



GOBIERNO DE
MÉXICO



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 20 de diciembre de 2022

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Tesis preparado por ELIZABETH LARA MONTIEL titulado **Desarrollo y Evaluación de Fibras Poliméricas Bicomponente de Poliamida-6 Reforzada con Nanotubos de Carbono Funcionalizados Mediante Energía de Ultrasonido**, el cual fue presentado el día 19 de diciembre de 2022, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de Tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Ernesto Hernández Hernández
Presidente

Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Secretario

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
1er. Vocal

Dr. Felipe Avalos Belmontes
2do. Vocal

Dr. Rodolfo Radillo Ruiz
3er. Vocal

Vo. Bo. ASESORES

Dr. Carlos Alberto Ávila Orta

Dra. Leticia Melo López



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ELIZABETH LARA MONTIEL FIRMA _____

TITULO: Desarrollo y Evaluación de Fibras Poliméricas Bicomponente de Poliamida-6 Reforzada con Nanotubos de Carbono Funcionalizados Mediante Energía de Ultrasonido

ASESORES: Dr. Carlos Alberto Ávila Orta FIRMA 

Dra. Leticia Melo López FIRMA _____

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

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

Saltillo, Coahuila, a 19 de Diciembre de 2022


Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



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

TESIS

**Desarrollo y Evaluación de Fibras Poliméricas Bicomponente de
Poliámida-6 Reforzada con Nanotubos de Carbono Funcionalizados
Mediante Energía de Ultrasonido**

Presentada por:

ELIZABETH LARA MONTIEL

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dr. Carlos Alberto Ávila Orta
Dra. Leticia Melo López**

Diciembre, 2022

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

TESIS

**Desarrollo y Evaluación de Fibras Poliméricas Bicomponente de
Poliámida-6 Reforzada con Nanotubos de Carbono Funcionalizados
Mediante Energía de Ultrasonido**

Presentada por:

ELIZABETH LARA MONTIEL

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dr. Carlos Alberto Ávila Orta
Dra. Leticia Melo López**

SINODALES



Dr. Ernesto Hernández Hernández
Presidente



Dr. Eduardo Ramírez Vargas
Secretario



Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Primer Vocal



Dr. Felipe Avalos Belmontes
Segundo Vocal



Dr. Rodolfo Radillo Ruiz
Tercer Vocal

DECLARACIÓN

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

Saltillo, Coahuila a 19 de diciembre de 2022

ELIZABETH LARA MONTIEL

Nombre y Firma



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS DOCTORAL

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE FIBRAS POLIMÉRICAS
BICOMPONENTES DE NYLON-6 REFORZADAS CON NANOTUBOS DE
CARBONO FUNCIONALIZADOS MEDIANTE ENERGÍA DE ULTRASONIDO**

PRESENTADA POR:

M.C. ELIZABETH LARA MONTIEL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

ASESORES:

DR. CARLOS ALBERTO ÁVILA ORTA

DRA. LETICIA MELO LÓPEZ

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación doctoral no hubiera sido posible sin el apoyo, asesoría, soporte técnico, económico y administrativo de profesionales e instituciones a quienes quiero brindar mi más sincero agradecimiento por sus importantes e invaluable contribuciones durante el Doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por el apoyo económico para la realización del Doctorado con el presente trabajo de investigación a través de la beca 635303.

Al Centro de Investigación de Química Aplicada (**CIQA**), a su dirección general y a los departamentos de Posgrado y Materiales Avanzados por las facilidades otorgadas durante mi estancia en su programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros.

Un atento agradecimiento a mi asesor el **Dr. Carlos A. Ávila Orta** por la confianza depositada en mí para la realización de este proyecto de investigación y permitirme formar parte de su grupo de trabajo. Le agradezco Doctor su constante paciencia y amabilidad hacia mi persona, su pronta atención en las asesorías y revisión de mis documentos, así como su disposición para siempre compartir de su amplia experiencia profesional, consejos prácticos y de conocimientos para mejorar mi formación académica como investigadora. Pero sobre todo agradezco su mentoría y consejos de vida que demuestra su calidad humana y me motiva a ser una mejor persona.

De igual forma un muy especial agradecimiento a mi co-asesora la **Dra. Leticia Melo López** por todo su apoyo a mi persona y formación desde que tuvimos la oportunidad de trabajar juntas en CIQA. Gracias Dra. Lety por tu compañía y mentoría durante mi travesía de Doctorado, pero sobre todo gracias por tu sincera amistad. Por tus consejos, paciencia, continua asesoría, largas jornadas de trabajo en el equipo de fibras, revisión de mis documentos, compartir de tu amplio conocimiento en fibras y otras áreas, siempre estar dispuesta a ayudar y aprender con una sonrisa y buen humor que contagia. Te agradezco

mucho Dra. Lety sobre todo las charlas y consejos personales que me brindaron confianza y motivación en los momentos difíciles durante el doctorado.

Agradezco al **Dr. Dámaso Navarro Rodríguez**, al **Dr. Eduardo Ramírez Vargas**, al **Dr. Ernesto Hernández Hernández**, al **Dr. Rodolfo Radillo Ruíz** y al **Dr. Felipe Avalos Belmontes** por su profesionalidad, tiempo y dedicación en la revisión del presente trabajo de investigación. Por compartir sus conocimientos y amplia experiencia en beneficio de la investigación, agradezco sus valiosos comentarios, sugerencias y motivación que me permitieron hacer de este un mejor trabajo y enriquecer mi formación académica.

Agradezco enormemente al **Dr. Víctor J. Cruz Delgado** por su apoyo técnico y capacitación en el equipo multifilamento para el procesado de fibra bicomponente, así como por su asesoría y compartir sus conocimientos sobre la caracterización y análisis de fibras compuestas.

Al **Dr. Pablo González Morones** por su asesoría y apoyo en la funcionalización de nanotubos de carbono mediante energía de microondas y ultrasonido. Le agradezco mucho por su tiempo y confianza en la capacitación para el uso de los equipos, así como sus valiosos aportes y consejos en la funcionalización de nanotubos de carbono y su caracterización.

A la **Dra. Leticia Larios López** con quien tuve mi primer acercamiento a CIQA desde de la coordinación de Posgrado, gracias por su apoyo y amabilidad en mi proceso de admisión y a mi llegada. Le agradezco su ayuda en el análisis de birrefringencia en fibras por Microscopía de luz polarizada.

Al **Dr. Christian Javier Cabello Alvarado**, **Dra. Marlene L. Andrade Guel**, **Dr. Carlos A. Covarrubias Gordillo**, **Dra. Pamela Y. Reyes Rodríguez** y **Dr. José Manuel Mata Padilla** parte del grupo de trabajo del Dr. Carlos A. Ávila, por su apoyo técnico y asesoría en el manejo del equipos y extrusión de nanocompuesto, pruebas de adsorción de toxinas urémicas en fibras, asesoría en el análisis térmico y eléctrico en fibras bicomponente, análisis SAXS/WAXS en fibras bicomponente.

A la **Dra. Cristal Cabrera Miranda, Dra. Diana Agüero Valdez, Dra. Heidi A. Fonseca Florido y Dr. Alain González Sánchez** por su amistad, apreciables consejos y apoyo en el equipo de filamentos para el procesado de fibra.

Se agradece el soporte técnico a este trabajo por el personal de CIQA en los diferentes departamentos.

- **Lic. Janett A. Valdez Garza** por su valioso apoyo técnico en el laboratorio para el uso de equipos, material y administración de recursos materiales.
- **Dr. Jesús Alfonso Mercado Silva y Dr. Uriel Sierra Gómez** del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) por la toma de imágenes SEM de nanocompuesto.
- **Dra. Isaura Félix Serrano** por su apreciable asistencia técnica en laboratorio y asesoría de análisis químico.
- **M.C. Gilberto Hurtado López** por su apoyo con las pruebas de resistencia eléctrica en fibras.
- **Ing. Rodrigo Cedillo García** por su apoyo y capacitación técnica en la máquina universal para realizar pruebas mecánicas en fibras bicomponente y medidor de índice de fluidez en nanocompuesto.
- **Dr. Víctor J. Cruz Delgado** por su asistencia técnica en la preparación del concentrado de nanocompuesto y apoyo en prensas para la obtención de placas.
- **Dr. Jesús Francisco Lara Sánchez** por su apoyo en planta piloto y prensas.
- **L.C.Q. Myriam Lozano Estrada, Q.F.B Jesús Ángel Cepeda Garza y Dra. Esmeralda Saucedo Salazar** por la gestión y apoyo en el análisis SEM.
- **L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla y M.C. Myrna Salinas Hernández** por su gran apoyo en pruebas de DSC, TGA y DMA en CNTs y fibras bicomponente.
- **Dra. Mónica Aimeé Cenicerros Reyes** por su apoyo técnico y asesoría en análisis SEM y preparación-corte de muestras para SEM y microscopía óptica.
- **Lic. Julieta Sánchez Salazar** por su ayuda y capacitación técnica en la preparación de muestras y análisis por FTIR.
- **Dr. Enrique Diaz Barriga Castro** por su apoyo con el análisis TEM de CNTs.
- **M.C. María del Rosario Rangel Ramírez** por el apoyo en los análisis de Raman.

- **M.C. Aída Esmeralda García Valdez** por su atención y disponibilidad en la coordinación de posgrado en Tecnología de Polímeros.
- **Lic. Nancy G. Espinosa Pinales** por todo el apoyo brindado en cuestiones administrativas del Posgrado.
- **Ing. Elvia Guadalupe Gonzáles González** por su amable asistencia en aspectos relacionados al programa de Doctorado en el Posgrado.

A mis compañeros y amigos de Posgrado, laboratorio y Posdoctorado en CIQA a **Diana, Gabi, Edith, Wendy, Isa, Mony, Perla, Aláin, Celín, Daniel, Marco, Víctor** y **Adrián** con quienes tuve la oportunidad de compartir clases, trabajo en laboratorio y agradables charlas.

Finalmente agradezco a **Dios** y a **mi familia** que son el motor que me impulsa a seguir adelante y ser valiente.

Muchas gracias a todos.



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS DOCTORAL

**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE FIBRAS POLIMÉRICAS
BICOMPONENTES DE NYLON-6 REFORZADAS CON NANOTUBOS DE
CARBONO FUNCIONALIZADOS MEDIANTE ENERGÍA DE ULTRASONIDO**

PRESENTADA POR:

M.C. ELIZABETH LARA MONTIEL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

ASESORES:

DR. CARLOS ALBERTO ÁVILA ORTA

DRA. LETICIA MELO LÓPEZ

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Nylon-6	3
2.1.1 Síntesis, propiedades y aplicaciones del Nylon-6	3
2.2 Nanotubos de carbono	5
2.2.1 Funcionalización de nanotubos de carbono	8
2.2.2 Energía de ultrasonido para funcionalizar nanotubos de carbono	11
2.3 Nanocompuestos de polímeros	13
2.3.1 Técnicas para obtención de nanocompuestos	14
2.3.2 Nanocompuestos a base de nanotubos de carbono	17
2.3.3 Nanocompuestos a partir de Nylon-6 y nanotubos de carbono	18
2.4 Fibras poliméricas sintéticas	21
2.5 Técnicas de obtención de fibras poliméricas	23
2.5.1 Hilatura por fusión/extrusión	24
2.5.2 Hilatura en húmedo	25
2.5.3 Hilado en seco	26
2.5.4 Electrohilado	28
2.6 Fibra de Nylon-6	30
2.6.1 Aplicaciones de la fibra de Nylon-6	30
2.7 Textiles Técnicos	31
2.7.1 Áreas de aplicación de textiles técnicos	31
2.7.2 Tipos de textiles técnicos	33
2.8 Fibras poliméricas bicomponente	33
2.8.1 Sección transversal de fibra bicomponente	34
2.8.2 Coextrusión de fibras bicomponente	35
2.8.3 Fibra bicomponente núcleo-coraza	36
2.9 Fibras a partir de polímeros nanoestructurados	37
3. JUSTIFICACIÓN	39
4. HIPÓTESIS	39
5. OBJETIVO GENERAL	40

5.1	Objetivos específicos	40
6.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
6.1	Materiales	41
6.2	Metodología	41
6.3	Funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple	42
6.4	Preparación de nanocompuesto polimérico de Nylon-6/nanotubos de carbono	45
6.5	Procesado de fibra a partir de nanocompuesto de Nylon-6/nanotubos de carbono y resina de Nylon-6	46
6.6	Caracterización	48
6.6.1	Espectroscopia por FTIR, RAMAN y XPS	48
6.6.2	Morfología de MWCNTs	49
6.6.3	Pruebas de dispersión de MWCNTs en disolventes polares	49
6.6.4	Análisis por DSC en nanocompuesto y fibras poliméricas	50
6.6.5	Determinación de índice de Fluidez en nanocompuesto (MFI)	50
6.6.6	Microscopia óptica en nanocompuesto polimérico	50
6.6.7	Microscopia óptica de fibras bicomponente	50
6.6.8	Análisis mecánico de tensión-elongación en fibras bicomponente	51
6.6.9	Análisis mecánico-dinámico en fibras bicomponente estiradas (DMA)	51
7.	RESULTADOS	52
7.1	Funcionalización de nanotubos de carbono por tratamiento con ultrasonido	52
7.1.1	Incorporación de grupos funcionales en superficie de MWCNTs	52
7.1.2	Cuantificación de grupos amino en la superficie de D-MWCNTs	59
7.1.3	Efecto de energía de ultrasonido en la funcionalización de MWCNTs en medio acuoso	61
7.1.4	Dispersión de MWCNTs en disolventes polares	66
7.2	Nanocompuesto de Nylon-6 y MWCNTs con y sin funcionalización	68
7.2.1	Grupos químicos en nanocompuesto	68
7.2.2	Comportamiento térmico y de cristalinidad en nanocompuesto	69
7.2.3	Agregados y dispersión de MWCNTs en nanocompuestos	73
7.2.4	Determinación de índice de Fluidez	78
7.3	Fibras Bicomponente núcleo/coraza de NCP(Ny6-MWCNT)/Nylon-6	80
7.3.1	Microscopia Óptica de fibras bicomponente	80
7.3.2	Propiedades mecánicas en fibras	82
7.3.3	Análisis por calorimetría diferencial de barrido en fibras poliméricas (DSC)	88
7.3.4	Análisis mecánico dinámico en fibras estiradas (DMA)	90
7.3.5	Intensidad de luz en fibra poliméricas mediante Microscopia de Luz Polarizada	92
8.	CONCLUSIONES	98

9. TRABAJO A FUTURO	100
10. REFERENCIAS	101
11. APÉNDICES	114
APÉNDICE A1: Cuantificación de grupos amino en MWCNTs por análisis termogravimétrico (TGA)	114
APÉNDICE A2: Pruebas de resistencia eléctrica en fibras bicomponente seleccionadas	116
APÉNDICE A3: Pruebas de absorción de toxinas urémicas con fibras poliméricas bicomponente	118
12. ANEXOS	121
ANEXO B1: Configuración de husillo en extrusión asistida por ultrasonido para procesado de nanocompuestos	121

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades característica del Nylon-6[9].....	5
Tabla 2.2 Parámetros importantes de diferentes alótropos de carbono. Ref.[13].....	6
Tabla 2.3 Principales propiedades de nanotubo de carbono de una sola pared (SWCNT) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT), Ref.[14]	8
Tabla 2.4 Estudios de funcionalización de nanotubos de carbono mediante energía de ultrasonido.	13
Tabla 2.5 Nanocompuestos de Nylon-6 con nanotubos de carbono.....	20
Tabla 2.6 Tipo de fibras en función de su grado de orientación durante su formación. Ref. [56]	24
Tabla 2.7 Aplicaciones para fibra de Nylon-6 en función del tipo de filamento procesado [73].	31
Tabla 2.8 Ejemplos de aplicación de textiles técnicos y sus características en diferentes áreas [79].	32
Tabla 6.1 Condiciones de reacción para la funcionalización por ultrasonido de MWCNTs con 8DA e identificación de muestras.....	42
Tabla 7.1 Señales características de XPS para C1s, O1s y N1s, en muestras de MWCNT funcionalizadas con 8DA por ultrasonido de frecuencia fija con una intensidad de potencia de 35, 45 y 55 %W.	58
Tabla 7.2 Porcentaje atómico de nanotubos de carbono sin funcionalizar (S-MWCNT) y funcionalizados con 8DA (D-MWCNT) por ultrasonido de frecuencia fija (20kHz) a diferentes porcentajes de intensidad de potencia de 35, 45 y 55 %W.....	61
Tabla 7.3 Valores de potencia nominal de irradiación, potencia de irradiación calculada y energía de intensidad ultrasónica estimada por método calorimétrico y medida por equipo de ultrasonido en experimentos de funcionalización por US a diferente intensidad de potencia.	65
Tabla 7.4 Pruebas de dispersión en nanotubos de carbono de pared múltiple sin modificar (S-MWCNT) y con modificación (D-MWCNT) asistida con ultrasonido de frecuencia fija (20kHz) a diferente intensidad de potencia de 35, 45 y 55 %W.	67
Tabla 7.5 Datos térmicos de análisis DSC para resina de Ny6 y nanocompuestos al 0.1 y 1.0 % en peso de nanotubos de carbono funcionalizados (NyD0.1 y NyD1) y sin funcionalizar (NyS0.1 y NyS1).	73
Tabla 7.6 Tamaño promedio de aglomerados de MWCNT en la matriz de Nylon-6 para las diferentes muestras de nanocompuesto con concentraciones en peso de 0.1 y 1 % en imágenes a 200X aumentos.	76
Tabla 7.7 Índice de fluidez (MFI) de resina de Nylon-6 y nanocompuestos a partir de nanotubos funcionalizados y sin funcionalizar.....	79
Tabla 7.8 Propiedades mecánicas de fibra de Nylon-6 y fibras bicomponente con Ny6(coraza) y nanocompuesto de Ny6-MWCNT (núcleo) con contenido del 0.1 y 1.0% en peso de MWCNTs sin funcionalizar (S) y funcionalizados con grupos amino (D).	84

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Estructura química principal del A) Nylon-6 y B) Nylon-66	5
Figura 2.2 Arreglo de lámina de grafeno para formar alótopos, forma esférica (fullerenos), cilíndrica (nanotubos de carbono) y láminas apiladas (grafito). Ref. [13]	6
Figura 2.3 Estructura esquemática de SWCNT (A) y MWCNT (B), imágenes TEM de SWCNT(C) y MWCNT (D) Ref.[15]. Conformación de lámina de grafeno al formar el cilindro del nanotubo de carbono (E). Ref.[14].....	8
Figura 2.4 Tipos de funcionalización en nanotubos de carbono: funcionalización covalente en defectos (A), funcionalización covalente en paredes laterales(B), funcionalización no-covalente por absorción de surfactantes (C) y enrollamiento helicoidal con polímeros (D). Ref.[16].....	10
Figura 2.5 Equipo de aplicación de ultrasonido directo (a) e indirecto (b) y c) fenómeno de cavitación.....	12
Figura 2.6 Representación esquemática de la matriz polimérica, nanopartículas y su interacción en el nanocompuesto.....	14
Figura 2.7 Métodos para obtención de nanocompuestos poliméricos por mezclado en fundido. a) Sistema de extrusión convencional, ref.[37] y b) sistema de extrusión asistido por ultrasonido, adaptado de ref.[48]......	17
Figura 2.8 Clasificación general de fibras textiles acorde a su origen.	22
Figura 2.9 Esquema general del equipo de hilado en fundido (melt- spinning) para obtener fibras sintéticas. Ref. [67].....	26
Figura 2.10 Esquema general de equipo de hilado en húmedo o solución (<i>wet- spinning</i>) de fibras poliméricas. Ref.[67]	27
Figura 2.11 Esquema de sistema de hilado en seco (dry-spinning) de fibras poliméricas. Ref. [68].	28
Figura 2.12 Representación esquemática del método de electrohilado (electro-spinning) para obtención de fibras. Ref.[67]......	29
Figura 2.13 Clasificación de textiles técnicos en función de su ámbito de aplicación.	32
Figura 2.14 Tipos de secciones transversales en fibras bicomponentes: (a) lado-a lado, (b) núcleo-coraza concéntrico y (c) excéntrico, (d) islas en el mar, (e) segmentos alternos con rayas y (f) tipo pastel, (g) cítrico y (h) trilobal con punta. Ref.[3]	34
Figura 2.15 Esquema del proceso de co-extrusión por melt-spinning para obtener fibra bicomponente. Ref.[87]......	35
Figura 6.1 Diagrama general de metodología experimental en el desarrollo de fibra bicomponente.	43
Figura 6.2 Representación esquemática para la amino-funcionalización por ultrasonido de S-MWCNTs con 8DA en medio acuoso, utilizando una sonda ultrasónica de frecuencia fija (20 kHz) con una potencia de salida de 750W y con uso de un porcentaje de intensidad de potencia diferente (35,45 y 55% W) para funcionalizar los MWCNTs.	44
Figura 6.3 Imágenes de procedimiento experimental para experimentos de funcionalización de nanotubos de carbono (MWCNTs) con 8DA mediante energía de ultrasonido.....	44

Figura 6.4 Procedimiento experimental para obtener nanocompuesto de Nylon-6 y MWCNTs mediante un sistema de extrusión asistida por ultrasonido.....	46
Figura 6.5 a) Línea combinada de extrusión de filamentos configurada para el procesado de multifilamentos bicomponentes núcleo-coraza (core/sheath). Esquema obtenido del manual de proveedor FET (Fibre Extrusion Technology, UK). b) Fibra polimérica procesada con procedimiento descrito.	48
Figura 7.1 Espectros FTIR de nanotubos sin tratamiento (S-MWCNT) y funcionalizados (D-MWCNT) con 8DA por ultrasonido de frecuencia fija empleando una diferente intensidad de potencia con valores de 35, 45 y 55% W. Se incluye espectro FTIR de 8DA.	55
Figura 7.2 Espectros Raman de nanotubos de carbono sin tratamiento (S-MWCNT) y funcionalizados con 8DA (D-MWCNT) por ultrasonido de frecuencia fija con intensidades de potencia de 35,45 y 55% W.....	55
Figura 7.3 Espectros XPS de a) nanotubos de carbono sin tratamiento (S-WCNT) y funcionalizados con 8DA (D-MWCNT) por ultrasonido de frecuencia fija a intensidades de potencia de b) 35% W, c) 45% W y d) 55% W.....	57
Figura 7.4 Deconvolución de pico C1s en nanotubos de carbono sin funcionalizar (a) y tratados mediante ultrasonido de frecuencia fija (20 kHz) empleado tres diferentes porcentajes de potencia de ultrasonido: 35% (b), 45% W (c), 55% W(d).	58
Figura 7.5 Deconvolución de pico N1s para nanotubos funcionalizados con 8DA por US (20kHz) a diferentes porcentajes de intensidad de potencia 35% W (A), 45% W (B) y 55% W (C).....	59
Figura 7.6 Espectros Raman de nanotubos de carbono sin tratamiento (S-MWCNT) y nanotubos de carbono solo con agua destilada (H ₂ O-MWCNT-US45) y nanotubos de carbono funcionalizados con 8DA (D-MWCNT-US45) por ultrasonido de frecuencia fija (20 kHz) con una intensidad de 45% W.	64
Figura 7.7 Espectros FTIR de resina de Nylon-6 (Ny6) y nanocompuesto con concentraciones en peso del 0.1(NyS0.1) y 1 % (NyS1) para nanotubos carbono sin funcionalización por ultrasonido (S-MWCNT).....	68
Figura 7.8 Espectros FTIR de resina de Nylon-6(Ny6) y nanocompuesto con concentraciones en peso del 0.1 (NyD0.1) y 1 % (NyD1) para nanotubos carbono funcionalizados con 8DA por ultrasonido (D-MWCNTs).	69
Figura 7.9 Termogramas de resina de Nylon-6 (Ny6) y nanocompuesto con concentraciones en peso del 0.1(NyS0.1) y 1 % (NyS1) de nanotubos carbono a) sin funcionalizar (S-MWCNT) y b) nanotubos funcionalizados(D-MWCNT) con 0.1(NyD0.1) y 1% en peso (NyD1). Deriva DTG de nanocompuesto con contenidos de 0.1 y 1 % en peso de nanotubos c) sin funcionalizar (S-MWCNT) y d) funcionalizados (D-MWCNT).....	71
Figura 7.10 Termogramas DSC de enfriamiento para Ny6 y nanocompuesto con concentraciones en peso del 0.1(NyS0.1) y 1 % (NyS1) de nanotubos carbono a) sin funcionalizar (S-MWCNT) y b) nanotubos funcionalizados(D-MWCNT) con 0.1(NyD0.1) y 1% en peso (NyD1).	72
Figura 7.11 Termogramas de DSC de segundo calentamiento de Ny6 y nanocompuesto con concentraciones en peso del 0.1(NyS0.1) y 1 % (NyS1) de nanotubos carbono a) sin	

funcionalizar (S-MWCNT) y b) nanotubos funcionalizados(D-MWCNT) con 0.1(NyD0.1) y 1% en peso (NyD1).	72
Figura 7.12 Imágenes de microscopia óptica a 200X aumentos en películas de nanocompuesto con concentraciones en peso de MWCNT del 0.1 y 1% sin funcionalización (NyS0.1, NyS1) y funcionalizados con 8DA por US (NyD0.1, NyD1).....	75
Figura 7.13 Imágenes de microscopio óptico a 500X aumentos en películas de nanocompuesto con concentraciones en peso de MWCNT del 0.1 y 1% sin funcionalización (NyS0.1, NyS1) y funcionalizados con 8DA por US (NyD0.1, NyD1).....	75
Figura 7.14 Distribución de tamaño de aglomerado en micrografía de nanocompuesto con 0.1 % en peso de nanotubos a) sin tratamiento (NyS0.1) y b) funcionalizados (NyD0.1)...	76
Figura 7.15 Distribución de tamaño de aglomerado en micrografía de nanocompuesto con 1 % en peso de nanotubos a) sin tratamiento (NyS1) y b) funcionalizados (NyD1).....	76
Figura 7.16 Micrografías por SEM de muestras fracturadas criogénicamente para nanocompuestos con un contenido de 1% en peso de MWCNTs A) sin funcionalizar (NyS1) y B) funcionalizados (NyD1).	77
Figura 7.17 Micrografías por SEM de superficie en muestras de nanocompuestos con un contenido de 1% en peso de MWCNTs A) sin funcionalizar (NyS1) y B) funcionalizados (NyD1).....	78
Figura 7.18 Sección transversal de fibra bicomponente sin estirar de solo Nylon-6 (a) y fibras con núcleo de Nylon-6 y coraza de Ny6/MWCNT con 0.1% (D0.1-0) y 1.0% en peso (c) de D-MWCNTs funcionalizados (D1-0) con grupos amino.	80
Figura 7.19 Sección transversal de fibra bicomponente estirada a 1500mpm de Nylon-6 (a) y fibra con núcleo de Nylon-6 y coraza de Ny6/MWCNT con 0.1% (D0.1-1500) de D-MWCNTs funcionalizados con grupos amino.	81
Figura 7.20 Comparación de la resistencia a la tensión de fibras bicomponente con núcleo de Nylon-6 y coraza de Ny6/MWCNT estiradas a 0, 500 y 1500 mpm.....	85
Figura 7.21 Comparación de módulo de Young de fibras bicomponente con núcleo de Nylon-6 y coraza de Ny6/MWCNT estiradas a 0, 500 y 1500 mpm.	85
Figura 7.22 Comparación de porcentaje de elongación de fibras bicomponente con núcleo de Nylon-6 y coraza de Ny6/MWCNT estiradas a 0, 500 y 1500 mpm.....	87
Figura 7.23 Termogramas de DSC obtenidos del segundo calentamiento en fibras de Ny6 virgen y fibras bicomponente de Ny6(coraza)/Ny6-MWCNT (núcleo) estiradas a velocidades de 500mpm (a) y 1500mpm (b).....	89
Figura 7.24 Termogramas de DSC obtenidos del enfriamiento en fibras de Ny6 virgen y fibras bicomponente de Ny6(coraza)/Ny6-MWCNT (núcleo) estiradas a velocidades de 500mpm (a) y 1500mpm (b).....	89
Figura 7.25 Módulo de almacenamiento (a) y factor de tangente de pérdida, $\tan \delta$ (b) en fibras de Ny6 virgen y fibras bicomponente de Ny6(coraza)/Ny6-MWCNT (núcleo) estiradas a 500mpm.	91
Figura 7.26 Módulo de almacenamiento (a) y factor de tangente de pérdida, $\tan \delta$ (b) en fibras de Ny6 virgen y fibras bicomponente de Ny6(coraza)/Ny6-MWCNT (núcleo) estiradas a 1500 mpm.	92

Figura 7.27 Imágenes de fibra bicomponente estirada D1-1500 (a) y D1-500 (b) en 0° y rotada a 45° y 90° con respecto en un sistema de polarización cruzado. (c) Gráfico de medición de intensidad de luz con respecto al ángulo de rotación de la muestra de fibra de 25 filamentos y el uso de objetivo 10X. 95

Figura 7.28 Imágenes de fibra bicomponente estirada D0.1-1500 (a) y D0.1-500 (b) en 0° y rotada a 45° y 90° con respecto en un sistema de polarización cruzado. (c) Gráfico de medición de intensidad de luz con respecto al ángulo de rotación de la muestra de fibra de 25 filamentos y el uso de objetivo 10X. 96

LISTA DE ACRÓNIMOS

8DA: 1,8-Octanodiamina

ATR: Espectroscopia de infrarrojo de reflectancia total atenuada.

CB: Carbón Black.

CNF: Nanofibras de carbono.

CNT: Nanotubos de carbono.

CONH: Grupo químico amida.

COOH: Grupo funcional carboxilo.

D0.1-0: Fibra bicomponente núcleo-coraza sin estirar conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyD0.1 (núcleo) con contenido de D-MWCNT al 0.1% en peso.

D0.1-1500: Fibra bicomponente núcleo-coraza estirada a 1500mpm conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyD0.1 (núcleo) con contenido de D-MWCNT al 0.1% en peso.

D0.1-500: Fibra bicomponente núcleo-coraza estirada a 500mpm conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyD0.1 (núcleo) con contenido de D-MWCNT al 0.1% en peso.

D1-0: Fibra bicomponente núcleo-coraza sin estirar conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyD1 (núcleo) con contenido de D-MWCNT al 1% en peso.

D1-1500: Fibra bicomponente núcleo-coraza estirada a 1500mpm conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyD1 (núcleo) con contenido de D-MWCNT al 1% en peso.

D1-500: Fibra bicomponente núcleo-coraza estirada a 500mpm conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyD1 (núcleo) con contenido de D-MWCNT al 1% en peso.

DMA: Análisis dinámico mecánico.

D-MWCNT: Nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos amino mediante ultrasonido con 45%W intensidad de potencia.

DO: Dosificación en extrusores de equipo LCEF.

DSC: Calorimetría diferencial de barrido.

E1: Extrusor 1 en equipo LCEF.

E2: Extrusor 1 en equipo LCEF.

FOY: Fibra completamente orientada.

FTIR: Espectroscopia de Infrarrojo de transformada de Fourier.

G: Grafeno.

HOY: Fibra altamente orientada.

LCEF: Línea combinada de extrusión de multifilamentos.

LOY: Fibra con baja orientación.

MFI: Índice de Fluidez.

MOY: Fibra con orientación media.

MWCNT: Nanotubos de carbono de pared múltiple.

MWCNT-US35: Nanotubos de carbono funcionalizados con 8DA mediante ultrasonido empleando 35% W de intensidad de potencia.

MWCNT-US45: Nanotubos de carbono funcionalizados con 8DA mediante ultrasonido empleando 45% W de intensidad de potencia.

MWCNT-US5: Nanotubos de carbono funcionalizados con 8DA mediante ultrasonido empleando 55% W de intensidad de potencia.

NCP: Nanocompuesto polimérico.

NH₂: Grupo funcional amino.

NIF: Filamento industrial.

NP: Nanopartícula.

NTF: Filamento textil.

Ny6: Nylon-6.

NyD0.1: Nanocompuesto a partir Nylon-6 y D-MWCNTs (funcionalizados) con 0.1% en peso de contenido.

NyD1: Nanocompuesto a partir Nylon-6 y D-MWCNTs (funcionalizados) con 1% en peso de contenido.

NyS0.1: Nanocompuesto a partir Nylon-6 y S-MWCNTs (sin funcionalizar) con 0.1% en peso de contenido

NyS1: Nanocompuesto a partir Nylon-6 y S-MWCNTs (sin funcionalizar) con 1% en peso de contenido

OH: Grupo funcional hidroxilo

PA BCF: Filamento de alfombra

PBT: Tereftálato de polibutileno

PE: Polietileno

PET: Polietileno tereftálato

POY: Fibra parcialmente orientada

PP: Polipropileno

S0.1-0: Fibra bicomponente núcleo-coraza sin estirar conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyS0.1 (núcleo) con contenido de S-MWCNT al 0.1% en peso.

S0.1-1500: Fibra bicomponente núcleo-coraza estirada a 1500mpm conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyS0.1 (núcleo) con contenido de S-MWCNT al 0.1% en peso.

S0.1-500: Fibra bicomponente núcleo-coraza estirada a 500mpm conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyS0.1 (núcleo) con contenido de S-MWCNT al 0.1% en peso.

S1-0: Fibra bicomponente núcleo-coraza sin estirar conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyS1 (núcleo) con contenido de S-MWCNT al 1% en peso.

S1-1500: Fibra bicomponente núcleo-coraza estirada a 1500mpm conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyS1 (núcleo) con contenido de S-MWCNT al 1% en peso.

S1-500: Fibra bicomponente núcleo-coraza estirada a 500mpm conformada por Nylon-6 (coraza) y nanocompuesto NyS1 (núcleo) con contenido de S-MWCNT al 1% en peso.

SEM: Microscopia electrónica de barrido.

S-MWCNT: Nanotubos de carbono de pared múltiple sin tratamiento por ultrasonido.

SWCNT: Nanotubos de carbono de una sola pared

US: Ultrasonido

VE: Velocidad de estirado

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

1. INTRODUCCIÓN

Las fibras de Nylon convencionales presentan propiedades que les han otorgado un lugar privilegiado en su aplicación en el área textil. Sin embargo, con el continuo avance de la tecnología se requieren fibras que cumplan con requerimientos cada vez más específicos para su aplicación como textiles especializados o técnicos y abastecer así los crecientes mercados industriales, entre ellos, el automotriz, aeroespacial, etc. Una manera de otorgarle nuevas características a una fibra polimérica es mediante el empleo de un material que le confiera sus propiedades o funcionalidad. A diferencia de las fibras convencionales, las fibras bicomponente están constituidas por dos tipos de materiales o polímeros, que pueden estar distribuidos en diferentes configuraciones, dando como resultados fibras con propiedades diversas. La tecnología de hilado bicomponente en fundido o “bicomponent melt spinning” en inglés, ha establecido un importante interés en la industria de la fibra sintética debido a sus posibles aplicaciones en el desarrollo de fibras innovadoras [1]. La posibilidad de unir dos materiales poliméricos de características diferentes en un mismo filamento permite obtener fibras que contengan o compartan propiedades de ambos polímeros e incluso propiedades totalmente nuevas [2]. Al coextruir fibras poliméricas, es necesario considerar el efecto que genera la interfase de los componentes y su comportamiento, ya sea para lograr una interfase uniforme con una buena adhesión entre ellos [3], o para favorecer la incompatibilidad entre fases si lo que se busca es la separación de ellas en la fibra formada. Una forma de obtener fibra bicomponente con adhesión de interfase uniforme, es mediante el uso de la misma matriz polimérica en ambos componentes, con la diferencia de que uno de los componentes contenga un material que modifique sus propiedades según se requiera, es decir, empleando un compuesto polimérico. El uso de nanopartículas que se incorporan en los polímeros para formar nanocompuestos puede actuar como refuerzos para mejorar propiedades o incorporar nuevas propiedades al material. Ya se han empleado nanocompuestos para la obtención de fibras bicomponente con interesantes efectos en sus propiedades finales [4]. Sin embargo, al haber una amplia gama de posibilidades de procesado de fibras en cuanto a su conformación y componentes, se desconoce con mayor detalle el efecto de factores como la funcionalización de nanopartículas en el nanocompuesto, cantidad de carga, velocidad de estirado en fibras que permita aportar información al respecto

del comportamiento final de las fibras bicomponente. Por otro lado, una de las complicaciones al momento de preparar nanocompuestos es la interacción entre la matriz y la nanopartícula [5], la cual generalmente no es buena. La falta de homogeneidad en la dispersión de las partículas dentro de una matriz polimérica es muy común al emplear partículas de carbono. Los nanotubos de carbono cuentan con excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, lo que los hace ser un agente de refuerzo ideal, sin embargo, debido a las fuerzas de Van der Waals que actúan entre ellos tienden a formar aglomerados [6] que afectan su dispersión. Una manera de mejorar su interacción es modificar la superficie de los nanotubos de carbono con moléculas o grupos que los hagan afines a la matriz polimérica, con lo cual se logra obtener una dispersión más homogénea y, por lo tanto, una mejor transferencia de esfuerzos y propiedades a la matriz polimérica. El uso de métodos alternos para llevar a cabo procesos químicos como la funcionalización de nanopartículas que involucren la química verde, como lo es el uso de energía por plasma, microondas o ultrasonido es parte de la responsabilidad con el cuidado al medio ambiente que se tiene en la actualidad, ya que de esta forma se fomenta la disminución de tiempos de reacción, cantidades de reactivos y empleo de disolventes tóxicos y/o altamente contaminantes. La presente investigación tuvo como finalidad el desarrollo y evaluación de propiedades mecánicas en fibras bicomponente a partir de Nylon-6 virgen y nanocompuesto polimérico de Nylon-6 con nanotubos de carbono al 0.1 y 1% en peso, que se obtuvo mediante mezclado en fundido. Los nanotubos de carbono previamente fueron modificados superficialmente mediante el empleo energía de ultrasonido para propiciar una mejor compatibilidad y dispersión en la matriz polimérica. Se empleó durante el hilado en fundido de las fibras la configuración bicomponente tipo núcleo-coraza (core-sheath) para optimizar el uso del nanocompuesto en la zona interna de la fibra y mantener el Nylon-6 puro en el exterior. Durante el desarrollo del proyecto, se hizo uso de procesos fáciles de escalar y ambientalmente amigables, al prescindir de disolventes dañinos durante la modificación y purificación de los MWCNTs, durante la formación del nanocompuesto polimérico y durante la generación de la fibra.

2. ANTECEDENTES

Esta sección contiene el marco teórico sobre el presente tema de investigación, se incluye información sobre las características generales del Nylon-6, propiedades de los nanotubos de carbono y su funcionalización por tratamiento con ultrasonido. Antecedentes sobre la preparación de nanocompuestos poliméricos y nanocompuesto a base de Nylon-6 y nanotubos de carbono. Así, como los antecedentes sobre fibras poliméricas sintéticas, métodos de obtención de fibras, características de textiles técnicos, fibra bicomponente e información y oportunidades en fibra sintética a base de polímeros nanoestructurados.

2.1 Nylon-6

El Nylon-6 es uno de los polímeros de ingeniería más ampliamente utilizados, el cual se puede encontrar en forma de fibras, películas o también productos moldeados por inyección. Pertenece a la familia de las poliamidas cuya característica fundamental es la presencia de un grupo amida (-CONH-) en su cadena principal [7]. Es interesante mencionar que las proteínas, que forman la seda a la cual el Nylon reemplazó, también son poliamidas que se incluyen en el grupo de polímeros naturales. Estos grupos amida son muy polares y pueden unirse entre sí mediante enlaces por puente de hidrógeno. Debido a esto y a que su cadena es tan regular y simétrica suelen ser materiales semicristalinos que forman excelentes fibras [8]. A diferencia del Nylon-6,6 el Nylon-6 tiene sólo un tipo de cadena carbonada de seis átomos a lo largo de su cadena. Estos se identifican principalmente por el número de átomos de carbono presentes en el monómero precursor del polímero. Su nomenclatura se diferencia por dos números que siguen al nombre, el primero corresponde al número de carbonos en la diamina y el segundo indica los carbonos presentes en el di ácido. Los grupos amino y ácido pueden encontrarse en el mismo monómero. En este caso, el nombre se define por un solo número como sucede con el Nylon-6 y el Nylon-11.

2.1.1 Síntesis, propiedades y aplicaciones del Nylon-6

La síntesis del Nylon-6 se lleva a cabo a partir del monómero ϵ -caprolactama por medio de una polimerización por apertura de anillo (por sus siglas en inglés, ROP), en la **Figura 2.1A** se muestra la estructura de Nylon-6 y la del Nylon-6,6 (**Figura 2.1B**). La síntesis de Nylon-6 consiste en tres reacciones de equilibrio. El primer paso es la hidrólisis de la caprolactama

formando ácido aminocaproico seguido de la adición mediante la polimerización por apertura de anillo de caprolactama al grupo amino de una cadena en crecimiento. La reacción de policondensación entre la amina y el ácido carboxílico permite obtener un polímero de alto peso molecular donde se libera agua. La polimerización por apertura de anillo y la reacción de condensación ocurren simultáneamente durante una significativa parte del proceso[8]. El monómero (ϵ -caprolactama) tiene dos grupos polares, el grupo amida y carbonilo. Los enlaces de hidrógeno pueden formarse entre cadenas, lo que resulta en un alto módulo elástico y alta resistencia. Sin embargo, debido a esta característica polar también le provoca tener una alta higroscopicidad. Lo que significa que al ser expuesta a la humedad del ambiente esta absorberá agua hasta ciertos niveles de saturación, lo cual depende de la temperatura y de la humedad relativa. Cuando esto ocurre, parte de los enlaces de hidrogeno se rompen y se crean nuevos enlaces con las moléculas de agua absorbida. Este fenómeno puede ocasionar dificultades al momento de procesar el polímero que afecta a sus propiedades, por lo que se convierte en un factor importante a considerar [9]. Las propiedades generales con las que cuenta el Nylon-6 se muestran en la **Tabla 2.1**. Las principales áreas de aplicación de las poliamidas son:

- La producción de fibras de poliamida: la cual todavía consume la mayor cantidad de poliamida fabricada a nivel global
- Procesamiento asociado con plásticos de ingeniería a base de poliamida
- Procesamiento de poliamidas asociado con películas

Una importante diferencia que hay entre el Nylon-6 y el Nylon-6,6 es su punto de fusión que le otorga un mayor intervalo para el procesado al Nylon-6,6 (250-260 °C). No obstante, el Nylon-6 cuenta con ciertas ventajas con relación al Nylon-6,6. Primero la síntesis de la ϵ -caprolactama es más fácil que la que involucra al ácido adípico y hexametildiamina para el Nylon-6,6: Por lo tanto, resulta más económico fabricar Nylon-6 que Nylon-6,6. Otra particularidad interesante es que el Nylon-6 tiene una mayor afinidad por los tintes ácidos, lo que representa una ventaja en el ámbito textil. Por lo tanto, si además de estas ventajas se requiriera mejorar aún más sus propiedades especialmente aquellas relacionadas con el refuerzo mecánico y la introducción de conductividad eléctrica o térmica, los nanotubos de carbono como refuerzo es una interesante opción para continuar explorando, y que puede generarle un valor agregado al Nylon-6 como nanocompuesto.

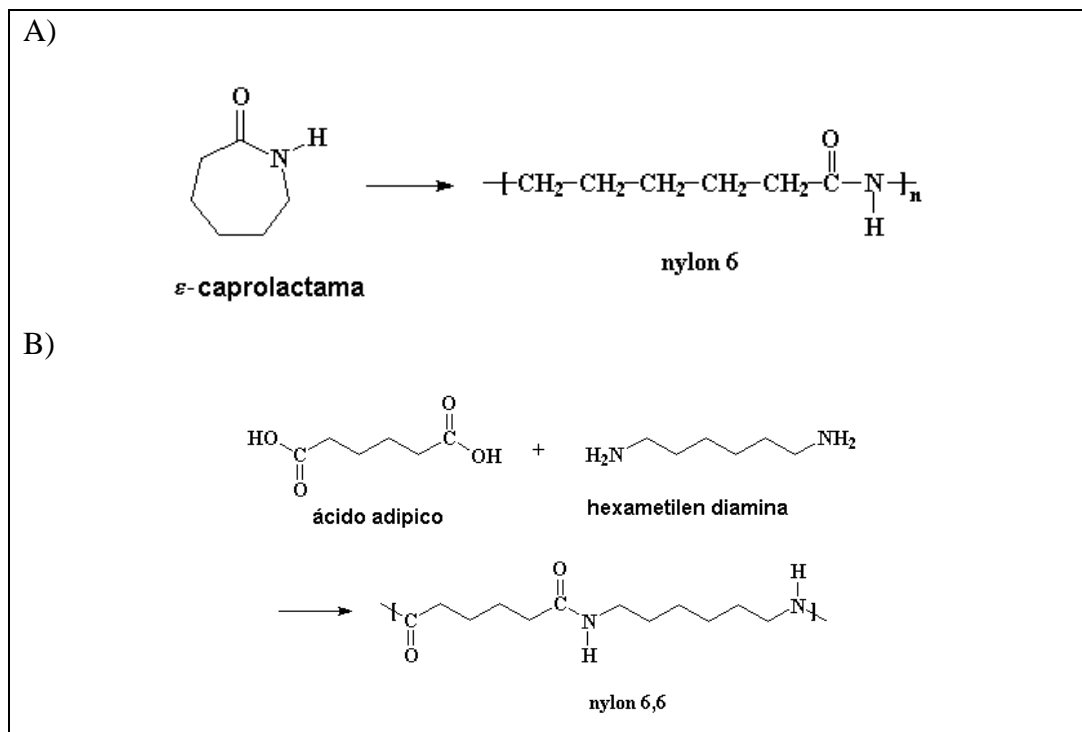


Figura 2.1 Estructura química principal del A) Nylon-6 y B) Nylon-66

Tabla 2.1 Propiedades característica del Nylon-6[9]

Propiedad	Valor
Temperatura de fusión (°C)	215-218
Gravedad específica	1.13
Absorción de agua (% peso 24)	1.6
Saturación	9.5
Resistencia a la tensión (MPa)	70-85
Elongación a la ruptura (%)	15-200
Módulo de flexión (MPa)	2200-3200
Resistencia al impacto Izod (J/m)	45-65

2.2 Nanotubos de carbono

El carbono es un elemento muy interesante, forma una gran variedad de estructuras cristalinas y desordenadas debido a sus cuatro electrones de valencia ($[\text{He}]2s^2 2sp^2$) que pueden hibridarse de muchas maneras. Las formas de hibridación pueden ser sp^3 , sp^2 y sp , permitiendo que el carbono forme cadenas lineales, láminas planas y estructuras tetraédricas. De manera natural se puede encontrar en forma de grafito y diamante. Además de estas formas, otras formas también se han descubierto en las últimas décadas incluyendo a los fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno. El fullereno y nanotubos de carbono se pueden

visualizar como láminas de grafeno enrolladas en forma esférica y cilíndrica, respectivamente. El grafito es descrito como un conjunto de láminas de grafeno. La **Figura 2.2** muestra la forma en que se acomodan láminas de grafeno para formar los diferentes alótopos. El grafeno (2D) es una de las formas alotrópicas del carbono como el grafito y el diamante, y además es la unidad básica elemental bidimensional que se presenta en una red hexagonal [10]. Este es considerado para construir otros materiales grafíticos como el fullereno de dimensión cero (0D) [11], los nanotubos de carbono CNT en una dimensión (1D) [12] y el grafito en tres dimensiones (3D). La **Tabla 2.2** indica las principales características de los alótopos de carbono y sus parámetros característicos.

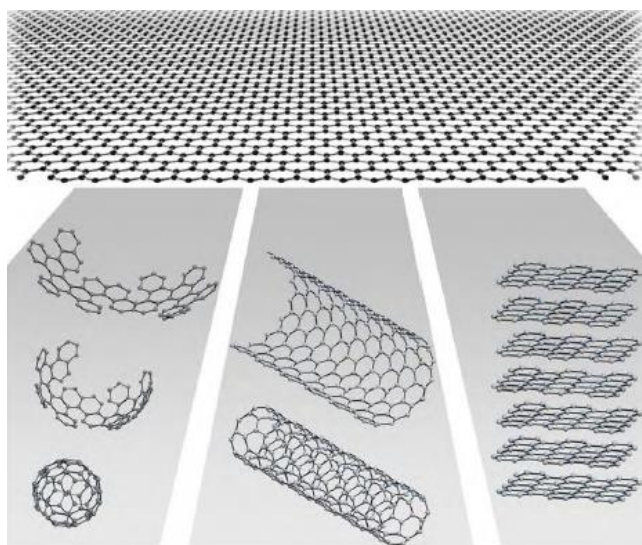


Figura 2.2 Arreglo de lámina de grafeno para formar alótopos, forma esférica (fullerenos), cilíndrica (nanotubos de carbono) y láminas apiladas (grafito). Ref. [13]

Tabla 2.2 Parámetros importantes de diferentes alótopos de carbono. Ref.[13]

Dimensión	0D	1D	2D	3D
Isómero	Fullereno	Nanotubo de carbono	Grafeno	Diamante
Hibridación	sp^2	sp^2	sp^2	sp^3
Densidad	1.72	1.2-2.0	2.26	3.515
Longitud de enlace	1.40 (C=C) 1.46 (C-C)	1.44 (C=C)	1.42 (C=C)	1.54 (C-C)
Propiedades electrónicas	Semiconductor $E_x=1.9$ eV	Metal/Semiconductor $E_g=0.3-1.1$ eV	Zero-gap Semiconductor	Aislante

Los nanotubos de carbono (CNTs) son una clase interesante de nanoestructuras que en su forma física se pueden encontrar como sólidos de un intenso color negro en forma de polvo. La atención que han ganado en área de la ciencia y tecnología recae en dos factores importantes que son las propiedades únicas que poseen y su tamaño nanométrico, las cuales están relacionadas entre sí. La nanociencia es el estudio de las propiedades de los materiales con dimensiones en un rango entre 1-100 nanómetros(nm). Las propiedades únicas de los nanomateriales surgen de la elevada relación de área superficial/volumen, alta energía superficial, confinamiento espacial y a efectos cuánticos que se dan a esta escala. Por lo tanto, la nanodimensión del carbono mejora sus propiedades físicas y lo hace único e interesante. En general, existen dos formas en la que se pueden encontrar los CNTs: (1) nanotubos de carbono de una sola pared (por sus siglas en inglés, SWCNT) y (2) nanotubos de carbono de pared múltiple (siglas en inglés, MWCNT). Su diferencia radica en que el SWCNT es una sola lamina de grafeno enrollada en forma de cilindro mientras que los MWCNT son cilindros concéntricos de láminas de grafeno, esta diferencia en su forma tiene efecto en sus propiedades, en la **Figura 2.3(A, B, C, D)** se muestra de manera esquemática y mediante imágenes TEM la estructura de los dos tipos de nanotubos de carbono. Otra característica que tiene efecto en sus propiedades, sobre todo en las eléctricas, es la simetría de la lámina de grafeno al doblarse para adquirir la forma cilíndrica estas pueden ser tipo sillón, zigzag y quirral (**Figura 2.3E**). La **Tabla 2.3** incluye las principales propiedades de los SWCNT y MWCNT, es notable que los nanotubos de carbono de pared múltiple ofrecen una ventaja en cuanto a sus propiedades mecánicas. Los tres métodos más reconocidos para la síntesis de nanotubos de carbono son la deposición química de vapor, la vaporización por láser y la descarga de arco eléctrico. Dentro de estos el más explorado ha sido la deposición química de vapor, ya que ofrece ventajas como un mejor control, producción en mayor volumen, simplicidad y mejor rendimiento, en especial para los MWCNTs. De esta forma, la mejora en los procesos de síntesis que conlleva a un aumento en su producción y en conjunto con las propiedades que poseen, los nanotubos de carbono se vuelven una excelente opción como material de refuerzo en nanocompuestos poliméricos.

Tabla 2.3 Principales propiedades de nanotubo de carbono de una sola pared (SWCNT) y nanotubos de pared múltiple (MWCNT), Ref.[14]

Propiedad	SWCNT	MWCNT
Módulo de Young	~1 TPa	~ 1-12 TPa
Resistencia a la tracción	~ 60 GPa	~ 0.15 TPa
Conductividad térmica	~ 1750-5800 W/mk	> 3000 W/mk
Resistividad	$10^{-6} \Omega\text{m}$	$10^{-6} \Omega\text{m}$

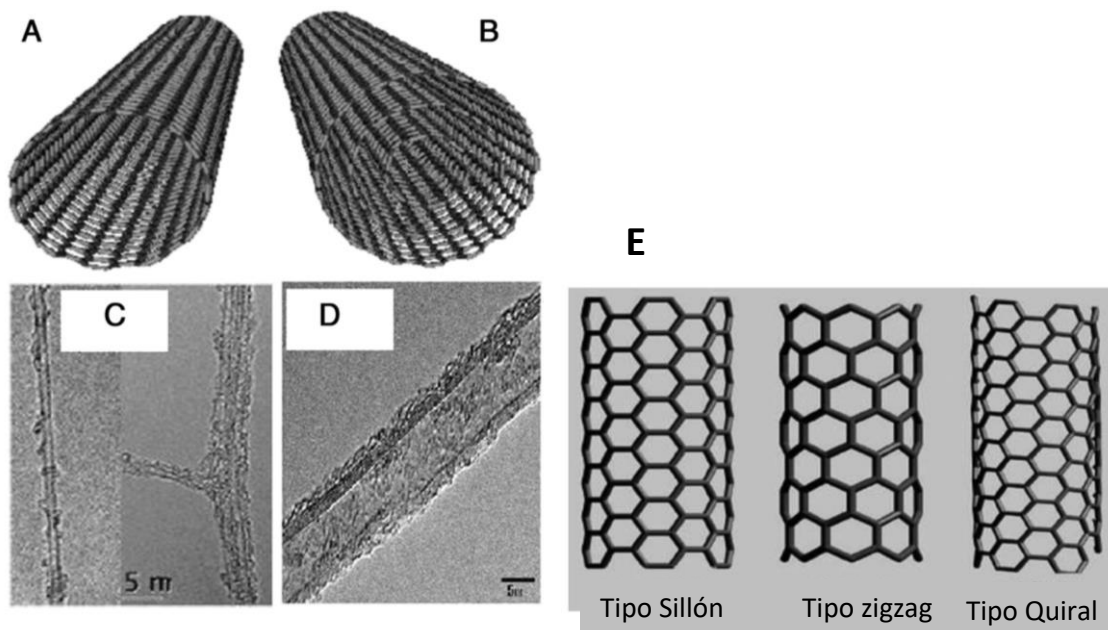


Figura 2.3 Estructura esquemática de SWCNT (A) y MWCNT (B), imágenes TEM de SWCNT(C) y MWCNT (D) Ref.[15]. Conformación de lámina de grafeno al formar el cilindro del nanotubo de carbono (E). Ref.[14]

2.2.1 Funcionalización de nanotubos de carbono

Las propiedades características de los nanotubos de carbono lo convierten en un material excelente para emplearse en diversas áreas, como en dispositivos electrónicos, refuerzo para materiales, biología, biomedicina etc. Sin embargo, una de las principales desventajas para su aplicación, se debe a la poca solubilidad y formación de aglomerados ocasionados por las fuerzas de Van der Waals que existen entre ellos, lo cual ocasiona problemas al solubilizar o intentar mezclar con determinadas sustancias o materiales. Para mejorar la interacción de las partículas de nanotubos de carbono con otros materiales como una matriz polimérica o para

promover su solubilidad en disolventes, se han injertado grupos funcionales a la superficie del nanotubo de carbono mediante una modificación generalmente química. Estos grupos funcionales cambian la química superficial de los nanotubos de carbono lo que da como resultado una mejor interacción con otras moléculas afines a los grupos incorporados, reduciendo así la tendencia a formar aglomerados y promoviendo una mayor solubilidad en otros medios. La incorporación de grupos funcionales a los CNTs se puede dar mediante la funcionalización del tipo covalente y no-covalente, en la **Figura 2.4** se muestran los dos tipos de funcionalización.

2.2.1.1 Funcionalización covalente

La funcionalización covalente en las paredes laterales de los CNTs irrumpe el sistema conjugado π de los nanotubos y esto tiene un efecto en sus propiedades. Se han llevado a cabo diferentes tipos de reacciones químicas usando nanotubos de carbono, entre ellas se encuentran las reacciones de oxidación, reducción y adición. La oxidación mediante el uso de agentes de oxidación como el permanganato de potasio, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, gas oxígeno, ozono, entre otros, es uno de los procedimientos más empleados. Estos agentes oxidantes propician la formación de grupos carboxílicos en la superficie del nanotubo, los cuales pueden reaccionar con otras moléculas, por ejemplo, con cloruro de tionilo (SOCl_2) para la subsecuente reacción con aminas ($-\text{NH}_2$), alquil aminas, derivados de la anilina, grupos fenilo etc. Aunque los procedimientos de oxidación mejoran la solubilidad e incrementan la reactividad química de los CNTs, la creación de defectos y funcionalidad en su superficie también pueden provocar daño a la estructura de los nanotubos de carbono. El daño estructural inducido a los CNTs puede afectar seriamente sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, lo que repercute en su aplicación final. Otra forma de realizar una modificación covalente es hacer reaccionar los grupos químicos directamente en los defectos ya presentes en los nanotubos de carbono lo que disminuye el riesgo de dañar su estructura [16].

2.2.1.2 Funcionalización no-covalente

La principal característica de este tipo de funcionalización es la conservación intacta de su estructura para no afectar a las propiedades originales de los nanotubos de carbono, ya que permite preservar la conjugación π de los materiales de carbon nanoestructurado. La modificación no covalente consiste en la absorción de surfactantes, aminas y enrollamiento

helicoidal de polímeros debido al enmarañamiento físico o a las interacciones de Van der Waals [17]. La desventaja primordial de este tipo de funcionalización es que, al no existir enlaces fuertes entre las moléculas que se incorporan y los nanotubos de carbono, estas pueden fácilmente desprenderse en procesos posteriores en los que intervengan los nanotubos funcionalizados como en el caso del procesamiento de los nanocompuestos poliméricos.

La elección del tipo de funcionalización en los CNTs dependerá de su aplicación. En los nanocompuestos poliméricos, se requiere que los grupos funcionales estén fuertemente unidos a la superficie de los nanotubos para asegurar su estabilidad al ser sometidos a procesos posteriores. Por tal motivo, la funcionalización covalente es la más empleada en la modificación de nanotubos de carbono. En la actualidad, se continúa con el desarrollo y estudio de métodos no convencionales como el empleo de energía de microondas, plasma o ultrasonido para promover la funcionalización covalente de los nanotubos de carbono en condiciones moderadas y evitar de esta forma dañar la estructura de los nanotubos durante el proceso.

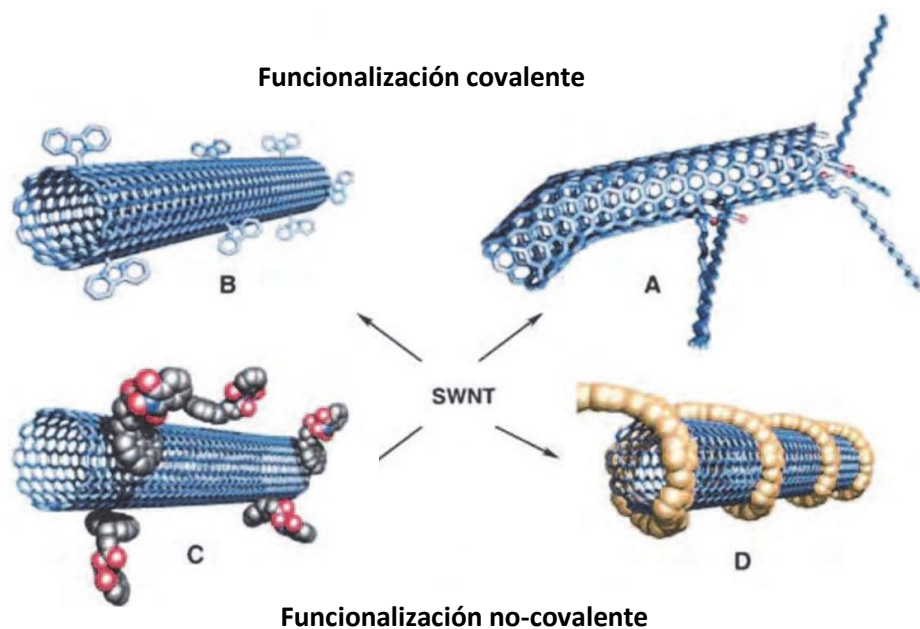


Figura 2.4 Tipos de funcionalización en nanotubos de carbono: funcionalización covalente en defectos (A), funcionalización covalente en paredes laterales(B), funcionalización no-covalente por absorción de surfactantes (C) y enrollamiento helicoidal con polímeros (D). Ref.[16]

2.2.2 Energía de ultrasonido para funcionalizar nanotubos de carbono

Un método alternativo para la funcionalización de nanotubos de carbono es el uso de la energía de ultrasonido. El ultrasonido es una onda mecánica longitudinal que se propaga a través de un medio y cuya frecuencia de vibración está por encima de la capacidad auditiva humana [18]. El rango de frecuencia audible para los humanos es de 10Hz a 18 kHz, mientras que el ultrasonido incluye frecuencias desde 20kHz hasta más de 10MHz [18]. Desde hace tiempo se aprovecha esta tecnología para múltiples propósitos en muy diversas áreas que van desde la medicina, soldadura, ingeniería, química, alimentos, biotecnología, geología, geografía, industria, entre muchas otras [19]. El rango de frecuencia de ultrasonido se ha dividido en tres zonas dando paso al ultrasonido convencional (20kHz-100kHz), de frecuencia media (100kHz-1MHz) y de alta frecuencia (1MHz-10MHz). Las zonas de interés en química son la zona convencional y de frecuencia media que va de los 20kHz hasta 1MHz, en este rango de frecuencia se presenta el fenómeno de cavitación que puede propiciar la generación de energía ultrasónica necesaria para promover efectos físicos y químicas en el medio y cuyo estudio corresponde a la Sonoquímica [20]. Los equipos para aplicar ultrasonido pueden ser directos si están con contacto con el sistema (sonotrodo o punta de ultrasonido) o indirectos si hay alguna barrera que los separe (baños de ultrasonido). En la **Figura 2.5(a,b)** se muestran esquemas de los equipos de ultrasonido y en la **Figura 2.5(c)** un esquema del fenómeno de cavitación. En un sistema heterogéneo con nanotubos de carbono (sólido) en un medio líquido (solvente/ reactivo) durante la cavitación el ultrasonido aplicado se propaga a través del medio creando una serie de ciclos de compresión y expansión (rarefacción) en la región donde se propaga la onda que da lugar a la formación de huecos o cavidades que aumentarán de tamaño hasta la implosión que genera puntos locales de alta temperatura y presión por el colapso de las burbujas[21, 22]. A diferencia de una fase homogénea, aquí la implosión se da de forma asimétrica, sucede de la fase más fluida en dirección a la superficie sólida de la partícula y resulta en un fuerte efecto mecánico. La producción de estas burbujas de ondas de choque en contacto con las nanopartículas provoca su separación, reduciendo los aglomerados presentes y puede favorecer a la creación de sitios activos o energía necesaria para promover reacciones que modifiquen la superficie de los nanotubos de carbono [23]. La energía de ultrasonido ya se ha utilizado con éxito en sistemas heterogéneos como en la síntesis de nanopartículas [24, 25], así como también, ya existen

reportes sobre la oxidación por ultrasonido de nanotubos de carbono dispersos en un ácido o mezcla de ácidos [26, 27]. La **Tabla 2.4** resume estudios de funcionalización de nanotubos de carbono mediante energía de ultrasonido, de los cuales se resalta como ventaja de la técnica la disminución de tiempos, menor consumo de energía y menos pasos de reacción en comparación con las técnicas habituales. Sin embargo, para hacer más eficiente la funcionalización se debe prestar atención en factores como la intensidad de energía real dentro del sistema, el tiempo de tratamiento, con el fin de maximizar el grado de funcionalización causando el menor daño posible a los CNTs. Otro aspecto interesante es empleo de un medio acuoso para realizar la modificación. Se ha demostrado que la interacción de la energía del ultrasonido con nanotubos de carbono en un medio acuoso mejora la dispersión de los nanotubos en agua y otros disolventes [28]. Yang *et al.* [29] funcionalizaron MWCNTs utilizando agua desionizada en un baño de ultrasonido (40kHz) a temperatura ambiente y con un tiempo de tratamiento de 45min. La ventaja que ofrece la energía de ultrasonido para utilizar el agua como solvente es la de propiciar la modificación en un medio acuoso en condiciones moderadas de temperatura, evitando el uso de otros solventes tóxicos y volviendo el proceso más amigable con el medio ambiente.

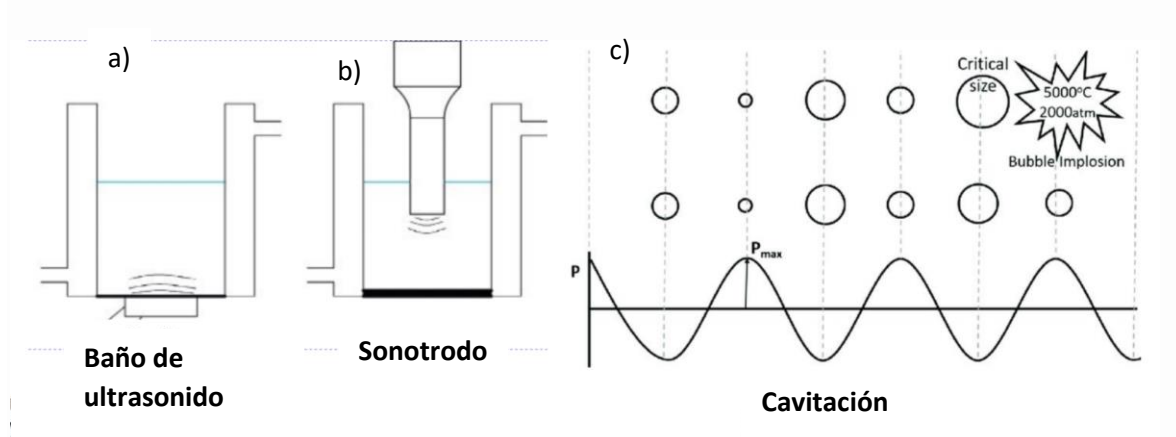


Figura 2.5 Equipo de aplicación de ultrasonido directo (a) e indirecto (b) y c) fenómeno de cavitación.

Tabla 2.4 Estudios de funcionalización de nanotubos de carbono mediante energía de ultrasonido.

Tipo de nanotubos	Grupo funcional	Sistema de ultrasonido	Solvente/Agente químico modificador	Frecuencia (kHz)	Intensidad de energía/Potencia	Tiempo (min)	Temp. (°C)	Ref.
MWCNT	OH	Baño	H ₂ O ionizada	40	-	45	T _{amb}	[29]
MWCNT-COOH	Tiamina	Sonotrodo	H ₂ O ionizada/HCl/tiamina	20	120W	60	60	[30]
MWCNT	NH ₂	Sonotrodo	Diaminobutano diclorhidrato	20	60W	20	67-80	[31]
	OH		Ácido oxálico	20	60W	60		
MWCNT	COOH/OH	Baño	Ácido cítrico/Ácido oxálico	40	-	180	T _{amb}	[32]
MWCNT	OH/COOH	sonotrodo	H ₂ SO ₄ /HNO ₃	20	12 W/cm ²	30	60	[33]
					18 W/cm ²	30	60	
MWCNT	OH/COOH	Baño	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , KMnO ₄	40	150W	30-35	60	[27]

T_{amb}: Temperatura ambiente

2.3 Nanocompuestos de polímeros

El acercamiento de la nanotecnología en el ámbito de los polímeros ha permitido obtener interesantes materiales poliméricos nanoestructurados. Uno de ellos son los nanocompuestos poliméricos, cuya característica es que al menos uno de sus componentes se encuentra a escala nanométrica, la longitud en escala nanométrica esta entre 0.1-100nm. Los nanocompuestos poliméricos están constituidos por un nanomaterial (material de refuerzo o nanocarga) que constituye la fase dispersa contenido en una matriz polimérica denominada fase continua. Este tamaño de partícula se aprovecha en los nanocompuestos poliméricos mediante la búsqueda de sinergia entre las partículas y las cadenas de polímeros considerando que están en una escala de tamaño similar, esto tiene efecto directo en las características y propiedades finales del nanocompuesto. La combinación de nanopartículas y polímeros ofrece numerosas ventajas y con ello la posibilidad del diseño de materiales innovadores para un sin fin de requerimientos actuales [34, 35]. Hay tres aspectos de suma importancia a considerar durante la formación del nanocompuesto polimérico, los cuales son el tipo de matriz polimérica, las características de la nanopartícula y la relación interfacial. En la **Figura 2.6** se presenta el esquema de un nanocompuesto y sus componentes. La matriz polimérica es el componente principal por volumen dentro del nanocompuesto. De forma

general, las principales consideraciones en cuanto a las nanopartículas son su química, tamaño y forma. El tamaño de la nanopartícula es justamente la característica principal del nanocompuesto y es aquello que lo diferencia de los compuestos poliméricos tradicionales. La relación superficie-volumen es la motivación principal para el desarrollo de nanocompuestos poliméricos, esta relación indica la cantidad de región interfacial en comparación entre la masa del material sin carga y el material compuesto. Por lo tanto, al aumentar el área interfacial disponible incrementa también la cantidad de interacciones. Este efecto mejora la eficiencia de transferencia de esfuerzos entre la nanopartícula y la matriz polimérica. Para que esto ocurra de forma eficiente se debe buscar una adecuada dispersión de la nanopartícula en la matriz polimérica, que dependerá fuertemente de la naturaleza de la nanopartícula y el método de obtención del nanocompuesto [36].

2.3.1 Técnicas para obtención de nanocompuestos

En la actualidad existen diferentes técnicas para obtener nanocompuestos, entre ellas las más comúnmente empleadas son el mezclado en solución, polimerización *in situ* y mezclado en fundido. Cada técnica tiene su propia particularidad y su empleo dependerá del polímero, nanopartícula y uso final del nanocompuesto. A continuación, se describe cada técnica.

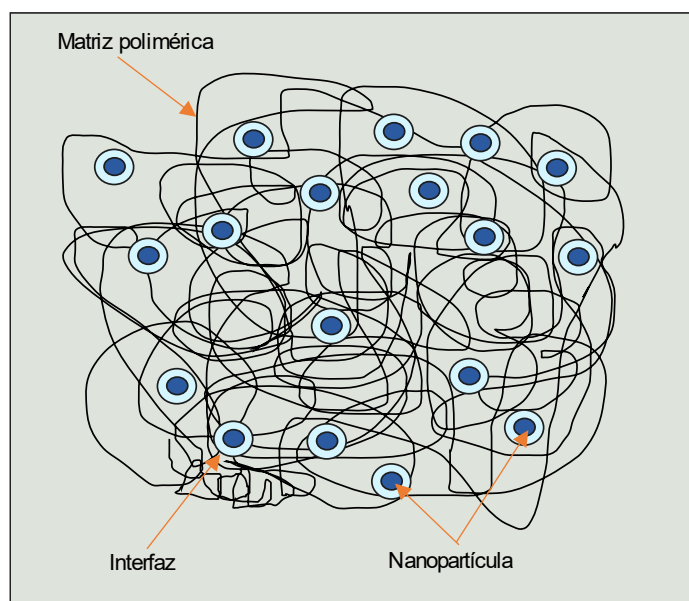


Figura 2.6 Representación esquemática de la matriz polimérica, nanopartículas y su interacción en el nanocompuesto.

2.3.1.1 Mezclado en solución

En el método de mezclado en solución, las nanopartículas se suspenden en un disolvente orgánico polar mediante agitación mecánica o ultrasonido y se le añade el polímero disuelto en un segundo disolvente. Una vez que se consigue que las cadenas de polímero se intercalen entre las capas de nanopartículas, se elimina el disolvente por evaporación, obteniéndose el nanocompuesto. Generalmente esta técnica es utilizada a escala de laboratorio debido a la desventaja del uso de grandes cantidades de disolventes por lo que es difícil aplicarla a nivel industrial [37].

2.3.1.2 Polimerización *in-situ*

En esta técnica las nanopartículas se incorporan a una solución de monómero y se inicia la polimerización en presencia de estas, una característica importante es que el monómero promueve la dispersión de las nanopartículas durante la reacción, propiciando una mayor interacción entre el polímero generado y estas. Además, una ventaja que presenta este procedimiento es que se pueden obtener nanocompuestos con mayores contenidos de nanopartículas ya que se promueven mejores dispersiones mediante este procedimiento [37]. El uso de una técnica implica factores como costos más elevados debido a que requiere de modificaciones comparado con la síntesis de polímeros convencional, además, se debe tener sumo cuidado en la elección del catalizador para que la reacción sea más eficiente.

2.3.1.3 Mezclado en fundido

La técnica consiste en llevar el polímero hasta su temperatura de fusión y mezclarlo con las nanopartículas, las cuales son dispersadas en la matriz polimérica mediante esfuerzos de corte. Las ventajas de esta técnica son que no requiere el uso de disolventes y que los materiales se pueden procesar por técnicas sencillas como inyección o extrusión. No obstante, la mezcla mecánica generalmente resulta en una interacción pobre entre los materiales de relleno (nanopartícula) y las matrices poliméricas [36]. Por lo tanto, este método requiere de un cercano monitoreo de parámetros de control y atención en la dispersión de las nanopartículas ya que tiende a haber mayor formación de aglomerados que por otros métodos. Generalmente, los aparatos utilizados son los extrusores, estos equipos cuentan con un sistema de alimentación, un sistema de fusión o fundido, un sistema de bombeo y presurización, y un dispositivo para formar el material fundido. El barril por donde se transporta el material cuenta con un tornillo también denominado husillo que se encarga

de transportar el polímero a través de las zonas dentro del barril. Existen diferentes formas y configuraciones de husillos y, además, es posible utilizar dos husillos en un extrusor (extrusor doble husillo). La **Figura 2.7(a)** muestra el esquema de un proceso de extrusión convencional. La elección de extrusor y husillo dependerá de las características del polímero y la nanopartícula. En las últimas décadas se ha buscado mejorar la dispersión de las nanopartículas en este proceso para hacerlo más eficiente y aprovechar sus ventajas en la preparación de nanocompuestos poliméricos. Isayev *et al.*[38] estudiaron el efecto de aplicar ondas de ultrasonido en procesos de extrusión de polímeros en estado fundido y extendieron sus estudios a la aplicación de ultrasonido en presencia de nanopartículas para formar nanocompuestos [39–41]. Estos autores encontraron que la aplicación de ondas de ultrasonido mejora notablemente la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica propiciando la reducción de aglomerados presentes y generando nanocompuestos con dispersiones más homogéneas. En México también se ha investigado y generado avances sobre este método, Avila-Orta *et al.* [42] han patentado un proceso continuo de extrusión asistida con ultrasonido a escala semi industrial, el esquema del proceso se representa en la **Figura 2.7(b)**. Su principal característica a diferencia de un sistema de extrusión convencional es que incluye una cámara de ultrasonido a la salida del extrusor, la cámara se encuentra adaptada con una punta de ultrasonido o sonotrodo y un sistema de calentamiento independiente. Mediante un generador de ultrasonido se controla la intensidad y frecuencia del ultrasonido que se aplica a la mezcla de polímero-nanopartícula a la salida del extrusor. Este proceso se ha empleado para obtener nanocompuestos de variados sistemas polímero-nanopartícula [43–47], y se han observado importantes mejoras en la dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica. Aún se investiga con más detalles a nivel teórico los fenómenos involucrados que explican los efectos de la interacción de ondas de ultrasonido con los sistemas polímero-nanopartícula [48], pero a nivel práctico ya es posible aprovechar este método de extrusión asistido con ultrasonido que es práctico, fácil de escalar y que contribuye a la obtención de nanocompuestos más homogéneos en su estructura y propiedades.

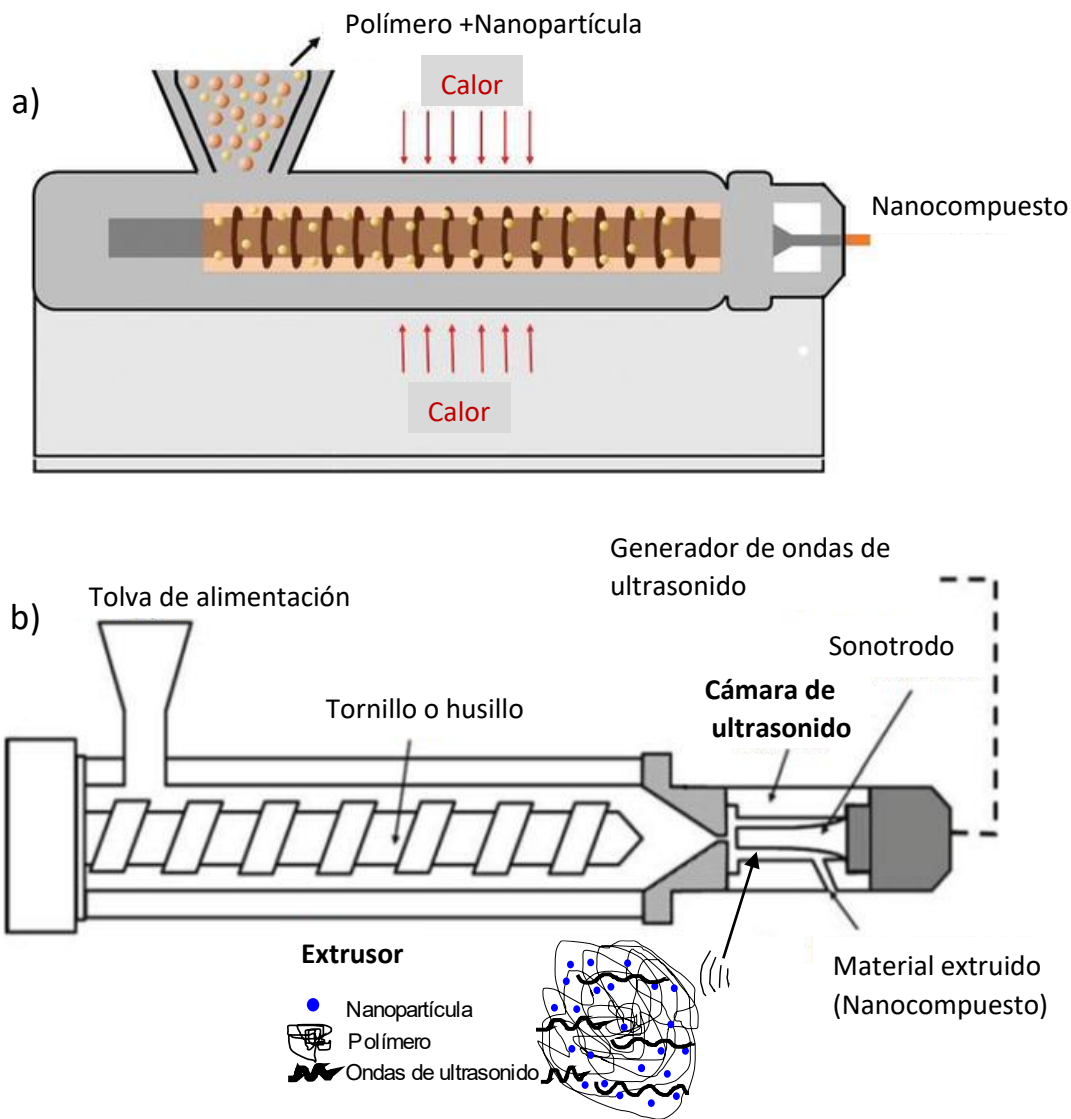


Figura 2.7 Métodos para obtención de nanocompuestos poliméricos por mezclado en fundido. a) Sistema de extrusión convencional, ref.[37] y b) sistema de extrusión asistido por ultrasonido, adaptado de ref.[48].

2.3.2 Nanocompuestos a base de nanotubos de carbono

Actualmente los nanotubos de carbono (CNT), nanofibras de carbono (CNF) y grafeno (G) son de las nanopartículas de carbono que mayormente se están utilizando como relleno en matrices poliméricas con la finalidad de mejorar las propiedades del polímero debido a las excelentes propiedades que las caracterizan sobre todo en el ámbito eléctrico y mecánico.

Dada la versatilidad de productos que se pueden obtener, los nanocompuestos a base de nanomateriales de carbono han comenzado a aplicarse con más frecuencia en áreas como la nanoelectrónica, aeronáutica, automotriz, medica, etc. [49]. Dentro estas nanopartículas, los nanotubos de carbono han ganado interés y presencia en la obtención de nanocompuestos para materiales avanzados o con nuevas propiedades [14]. Las excepcionales propiedades reportadas de los nanotubos de carbono aunado a su producción disponible a mayor escala siguen motivando a investigadores a llevar a cabo estudios de nanocompuestos de polímeros reforzados con nanotubos de carbono, el principal reto que se tiene al trabajar con nanotubos de carbono, y en general con nanopartículas, es lograr una adecuada dispersión para conseguir mejorar sus propiedades de manera eficiente. La naturaleza de los nanotubos provoca que entre ellos exista una elevada fuerza de atracción (fuerzas de Van der Waals) lo que causa que se mantengan unidos entre sí y dificulte su correcta dispersión en la matriz polimérica. La modificación superficial de la nanopartícula puede proporcionarle afinidad con la matriz para promover una mejor interacción y dispersión.

2.3.3 Nanocompuestos a partir de Nylon-6 y nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono en el nanocompuesto tienen como finalidad mejorar o proporcionar cualidades a la matriz que se está empleando. El Nylon-6 es un polímero de *ingeniería* que tiene una amplia variedad de aplicaciones en el mercado debido a las características que posee, sobre todo para su empleo como fibra [9]. La actual y rápida evolución de la tecnología hace que se requiera de materiales similares al Nylon-6 pero con propiedades superiores o incorporarle nuevas funcionalidades sin que se pierdan las características que de por sí poseen. Ya existen trabajos que han explorado la obtención de nanocompuesto a partir de Nylon-6 y nanotubos de carbono. Liu *et al.*[50] obtuvieron nanocompuestos de Nylon-6 y nanotubos de pared múltiple (MWCNT) con diferente contenido de nanopartícula preparado mediante mezclado en fundido. Ellos observaron en su morfología una dispersión uniforme de los nanotubos de carbono de pared múltiple lo que indicaba una fuerte adhesión interfacial con la matriz, demostrando que los nanotubos de carbono estaban embebidos en la matriz polimérica, sin embargo, en algunas secciones se observó la presencia de aglomerados lo que tuvo efecto al disminuir sus propiedades mecánicas cuando se emplearon mayores contenidos de nanotubos. No obstante, comparado

con la resina de Nylon-6 puro con 2% en peso de nanotubos el módulo elástico y límite elástico mejoraron cerca del 214% y 162%, respectivamente. Logakis, *et al.*[51] obtuvieron nanocompuestos de Nylon-6 y nanotubos de carbono de pared múltiple producidos mediante la dilución en un masterbatch con un 20% en peso de nanotubos de carbono usando mezclado en fundido. Se encontró que los nanotubos favorecen la formación cristalina α del Nylon-6 y el módulo de almacenamiento mejoró en los nanocompuestos de acuerdo con lo mostrado por el análisis de DMA. Sin embargo, también hubo presencia de aglomerados debido a la alta concentración de nanotubos de carbono. Haggemueller *et al.*[52] trabajaron con otra importante poliamida el Nylon-6,6 y nanotubos de carbono de una sola pared (SWNT) para producir nanocompuesto mediante polimerización *in-situ*. Los nanotubos se funcionalizaron incorporando grupos carboxilo (COOH) mediante oxidación para mejorar su dispersión y estos se compararon con los nanotubos puros. Los nanotubos funcionalizados mostraron una mejor dispersión de nanotubos de carbono que aquellos que no se funcionalizaron y en los que se observó la presencia de aglomerados. Li *et al.* [53] estudiaron el comportamiento de la cristalización de nanocompuestos de Nylon-6 y nanotubos de carbono de pared múltiple prístinos y modificados con grupos amino (NH) por mezclado en fundido, sus resultados indicaron la presencia de polimorfismo en el Nylon-6, este efecto dependió del contenido de nanotubos de carbono y la velocidad de enfriamiento. Un mayor contenido de nanotubos de carbono y enfriamiento lento favoreció la formación de la fase cristalina α . Con el aumento de las velocidades de enfriamiento, la cristalinidad de Nylon-6 puro y la de los nanocompuestos disminuyó inicialmente, pero aumentó después. La nucleación heterogénea inducida por los nanotubos de carbono y la movilidad restringida de las cadenas de polímero se consideran los factores principales, la funcionalización con grupos amino debilita ligeramente el efecto de cristalización, pero mejora la interacción y afinidad con el Nylon-6. Saeed y Park [54] prepararon nanocompuestos de Nylon-6 y nanotubos de carbono de pared múltiple mediante polimerización *in-situ*, hicieron pruebas con nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados con grupos carboxilo. Ellos encontraron que los nanotubos funcionalizados se dispersaron notablemente mejor en el Nylon-6 comparados con los nanotubos de carbono prístinos, en cuanto a sus propiedades eléctricas no hubo una diferencia marcada ya que la conductividad eléctrica fue de 3.153×10^{-5} y 7.463×10^{-5} S/cm para los nanocompuestos con los nanotubos prístinos y con nanotubos funcionalizados,

respectivamente. La temperatura de cristalización de los nanocompuestos con MWCNTs prístinos y sin funcionalizar aumentó comparada con la de Nylon-6 puro debido al efecto de nucleación de los nanotubos de carbono. La incorporación de MWCNT en la matriz de Nylon-6 resultó en dominio de una estructura cristalina α . La **Tabla 2.5** resume las principales características de estos estudios identificando la presencia o no de grupos químicos, técnica empleada, contenido de nanotubos y efecto en sus propiedades. El principal factor que considerar en la producción de nanocompuestos de Nylon-6 y nanotubos de carbono es la dispersión de estos en la matriz polimérica. Lograr una adecuada dispersión no es tarea sencilla, sin embargo, se ha demostrado que la funcionalización de los nanotubos de carbono con grupos polares afines al Nylon-6 mejora notablemente la dispersión de las nanopartículas en la matriz de Nylon-6. Los grupos carboxilo y amino han resultado buenas opciones para incorporarse a los nanotubos de carbono y promover una mejor interacción con el Nylon-6.

Tabla 2.5 Nanocompuestos de Nylon-6 con nanotubos de carbono

Tipo de nanotubos	Grupos químicos	Porcentaje de nanotubos de carbono, % en peso	Técnica de obtención	Efecto en propiedades	Ref.
MWCNT	-	2	Fundido	Propiedades mecánicas	[50]
SWCNT*	COOH	3.5-5.5	Polimerización <i>in-situ</i>	Propiedades mecánicas	[52]
MWCNT	NH ₂	0.1-2	Fundido	Cristalinidad	[53]
MWCNT	COOH	5-7	Polimerización <i>in-situ</i>	Conductividad eléctrica y cristalinidad	[54]
MWCNT	-	20	Fundido	Cristalinidad y propiedades mecánicas	[51]

*el nanocompuesto se obtuvo a partir de Nylon-6,6 pero se incluye al tratarse también de una poliamida.

El reto es encontrar las condiciones de funcionalización más apropiadas para los nanotubos considerando las características finales que se requieren del nanocompuesto, así como la técnica empleada para su obtención. De esta forma se tendrá un nanocompuesto adecuado para ser transformado en una fibra textil.

2.4 Fibras poliméricas sintéticas

A lo largo de la historia de la humanidad han existido referencias a materiales textiles ya que estos han sido parte importante de nuestra vida y nuestras actividades a través del tiempo. La fibra textil consiste en un conjunto de filamentos o hebras usados para formar hilos o telas textiles mediante hilado, tejido u otros procesos fisicoquímicos y representa la estructura básica de la cual se forman los materiales textiles. Las primeras fibras de las que se tiene referencia fueron aquellas a partir de fuentes naturales vegetales, la fibra de lino es el material encontrado de vestigios textiles que datan de la edad de la prehistoria [55, 56]. Con el paso del tiempo otras fibras naturales de fuentes vegetales (lino, algodón, yute, esparto, junco, caña, palma, abacá) y animales (lana, seda, cachemira, alpaca, piel) fueron ganando relevancia en su aplicación en textiles, que incluía principalmente la vestimenta, pero también fue ampliando su uso al de herramientas y ornamentos de acuerdo con sus respectivas épocas [56]. Las fibras naturales que se volvieron ampliamente reconocidas debido a sus propiedades específicas son el algodón, la seda y la lana. Sin embargo, el principal reto que representaba el uso de fibras naturales era la dificultad en los métodos de procesado o hilado lo que limitaba su escala de producción, siendo estos por un buen tiempo mayormente artesanales. La primera fibra hecha por el ser humano consistió una fibra extraída de un líquido de celulosa en el año 1880. Estas son clasificadas como fibras artificiales, debido a que parten de fuentes naturales (celulosa) pero son formadas mediante métodos químicos para obtenerlas. El primer proceso exitoso de producción de fibra artificial se desarrolló en 1894 fue denominada Viscosa y la viscosa comercial más conocida es el Rayón [57, 58]. Con el estudio de las macromoléculas denominadas polímeros sintéticos, se abrió la posibilidad para su aplicación en diferentes áreas, incluidos los textiles. Los polímeros son largas moléculas que están conformadas con unidades repetitivas y se denominan macromoléculas, su desarrollo fue resultado de la investigación de las propiedades de largas moléculas que comenzó su estudio en 1926. Wallace C. Carothers y asociados encontraron que era posible hilar filamentos a partir de largas cadenas de polímeros

hechos por el hombre y así, desarrollaron la primera fibra sintética de poliamida comercial denominada Nylon en 1935, cuya base fue el Nylon-6,6 y contaba con propiedades similares a las de la seda [59]. Las fibras sintéticas de poliéster, acrílico entre otras, fueron introducidas entre 1940 y 1950. Las fibras sintéticas mayormente reconocidas y con un amplio campo de aplicación hoy en día son el Nylon, poliolefinas, acrílicos y poliésteres [56]. En cuanto aparecieron los filamentos sintéticos, estos formaron rápidamente parte del mercado industrial debido a las propiedades de resistencia y una mayor producción que significó un gran cambio en el área de los textiles. Estas se fueron convirtiendo rápidamente en un importante competidor para las fibras naturales. A medida que avanzó el tiempo la producción de fibras poliméricas sintéticas se extendió por todo el mundo. Entre las principales ventajas que suponen las fibras sintéticas son su resistencia, termoplaticidad, resistencia a la abrasión, durabilidad, baja absorbencia, mayor disponibilidad a bajo costo. La **Figura 2.8** contiene la clasificación general de fibras textiles en función de su origen. En la actualidad, la gama de fibras sintéticas se ha ampliado suministrándose en forma de fibra cortada y como filamentos, y los estudios en esta área continúan desarrollándose para obtener nuevas fibras con funcionalidades específicas o procesos más eficientes para obtenerlas.

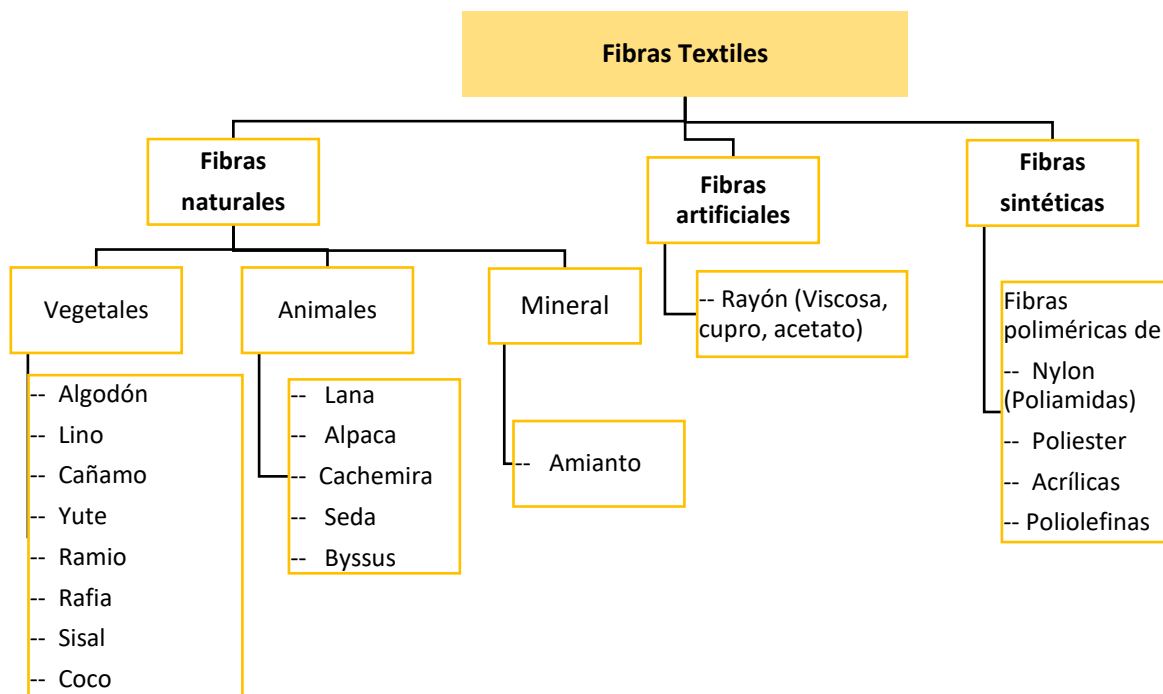


Figura 2.8 Clasificación general de fibras textiles acorde a su origen.

2.5 Técnicas de obtención de fibras poliméricas

Los requerimientos primordiales que distinguen una fibra textil son su fino espesor y longitud, seguido de contar con una adecuada estabilidad mecánica, química y térmica de acuerdo con su uso final. Desde antaño, para lograr estas características específicas se ha empleado un procedimiento del cual se basan la mayoría de las técnicas de obtención de fibras disponibles. Este procedimiento consiste en el proceso de hilado, que le da forma a la fibra, y el proceso de estirado, que tiene como finalidad el control de la estructura interna de la fibra. El hilado consiste en hacer pasar el material por un sistema compuesto por una serie de bloques de distribución hasta llegar a una serie de orificios de dimensiones estandarizadas que se le conoce como espinereta o hilera y que le otorga la forma deseada a la fibra. Usualmente, en los textiles sintéticos se obtienen fibras continuas denominadas filamentos los cuales se someten a posteriores tratamientos que definen sus propiedades, entre estos tratamientos están el estirado, torcido, texturizado, etc. [60, 61]. El polímero que se convertirá en fibra debe estar en un estado líquido o semilíquido, esto se puede lograr mediante la disolución del polímero en un disolvente o calentando el polímero hasta alcanzar su estado de fundido. En su forma líquida, las largas moléculas que conforman la estructura del polímero tienen mayor libertad de movimiento, así es posible hacer pasar el líquido por la espinereta para formar finos flujos de líquido que a la salida se solidifican y dan paso a la forma característica de la fibra [62]. El estirado es un tratamiento de suma importancia de las fibras poliméricas sintéticas, este se logra por debajo de la temperatura de cristalización y por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero. Los filamentos individuales, ya solidificados, convergen en una guía y pasan a la zona de aplicación del acabado de hilatura antes del embobinado o recolecta. Los hilos, que se componen de los filamentos obtenidos se recolectan a distinta velocidad, dependiendo de esta velocidad de hilatura se obtienen hilos con diferente grado de orientación, de manera que a mayor velocidad el hilo obtenido posee una mayor orientación. La velocidad de estirado tiene unidades de metros de filamento por minuto (mpm), el grado de cristalinidad de la fibra aumenta con la velocidad de hilatura debido a la cristalización inducida por el estirado, la relación de estirado tiene un efecto importante en propiedades mecánicas para la fibra. La **Tabla 2.6** incluye los diferentes hilos o fibras que se pueden obtener en función de su orientación, y esta denominación juega

Tabla 2.6 Tipo de fibras en función de su grado de orientación durante su formación. Ref. [56]

Denominación de tipo de fibra	Característica en su orientación
LOY	Low Oriented Yarn (Fibra con baja orientación)
MOY	Medium Oriented Yarn (Fibra con orientación media)
POY	Partially Oriented Yarn (Fibra parcialmente orientada)
HOY	Highly Oriented Yarn (Fibra altamente orientada)
FOY	Fully Oriented Yarn (Fibra completamente orientada)

un papel importante en la industria textil para el reconocimiento comercial de fibras sintéticas a partir de esta característica [63]. La mayoría de las técnicas para obtener fibras poliméricas incluyen el hilado y estirado en su proceso y varían sus condiciones en función de las características del polímero y del tipo de fibra que se requiere obtener. Entre los métodos más utilizados están la hilatura por fusión/extrusión, hilatura en seco, hilatura en húmedo y el electrohilado [64]. Las características de cada uno de los procesos tienen efecto en las propiedades finales de las fibras procesadas. A continuación, se hace una descripción general de estas técnicas.

2.5.1 Hilatura por fusión/extrusión

De forma general en el proceso de hilatura por fusión, conocido también como *melt-spinning* en inglés, el polímero primero se calienta por encima de su temperatura de fusión, se transporta y se extruye en fibra a través de la espinereta. La solidificación de los filamentos extruidos se consigue por enfriamiento generalmente con aire frío, un esquema general del proceso se muestra en la **Figura 2.9**. A partir de la obtención de la primera fibra sintética (Nylon-6,6), desde un punto de vista estructural, un avance importante fue el desarrollo de esta técnica ya que permitió obtener fibra de manera más práctica. Las primeras fibras de Nylon y poliéster se obtuvieron mediante una serie de etapas que consistían en la polimerización del polímero, luego por extrusión en fundido se forma la fibra no orientada, seguido por otro proceso de estirado para orientar la estructura de la fibra. El continuo avance de la ingeniería hizo posible la integración de las últimas dos etapas. De esta forma, el polímero se alimenta directo al sistema de extrusión y el estirado se hace de forma continua antes del enfriamiento total de la fibra. Los equipos utilizados para hilar el polímero son extrusores, el polímero se alimenta en forma de *pellets* mediante un tornillo transportador y

se funde al entrar en contacto con sistema de fusión dentro del extrusor. El material entonces se transporta en estado líquido hasta pasar finalmente por la espinereta después de atravesar un sistema de distribución diseñado de manera que se consiga un mezclado máximo. El tamaño y distribución de los orificios de la espinereta deben garantizar un flujo constante y un enfriamiento uniforme de los filamentos para evitar diferencias en la orientación de las fibras [63]. A continuación, la fibra sufre un estirado mecánico a través de rodillos, denominados *Godets* en inglés, en los que es posible controlar la temperatura y velocidad para promover la orientación molecular a lo largo del eje del filamento para conseguir la orientación de hilo deseada (véase **Tabla 2.6**), ya que es importante para incrementar propiedades como su tenacidad y rigidez. La obtención de fibra por hilatura en fundido es un proceso que no involucra el uso de disolventes por lo que proporciona una vía más práctica y ecológica para llevarse a cabo a nivel industrial, a diferencia de otras técnicas como la hilatura en húmedo. Las velocidades de producción por fusión tienden a ser más elevadas que las de hilatura con disolventes. En ocasiones, no obstante, la hilatura por fusión no es posible, bien porque el polímero se degrada durante la fusión o porque la fusión es inestable térmicamente y se debe buscar la técnica que se adapte mejor a esas condiciones [65].

2.5.2 Hilatura en húmedo

La tecnología de hilatura en solución, o denominada *wet-spinning* en inglés, se basa en centrifugar una solución o suspensión que precipita o coagula para formar una fibra sólida como producto final, el esquema del proceso se muestra en la **Figura 2.10**. A diferencia de la hilatura en fundido aquí se requiere del empleo de un disolvente para tener el polímero en estado desordenado. La solución del polímero se prepara en un disolvente adecuado y se extruye la fibra en un baño de coagulación que no contiene disolvente. Los límites de concentración del polímero en el solvente de hilatura se determinada por factores como la solubilidad del polímero y los límites de presión de la solución de hilatura [66]. En la hilatura en húmedo, la coagulación del polímero lleva a otro fluido que es compatible con la hilatura y con el disolvente, pero no es propiamente un disolvente para el polímero dando forma final a la fibra.

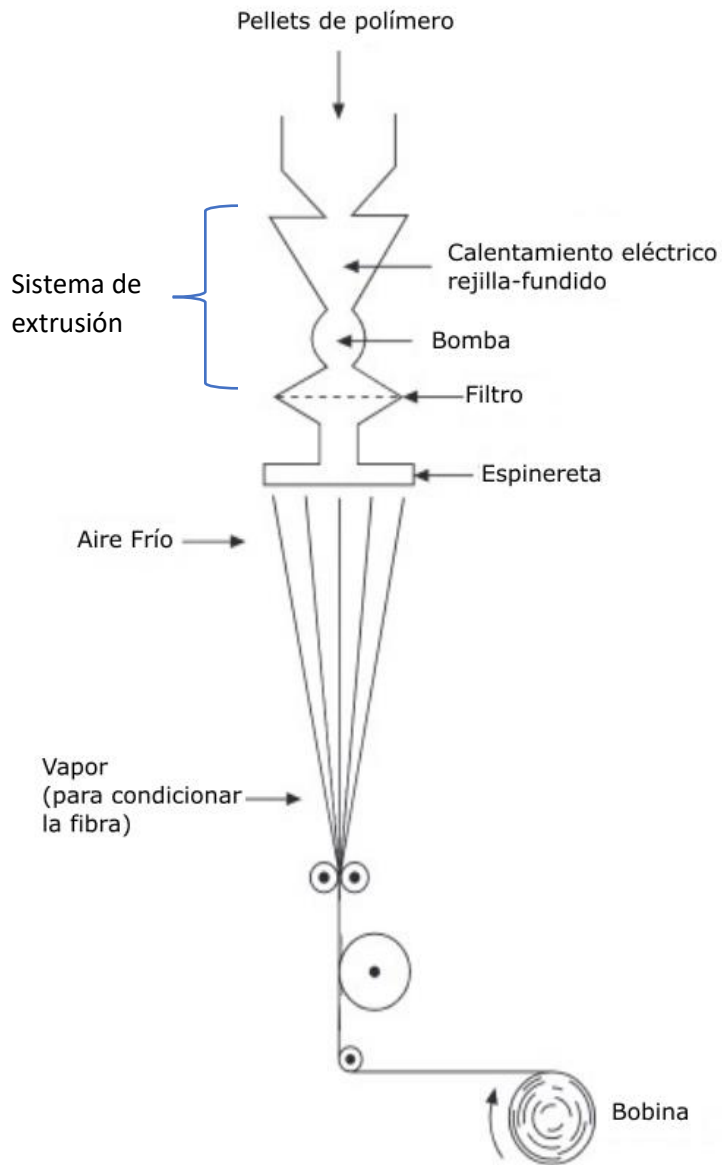


Figura 2.9 Esquema general del equipo de hilado en fundido (*melt-spinning*) para obtener fibras sintéticas. Ref. [67]

2.5.3 Hilado en seco

El hilado en seco, o denominado *dry-spinning* en inglés, incluye la formación de fibras mediante una solución de polímero a través de una espinereta con flujo de aire caliente que evapora el solvente y deja la fibra polimérica. De esta forma, el primer paso es producir la solución de polímero la cual es filtrada y bombeada a través de la espinereta que dará forma

a los filamentos. La **Figura 2.11** muestra el esquema de hilado en seco. La elección del solvente está gobernada por factores como su punto de ebullición, calor de evaporación, estabilidad, toxicidad, higroscopicidad, recuperación, costo, entre otros. Es importante señalar que el proceso de remoción del solvente reduce la productividad de la técnica, debido al considerable tiempo y energía que se requiere para la evaporación total, lo que aumenta los costos de proceso y limita la velocidad de producción. El flujo es controlado por factores que incluyen la presión y viscosidad el líquido. En la hilatura en seco, los disolventes se extraen por evaporación térmica solidificando el polímero en forma de fibra [68].

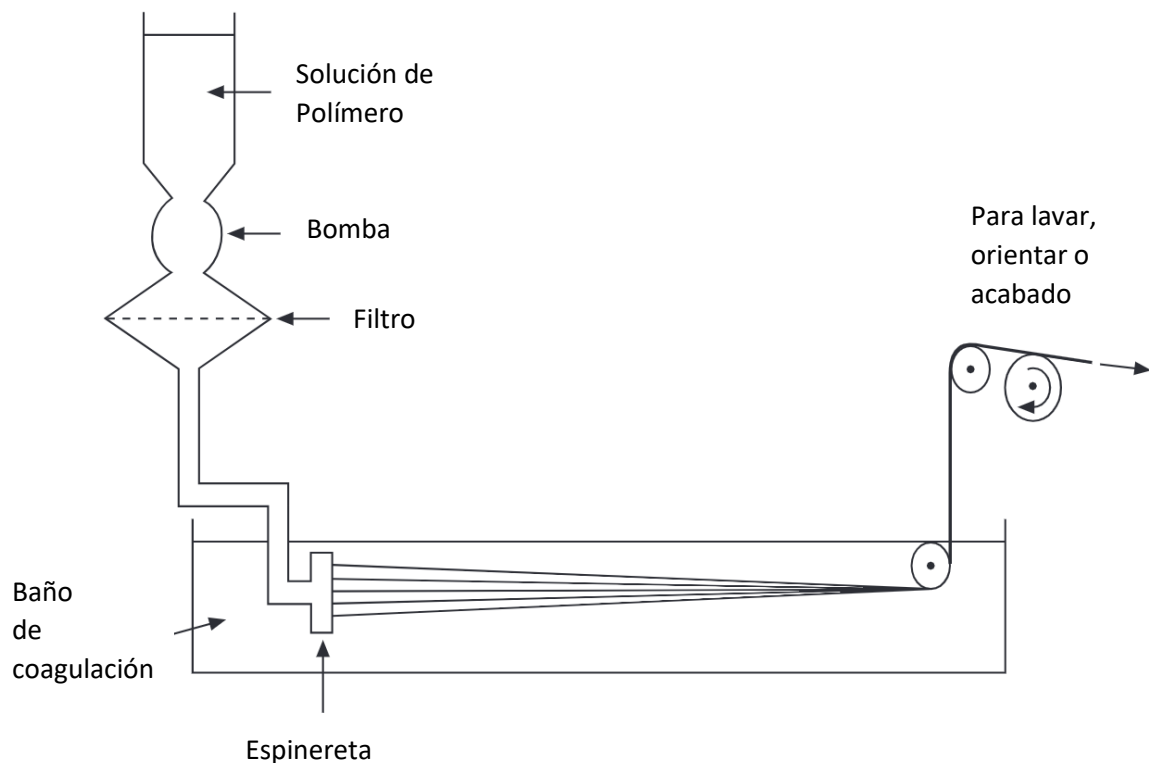


Figura 2.10 Esquema general de equipo de hilado en húmedo o solución (*wet-spinning*) de fibras poliméricas. Ref.[67] .

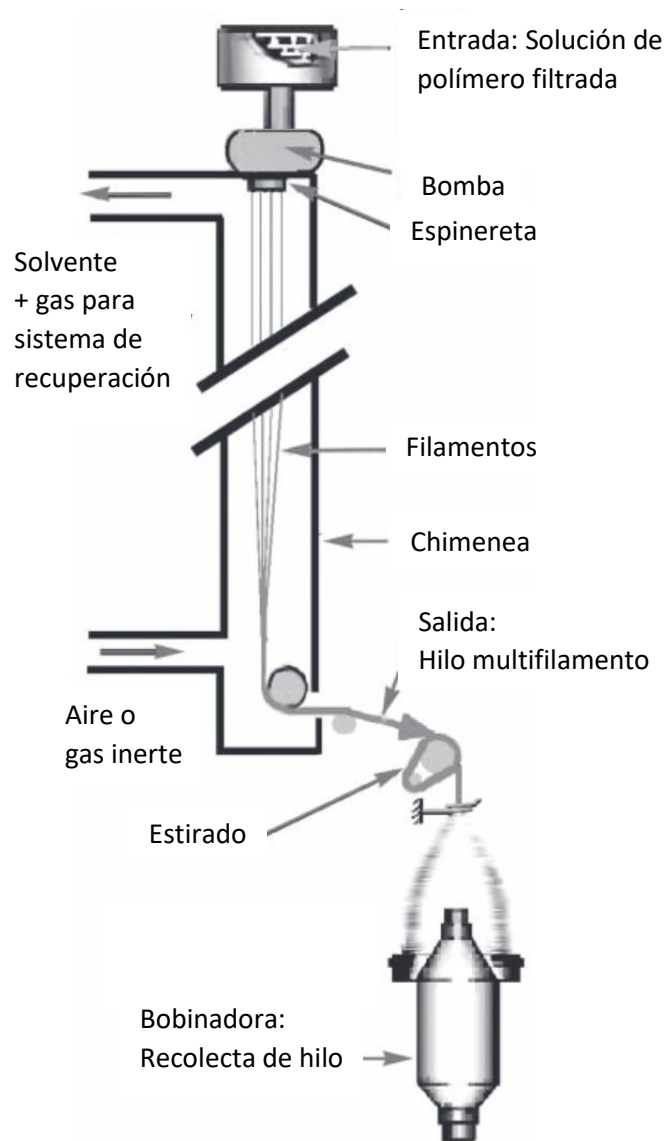


Figura 2.11 Esquema de sistema de hilado en seco (*dry-spinning*) de fibras poliméricas. Ref. [68].

2.5.4 Electrohilado

La electrohilatura, o *electro-spinning* en inglés, es una técnica para producir fibras que tienen un diámetro menor que el que se puede obtener por las técnicas convencionales antes descritas. Las fibras electrohiladas pueden tener diámetros del orden de micrómetros o nanómetros. Este método requiere la solubilización del polímero en un disolvente, pero a diferencia de la hilatura en seco que utiliza la extracción mecánica, el proceso de electrohilatura utiliza la fuerza electrostática para convertir la solución en fibras [69].

Al tener diámetros muy pequeños las fibras electrohiladas tienen un área muy grande, siendo así un material ideal para aplicaciones en tejidos médicos, transportadores de medicamentos, tejidos protectores, medios de filtración de otras prestaciones, material de relleno para nanocompuestos, etc. [70, 71]. En la **Figura 2.12** se presenta el esquema general del sistema de electrohilado, la base del procedimiento consiste en cargar la solución de polímeros a la punta de la hilera con voltaje alto, de forma que las cargas inducidas causen la expulsión de la solución de polímero y vaya hasta el colector. Cuando se carga la disolución de polímero, las repulsiones electrostáticas inducidas trabajan en la tensión superficial de la solución, causando una elongación de la disolución del polímero y adoptando una forma característica conocida como cono de Taylor. Cuando el voltaje llega a un nivel crítico (del orden de 10-20kV), la repulsión electrostática supera la tensión superficial de la solución, causando la expulsión del polímero que pasa por el aire, el solvente es vaporizado rápidamente, produciendo una fibra continua que se deposita en el colector [66, 72].

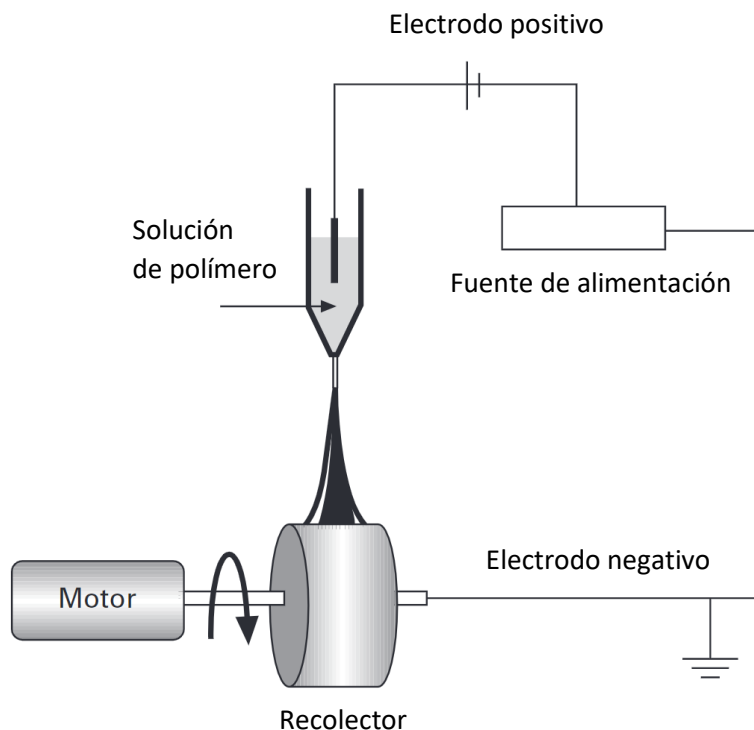


Figura 2.12 Representación esquemática del método de electrohilado (*electro-spinning*) para obtención de fibras. Ref.[67].

2.6 Fibra de Nylon-6

La poliamida, o Nylon por su nombre comercial, fue de los primeros polímeros sintéticos empleados en el desarrollo de fibras y el primero de forma comercial. El Nylon fue el primer polímero semicristalino sintético con propiedades de resistencia a la temperatura y fuerza que le permitió usarse como fibra y se convirtió en un termoplástico de ingeniería. Las fibras de poliamida se utilizan para una amplia variedad de aplicaciones diferentes que van desde prendas de vestir, ropa deportiva, y en otras áreas industriales como alfombras, refuerzos de llanta, redes de pesca, cuerdas de seguridad, etc. Entre sus propiedades están la duración, fuerza, resistencia a manchas, antiestática, resistente a la abrasión y arrugas, entre otras [8, 9]. En su momento, el Nylon-6,6 fue el primero en utilizarse para la producción de fibras, pero casi al mismo tiempo otras investigaciones llevaron a la obtención del Nylon-6 o Perlón por su nombre comercial, el cual poco a poco fue ganando mercado y hasta el día de hoy sigue siendo una de las poliamidas de gran consumo en la industria textil.

2.6.1 Aplicaciones de la fibra de Nylon-6

Las fibras de poliamida son el principal competidor de la fibra de poliéster en muchas áreas de aplicación. El poliéster se considera una fibra universal, que domina el mercado global de fibra sintética, ya que está presente en todos los segmentos del mercado textil sobre todo debido a que son más baratos de producir que las poliamidas. No obstante, las fibras de poliamida que cuentan con excelentes propiedades siguen desempeñando un papel importante en variadas aplicaciones de mayor exigencia [73]. En el ámbito textil, las fibras de poliamida son procesadas en tres tipos de filamento en base a lo cual se define su aplicación o segmento al cual van dirigidos. En la **Tabla 2.7** se incluyen los tres tipos de filamentos y algunas aplicaciones en las que sobresale el uso de la fibra de Nylon-6. Las nuevas tecnologías emergentes requieren cada vez de materiales más especializados en sus propiedades, forma y funcionalidad. La fibra de Nylon-6 actualmente se emplea como material de ingeniería, pero es importante mencionar que es una materia prima de alto valor que puede utilizarse como base para generar otro tipo de fibra que conlleve a características más específicas generando un valor adicional y enfocado hacia una creciente área dentro de la industria textil como son los textiles técnicos.

Tabla 2.7 Aplicaciones para fibra de Nylon-6 en función del tipo de filamento procesado [73].

Tipo de filamento	Identificación	Aplicaciones de fibra de Ny-6
Filamento textil	NTF	ropa interior, telas decorativas, telas para prendas de vestir, hilo de coser
Filamento industrial	NIF	cuerdas para neumático, cuerda para redes de pesca, lonas, tiendas de campaña, cinturones de seguridad, sacos de dormir
Filamento de alfombra	PA BCF	tapetes, alfombras, revestimiento de pisos, tapicería

2.7 Textiles Técnicos

La industria textil está en continuo crecimiento debido al aumento de la demanda global que existe en esta área. Las influencias actuales en innovación tecnológica han ido modificando el mercado de un textil convencional. La invención y automatización de tecnologías más modernas de procesos industriales complejos resulta en la mejora de velocidad, calidad y costo de fabricación de textiles. Con esto en mente, las actividades de la industria textil se han extendido más allá de la vestimenta y herramientas para el hogar. El desarrollo actual de textiles ha dado paso a un área diferente de materiales textiles denominado “textiles técnicos” [62]. Los textiles técnicos se han desarrollado principalmente por su rendimiento o funcionalidad para cumplir con requisitos específicos de alto rendimiento en su uso final, y no por su apariencia o estética a diferencia de los textiles convencionales [74]. La amplia disponibilidad de fibras sintéticas que existe hoy en día ha contribuido enormemente a la investigación y desarrollo de los textiles técnicos. Así, la tendencia del empleo de textiles especializados cada vez se dirige a un uso más común en todos los ámbitos incluidos los textiles convencionales [75].

2.7.1 Áreas de aplicación de textiles técnicos

Los textiles técnicos abarcan un amplio espectro de áreas dinámicas en textiles, procesos, productos, etc. Hoy en día el área de aplicación puede ser tan diversa como uno lo pueda imaginar, forman parte de distintos sectores como el automotriz, construcción, agricultura, medicina, seguridad, tecnologías de la energía, medio ambiente, salud, etc. [76–78]. Por ello, se han definido doce rubros generales para agrupar los textiles técnicos de acuerdo con un

area de aplicación, el diagrama se muestra en la **Figura 2.13**. En la **Tabla 2.8** se incluyen como ejemplo aplicaciones de textiles técnicos en algunas áreas y sus principales características.

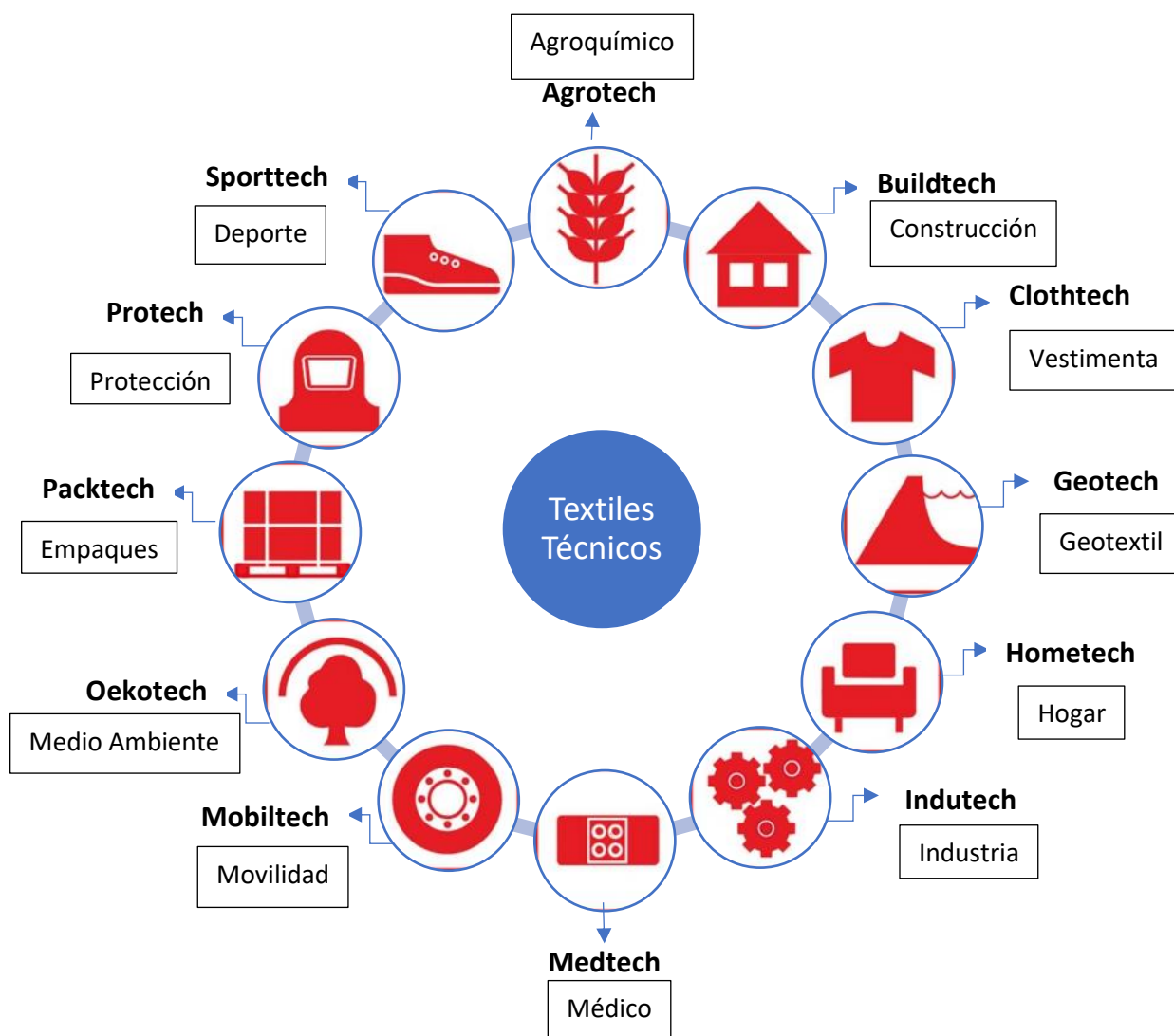


Figura 2.13 Clasificación de textiles técnicos en función de su ámbito de aplicación.

Tabla 2.8 Ejemplos de aplicación de textiles técnicos y sus características en diferentes áreas [79].

Área	Aplicación	Características
Textiles Aeroespaciales (Mobiltech)	Aviones, trajes espaciales, transbordadores, transporte espacial	Alta desempeño mecánico Ligeros Conductividad térmica y eléctrica
Textiles médicos (Medtech)	Válvula cardiaca artificial,	Biorreceptivos Biocompatibles
Textiles deportivos (Sporttech)	Playeras, ropa especial de atletas de alto rendimiento	Transpirabilidad Comodidad Impermeabilidad Flexibilidad

2.7.2 Tipos de textiles técnicos

Simultáneamente con el crecimiento y desarrollo de las fibras sintéticas, inició el interés por añadir más cualidades a los textiles que se obtenían a partir de la fibra, algunos por mera cuestión estética como la coloración o algún acabado, pero en otros casos se requería para cuestiones de uso más exigente en ámbitos industriales o médicos con características antiestáticas, antimicrobianas o propiedades ignífugas, entre otras. Así comenzó el desarrollo de tecnologías y técnicas para fabricar textiles técnicos. Estos procesos se basan en incorporar cualidades nuevas o funcionalidad en los textiles o telas ya formadas, usualmente en su superficie mediante post-tratamientos de dispersado o recubrimiento [80]. Sin embargo, la constante evolución de la ciencia y área textil ha dado paso a la integración de otros campos a esta área. Un ejemplo reciente es la integración de la nanotecnología que ha comenzado a contribuir con la posibilidad de obtener fibras de dimensiones nanométricas, micrométricas o fibras nanoestructuradas [81]. Lo cual ha abierto la oportunidad de proporcionar estas nuevas funcionalidades o propiedades a las fibras desde su formación produciendo así fibras técnicas que después se convertirán en textiles técnicos, con la ventaja que las nuevas características se encuentran en toda su estructura interna que conforma la tela y no solo en su superficie. El desarrollo de tela no tejida ha mostrado interesantes beneficios con esta tecnología ya que el producto final se obtiene directamente del procesado de fibras técnicas sin otro tratamiento extra [82]. En cuanto al procesado, existen nuevas tecnologías que han permitido obtener fibras bicomponente con una amplia variedad configuraciones y combinaciones que también pueden aportar en la obtención de fibras técnicas innovadoras.

2.8 Fibras poliméricas bicomponente

Las fibras son materiales con una relación de aspecto muy alta o estructuras con elongación continua y en la actualidad su diámetro puede variar desde milímetros a nanómetros. A pesar de sus dimensiones, estas pueden contener dos componentes diferentes en su interior. La fibra bicomponente es un tipo de fibra especial que está conformada por dos materiales poliméricos en una sola fibra. Por lo tanto, también son llamadas fibras "compuestas", "conjugadas" y "hetero"[3]. La fibra bicomponente se produce para explorar propiedades inexistentes en la fibra constituida por un único polímero y se desarrolla con el fin de conferirle funcionalidad o mejorar propiedades como brillo, resistencia, tintura, encogimiento y estabilidad de la fibra, además de otros aspectos, como la mejora en el

proceso de fusión, reducción de costos y mejora en las propiedades superficiales del material [83]. Estas características les otorga una amplia versatilidad que les permite ir ganando mayor importancia en aplicaciones para el área de los textiles técnicos. La formación de fibras o filamentos bicomponentes usualmente se hace por hilado en fundido (*melt-spinning*) que implica la coextrusión de dos polímeros en un solo filamento (monofilamento) o multifilamento con cierto arreglo de sección transversal [84]. No obstante, otra técnica que también se ha adaptado para obtener fibra bicomponente es el electrohilado [85].

2.8.1 Sección transversal de fibra bicomponente

En la actualidad, es posible encontrar una amplia variedad de diseños de sección transversal en fibras bicomponente dependiendo lo que se busca en ellas, esto ha permitido que las fibras bicomponente vayan ganando mayor interés comercial en las últimas décadas. Las fibras bicomponente se pueden clasificar según la distribución de cada componente dentro del área de la sección transversal. Las configuraciones típicas de sección transversal incluyen lado a lado, núcleo/coraza (n/c), islas en el mar, segmentos alternos o pastel segmentado, cítrico y con punta, entre otros [3]. La **Figura 2.14** muestra algunos de los tipos de sección transversal más comunes para generar fibras bicomponente.

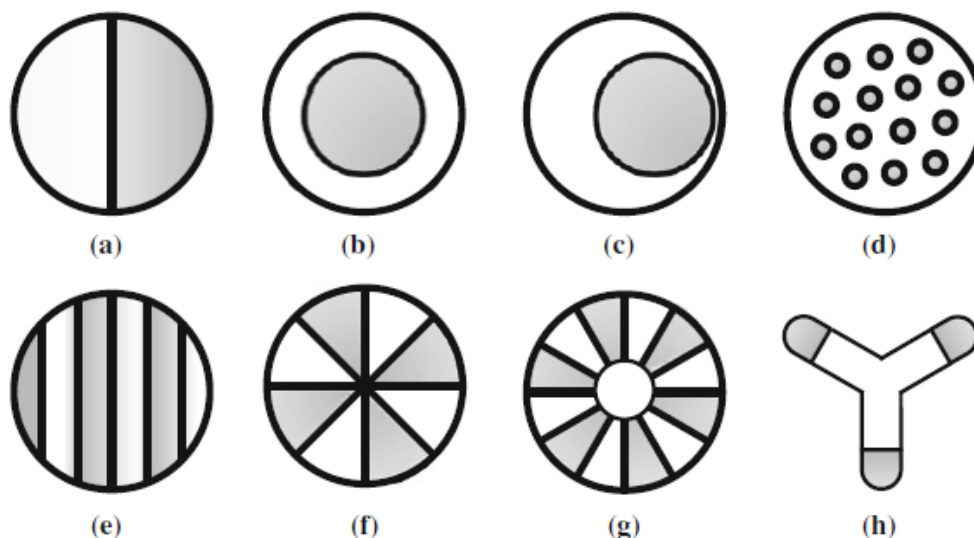


Figura 2.14 Tipos de secciones transversales en fibras bicomponentes: (a) lado-a lado, (b) núcleo-coraza concéntrico y (c) excéntrico, (d) islas en el mar, (e) segmentos alternos con rayas y (f) tipo pastel, (g) cítrico y (h) trilobal con punta. Ref.[3]

2.8.2 Coextrusión de fibras bicomponente

Los procesos de hilatura por fusión que se describieron anteriormente se pueden modificar para obtener las fibras bicomponentes. Se requiere tener dos fuentes para transportar el polímero, generalmente dos extrusores o tuberías separadas, cada uno con su propio control de temperatura y flujo, y finalmente se encuentra ambos polímeros en el bloque de distribución (*spin-pack* en inglés) que contiene canales destinados a la distribución de ambos componentes que formaran la fibra con la sección transversal elegida [85]. Los componentes internos del bloque de distribución son el principal elemento de diseño que ha contribuido al éxito en esta área. Aquí, los polímeros ingresan en dos ubicaciones diferentes y se filtran por separado antes de entrar a una serie de canales que trasladan los polímeros en una corriente sin mezclar en cada orificio conformando la configuración interna fibra y llegan hasta la salida de los capilares en la espinereta, donde siguen las mismas etapas que la técnica de *melt-spinning* [86]. La **Figura 2.15** muestra el esquema del proceso para la formación de fibras bicomponente por *melt-spinning*.

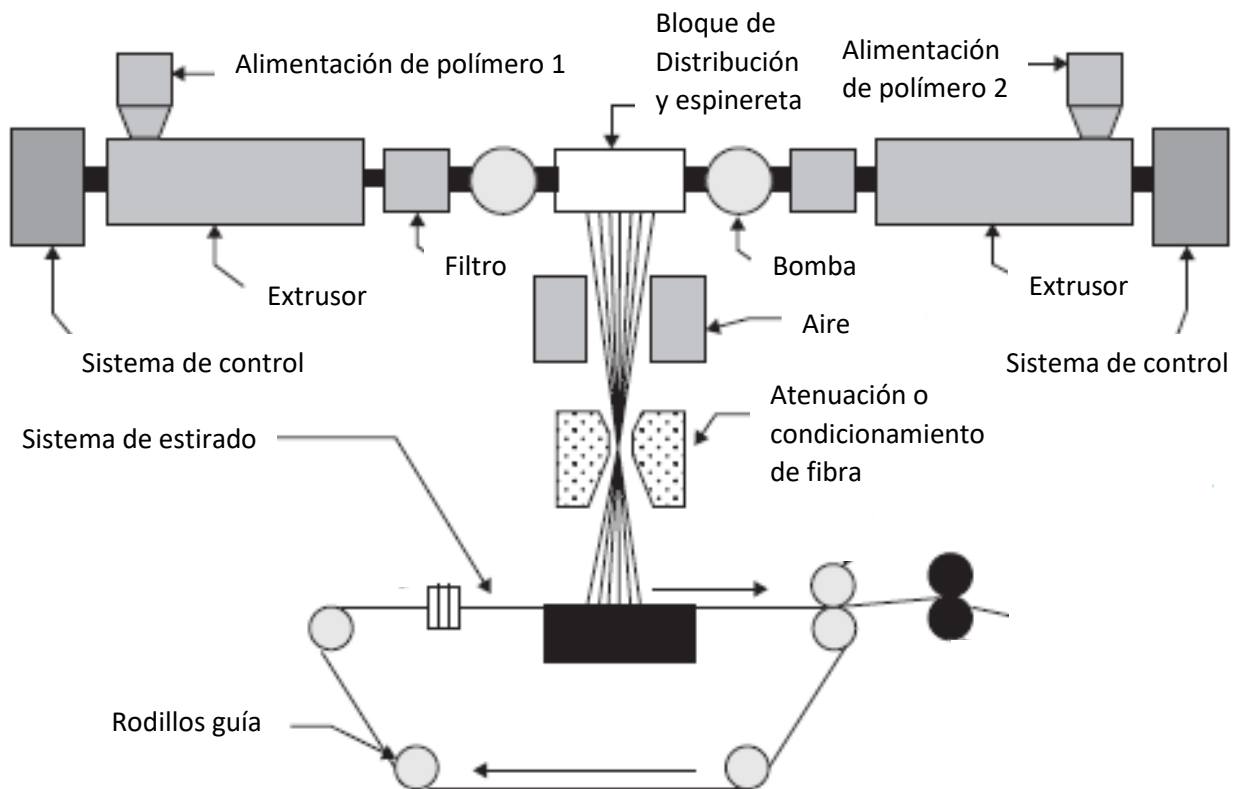


Figura 2.15 Esquema del proceso de co-extrusión por *melt-spinning* para obtener fibra bicomponente. Ref.[87].

2.8.3 Fibra bicomponente núcleo-coraza

De entre las secciones transversales disponibles, la configuración concéntrica núcleo-coraza o también denominada núcleo-cubierta, en inglés *core-sheath*, es una de las configuraciones más empleadas e interesantes [88]. En el hilado de fibras con estructura de núcleo-coraza, generalmente el núcleo proporciona alta resistencia y la coraza proporciona recubrimiento al núcleo y puede aportar otras características funcionales [89–91]. Así, las propiedades de la fibra en conjunto pueden modificarse por la selección de determinado material que pueden proporcionar una variedad importante de opciones para diseñar biomateriales y otros dispositivos [89]. Las combinaciones de polímeros con configuración coraza/núcleo que se han estudiado en fibras bicomponentes incluyen PE/PP, PE/PET, Co-PET/PET y PP/PET. Un segundo tipo de fibras núcleo/coraza son las fibras rellenas que consisten en un núcleo de polímero producido a partir de material reciclado, material conductor u otro material que está cubierto por otro polímero en la coraza que posee la estética deseada u otras propiedades. Un tercer tipo de fibras núcleo/coraza es un polímero de coraza que contiene aditivos costosos u otras características funcionales que serán principalmente útiles en la superficie de los filamentos [87]. Radhakrishnan *et al.* [92] estudiaron un recubrimiento de núcleo en fibra de polímeros de poli (tereftálato de etileno) de bajo y alto peso molecular (PET). Informaron que el crecimiento de cristales incrementó con el aumento de la velocidad de bobinado o relación de fusión-estirado, y la resistencia de la fibra dependió en gran medida de la orientación del núcleo durante el procesado de la fibra. Choi y Kim [93] estudiaron fibras bicomponente de PET/ Nylon 6 con configuraciones de núcleo-coraza, radial alternado e islas en el mar, encontrando el efecto de la interfaz con la cristalinidad y propiedades mecánicas de fibras. Kaufmann *et al.* [94] desarrollaron una fibra bicomponente con configuración núcleo-coraza de polipropileno y polietileno de alta densidad para reforzar el concreto. La posibilidad de unir dos materiales de características diferentes en un mismo filamento permite obtener fibras que contengan o compartan propiedades de ambos polímeros e incluso propiedades totalmente nuevas. Guo *et al.* [91], obtuvieron una fibra bicomponente de poli (tereftálato de trimetileno) y Nylon-6 con una configuración trilobar a partir de la cual obtuvieron filamentos superfinos para analizar sus propiedades mecánicas y térmicas. Entre todas estas posibilidades también puede estar la de utilizar un material nanoestructurado en uno o los dos componentes dentro de la fibra bicomponente.

2.9 Fibras a partir de polímeros nanoestructurados

Los materiales compuestos a base de polímeros han suscitado un creciente interés y se utilizan para diversas aplicaciones. Su desarrollo se da por la constante búsqueda de un material innovador y de menor peso a partir de fuentes disponibles, más baratas y sustentables [95]. Considerando que los materiales compuestos mejoran sus propiedades o agregan nuevas características pueden ser una alternativa en la obtención de fibras bicomponente innovadoras. Las fibras pueden procesarse por completo con el material compuesto obteniendo una fibra monocomponente, pero si se explora el área de las fibras bicomponente se puede hacer que uno de los componentes sea un material compuesto y el otro, un polímero diferente, con la ventaja de disminuir costos de producción al utilizar menores cantidades del nanocompuesto cuyo costo suele ser elevado, además de que el polímero puede ser de la misma base del material compuesto para una mejor interacción entre los dos componentes en la interfaz. Es aquí donde los nanocompuestos pueden ser una opción ya que utilizan partículas de tamaño nanométrico y con menores cantidades en la matriz polimérica en comparación con los materiales compuestos que emplean altos porcentaje de carga. Así, una buena dispersión de las nanopartículas puede favorecer al nanocompuesto para su empleo en el procesado de fibras poliméricas de esta clase dando la posibilidad de generar fibras innovadoras y de alta especialidad. Andrzejewski *et al.* [96] presentaron un nuevo concepto de fibras bicomponentes que utiliza como base un material compuesto auto reforzado. Su estudio exploró las diferentes propiedades térmicas alcanzadas por la fibra bicomponente al procesarlas por diferentes técnicas como la extrusión o inyección por moldeo. Hu *et al.* [97] desarrollaron fibras antiestáticas núcleo-coraza, donde el núcleo fue compuesto de PET y la coraza la constituyó un polímero compuesto de humo negro y tereftalato de polibutleno (CB/PBT) mediante de un proceso de hilado conjugado. Kazemi *et al.* [98] desarrollaron una fibra bicomponente con configuración núcleo/coraza con un nanocompuesto de Nylon 6-arcilla en la coraza y Nylon-6 puro en el núcleo, con un contenido de 4 % en peso de la arcilla. Compararon la orientación y la estructura cristalina de las fibras de Nylon-6. Sus resultados mostraron que la arcilla no actuó como agente nucleación de fibras bicomponentes.

Los estudios que se han encontrado con el empleo de materiales como nanocompuesto en fibras bicomponente muestran resultados alentadores sobre este tipo de fibras y sus propiedades. Ya que los nanocompuestos poliméricos pueden proporcionar una mejor adhesión y lograr con ello una interfaz más uniforme entre los dos componentes, además de promover la obtención de fibras funcionales o de refuerzo que les aporten propiedades únicas e innovadoras, y esta es una de las principales motivaciones para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

3. JUSTIFICACIÓN

Los compuestos de Nylon-6 con la incorporación de nanotubos de carbono presentan propiedades mecánicas de resistencia mejoradas que les puede permitir su aprovechamiento en la obtención de fibras sintéticas con mejora en sus propiedades de resistencia e incluso conductividad eléctrica o térmica. Sin embargo, los nanotubos de carbono tienden a formar aglomerados debido a las fuerzas intermoleculares que existen entre ellos, lo cual tiene como efecto una deficiente dispersión de la nanopartícula en la matriz polimérica. Esto limita su empleo como aditivo en diversos polímeros, por lo tanto, es necesario el estudio de técnicas que den paso a lograr una mejor afinidad entre los nanotubos de carbono y la matriz polimérica y que, además, contribuyan a ser más amigables con el medio ambiente. La incorporación de grupos funcionales a los nanotubos de carbono promueve esta compatibilidad al permitirle agregar grupos que sean más afines al polímero para mejorar su dispersión evitando la formación de aglomerados. Así, el uso de nanocompuestos de Nylon-6/nanotubos de carbono modificados podría aportar las excelentes propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono y promover una mejor transferencia de esfuerzos al formar la fibra bicomponente con Nylon-6 reflejándose en su desempeño mecánico final. La presente investigación se enfoca en el desarrollo de fibra polimérica bicomponente a partir de Nylon-6 y nanotubos de carbono funcionalizados para su potencial aplicación como textiles técnicos.

4. HIPÓTESIS

El uso de energía de ultrasonido promoverá la reacción entre la 1,8-octanodiamina (8DA) y grupos carboxilo y/o vacancias en los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) para lograr la modificación covalente de nanotubos de carbono incorporando grupos amino. Los nanotubos de carbono funcionalizados pueden mejorar la interacción con el Nylon-6 al contar con grupos con nitrógeno afines y, por lo tanto, favorecer su dispersión en la matriz de Nylon-6 al formar el nanocompuesto, mejorando la transferencia de esfuerzos de la matriz polimérica hacia las nanopartículas presentes en el nanocompuesto para obtener fibra bicomponente de alto desempeño mecánico.

5. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar fibra bicomponente núcleo/coraza a partir de nanocompuesto de Nylon-6/nanotubos de carbono funcionalizados y resina de Nylon-6 virgen para estudiar su desempeño mecánico.

5.1 Objetivos específicos

5.1.1 Determinar las condiciones de reacción para funcionalizar nanotubos de carbono con 1,8-octanodiamina (8DA) mediante uso de energía de ultrasonido (US).

5.1.2 Preparar y caracterizar nanocompuesto de Nylon-6 al 0.1 y 1 % en peso de nanotubos de carbono (D-MWCNT) funcionalizados y sin funcionalizar (S-MWCNT) mediante mezclado en fundido asistido por ultrasonido.

5.1.3 Desarrollar fibra bicomponente de nanocompuesto Nylon-6/nanotubos de carbono funcionalizados y resina de Nylon-6 virgen mediante hilado en fundido con configuración bicomponente núcleo/coraza con una relación en volumen de 75/25.

5.1.4 Caracterizar fibra bicomponente para determinar resistencia a tensión, elongación, módulo de Young y densidad lineal.

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Esta sección comprende los materiales y la metodología que se emplea para el desarrollo de la investigación, incluye los materiales, la modificación de los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs), la preparación del nanocompuesto con Nylon-6 (Ny6) y nanotubos de carbono (MWCNTs), así como el procesado de fibra bicomponente a partir de resina de Nylon-6 y nanocompuesto.

6.1 Materiales

Se emplearon nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) grado industrial de 95% en pureza con un contenido en -COOH de 1.55% en peso, diámetro interno 5-10nm, diámetro externo 10-30nm, longitud 10-30 μ m y superficie de son $\sim 200\text{m}^2/\text{g}$, los cuales se obtuvieron de Cheap Tubes, Inc (Cambridgeport, VT, USA) y 1,8-octanodiamina grado reactivo con 99% de pureza de Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EE. UU.) sin previo tratamiento. Para pruebas de dispersión se hizo uso de etanol (Jalmek Científica, San José de la Garza, Nuevo León, Mex.), isopropanol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), se utilizó agua destilada (procesada en CIQA) y tiras de pH. En la preparación de fibras y nanocompuesto se empleó resina de Nylon-6 (Ny6) Zytel[®] ST7301 NC010 marca DuPont MT (Wilmington DE, EE.UU) en forma de *pellets* con temperatura de fusión reportada de 221°C, densidad de 1060 kg/m³ e índice de viscosidad de 160 cm³/g. Resina de Propileno (PP) Formolene[®] 4111T (Formosa Plastics) en *pellets* se empleó para la limpieza en los equipos de extrusión.

6.2 Metodología

El diagrama de la metodología general para el desarrollo experimental se muestra en la **Figura 6.1**. El trabajo se dividió en tres etapas, la primera etapa es la funcionalización de nanotubos de carbono, la siguiente etapa es la obtención de nanocompuesto a partir de Nylon-6 con diferentes contenidos de nanotubos de carbono, y finalmente, la tercera etapa consiste en el procesado de fibra bicomponente a partir de nanocompuesto y resina de Nylon-6. En las secciones siguientes se describen con más detalle los procedimientos para cada una de las etapas.

6.3 Funcionalización de nanotubos de carbono de pared múltiple

La incorporación de grupos amino en la superficie de MWCNTs mediante uso de energía de ultrasonido se llevó a cabo utilizando una sonda de ultrasonido de 13mm de diámetro conectada a un generador de ultrasonido de frecuencia fija de 20kHz (Cole Parmer Instruments CPX750 120VAC, Vernon Hill, Illinois, EE.UU.) con una potencia de salida de 750W y un porcentaje de amplitud variable. Se realizaron tres experimentos empleando en cada uno un valor diferente de porcentaje de amplitud de potencia (35% W, 45% W y 55% W) para determinar el efecto de este parámetro sobre la modificación química superficial de los MWCNTs en términos de intensidad de energía acústica (intensidad ultrasónica). El procedimiento consistió en lo siguiente: 5.0g de 8DA se disolvieron en 500ml de agua destilada en un matraz (capacidad de 600ml) con agitación y baja temperatura (60°C). Luego, se agregaron 2g de MWCNTs a la solución acuosa y se aplicó ultrasonido a la mezcla durante 30 minutos. Esto se repitió para utilizar en cada prueba un valor de intensidad de potencia diferente. La temperatura fue monitoreada mediante un termómetro, y fue entre 61-72° C para todos los experimentos. Por seguridad, en todos los experimentos se utilizó una cámara de abatimiento de sonido. Finalmente, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtraron los MWCNTs funcionalizados (D-MWCNT), estos se lavaron con agua destilada para eliminar el exceso de 8DA, en cada lavado se determinó el pH de la solución, y se realizaron lavados hasta obtener un pH de 7. Los D-MWCNT se secaron a 80°C durante 12h. El esquema de reacción para la funcionalización por ultrasonido de MWCNTs con 8DA se muestra en la **Figura 6.2** y la **Tabla 6.1** incluye las condiciones de funcionalización e identificación de las muestras. Algunas imágenes representativas del procedimiento experimental se muestran en la **Figura 6.3**.

Tabla 6.1 Condiciones de reacción para la funcionalización por ultrasonido de MWCNTs con 8DA e identificación de muestras.

ID muestra	Porcentaje de amplitud (%W)	Potencia nominal* (W)	Tiempo de tratamiento (min)	Temperatura (°C)	Volumen de agua destilada (ml)
S-MWCNT	-	-	-	-	-
D-MWCNT-US35	35	262.5	30	61-72	500
D-MWCNT-US45	45	337.5	30	61-72	500
D-MWCNT-US55	55	412.5	30	61-72	500

* La potencia nominal es proporcionada por el equipo de ultrasonido dependiendo de la potencia de salida máxima(750W).

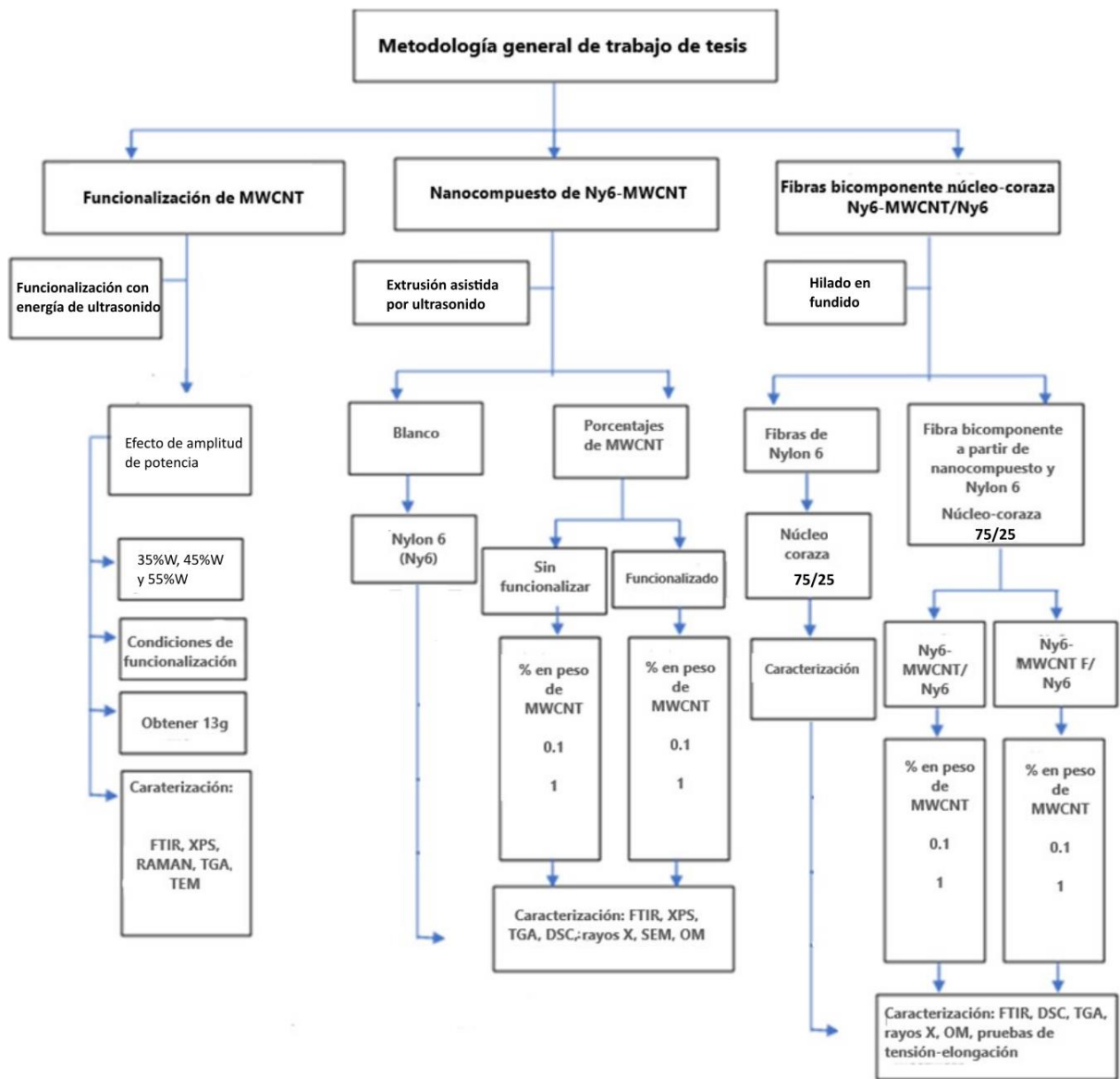


Figura 6.1 Diagrama general de metodología experimental en el desarrollo de fibra bicomponente.

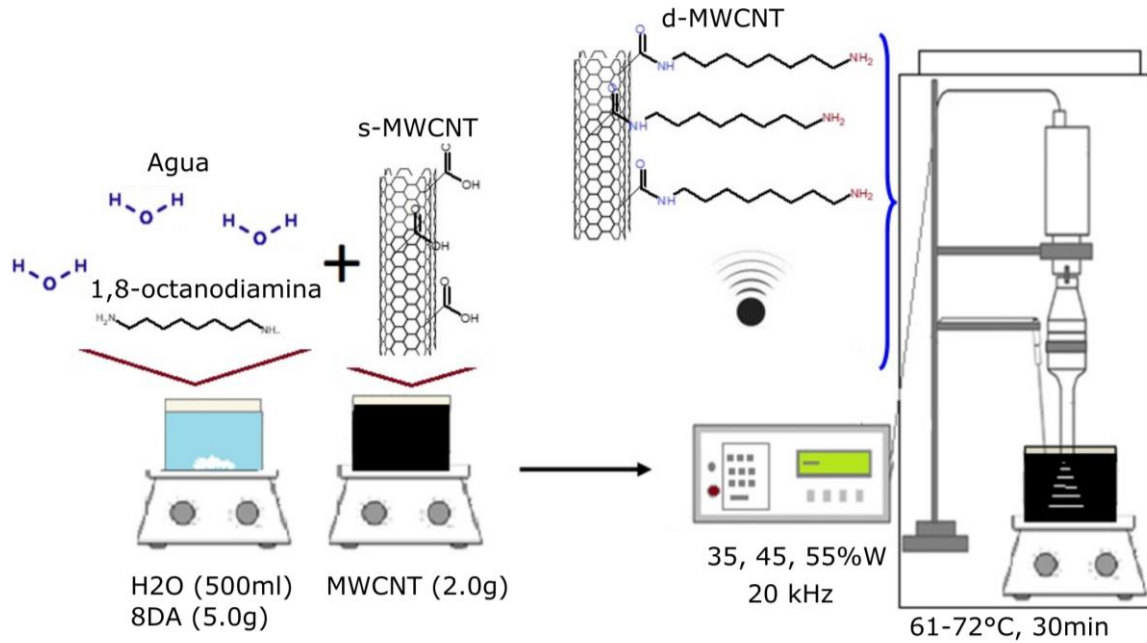


Figura 6.2 Representación esquemática para la amino-funcionalización por ultrasonido de S-MWCNTs con 8DA en medio acuoso, utilizando una sonda ultrasónica de frecuencia fija (20 kHz) con una potencia de salida de 750W y con uso de un porcentaje de intensidad de potencia diferente (35,45 y 55% W) para funcionalizar los MWCNTs.



Figura 6.3 Imágenes de procedimiento experimental para experimentos de funcionalización de nanotubos de carbono (MWCNTs) con 8DA mediante energía de ultrasonido.

6.4 Preparación de nanocompuesto polimérico de Nylon-6/nanotubos de carbono

Para la preparación del nanocompuesto se utilizó la técnica de mezclado en fundido, mediante el empleo de un sistema de extrusión asistido por ultrasonido [42] constituido por un extrusor de doble husillo (Thermo Scientific PRIMS TSE-24MC, Thermo Fisher Scientific, UK) con un diámetro de 24mm y una relación L/D=40:1 al que está acoplado a la salida del dado una cámara de ultrasonido con una sonda ultrasónica catenoidal (Branson Ultrasonic Corp., CT; D, 51.27cm) conectada a un generador de ultrasonido de frecuencia variable (15-50kHz, 100% de 750W). Este sistema ha demostrado ser efectivo para lograr matrices poliméricas con partículas más homogéneas en la elaboración de nanocompuestos por extrusión en fundido. La obtención de nanocompuesto consistió primero en el secado de pellets de Nylon-6 (Ny6) a 90°C por 12h. Posteriormente se realizó un pre-mezclado manual de Nylon-6 y de los nanotubos de carbono sin funcionalizar (S-MWCNT) y funcionalizados (D-MWCNT) al 4% en peso con el uso de isopropanol, el cual después de mezclar se dejó evaporar a temperatura ambiente en una campana de extracción y luego se secó cada muestra a 60°C durante 24h. A continuación, se realizó un concentrado de 300g de nanocompuesto al 4% en peso de S-MWCNT y D-MWCNT en un mini extrusor de doble husillo (D6/2 Brabender S/N063010) con un perfil plano de temperatura de 230°C y velocidad de husillo de 20rpm. Los concentrados extruidos y *pelletizados* se recrystalizaron en una estufa a 220°C durante 12h. A partir de los concentrados se prepararon diluciones para obtener 1kg de nanocompuesto con carga de 0.1% y 1.0% en peso de S-MWCNT y D-MWCNT, los cuales fueron procesados con el sistema de extrusión asistido con ultrasonido. Las condiciones de extrusión fueron: perfil de temperatura en zonas de extrusor (210 °C, 210°C, 210°C, 210°C, 210°C, 210°C, 210°C, 215°C, 215°C, 215°C), temperatura de cámara de ultrasonido (240°C), velocidad de husillo (110rpm), porcentaje de alimentación (2 %), aplicación de ondas de ultrasonido de frecuencia variable con un barrido de 15-50kHz y porcentaje de potencia de ultrasonido de 750W (100 %). El material extruido se *pelletizó* y secó en la estufa a 220°C por 12h para promover su recrystalización, cada muestra se identificó y almacenó para su posterior caracterización. La **Figura 6.4** muestra pasos del desarrollo experimental del procedimiento descrito para el procesamiento del nanocompuesto polimérico.



Figura 6.4 Procedimiento experimental para obtener nanocompuesto de Nylon-6 y MWCNTs mediante un sistema de extrusión asistida por ultrasonido.

6.5 Procesado de fibra a partir de nanocompuesto de Nylon-6/nanotubos de carbono y resina de Nylon-6

El proceso de co-extrusión para obtener la fibra bicomponente se llevó a cabo mediante la técnica de hilado en fundido utilizando una línea combinada de extrusión de filamentos (LCEF) de marca FET UK (por sus siglas en inglés: Fiber Extrusion Technology). El equipo está compuesto por dos extrusores monohusillo con diferente relación de longitud, cada uno cuenta con su propio sistema de calentamiento y bomba de dosificación. Después de los extrusores se localiza el cabezal que conecta a estos con el bloque de distribución o espinereta cuyo diseño dependerá del tipo de conformación de los componentes en la sección transversal del filamento. Para el caso de la configuración núcleo/coraza el bloque de distribución se divide en cinco partes de forma cilíndrica las cuales se encargan de distribuir el flujo de ambos materiales por medio de canales que dan forma a esta configuración en cada filamento que conformará la fibra. Para el estirado de la fibra el equipo cuenta con cuatro pares de rodillos integrados en un sistema lateral móvil, en el que se puede controlar la velocidad y temperatura de rodillos. Además, al final una bobinadora se encarga de la recolección de la

fibra en un carrete de cartón. La **Figura 6.5-a** muestra la línea combinada de extrusión de filamentos configurada para el procesado de filamentos y la **Figura 6.5-b** incluye imágenes de la fibra de Nylon-6 y fibras bicomponente con nanocompuesto en el núcleo al 0.1 y 1% en peso de nanotubos de carbono que se procesaron en el equipo. Los nanocompuestos previamente preparados serán co-extruidos con resina de Nylon-6 para obtener filamentos con una configuración núcleo/coraza, donde la coraza estará constituida de Nylon-6 virgen, mientras que el núcleo lo conforma el nanocompuesto polimérico; la relación en volumen (núcleo/coraza) de los componentes es de 75/25. La finalidad de utilizar esta conformación es que el núcleo constituido con el nanocompuesto brinde mayor refuerzo en el filamento debido a la presencia de los nanotubos de carbono que mejoran sus propiedades mecánicas, mientras que la capa externa mantenga las características superficiales y visibles propias de la fibra de Nylon-6. Previo a la co-extrusión, la resina de Nylon-6 y el nanocompuesto se secan en una estufa a 105°C durante 8 horas. Primero se realiza el procesado de fibra núcleo/coraza solo con Nylon-6, la cual funciona como referencia y para el análisis de condiciones de operación. El perfil de temperatura en las diferentes secciones de ambos extrusores (E1 y E2) en la LCEF para el Nylon-6 es: Z1=230 °C, Z2= 250 °C, Z3= 250 °C, Z4= 250°C, FLZ= 250 °C, MPZ= 250°C, DHZ= 250°C y SPZ= 250°C. Este perfil se seleccionó con base a la temperatura de fundido observada por DSC, al comportamiento del material durante la determinación de su índice de fluidez y de su comportamiento propio en el equipo de hilado. La dosificación (DO) de alimentación que se empleó para ambos extrusores en fibra de Nylon-6 y fibra bicomponente fue de 8rpm que corresponde a un flujo másico aproximado de ~16g/min. El estirado de la fibra se controló a través de cuatro pares de rodillo por los que pasa la fibra para estirarse, esta velocidad de estirado (VE) se define en metros por minuto (mpm) y para este trabajo se analizaron 500mpm y 1500mpm. La fibra estirada se recolecta en un carrete de cartón a través de una bobinadora al final del proceso. Para la co-extrusión de fibra bicomponente conformada por el nanocompuesto (núcleo) y Nylon-6 (coraza) se modificaron ligeramente los perfiles de temperatura ya que se deben ajustar el comportamiento que presentan estos componentes por separado en cada uno de los extrusores (E1 y E2) de la LCEF. Para E1 (Ny6-coraza): Z1=230 °C, Z2=250 °C, Z3= 250 °C, Z4= 250 °C, FLZ= 250 °C, MPZ= 250°C, DHZ= 250°C.

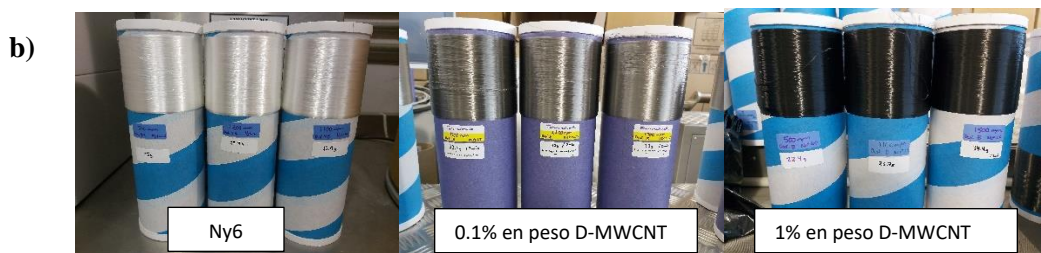
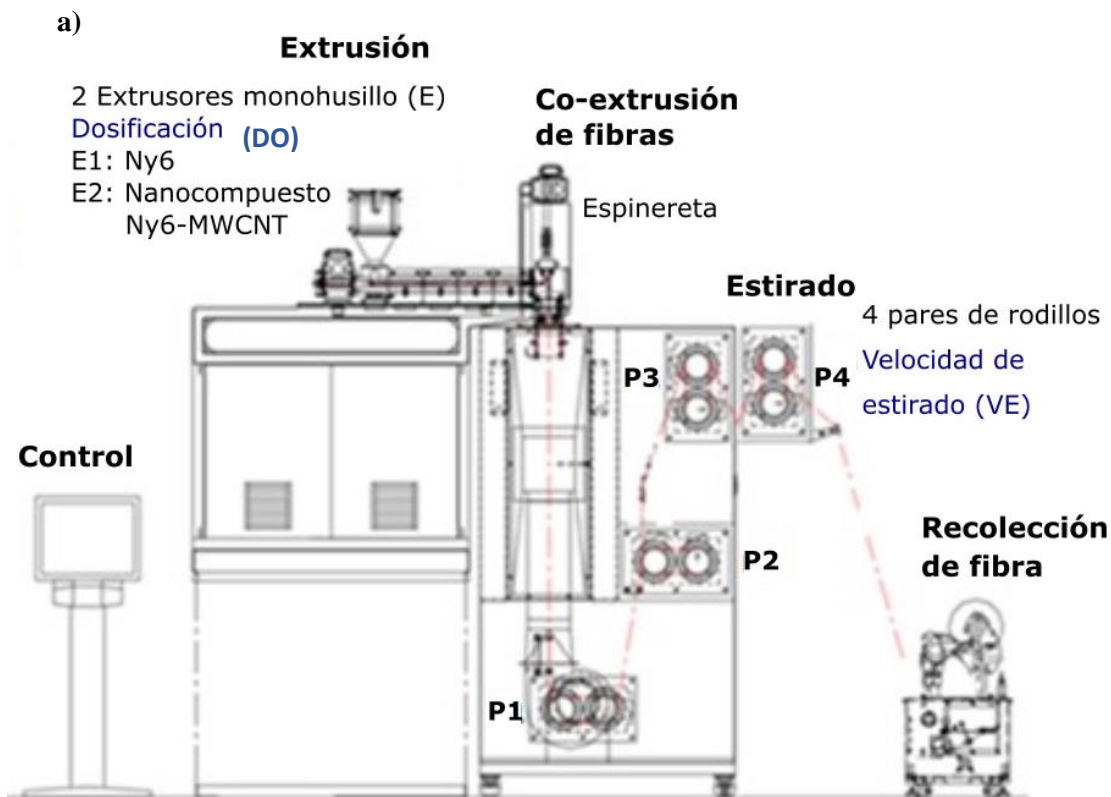


Figura 6.5 a) Línea combinada de extrusión de filamentos configurada para el procesamiento de multifilamentos bicomponentes núcleo-coraza (core/sheath). Esquema obtenido del manual de proveedor FET (Fibre Extrusion Technology, UK). b) Fibra polimérica procesada con procedimiento descrito.

Mientras que en E2 (NCP-núcleo): Z1= 225 °C, Z2= 245 °C, Z3= 245 °C, Z4= 245 °C, FLZ= 245 °C, MPZ= 245°C, DHZ= 245°C. En la espinereta (SPZ) la temperatura se mantuvo en un valor de SPZ= 248°C. Al finalizar el proceso de hilado y estirado, la fibra se almacena para su posterior caracterización.

6.6 Caracterización

6.6.1 Espectroscopia por FTIR, RAMAN y XPS

Los grupos químicos funcionales en MWCNT antes y después del tratamiento de ultrasonido con 1,8-octanodiamina (8DA) se identificaron mediante estudios espectroscopía FTIR,

RAMAN y XPS. Los espectros infrarrojos de la transformada de Fourier (FTIR) se realizaron en un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FT-IR por transmitancia y ATR, la muestra consistió en la preparación de pellets KBr con nanotubos de carbono. El análisis de nanocompuesto se realizó mediante la medición por ATR directa en el *pellet*. Los análisis RAMAN se realizaron con un instrumento Renishaw Micro Raman con un láser de neón que opera a 633nm con integración de 40s y 6% de potencia. Se realizaron aumentos de 50X y 100X. Los espectros XPS se adquirieron con un instrumento PHI-VersaProbe II® de Physical Electronics (Chanhasen, MN, EE. UU.) utilizando una cámara de vacío a 2 X10⁻⁸mTorr, una fuente de rayos X monocromática con un ánodo de aluminio y 1486.6eV de energía de radiación. La región de análisis fue de 1400–0eV en energía de enlace. Se obtuvieron espectros de alta resolución para señales C1s, O1s y N1s en cada muestra, con 11.75eV de energía de paso. Las deconvoluciones de espectros se calcularon mediante ajustes de curvas gaussianas.

6.6.2 Morfología de MWCNTs

La morfología de los nanotubos de carbono de paredes múltiples antes y después de la funcionalización se analizó mediante microscopía TEM. Las micrografías TEM se obtuvieron utilizando un microscopio de transmisión TITAN®, modelo JSM-74101F, a un voltaje de 30.0kV. La preparación de la muestra de MWCNTs puros y funcionalizados consistió en la dispersión por ultrasonido de MWCNTs en isopropanol, donde se sumergió en la muestra una rejilla de Lacey Carbon Supported Copper. Se dejó que el disolvente se evaporara a temperatura ambiente. El análisis de algunas muestras de nanocompuestos se llevó a cabo por SEM en un microscopio de barrido marca JEOL® modelo JSM-6000 a 27kv en distintas magnificaciones, con la finalidad de observar los nanotubos de carbono en la matriz polimérica de Nylon-6. La preparación de la muestra consistió en una fractura en nitrógeno líquido para después recubrir a muestra con oro paladio.

6.6.3 Pruebas de dispersión de MWCNTs en disolventes polares

Las pruebas de dispersión se llevaron a cabo con MWCNT limpios y funcionalizados a temperatura ambiente, 2.5mg de muestra de cada prueba se colocaron en un vial con 5ml de disolvente polar (etanol, isopropanol y agua destilada). Los viales se sonicaron durante 10 minutos y se dejaron reposar durante 24 horas.

6.6.4 Análisis por DSC en nanocompuesto y fibras poliméricas

Se utilizó un equipo de marca TA Instruments® modelo DSC 2920, en el cual el nanocompuesto y la fibra recibieron un ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento en un intervalo de temperatura de 25 a 300°C; el calentamiento y enfriamiento se realizó a una velocidad de 10°C/min en una atmosfera de Nitrógeno.

6.6.5 Determinación de índice de Fluidéz en nanocompuesto (MFI)

Los valores de índice de fluidez (MFI) de la resina de Nylon-6 y los nanocompuestos procesados de Ny6/s-MWCNT y Ny6/d-MWCNT al 0.1 y 1.0% en peso se determinaron usando un equipo plástometro (Dynisco Polymer Test) con un dado capilar de dimensiones 3mm de diámetro y 8mm de longitud, se siguió el método estándar en base a la norma ASTM D 1238 a una temperatura de 235°C, masa de pesa de 2.16kg y un tiempo de fundido de 360s. Se realizaron tres mediciones por cada muestra y se registró el valor promedio.

6.6.6 Microscopia óptica en nanocompuesto polimérico

La presencia de aglomerados de nanotubos de carbono de tamaño micrométrico en el nanocompuesto se comprobó por microscopia óptica en un microscopio digital (Keyence modelo VHX-5000) equipado con lente Keyence VH-Z20R/W/T. La preparación de las muestras consistió en la obtención de finas películas a partir del fundido de pellets de cada nanocompuesto. Se tomaron imágenes de las películas con una amplificación de 200X y 500X aumentos.

6.6.7 Microscopia óptica de fibras bicomponente

Para determinar el diámetro promedio y configuración de sus componentes se observó la sección transversal de las fibras utilizando un microscopio óptico digital (Keyence modelo VHX-5000) equipado con lente Keyence VH-Z20R/W/T. Se empleo el programa ImageJ® para realizar mediciones y calcular el diámetro promedio de fibras. Mediante la técnica de Microscopia óptica de luz polarizada en un microscopio de luz polarizada Olympus modelo BX53 se analizaron muestras de fibras bicomponente estiradas para observar su anisotropía por la orientación durante el estirado de la fibra. Para tener una mayor noción con información cuantitativa se adaptó al microscopio un fotodetector Mettler Toledo® para determinar la intensidad luz cuando se varía el ángulo de giro de la muestra de fibra. La muestra consistió en una hebra constituida por 25 filamentos que se colocaron en un porta-

muestras. En el microscopio de luz polarizada se adaptó una base giratoria graduada para situar el porta muestras con la fibra y rotar la muestra variando el ángulo, las mediciones se realizaron con el objetivo de 10X aumentos.

6.6.8 Análisis mecánico de tensión-elongación en fibras bicomponente

Las pruebas de tensión-elongación en fibras se realizaron en una maquina MTS Criterion modelo 43, empleando una celda de carga de 100N, una velocidad de estirado de 10 mm/min y una separación de mordazas de 15mm, se tomó como referencia la norma ASTM-D3288. Las fibras fueron adheridas a un soporte rectangular hecho a partir de un lamina de aluminio, las fibras se ajustan a la superficie del soporte de aluminio con el uso de pegamento de resina epoxica. Se tomaron 10 filamentos de cada una de las fibras para tener un valor promedio de cada fibra, la prueba se realizó a condiciones de temperatura y presión ambiente. Para la determinación de la densidad lineal (Denier) en fibras se midió por triplicado una longitud equivalente a 900cm de fibra y posteriormente se determinó el peso de la muestra en una balanza analítica. Los valores obtenidos fueron promediados y el denier se calculó empleando una relación entre la masa de la muestra y la longitud de la fibra.

6.6.9 Análisis mecánico-dinámico en fibras bicomponente estiradas (DMA)

El análisis dinámico mecánico permite determinar propiedades viscoelásticas de los materiales. Mediante esta técnica es posible analizar los módulos como función de la temperatura o un intervalo de frecuencia. El módulo medido en DMA se calcula como respuesta a una onda sinusoidal el módulo complejo (E^*), módulo elástico (E'), un módulo imaginario (E'') y la relación de estos efectos conocida como factor tan delta ($\tan \delta$). El módulo de almacenamiento y factor de tangente de pérdida de las fibras bicomponentes estiradas en función del contenido de nanotubos con y sin funcionalización se llevó a cabo en un equipo dinámico-mecánico Thermal Analysis Instruments modelo DMA-Q800 bajo las siguientes condiciones: frecuencia 1MHz, amplitud 2 μ m, velocidad de calentamiento 5°C/min e intervalo de temperatura de 25-250°C. La muestra de fibra constó cada una de un conjunto de 40 fibras monofilamento con una longitud de 20mm y ancho 2mm que se colocaron de forma directa ajustándose entre las mordazas del equipo para su respectivo análisis.

7. RESULTADOS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados sobre el efecto de la funcionalización de nanotubos de carbono (MWCNTs) con grupos amino por tratamiento con ultrasonido, así como la obtención de nanocompuesto poliméricos a base de Nylon-6 (Ny6) con el empleo de los nanotubos de carbono con y sin funcionalización usando la técnica de extrusión asistida con ultrasonido. En los cuales se analizó su comportamiento mediante su caracterización química, térmica y morfológica. Finalmente, se estudian las propiedades mecánicas y de estructura en fibra bicomponente con una configuración núcleo-coraza procesada a base de los nanocompuestos generados (núcleo) y el empleo de Nylon-6 virgen (coraza) mediante la técnica de hilado en fundido.

7.1 Funcionalización de nanotubos de carbono por tratamiento con ultrasonido

7.1.1 Incorporación de grupos funcionales en superficie de MWCNTs

Los nanotubos de carbono que se funcionalizaron con 8DA (D-MWCNT) mediante tratamiento por ultrasonido y aquellos que no recibieron tratamiento (S-MWCNT) fueron caracterizados por espectroscopia FTIR para comprobar la presencia del grupo funcional amino y amida en su superficie. La **Figura 7.1** muestra los espectros FTIR que corresponden a los S-MWCNT y los D-MWCNT después de tratamiento por ultrasonido a distinta intensidad de potencia. El espectro FTIR de la 8DA se incluyó a modo de comparación con los MWCNT modificados, las bandas características de la diamina fueron una banda a 3323cm^{-1} que corresponde al estiramiento asimétrico del enlace N-H de grupo amino (NH_2), un par de bandas de mayor intensidad 2914cm^{-1} y 2843cm^{-1} que identifican a los grupos C-H presentes en la cadena alifática de la 8DA y un pico en 901cm^{-1} que puede estar relacionado con el doblamiento fuera del plano del enlace N-H del grupo amino. Los S-MWCNT sin tratamiento tienen una banda en 3442cm^{-1} perteneciente al estiramiento del grupo O-H y otra banda tenue en 1747cm^{-1} que está relacionada al estiramiento de enlace C=O del ácido carboxílico [32, 99], la presencia de estas señales y su débil intensidad demuestra la presencia de grupos carboxílicos en baja cantidad en los MWCNTs esto acorde a lo reportado por el proveedor. Para los D-MWCNT funcionalizados a diferentes porcentajes intensidad de potencia al contrario de los S-MWCNT, en las tres pruebas se observó la

presencia de dos bandas tenues en un rango de $1642-1655\text{cm}^{-1}$ y $1562-1575\text{cm}^{-1}$, estas bandas están relacionadas con la presencia del estiramiento de $\text{C}=\text{O}$ que corresponde al grupo amida ($\text{O}=\text{C}-\text{NH}$) [30, 33], lo cual puede indicar la reacción entre la 8DA y los grupos carboxílicos de los MWCNT. El grupo amino no se identificó claramente entre las señales de los espectros, una banda característica para este grupo ($\text{N}-\text{H}$) corresponde a $3323-3430\text{cm}^{-1}$ [30] la cual es muy cercana a la banda de $\text{O}-\text{H}$ que aparece en $3441-3448\text{cm}^{-1}$. Es posible que al haberse incorporado una menor cantidad de grupos amino no sea fácil identificarlo al estar muy cercano a una señal más intensa de $\text{O}-\text{H}$. En base a los resultados de FTIR no se encontró una diferencia significativa en la intensidad de señales cuando se varió el porcentaje de potencia, sin embargo, para los espectros de los tres experimentos si existió evidencia de la presencia de señales que confirman la formación de grupos amida, lo que sugiere la unión covalente de grupos carboxilo con los grupos amino, aunque en un menor porcentaje. El análisis Raman permitió observar los cambios en las bandas características D y G en los nanotubos de carbono de pared múltiple cuando se sometieron a tratamiento por ultrasonido verificando si hubo hibridación ocasionada por la modificación superficial con la 8DA. Los espectros Raman y la relación de intensidades ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) de los S-MWCNT y aquellos modificados con 8DA por ultrasonido (D-MWCNT) se presentan en la **Figura 7.2**. Se identificaron las dos señales principales que son características de los nanotubos de carbono, la banda D ubicada entre $1336-1338\text{cm}^{-1}$ que corresponde al desorden de los átomos de carbono o defectos presentes en la superficie de MWCNT, mientras que la banda G con valores entre $1565-1566\text{cm}^{-1}$ es característica de la vibración tangencial de la estructura de los materiales de carbono que cuentan con una red de hibridación sp^2 [100]. La relación entre las intensidades $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ permite conocer el grado de desorden que modifica la estructura gráfica de los nanotubos debido a la presencia de defectos o provocado por cambios químicos. En los S-MWCNTs la relación de intensidades $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ fue de 0.92 indicando la existencia de defectos en la estructura antes de llevar a cabo la modificación asistida por ultrasonido, al ser nanotubos grado industrial tienden a contar con mayores defectos inducidos desde su síntesis, pero también la intensidad de la banda D puede indicar la disposición de grupos funcionales en su superficie [101, 102] y que en este caso además de defectos, también se trata de grupos carboxilos presentes. Después de la funcionalización por ultrasonido la relación $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ aumentó a 0.99 empleando un 35%W de intensidad de potencia

(D-MWCNT-US35) y fue de 1.00 al utilizar 45 y 55%W de potencia (D-MWCNT-US45 y D-MWCNT-US55). El incremento en la relación de intensidad en comparación con los nanotubos sin tratamiento sugiere la formación de hibridación sp^3 debido a la reacción entre grupos carboxilo o defectos presentes con los grupos amino de la 8DA lo que confirma la funcionalización covalente al aumentar la intensidad de la banda D, este aumento en la intensidad D también lo encontraron Price *et al.* [33] al variar la intensidad de ultrasonido (5 y 18W/cm²) en la modificación de MWCNTs con ácidos diluidos empleando 30min de tratamiento confirmando así la hibridación con grupos oxigenados. En la presente investigación la relación I_D/I_G de los D-MWCNTs (0.99-1.0) para las tres modificaciones a diferente porcentaje de intensidad de potencia mostraron un moderado cambio con relación al valor de los nanotubos sin tratamiento (0.92), lo que significa que hubo un cambio en la química en la superficie de los nanotubos de carbono como efecto de la potencia aplicada, sin embargo, esta adición de grupos amino no fue tan marcada como se observó por las bandas D en los espectros de nanotubos de carbono funcionalizados. Además, no se identificó un cambio notable en la posición de banda G hacia mayores números de onda lo que significa que no existió daño a la estructura de los nanotubos de carbono con el tratamiento por ultrasonido. Por lo tanto, se confirma la modificación en la estructura química de los D-MWCNTs debido a la hibridación sp^3 por efecto de la funcionalización por ultrasonido con 8DA sin daño a su estructura. Para confirmar la funcionalización covalente y obtener más información química sobre la incorporación de grupos amino y el efecto de la intensidad de potencia se realizó un análisis por espectroscopia XPS. La **Figura 7.3** muestra los espectros XPS de los nanotubos antes y después del tratamiento con 8DA mediante energía de ultrasonido. El espectro de los nanotubos de carbono sin modificar (S-MWCNT) exhibió las señales de C1s y O1s con energías de enlace de 285.04 y 532.8eV, estas señales indican la presencia de carbono con una marcada intensidad debido a que es el principal constituyente de los nanotubos, y el oxígeno en menor intensidad que indica la presencia de grupos oxigenados, como grupos carboxilo acorde a lo reportado por proveedor y el análisis FTIR, y posiblemente algunos otros grupos de oxígeno (OH) introducidos por la presencia de defectos.

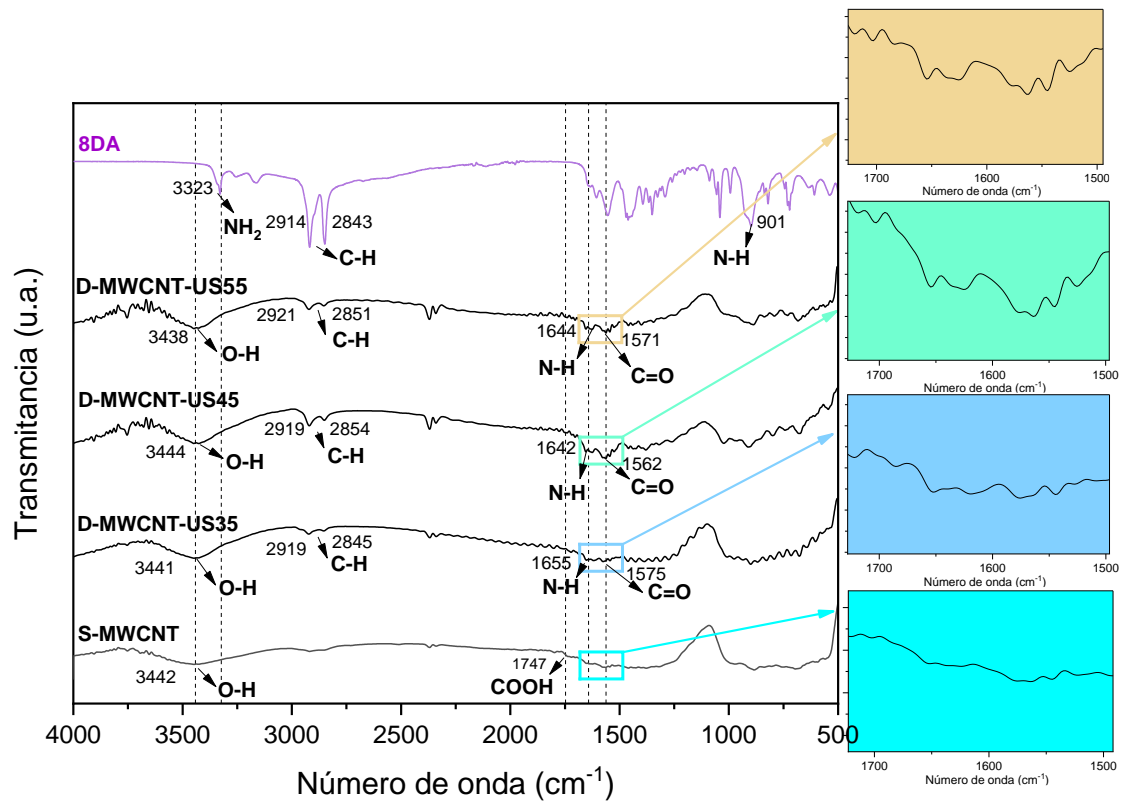


Figura 7.1 Espectros FTIR de nanotubos sin tratamiento (S-MWCNT) y funcionalizados (D-MWCNT) con 8DA por ultrasonido de frecuencia fija empleando una diferente intensidad de potencia con valores de 35, 45 y 55%W. Se incluye espectro FTIR de 8DA.

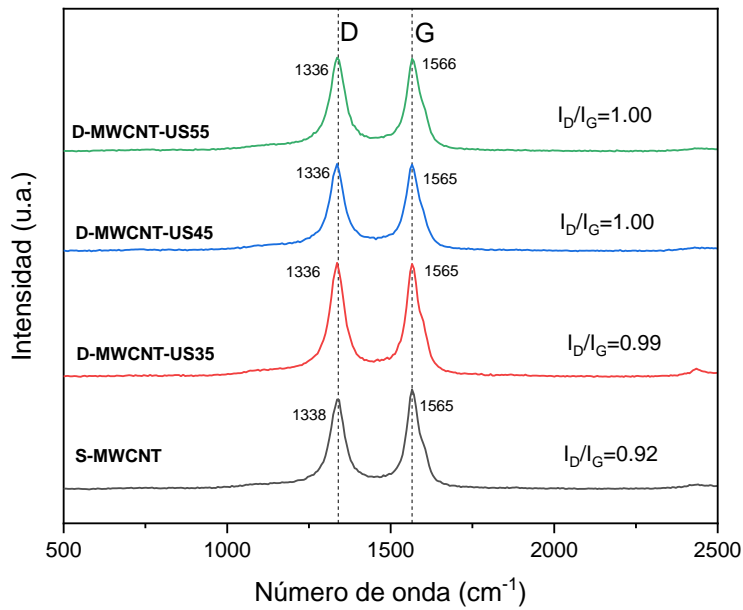


Figura 7.2 Espectros Raman de nanotubos de carbono sin tratamiento (S-MWCNT) y funcionalizados con 8DA (D-MWCNT) por ultrasonido de frecuencia fija con intensidades de potencia de 35,45 y 55%W.

En el caso de los espectros de nanotubos de carbono modificados con 8DA a diferentes intensidades de potencia de ultrasonido, además de las señales de C1s y O1s apareció una nueva señal de menor intensidad que pertenece a N1s con una energía de enlace de 400.21, 400.46 y 400.17eV que corresponden a D-MWCNT-US35, D-MWCNT-US45 y D-MWCNT-US55, respectivamente. A pesar de tener una débil intensidad, la señal revela la presencia de nitrógeno, por lo que se infiere que pertenece a los grupos amino (NH_2) incorporados durante el tratamiento por ultrasonido. Los datos de energía de enlace para las muestras analizadas se incluyen en la **Tabla 7.1**. En los espectros de XPS fue posible observar una diferencia, aunque ligera, en la intensidad de la señal N1s en función del porcentaje de intensidad de potencia de ultrasonido empleado en la modificación. Mostrando así que la mayor intensidad en la señal fue para 45 %W (D-MWCNT-US45) seguida de 55% W(D-MWCNT-US55) indicando mayor presencia de grupos con nitrógeno en estas muestras. Para verificar la unión covalente de los grupos amino en la superficie de los nanotubos de carbono se realizó la deconvolución del pico de C1s que se muestra en la **Figura 7.4**. Las componentes o picos que se obtienen al deconvolucionar C1s se asignan a diferentes enlaces presentes en la muestra. El espectro C1s de los S-MWCNT (**Figura 7.4-a**) pudo deconvolucionarse en tres picos con energías de enlace de 284.6, 284.9 y 285.4eV los cuales son asignados a los estados de C=C, C-OH y C-C, respectivamente. La deconvolución de C1s para los nanotubos de carbono funcionalizados (**Figura 7.4-b, c, d**) presentaron tres picos, de los cuales dos de ellos corresponden a los enlaces mostrados por en los S-MWCNT (C=C y C-C) y el tercer pico con una energía de enlace de 286.1-286.2eV no corresponde a un estado oxigenado sino que se asocia al enlace C-N que confirma la presencia química del nitrógeno en la estructura de los nanotubos de carbono tratados con ultrasonido[103]. En la **Figura 7.5** se incluyen los espectros de N1s deconvolucionado para los nanotubos funcionalizados con una diferente intensidad de potencia. En los tres casos se encontraron dos picos lo que indica que el nitrógeno está presente en dos estados químicos. Los picos con energía de enlace de 399.7, 399.72 y 399.45eV están relacionado con el enlace O=C-NH-C que corresponde a la reacción de amidación, lo cual es una clara evidencia de que se llevó a cabo la reacción entre los nanotubos de carbono y 8DA promovida por la energía de ultrasonido. Mientras que los picos con energía de enlace de 401.3, 400.5 y 400.78 eV son atribuidos a la presencia del enlace C-C-NH₂ característico del grupo amino. Estos

valores de energía de enlace de picos son muy cercanos a los reportados por Meng *et al.*[104] y Cabello *et al.* [105] en sus respectivos estudios de modificación de MWCNT con diaminas por métodos químicos. El análisis por XPS proporcionó información más detallada sobre la funcionalización de nanotubos con 8DA mediante ultrasonido, corroborando la presencia de grupos amino con la señal de N1s. Los datos de cuantificación sobre la incorporación de grupos aminos en la superficie de los D-MWCNTs por el análisis de XPS aportaron más información sobre el efecto de la intensidad de potencia en la adición de grupos funcionales amino.

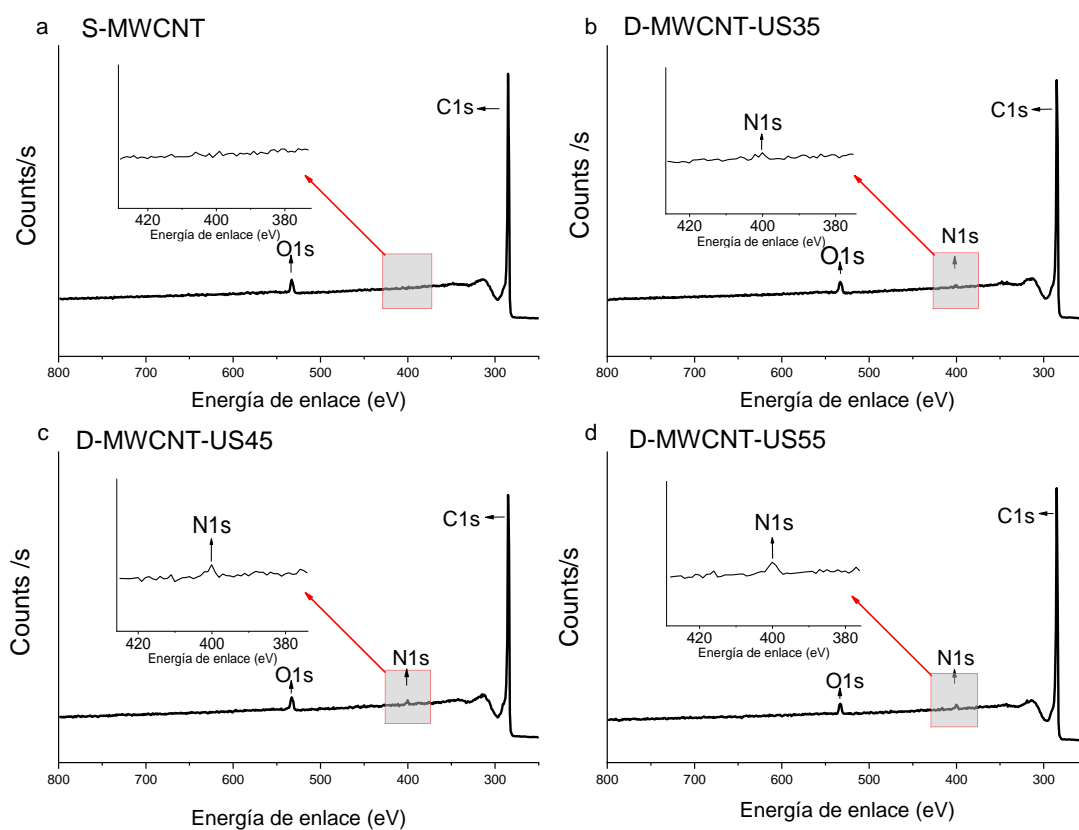


Figura 7.3 Espectros XPS de a) nanotubos de carbono sin tratamiento (S-WCNT) y funcionalizados con 8DA (D-MWCNT) por ultrasonido de frecuencia fija a intensidades de potencia de b) 35% W, c) 45% W y d) 55% W.

Tabla 7.1 Señales características de XPS para C1s, O1s y N1s, en muestras de MWCNT funcionalizadas con 8DA por ultrasonido de frecuencia fija con una intensidad de potencia de 35, 45 y 55 %W.

Muestra	Energía de enlace		
	C 1s (eV)	O 1s (eV)	N 1s (eV)
S-MWCNT	285.04	532.80	--
D-MWCNT-US35	284.76	532.95	400.21
D-MWCNT-US45	284.99	532.79	400.46
D-MWCNT-US55	284.75	532.88	400.17

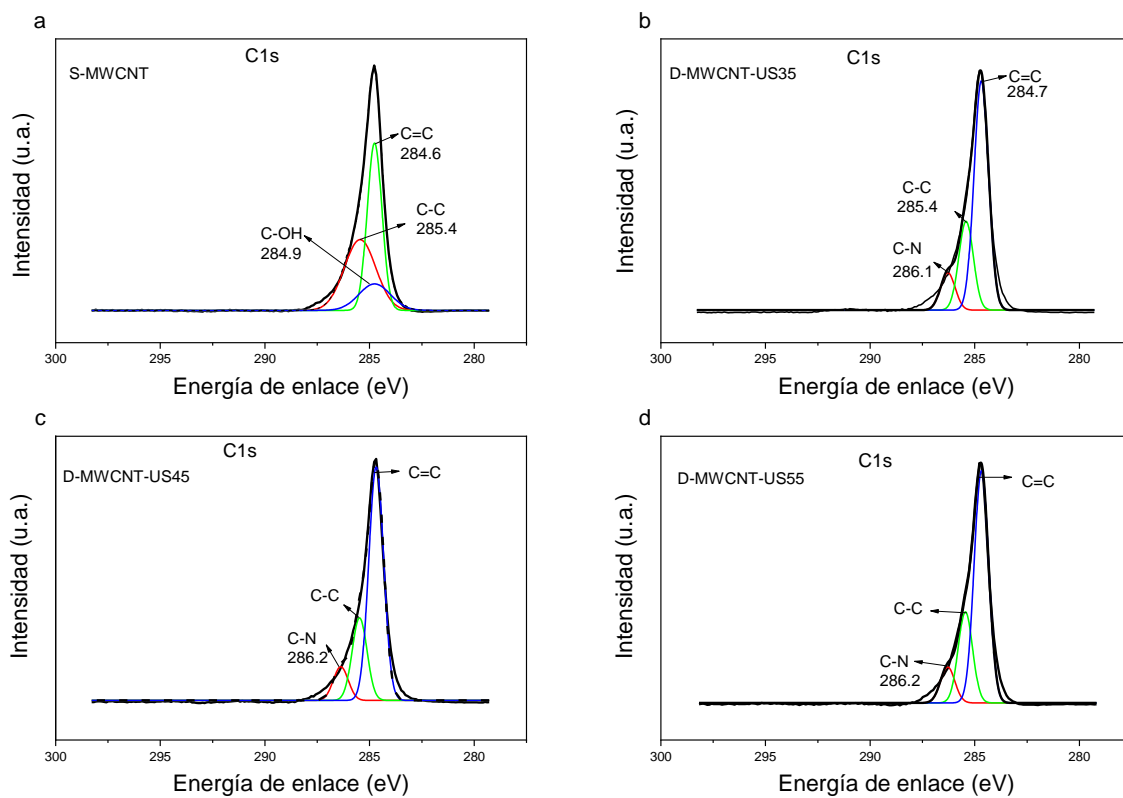


Figura 7.4 Deconvolución de pico C1s en nanotubos de carbono sin funcionalizar (a) y tratados mediante ultrasonido de frecuencia fija (20 kHz) empleado tres diferentes porcentajes de potencia de ultrasonido: 35% (b), 45% W (c), 55% W (d).

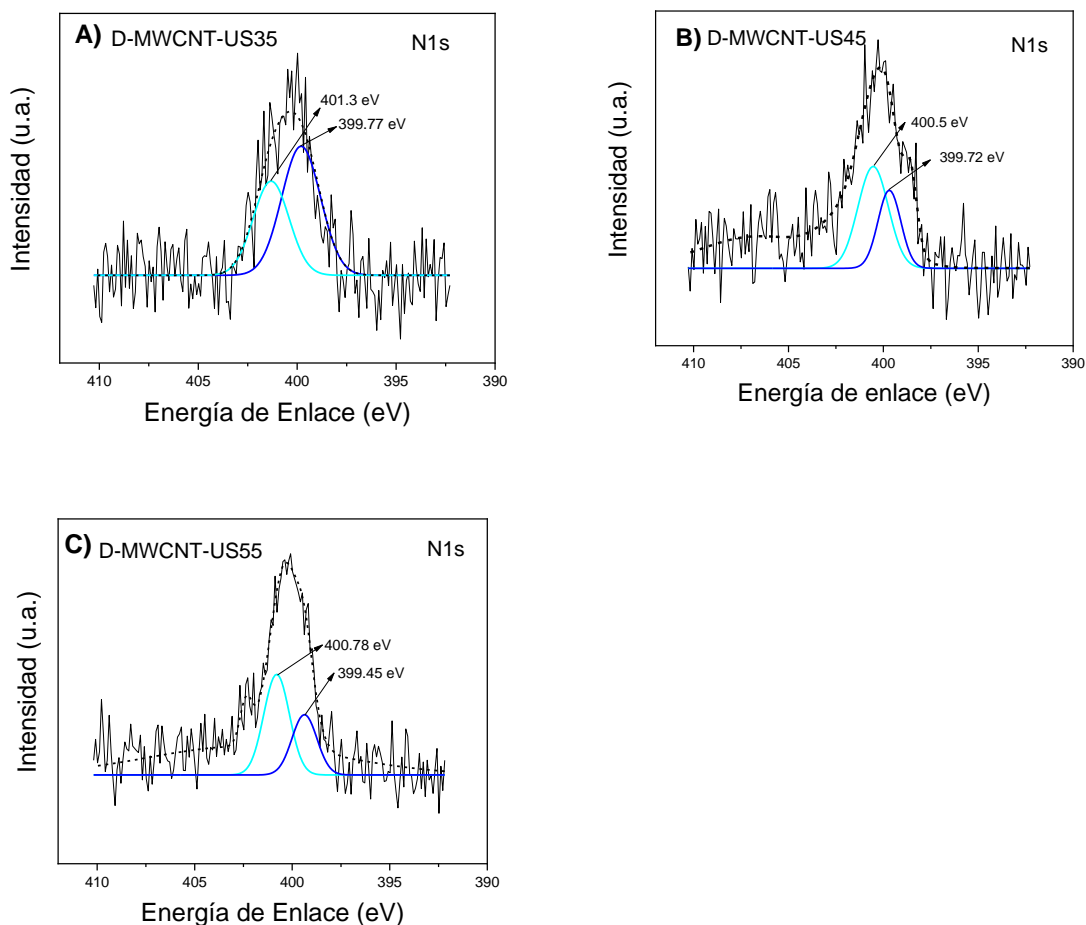


Figura 7.5 Deconvolución de pico N1s para nanotubos funcionalizados con 8DA por US (20kHz) a diferentes porcentajes de intensidad de potencia 35% W (A), 45% W (B) y 55% W (C).

7.1.2 Cuantificación de grupos amino en la superficie de D-MWCNTs

El análisis por XPS proporcionó datos sobre la cantidad de grupos amino presentes en las muestras en base a una cuantificación elemental (porcentaje atómico, %At) que determina el equipo. La **Tabla 7.2** muestra el porcentaje atómico de los elementos que se detectaron en los espectros al igual que se incluye la relación entre carbono-oxígeno (O/C) y carbono-nitrógeno (N/C). En los nanotubos de carbono sin modificar (S-MWCNT) se obtuvieron porcentajes atómicos de 96.51 y 3.49%At para C1s y O 1s, respectivamente. Los porcentajes atómicos de los nanotubos funcionalizados (D-MWCNT) que contienen nitrógeno (N) fueron de 0.79, 1.39 y 1.17 %At para D-MWCNT-US35, D-MWCNT-US45 y D-MWCNT-US55, respectivamente. Como puede observarse, los resultados indican que la mayor incorporación

de grupos amino se da con el empleo de una intensidad de potencia de 45%W, mientras que para 55%W el porcentaje atómico tiende a disminuir. Esto sugiere que una intensidad del 35%W no fue suficiente para propiciar una mayor adición de grupos amino. Por otro lado, con 45%W se aumenta la energía ultrasonica suministrada al sistema y con ello se promueve mejor la reacción entre los nanotubos y la 8DA, mientras que con 55%W resultó en una disminución que podría deberse a que la energía comienza a ser demasiada alta dando paso a efectos negativos, como el daño a la estructura de los MWCNTs que puede interferir en su adecuada funcionalización. La relación O/C para los nanotubos de carbono sin tratamiento fue de 0.036 mientras que para D-MWCNT-US35 fue de 0.029, D-MWCNT-US45 de 0.038 y D-MWCNT-US55 de 0.029. El ligero aumento en la relación O/C para D-MWCNT-US45 es un indicativo de la reacción de los grupos amino con una mayor cantidad de grupos oxigenados en la superficie de los nanotubos de carbono [103]. En el caso de D-MWCNT-US35 y D-MWCNT-US55 la relación O/C disminuyó (0.029) por lo que la reacción entre los grupos químicos fue menos efectiva. El valor en la relación N/C para D-MWCNT-US45 confirma la mayor adición de grupos amino unidos covalentemente sobre la superficie de nanotubos de carbono. En base a los experimentos analizados aquí sobre el efecto de la intensidad de potencia en la modificación de los MWCNTs, se determinó como condición óptima el empleo del porcentaje de 45%W en intensidad de potencia, que proporciona la energía adecuada para promover la reacción entre 8DA y MWCNTs. También se realizó una estimación de cuantificación de grupos amino por termogravimetría (TGA) en la cual igual se encontró una mayor incorporación en los D-MWCNT-US45, estos datos se incluyen en el apéndice A1. El análisis por XPS permitió conocer con más detalle información acerca del efecto de la intensidad de potencia de ultrasonido sobre la cantidad de incorporación de grupos amino, y así elegir aquella condición más favorable para llevar a cabo su modificación química. Las condiciones seleccionadas se utilizaron como método de funcionalización para los nanotubos de carbono (D-MWCNT-US45) que se emplearon en la preparación del nanocompuesto polimérico.

Tabla 7.2 Porcentaje atómico de nanotubos de carbono sin funcionalizar (S-MWCNT) y funcionalizados con 8DA (D-MWCNT) por ultrasonido de frecuencia fija (20kHz) a diferentes porcentajes de intensidad de potencia de 35, 45 y 55 %W.

Muestra	Porcentaje atómico				
	C 1s (% At.)	O 1s (% At.)	N 1s (% At.)	O/C	N/C
S-MWCNT	96.51	3.49	--	0.036	-
D-MWCNT-US35	96.38	2.83	0.79	0.029	0.008
D-MWCNT-US45	95.01	3.60	1.39	0.038	0.014
D-MWCNT-US55	96.07	2.75	1.17	0.029	0.012

7.1.3 Efecto de energía de ultrasonido en la funcionalización de MWCNTs en medio acuoso

En un sistema con la aplicación directa o indirecta de ultrasonido en un medio líquido los efectos químicos y físicos que tienen lugar se deben al fenómeno de cavitación. El fenómeno de cavitación consiste en la generación de pequeñas burbujas a partir de núcleos de burbujas que se expanden y contraen repetidamente. Una vez alcanzado determinado tamaño estas burbujas colapsan, dando paso a puntos de alta temperatura y presión. Estos puntos tienen la capacidad de generar varias especies radicales cerca de las burbujas, que producen efectos químicos. Por lo tanto, la cavitación ultrasónica produce efectos químicos y físicos que pueden proporcionar la energía necesaria para promover reacciones químicas entre grupos de moléculas presentes en el medio [106, 107]. Los principales parámetros que actúan para que se lleve a cabo la cavitación en un sistema y propiciar que una reacción sea efectiva son la frecuencia, la potencia, las propiedades y cantidad del medio líquido presente, forma directa o indirecta de ultrasonido, entre otras. Todos los parámetros se relacionan entre sí, sin embargo, la potencia tiene un efecto muy importante sobre todo cuando se trata de promover reacciones químicas en el sistema, ya que está relacionada con la amplitud de ondas de ultrasonido que a su vez tiene relación con la cantidad de burbujas en la cavitación y con ello el control de la energía que puede estar presente en el sistema. En los sistemas heterogéneos, como es el caso los nanotubos de carbono presentes en un medio líquido, además de la energía generada por la implosión de burbujas también existe la generación de flujos de chorro o microchorros y ondas de choque que se dan en las cercanías de la superficie de los

nanotubos de carbono y burbujas presentes en la interfaz entre el líquido y sólido. Esto ha dado como resultado que el ultrasonido se emplee con excelentes resultados para la dispersión de nanotubos de carbono y otras nanopartículas de carbono [108], esto debido a que los flujos de chorro y ondas de choque inciden entre nanopartículas venciendo las fuerzas internas que las mantienen fuertemente unidas promoviendo su desaglomerado y manteniendo dispersiones estables en diferentes solventes por más tiempo que otros métodos. Aunque se debe mencionar que la aplicación de ultrasonido también es capaz de dañar la estructura de los nanotubos, de ahí la importancia de un buen control de potencia [109]. La dispersión de nanotubos de carbono en agua es de sumo interés en áreas como la biología, donde se busca la afinidad de los nanotubos en medios acuosos. Por la naturaleza de los nanotubos de carbono es complicada su dispersión en agua, no obstante, se ha observado que la aplicación de ultrasonido ayuda a mejorar notablemente la interacción de los nanotubos de carbono con las moléculas de agua formando dispersiones más estables [109, 110]. En sonoquímica también se busca aprovechar el uso del agua como medio de dispersión para llevar a cabo reacciones químicas con la aplicación de ultrasonido en un medio acuoso, ya que es un solvente más amigable con el medio ambiente y de menor costo que muchos de los solventes empleados en reacciones químicas [112]. En el presente trabajo de investigación la funcionalización de nanotubos de carbono mediante energía de ultrasonido se llevó a cabo en un medio acuoso. Para observar el efecto del ultrasonido solo con la presencia de nanotubos de carbono y agua, se realizó experimento con las mismas condiciones aplicando ultrasonido, pero sin la adición de 8DA en el medio. En la **Figura 7.6** se muestran los espectros Raman en los que se compara a los nanotubos sin tratamiento de US (S-MWCNT), los nanotubos con tratamiento de ultrasonido a un porcentaje de intensidad de potencia de 45%W empleando solo agua destilada (H₂O-MWCNT-US45) y nanotubos de carbono con la misma intensidad de tratamiento con US pero con 8DA presente (D-MWCNT-US45). El estudio por Raman permitió observar que existió un cambio en los nanotubos de carbono solo por efecto del ultrasonido y la presencia de agua, esto se comprobó por el cambio que hubo en las intensidades de las bandas características de D y G para H₂O-MWCNT-US45. La banda asociada con los defectos de los nanotubos de carbono (D) en H₂O-MWCNT-US45 tuvo un incremento en comparación con los nanotubos sin tratamiento (S-MWCNT) que se observó a más detalle con el aumento en la relación de intensidades que fue de 0.92 y 0.96

para S-MWCNT y H₂O-MWCNT-US45, respectivamente. La relación de intensidades en H₂O-MWCNT-US45 fue menor a D-MWCNT-US45 (1.0) que ya se analizó anteriormente en la cual el aumento (I_D/I_G) es a causa de la funcionalización en su superficie. La intensidad de la banda gráfica que corresponde a la hibridación sp^2 de los nanotubos de carbono no sufrió una disminución en intensidad considerable que pudiera indicar algún daño a la estructura de los nanotubos de carbono por efecto del ultrasonido, por lo que se infiere que el aumento en intensidad de la banda de defectos (D) podría ser a causa de la incorporación de grupos funcionales. Una posible explicación para la incorporación de grupos funcionales es por el efecto de sonólisis en donde la irradiación de ultrasonido en agua puede generar radicales del tipo H^* y OH^* que con la suficiente energía puede ser agentes oxidantes e interactuar con la superficie de los nanotubos de carbono para incorporar grupos oxigenados [113, 114]. Previamente, en el análisis por XPS (**Tabla 7.2**) de la funcionalización de nanotubos de carbono por US se pudo observar que el porcentaje atómico de oxígeno aumentó (3.60 %At.) después del tratamiento de ultrasonido en medio acuoso sobre todo para el porcentaje de intensidad de 45%W, el cual tuvo la mayor incorporación de grupos amino, esto en comparación con la cantidad presente en los nanotubos sin tratamiento (3.49 %At). Este aumento en oxígeno podría estar relacionado con este efecto del ultrasonido y agua en el medio acuoso con los nanotubos, pero se requerirá de más análisis y experimentos para contar con información más detallada al respecto. La energía presente en el sistema cuando se llevó a cabo la funcionalización de nanotubos de carbono por ultrasonido se cuantificó mediante la determinación de la intensidad ultrasónica (W/cm^2). La intensidad ultrasónica es una forma de cuantificar la energía transmitida a la solución que se está irradiando con ultrasonido [115]. El efecto de la cavitación en un sistema puede verse afectado por múltiples factores como la masa de muestra, volumen de solución, relación de reactivos, forma del recipiente en que se aplica el ultrasonido, temperatura, etc. Por este motivo, el monitoreo de energía ultrasónica en conjunto con técnicas de caracterización ayuda a optimizar reacciones para encontrar las condiciones que mejor se adapten a los resultados que se esperan. El cálculo de la energía ultrasónica se realizó con la siguiente expresión [115]:

$$\text{Intensidad ultrasónica (W/cm}^2\text{)} = P/A \quad \text{Ecu. 7.1}$$

donde, P es la potencia en watts (W) y A es el área de la superficie irradiante, en este caso el

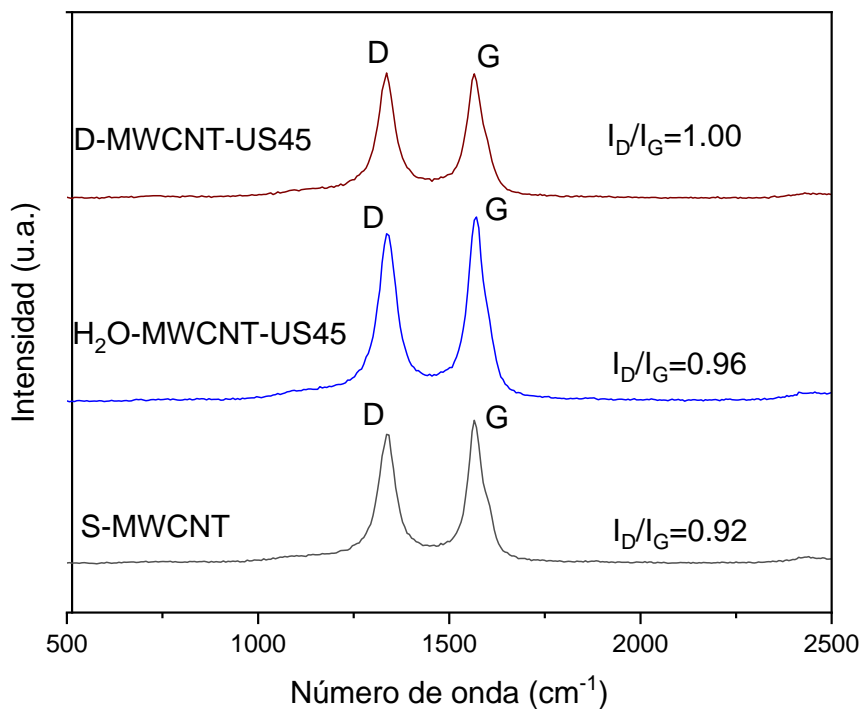


Figura 7.6 Espectros Raman de nanotubos de carbono sin tratamiento (S-MWCNT) y nanotubos de carbono solo con agua destilada (H₂O-MWCNT-US45) y nanotubos de carbono funcionalizados con 8DA (D-MWCNT-US45) por ultrasonido de frecuencia fija (20 kHz) con una intensidad de 45% W.

área en cm² de la punta de ultrasonido ($A = \pi D^2/4$). Por un lado, la potencia se obtuvo de los datos reportados por el equipo de ultrasonido empleado que mide la energía en el sistema, pero también se utilizó el método de calorimetría para determinar la potencia ultrasónica en el medio de reacción acuoso. La temperatura se monitoreó con un termómetro y la potencia ultrasónica se calculó de la siguiente manera:

$$P = \frac{\Delta T}{\Delta t} C_p M \tag{Ecu. 7.2}$$

Donde $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ es la tasa de aumento de temperatura, C_p es la capacidad calorífica específica del agua (4.181 Jg⁻¹K) [116], y M es la masa de agua. La velocidad de la temperatura consistió en el cambio de temperatura en la etapa inicial de la irradiación ultrasónica y después de la irradiación ultrasónica. [117]. La **Tabla 7.3** contiene los resultados del cálculo de potencia experimental y la determinación de la intensidad ultrasónica en el medio de reacción acuoso mediante el equipo de ultrasonido y aquella calculada por calorimetría para los experimentos

de funcionalización de nanotubos de carbono con 8DA a diferentes porcentajes de intensidad de potencia de ultrasonido. Las intensidades ultrasónicas obtenidas a partir del equipo de ultrasonido difieren de aquellas calculadas por calorimetría, pero se encuentran de forma aproximada en el mismo rango. Esto permite confiar en los datos de energía obtenidos de forma más directa por el equipo durante los experimentos. En todos los casos se observa claramente que la energía de intensidad ultrasonica (W/cm^2) aumentó conforme se utilizó un valor más alto de porcentaje de intensidad de potencia como era de esperar, ya que un mayor porcentaje de intensidad da lugar a un efecto más pronunciado de cavitación y con ello mayor energía presente en el medio. Cabe resaltar que no toda la potencia suministrada (potencia nominal) se convierte en energía acústica, ya que de 200 a 400 Watts iniciales de potencia en los experimentos solo se convirtieron en energía de 12 a 15 Watts, esta eficiencia depende de varios factores por ejemplo el tipo de equipo de ultrasonido empleado, el tamaño y forma de la punta ultrasonica, el volumen de la solución, la masa de nanopartículas, la forma del recipiente, entre otros [118]. Así, que la cuantificación real de la energía transmitida al medio de reacción cobra mayor relevancia para identificar los efectos físicos y químicos que pueden desarrollarse con esa cantidad de energía. Con el apoyo del análisis por XPS (**Tabla 7.2**) pudo comprobarse el grado funcionalización de los nanotubos de carbono y este puede relacionarse con la energía suministrada al sistema en las distintas pruebas. Con una intensidad ultrasonica de $0.107W/cm^2$ asociada a un porcentaje de potencia de 35%W (D-MWCNT-US35), la incorporación de grupos nitrogenados a los nanotubos fue de 0.70%At, mientras que para D-MWCNT-US45 la intensidad ultrasónica fue $0.134W/cm^2$ y la incorporación de 1.39%At. Finalmente, para D-MWCNT-US45 correspondió una intensidad ultrasónica de $0.177 W/cm^2$ con una incorporación de 1.17%At. Se puede observar que para

Tabla 7.3 Valores de potencia nominal de irradiación, potencia de irradiación calculada y energía de intensidad ultrasónica estimada por método calorimétrico y medida por equipo de ultrasonido en experimentos de funcionalización por US a diferente intensidad de potencia.

Experimento	Porcentaje de intensidad, %W	Potencia nominal, W	Potencia de irradiación por calorimetría, W	Intensidad ultrasónica por calorimetría, W/cm^2	Intensidad ultrasónica a partir de equipo, W/cm^2
D-MWCNT-US35	35	262.50	12.78	0.096	0.107
D-MWCNT-US45	45	337.50	13.94	0.105	0.134
D-MWCNT-US55	55	412.50	15.10	0.114	0.177













este caso la mejora en la funcionalización fue para D-MWCNT-US45 en comparación con D-MWCNT-US55 que con una energía de intensidad ultrasónica 0.177 W/cm^2 ya no se logró aumentar la incorporación de grupos amino en los nanotubos de carbono, debido a que esta cantidad de energía puede ya no ser adecuada para promover la reacción entre grupos presentes en los nanotubos y la 8DA. Mientras que con 0.134 W/cm^2 se propició de mejor manera la reacción entre MWCNTs y 8DA que resultó en el valor óptimo del porcentaje de intensidad (45%W) para llevar a cabo la funcionalización de los nanotubos a las condiciones definidas para el experimento. Otros estudios han reportado mayores grados de funcionalización en nanotubos funcionalizados con energía de ultrasonido, pero empleando mayores intensidades ultrasónicas en menor masa de nanotubos de carbono y con el empleo de otros solventes como medio de dispersión [32, 33, 119–123]. Se concluye que la potencia es un factor de suma importancia que permite determinar la energía presente en el medio para optimizar los procesos de funcionalización por ultrasonido y en este caso en específico, se logró la funcionalización de los nanotubos de carbono con grupos amino en un medio acuoso con una intensidad ultrasónica moderada (0.134 W/cm^2) y empleando una mayor masa de nanotubos de carbono (2g) a la que usualmente se reporta (0.1-0.5g).

7.1.4 Dispersión de MWCNTs en disolventes polares

La presencia de grupos funcionales en los D-MWCNT también se identificó observando su dispersión en solventes polares utilizando etanol, agua destilada e isopropanol. La estabilidad de la dispersión de las mezclas con S-MWCNT no tratados y aquellos funcionalizados después de 24h se muestra en la **Tabla 7.4**. Los MWCNT no tratados (S-MWCNT) tienen una fuerte tendencia a formar agregados y aglomerarse debido a su alta energía superficial, la sedimentación de los S-MWCNT en etanol e isopropanol ocurrió aproximadamente 1h después de iniciado su estado de reposo. En la prueba de dispersión utilizando agua, los S-MWCNTs no se separaron del agua después de 24 horas. Sin embargo, después de dos días, los S-MWCNTs se sedimentaron parcialmente, mientras que los D-MWCNTs permanecieron en un buen estado de dispersión. Esto sugirió que el contenido presente de los grupos hidroxilo y carboxilo en los S-MWCNT no fue suficiente para mantener una dispersión estable durante más de 24 horas. Las pruebas con los D-MWCNTs modificados con energía ultrasónica a diferentes intensidades de potencia mostraron una mejor estabilidad en los tres disolventes en comparación con aquellos que no recibieron tratamiento. No se

observó ningún cambio significativo en el estado de dispersión entre el D-MWCNT-US35, D-MWCNT-US45 y D-MWCNT-US55 después de las 24h. De esta manera la introducción de grupos amino a través del proceso de ultrasonido dio lugar a cargas más negativas, lo que resultó en la estabilidad electrostática a largo plazo requerida para la dispersión de los nanotubos de carbono en un medio líquido. Esto sugiere que los D-MWCNTs en general tuvieron una mejor interacción con el agua debido a la modificación por grupos amino en comparación con los nanotubos no tratados. Las pruebas de dispersión permitieron comprobar que existe una diferencia en la química superficial de los nanotubos de carbono después de la funcionalización por US que da paso a una mejora en la interacción con las moléculas de los disolventes polares en comparación con los nanotubos sin tratamiento.

Tabla 7.4 Pruebas de dispersión en nanotubos de carbono de pared múltiple sin modificar (S-MWCNT) y con modificación (D-MWCNT) asistida con ultrasonido de frecuencia fija (20kHz) a diferente intensidad de potencia de 35, 45 y 55 %W.

Disolvente	S-MWCNT- (sin tratamiento)	D-MWCNT- US35	D-MWCNT- US45	D-MWCNT- US55
Etanol (24 h)				
Agua (24 h)				
Isopropanol (24 h)				

7.2 Nanocompuesto de Nylon-6 y MWCNTs con y sin funcionalización

7.2.1 Grupos químicos en nanocompuesto

Para identificar los principales grupos químicos característicos del Nylon-6 y de los nanocompuestos se llevó a cabo el análisis por FTIR y se compararon los espectros con los nanocompuestos con carga del 0.1% (NyD0.1) y 1% (NyD1) en peso y de nanocompuesto con nanotubos sin funcionalización (NyS0.1, NyS1) con mismas cargas en peso. La **Figura 7.7** muestra los espectros de la resina de Nylon-6 (Ny6) y la de cada muestra de nanocompuesto a partir de nanotubos sin tratamiento. En la **Figura 7.8** se comparan aquellos a partir de nanotubos funcionalizados con grupos amino. En general no se encontró cambio en los espectros de infrarrojo, ya sea con los nanotubos funcionalizados o sin funcionalizar todas las muestras de nanocompuestos presentan las bandas características del Ny6; flexiones fuera y dentro del plano del grupo N-H en 1535 y 692 cm^{-1} , respectivamente. El estiramiento y sobretono del grupo C=O en 3304 y 3060 cm^{-1} y su estiramiento en 1629 cm^{-1} y el estiramiento del grupo C-N en 1267 cm^{-1} . Esto se debe principalmente a que el material predominante es la matriz de Nylon-6, ya que las concentraciones de nanotubos de carbono empleadas (0.1 y 1.0 % peso) no son suficientemente altas para lograr observar sus bandas características en el espectro FTIR del nanocompuesto.

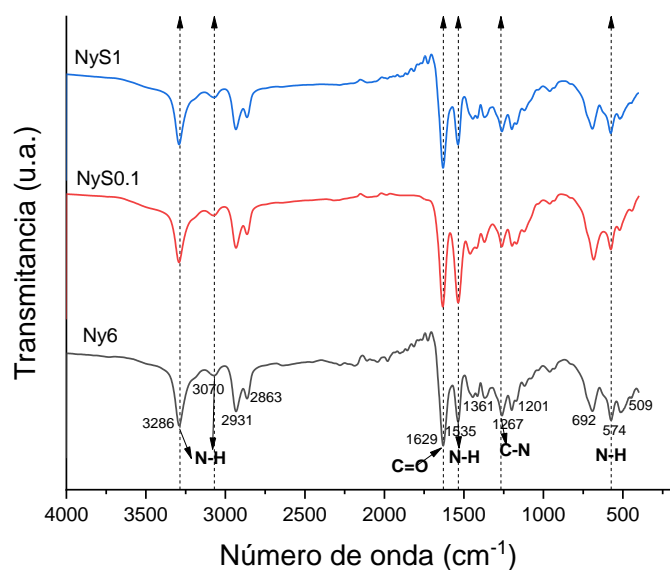


Figura 7.7 Espectros FTIR de resina de Nylon-6 (Ny6) y nanocompuesto con concentraciones en peso del 0.1% (NyS0.1) y 1% (NyS1) para nanotubos carbono sin funcionalización por ultrasonido (S-MWCNT).

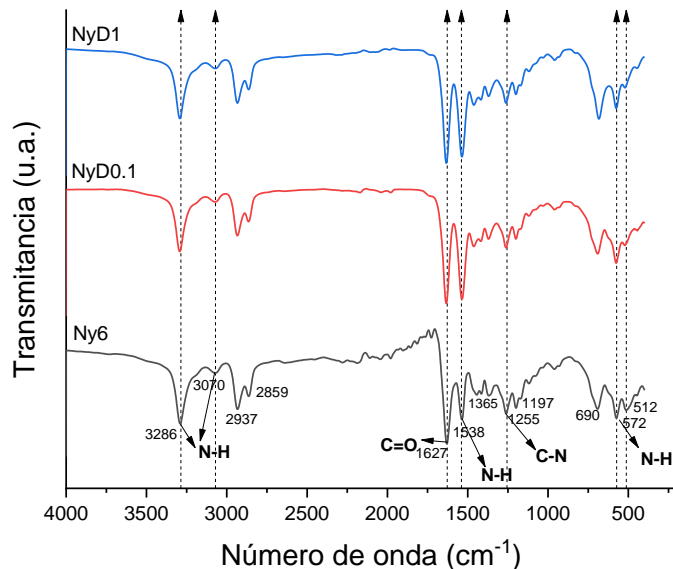


Figura 7.8 Espectros FTIR de resina de Nylon-6(Ny6) y nanocompuesto con concentraciones en peso del 0.1 (NyD0.1) y 1 % (NyD1) para nanotubos carbono funcionalizados con 8DA por ultrasonido (D-MWCNTs).

7.2.2 Comportamiento térmico y de cristalinidad en nanocompuesto

Se analizó el comportamiento térmico de los nanocompuestos de Nylon-6 con nanotubos de carbono con y sin modificación de su superficie con cargas de 0.1 y 1.0 % en peso mediante análisis por TGA. Los termogramas de TGA y sus derivadas para la resina de Nylon-6, así como el termograma de los nanocompuestos se presentan en la **Figura 7.9**. Las curvas de porcentaje de pérdida de masa son muy cercanas, sin embargo, puede notarse que para el nanocompuesto a partir de S-MWCNT su estabilidad tiende a ser menor que la del Nylon-6, ya que ambas curvas tanto para 0.1% en peso como 1% en peso están por debajo de la curva del Nylon-6. Por el contrario, las curvas del nanocompuesto a base de nanotubos de carbono funcionalizados (D-MWCNT) se encuentran por encima de la curva de Nylon-6, lo que sugiere una ligera mejora en la estabilidad térmica de estos. Además, al incrementar la concentración de 0.1 (NyD0.1) a 1 % en peso (NyD1) el aumento en la estabilidad se vuelve más notable. Por lo tanto, se concluye que, aunque no sea tan marcado existió una mejora en la estabilidad térmica del nanocompuesto cuando se emplearon nanotubos funcionalizados con grupos amino, los cuales pudieron propiciar una mejor interacción entre nanotubos y matriz polimérica para lograr una mayor estabilidad térmica.

La **Figura 7.10** muestra los termogramas de DSC para el enfriamiento de la resina de Nylon-6 y los nanocompuestos al 0.1 en peso. La temperatura de cristalización aumentó con relación a la del Nylon-6 (190.71°C) aproximadamente 3°C tanto con el uso de nanotubos funcionalizados y sin funcionalizar. Lo mismo aplicó para la temperatura de cristalización en nanocompuestos con nanotubos con 1.0% en peso en el que el aumento fue de ~5°C para NyS1 y ~4°C para NyD1. Este aumento de temperatura sugiere que los nanotubos de carbono pueden actuar como una agente nucleación en la matriz de Nylon-6. Además, el cambio en la forma y amplitud del pico que se observa en los termogramas también es un indicativo de la influencia de los nanotubos en el grado de perfección de los cristales, promoviendo la nucleación y crecimiento hacia cristales de la forma α que tienden a ser más estables [104].

La **Tabla 7.5** contiene la información del análisis por DSC donde se incluye el cálculo del porcentaje de cristalinidad. Contrario a lo que se esperaría, que sería el aumento en el porcentaje de cristalinidad con la incorporación de nanotubos de carbono a la resina de Ny6 (48.52%), en este caso no hubo un incremento significativo y la diferencia entre ellos fue mínima. Sin embargo, para los nanocompuestos con 0.1% de concentración si existió cierta tendencia en la que el mayor porcentaje de cristalinidad (50.44%) fue para en nanocompuesto con nanotubos sin funcionalizar mientras que con el uso de nanotubos funcionalizados a la misma carga la cristalinidad del nanocompuesto disminuyo (49.31%). Este comportamiento podría explicarse en base al estudio realizado por Meng *et al.* [104] quienes modificaron MWCNT con grupos ácidos y aminos para desarrollar nanocompuesto de Nylon-6 y evaluar sus propiedades mecánicas y su comportamiento en la cristalización. Sus resultados demostraron que los grupos amino en la superficie de los MWCNT favorecieron en mayor medida su dispersión y propiciaron una adhesión interfacial más eficiente comparada con aquella lograda con la modificación con grupos ácidos en los nanotubos de carbono. Sin embargo, debido a esta fuerte interacción de los grupos amino y los nanotubos causa que haya mayor restricción de movimiento en los segmentos de cadena de Nylon-6, limitando la movilidad por lo que la cristalinidad se verá afectada. Se considera que los nanocompuestos preparados en este trabajo, sobre todo aquellos que contienen nanotubos funcionalizados de grupos amino, exista un efecto similar en el que la baja cristalinidad se vea compensada por una mejor interacción entre los nanotubos de carbono con el Nylon-6. Fomentando así una mejor dispersión y fuerte interacción con la matriz, pero con mayor restricción de

movimiento, lo cual explicaría los resultados de cristalización. En la **Figura 7.11** se muestran los termogramas de la fusión para el Nylon-6 y los nanocompuestos. No existió un efecto importante sobre la temperatura de fusión de los diferentes nanocompuestos en comparación con la resina de Nylon-6. La única diferencia con respecto a los nanocompuestos es la presencia de cristales más inestables en el pico de fusión de la resina de Nylon-6.

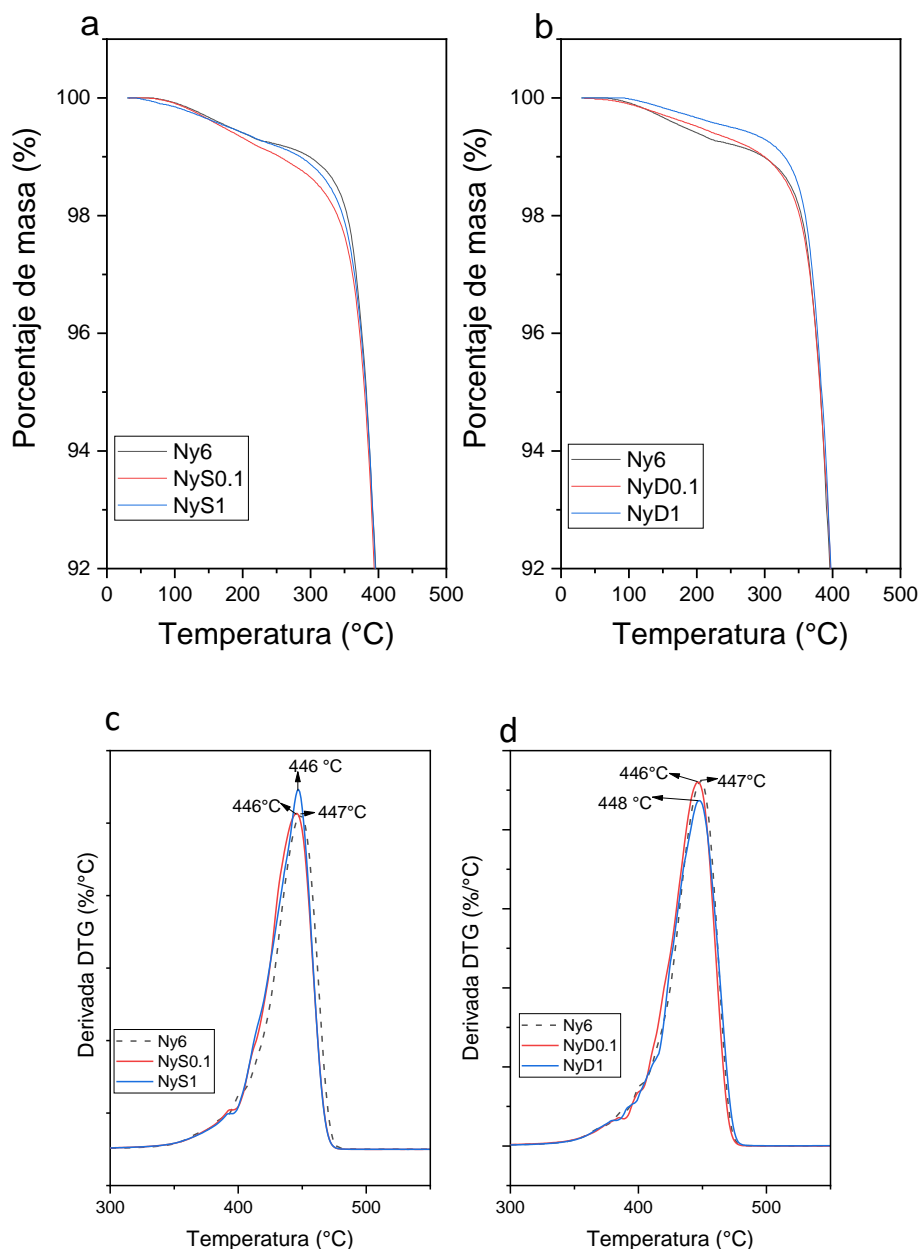


Figura 7.9 Termogramas de resina de Nylon-6 (Ny6) y nanocompuesto con concentraciones en peso del 0.1(NyS0.1) y 1 % (NyS1) de nanotubos carbono a) sin funcionalizar (S-MWCNT) y b) nanotubos funcionalizados(D-MWCNT) con 0.1(NyD0.1) y 1% en peso (NyD1). Deriva DTG de nanocompuesto con contenidos de 0.1 y 1 % en peso de nanotubos c) sin funcionalizar (S-MWCNT) y d) funcionalizados (D-MWCNT).

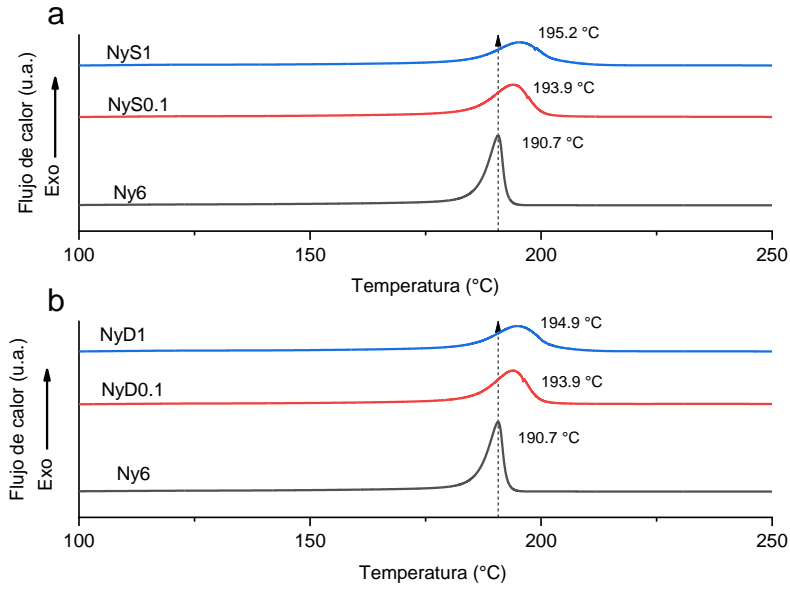


Figura 7.10 Termogramas DSC de enfriamiento para Ny6 y nanocompuesto con concentraciones en peso del 0.1(NyS0.1) y 1 % (NyS1) de nanotubos carbono a) sin funcionalizar (S-MWCNT) y b) nanotubos funcionalizados(D-MWCNT) con 0.1(NyD0.1) y 1% en peso (NyD1).

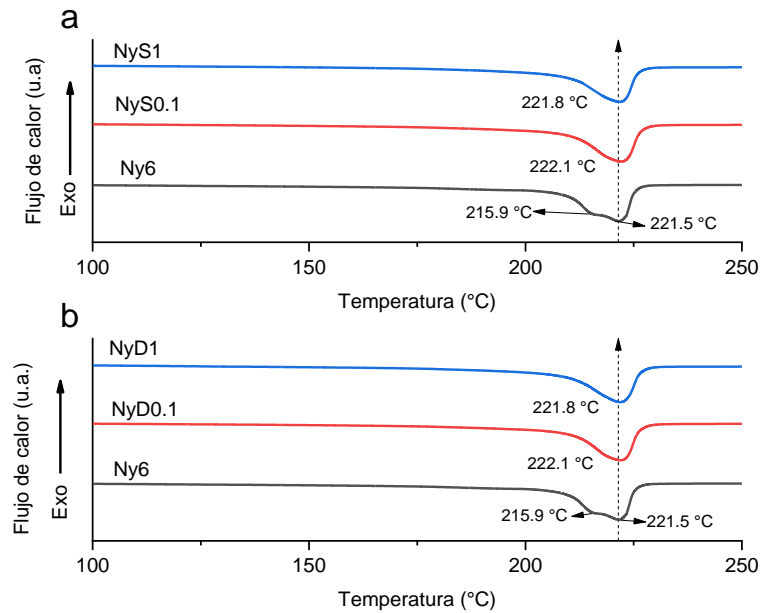


Figura 7.11 Termogramas de DSC de segundo calentamiento de Ny6 y nanocompuesto con concentraciones en peso del 0.1(NyS0.1) y 1 % (NyS1) de nanotubos carbono a) sin funcionalizar (S-MWCNT) y b) nanotubos funcionalizados(D-MWCNT) con 0.1(NyD0.1) y 1% en peso (NyD1).

Tabla 7.5 Datos térmicos de análisis DSC para resina de Ny6 y nanocompuestos al 0.1 y 1.0 % en peso de nanotubos de carbono funcionalizados (NyD0.1 y NyD1) y sin funcionalizar (NyS0.1 y NyS1).

Muestra	T _c (°C)	T _r (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
Ny6	190.7	221.5	92.190	48.5
NyS0.1	193.9	222.1	95.738	50.4
NyS1	195.2	221.8	90.706	48.2
NyD0.1	193.9	222.1	93.593	49.3
NyD1	194.9	221.8	91.208	48.5

7.2.3 Agregados y dispersión de MWCNTs en nanocompuestos

El análisis de dispersión de los nanotubos de carbono funcionalizados y sin funcionalizar en la matriz de Nylon-6 se observó a escala micrométrica. La dispersión se analizó en términos del tamaño de aglomerados y su distribución mediante imágenes de los nanocompuestos tomadas por microscopía óptica. En la **Figura 7.12** se muestran las imágenes de los nanocompuestos con una carga de 0.1 y 1% en peso a partir de nanotubos de carbono sin modificar (NyS0.1 y NyS1) y funcionalizados con 8DA empleando ultrasonido (NyD0.1 y NyD1) a 200X aumentos. De forma cualitativa se observó la presencia de aglomerados, los cuales corresponden a los puntos oscuros presentes en las imágenes. La **Figura 7.13** presenta las micrografías de zonas específicas de los nanocompuestos, pero con una mayor magnificación (500X) que permitió observar con mayor detalle de los aglomerados. Se emplearon micrografías con 200X de amplificación, ya que cuentan con mayor área para la medición y cuantificación tamaños y de distribución de aglomerados de nanotubos de carbono. La **Tabla 7.6** incluye la estimación del tamaño promedio de aglomerado y el número total de partículas medidas en el área que corresponde a la imagen entera de la micrografía. Los resultados indicaron que el rango de tamaños promedio de los aglomerados rondó entre 3.38 y 6.10μm. Los aglomerados de menor tamaño que se encontraron corresponden al nanocompuesto con 0.1% en peso de nanotubos de carbono siendo el tamaño promedio de 3.40μm para NyS0.1 y 3.38μm para NyD0.1. En el caso de los nanocompuestos con 1% en peso de nanotubos de carbono, el tamaño promedio de aglomerados fue de 5.68μm para NyS1 y de 6.9μm para NyD1. La **Figura 7.14** muestra la distribución estadística del tamaño de aglomerados para los nanocompuestos con 0.1% en peso de nanotubos de carbono y la **Figura 7.15** pertenece a la distribución para una carga de 1% en peso. Puede observarse que en todas las gráficas la tendencia de la distribución de aglomerados fue hacia los menores tamaños indicando que la mayoría de ellos tienen tamaños entre 1 y 20μm. Faghihi *et al.*[124]

también estudiaron los tamaños de aglomerados por microscopía óptica para varios sistemas de Nylon-6-nanotubos de carbono y reportaron tamaños promedio de aglomerado de hasta 50-68 μm para un contenido de 1% de nanotubos de carbono, de 35-51 μm para 0.5 % en peso y de 35-70 μm para 0.25% en peso. El estudio del tamaño de aglomerados por microscopía óptica permitió conocer el estado de dispersión de los nanotubos a escala micrométrica y los resultados sugieren que hubo una buena dispersión ya que el tamaño de aglomerados se mantuvo entre 3-20 μm . La microscopía electrónica es una interesante herramienta para observar la morfología y dispersión de una amplia variedad de nanopartículas en compuestos poliméricos. La superficie de fractura criogénica de nanocompuestos a partir Nylon-6 con un contenido del 1% en peso de nanotubos de carbono con y sin modificación con grupos amino se muestran en la **Figura 7.16**. La **Figura 7.16-A**, corresponde al nanocompuesto con nanotubos sin modificación química (NyS1), su superficie muestra pequeños agregados los cuales son señalados con fechas, su tamaño está acorde a los valores promedios que se determinaron por microscopía óptica. Sin embargo, también se pueden percibir aglomerados de mayor tamaño (señalados en círculos) en donde se tienen zonas de mayor acumulación de nanotubos de carbono que dificulta su dispersión en la matriz polimérica. La **Figura 7.16-B** muestra la micrografía por SEM de la fractura en el nanocompuesto que contiene nanotubos funcionalizados con grupos amino (NyD1), en su superficie se aprecia también la formación de pequeños agregados en tamaños comparables entre ellos (señalados por flechas) y en el área analizada se observaron menores zonas con aglomerados de mayor tamaño (círculo). Esto podría deberse a una mejor afinidad entre los nanotubos de carbono y la matriz polimérica de Ny6, la cual disminuye las fuerzas de atracción entre ellos y puede contribuir a una mejor distribución y dispersión de nanotubos de carbono en el Nylon-6. La **Figura 7.17** muestra micrografías SEM de la superficie del nanocompuesto con nanotubos sin funcionalización(**Figura 7.17-A**) y nanotubos con grupos amino (**Figura 7.17-B**), aquí también es posible observar la presencia de agregados en su superficie rugosa, mostrando una mayor cantidad en la muestra de nanocompuesto que no contiene MWCNTs modificados (NyS1).

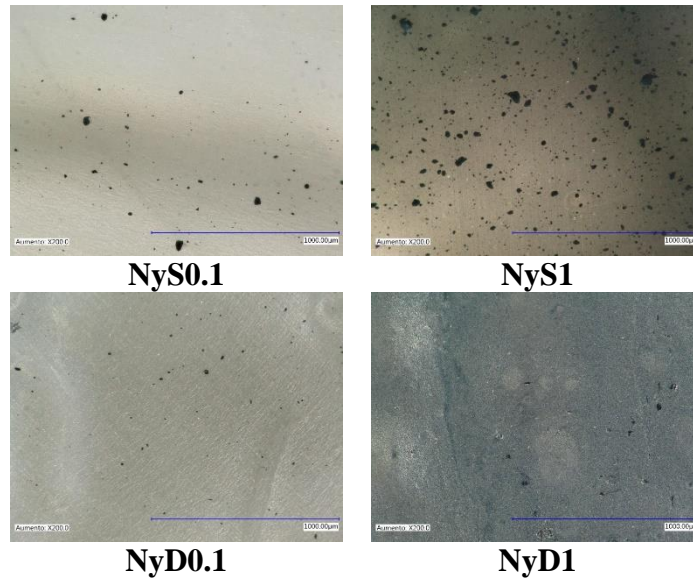


Figura 7.12 Imágenes de microscopía óptica a 200X aumentos en películas de nanocompuesto con concentraciones en peso de MWCNT del 0.1 y 1% sin funcionalización (NyS0.1, NyS1) y funcionalizados con 8DA por US (NyD0.1, NyD1).

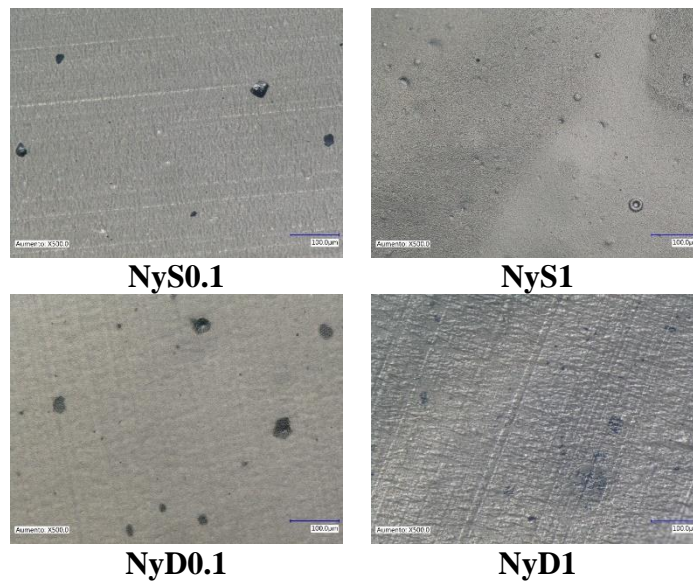


Figura 7.13 Imágenes de microscopio óptico a 500X aumentos en películas de nanocompuesto con concentraciones en peso de MWCNT del 0.1 y 1% sin funcionalización (NyS0.1, NyS1) y funcionalizados con 8DA por US (NyD0.1, NyD1).

Tabla 7.6 Tamaño promedio de aglomerados de MWCNT en la matriz de Nylon-6 para las diferentes muestras de nanocompuesto con concentraciones en peso de 0.1 y 1 % en imágenes a 200X aumentos.

Muestra	Número de aglomerados medidos	Tamaño promedio de aglomerados de MWCNT (μm)
NyS0.1	187	3.40
NyD0.1	242	3.38
NyS1	1047	5.68
NyD1	23	6.10

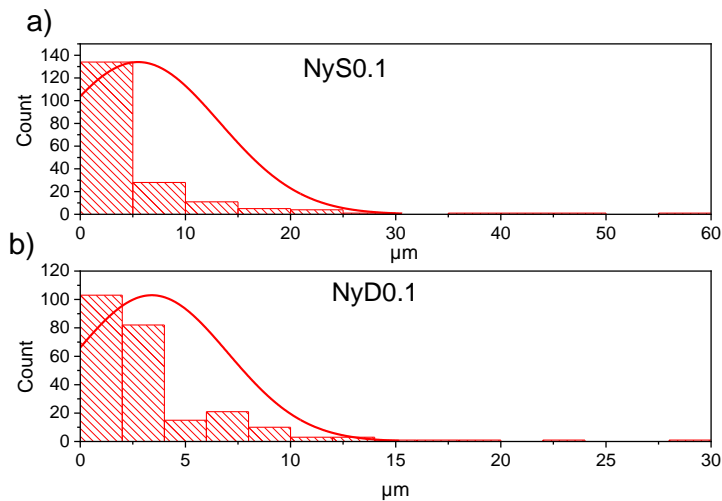


Figura 7.14 Distribución de tamaño de aglomerado en micrografía de nanocompuesto con 0.1 % en peso de nanotubos a) sin tratamiento (NyS0.1) y b) funcionalizados (NyD0.1).

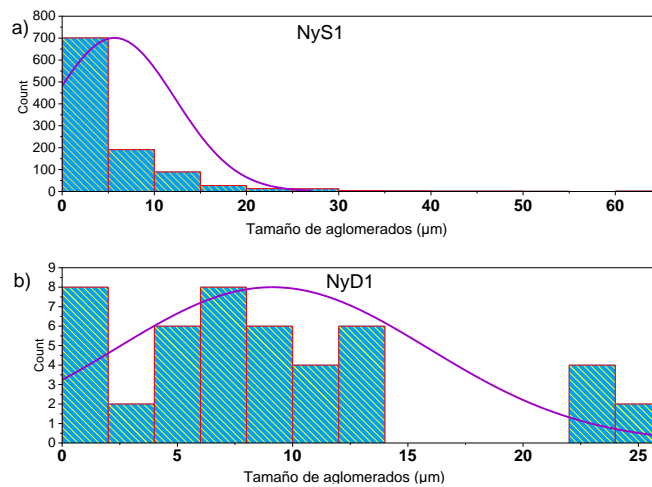


Figura 7.15 Distribución de tamaño de aglomerado en micrografía de nanocompuesto con 1 % en peso de nanotubos a) sin tratamiento (NyS1) y b) funcionalizados (NyD1).

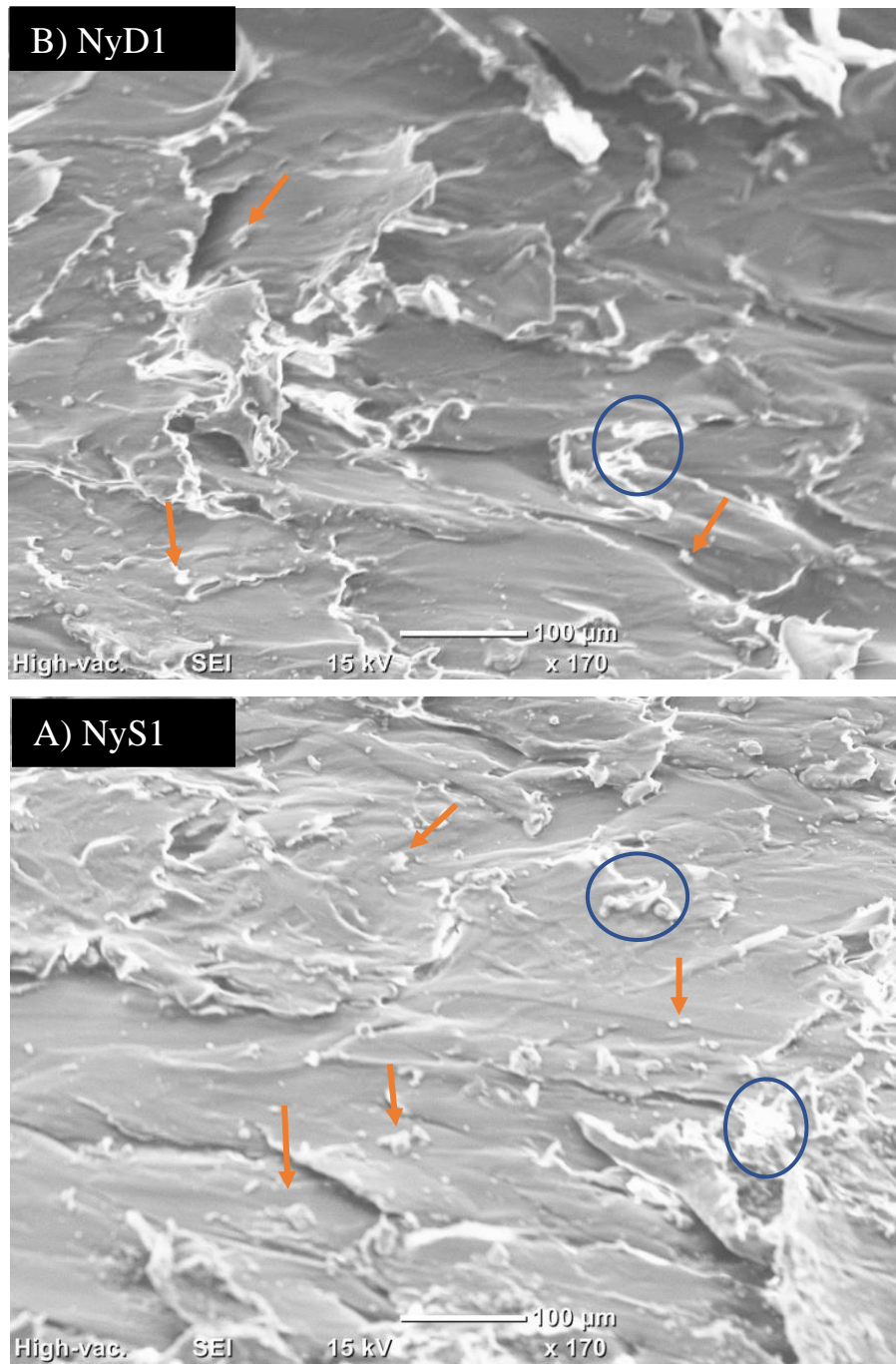


Figura 7.16 Micrografías por SEM de muestras fracturadas criogénicamente para nanocompuestos con un contenido de 1% en peso de MWCNTs A) sin funcionalizar (NyS1) y B) funcionalizados (NyD1).

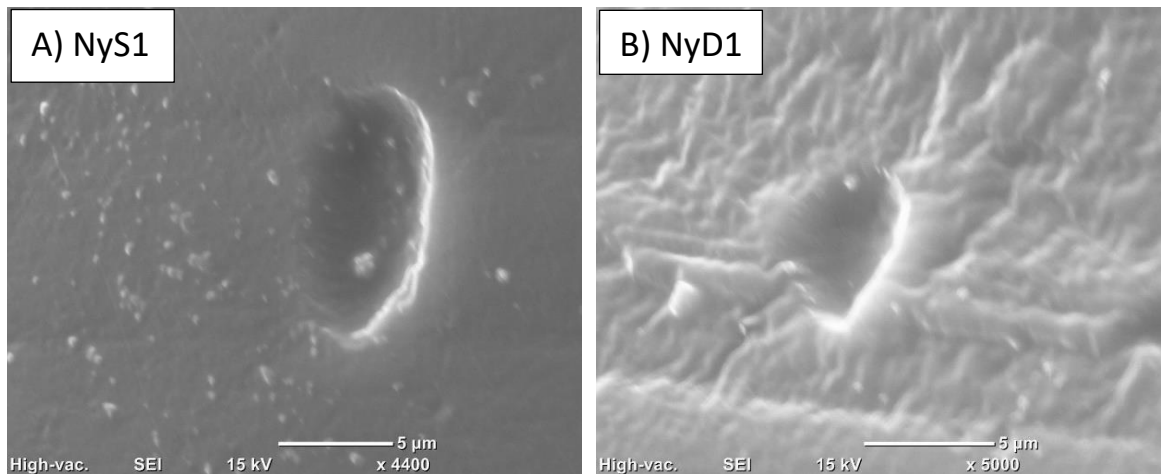


Figura 7.17 Micrografías por SEM de superficie en muestras de nanocompuestos con un contenido de 1% en peso de MWCNTs A) sin funcionalizar (NyS1) y B) funcionalizados (NyD1).

7.2.4 Determinación de índice de Fluidez

El índice de fluidez o por sus siglas en inglés *melt flow index* (MFI) es una estimación de la viscosidad del material polimérico mediante la medida de su capacidad para fluir a presión y temperatura controlada dada en unidades de g/10 min. El valor de índice de fluidez permite relacionar la viscosidad con el peso molecular, y en este caso observar su efecto en los nanocompuestos de Nylon-6 a base nanotubos de carbono y proporciona información adicional de referencia para el procesamiento del material en cuestión. El valor promedio del índice de fluidez (MFI) para la resina de Nylon-6 y los nanocompuestos se presentan en la **Tabla 7.7**. El valor de MFI para la resina de Nylon-6 sin procesar fue de 25.78g/10 min, los nanocompuestos de Nylon-6 con una concentración en peso del 0.1 % de MWCNT sin funcionalizar y funcionalizados mostraron valores muy cercanos de MFI a los obtenidos para la resina de Nylon-6 con datos de 25.16 y 25.02g/10 min, respectivamente. Como se observa para las muestras de nanocompuesto con 0.1% en peso el efecto de la funcionalización y la carga no modificó de manera significativa su fluidez lo que sugiere que en concentraciones de nanotubos de 0.1% o menores no se genera un cambio significativo en la viscosidad de la matriz del compuesto. Por otra parte, para el nanocompuesto con una concentración en peso del 1% de nanotubos si existió un cambio notable en su MFI en relación con la resina de Nylon-6, disminuyendo a 20.59g/10 min para los nanotubos de carbono sin funcionalizar y para la muestra con funcionalización dio un MFI de 20.30g/ 10 min. Esta disminución indica un claro efecto de la carga de nanotubos de carbono sobre la fluidez del nanocompuesto. En

este caso los nanotubos de carbono podrían actuar como barrera que evita el transporte de las cadenas de polímero durante el fundido y lo cual se refleja en un aumento de viscosidad. Este mismo efecto fue encontrado por Ávila-Orta *et al.*[47] quienes prepararon nanocompuestos a partir de polipropileno isotáctico con una carga del 10% en peso de MWCNT mediante extrusión en fundido con y sin asistencia por ultrasonido. Independientemente de la metodología de preparación sus resultados indicaron que hubo una reducción importante en el valor del MFI para los nanocompuestos en comparación con el valor obtenido para los homopolímeros con el mismo método de proceso aplicado y atribuyen este aumento en la viscosidad al resultado del efecto de los nanotubos como barrera de movilidad de las cadenas poliméricas que dificulta el transporte de estas y que resulta en el incremento de la viscosidad de los nanocompuestos. Por lo tanto, en base a estos resultados se puede establecer que el índice de fluidez tiende a disminuir a mayores concentraciones de nanotubos de carbono observándose un efecto significativo para la muestra de 1% en peso de CNT. Sin embargo, para todos los casos no hubo un efecto importante con la funcionalización de los nanotubos de carbono en la fluidez de los nanocompuestos ya que fueron pocos los grupos incorporados.

Tabla 7.7 Índice de fluidez (MFI) de resina de Nylon-6 y nanocompuestos a partir de nanotubos funcionalizados y sin funcionalizar

ID Muestra	MFI (g/10min)
Ny6	25.78
NyS0.1	25.16
NyD0.1	25.02
NyS1	20.59
NyD1	20.30

7.3 Fibras Bicomponente núcleo/coraza de NCP(Ny6-MWCNT)/Nylon-6

7.3.1 Microscopía Óptica de fibras bicomponente

La sección transversal de las fibras observadas por microscopía óptica permitió determinar los tamaños promedio de fibra e identificar la conformación núcleo-coraza en la estructura interna de la fibra bicomponente. La conformación bicomponente puede verse claramente en las imágenes tomadas de la fibra sin estirar con nanocompuesto al 0.1 y 1.0% en peso de amino-MWCNTs comparado con la fibra únicamente de Nylon-6 (Ny6) las cuales se muestran en la **Figura 7.18**. En la fibra de Nylon-6 se observa la superficie clara y uniforme constituida del mismo polímero (**Figura 7.18-a**) mientras que en la fibra bicomponente la coraza constituida de Ny6 se identifica por el color claro que está rodeando al núcleo conformado por nanocompuesto de color opaco con una menor intensidad para un contenido en peso del 0.1% de nanotubos de carbono (**Figura 7.18-b**) y un color completamente oscuro con un contenido del 1.0% de nanotubos de carbono (**Figura 7.18-c**). La configuración núcleo-coraza de las fibras está bien definida ya que no existen deformaciones importantes en su conformación interna. La fibra estirada siguió este mismo comportamiento en su formación tipo núcleo-coraza como puede observarse en la sección transversal de las fibras de Ny6-1500 (**Figura 7.19-a**) y fibra bicomponente D0.1-1500 (**Figura 7.19-b**).

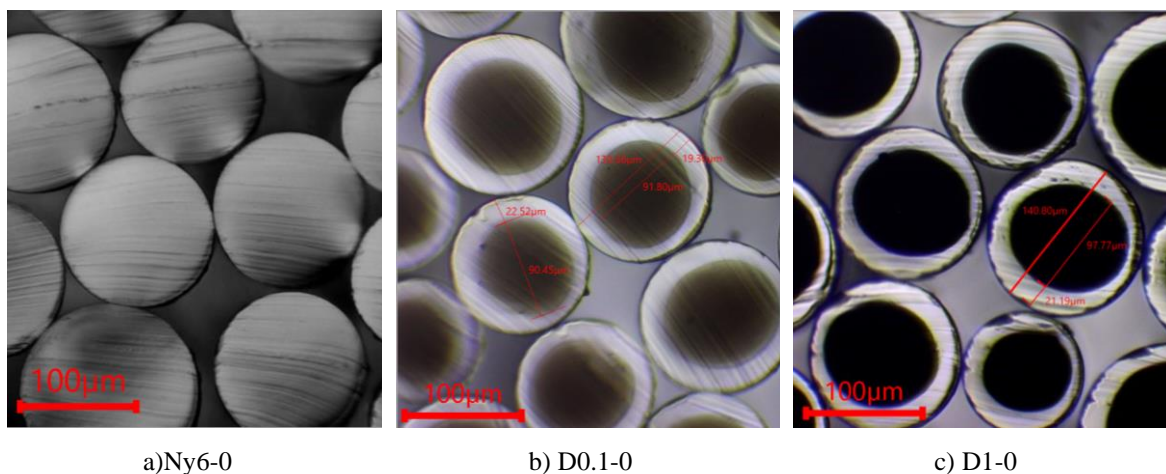
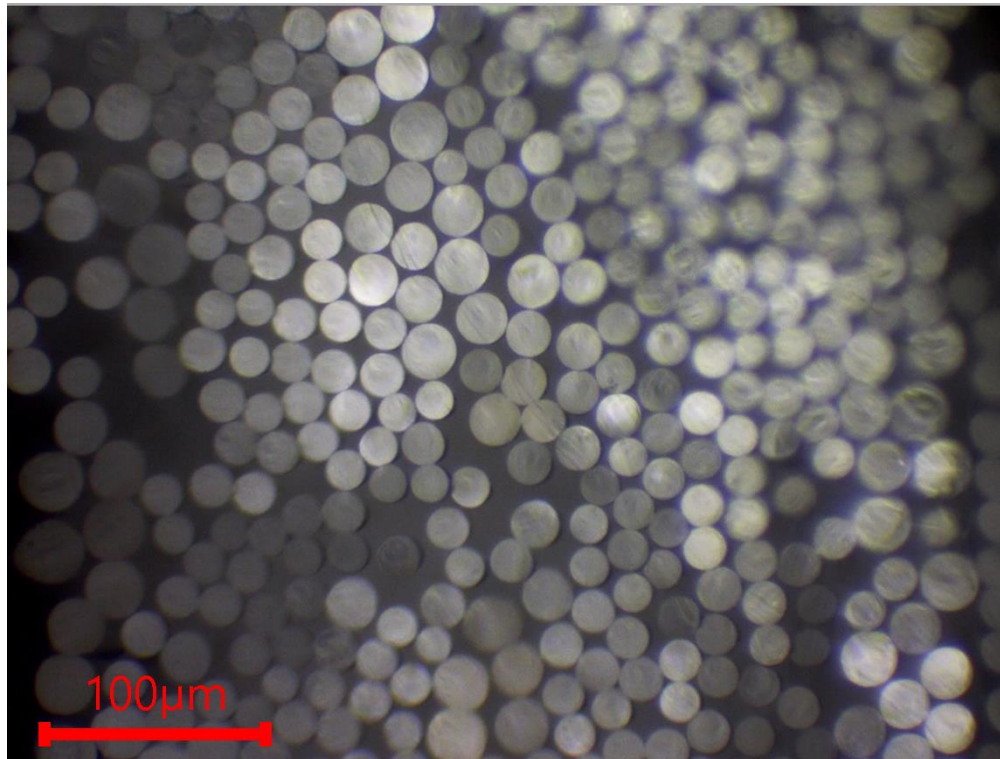
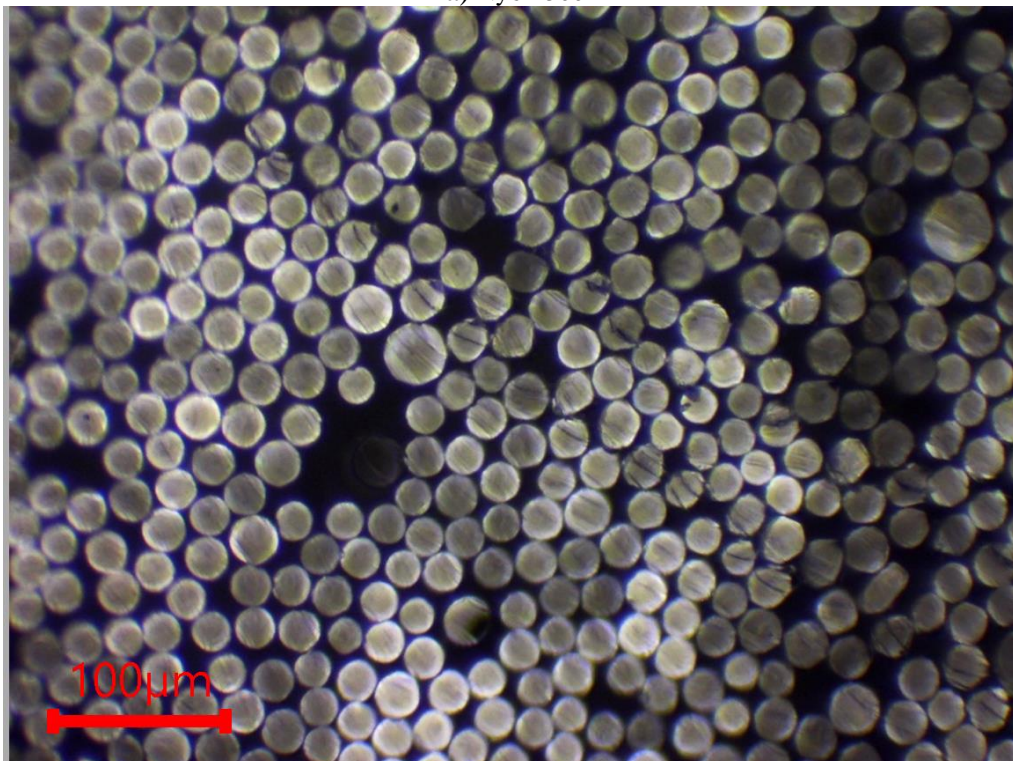


Figura 7.18 Sección transversal de fibra bicomponente sin estirar de solo Nylon-6 (a) y fibras con núcleo de Nylon-6 y coraza de Ny6/MWCNT con 0.1% (D0.1-0) y 1.0% en peso (c) de D-MWCNTs funcionalizados (D1-0) con grupos amino.



a) Ny6-1500



b) D0.1-1500

Figura 7.19 Sección transversal de fibra bicomponente estirada a 1500mpm de Nylon-6 (a) y fibra con núcleo de Nylon-6 y coraza de Ny6/MWCNT con 0.1% (D0.1-1500) de D-MWCNTs funcionalizados con grupos amino.

El diámetro de la fibra completa y el diámetro del núcleo se determinó mediante uso del software ImageJ[®]. Los diámetros promedios de la fibra completa sin estirar están en un rango de 130-150 μ m y para la fibra después del estirado los diámetros disminuyeron considerablemente hasta 37-40 μ m y 20-24 μ m para las velocidades de estirado de 500mpm y 1500mpm, respectivamente. Las fibras a partir de nanocompuestos con nanotubos de carbono sin funcionalizar mantuvieron también su configuración interna tipo núcleo-coraza y en este rango de diámetros promedio.

7.3.2 Propiedades mecánicas en fibras

Los resultados de las propiedades mecánicas, densidad lineal y diámetro de fibras sin estirar se resumen en la **Tabla 7.8**. El porcentaje de elongación para estas fibras es considerablemente alto (>500%) debido a que no han sufrido el proceso de estirado y, por lo tanto, su densidad lineal (>170 g/m) y diámetros son mayores (130-150 μ m). En la **Tabla 7.8** y **Figura 7.20** se observa una ligera mejora en la resistencia a la tensión (119 MPa) para las fibras bicomponente sin estirar que contienen 0.1% en peso de MWCNTs funcionalizados en el nanocompuesto (D0.1-0) en comparación a la resistencia a la tensión (114MPa) de la fibra de Nylon-6 sin estirar (Ny6-0). Mientras que para las fibras con 1% en peso de MWCNTs con y sin funcionalización (D1-0 y S1-0) y las fibras con 0.1% en peso de contenido de MWCNTs sin tratamiento (S0.1-0) la resistencia a la tensión de las fibras (96.9, 107.8 y 110.9 MPa, respectivamente) disminuyó en comparación a la resistencia a la tensión de la fibra de Ny6 puro (114MPa). En la **Tabla 7.8** y **Figura 7.21** se muestra el comparativo de los valores de módulo de Young, en los que se puede observar que para las fibras sin estirar el módulo de Young presentó un ligero aumento en las fibras bicomponente con el contenido de nanotubos de carbono, en comparación a los valores del módulo de las fibras de solo Nylon-6 (Ny6-0). Esto deja ver la influencia de la presencia de los nanotubos de carbono y su funcionalización en el comportamiento mecánico de las fibras sin estirar. Las propiedades mecánicas, densidad lineal y diámetro promedio de fibras después de someterse a dos velocidades de estirado (500 y 1500mpm) se resumen en la **Tabla 7.8**. A continuación, se discute el comportamiento encontrado, con base en que el estirado de las fibras tiene como finalidad la orientación de las cadenas de polímero de forma parcial o total en la dirección longitudinal de estas, lo cual repercute en el tamaño final de la fibra y permite impartirles mayor resistencia. Con base en lo anterior, era de esperar que la resistencia a la tensión en

las fibras bicomponente sometidas al proceso de estiramiento presentaron valores de resistencia a la tensión mayores ($>250\text{MPa}$ y $>443\text{MPa}$ en fibras estiradas a 500 y 1500mpm respectivamente) en comparación con los valores de resistencia a la tensión (96-119 MPa) de cualquiera de las fibras sin estirar evaluadas. Para una velocidad de estirado de 500mpm, los valores de resistencia a la tensión de las fibras mostraron un comportamiento con tendencia similar a las fibras sin estirar, donde la fibra con 0.1% en peso de d-MWCNTs (D0.1-1500) presentó el valor más alto de resistencia a la tensión (319.7MPa) superando al valor de resistencia a la tensión (303.7MPa) de la fibra de Nylon-6 a las mismas condiciones de estirado (Ny6-500). Las fibras S0.1-500 tuvieron una resistencia de 312MPa, valor de resistencia a la tensión menor al correspondiente de las fibras homólogas con nanotubos funcionalizados (D0.1-500 con 319.7 MPa). En el caso de las fibras bicomponente con una carga en nanotubos del 1% en peso, con la misma velocidad de estirado (500mpm), sufrieron un descenso en su resistencia a la tensión comparada con fibra de Ny6 y con la fibra bicomponente con carga de MWCNTs de 0.1% en peso. Sin embargo, si se comparan los valores de resistencia a la tensión en fibras que contienen nanotubos funcionalizados (D1-500) y sin funcionalizar (S1-500), se observa que la funcionalización aumenta el valor de la resistencia a la tensión de las fibras (287.8MPa) en comparación al comportamiento de las fibras homólogas donde los nanotubos de carbono no han sido funcionalizados (252.3MPa). De estos resultados se puede observar que para este caso el aumento en contenido de MWCNTs en el nanocompuesto de la fibra conlleva a un descenso en las propiedades mecánicas. Algunos estudios han abordado el efecto de la carga de nanotubos de carbono en fibras monocomponente a base de nanocompuestos y han encontrado que en general, la resistencia tiende a mejorar con la cantidad de refuerzo, pero también pueden disminuir las propiedades de resistencia a la tensión en fibras si no hay una eficiente dispersión de estas en la matriz polimérica del nanocompuesto [125, 126].

Tabla 7.8 Propiedades mecánicas de fibra de Nylon-6 y fibras bicomponente con Ny6(coraza) y nanocompuesto de Ny6-MWCNT (núcleo) con contenido del 0.1 y 1.0% en peso de MWCNTs sin funcionalizar (S) y funcionalizados con grupos amino (D).

ID fibra	Contenido de MWCNTs en núcleo, % en peso	Funcionalización de MWCNTs*	Velocidad de estirado, mpm**	Resistencia a la tensión, MPa	Módulo de Young, GPa	Porcentaje de elongación, %	Densidad lineal-Denier, g/m	Diámetro promedio de fibras, μm
Ny6-0	0	-	0	114.0 \pm 12	1.4 \pm 0.4	665 \pm 63	170.6 \pm 0.8	150 \pm 14
D0.1-0	0.1	D	0	119.6 \pm 10	1.5 \pm 0.4	597 \pm 64	175.2 \pm 0.5	130 \pm 10
S0.1-0	0.1	S	0	110.9 \pm 6	1.4 \pm 0.1	602 \pm 45	173.1 \pm 0.7	140 \pm 11
D1-0	1	D	0	107.8 \pm 11	1.4 \pm 0.3	609 \pm 69	172.1 \pm 0.4	150 \pm 10
S1-0	1	S	0	96.9 \pm 8	1.4 \pm 0.4	552 \pm 59	172.8 \pm 0.5	140 \pm 13
Ny6-500	0	-	500	303.7 \pm 19	1.4 \pm 0.8	188 \pm 35	12.0 \pm 0.4	38 \pm 8
D0.1-500	0.1	D	500	319.7 \pm 34	2.6 \pm 0.3	145 \pm 39	12.6 \pm 0.1	40 \pm 9
S0.1-500	0.1	S	500	312.6 \pm 27	2.3 \pm 0.4	131 \pm 36	12.7 \pm 0.5	37 \pm 8
D1-500	1	D	500	287.8 \pm 28	2.1 \pm 0.4	105 \pm 23	12.6 \pm 0.4	41 \pm 6
S1-500	1	S	500	252.3 \pm 24	1.9 \pm 0.6	113 \pm 18	12.8 \pm 0.4	38 \pm 5
Ny6-1500	0	-	1500	516.2 \pm 57	1.9 \pm 0.4	128 \pm 23	4.4 \pm 0.1	24 \pm 3
D0.1-1500	0.1	D	1500	525.7 \pm 39	2.8 \pm 1.6	113 \pm 18	4.1 \pm 0.2	21 \pm 4
S0.1-1500	0.1	S	1500	467.1 \pm 67	2.6 \pm 0.8	105 \pm 19	3.8 \pm 0.1	24 \pm 2
D1-1500	1	D	1500	434.1 \pm 53	2.3 \pm 0.2	121 \pm 17	3.9 \pm 0.3	22 \pm 4
S1-1500	1	S	1500	348.6 \pm 44	2.0 \pm 0.2	96 \pm 20	4.1 \pm 0.2	20 \pm 3

*D: Funcionalización de nanotubos de carbono con grupos amino por ultrasonido; S= Nanotubos de carbono sin funcionalización.

** mpm: metro por minuto-Velocidad de estirado en fibra (VE).

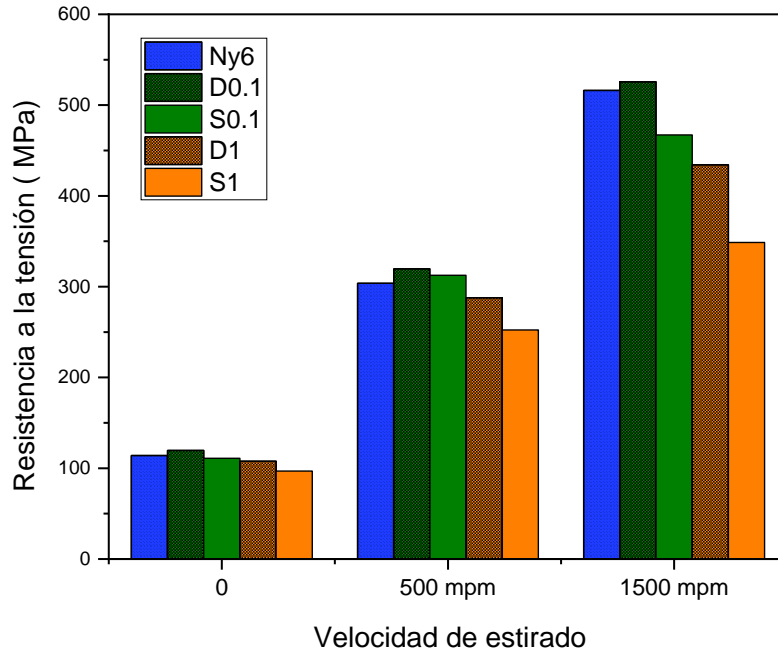


Figura 7.20 Comparación de la resistencia a la tensión de fibras bicomponente con núcleo de Nylon-6 y coraza de Ny6/MWCNT estiradas a 0, 500 y 1500 mpm.

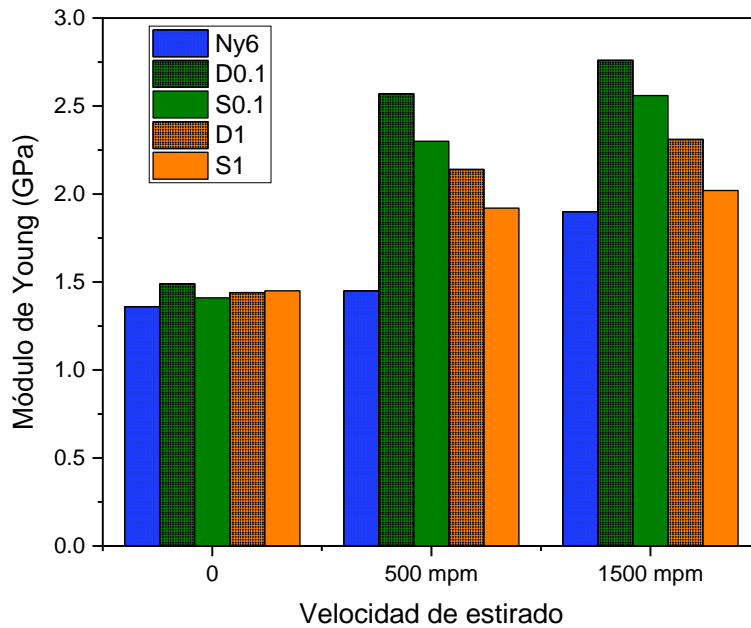


Figura 7.21 Comparación de módulo de Young de fibras bicomponente con núcleo de Nylon-6 y coraza de Ny6/MWCNT estiradas a 0, 500 y 1500 mpm.

En uno de estos estudios Bautista-Quijano *et al.*[125] encontraron que después del 6% en peso de contenido de MWCNTs en Policarbonato las fibras obtenidas del nanocompuesto ya presentaban una menor resistencia a la tensión y problemas para procesarla o llevar a cabo el estirado. Esto sugiere que a pesar de tratarse de un contenido bajo de nanotubos de carbono (1% en peso) no se logró una eficiente dispersión de los nanotubos de carbono en el Nylon-6 que permitiera mejorar su resistencia a la tensión por encima de la fibra de Ny6. Sin embargo, las fibras con contenido en peso del 1% pero empleando MWCNTs funcionalizados con grupos amino sí mostraron un aumento en comparación con aquellos en el nanocompuesto sin funcionalizar. Lo cual indica un efecto favorable de la presencia de grupos amino en los MWCNTs en la resistencia a la tensión de fibras que, aunque no logró sobrepasar los valores de resistencia de la fibra de Nylon-6 sí le permitió aumentar su valor. En el caso de la fibra a base de nanocompuesto con 0.1 de contenido el uso de nanotubos funcionalizados dio paso a obtener la fibra con una resistencia a la tensión que sobrepasó a la de la fibra de Nylon-6. De esta forma la funcionalización con grupos amino pudo beneficiar en la afinidad entre los D-MWCNTs y la matriz polimérica que combinado con una menor carga de nanotubos de carbono (0.1% en peso) fue suficiente para lograr una mejor dispersión de los MWCNTs en el nanocompuesto y que se reflejó en la mejora de su resistencia a la tensión. Este resultado es comparable con el comportamiento que encontraron Zhang *et al.*[127] en fibras monocomponente a base de nanocompuesto de Nylon-6,6 y MWCNTs funcionalizados con grupos amino. Ellos utilizaron contenidos de nanotubos del 0.1 a 1% en peso presentes en el nanocompuesto para formar las fibras y determinar sus propiedades mecánicas, sus resultados demostraron que con 0.5% en peso se obtuvo la mayor resistencia a la tensión (611MPa) a diferencia de aquellas con una carga del 1% en peso de amino-MWCNTs (~330MPa). En general los valores del módulo de Young tendieron a aumentar ligeramente con el contenido de nanotubos de carbono y fueron mayores en los casos donde se obtuvo una mayor resistencia a la tensión. El porcentaje de elongación, como se observa claramente en la **Figura 7.22** en comparación con la fibra que solo contiene Ny6 tendió a disminuir, este comportamiento se ha observado en otros estudios que emplean nanocompuestos y puede deberse a diversos factores entre los que se destacan la falta de movilidad de las cadenas causada por las nanopartículas presentes, el arreglo y orientación de las cadenas en las fibras (estirado de fibras), presencia de aglomerados, etc. [125, 128].

Los diámetros promedio de fibra (37-40 μm) y densidad lineal (12-12.7g/m) sufrieron un importante descenso a causa principalmente del proceso de estirado. Las propiedades mecánicas de las fibras bicomponente con una velocidad de estirado de 1500mpm mostraron valores más elevados de resistencia a la tensión (>340MPa). Sin embargo, exhibieron un comportamiento similar al analizado a un estirado de 500mpm, la fibra con mayor resistencia correspondió a la fibra bicomponente a base de nanotubos funcionalizados con 0.1% en peso de contenido (525MPa) el cual estuvo por arriba de fibra de Ny6 puro a estas mismas condiciones de estirado (516.3MPa). Mientras que para fibras con MWCNTs con contenido en peso de 1% la resistencia fue menor a la de fibra de Ny6. Al haber aumentado la velocidad de estirado el diámetro promedio (20-24 μm) y densidad lineal de fibras (3.8-4.4g/m) también disminuyeron considerablemente. En general, el módulo de Young aumentó y el porcentaje de elongación disminuyó como se observó también a 500mpm (**Figura 7.22**).

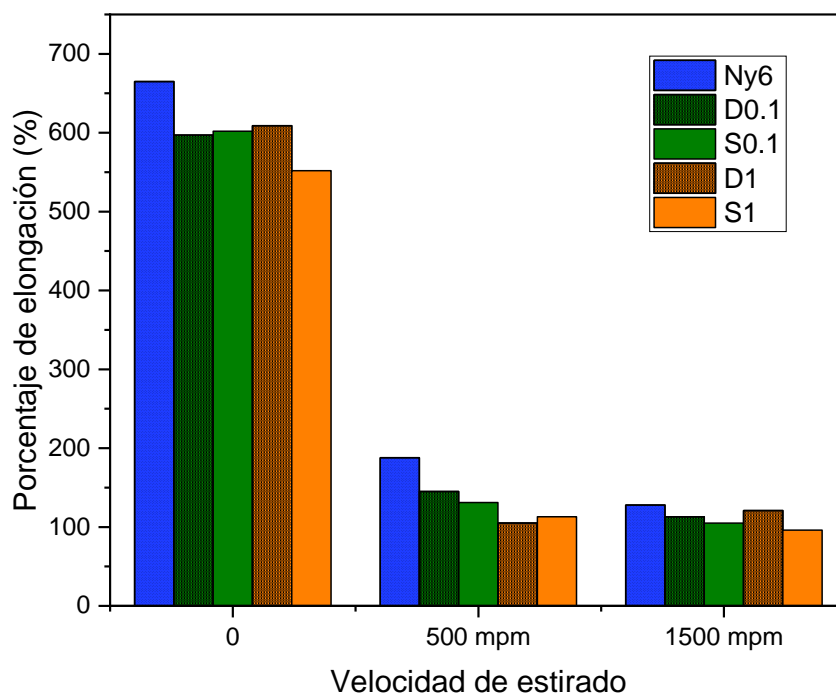


Figura 7.22 Comparación de porcentaje de elongación de fibras bicomponente con núcleo de Nylon-6 y coraza de Ny6/MWCNT estiradas a 0, 500 y 1500 mpm.

7.3.3 Análisis por calorimetría diferencial de barrido en fibras poliméricas (DSC)

El análisis DSC fue empleado para conocer el comportamiento de la transición de fase en las fibras estiradas de Ny6 y fibras bicomponentes estiradas con nanocompuesto que contiene nanotubos de carbono de pared múltiple. En la **Figura 7.23** se muestran los termogramas que corresponden al segundo calentamiento para fibras que sufrieron un estirado de 500mpm (**Figura 7.23-a**) y fibras con estirado de 1500mpm (**Figura 7.23-b**). No se observó una diferencia significativa en los valores de la temperatura de fusión de las fibras bicomponente (221.1-221.9°C) en comparación a la fibra de Ny6 estirada a 500mpm (222°C) y a 1500mpm (222.1°C). Estos resultados indican que ni el contenido de nanotubos de carbono en el nanocompuesto que constituye el núcleo de la fibra, así como tampoco el estirado al que fueron sometidas las fibras influyó en el punto de fusión del Ny6 en la fibra. Esta mínima influencia de la temperatura de fusión también se observó en el análisis DSC por separado que se hizo en el nanocompuesto de Ny6-MWCNT antes de ser procesado en la fibra. Meng *et al.*[104] observó este mismo comportamiento en la temperatura de fusión en nanocompuestos a base de Ny6-CNTs. El comportamiento de los picos de multifundido en el Ny6 han sido observados también en el nanocompuesto, y en este caso, también se presentan en las fibras estiradas de Ny6 puro y las fibras bicomponente, aunque con una menor intensidad comparadas con la fibra de Ny6 puro. Los termogramas correspondientes al enfriamiento de las fibras estiradas se presentan en la **Figura 7.24** para fibras estiradas a 500mpm (**Figura 7.24-a**) y 1500mpm (**Figura 7.24-b**). La temperatura de cristalización para la fibra de Ny6-500 fue 190.7°C y para la fibra de Ny6-1500 fue 190.1°C, ambas muy cercanas. Las temperaturas de cristalización para fibras bicomponente estiradas a 500mpm y 1500mpm se desplazaron ligeramente hacia temperaturas más altas. Este efecto puede atribuirse a la presencia de nanotubos de carbono en el núcleo de la fibra, que sugiere que estos actúan como un agente nucleante heterogéneo para el Ny6 en el nanocompuesto [104, 124, 129] y este efecto se mantiene en la cristalización dentro de la fibra bicomponente. La forma más angosta del pico en las fibras de Ny6-500 y Ny6-1500 en la cristalización se relaciona con grado de perfección de cristales y considerando que los picos de las fibras bicomponente se vuelven más amplios indica que la presencia de nanotubos de carbono influye en el grado de perfección de cristales [130, 131].

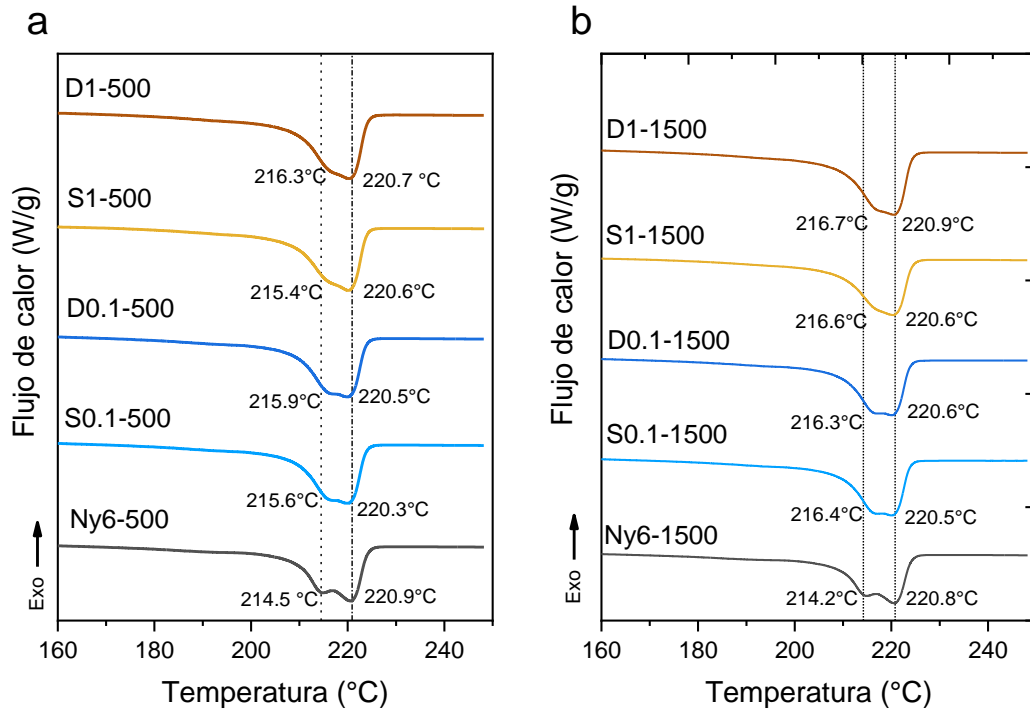


Figura 7.23 Termogramas de DSC obtenidos del segundo calentamiento en fibras de Ny6 virgen y fibras bicomponente de Ny6(coraza)/Ny6-MWCNT (núcleo) estiradas a velocidades de 500mpm (a) y 1500mpm (b).

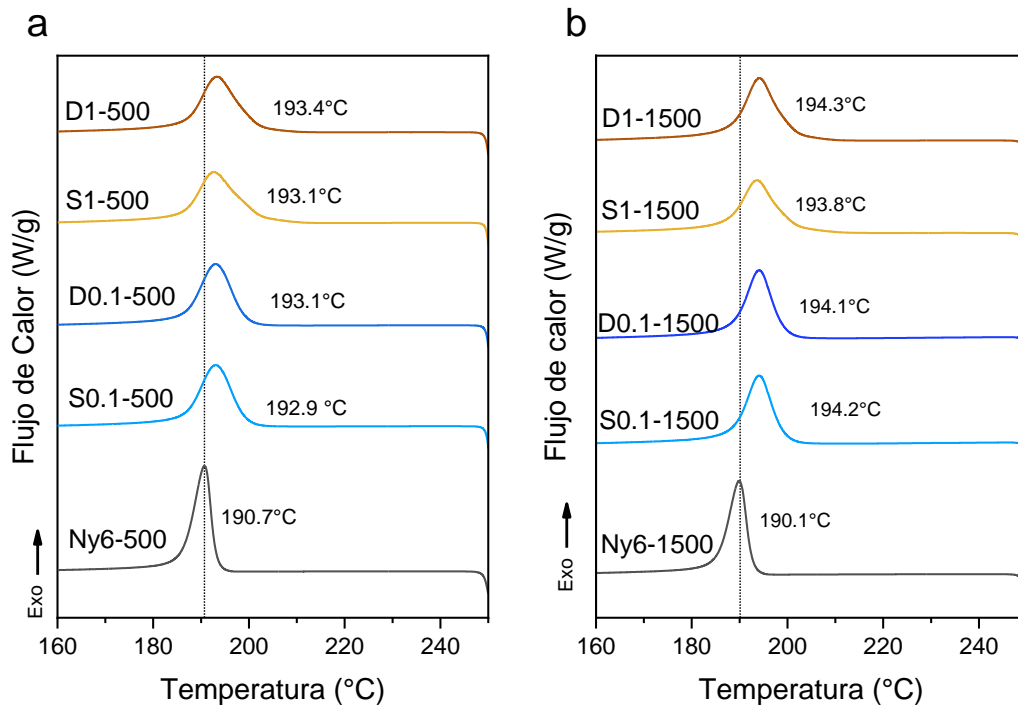


Figura 7.24 Termogramas de DSC obtenidos del enfriamiento en fibras de Ny6 virgen y fibras bicomponente de Ny6(coraza)/Ny6-MWCNT (núcleo) estiradas a velocidades de 500mpm (a) y 1500mpm (b).

Los resultados del análisis DSC en las fibras indican que el principal efecto de los MWCNTs en el nanocompuesto que conforma la fibra se da durante la cristalización en la cual se aumenta su temperatura de cristalización entre 3 y 4°C. El estirado de las fibras en este caso no representó un factor determinante que modificara su transición de fase, por lo que se esperaba el desarrollo de una buena cristalización con orientación molecular de la fibra. Cabe mencionar que se ha observado que los MWCNTs también pueden obstaculizar la movilidad de las cadenas poliméricas en el nanocompuesto y con ello, dificultar la cristalización bajo altas condiciones de estrés como lo es el estirado en la fibra [128]. Sin embargo, aquí es donde la conformación bicomponente en las fibras es una opción interesante ya que el uso de dos componentes (nanocompuestos o polímeros vírgenes) en conjunto pueden favorecer la cristalización a altas velocidades de estirado mejorando así sus propiedades finales o requeridas.

7.3.4 Análisis mecánico dinámico en fibras estiradas (DMA)

Se utilizó el análisis mecánico dinámico (DMA) para proporcionar información sobre la influencia de temperatura en las propiedades viscoelásticas de las fibras. Se analizó el módulo de almacenamiento (E') y el factor de pérdida de las fibras estiradas ($\tan\delta$). La **Figura 7.25** muestra el módulo de pérdida (**Figura 7.25-a**) y el factor de tangente de pérdida (**Figura 7.25-b**) para las fibras estiradas (500mpm) de Ny6 y fibra bicomponente que contiene MWCNTs. El mayor valor de módulo de almacenamiento fue para la fibra S0.1-500 (150MPa). La curva de la fibra D1-500 no siguió un comportamiento conforme las demás fibras. El pico de la tangente delta ($\tan \delta$) para la fibra de Ny6-500 fue de 0.19 con un valor de transición vítrea (T_g) de 96.4°C. La tangente delta en las fibras bicomponente tendieron a disminuir (0.15-0.18) ligeramente en comparación con la fibra de Ny6-500 (0.19), donde el menor pico de $\tan \delta$ fue de 0.15 y una T_g de 94.3°C que le correspondió a la fibra S1-500. El valor de la tangente de pérdida y temperatura de transición vítrea (T_g) es un indicador del volumen de las cadenas poliméricas restringidas a causa de cristales cercanos o debido a una fuerte interacción entre los nanotubos de carbono y el polímero [132, 133]. Esta ligera disminución en la $\tan \delta$ para las fibras bicomponente puede atribuirse al efecto de los nanotubos de carbono con y sin modificación que propicia una mayor interacción interfacial entre los MWCNTs y el Ny6, que en determinado grado puede beneficiar en la mejora de sus propiedades, como en el caso de la fibra D0.1-500 que presentó una mejora en su resistencia

a la tensión y módulo de Young en comparación con la fibra de Ny6-500. En la **Figura 7.26** se presentan las curvas del módulo de pérdida (**Figura 7.26-a**) y el factor de pérdida (**Figura 7.26-b**) para las fibras estiradas a 1500mpm. Aquí se observa que existe una mayor variación en el comportamiento del módulo de almacenamiento de las fibras y también lo hubo para los picos de la $\tan \delta$, ya que algunas curvas presentaron una alta cantidad de ruido. El motivo de esta variación pudo deberse principalmente a que las fibras con un estirado de 1500mpm son tan delgadas que dificultó la colocación de la muestra para su medición en el equipo de DMA, lo que ocasionó un mayor error en el análisis. Sin embargo, a pesar de no poder hacer un análisis detallado en las fibras con este estirado (1500mpm) si se puede rescatar que en las curvas de $\tan \delta$ la Tg de fibra de Ny6-1500 fue 102.1°C y la Tg de fibras bicomponente S0.1-1500 y S1-1500 fue de 91.8°C y 94.4°C, respectivamente. Las cuales se encuentran en el mismo intervalo que las observadas para las fibras con estirado de 500mpm. Los resultados del análisis por DMA mostraron la influencia que existe sobre la temperatura de transición vítrea en las fibras y que está relacionada con el efecto del proceso estiramiento de las cadenas poliméricas y su interacción con los nanotubos de carbono presentes en ellas.

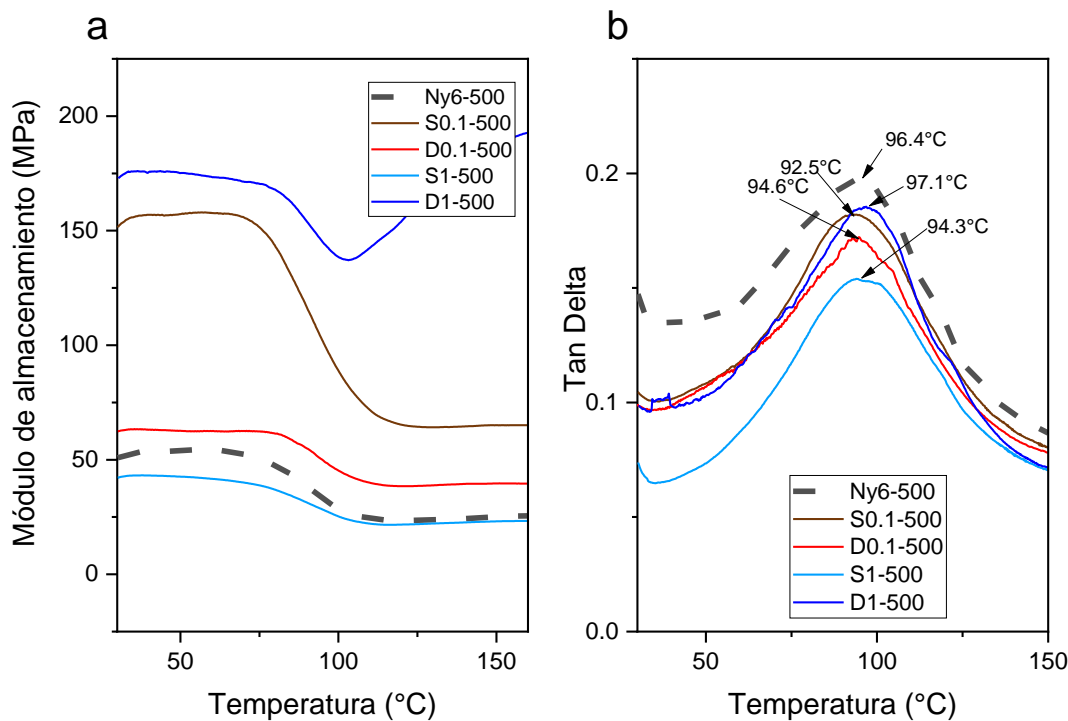


Figura 7.25 Módulo de almacenamiento (a) y factor de tangente de pérdida, $\tan \delta$ (b) en fibras de Ny6 virgen y fibras bicomponente de Ny6(coraza)/Ny6-MWCNT (núcleo) estiradas a 500mpm.

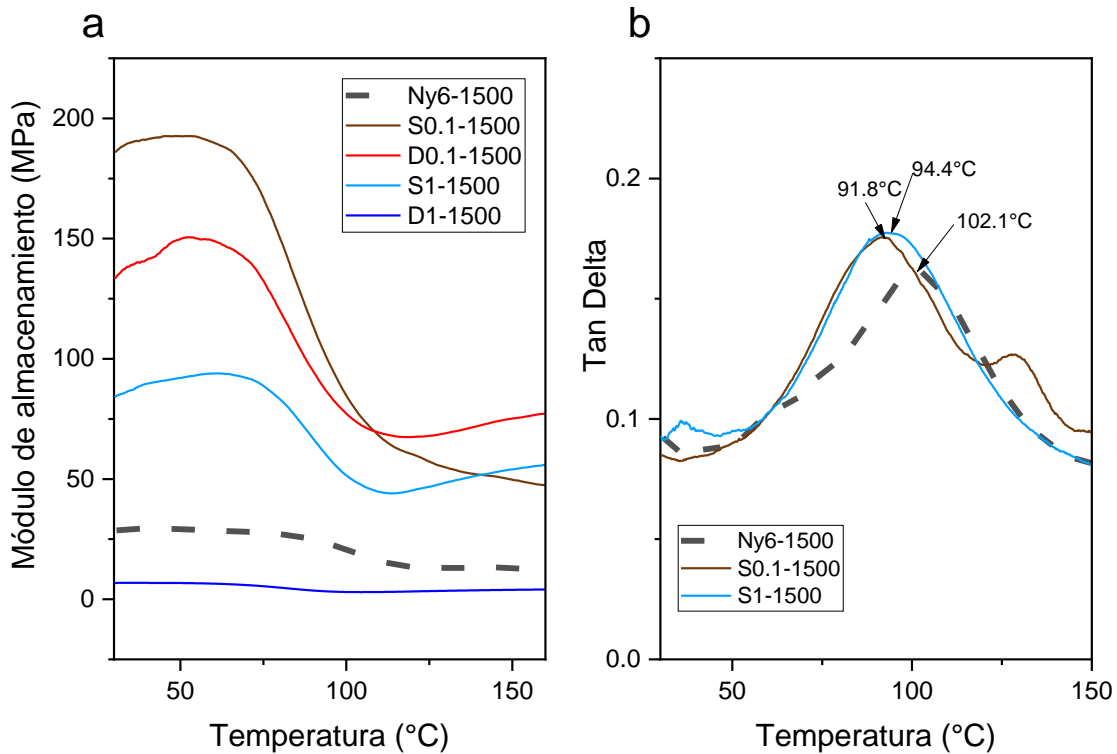


Figura 7.26 Módulo de almacenamiento (a) y factor de tangente de pérdida, $\tan \delta$ (b) en fibras de Ny6 virgen y fibras bicomponente de Ny6(coraza)/Ny6-MWCNT (núcleo) estiradas a 1500 mpm.

7.3.5 Intensidad de luz en fibra poliméricas mediante Microscopia de Luz

Polarizada

En esta técnica de iluminación se hace uso de la luz polarizada y su interacción con materiales birrefringentes para su análisis y estudio. Una fuente de luz emite ondas cuyos vectores de campo eléctrico y magnético no poseen una dirección preferente (luz no polarizada). Cuando la luz se propaga por un filtro polarizador lineal, este bloquea todas las componentes del campo electromagnético excepto una que es paralela al eje de polarización del filtro, generando una forma de luz polarizada linealmente [134]. La birrefringencia es una propiedad óptica que poseen algunos materiales de contar con dos índices de refracción según la dirección cristalográfica en la que se propaga la luz a través de ellos. La velocidad de propagación de la luz de dichos materiales, también llamados anisotrópicos, es diferente según la orientación de su arreglo molecular, en la mayoría de los casos su estructura cristalográfica resulta en la existencia de dos orientaciones con velocidades distintas de

propagación de luz. Como el índice de refracción representa el cociente entre la velocidad de onda electromagnética en el vacío y en la materia, entonces este tipo de materiales presentan dos índices de refracción o birrefringencia. Los materiales birrefringentes tienen la propiedad de desdoblar la luz incidente no polarizada en dos rayos linealmente polarizados y perpendiculares entre sí, o en el caso de la incidencia de luz linealmente polarizada el material puede modificar su estado de polarización [135]. La birrefringencia es dependiente de la orientación, densidad y el campo eléctrico interno [136]. En las fibras sintéticas o poliméricas hay una notable diferencia en cuanto a las propiedades medidas a lo largo del eje de la fibra y en dirección perpendicular. De esta forma durante el procesado de fibras los microcristales se orientan preferentemente con sus ejes paralelos al eje de la fibra, mientras que los demás ejes cuentan con una orientación aleatoria alrededor del primero. La anisotropía de una fibra se expresa de varias maneras, por ejemplo, en la distinta capacidad de hincharse en las dos direcciones, en diferentes propiedades ópticas como; birrefringencia, distinta absorción de la luz, dicroísmo, dependiendo si la luz vibra a lo largo del eje de la fibra o perpendicularmente [137–139]. Inicialmente, para ser formadas las fibras sintéticas atraviesan mediante extrusión en fundido por orificios muy finos por lo que sus propiedades son casi isotrópicas y tienen un bajo módulo de elasticidad. Para convertirlos en hilos de mayor utilidad para uso textil o industrial deben ser mecánicamente estirados. Esto resulta en fibras más fuertes las cuales son altamente anisotrópicas. Cuando la luz atraviesa una fibra, se crea una diferencia de fase que depende del diámetro de la fibra y de su birrefringencia [140]. La doble refracción de la fibra surge de la orientación de las moléculas del polímero a lo largo del eje de la fibra promediado sobre las regiones cristalinas y no cristalinas de la fibra. Esta orientación molecular influye no solo en las propiedades mecánicas sino también en otras propiedades físicas del hilo, como la densidad y absorción al tinte [135, 138]. Cuando una muestra orientada se coloca en un porta-muestras giratorio entre dos polarizadores en posición cruzada, la rotación de la muestra desde 0° hasta 360° permite observar cuatro posiciones de extinción (intensidad de luz transmitida mínima) y cuatro posiciones de intensidad máxima. En las posiciones de extinción, las moléculas están alineadas en paralelo a la dirección de polarización (0° - 90°) por lo que cuando la muestra esta correctamente orientada, la luz transmitida debería ser prácticamente nula a 0° , mostrar un máximo en 45° y nuevamente extinguirse a 90° . Esta característica óptica se puede observar en las fibras para explorar su

característica de material birrefringente que relaciona la orientación de sus cadenas poliméricas que se da durante la etapa de estirado de la fibra. Para ello se eligieron cuatro muestras de fibra estirada, que consistió en una hebra constituida por 25 filamentos que se colocaron en un porta-muestras. En el microscopio de luz polarizada se adaptó una base giratoria graduada para situar el porta muestras con la fibra y rotar la muestra variando el ángulo. Se empleo un fotodetector conectado al Microscopio y las mediciones se realizaron con el objetivo 10X. En la **Figura 7.27** se muestran las imágenes de las fibras estiradas D1-1500 (**Figura 7.27-a**) y D1-500 (**Figura 7.27-b**) tomadas a los ángulos de 0° , 45° y 90° , así como su gráfico correspondiente de la intensidad de luz con la variación del ángulo de rotación de las fibras (**Figura 7.27-c**). Se observa que para ambas fibras (DN1-1500 y DN1-500) en una posición de 0° con relación al polarizador no hay la presencia de brillo en las fibras, mientras que con una posición de 45° el cambio en intensidad de brillo de las fibras es bastante claro y nuevamente cuando se gira la muestra a 90° se pierde la intensidad de brillo. El gráfico (**Figura 7.27-c**) que contiene la rotación completa (360°) de la muestra de fibra contiene los demás mínimos (extinción) y máximos de intensidad de luz detectados. En cuanto al estirado de la fibra no se obtuvo una diferencia significativa en el valor de intensidad de luz entre las fibras con velocidades de estirado de 1500mpm y 500mpm. La **Figura 7.28** presenta las imágenes para las fibras D0.1-1500 (**Figura 7.28-a**) y D0.1-500 (**Figura 7.28-b**) las cuales contienen 0.1% en peso de d-MWCNTs. El comportamiento en intensidad de luz sigue un patrón similar a las fibras D1-1500 y D1-500. Cuando la rotación de la muestra de fibra esta paralela al polarizador (ángulo de 0° y 90°) resulto en una mínima intensidad de luz y un valor máximo en un ángulo de 45° . La grafica de intensidad de luz (**Figura 7.28-c**) presentó el comportamiento de máximos y mínimos en intensidad luz durante la rotación de la muestra. En este caso tampoco hubo diferencia marcada entre las dos diferentes velocidades de estirado en las fibras (1500 y 500mpm). No obstante, si se observa un incremento en el intervalo de la intensidad de luz detectada con relación a las fibras D1-1500 y D1-500.

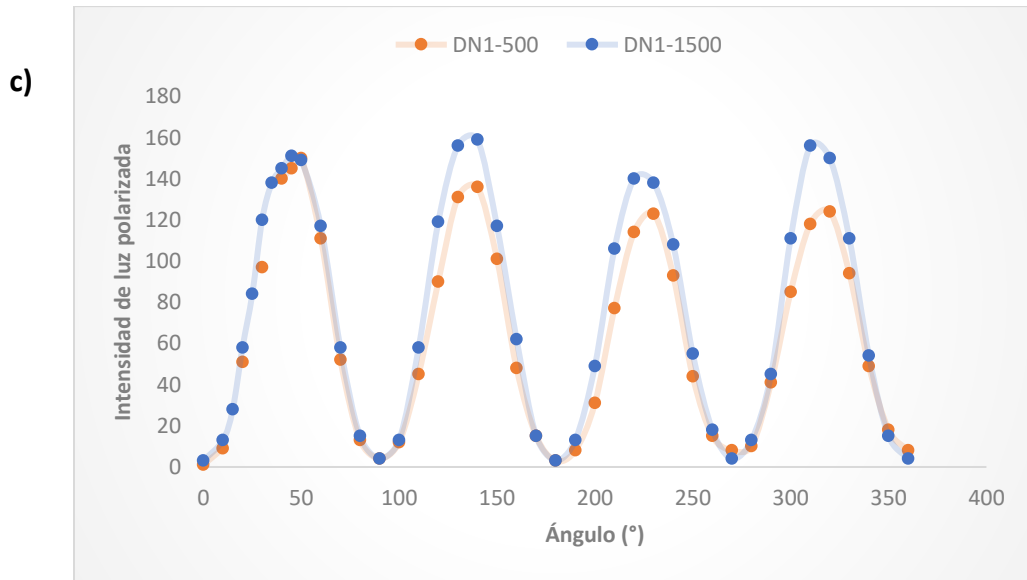
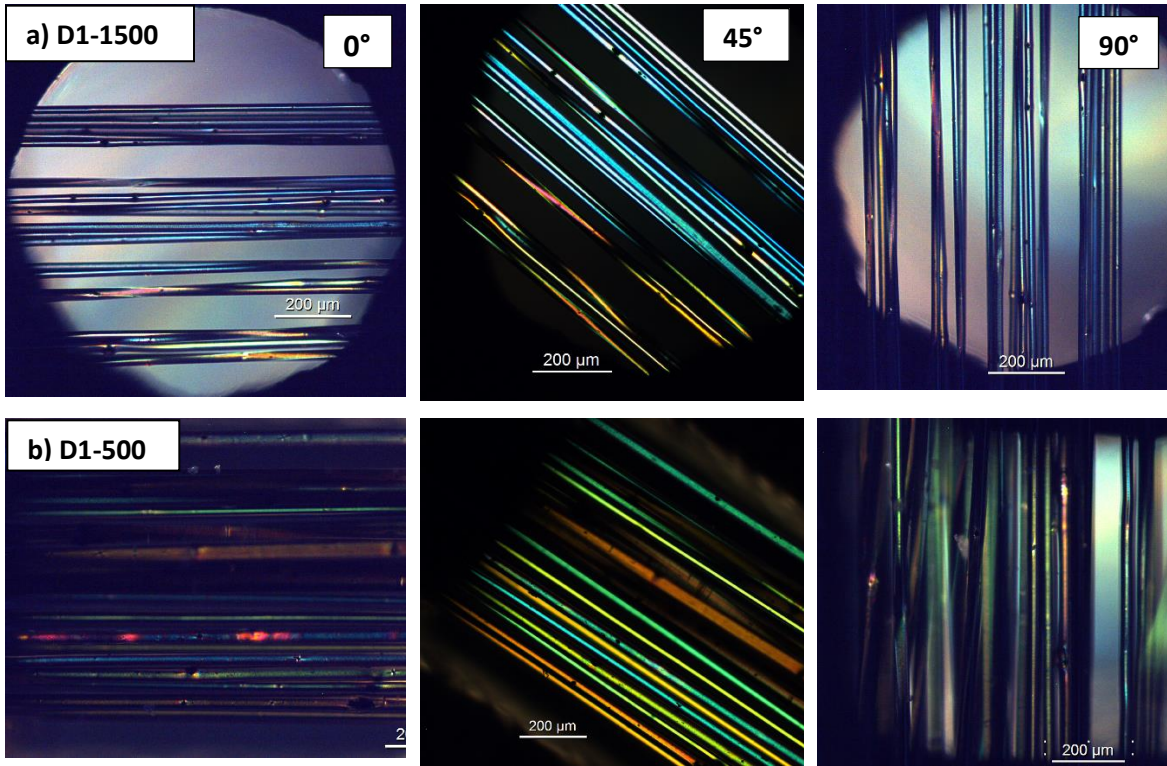


Figura 7.27 Imágenes de fibra bicomponente estirada D1-1500 (a) y D1-500 (b) en 0° y rotada a 45° y 90° con respecto en un sistema de polarización cruzado. (c) Gráfico de medición de intensidad de luz con respecto al ángulo de rotación de la muestra de fibra de 25 filamentos y el uso de objetivo10X.

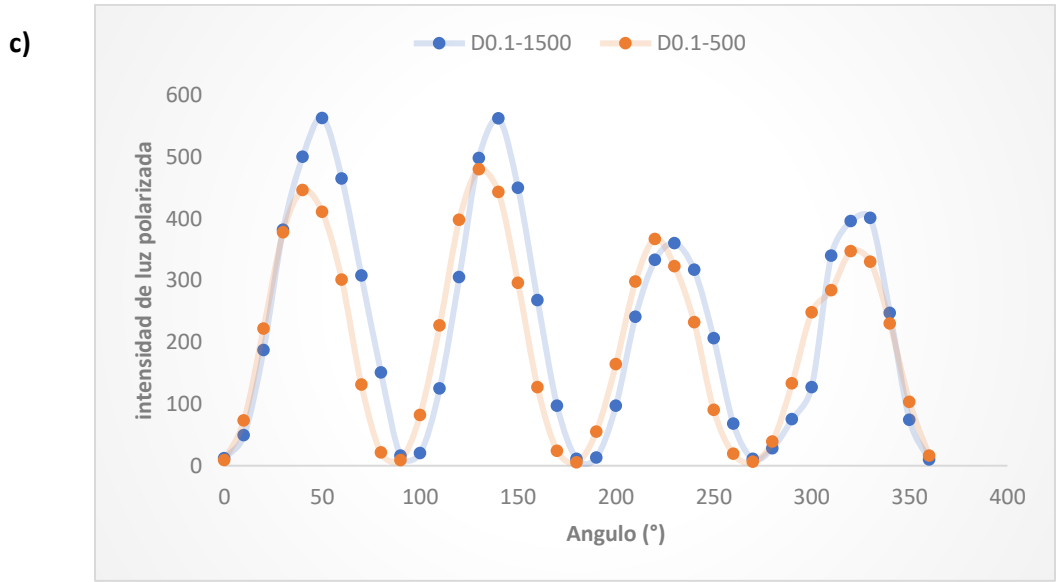
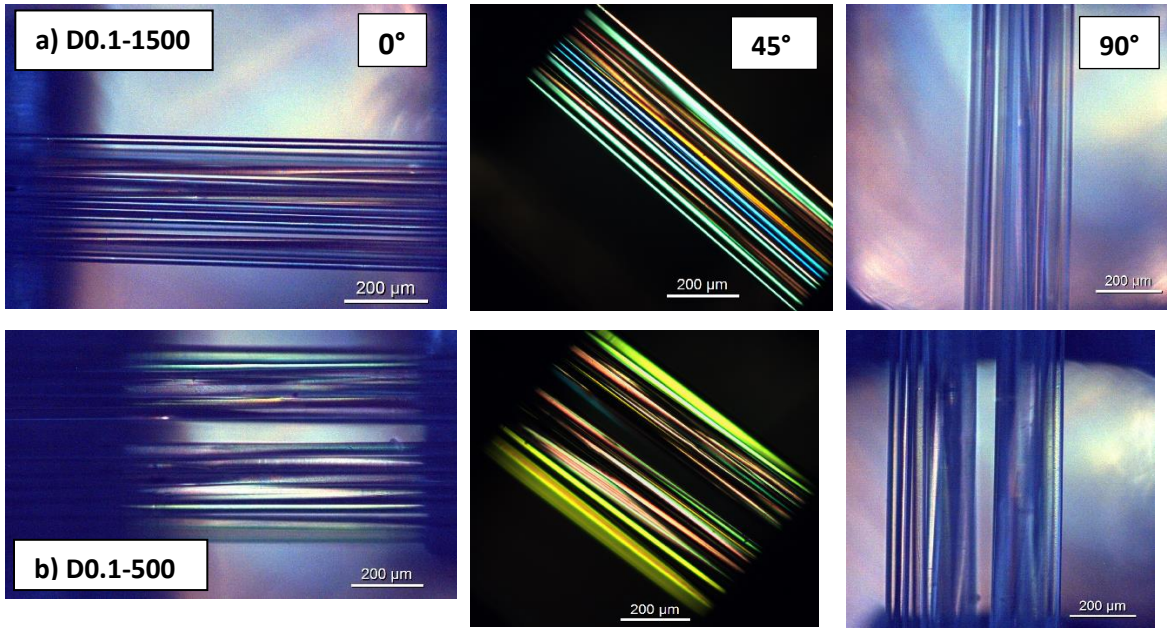


Figura 7.28 Imágenes de fibra bicomponente estirada D0.1-1500 (a) y D0.1-500 (b) en 0° y rotada a 45° y 90° con respecto en un sistema de polarización cruzado. (c) Gráfico de medición de intensidad de luz con respecto al ángulo de rotación de la muestra de fibra de 25 filamentos y el uso de objetivo 10X.

Este aumento en la intensidad de luz puede estar relacionada con el contenido de nanotubos de carbono presentes en el núcleo de la fibra, en este caso el porcentaje de contenido de MWCNTs es de 0.1% en peso. Esta menor cantidad de nanotubos de carbono puede permitir detectar una mayor intensidad de luz en las fibras ya que no aportan una coloración tan oscura de las fibras como aquellas con un contenido del 1% en peso de MWCNTs. El

análisis por microscopia de luz polarizada permitió observar el comportamiento óptico de las fibras bicomponente después de estirarlas y que proporciona información general acerca la orientación interna de las fibras. Debido a que fue posible observar los puntos de extinción y máximos en intensidad de luz en fibras se comprueba su anisotropía que está relacionada con la orientación de las cadenas poliméricas en su estructura interna y la preferencia en la orientación de estas en dirección al eje de las fibras.

8. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados del trabajo de investigación, en lo referente a la funcionalización de nanotubos de carbono con energía de ultrasonido se concluye lo siguiente. Se logró la modificación de la superficie de los MWCNTs con 8DA mediante la aplicación de energía de ultrasonido empleando un generador de ultrasonido de frecuencia fija (20kHz) de 750W utilizando diferentes porcentajes de intensidad de potencia de 35,45 y 55% W. Los resultados mostraron que el control del porcentaje de intensidad ultrasónica fue un parámetro importante que define la energía suministrada al medio acuoso y esta energía promueve la reacción entre moléculas de 8DA y grupos carboxílicos de la superficie en los nanotubos de carbono. En este estudio se utilizaron tres porcentajes de amplitud de potencia (35,45 y 55%W) y en los tres casos hubo evidencia de la presencia de funcionalización covalente de grupos amino en los MWCNTs. Sin embargo, con el uso de 45%W (D-MWCNT-US45) y que generó una intensidad ultrasónica de $0.134\text{W}/\text{cm}^2$ propicio el mayor porcentaje de incorporación de grupos amino (1.39 %At.) que se confirmó por el análisis XPS. Un mayor porcentaje de intensidad de potencia (D-MWCNT-US55) resultó en una disminución en la incorporación de grupos amino (1.17%At.) lo que puede ser resultado de daño a su estructura debido a la energía presente. Por lo tanto, la condición óptima para el tratamiento de nanotubos de carbono en este caso fue el uso de un porcentaje de intensidad de 45%W que genera una intensidad ultrasónica de $0.134\text{W}/\text{cm}^2$ suficiente para promover que la reacción entre los grupos 8DA y oxígeno en MWCNT ocurra de manera más eficiente, con 30min de tratamiento y a una temperatura moderada (60-70°C). La adición de grupos amino les confiere a los nanotubos de carbono un carácter más hidrofílico, mejorando su dispersión en disolventes polares. En base a los resultados, se concluye que el tratamiento de nanotubos de carbono por ultrasonido ofrece importantes ventajas, como la disminución del tiempo y menos etapas de tratamiento, esto lo convierte en una potencial alternativa para funcionalizar nanotubos de carbono con grupos amino de una manera práctica, amigable con el medio ambiente y fácil de escalar para adaptarse en los procesos a nivel industrial. Sobre el procesado de nanocompuestos a partir de Nylon-6 y nanotubos de carbono de pared múltiple con y sin funcionalización se concluye lo siguiente. A pesar de que no hubo una alta incorporación de grupos amino en los D-MWCNTs, la presencia de estos mejoró la

interacción de los nanotubos con el Nylon-6 en los nanocompuestos sobre todo para la carga de 0.1% en peso. Mediante el análisis por microscopía óptica y SEM se identificó que los MWCNTs pueden dispersarse homogéneamente en la matriz cuando se encuentra a baja concentraciones mientras que su eficiencia disminuye al incrementar su contenido. La funcionalización de nanotubos con grupos amino, así como el procesado del nanocompuesto por extrusión asistida con ultrasonido contribuyeron a mejorar la dispersión de los nanotubos de carbono en la matriz de Nylon-6. Del procesado y evaluación de fibras bicomponente a partir de nanocompuesto y resina virgen de Nylon-6 se concluye lo siguiente. La resistencia a la tensión en las fibras mejora con la presencia de nanocompuesto en el núcleo de fibra bicomponente y esta se pudo lograr con un contenido de nanotubos de carbono del 0.1% en peso. El estirado de la fibra suscitó una importante mejora en las propiedades de resistencia a la tensión y módulo de Young, en parte se atribuye a la orientación de moléculas del Nylon-6 bajo estados de relajación y estrés, pero también, a la dispersión de los nanotubos de carbono funcionalizados en la matriz polimérica de Nylon-6. De esta forma, la funcionalización con grupos amino pudo beneficiar en la afinidad entre los D-MWCNTs y la matriz de Nylon-6 que combinado con una menor carga de nanotubos de carbono (0.1% en peso) fue suficiente para lograr una mejor dispersión de los MWCNTs en el nanocompuesto, y que se reflejó en la mejora de la resistencia a la tensión y módulo de Young en la fibra bicomponente lo que beneficia a su desempeño mecánico en comparación con la fibra que solo contiene Nylon-6.

9. TRABAJO A FUTURO

- 1- Modificar condiciones de la relación volumen de solución acuosa/masa de diamina (8DA) para funcionalizar nanotubos de carbono de pared múltiple. Con la finalidad de observar su efecto en la eficiencia de la incorporación de grupos amino en los MWCNTs y continuar así optimizando el proceso para lograr incrementar la incorporación de grupos amino.
- 2- Llevar a cabo análisis de conductividad térmica en fibras bicomponente con contenido de nanotubos de 1% en peso.
- 3- Obtener fibra monocomponente a partir del nanocompuesto para estudiar sus propiedades mecánicas y hacer comparación con fibras bicomponente.
- 4- Completar la evaluación de fibras que incluye el estudio del efecto de otras condiciones de procesado por hilado en fundido como la dosificación de flujo másico y la proporción en configuración núcleo-coraza (50/50).
- 5- Ampliar la evaluación de las fibras incluyendo otras velocidades de estirado que permita completar información sobre el efecto de la relación de estirado y sus propiedades mecánicas y de hilado.
- 6- Incrementar contenido de nanotubos de carbono funcionalizados (2 y 5% en peso) en nanocompuesto para estudiar las propiedades de conductividad eléctrica y térmica en la obtención de fibra bicomponente núcleo-coraza.
- 7- Invertir la ubicación de los componentes en la configuración núcleo-coraza de fibra bicomponente para explorar las propiedades de absorción del nanocompuesto en la coraza.
- 8- Obtener mayor cantidad de fibra bicomponente (2-4 kilos) para someterla a pruebas de post-tratamiento como el texturizado y evaluar así su aplicabilidad en los siguientes procesos textiles.

10. REFERENCIAS

- [1] T. Kikutani *et al.*, “High-speed Melt Spinning of Bicomponent Fibers: Mechanism of Fiber Structure Development in Poly(ethylene terephthalate)/Polypropylene System.”
- [2] J. Guo and H. Xue Xiang, “Dewighting and Mechanical Properties of PTT/PA6 Bicomponent Filament Yarns.” [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/267506298>
- [3] M. Dasdemir, B. Maze, N. Anantharamaiah, and B. Pourdeyhimi, “Influence of polymer type, composition, and interface on the structural and mechanical properties of core/sheath type bicomponent nonwoven fibers,” *J Mater Sci*, vol. 47, no. 16, pp. 5955–5969, Aug. 2012, doi: 10.1007/s10853-012-6499-7.
- [4] M. Maqsood and G. Seide, “materials Novel Bicomponent Functional Fibers with Sheath/Core Configuration Containing Intumescent Flame-Retardants for Textile Applications,” 2019, doi: 10.3390/ma12193095.
- [5] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, and K. Schulte, “Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content,” *Compos Sci Technol*, vol. 64, no. 15 SPEC. ISS., pp. 2363–2371, 2004, doi: 10.1016/j.compscitech.2004.04.002.
- [6] J. Gao *et al.*, “Chemical Engineering of the Single-Walled Carbon Nanotube-Nylon 6 Interface,” 2006, doi: 10.1021/ja057484p.
- [7] E. Parodi, G. W. M. Peters, and L. E. Govaert, “Structure-properties relations for Polyamide 6, Part 1: Influence of the thermal history during compression moulding on deformation and failure kinetics,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 7, Jun. 2018, doi: 10.3390/polym10070710.
- [8] Ahroni S. M., *n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties*. New York: Wiley, 1997.
- [9] Kohan M. I., *Nylon Plastic Handbook*. New York: Hanser, 1995.
- [10] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, Nov. 2005, doi: 10.1038/nature04233.
- [11] K. Shirasu, G. Yamamoto, D. Nelias, and T. Hashida, “Mechanical and Fracture Properties of Carbon Nanotubes,” in *Carbon Nanotubes - Recent Progress*, InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.70578.
- [12] S. Iijima, “Helical microtubes of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, Oct. 1991.

- [13] J. R. Gong and J. R. Gong, "Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications," *Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications*, Sep. 2011, doi: 10.5772/1742.
- [14] S. Z. al Sheheri, Z. M. Al-Amshany, Q. A. al Sulami, N. Y. Tashkandi, M. A. Hussein, and R. M. El-Shishtawy, "The preparation of carbon nanofillers and their role on the performance of variable polymer nanocomposites," *Des Monomers Polym*, vol. 22, no. 1, pp. 8–53, Jan. 2019, doi: 10.1080/15685551.2019.1565664.
- [15] A. Eatemadi *et al.*, "Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications," *Nanoscale Res Lett*, vol. 9, no. 1, pp. 1–13, 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-393.
- [16] I.-Y. Jeon, D. W. Chang, N. A. Kumar, and J.-B. Baek, "Functionalization of Carbon Nanotubes," *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*, Aug. 2011, doi: 10.5772/18396.
- [17] C.-Y. Hu, Y.-J. Xu, S.-W. Duo, R.-F. Zhang, and M.-S. Li, "Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Surfactants and Polymers."
- [18] D. Chen, S. Kumar. Sharma, and Ackmez. Mudhoo, *Handbook on applications of ultrasound : sonochemistry for sustainability*. CRC Press, 2012.
- [19] J. H. Bang and K. S. Suslick, "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 10. pp. 1039–1059, Mar. 12, 2010. doi: 10.1002/adma.200904093.
- [20] R. J. Wood, J. Lee, and M. J. Bussemaker, "A parametric review of sonochemistry: Control and augmentation of sonochemical activity in aqueous solutions," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 38. Elsevier B.V., pp. 351–370, Sep. 01, 2017. doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.03.030.
- [21] K. S. Ojha, B. K. Tiwari, and C. P. O'Donnell, "Effect of Ultrasound Technology on Food and Nutritional Quality," in *Advances in Food and Nutrition Research*, vol. 84, Academic Press Inc., 2018, pp. 207–240. doi: 10.1016/bs.afnr.2018.01.001.
- [22] "The Chemical Effects of Ultrasound".
- [23] S. S. Maktedar, S. S. Mehetre, M. Singh, and R. K. Kale, "Ultrasound irradiation: A robust approach for direct functionalization of graphene oxide with thermal and antimicrobial aspects," *Ultrason Sonochem*, vol. 21, no. 4, pp. 1407–1416, 2014, doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.02.022.
- [24] J. A. Fuentes-García, J. Santoyo-Salzar, E. Rangel-Cortes, G. F. Goya, V. Cardozo-Mata, and J. A. Pescador-Rojas, "Effect of ultrasonic irradiation power on sonochemical synthesis of gold nanoparticles," *Ultrason Sonochem*, vol. 70, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105274.

- [25] H. S. Park *et al.*, “Sonochemical hybridization of carbon nanotubes with gold nanoparticles for the production of flexible transparent conducting films,” *Carbon N Y*, vol. 48, no. 5, pp. 1325–1330, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.11.054.
- [26] Y. Xing, “Synthesis and electrochemical characterization of uniformly-dispersed high loading Pt nanoparticles on sonochemically-treated carbon nanotubes,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 50, pp. 19255–19259, Dec. 2004, doi: 10.1021/jp046697i.
- [27] S. Liang, G. Li, and R. Tian, “Multi-walled carbon nanotubes functionalized with a ultrahigh fraction of carboxyl and hydroxyl groups by ultrasound-assisted oxidation,” *J Mater Sci*, vol. 51, no. 7, pp. 3513–3524, Apr. 2016, doi: 10.1007/s10853-015-9671-z.
- [28] Q. Li, Y. Ma, C. Mao, and C. Wu, “Grafting modification and structural degradation of multi-walled carbon nanotubes under the effect of ultrasonics sonochemistry,” *Ultrason Sonochem*, vol. 16, no. 6, pp. 752–757, 2009, doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.03.006.
- [29] D. Q. Yang, J. F. Rochette, and E. Sacher, “Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by mild aqueous sonication,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 16, pp. 7788–7794, Apr. 2005, doi: 10.1021/jp045147h.
- [30] S. Mallakpour, A. Abdolmaleki, and F. Azimi, “Ultrasonic-assisted biosurface modification of multi-walled carbon nanotubes with Thiamine and its influence on the properties of PVC/Tm-MWCNTs nanocomposite films,” *Ultrason Sonochem*, vol. 39, pp. 589–596, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.05.028.
- [31] C. Cabello, S. Rincón, P. Bartolo, J. Ruiz-Espinoza, and A. Zepeda, “Incorporation of organic groups on the surface of multi-walled carbon nanotubes using an ultrasonic tip,” *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 26, no. 8, pp. 502–509, Aug. 2018, doi: 10.1080/1536383X.2018.1453500.
- [32] P. A. de León-Martínez *et al.*, “Ultrasound-Assisted Surface Modification of MWCNT Using Organic Acids,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 1, pp. 1–13, Dec. 2020, doi: 10.3390/ma14010072.
- [33] G. J. Price, M. Nawaz, T. Yasin, and S. Bibi, “Sonochemical modification of carbon nanotubes for enhanced nanocomposite performance,” *Ultrason Sonochem*, vol. 40, pp. 123–130, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.02.021.
- [34] A. J. Crosby and J. Y. Lee, “Polymer nanocomposites: The ‘nano’ effect on mechanical properties,” *Polymer Reviews*, vol. 47, no. 2, pp. 217–229, Apr. 2007, doi: 10.1080/15583720701271278.
- [35] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. E. Gorga, “Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview,” *J*

- Compos Mater*, vol. 40, no. 17, pp. 1511–1575, Sep. 2006, doi: 10.1177/0021998306067321.
- [36] N. Fedullo, E. Sorlier, M. Sclavons, C. Bailly, J. M. Lefebvre, and J. Devaux, “Polymer-based nanocomposites: Overview, applications and perspectives,” *Prog Org Coat*, vol. 58, no. 2–3, pp. 87–95, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.porgcoat.2006.09.028.
- [37] M. I. B. Tavares *et al.*, “Polymer Nanocomposites,” *Nanostructured Materials - Fabrication to Applications*, Jul. 2017, doi: 10.5772/INTECHOPEN.68142.
- [38] A. I. Isayev, R. Kumar, and T. M. Lewis, “Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer-nanocomposites containing carbon nanotubes,” *Polymer (Guildf)*, vol. 50, no. 1, pp. 250–260, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2008.10.052.
- [39] S. Lapshin, S. K. Swain, and A. I. Isayev, “Ultrasound aided extrusion process for preparation of polyolefin-clay nanocomposites,” *Polym Eng Sci*, vol. 48, no. 8, pp. 1584–1591, Aug. 2008, doi: 10.1002/pen.21135.
- [40] J. Zhong and A. I. Isayev, “Ultrasonically assisted compounding of CNT with polypropylenes of different molecular weights,” *Polymer (Guildf)*, vol. 107, pp. 130–146, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.POLYMER.2016.11.006.
- [41] J. Zhong and A. I. Isayev, “Properties of polyetherimide/graphite composites prepared using ultrasonic twin-screw extrusion,” *J Appl Polym Sci*, vol. 132, no. 5, Feb. 2015, doi: 10.1002/APP.41397.
- [42] C. Ávila-Orta, C. Espinoza-González, G. Martínez-Colunga, D. Bueno-Baqués, A. Maffezzoli, and F. Lionetto, “An overview of progress and current challenges in ultrasonic treatment of polymer melts,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 32, no. SUPPL.1, Mar. 2013, doi: 10.1002/ADV.21303.
- [43] C. Cabello-Alvarado *et al.*, “Composites based on nylon 6/clinoptilolite by ultrasound-assisted extrusion for enhanced flame retardant and mechanical properties,” *Polymer Bulletin*, pp. 1–17, Feb. 2021, doi: 10.1007/S00289-021-03582-4/TABLES/5.
- [44] C. Cabello-Alvarado *et al.*, “Melt-Mixed Thermoplastic Nanocomposite Containing Carbon Nanotubes and Titanium Dioxide for Flame Retardancy Applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 7, Jul. 2019, doi: 10.3390/POLYM11071204.
- [45] J. C. Pérez-Medina *et al.*, “Metamaterial behavior of polymer nanocomposites based on polypropylene/multi-walled carbon nanotubes fabricated by means of ultrasound-assisted extrusion,” *Materials*, vol. 9, no. 11, 2016, doi: 10.3390/ma9110923.
- [46] R. Sierra-Ávila *et al.*, “Synthesis and thermomechanical characterization of nylon 6/Cu nanocomposites produced by an ultrasound-assisted extrusion method,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/4792735.

- [47] C. A. Ávila-Orta *et al.*, “Ultrasound-Assist Extrusion Methods for the Fabrication of Polymer Nanocomposites Based on Polypropylene/Multi-Wall Carbon Nanotubes,” *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 11, pp. 7900–7912, 2015, doi: 10.3390/MA8115431.
- [48] C. A. Ávila-Orta *et al.*, “Ultrasound-Assisted Melt Extrusion of Polymer Nanocomposites,” *Nanocomposites - Recent Evolutions*, Nov. 2018, doi: 10.5772/INTECHOPEN.80216.
- [49] M. Ates, A. A. Eker, and B. Eker, “Carbon nanotube-based nanocomposites and their applications,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 31, no. 18. Taylor and Francis Ltd., pp. 1977–1997, Sep. 17, 2017. doi: 10.1080/01694243.2017.1295625.
- [50] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, and W. de Zhang, “Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 19, pp. 7214–7222, Sep. 2004, doi: 10.1021/ma049132t.
- [51] E. Logakis *et al.*, “Structure-property relationships in polyamide 6/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites,” *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 47, no. 8, pp. 764–774, Apr. 2009, doi: 10.1002/polb.21681.
- [52] R. Haggenueller, F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, “Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 7, pp. 2381–2388, Mar. 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.01.087.
- [53] J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu, and F. Liu, “Polymorphism of nylon-6 in multiwalled carbon nanotubes/nylon-6 composites,” *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 44, no. 10, pp. 1499–1512, May 2006, doi: 10.1002/polb.20808.
- [54] K. Saeed and S. Y. Park, “Preparation of multiwalled carbon nanotube/nylon-6 nanocomposites by in situ polymerization,” *J Appl Polym Sci*, vol. 106, no. 6, pp. 3729–3735, Dec. 2007, doi: 10.1002/app.26942.
- [55] E. Kvavadze *et al.*, “30,000-year-old wild flax fibers,” *Science*, vol. 325, no. 5946. p. 1359, 2009. doi: 10.1126/science.1175404.
- [56] I. Schwarz and S. Kovačević, “Textile Application: From Need to Imagination,” in *Textiles for Advanced Applications*, InTech, 2017. doi: 10.5772/intechopen.68376.
- [57] “The Manufacture of Viscose Rayon Fibres R Aitken Courtaulds plc PO Box 111 Lockhurst Lane Coventry CV6 5RS,” 1982.
- [58] G. 6 Kauffman and G. B. Kauffman, “products of chemistry The First Semi-synthetic Fiber Product,” 1993.
- [59] American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks, “Foundations of Polymer Science: Wallace Carothers and the Development of Nylon,”

<http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carotherspolymers.html> (accessed October 10, 2022).

- [60] A. M. Manich *et al.*, “Texturing, stretching and relaxation behaviour of polylactide multifilament yarns,” *Textile Research Journal*, vol. 81, no. 17, pp. 1788–1795, 2011, doi: 10.1177/0040517511411972.
- [61] J. H. Oh and C. H. Park, “The effect of fiber type and yarn diameter on superhydrophobicity, self-cleaning property, and water spray resistance,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 5, pp. 1–21, Mar. 2021, doi: 10.3390/polym13050817.
- [62] A. Richard. Horrocks and Subhash. Anand, *Handbook of technical textiles*. CRC Press/Woodhead Pub, 2000.
- [63] W. H. Kohler, P. Shrikhande, and A. J. McHugh, “Modeling melt spinning of PLA fibers,” *J Macromol Sci Phys*, vol. 44 B, no. 2, pp. 185–202, Mar. 2005, doi: 10.1081/MB-200049786.
- [64] B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn, “Poly(lactic acid) fiber: An overview,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 4, pp. 455–482, Apr. 2007. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005.
- [65] Franz. Fourné, *Synthetic fibers : machines and equipment, manufacture, properties : handbook for plant engineering, machine design, and operation*. Hanser, 1999.
- [66] X. Zhang, B. G. Min, and S. Kumar, “Solution Spinning and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Soybean Protein Blend Fibers,” 2003.
- [67] “Handbook of textile fibre structure i.” [Online]. Available: www.woodheadpublishing.com.
- [68] “Handbook of yarn production.”
- [69] G. K. Sharma, N. R. James, G. K. Sharma, and N. R. James, “Electrospinning: The Technique and Applications,” *Recent Developments in Nanofibers Research [Working Title]*, Aug. 2022, doi: 10.5772/INTECHOPEN.105804.
- [70] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, and Y. Xia, “Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications Graphical Abstract HHS Public Access,” *Chem Rev*, vol. 119, no. 8, pp. 5298–5415, 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00593.
- [71] Z. Zhang, D. Ji, H. He, and S. Ramakrishna, “Electrospun ultrafine fibers for advanced face masks,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 143, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MSER.2020.100594.
- [72] J. P. Penning, J. van Ruiten, R. Brouwer, and W. Gabriëlse, “Orientation and structure development in melt-spun Nylon-6 fibres,” *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 19, pp. 5869–5876, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00535-4.

- [73] J. Wesołowski and K. Płachta, "The Polyamide Market," *IBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, vol. 120, no. 6, pp. 12–18, 2016.
- [74] T. Matsuo, "Fibre materials for advanced technical textiles," *Textile Progress*, vol. 40, no. 2, pp. 87–121, Jun. 2008, doi: 10.1080/00405160802133028.
- [75] R. L. Shishoo, "Technical textiles-Technological and market developments and trends," 1997.
- [76] A. Aldalbahi, M. E. El-Naggat, M. H. El-Newehy, M. Rahaman, M. R. Hatshan, and T. A. Khatatb, "polymers Effects of Technical Textiles and Synthetic Nanofibers on Environmental Pollution," 2021, doi: 10.3390/polym13.
- [77] C. Caicedo, L. Melo-López, C. Cabello-Alvarado, V. J. Cruz-Delgado, and C. A. Ávila-Orta, "Biodegradable polymer nanocomposites applied to technical textiles: A review," *DYNA (Colombia)*, vol. 86, no. 211, pp. 288–299, Oct. 2019, doi: 10.15446/dyna.v86n211.80230.
- [78] A. Harlin, H. Myllymäki, and K. Grahn, "POLYMERIC OPTICAL FIBRES AND FUTURE PROSPECTS IN TEXTILE INTEGRATION," 2002. [Online]. Available: <http://www.autexrj.org/No5/0036.pdf>
- [79] I. Schwarz, S. Kovačević, I. Schwarz, and S. Kovačević, "Textile Application: From Need to Imagination," *Textiles for Advanced Applications*, Sep. 2017, doi: 10.5772/INTECHOPEN.68376.
- [80] A. Jalal Uddin, "Coatings for technical textile yarns," in *Technical Textile Yarns*, Elsevier Inc., 2010, pp. 140–184. doi: 10.1533/9781845699475.1.140.
- [81] F. L. Zhou and R. H. Gong, "Manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns," *Polymer International*, vol. 57, no. 6, pp. 837–845, Jun. 2008. doi: 10.1002/pi.2395.
- [82] R. A. Angelova and R. A. Angelova, "Non-Woven Textiles in the Indoor Environment," *Non-woven Fabrics*, Mar. 2016, doi: 10.5772/61324.
- [83] M. M. Takematsu, M. F. Diniz, E. da Costa Mattos, and R. de Cássia Lazzarini Dutra, "Sheath-core bicomponent fiber characterization by FT-IR and other analytical methodologies," *Polimeros*, vol. 28, no. 4, pp. 339–347, Aug. 2018, doi: 10.1590/0104-1428.09016.
- [84] F. A. Reifler, R. Hufenus, M. Krehel, E. Zraggen, R. M. Rossi, and L. J. Scherer, "Polymer optical fibers for textile applications - Bicomponent melt spinning from cyclic olefin polymer and structural characteristics revealed by wide angle X-ray diffraction," *Polymer (Guildf)*, vol. 55, no. 22, pp. 5695–5707, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.polymer.2014.08.071.

- [85] S. Zhu, X. Meng, X. Yan, and S. Chen, "Evidence for bicomponent fibers: A review," *E-Polymers*, vol. 21, no. 1. Walter de Gruyter GmbH, pp. 636–653, Jan. 01, 2021. doi: 10.1515/epoly-2021-0067.
- [86] M. Naeimirad, A. Zadhoush, R. Kotek, R. E. Neisiany, S. N. Khorasani, and S. Ramakrishna, "Recent advances in core/shell bicomponent fibers and nanofibers: A review," *J. Appl. Polym. Sci*, vol. 135, p. 46265, 2018, doi: 10.1002/app.46265.
- [87] D. Zhang, "Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers," 2014. [Online]. Available: <http://store.elsevier.com/>
- [88] K. Flynn, R. O'Leary, C. Roux, and B. J. Reedy, "Forensic analysis of bicomponent fibers using infrared chemical imaging," *J Forensic Sci*, vol. 51, no. 3, pp. 586–596, May 2006, doi: 10.1111/j.1556-4029.2006.00116.x.
- [89] A. El-Salmawy, M. Miyamoto, and Y. Kimura, "Preparing a Core-Sheath Bicomponent Fiber of Poly(butylene Terephthalate)/Poly(butylene Succinate-co-L-lactate)."
- [90] N. Roungpaisan, W. Takarada, and T. Kikutani, "High-speed melt spinning of sheath/core bicomponent fibers of poly(L-lactide)s with different molecular weight," in *AIP Conference Proceedings*, Feb. 2019, vol. 2065. doi: 10.1063/1.5088288.
- [91] J. Guo and H. Xue Xiang, "Dewighting and Mechanical Properties of PTT/PA6 Bicomponent Filament Yarns." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/267506298>
- [92] "High-Speed Melt Spinning of Sheath-Core Bicomponent Polyester Fibers: High and Low Molecular Weight Poly(ethylene Terephthalate) Systems."
- [93] Y. B. Choi and S. Y. Kim, "Effects of interface on the dynamic mechanical properties of PET/nylon 6 bicomponent fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, pp. 2083–2093, 1999.
- [94] Kaufmannjoseff, "NOVELLBI-COMPONENTTFIBERSSFORRTHEEMECHANICALL REINFORCEMENTTOFFCONCRETEE."
- [95] N. Sgriccia, M. C. Hawley, and M. Misra, "Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites," *Compos Part A Appl Sci Manuf*, vol. 39, no. 10, pp. 1632–1637, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2008.07.007.
- [96] J. Andrzejewski, M. Szostak, J. Krasucki, M. Barczewski, and T. Sterzyński, "Development and Characterization of the Injection-Molded Polymer Composites Made from Bicomponent Fibers," *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, vol. 54, no. 1, pp. 33–46, Jan. 2015, doi: 10.1080/03602559.2014.935414.
- [97] C. C. Hu, S. S. Chang, and N. Y. Liang, "Preparation and characterization of carbon black/polybutylene terephthalate/polyethylene terephthalate antistatic fiber with

- sheath-core structure,” *Journal of the Textile Institute*, vol. 107, no. 8, pp. 976–984, Aug. 2015, doi: 10.1080/00405000.2015.1077022.
- [98] S. Kazemi, M. R. M. Mojtahedi, W. Takarada, and T. Kikutani, “Morphology and crystallization behavior of nylon 6-clay/neat nylon 6 bicomponent nanocomposite fibers,” *J Appl Polym Sci*, vol. 131, no. 6, Mar. 2014, doi: 10.1002/app.39996.
- [99] V. Datsyuk *et al.*, “Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes,” *Carbon N Y*, vol. 46, no. 6, pp. 833–840, May 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.
- [100] S. Botti, A. Rufoloni, T. Rindzevicius, and M. S. Schmidt, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Characterization of Pristine and Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene,” in *Raman Spectroscopy*, InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.74065.
- [101] R. Graupner, “Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, no. 6, pp. 673–683, Jun. 2007. doi: 10.1002/jrs.1694.
- [102] S. Botti, A. Rufoloni, T. Rindzevicius, and M. S. Schmidt, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Characterization of Pristine and Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene,” in *Raman Spectroscopy*, InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.74065.
- [103] R. Yañez-Macias *et al.*, “Covalent grafting of unfunctionalized pristine MWCNT with Nylon-6 by microwave assist in-situ polymerization,” *Polymer (Guildf)*, vol. 185, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.121946.
- [104] H. Meng, G. X. Sui, P. F. Fang, and R. Yang, “Effects of acid- and diamine-modified MWNTs on the mechanical properties and crystallization behavior of polyamide 6,” *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 2, pp. 610–620, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2007.12.001.
- [105] C. Cabello, P. Bartolo, S. Rincón, D. Cabañas, and A. Zepeda, “Modification of multi-walled carbon nanotubes with 1,4-diaminobutane dihydrochloride through heating at reflux,” *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 25, no. 6, pp. 348–354, Jun. 2017, doi: 10.1080/1536383X.2017.1305357.
- [106] H. Rennhofer and B. Zanghellini, “Dispersion state and damage of carbon nanotubes and carbon nanofibers by ultrasonic dispersion: A review,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, MDPI AG, Jun. 01, 2021. doi: 10.3390/nano11061469.
- [107] P. Riesz and T. Kondo, “FREE RADICAL FORMATION INDUCED BY ULTRASOUND AND ITS BIOLOGICAL IMPLICATIONS,” 1992.
- [108] P. Keinänen *et al.*, “Optimized dispersion quality of aqueous carbon nanotube colloids as a function of sonochemical yield and surfactant/CNT ratio,” *Heliyon*, vol. 4, no. 9, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.heliyon.2018.e00787.

- [109] A. Sesis *et al.*, “Influence of acoustic cavitation on the controlled ultrasonic dispersion of carbon nanotubes,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 48, pp. 15141–15150, Dec. 2013, doi: 10.1021/jp410041y.
- [110] K. Yang, Z. L. Yi, Q. F. Jing, R. L. Yue, W. Jiang, and D. H. Lin, “Sonication-assisted dispersion of carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant SDBS: The role of sonication energy,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 58, no. 17, pp. 2082–2090, Jun. 2013, doi: 10.1007/s11434-013-5697-2.
- [111] C. C. Chusuei and M. Wayu, “Characterizing Functionalized Carbon Nanotubes for Improved Fabrication in Aqueous Solution Environments.” [Online]. Available: www.intechopen.com
- [112] A. Henglein, “Chemical effects of continuous and pulsed ultrasound in aqueous solutions,” 1995.
- [113] M. Li, M. Boggs, T. P. Beebe, and C. P. Huang, “Oxidation of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous solutions by ozone as affected by ultrasound,” *Carbon N Y*, vol. 46, no. 3, pp. 466–475, Mar. 2008, doi: 10.1016/j.carbon.2007.12.012.
- [114] J. H. Bang and K. S. Suslick, “Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 10, pp. 1039–1059, Mar. 12, 2010. doi: 10.1002/adma.200904093.
- [115] J. A. Fuentes-García, J. Santoyo-Salzar, E. Rangel-Cortes, G. F. Goya, V. Cardozo-Mata, and J. A. Pescador-Rojas, “Effect of ultrasonic irradiation power on sonochemical synthesis of gold nanoparticles,” *Ultrason Sonochem*, vol. 70, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105274.
- [116] T. Uchida, M. Yoshioka, and R. Horiuchi, “Effect of dissolved oxygen level of water on ultrasonic power measured using calorimetry,” *Jpn J Appl Phys*, vol. 57, no. 7, Jul. 2018, doi: 10.7567/JJAP.57.07LC04.
- [117] T. Thanh Nguyen, Y. Asakura, S. Koda, and K. Yasuda, “Dependence of cavitation, chemical effect, and mechanical effect thresholds on ultrasonic frequency,” *Ultrason Sonochem*, vol. 39, pp. 301–306, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.04.037.
- [118] T. A. Mamvura, S. E. Iyuke, and A. E. Paterson, “Energy changes during use of high-power ultrasound on food grade surfaces,” *S Afr J Chem Eng*, vol. 25, pp. 62–73, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.sajce.2017.12.001.
- [119] C. J. C. Alvarado *et al.*, “Modificación de nanotubos de carbono de pared múltiple utilizando energía de ultrasonido a diferentes potencias,” *Afinidad*, vol. 73, no. 576, Dec. 2016, Accessed: Jan. 26, 2022. [Online]. Available: <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/318422>

- [120] D. Q. Yang, J. F. Rochette, and E. Sacher, "Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by mild aqueous sonication," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 16, pp. 7788–7794, Apr. 2005, doi: 10.1021/jp045147h.
- [121] "Modificación superficial de MWCNTs asistida por US-2014".
- [122] C. M. Q. Le, X. T. Cao, and K. T. Lim, "Ultrasound-promoted direct functionalization of multi-walled carbon nanotubes in water via Diels-Alder 'click chemistry,'" *Ultrason Sonochem*, vol. 39, pp. 321–329, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.04.042.
- [123] C. Cabello, S. Rincón, P. Bartolo, J. Ruiz-Espinoza, and A. Zepeda, "Incorporation of organic groups on the surface of multi-walled carbon nanotubes using an ultrasonic tip," *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 26, no. 8, pp. 502–509, Aug. 2018, doi: 10.1080/1536383X.2018.1453500.
- [124] M. Faghihi, A. Shojaei, and R. Bagheri, "Characterization of polyamide 6/carbon nanotube composites prepared by melt mixing-effect of matrix molecular weight and structure," *Compos B Eng*, vol. 78, pp. 50–64, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.03.049.
- [125] J. Roberto Bautista-Quijano, H. Brünig, and G. Heinrich, "Strain sensing, electrical and mechanical properties of polycarbonate/ multiwall carbon nanotube monofilament fibers fabricated by melt spinning," 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.11.030.
- [126] V. K. Rangari, M. Yousuf, S. Jeelani, M. X. Pulikkathara, and V. N. Khabashesku, "Alignment of carbon nanotubes and reinforcing effects in nylon-6 polymer composite fibers," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 24, Jun. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/24/245703.
- [127] J. Zhang, X. Gao, X. Zhang, H. Liu, H. Zhang, and X. Zhang, "Polyamide 66 and amino-functionalized multi-walled carbon nanotube composites and their melt-spun fibers," *J Mater Sci*, vol. 54, doi: 10.1007/s10853-019-03619-0.
- [128] K. S. Jeon, R. Nirmala, R. Navamathavan, and H. Y. Kim, "Mechanical behavior of electrospun Nylon66 fibers reinforced with pristine and treated multi-walled carbon nanotube fillers," *Ceram Int*, vol. 39, no. 7, pp. 8199–8206, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.04.003.
- [129] F. Puch and C. Hopmann, "Nylon 6/multiwalled carbon nanotube composites: Effect of the melt-compounding conditions and nanotube content on the morphology, mechanical properties, and rheology," *J Appl Polym Sci*, vol. 131, no. 20, Oct. 2014, doi: 10.1002/app.40893.
- [130] H. W. Starkweather, G. E. Moore, J. E. Hansen, T. M. Roder, and R. E. Brooks, "Effect of Crystallinity on the Properties of Nylons," 1956.

- [131] T. D. Fornes and D. R. Paul, "Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 14, pp. 3945–3961, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00344-6.
- [132] S. H. Hwang *et al.*, "Effects of process parameters and surface treatments of graphene nanoplatelets on the crystallinity and thermomechanical properties of polyamide 6 composite fibers," *Compos B Eng*, vol. 100, pp. 220–227, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.06.062.
- [133] J. Junkasem, R. Rujiravanit, B. P. Grady, and P. Supaphol, "X-ray diffraction and dynamic mechanical analyses of α -chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite nanofibers," *Polym Int*, vol. 59, no. 1, pp. 85–91, Jan. 2010, doi: 10.1002/PI.2693.
- [134] F. J. Martínez Casado, J. A. R. Cheda, and M. Ramos Riesco, "Luz Polarizada: Aplicación al Estudio de Materiales Metal Soaps in Art View project Metal Soaps in Art View project." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/290602305>
- [135] J. Dugas, I. Pierrejean, J. Farenc, and J. P. Peichot, "Birefringence and internal stress in polystyrene optical fibers."
- [136] H. A. Gaur and H. de Vries, "On the Refractive Indexes and Birefringence of Nylon 6 Yarns as a Function of Draw Ratio and Strain," 1975.
- [137] A. A. Hamza, T. Z. N. Sokkar, K. A. El-Farahaty, and H. M. El-Dessouky, "Determination of the intrinsic birefringence of polymeric fibres," *Polym Test*, vol. 23, no. 2, pp. 203–208, Apr. 2004, doi: 10.1016/S0142-9418(03)00081-3.
- [138] D. Kołbuk, P. Sajkiewicz, and T. A. Kowalewski, "Optical birefringence and molecular orientation of electrospun polycaprolactone fibers by polarizing-interference microscopy," *Eur Polym J*, vol. 48, no. 2, pp. 275–283, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2011.11.012.
- [139] I. M. Fouda, "Evaluation of the Form Birefringence and Other Structural Parameters Due to Thermal Annealing for Nylon 6 Fibers," 2002.
- [140] M. Aldaba *et al.*, "MEDIDA DE LA BIRREFRINGENCIA ÓPTICA EN LAS FIBRAS TEXTILES. PARTE 1. DEMOSTRACIÓN TEÓRICA."
- [141] A. Amiri, M. Maghrebi, M. Baniadam, and S. Zeinali Heris, "One-pot, efficient functionalization of multi-walled carbon nanotubes with diamines by microwave method," *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 23, pp. 10261–10266, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.07.039.
- [142] M. Andrade-Guel *et al.*, "Surface Modification of Graphene Nanoplatelets by Organic Acids and Ultrasonic Radiation for Enhance Uremic Toxins Adsorption," *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 5, Mar. 2019, doi: 10.3390/ma12050715.

- [143] C. Cabello-Alvarado *et al.*, “Graphene Nanoplatelets Modified with Amino-Groups by Ultrasonic Radiation of Variable Frequency for Potential Adsorption of Uremic Toxins,” *Nanomaterials (Basel)*, vol. 9, no. 9, Sep. 2019, doi: 10.3390/NANO9091261.
- [144] M. Andrade-Guel *et al.*, “Synthesis of Nylon 6/Modified Carbon Black Nanocomposites for Application in Uric Acid Adsorption.,” *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 22, pp. 1–19, Nov. 2020, doi: 10.3390/ma13225173.
- [145] M. Andrade-Guel *et al.*, “Nanocomposite PLA/C20A Nanoclay by Ultrasound-Assisted Melt Extrusion for Adsorption of Uremic Toxins and Methylene Blue Dye.,” *Nanomaterials (Basel)*, vol. 11, no. 10, Sep. 2021, doi: 10.3390/nano11102477.

11. APÉNDICES

APÉNDICE A1: CUANTIFICACIÓN DE GRUPOS AMINO EN MWCNTs POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

El análisis termogravimétrico provee información sobre la estabilidad térmica de los nanotubos de carbono, sin embargo, también es posible hacer una estimación del contenido en la muestra en función de su pérdida de masa a cierta temperatura. Se hizo uso de esta técnica para estimar el porcentaje de grupos amino en la superficie de nanotubos de carbono. La **Figura A1.1** muestra los termogramas de los nanotubos de carbono antes y después del tratamiento de modificación con 8DA con ultrasonido y los datos de pérdida de masa a diferentes intervalos de temperatura se resumen en la **Tabla A1.1**. Los nanotubos de carbono sin modificar (S-MWCNT) exhibieron una pérdida de masa del 0.69% en un intervalo de temperatura de 100-300°C que puede asociarse a la humedad presente en la muestra debido a grupos carboxilo presentes. Los nanotubos de carbono modificados con grupos amino (D-MWCNT) presentaron para las tres intensidades de potencia estudiadas una ligera disminución en la estabilidad térmica comparada con los nanotubos de carbono sin tratamiento. En el intervalo de 300-475 °C se encontró una pérdida de masa de 1.66%, 1.90 % y 1.90 % que corresponde a la intensidad de potencia del 35, 45 y 55 % W, respectivamente. Se ha reportado que la degradación de los grupos amino se puede dar en un intervalo cercano entre 100-350 °C [141], por lo que esta pérdida de masa de los D-MWCNT a este intervalo puede atribuirse a los grupos amino incorporados en la superficie de los nanotubos de carbono. La diferencia en la pérdida de masa entre los D-MWCNT a 45% W y 55% W no fue tan significativa indicando que para estas condiciones analizadas el empleo de una intensidad de potencia mayor a 45% W no genera un aumento en la incorporación de grupos amino. Los valores del porcentaje de pérdida de masa entre 100-300°C para los nanotubos de carbono con tratamiento de ultrasonido fueron de 0.69-1.03%, los cuales aumentaron con respecto a los nanotubos sin tratamiento (0.69%), esto sugiere que la funcionalización de los MWCNTs con grupos amino les proporcionó una mayor capacidad para absorber agua lo cual se favorece debido a la interacción de estos grupos funcionales con las moléculas de agua. El análisis por TGA permitió la estimación de la incorporación de grupos amino en función de su pérdida de masa, en base al análisis se puede confirmar la modificación con grupos amino

por ultrasonido con un aproximado de porcentaje en masa de funcionalización del 1.66 al 1.90%, lo cual está acorde al análisis FTIR y XPS en los que se demostró la presencia de grupos propios de la reacción con diamina pero con una baja intensidad de banda lo que fue un indicativo de un menor porcentaje de funcionalización como se estimó aquí por TGA.

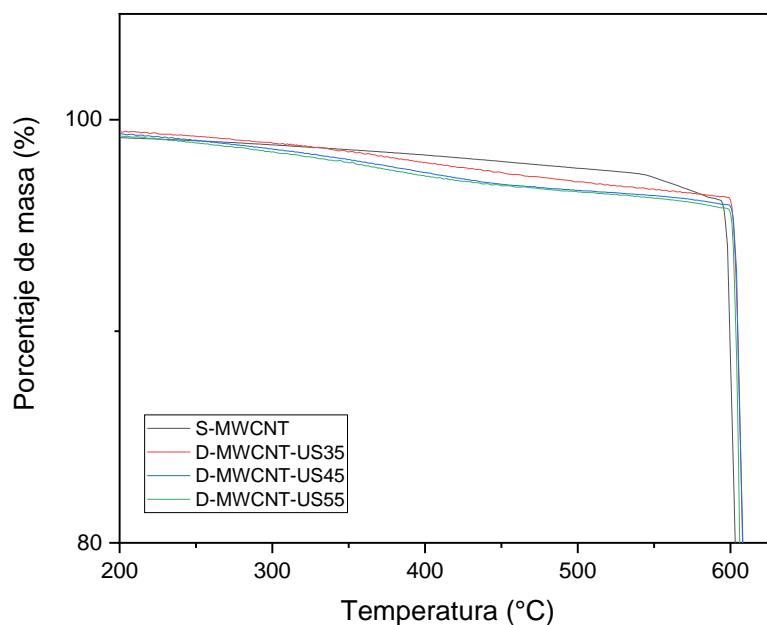


Figura A1.1. Análisis TGA de pruebas de nanotubos de carbono sin tratamiento (S-MWCNT) y funcionalizados con 8DA (D-MWCNT) por ultrasonido de frecuencia fija con intensidades de potencia de 35,45 y 55% W.

Tabla A1.1. Datos de pérdida de masa obtenidos por análisis TGA en S-MWCNT y D-MWCNT funcionalizados con 8DA mediante por ultrasonido de frecuencia fija con intensidades de potencia de 35, 45 y 55 % W.

Muestra	Pérdida de masa a 100-300°C (%)	Pérdida de masa a 300-475 °C (%)	Pérdida de masa a 475-700°C (%)	Residuo (%)
S-MWCNT	0.69	--	96.83	2.48
D-MWCNT-US35	0.63	1.66	93.86	3.85
D-MWCNT-US45	1.03	1.90	94.88	2.12
D-MWCNT-US55	1.03	1.90	94.97	2.10

APÉNDICE A2: PRUEBAS DE RESISTENCIA ELÉCTRICA EN FIBRAS BICOMPONENTE SELECCIONADAS

Para explorar las propiedades eléctricas con las que cuentan las fibras sintéticas bicomponente después de procesarse y estirarse, se llevaron a cabo pruebas en algunas fibras bicomponente. Las fibras seleccionadas se sometieron a la medición de su resistencia eléctrica mediante un equipo LCD de corriente alterna, la muestra consistió en la unión de tres fibras multifilamento con una longitud de 2cm y soportadas con adhesivo suave para evitar su movimiento durante la medición. La medición se realizó variando la frecuencia en 10kHz, 100kHz, 1MHz y 2MHz, con un voltaje en todos los casos de 2.0 volts. La **Figura A2.1** muestra el equipo LCD en el cual se llevaron a cabo las pruebas eléctricas y **Tabla A2.1** incluye las mediciones de resistencia eléctrica que se determinaron para cada frecuencia. La **Figura A2.2** presenta el gráfico comparativo de las resistencias eléctricas que se midieron en la fibra estirada, aunque por la forma, relación de longitud/diámetro y bajo contenido de nanotubos de carbono disminuye la posibilidad de que presente una conductividad eléctrica significativa en las fibras. No obstante, es posible observar el efecto que les causa a las fibras la presencia de los nanotubos de carbono en la medición de su resistencia eléctrica. De acuerdo con resultados de las pruebas, se encontró que para las fibras bicomponente disminuye su valor de resistencia eléctrica en comparación a la fibra que solo contiene Nylon-6 lo que confirma que existe un efecto de los D-MWCNTs en las propiedades eléctricas de la fibra bicomponente y este se presenta para la mayoría de las frecuencias que se analizaron.

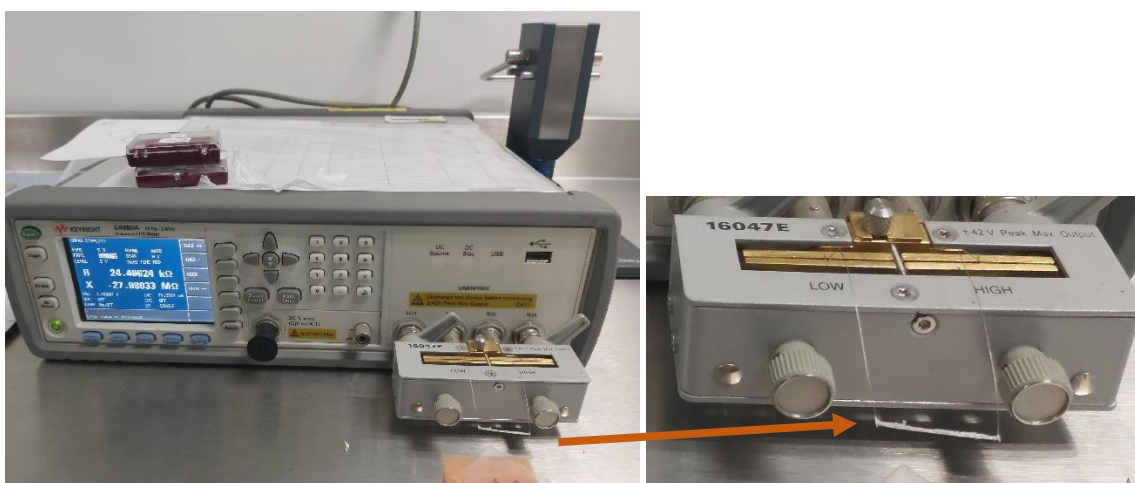


Figura A2.1 Equipo LCD de corriente alterna empleado en la determinación de resistencia eléctrica en fibras bicomponente.

Solo para el caso de una frecuencia de 10kHz no se logró medir el valor de resistencia eléctrica en ambas fibras bicomponente con contenido de nanotubos, lo que también podría deberse a un efecto de la presencia de D-MWCNTs a bajas frecuencias. Estas pruebas permitieron identificar de manera general el efecto de los nanotubos en la resistencia eléctrica de las fibras bicomponente estiradas y que más adelante se puede continuar explorando en proyectos para obtener fibras textiles núcleo-coraza con propiedades enteramente eléctricas.

Tabla A2.1. Valores de resistencia eléctrica a diferentes frecuencias (10kHz, 100kHz, 1MHz y 2MHz) y 2volts, obtenidos en fibra estirada a 500 mpm de Nylon-6 y fibra bicomponente núcleo-coraza con contenidos del 0.1 y 1% en peso de D-MWCNTs.

MUESTRA DE FIBRA	FRECUENCIA	RESISTENCIA ELÉCTRICA
Ny6-500	10 kHz	5500 ± 308
	100 kHz	1100 ± 141
	1 MHz	154 ± 8.5
	2 MHz	102 ± 8.5
D0.1-500	10 kHz	-
	100 kHz	29.5 ± 0.7
	1 MHz	1.8 ± 0.2
	2 MHz	5.5 ± 0.7
D1-500	10 kHz	-
	100 kHz	19.5 ± 2.1
	1 MHz	1.2 ± 0.1
	2 MHz	4.5 ± 0.7

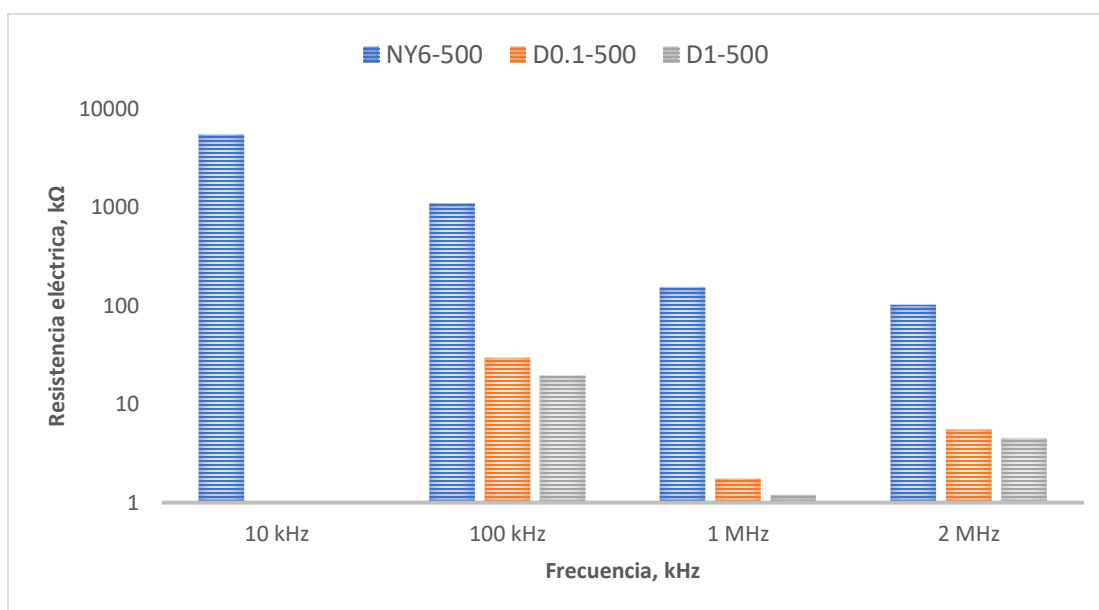


Figura A2.2 Comparación de resistencia eléctrica obtenida en fibra estirada (500mpm) de solo Nylon-6 virgen (NY6-500) y fibra bicomponente estirada núcleo (Ny6/D-MWCNT)-coraza (Nylon-6) con contenidos de nanotubos del 0.1 (D0.1-500) y 1% en peso (D1-500).

APÉNDICE A3: PRUEBAS DE ABSORCIÓN DE TOXINAS URÉMICAS CON FIBRAS POLIMÉRICAS BICOMPONENTE

Las propiedades de absorción de nanopartículas a base de carbono han mostrado interesantes resultados para la eliminación de toxinas, sobre todo cuando las nanopartículas se modifican y cambian su química superficial haciendo más efectiva su propiedad de absorción [142, 143]. Cuando estas nanopartículas están presentes en nanocompuestos poliméricos también pueden transmitir estas propiedades de absorción [144, 145] y pueden procesarse en forma de tela no tejida o fibra para la obtención de filtros en los procesos de hemodiálisis. Por lo tanto, para tener información acerca de la capacidad de absorción de toxinas que presentan las fibras bicomponente que se obtuvieron en este trabajo de tesis y que contienen nanotubos de carbono en el nanocompuesto que conforma su núcleo, se seleccionaron tres fibras bicomponente estiradas (1500mpm) con contenido de 1% en peso de nanotubos de carbono sin modificar (S1-1500) y funcionalizados con grupos amino (D1-1500) para llevar a cabo experimentos de absorción. Se utilizó urea en solución acuosa (90mg/L) como toxina, las pruebas se realizaron a escala laboratorio en un vaso de precipitado de 250ml en el que se colocó 50ml de solución de urea y 50mg de fibra bicomponente cortada en finas longitudes de aproximadamente 1cm (**Figura A3.1**). La muestra de fibra y solución se dejó en agitación mecánica durante 4h a temperatura ambiente, cada 15min se hizo un muestreo tomando alícuotas de 3ml las cuales se filtraron para eliminar rastros de fibra y se llevaron a medir su absorbancia en equipo UV-vis (UV-vis Shimadzu modelo UV-2401PC). Las pruebas se realizaron por duplicado y el porcentaje de remoción se determinó con la siguiente ecuación:

$$\%Remoción_{urea} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad \text{Ecu. A3.1}$$

donde C_i (mg/L) es la concentración inicial de urea en la solución y C_f (mg/L) es la concentración final. La **Figura A3.2** contiene los resultados del porcentaje de remoción de urea en función del tiempo para las diferentes muestras de fibra. Se puede observar que para ambas fibras bicomponente con contenido de nanotubos (1% en peso) obtuvieron un mayor porcentaje de remoción de urea entre el 45-54% de remoción mientras que para la fibra que solo está formada por Nylon-6 su mayor porcentaje de remoción fue del 28%. Este es un indicativo de que la presencia de los nanotubos en el núcleo de fibra tiene efecto positivo sobre su capacidad de absorción a pesar no estar en el exterior de esta. Por otro lado, en

cuanto a la modificación de los nanotubos que conforman el nanocompuesto del núcleo también se presentó un ligero aumento en el porcentaje de remoción de urea en la fibra bicomponente que contiene nanotubos de carbono funcionalizados con grupos amino (45%) en comparación con aquellos sin funcionalizar (54%) lo cual sugiere que estos grupos, además de mejorar la afinidad con la matriz de Nylon-6, interactúan para conferirle una mejora en su absorción. Aún debe explorarse con más detalle estas propiedades en la fibra bicomponente con el objetivo de alcanzar mayores porcentajes de remoción y hacer más efectiva su aplicación en los procesos de hemodiálisis, pero estos estudios muestran que el nanocompuesto de Nylon-6 con nanotubos de carbono funcionalizados que conforma la fibra bicomponente es una buena opción para continuar investigando sus propiedades de absorción de toxinas en fibra, en la que se prueba ahora su contenido en la coraza donde las propiedades de absorción ganan mayor relevancia.

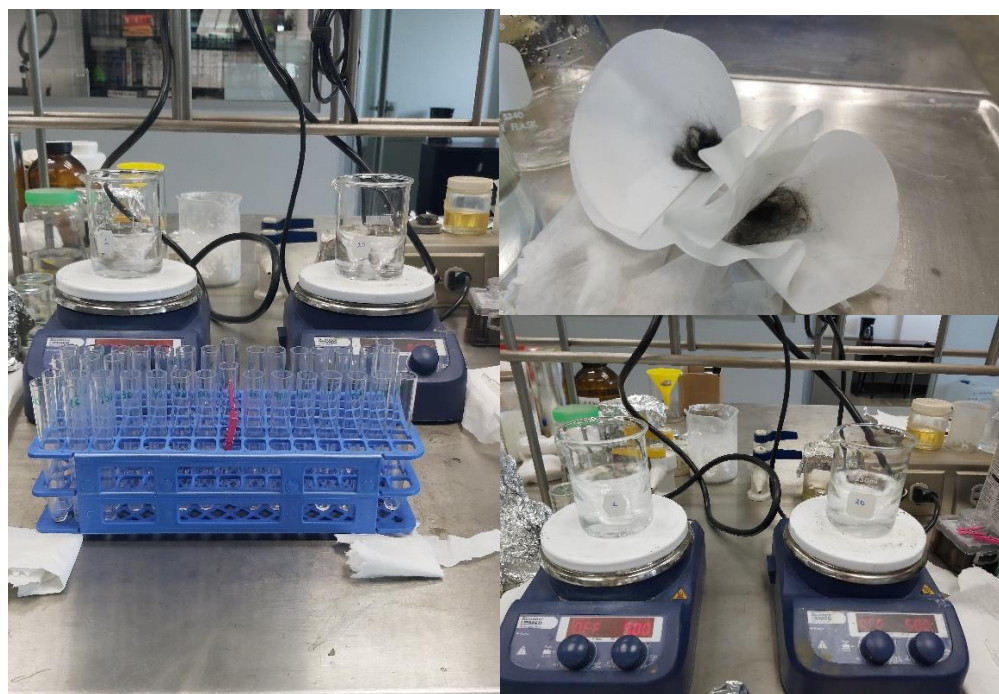


Figura A3.1 Pruebas de absorción de toxinas en fibra estirada (1500mpm) de Nylon-6 y fibra bicomponente núcleo (Nylon-6-MWCNTs)-coraza (Nylon-6) con contenido de 1% en peso de nanotubos de carbono.

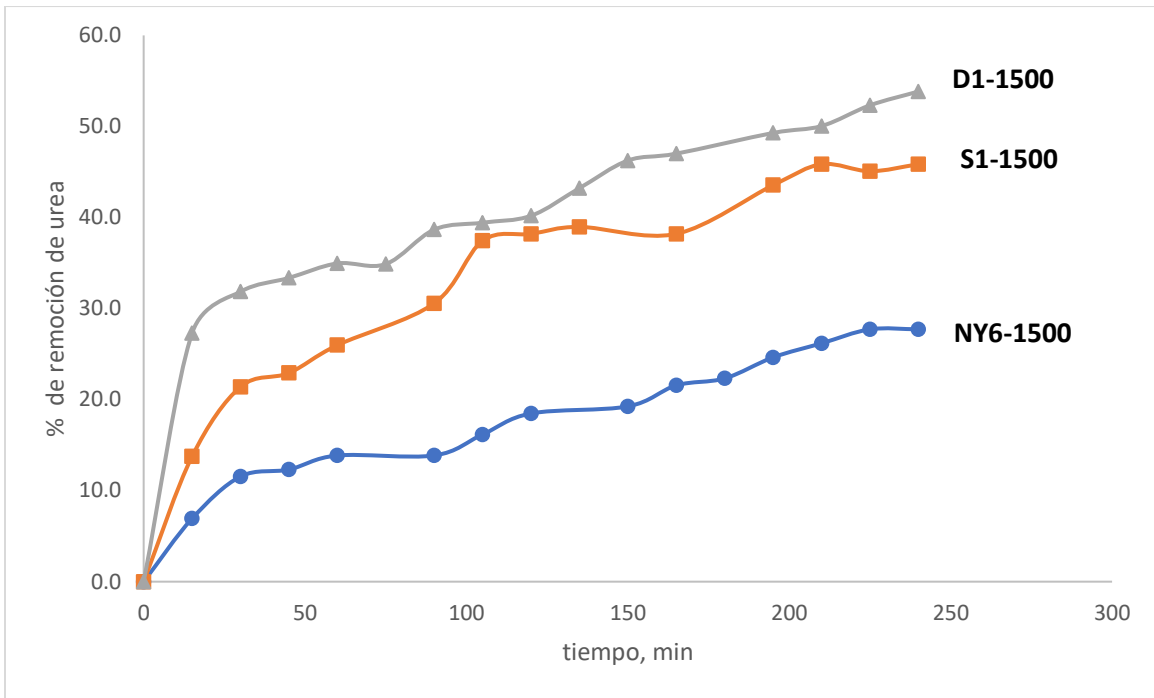


Figura A3.2 Porcentaje de remoción de toxinas en fibra estirada (1500mpm) de Nylon-6 y fibra bicomponente núcleo (Nylon-6-MWCNTs)-coraza (Nylon-6) con contenido en núcleo de 1% en peso de nanotubos de carbono sin funcionalizar (S1-1500) y funcionalizados con grupos amino (D1-1500).

12. ANEXOS

ANEXO B1: CONFIGURACIÓN DE HUSILLO EN EXTRUSIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDO PARA PROCESADO DE NANOCOMPUESTOS

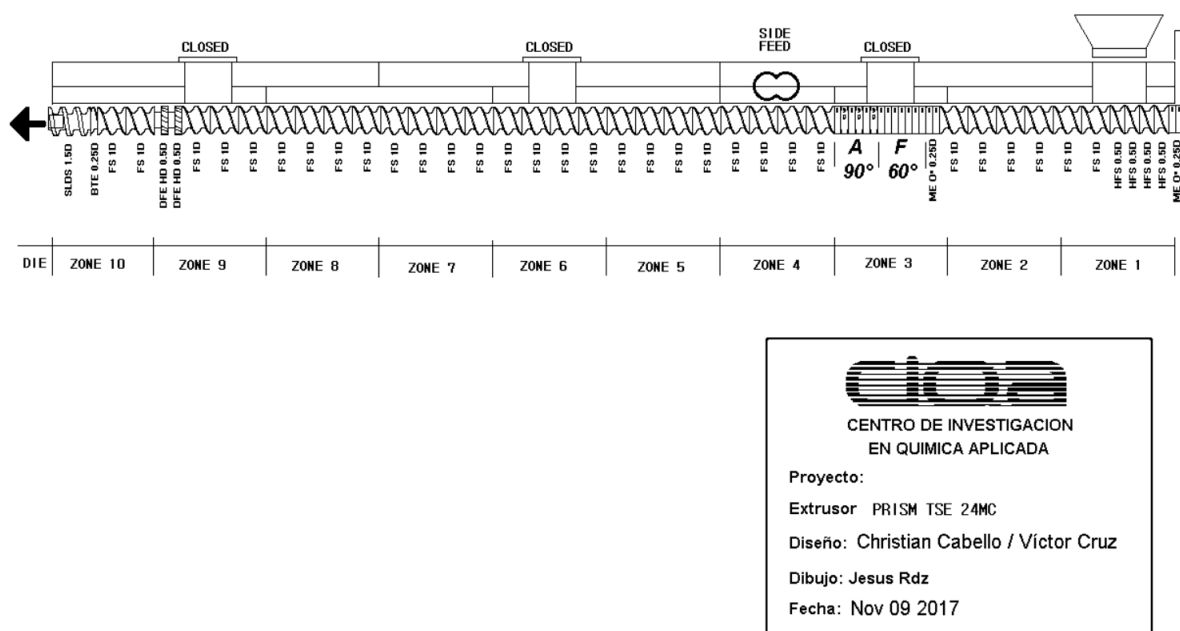


Figura B1. Configuración de husillos en extrusor doble husillo Thermo Scientific PrISM TSE-24MC.