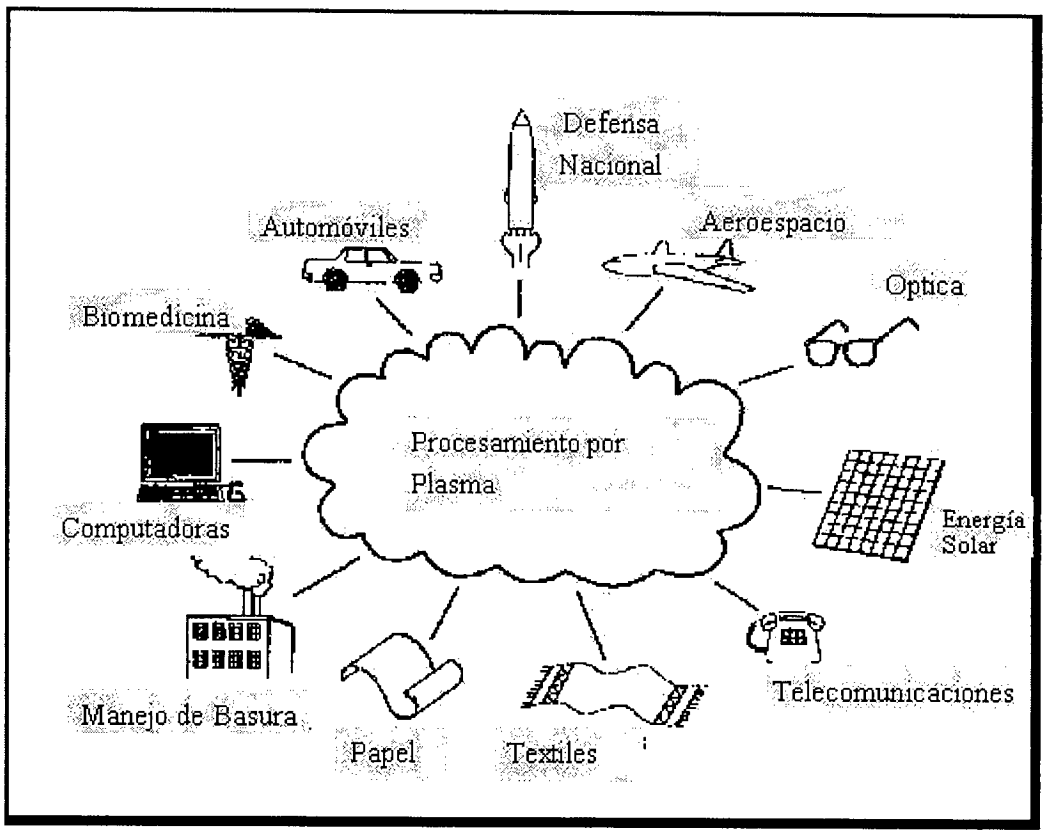


Figura 18. Aplicaciones del procesamiento por plasma.

Debido a que la técnica de plasma es un método relativamente simple, directo y "seco" para modificar/ funcionalizar la superficie de diversos sustratos, o para depositar un recubrimiento específico sobre compuestos orgánicos o inorgánicos, ésta técnica está captando cada vez más adeptos.

III. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

En el presente capítulo se presenta el trabajo en el área de modificación de nanopartículas por plasma, en la primera sección se describen artículos relacionados con la modificación por plasma de diferentes nanopartículas, y en la segunda parte se presentan algunos trabajos enfocados a la modificación por plasma de nanopartículas de carbón, también se incluyen algunos trabajos relacionados con la preparación de nanocompuestos poliméricos empleando nanopartículas de carbón modificadas por plasma.

Es importante aclarar que se encontró en la literatura un gran número de artículos relacionados con la modificación superficial por plasma de varios tipos de nanopartículas, sin embargo se encontraron muy pocos artículos relacionados con la preparación de nanocompuestos a partir de nanopartículas modificadas por plasma.

Modificación de diferentes nanopartículas por plasma

Shi y colaboradores [103]. Emplearon la técnica de polimerización por plasma para depositar películas delgadas de polipirrol sobre la superficie de nanopartículas de alúmina, las películas depositadas tenían un espesor de 2 nm. Ellos emplearon un reactor de plasma de lecho fluidizado para poder llevar a cabo la modificación homogénea de las nanopartículas. Utilizando microscopía electrónica de transmisión observaron que la película depositada era uniforme y tenía un espesor de 2 nm. La caracterización química de las películas fue llevada a cabo mediante la técnica de espectroscopía de masas de ión secundario. En la Figura 19 se presentan las fotografías obtenidas por TEM de las nanopartículas sin modificar y las recubiertas con el polipirrol.

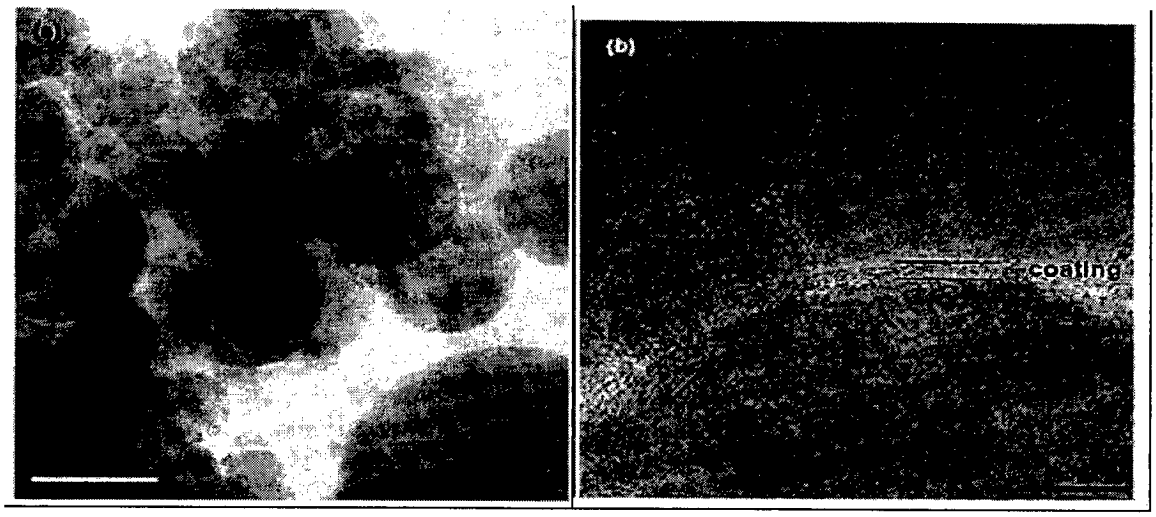


Figura 19. Imágenes de TEM de a) Nanopartículas de alúmina sin recubrir (barra 50nm) b)Nanopartículas de alúmina recubiertas por polímero de pirrol aplicado por plasma (barra 10nm).

En otro estudio también llevado a cabo por Shi y colaboradores [104]. Se depositaron películas multicapa sobre las nanopartículas de alumina. En este caso, la primer película depositada fue de pirrol y posteriormente se deposito una película más de hexametildisiloxano y por último se añadió una capa más de polímero de pirrol. De esta forma se obtuvo un recubrimiento multicapa sobre las partículas. El recubrimiento no solo fue uniforme, sino también presentaba un espesor extremadamente delgado de 1-2 nm. Para la preparación de los recubrimientos se empleo un reactor de lecho fluidizado, ya que este permite una modificación más homogénea de las nanopartículas, ya que estas están en continuo movimiento mientras están expuestas al plasma. La composición química de las películas depositadas fue analizada por espectroscopía de masas de ión secundario.

Shi y sus colaboradores del departamento de ciencia de materiales e ingeniería de la Universidad de Cincinati son los que más trabajos han publicado referentes a la modificación de nanopartículas por plasma. Ellos depositaron películas delgadas de polímero de ácido acrílico sobre la superficie de partículas de ZnO [105]. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 50 nm y el espesor de la película delgada de poliácido acrílico fue de 5 nm. En la Figura 20 se aprecian las nanopartículas sin recubrir y en la Figura 21 se puede apreciar el recubrimiento sobre las partículas de ZnO. La presencia del recubrimiento de ácido acrílico en la superficie disminuye la energía superficial de la nanopartícula y permite que estas puedan ser más compatibles con otros materiales, como por ejemplo polímeros. En este estudio también se utilizó un reactor de lecho fluidizado que permitía el movimiento continuo de las partículas mientras estas estaban en contacto con el plasma de monómero. El tiempo de tratamiento fue de 240 min, a una potencia de 20W y se modificaron 40g de las nanopartículas. Mediante la técnica de FTIR se detecto la presencia de grupos carbonilos (COOH). La película depositada fue insoluble, indicando así que estaba altamente entrecruzada.

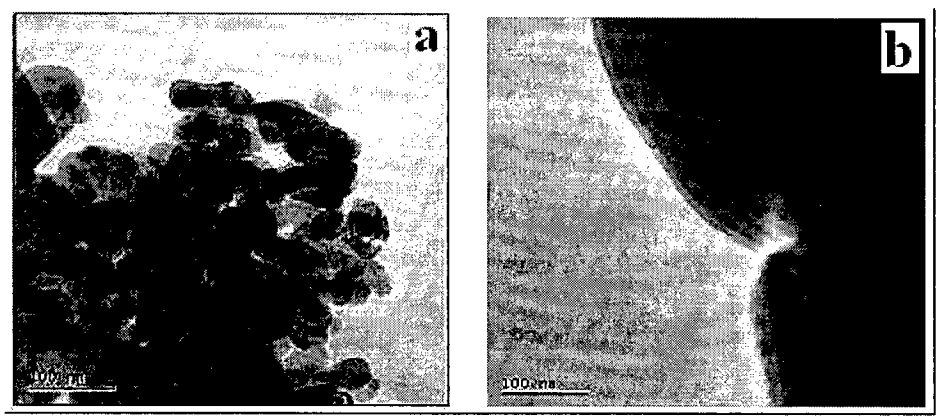


Figura 20. Imágenes de TEM a diferentes magnificaciones de las nanopartículas de ZnO sin recubrir.

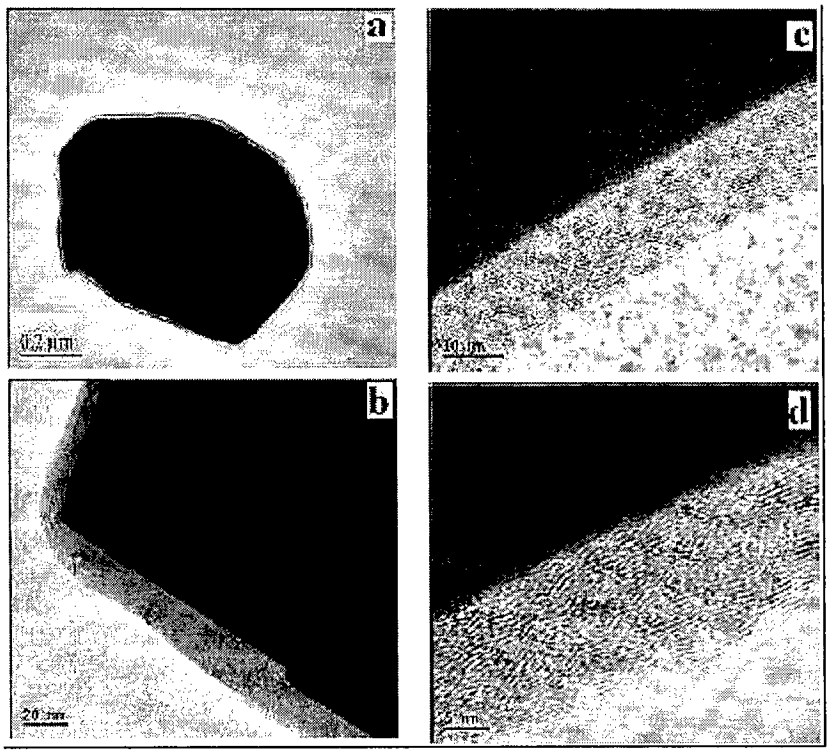


Figura 21. Imágenes de TEM de alta resolución de nanopartículas de ZnO recubiertas con poliácido acrílico depositado por plasma. a) partícula a bajas magnificaciones, b,c y d) partícula a altas magnificaciones donde se aprecia claramente el recubrimiento del poliácido acrílico.

Tratamiento de nanotubos y nanofibras

Nanomateriales tales como nanopartículas y nanotubos pueden ser funcionalizados superficialmente para ser utilizados en diversas aplicaciones ingenieriles. La depositación de películas delgadas (recubrimientos por plasma) puede suministrar enlaces químicos apropiados para el la inmovilización de moléculas biológicas, tales como ADN.

Nanotubos de carbón alineados fueron modificados en un plasma de acetaldehído por Chen et al. [106]. Las nanopartículas fueron recubiertas con una película de acetaldehído generada por plasma. Los carbonilos contenidos en la película depositada (Figura 22) se hicieron reaccionar posteriormente con amino dextrano como se puede apreciar en la Figura, de esta forma podemos concluir que los grupos químicos generados por tratamiento plasma en los nanotubos pueden servir para inmovilizar diferentes tipos de moléculas. Este método de inmovilización de enzimas por plasma y subsecuentes reacciones químicas puede ser ampliamente empleado en aplicaciones médicas.

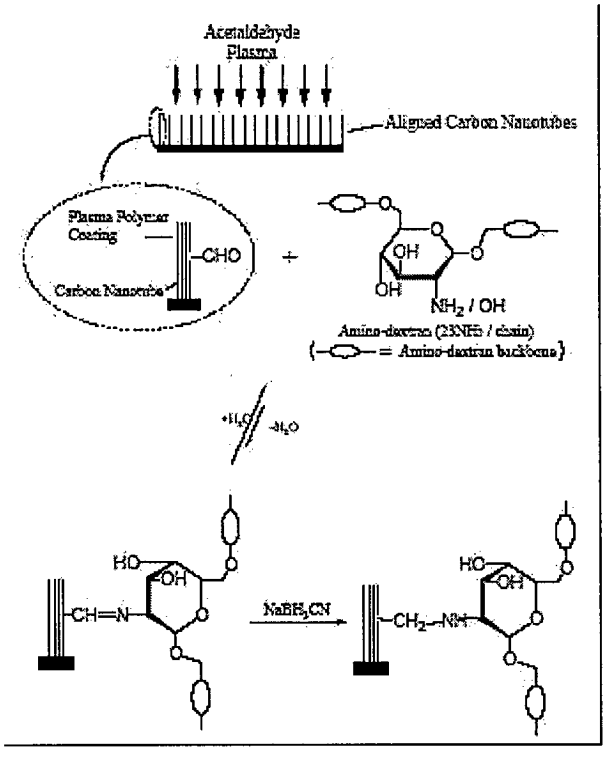


Figura 22. Nanopartículas de carbón funcionalizadas en plasma de acetaldehído. Inmovilización de moléculas de amino dextrano en las superficies de nanotubos modificadas por plasma.

He y Dai [107] también modificaron superficialmente nanotubos de carbón (Figura 23) utilizando un plasma de ácido acético, mediante esta técnica se generaron grupos carbonilo en la superficie de las nanofibras como puede apreciarse en la figura. Posteriormente se inmovilizaron moléculas de alto peso molecular empleando los sitios reactivos generados por el plasma.

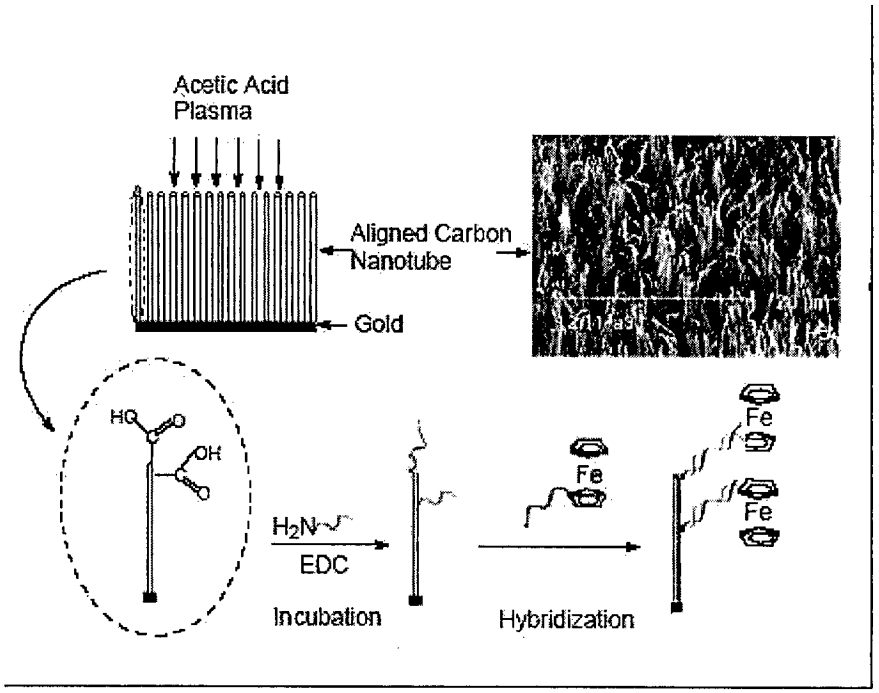


Figura 23. Nanopartículas de carbón funcionalizadas en plasma de ácido acético. Inmovilización de moléculas en las superficies de nanotubos modificadas por plasma.

En otro reporte los nanotubos de carbón fueron recubiertos por una película de poliestireno depositada por plasma, el estudio fue realizado por Peng He et al [108]. Películas de polímero ultradelgadas fueron depositadas en nanotubos de carbón utilizando tratamiento de polimerización por plasma. Los resultados experimentales por TEM mostraron que se depositó uniformemente una película delgada de poliestireno (de varios nanómetros) en la superficie de los nanotubos incluyendo la superficie interna de los nanotubos. Los nanotubos recubiertos se mezclaron en una solución de polímero para estudiar los efectos del recubrimiento por plasma en dispersión. Se encontró que la dispersión de los nanotubos de

carbón en Poliestireno mejoro significativamente. Se discute el mecanismo de depositación y los efectos de los parámetros del tratamiento con plasma.

En la Figura 24 se aprecian micrografías de TEM de nanotubos de carbón sin recubrir y en la Figura 25, se presentan imágenes a altas magnificaciones, tanto de nanotubos sin recubrir, así como también de nanotubos recubiertos con película delgada de Poliestireno. Las películas aplicadas por plasma, generalmente presenta una alta adhesión hacia los materiales a recubrir. Y en el caso de las nanopartículas, estas quedan en algunos casos encapsuladas por el recubrimiento polimérico.

Figura 24. Imagen de TEM de nanotubos de carbón sin recubrir.

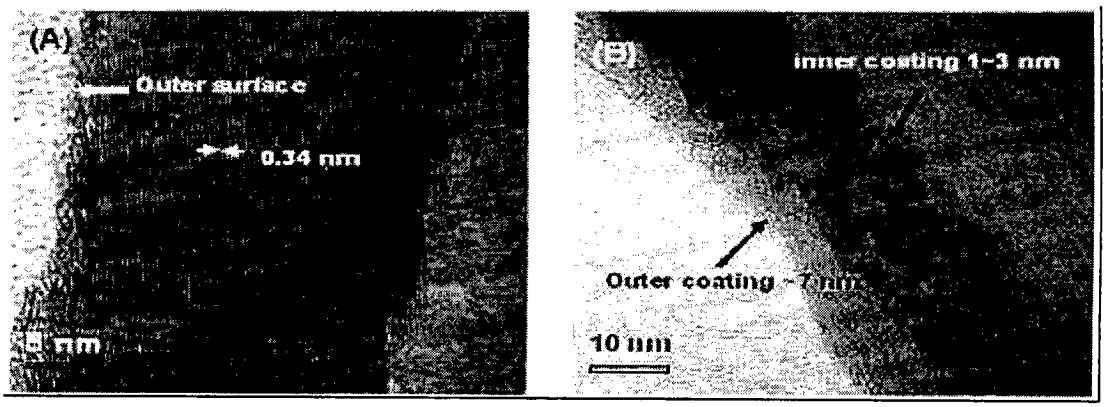


Figura 25. a) Imagen de nanotubo sin recubrir, b) Imagen de nanotubo con recubrimiento delgado de poliestireno aplicado por plasma.

En este trabajo también se prepararon nanocompuestos de los nanotubos (modificados y sin modificar). Se encontró que los nanocompuestos preparados a base de nanotubos (CNT) recubiertos presentan mayor resistencia tensil y mayor módulo que los nanocompuestos preparados a partir de nanofibras sin recubrir (Figura 26).

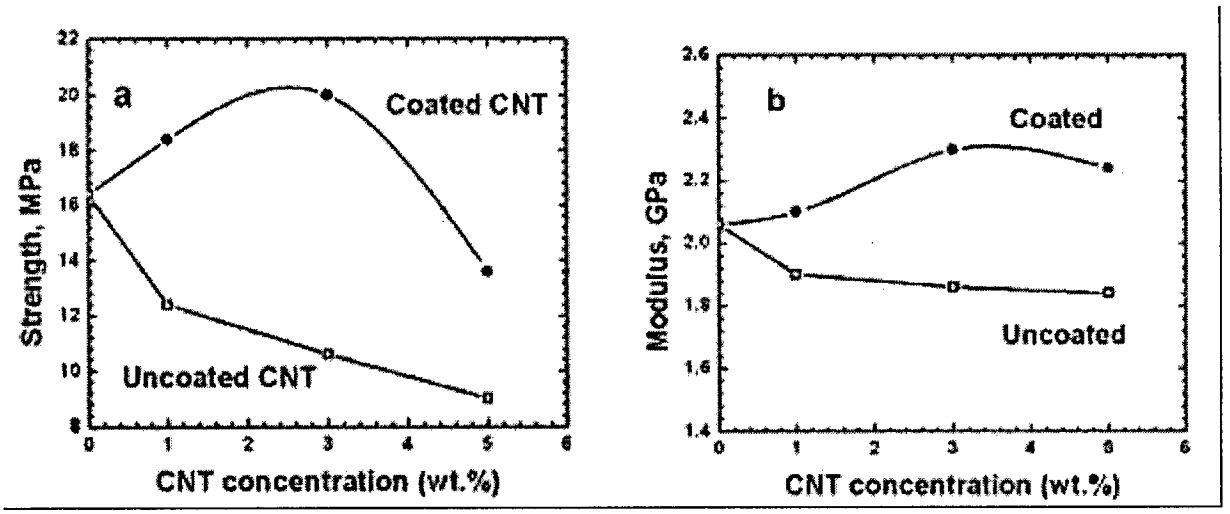


Figura 26. Resistencia tensil y módulo para nanocompuestos preparados a varias concentraciones de nanotubos. Las curvas superiores representan los nanocompuestos hechos a partir de nanotubos recubiertos y las curvas inferiores representan nanocompuestos preparados a base de nanotubos no modificados.

También se encontró que los nanocompuestos preparados con nanotubos modificados presentan mayor dispersión en la matriz polimérica, que los nanotubos sin recubrir como se aprecia en la Figura 27. En la imagen de los nanotubos sin modificar se aprecia la presencia de aglomerados de nanotubos, ya que estos no están bien dispersos en la matriz polimérica.

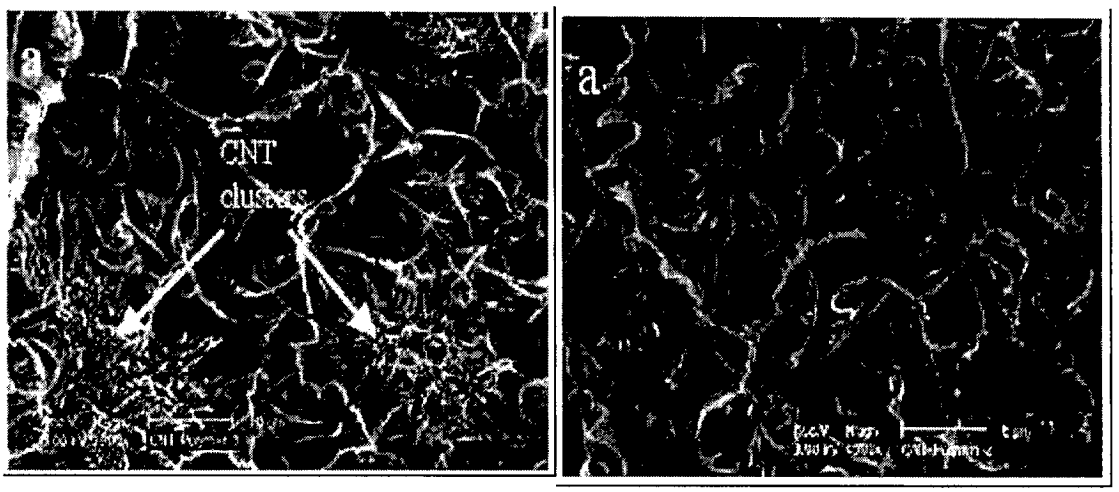


Figura 27. Izquierda) nanocompuesto preparado a partir de nanotubos sin modificar. Derecha) nanocompuesto preparado a partir de nanotubos recubiertos por película delgada de PS aplicada por plasma.

En otro estudio [109], películas delgadas a base de pirrol se depositaron en superficies de nanotubos de carbón utilizando un tratamiento de polimerización por plasma. Las imágenes de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución revelaron que una película extremadamente delgada de polímero con un espesor de 2 a 7 nm se deposito uniformemente en la superficie interna y externa de los nanotubos. Para el tratamiento se empleo un reactor de lecho fluidizado y las partículas estaban en constante movimiento, por esta razón las películas depositadas en los nanotubos presentaron un espesor uniforme. El análisis químico de las películas se realizo mediante espectroscopía de masas de ión secundario (SIMS). Utilizando esta técnica de análisis se confirmo que las películas depositadas presentaban alto grado de entrecruzamiento. El espesor de la película, así como la homogeneidad de la misma pueden ser controlados manipulando las variables de procesamiento.

Shi y Peng han realizado una serie de trabajos relacionados con la modificación superficial de nanopartículas tales como oxido de zinc, alúmina, nanotubos, nanofibras de carbón, etc. [110]. Las modificaciones químicas por plasma de las diferentes nanopartículas han sido pensadas para diferentes aplicaciones. Los polímeros depositados por plasma en las diferentes nanopartículas fueron analizados mediante SIMS, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de transmisión. Las nanopartículas modificadas pueden ser empleadas para la fabricación de dispositivos médicos, dispositivos magnéticos o electrónicos, etc.

En este estudio los autores llevaron a cabo modificación superficial de nanotubos de carbón. Los nanotubos modificados fueron utilizados para preparar nanocompuestos poliméricos. Los nanotubos presentan una muy alta energía superficial y por esta razón muchas veces no presentan buena compatibilidad química con superficies poliméricas. Además la alta energía superficial de los nanotubos hace que estos se aglomeren cuando son mezclados con polímeros para preparar materiales nanocompuestos y como consecuencia no se obtiene una buena dispersión de las nanopartículas en el polímero.

Los nanocompuestos preparados a base de nanotubos recubiertos presentaron buena dispersión en la matriz polimérica, además de que las propiedades mecánicas del nanocompuesto a base de nanopartículas modificadas fueron mejores que las de las nanopartículas no modificadas. Por lo que concluyeron que las partículas modificadas mejoran las propiedades interfaciales con el polímero y por esta razón las propiedades mecánicas y la dispersión de las partículas en el polímero se incrementaron.

Modificación superficial con gases no polimerizables

En un estudio realizado por Bruser et al. [111], las nanofibras de carbón fueron modificadas en plasmas de diferentes gases NH_3, O_2, CO_2, H_2O y ácido fórmico. El tratamiento superficial se llevo a cabo con la finalidad de insertar diferentes tipos de grupos funcionales en las superficies de los nanotubos. Esto con el fin de incrementar la compatibilidad entre los nanotubos y diferentes matrices poliméricas.

Una vez modificadas las nanopartículas se les midió el ángulo de contacto con agua, y se encontró que el ángulo de contacto disminuye en función del tiempo de tratamiento. La disminución en ángulo de contacto es debido a que las superficies de nanotubos modificadas tienen un gran número de grupos polares que interactúan con el agua durante las mediciones de ángulo de contacto.

El análisis químico de los nanotubos fue llevado a cabo mediante la técnica de XPS, esta técnica nos permite analizar los elementos químicos presentes en la superficie de las nanopartículas. En los nanotubos modificados se apreció la presencia significativa de oxígeno y nitrógeno.

En otro reporte (Brandl y Marginean [112] modificaron nanofibras de carbón en un plasma de oxígeno. Se realizaron mediciones de ángulo de contacto con agua en las superficies modificadas. El análisis químico fue llevado a cabo por titulación de grupos funcionales. Se encontró que el ángulo de contacto disminuía en función del tiempo de tratamiento. Indicando de esta forma que los nanotubos habían sido modificados. El tratamiento por plasma genero grupos químicos tales como grupos carboxílicos, hidroxílicos y carbonilos.

La morfología de las nanofibras tratadas y sin tratar fue estudiada por SEM y HRTEM (microscopia electrónica de transmisión de alta resolución). Se observo que las nanofibras tratadas presentaban cierta porosidad no observada en las nanofibras sin tratar, esto fue debido a que el tratamiento por plasma de oxígeno produjo cierta erosión en la superficie de la nanofibra.

Se prepararon nanocompuestos de nanofibra-polipropileno. Las propiedades mecánicas (resistencia tensil y módulo) del nanocompuesto fueron más altas, cuando se emplearon las fibras modificadas. La dispersión de las nanopartículas se incremento notablemente en los nanocompuestos preparados con fibras modificadas.

En estudios recientes hechos en el CIQA por Neira-Velázquez et al [113-114], se han modificado superficialmente nanofibras de carbono, empleando plasmas con gas (aire) y plasmas con diferentes monómeros: estireno, metilmetacrilato y ácido acrílico. Las nanofibras han sido modificadas en un equipo como el ilustrado en la Figura 16. Las nanofibras fueron tratadas variando los tiempos de tratamiento, así como también la potencia del plasma. Las nanofibras modificadas han sido mezcladas con diferentes polímeros para preparar nanocompuestos con buenas propiedades mecánicas.

Para verificar la modificación, tanto las nanofibras tratadas (plasma de aire) como las sin tratar fueron colocadas en vasos de precipitado con agua. En la Figura 28 se observa como las nanofibras sin modificar y las modificadas por tiempos muy cortos (30s) permanecen en la superficie del agua (Figura 28 a y b), mientras que las nanofibras modificas por una hora (Figura 28 c), se dispersan completamente en el agua.

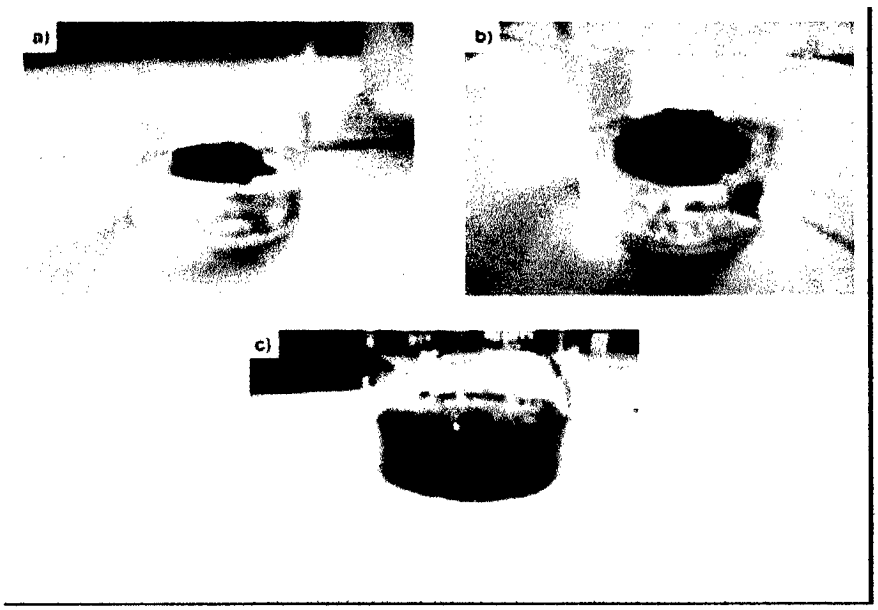


Figura 28. Fotografías del comportamiento de las CNF en agua. a) Nanofibras sin tratamiento b) Nanofibras de carbón tratadas 30s y c)Nanofibras de carbón tratadas 1 hora.

Utilizando nanofibras recubiertas en plasma de estireno se prepararon nanocompuestos de nanofibra con Poliestireno. Las mezclas se prepararon en fundido y se midieron propiedades mecánicas de los nanocompuestos, se encontró que el módulo de Young se incrementa notablemente en los nanocompuestos a base de fibras modificadas con estireno. En la Figura 29 se presenta la gráfica de Módulo de Young vs. Tiempo de tratamiento para las fibras polimerizadas con estireno. Se observa como el módulo se incrementa notablemente en función del tiempo de tratamiento.

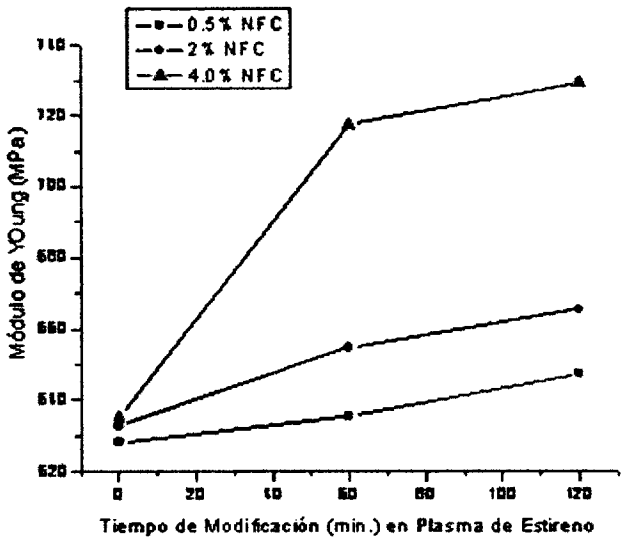


Figura 29. Modulo de Young de las diferentes concentraciones de NFC en el nanocompuesto para los diferentes tiempos de modificación en Plasma de Estireno.

En los últimos diez años se han realizado un gran número de estudios modificando diferentes tipos de nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser modificadas por diferentes métodos químicos. En este capítulo se presentaron varios de los estudios reportados en modificación superficial de nanopartículas por plasma, enfocándose principalmente el estudio a la modificación de nanopartículas de carbón. Se encontró una buena cantidad de información relacionada con la modificación de nanofibras y nanotubos por plasma de gases y plasma de monómeros. La mayoría de los estudios empleaba principalmente plasma de monómeros para aplicar recubrimientos delgados en las superficies de las partículas, la información encontrada acerca de modificación de nanopartículas con plasma de gases no polimerizables fue mucho menor.

También se hizo una búsqueda bibliográfica de nanocompuestos poliméricos, se encontró una buena cantidad de información de una gran variedad de estos nanocompuestos, sin embargo existe poca información acerca de nanocompuestos preparados con nanopartículas modificadas por plasma, y existe aún menos información acerca de nanocompuestos preparados específicamente a base de nanopartículas de carbón (nanotubos y nanofibras) modificadas por plasma, por lo que consideramos que este último punto es un área de oportunidad en investigación, ya que existe poca información acerca de estos nanocompuestos y sus propiedades.

IV. CONCLUSIONES

1.- La tecnología de plasma permite modificar superficialmente nanopartículas de carbón, el tratamiento mejora las propiedades químicas de las nanopartículas. La superficie de las nanopartículas de carbón es químicamente inerte, pero el tratamiento por plasma mejora notablemente la reactividad de la superficie.

2.- Las nanopartículas modificadas se pueden emplear en la preparación de nanocompuestos poliméricos. Los nanocompuestos preparados con nanopartículas funcionarizadas por plasma presentan mejores propiedades mecánicas.

3.- Las nanopartículas de carbón modificadas presentan buena dispersión en matrices poliméricas.

4.- En este trabajo se presentaron varios de los estudios reportados en modificación superficial de nanopartículas por plasma, enfocándose principalmente el estudio a la modificación de nanopartículas de carbón. Se encontró una buena cantidad de información relacionada con la modificación de nanofibras y nanotubos por plasma de gases y plasma de monómeros. La mayoría de los estudios empleaba principalmente plasma de monómeros para aplicar recubrimientos delgados en las superficies de las partículas, la información encontrada acerca de modificación de nanopartículas con plasma de gases no polimerizables fue menor.

5.- Se hizo una búsqueda bibliográfica de nanocompuestos poliméricos, se encontró una buena cantidad de información de una gran variedad de estos nanocompuestos, sin embargo existe poca información acerca de nanocompuestos preparados con nanopartículas modificadas por plasma, y existe aún menos información acerca de nanocompuestos preparados específicamente a base de nanopartículas de carbón (nanotubos y nanofibras) modificadas por plasma.

6.- La base de datos generada en este estudio servirá como base para las tesis relacionadas con la preparación de nanopartículas que se utilizarán como refuerzo en los nanocompuestos que se realizarán en el futuro en el CIQA.

V. REFERENCIAS

1. J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle, *Polymer*, 1999, 40, 5967 – 5971
2. P. J. F. Harris *International Materials Reviews* 2004, *49*, 31
3. L. R. Xu, V. Bhamidipati, W-H Zhong, J. Li; C. M. Lukehart, E. Lara-Curzio, K. C Liu, M. J. Lance *J. of Comp. Mat.* 2004, *38*, 1563
4. D. Srivastav, C. Wei, K. Cho, *Appl. Mech. Rev.*, 2004, *56(2)*, 215 – 23
5. J. Bai *Carbon* 2003, *41*, 1309
6. H. Fischer, *Mat. Sc.& Eng. C*, 2003, 23, 763 – 772
7. F. T. Fisher, "Nanomechanics and the viscoelastic behavior of carbon nanotube – reinforced polymers", PhD Thesis, Northwestern University, 2002
8. E. T. Thostenson, T. W. Chou, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 2002, 35, 77 – 80
9. C. M. Koo, M. J. Kim, M. H. Choi, S. O. Kim, I. J. Chung, J.of Appl. Polym. Sci., 2003, 88 (6) 1526-1535
10. D. Kaempfer, R. Thomann, R. Mulhaupt, Polymer, 2002, 43 (10) 2909-2916
11. Y. Kojima, A. Usuky, M.Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi, O. Kamigatio, J. Mater. Res., 1993, 6, 1185-1189
12. B. K. G. Theng , The Chemistry of Clay-Organic Reactions, Wiley , N.Y., 1974
13. Q. Zhang, Y. Wang, Q. J. Fu, Journal of Polym Sci. Part B Polymer Physics, 2003, 41(1); 1-10
14. D. Garcia-Lopez, O. Picazo, J. C. Merino, J. M. Pastor, European Polym. J., 2003, 39 (5); 945-950
15. G. Gorrasi, L. Tammaro, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer, P. Reichert, R. Mulhaupt, J. of Polym Sci. Part B- Polym Physics, 2003, 41 (15), 1798-1805
16. A. Pozsgay, T. Frater, I. Papp, I. Sajo, B. Pukansky, J.of Macromol. Sci. Phys, 2002, B41 (4-6): 1249-1265
17. A. Oya, Y. Kurokawa, H. Yasuda, J. of Material Science, 2000, 35(5), 1045-1050
18. A. Usuki, M. Kato, A. Okada, T. Kurauchi, Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63, 137-139

19. M. Alexandre, G. Beyer, C, Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, P. Dubois, Macromol Rapid Commun, 2001, 22, 643-646
20. F. La Mantia , S. Lo Verso , N. Tzankova., Macromol Mater Eng, 2002, 287, 909-914
21. S.F. Gallardo, S. Sánchez Valdes, L.F. Ramos de Valle, J. Appl. Polym. Sci., 2001, 79, 1497
22. S. Sanchez Valdés, I.Yañez F., L.F. Ramos de Valle, O.S. Rodriguez F., M.L. Lopez Q., F.Orona, Polymer Engineering & Science, 1998, Vol 38, No. 1
23. E. Ramírez-Vargas, F. J. Medellín-Rodríguez, D. Navarro-Rodríguez, C. A. Avila-Orta, S. G. Solís-Rosales, J. S. Lin, Polymer Engineering and Science, 42, 6, 1350-1358 (2002).
24. E. Ramírez-Vargas, D. Navarro-Rodríguez, F. J. Medellín-Rodríguez, B. M. Huerta-Martínez, J. S. Lin, Polymer Engineering and Science, 2000, 40, 10, 2241-2250
25. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. Obrien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature, 1985, 318, 162
26. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature, 1990, 347, 354.
27. S. Iijima, Nature 1991, 354, 56
28. S. Iijima, T. Ichihashi, Nature, 1993, 363, 603
29. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Nature, 1993, 363, 605
30. M. Endo, Chemtech, 1988, 18, 568
31. R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, P. S. Feates, R. J. Waite J. Catal. 1972, 26, 51
32. R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, J. Catal., 1973, 30, 86
33. G. G. Tibbetts, M. G. Devour U. S. Pat. 4,565,684 (Jan. 21, 1986)
34. M. L. Lake, J.M. Ting in T. D. Burchell, ed., Carbon Materials for Advanced Technologies, Pergamon, Oxford, U. K., 1999, pp. 139-167
35. D. P. de Jong, J. W. Geus, Catal. Rev. – Sci. Eng., 2000, 42 (4), 481
36. G. G. Tibbetts, J. J. McHugh, J. Mater. Res., 1999, 14 (7), 2871
37. K. Lozano, E. V. Barrera, J. Appl. Polym. Sci., 2000, 79 (1), 125
38. R. J. Kuriger, M. K. Alam, D. P. Anderson, R. L. Jacobsen, Composites: 2002, Part A, 33, 53
39. S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasarao, J. O. Park, and D. A. Schiraldi, Polymer, 2002, 43, 1701

40. G. Caldeira, J. M. Maia, O. S. Carneiro, J. A. Covas, and C. A. Bernardo, Polymer Composites, 1998, 19 (2), 147

41. O. S. Carneiro and J. M. Maia, Polymer Composites, 2000, 21 (6), 970

42. C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, and H. D. Wagner, Composites Science and Technology, 2002, 62, 1105

43. H. Ma, J. Zeng, M. L. Realff, S. Kumar, D. A. Schiraldi, Composites Science and Technology, 2003, 63, 1617

44. R. T. Pogue, J. Ye, D. A. Klosterman, A. S. Glass, R. P. Chartoff, Composites: 1998, Part A, 29, 1273

45. M. Cadek, B. Le Foulgoc, J. N. Coleman, V. Barron, J. Sandler, M. S. P. Shaffer, A. Fonseca, M. van Es., K. Schulte, W. J. Blau, AIP Conference Proceedings: Structural and Electronic Properties of Molecular Nanostructures, 2002, 633, 562

46. R. D. Patton, C. U. Pittman, L. Wang, J. R. Hill, Composites: 1999, Part A, 30, 1081

47. P. Potsche, T. Fornes, D. Paul; Polymer, 2001, 43, 3247

48. Schneider, T. Pith, M. Lambla, Polym. Adv. Tech., 1996, 7, 577-588

49. N. A. Memon, R. Muller, J. Polym. Sci: Part B: Polym Phys., 1998, 36, 2623-2634

50. Lu, H. Keskkula, R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 1996, 59, 1467-1477

51. H. K. Yasuda, D.L. Cho, Y.S. Yeh, Chapter 8 in: Polymer Surfaces and Interfaces, ed.: W. J. Weast and H.S. Munro, John Wiley, New York, 1987.

52. H. Wei , G. Zhigang, P. Yikang, Y. Luting, S. Wenjie, Applied Physics Letters, 2004, 85(6), 896

53. D. Shi , W. J. van Ooij, Appl. Phys. Lett., 2002, 81, 5216

54. D. Shi, S. X. Wang, W. J. van Ooij, L. M. Wang, Jiangang Zhao, Zhou Yu, J. of Mat Res., 2002, 17, 981

55. D. Shi, P. He, J. Lian, L. Wang, M. Schultz, D. Mast,_Appl. Phys. Lett., 2003, 83

56. D. Shi, W. J. van Ooij, Appl. Phys. Lett., 2001, 78, 1234

57. J. H. Lee, H.G. Kim, G.S. Khang, H.B. Lee, M.S. Jhon, J. Colloid Interface Sci, 1992, 151,563-570.

58. A.R. Blythe, D. Briggs, C.R. Kendall, D.G. Rance, V.J.I. Zichy, Polymer, 1978, 19, 1273-1278.

59. J.A. Lanauze and D.L. Myers, J. Appl. Polym. Sci., 1990, 40, 595-611.

60. D.K. Owens, J. Appl. Polym. Sci., 1975, 19, 265-271.

61. B. Leclercq, M. Sotton, A. Baszkin, L. Ter-Minassian-Saraga, Polymer, 1977, 18, 675-680.

62. L.J. Gerenser, J.M. Pochan, J.F. Elmand, M.G. Mason, Langmuit, 1986, 2, 765-770.

63. N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic, ISBN 1566763371, 1996.

64. E. Broszeit, H. Oechsner, K. Hieber, K. T. Rie, Plasma Surface Engineering, 1991.

65. H.W. Kroto, J.R. Haath, S.C. O'brien, C60 buckminsterfullerene, Nature, 1985, 318.

66. I. Sumio, Fundamental of gaseous Ionization and plasma electronics, Nature, 1991, 56, 354.

67. T.V. Hughes, C.R. Chambers, Patente de Estados Unidos, 1889, 405, 480.

68. L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, Zh. Fiz. Khim, 26, 88,18952.

69. R.T.k. Baker, P.S. Harris, Carbon-Nanotube Formation Mechanism Based on in Situ TEM Observations, Chemistry and Physics of Carbon, Edited for Walker, New York, 1978, 83-165.

70. J. Wei, J. Hong, Quasi One Dimensional Model of Carbon Nanotubes, Seul Nacional University, 2000.

71. A. Krishnan, E. Dujardin, M.M.J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum, T.W. Ebbesen, Graphitic Cones and the Nucleation of Curved Carbon Surfaces, Nature, 1997, 388, 451.

72. C. Wei, D. Srivastava, Nanomechanic of Carbon Nanofibers: Structural and Elastic Properties, Applied Physics Letters, 2004, 85, 2208.

73. M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, T. Yanagisawa, S. Higaki, M.S. Dresselhaus, Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core, Applied Physics Letters, 2002, 80, 1267.

74. Y. Gao, Surface modifications of nanoparticles and Nanotubes by plasma polymerization and Properties Characterization, 2004, 105.

75. L. Forro, C. Schnonenberger, Carbon Nanotubes Syntesis, Structure, Properties and Aplications, Springer-Verlang, New York, 2001, 329.

76. C. Schnonenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.P. Salvetat, L. Forro, Applied Physics A, 1999, 69, 283.

77. S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, Science, 1998, 280, 1744.

78. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy, Young´s modulus of single-walled nanotubes, Physical Review B, 1998, 58, 14013.

79. J.P. Salvetat, G.A.D. Briggs, A.J. Bonard, R.R. Bacsa, A.J. Kulik, T. St¨ockli, N.A. Burnham, L. Forro, Elastic and Shear Moduli of Single- Waller Carbon Nanotubes Ropes, Physical Review Letters, 1999, 82.

80. www.pslc.ws/spanish/pc.htm

81. M. A. Lieberman, A. J. Lichtemberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, Second Edition, John Wiley and Sons, Inc, New York, NY 10158-0012

82. B. Chakraborty, Principles of Plasma Mechanics, 2nd Edition, ISBN: 0-470-21729-4

83. R. d´Agostino, F. Cramarossa , F. Fracassi , F. Illuzzi , Academic Press, 1990.

84. R. M. France, J. Mater. Chem., 1998, **8**, 37

85. H. Yasuda H., J. Polym. Sci. Macromol. Rev., 1981, 16, 199.

86. B. D. Ratner, S. M. Martin, C. M. Giachelli, A. J. Marshall, P. Bornstein , T. Kyriakides, Polymeric Materials: Science & Engineering. 2004, 90, 680.

87. B. D. Ratner, Biomaterials Science Academic Press, 1996.

88. M. R. Davidson, S. A. Mitchell, R. H. Bradley, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2004, 34, 213.

89. R. M. France, J. Mater. Chem., 1998, 8, 37

90. B. D. Haddow, D. A. Steele, R. D. Short, R. A. Dawson, S. MacNeil, Journal of Bimedical Materials Research Part A., 2003, 64A (1), 80.

91. Y. Uyama, H. Tadokaro, Y. Ikada, J. Appl. Polym. Sci., 1990, 39, 489.

92. Forum Technical, How Plasma-Enhanced Surface Modification Improves the Production of Microelectronics and Optoelectronics, 72, 2002 Chip Scale Review.

93. H. B. Lee, H. S. Shim, J. D. Andrade, Am. Chem. Soc. Polym. Preprint, 1972, 13, 729.

94. S. Gaur and G. Vergason, 43rd Annual Technical Conference Proceedings—Denver, ISSN 0737-5921, 2000.

95. H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academi Press, Orlando, 1985, 109.

96. F. Arefi. V. Andre, P. Motjtazer-Rahmati, J. Amouroux, Pure & Appl. Chem., 1992, 64 (5), 715,

97. R. dAgostino, Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers, Academic Press, London, 1990.

98. D. Kaempfer; R. Thomann; R. Mulhaupt, Polymer, 2002, 43 (10), 2909-2916

99. Y. Kojima, A. Usuky, M.Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Karauchi, O. Kamigatio, Mech. Prop. of nylon 6/clay hybrid, J. Mater. Res. 1993, 6, 1185-1189.

100. Theng, B.K.G., The Chemistry of Clay-Organic Reactions, Wiley, N.Y., 1974.

101. Q. Zhang, Y. Wang; Q. Fu, J. of Polym Sci. Part B Polymer Physics, 2003, 41(1); 1-10,

102. D. Garcia-Lopez; O, Picazo; J.C. Merino; J.M.Pastor; European Polym. J. 2003-10-07, 39 (5), 945-950,

103. D. Shi, S. X. Wang, Wim J. van Ooji, L.M. Wang, J. Zhao, Zhou Yu. "Uniform Deposition of Ultrathin Polymer Films on the Surfaces of Al_2O_3 Nanoparticles by a Plasma Treatment", Applied Physics Letters, 2001,Vol.78, No.9, 1243-1245

104. D. Shi; Z. Yu; S. X. Wang; Wim J. van Ooji; L.M. Wang, and J.G. Zhao. "Multi-Layer Coating of Ultrathin Polymer Films on Nanoparticles of Alumina by a Plasma Treatment". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2001, 635, C4.28.1-C4.28.6

105. P. He; J. Lian; L.M. Wang; Wim J. van Ooji; D. Shi. "Deposition of Polymer Thin Films on ZnO Nanoparticles By Plasma Treatment". Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2002, 703, 277-282

106. Q. Chen, L. Dai, M. Gao, S. Huang, A. Mau. "Plasma Activation of Carbon Nanotubes for Chermical Modification". J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 618-622

107. P. He, L. Dai, Chem. Commun., 2004, 348

108. D. Shi, P. He, Rev. Adv. Mater. Sci., 2004, 7, 97-107

109. D. Shi, J. Lian, P. He, L. M. Wang, Wim J. van Ooij, Mark Schulz, Yijun Liu, David B. Mast. "Plasma Deposition of Ultrathin Polymer Films on Carbon Nanotubes". Applied Physics Letters, 2002, Vol.81, No. 27, 5216-5218

110. D. Shi, P. He. "Surface Modifications of Nanoparticles and Nanotubes by Plasma Polimerization". Rev. Adv. Mater. Sci 2004, 7, 97-107

111. V. Brüser, M. Heintze, W. Brandl, G. Marginean, H. Bubert. "Surface Modification of Carbon Nanofibres in Low Temperature Plasmas" Diamond and Related Materials, 2004 13, 1177-1181.

112. W. Brandl, G. Marginean, "Functionalisation of the Carbon Nanofibres by Plasma Treatment". Thin Solid Films, 2004, 447-448, 181-186.

113. E. Pérez Cervellón, M. G. Neira-Velázquez, L. F. Ramos de Valle, Tesis de Licenciatura, 2006

114. I. J. Zapata-González, M. G. Neira-Velázquez, L. F. Ramos de Valle, Tesis de Licenciatura, 2006

VI. APÉNDICE 1: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

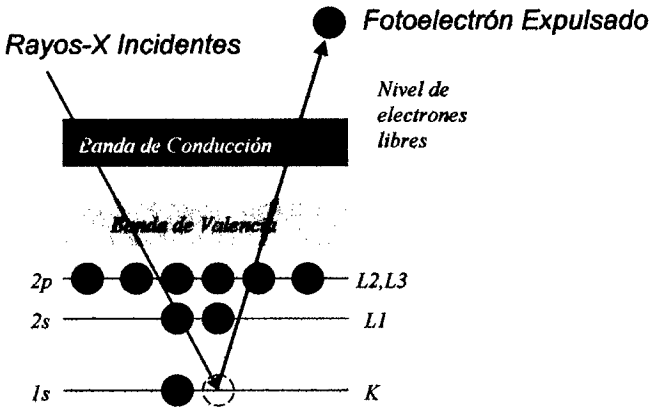
Las películas de polímeros producidos por plasma son generalmente amorfas. La composición química y la naturaleza de los enlaces internos de los polímeros de plasma generalmente difiere de los polímeros convencionales basados en los mismos componentes. Los polímeros de plasma pueden tener un alto grado de entrecruzamiento y además contener enlaces insaturados. En la mayoría de los experimentos por plasma se producen muy pequeñas cantidades del polímero, típicamente del orden de miligramos. Además, estos polímeros son generalmente insolubles en solventes orgánicos debido a su alto grado de entrecruzamiento y estos factores afectan la caracterización de los polímeros de plasma. Por esta razón, técnicas más sofisticadas deben ser utilizadas en lugar de los métodos convencionales utilizados para el análisis de polímeros en general.

La estructura de polímeros por plasma ha sido estudiada por numerosas técnicas analíticas modernas las cuales incluyen; infrarrojo (FTIR), espectroscopía ultravioleta(UV), espectroscopía electroluminiscente, espectroscopía electrónica de Auger (AES), espectroscopía electrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de ion secundario (SIMS), espectroscopía de dispersión de iones, resonancia magnética nuclear de sólidos (NMR), cromatografía de permeación en gel (GPC), espectroscopía de absorción atómica, análisis de activación de neutrones, análisis elemental (EA), espectroscopía de resonancia de electrones (SR), difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo gravimétrico (TGA), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM). De las técnicas mencionadas la de FTIR y XPS son las más utilizadas para investigar la estructura química de los polímeros de plasma.

En el caso de la modificación por plasma de partículas por gases, la modificación se lleva a cabo en las últimas capas superficiales y por esta razón es importante emplear técnicas de análisis que permitan medir los cambios específicamente en la superficie. Algunas de las técnicas empleadas para el análisis superficial se citan a continuación:

VI.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Técnica muy importante para el análisis de superficies de películas poliméricas obtenidas por plasma, estas películas son extremadamente delgadas y XPS es adecuado para la determinación de las propiedades químicas de esas películas, como por ejemplo el análisis elemental semicuantitativo, la identificación de grupos funcionales y el análisis de profundidad. En la técnica de XPS los electrones cercanos al núcleo del átomo son expulsados debido a rayos X incidentes. Estos electrones expulsados se denominan fotoelectrones; la energía a la cual éstos fotoelectrones estan enlazados al átomo, así como el número de fotoelectrones expulsados de la superficie de la muestra son medidos; cada elemento químico de la tabla periódica tiene una energía de enlace característico y en el espectro de XPS se grafica energía de enlace contra número de electrones. La profundidad de análisis es alrededor de 100 nm. Esta técnica de análisis también proporciona información de los grupos funcionales presentes en la superficie del polímero.



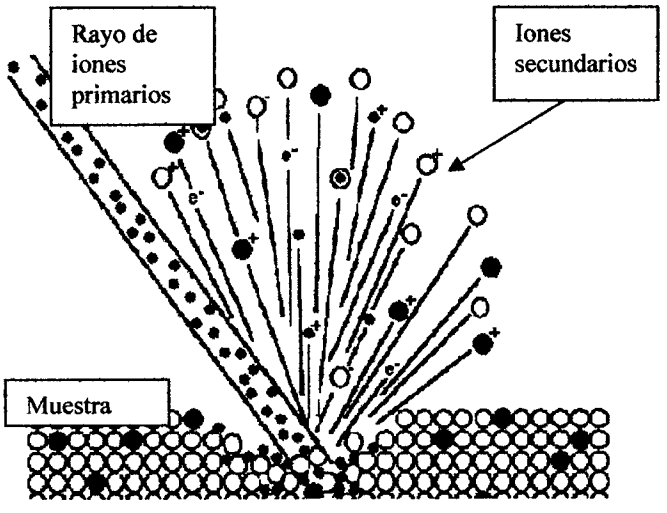
El fotón de rayos X provoca la excitación y emisión de fotoelectrones.

VI.2 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía de FTIR es utilizada para la investigación de grupos funcionales en los polímeros de plasma. Aunque principalmente se utiliza como técnica de análisis cualitativo, también ha sido empleada para medir cuantitativamente las concentraciones de grupos funcionales y la densidad de entrecruzamiento de los polímeros. La espectroscopía de infrarrojo también puede ser utilizada para incrementar la utilidad del XPS; FTIR puede indicar la presencia de grupos funcionales cualitativamente y XPS nos proporciona una medida semicuantitativa de su concentración. El espectro de infrarrojo puede ser obtenido depositando el polímero de plasma sobre un sustrato transparente como bromuro de potasio (KBr). Los polímeros también pueden depositarse en diferentes tipos de sustratos y analizarse por FTIR, utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

VI.3 Espectroscopía de masas de ion secundario (SIMS)

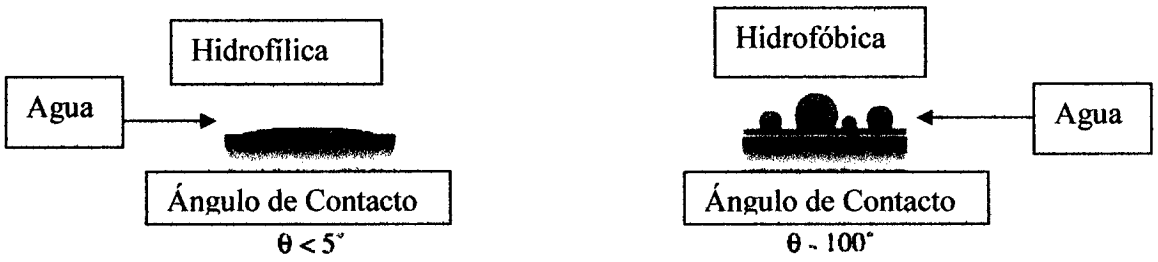
La técnica proporciona información de los elementos y grupos químicos presentes en las superficies de un material. La técnica consiste en bombardear con iones primarios la superficie del material a analizar, este bombardeo provoca que iones secundarios sean expulsados de la superficie, los iones expulsados son analizados por espectroscopía de masas, obteniéndose así información de los pesos moleculares de los iones expulsados y la información puede ser correlacionada con la estructura química de la superficie analizada. La técnica es muy utilizada para obtener la estructura química de los polímeros de plasma.



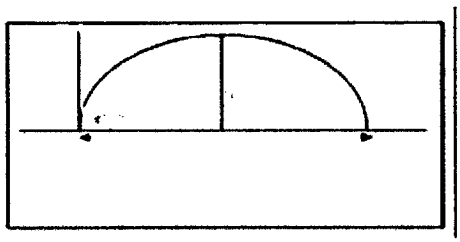
Proceso de SIMS.

VI.4 Ángulo de contacto

La medición de ángulo de contacto es un método fiable para caracterizar la interacción entre un líquido y una superficie y nos proporciona información indirecta de la energía superficial. Esta técnica es muy utilizada para medir el grado de hidrofilicidad o hidrofobicidad de un recubrimiento polimérico aplicado por plasma. Mediante la técnica también se puede obtener la energía superficial del recubrimiento, utilizando diferentes líquidos para obtener el ángulo de contacto. En la Figura 17 se presenta el ángulo de contacto que puede ser obtenido midiendo el ángulo formado entre el sólido y la tangente a la superficie de la gota.



Superficie hidrofílica e hidrofóbica.



Determinación del ángulo de contacto

VI.5 Microscopía Electrónica

Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) son las dos técnicas utilizadas para obtener información morfológica de las películas obtenidas por plasma. Estas técnicas han sido usadas para determinar el tamaño de partícula de polvo o para demostrar la presencia de partículas de polvo sobre películas delgadas. La homogeneidad de las superficies y el grado de rugosidad de las películas también es evaluado por esta técnica. La producción de películas lisas libre de defectos ha sido demostrada por SEM.