

Saltillo, Coahuila a 4 de diciembre de 2024

Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado

PRESENTE

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por ERIKA ELIZABETH GARCÍA PADILLA titulado "Modificación Superficial de Nanoplaquetas de Grafeno y Nanotubos de Carbono Mediante Polimerización por Plasma Frío de Etileno para el Desarrollo de Nanocompuestos de Polietileno Elaborados Mediante un Proceso Secuencial de Dispersión por Ultrasonido y Mezclado en Estado Fundido" el cual fue presentado el día 29 de noviembre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES



Dr. Carlos Alberto Ávila Orta
Presidente



Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Secretario



Dr. José de Jesús Kú Herrera
Primer Vocal



Dr. Sergio Enrique Flores Villaseñor
Segundo Vocal

Dr. Rosa Idalia Narro Céspedes
Tercer Vocal

Va. Bo. de los Asesores



Dra. María Guadalupe Neira Velázquez
Asesor



Dr. Gustavo Soria Argüello
Co-Asesor



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ERIKA ELIZABETH GARCÍA PADILLA FIRMA 

TITULO: Modificación Superficial de Nanoplaquetas de Grafeno y Nanotubos de Carbono Mediante Polimerización por Plasma Frío de Etileno para el Desarrollo de Nanocompuestos de Polietileno Elaborados Mediante un Proceso Secuencial de Dispersión por Ultrasonido y Mezclado en Estado Fundido.

ASESORES: Dra. María Guadalupe Neira Velázquez FIRMA 

Dr. Gustavo Soria Argüello

FIRMA 

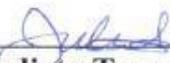
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

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 29 de noviembre de 2024

Sello de la Institución




Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



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

TESIS

**Modificación Superficial de Nanoplaquetas de Grafeno y Nanotubos de Carbono
Mediante Polimerización por Plasma Frío de Etileno para el Desarrollo de
Nanocompuestos de Polietileno Elaborados Mediante un Proceso Secuencial de
Dispersión por Ultrasonido y Mezclado en Estado Fundido**

Presentada por:

ERIKA ELIZABETH GARCÍA PADILLA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dra. María Guadalupe Neira Velázquez
Dr. Gustavo Soria Argüello**

Noviembre, 2024

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

TESIS

**Modificación Superficial de Nanoplaquetas de Grafeno y Nanotubos de Carbono
Mediante Polimerización por Plasma Frío de Etileno para el Desarrollo de
Nanocompuestos de Polietileno Elaborados Mediante un Proceso Secuencial de
Dispersión por Ultrasonido y Mezclado en Estado Fundido**

Presentada por:

ERIKA ELIZABETH GARCÍA PADILLA

Para obtener el grado de:

Doctor en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dra. María Guadalupe Neira Velázquez
Dr. Gustavo Soria Argüello**

SINODALES

Dr. Carlos Alberto Ávila Orta
Presidente

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Secretario

Dr. José de Jesús Kú Herrera
Primer Vocal

Dr. Sergio Enrique Flores Villaseñor
Segundo Vocal

Dra. Rosa Idalia Narro Céspedes
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 29 de noviembre de 2024



ERIKA ELIZABETH GARCÍA PADILLA

Nombre y Firma



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

TESIS DOCTORAL

**Modificación Superficial de Nanoplaquetas de Grafeno y Nanotubos de Carbono
Mediante Polimerización por Plasma Frío de Etileno para el Desarrollo de
Nanocompuestos de Polietileno Elaborados Mediante un Proceso Secuencial de
Dispersión por Ultrasonido y Mezclado en Estado Fundido.**

Presentada por

Erika Elizabeth García Padilla

Para obtener el grado de

DOCTOR EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorado por

Dra. María Guadalupe Neira Velázquez

Dr. Gustavo Soria Argüello

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado financieramente por el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) a través del proyecto interno 6570 y el CONAHCYT a través del proyecto CBF2023-2024-4264.

Quiero expresar un sincero agradecimiento al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por brindarme la oportunidad de pertenecer al programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros, el cual me ha permitido contar con el apoyo y orientación de un gran número de investigadores, el cual fue fundamental para lograr mi desarrollo académico y al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología (CONAHCYT) por el apoyo económico brindado para cursar mis estudios de posgrado.

Mi más profundo reconocimiento y agradecimiento a la Dra. María Guadalupe Neira Velázquez y al Dr. Gustavo Soria Argüello, quienes me guiaron con paciencia y sabiduría durante el desarrollo de este proyecto de investigación y redacción del presente documento, en el cual, sus valiosas sugerencias y su compromiso fue un factor clave para la culminación de este trabajo.

También quiero agradecer a la M.C. Aida Esmeralda García Valdez, a la M.C. Gladys de los Santos Villarreal, a la Lic. Nancy Guadalupe Espinosa Pinales, por el apoyo en cuestiones administrativas en la coordinación de posgrado.

Se agradece al "Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos, LNMG" por el soporte técnico con la caracterización de las nanopartículas y los nanocompuestos poliméricos.

Se agradece a la Dra. Norma Mendoza de la Universidad de Córdoba (España) por proporcionar el grafeno para el desarrollo de esta tesis, y por la revisión de mi trabajo de doctorado.

Se agradece a la Lic. María G. Méndez Padilla por el soporte técnico con los análisis térmicos de TGA y DSC.

Se agradece al M.C. Gilberto Francisco Hurtado López por el soporte técnico en la caracterización eléctrica de los nanocompuestos.

Se agradece al Ing. Jesús Alfonso Mercado Silva y al Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez por el soporte técnico en la caracterización por FTIR, DRX, TGA y SEM de las nanopartículas y de los nanocompuestos.

Se agradece al Lic. Jesús Ángel Cepeda Garza por el soporte técnico en los análisis de microscopía electrónica de barrido.

Se agradece al M.C. Pablo Acuña Vázquez por el soporte técnico en la modificación superficial por plasma de los nanomateriales.

Se agradece a la M.C. María R. Rangel Ramírez por su asistencia técnica con el análisis Raman de las nanopartículas.

Se agradece al Ing. Rodrigo Cedillo García y al Dr. Jesús Francisco Lara Sánchez por el soporte técnico en la fabricación de los nanocompuestos.

Finalmente, agradezco a cada una de las personas que de una u otra manera contribuyeron a que este proyecto fuera posible; sin su apoyo y confianza, este logro no habría sido una realidad.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a las personas más importantes de mi vida, que con su presencia, amor y apoyo incondicional me han inspirado para alcanzar y lograr este objetivo.

A mi **familia**, por brindarme siempre su cariño incondicional, comprensión y confianza en cada paso que he dado. Gracias por ser mi motor y por estar a mi lado en cada desafío.

A mi **esposo**, por su amor inquebrantable, paciencia y por ser mi compañero de vida en todas mis batallas. Tu apoyo me ha dado la fuerza para seguir adelante, incluso en los momentos más difíciles.

A mis **hijas**, quienes son mi mayor inspiración. Gracias por enseñarme a ser mejor cada día y por su alegría, que ilumina mi camino.

A mis **padres**, quienes con su sacrificio, enseñanzas y valores me han dado las bases para alcanzar mis sueños. Gracias por siempre creer en mí y por ser mi ejemplo de amor y dedicación.

A mis **hermanos**, por su compañía, risas y por ser mi red de apoyo incondicional en todo momento. Su presencia siempre me ha dado fuerza y seguridad.

A mis **sobrinos**, quienes con su frescura y amor incondicional, han sido una fuente constante de alegría y motivación para seguir adelante.

A todos ustedes, mi gratitud eterna. Este logro es tan suyo como mío.

Por último y no menos importante a Dios, por cada día, por la oportunidad de aprender y crecer, y por sostenerme en cada momento de incertidumbre.

ÍNDICE

Abstract	1
Resumen	1
1. INTRODUCCIÓN	3
2. ANTECEDENTES	5
2.1. Introducción a los Polímeros y Nanocompuestos Poliméricos	5
2.2. Nanoestructuras de Carbono	6
2.3. Plasma	9
2.3.1 Polimerización por plasma	10
2.4 Procesamiento de Nanocompuestos Poliméricos	15
3. JUSTIFICACIÓN	19
4. HIPÓTESIS	21
5. OBJETIVOS	22
5.1 Objetivo General	22
5.2 Objetivos Específicos	22
6. EXPERIMENTACIÓN	24
6.1 Materiales	24
6.2 Proceso de Polimerización de Plasma de Etileno	24
6.3 Preparación de los Nanocompuestos de LLDPE	26
6.3.1 Proceso de Mezclado en Estado Fundido	27
6.3.2 Método de Dispersión por Ultrasonido	27
6.4 Fabricación de Probetas de Ensayo	27
6.5 Caracterización de las Nanopartículas Prístinas y Tratadas con Plasma	28
6.5.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	28
6.5.2 Análisis Raman	29
6.5.3 Difracción de rayos X (XRD)	29
6.5.4 Análisis Termogravimétricos (TGA)	29
6.5.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	29
6.5.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	30
6.6 Caracterización del LLDPE y de los Nanocompuestos	30

6.6.1	Análisis Termogravimétricos (TGA)	30
6.6.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	31
6.6.3	Conductividad Eléctrica	31
6.6.4	Pruebas de Tensión	32
7.	RESULTADOS	33
7.1	Caracterización de las nanoplaquetas de grafeno	33
7.1.1	Análisis de las GNP por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) 33	
7.1.2	Análisis de las GNP por Espectroscopia Raman	35
7.1.3	Análisis de las GNP por Difracción de Rayos X (XRD)	36
7.1.4	Análisis Termogravimétrico (TGA) de las GNP	39
7.1.5	Análisis de las GNP con Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	40
7.2	Caracterización de los Nanocompuestos con Nanoplaquetas de Grafeno	42
7.2.1	Análisis Termogravimétrico de los Nanocompuestos con GNP	42
7.2.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de los Nanocompuestos con GNP	44
7.2.3	Conductividad Eléctrica de los Nanocompuestos con GNP	46
7.2.4	Evaluación de las Propiedades Mecánicas de los Nanocompuestos con GNP	48
7.3	Caracterización de los Nanotubos de Carbono	50
7.3.1	FTIR de los CNT y p-CNT	50
7.3.2	Análisis por Raman de los CNT y p-CNT	52
7.3.3	Difracción de Rayos X (XRD) de los CNT y p-CNT	53
7.3.4	Análisis de TGA de CNT y p-CNT	55
7.3.5	TEM de CNT y p-CNT	56
7.4	Caracterización de Nanocompuestos con Nanotubos de Carbono	58
7.4.1	Análisis SEM de Nanocompuestos de LLDPE con CNT y p-CNT	58
7.4.2	Comportamiento Térmico del LLDPE y de los Nanocompuestos por TGA	59
7.4.3	Comportamiento Térmico del LLDPE y de los Nanocompuestos obtenidos por DSC	62
7.4.4	Conductividad Eléctrica de LLDPE y Nanocompuestos	65
7.4.5	Propiedades Mecánicas de LLDPE y los Nanocompuestos con Nanotubos de Carbono	67
8.	CONCLUSIONES	73

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2-1 Representación esquemática del proceso de polimerización por plasma.....	11
Figura 2-2 Formación de un recubrimiento polimérico mediante polimerización por plasma en la superficie de un sustrato.....	12
Figura 6-1 Configuración experimental para el proceso de polimerización de plasma de etileno de las GNP y los CNT.....	26
Figura 6-2 Etapas del proceso de elaboración de los nanocompuestos poliméricos.....	28
Figura 7-1 Espectros FTIR-ATR de las GNP prístinas y tratadas por plasma de etileno.....	34
Figura 7-2 Espectro Raman de las GNP prístinas y tratadas por plasma de etileno.....	35
Figura 7-3 Difractogramas de XRD de las GNP prístinas y con recubrimiento con plasma de etileno.....	37
Figura 7-4 Estructura de un polímero convencional y de un polímero obtenido mediante polimerización por plasma.....	38
Figura 7-5 Termogramas de TGA de GNP puras y con recubrimiento con plasma de etileno.....	40
Figura 7-6 Micrografías SEM de las GNP prístinas y polimerizadas por plasma de etileno.....	41
Figura 7-7 Termogramas TGA de los nanocompuestos de a) LLDPE/GNP por MMP, b) LLDPE/p-GNP por MMP, c) LLDPE/GNP por UDM-MMP, d) LLDPE/p-GNP por UDM-MMP.....	43
Figura 7-8 Termogramas de DSC de los nanocompuestos con GNP y p-GNP al 6 % p/p (a) temperatura de cristalización y (b) temperatura de fusión.....	44
Figura 7-9 Conductividad eléctrica de los nanocompuestos de LLDPE/GNP y de LLDPE/p-GNP a distintas concentraciones de carga.....	47
Figura 7-10 Módulo elástico de los compuestos de LLDPE/GNP y de LLDPE/p-GNP con distintas concentraciones de carga.....	49
Figura 7-11 Deformación unitaria de los compuestos LLDPE/GNP y LLDPE/p-GNP con distintas concentraciones de carga.....	50
Figura 7-12 Espectros de FTIR de los CNT y p-CNT.....	51
Figura 7-13 Espectros Raman de los CNT y los p-CNT.....	52
Figura 7-14 Patrones de difracción de rayos X de los CNT y de los p-CNT.....	54
Figura 7-15 Termogramas TGA de los CNT y de los p-CNT.....	56
Figura 7-16 Micrografías de TEM de a) CNT y de b) p-CNT.....	27
Figura 7-17 Micrografías SEM de Nanocompuestos de LLDPE con 3% de CNT y p-CNT, (a) CNT mediante MMP, (b) p-CNT mediante MMP, CNT mediante UDM-MMP, (d) p-CNT mediante UDM-MMP.....	59
Figura 7-18 Curvas termogravimétricas del LLDPE y de los nanocompuestos a) LLDPE/CNT preparados por MMP, b) LLDPE/p-CNT preparados por MMP, c) LLDPE/CNT preparados por UDM-MMP y d) LLDPE/p-CNT preparados por UDM-MMP.....	61
Figura 7-19 Curvas de DSC de nanocompuestos con CNT y p-CNT al 6% p/p (a) temperatura de cristalización y (b) temperatura de fusión.....	62
Figura 7-20 Conductividad eléctrica de los nanocompuestos de LLDPE/CNT y de LLDPE/p-CNT.....	67
Figura 7-21 Propiedades de tracción de los nanocompuestos de LLDPE/CNT y de LLDPE/P-CNT, a) E , b) σ_y , y c) σ_{max}	70

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

Acrónimo/Abreviatura	Significado
PE	Polietileno
CNT	Nanotubos de Carbono
HDPE	Polietileno de Alta Densidad
CNF	Nanofibras de Carbono
GO	Óxido de Grafeno
p-CNF	Nanofibras de Carbono tratadas con Plasma
MMP	Proceso de Mezclado en Fundido
UDM-MMP	Método de Dispersión por Ultrasonido seguido por Mezclado en Fundido
hNB	Nitruro de Boro Hexagonal
PA-6	Poliamida 6
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
TGA	Análisis Termogravimétrico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
ATR	Reflexión Total Atenuada
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
XRD	Difracción de Rayos X
ASTM	American Society for Testing and Materials
GNP	Nanoplaquetas de Grafeno
p-GNP	Nanoplaquetas de Grafeno tratadas con Plasma
C=C	Enlace doble carbono-carbono
-CH ₂ -	Grupo metileno
C-O	Enlace carbono-oxígeno
C=O	Enlace carbono-oxígeno (carbonilo)
N ₂	Nitrógeno
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido

Raman	Espectroscopia Raman
I_D/I_G	Relación de intensidades de las bandas D y G en Raman
CNT	Nanotubos de Carbono
p-CNT	Nanotubos de Carbono tratados con Plasma
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
LLDPE	Polietileno Lineal de Baja Densidad
T_m	Temperatura de fusión
T_c	Temperatura de cristalización
ΔH_m	Entalpía de fusión
X_c	Cristalinidad
T_d	Temperatura de descomposición
σ	Conductividad eléctrica
ρ	Resistividad eléctrica
I	Corriente eléctrica
σ_y	Esfuerzo de fluencia
σ_{max}	Resistencia máxima a la tensión
E	Módulo de elasticidad

UNIDADES

Unidades	Significado
cm^{-1}	Número de onda
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
S/m	Siemens por metro
%	Porcentaje
g	Gramos
Nm	Nanómetros
MPa	MegaPascal
GPa	GigaPascales
TPa	TeraPascales
W/mK	Watts por metro Kelvin
S/cm	Siemens por centímetro
g/cm^3	Gramos por centímetro cúbico
g/min	Gramos por minuto
m^2/g	Metros cuadrados por gramo
ml/min	Mililitros por minuto
W	Watts
mbar	Milibar
Hz	Hertz
ml	Mililitros
J/g	Joule por gramo
V	Voltio
A	Amperes

ABSTRACT

This study investigates the enhancement of linear low-density polyethylene (LLDPE) nanocomposites with graphene nanoplatelets (GNP) and multi-walled carbon nanotubes (CNT) at concentrations of 1, 3, and 6% w/w. To improve the interfacial interaction between the nanoparticles and the polymer matrix, the nanoparticles were treated with cold ethylene plasma in a rotating reactor. The incorporation of nanoparticles into the polymer was carried out using a melt mixing process (MMP) and a sequential method of ultrasonic dispersion followed by melt mixing (UDM-MMP). The study examines the impact of concentration, plasma treatment, and mixing methods on the thermal, electrical, and mechanical properties of the nanocomposites. Results demonstrate significant improvements in the properties of the nanocomposites, directly correlated with variations in concentration, plasma treatment, and preparation techniques employed. In the nanocomposites manufactured via UDM-MMP, the thermal stability of the composites containing 6% p-GNP showed an increase of 35°C compared to pristine LLDPE. As for electrical conductivity, it was enhanced reaching values of 10^{-12} S/cm for the nanocomposites with a 6% concentration of GNP. Likewise, the elastic modulus increased from 425 to 550 MPa for the nanocomposite containing 6% p-GNP, showing a significant improvement in mechanical properties due to plasma modification and processing via UDM-MMP. In the nanocomposites fabricated with CNT via UDM-MMP, the thermal stability of the composites containing 6% p-CNT increased by 45°C compared to pristine LLDPE. The electrical conductivity reached the order of 10^{-2} S/cm for the nanocomposite with a 6% concentration of CNT, and the elastic modulus increased from 519 to 840 MPa for the nanocomposite with 6% p-CNT. The findings highlight significant improvements in conductivity and the potential for advanced applications where materials with high stiffness and mechanical strength are required.

RESUMEN

Este estudio investiga la mejora de nanocompuestos de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con nanopartículas de grafeno (GNP) y nanotubos de carbono de pared múltiple (CNT) en concentraciones del 1, 3 y 6% p/p (peso/peso). Para mejorar la interacción interfacial entre las nanopartículas y la matriz polimérica, las nanopartículas fueron tratadas

con plasma frío de etileno en un reactor rotatorio. La incorporación de las nanopartículas en el polímero se llevó a cabo mediante un proceso de mezclado en estado fundido (MMP) y un método secuencial de dispersión por ultrasonido seguido de mezclado en estado fundido (UDM-MMP). El estudio examina el impacto de la concentración, el tratamiento con plasma y los métodos de mezclado en las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos. Los resultados demostraron mejoras significativas en las propiedades de los nanocompuestos, directamente correlacionadas con variaciones en la concentración de las nanopartículas, el tratamiento con plasma y las técnicas de preparación empleadas. En los nanocompuestos fabricados mediante UDM-MMP, la estabilidad térmica de los nanocompuestos que incluyeron un 6% de p-GNP mostró un incremento de 35°C en comparación con el LLDPE prístino. En cuanto a la conductividad eléctrica, esta se mejoró alcanzando valores de hasta 10^{-12} S/cm para los nanocompuestos con una concentración del 6% de GNP. Asimismo, el módulo elástico se incrementó de 425 a 550 MPa para el nanocompuesto que contenía un 6% de p-GNP, demostrando una mejora significativa en las propiedades mecánicas gracias a la modificación por plasma y al procesado mediante UDM-MMP. En los nanocompuestos fabricados con CNT mediante UDM-MMP, la estabilidad térmica de los nanocompuestos con una concentración del 6% de p-CNT aumentó en 45°C en comparación con el LLDPE prístino. La conductividad eléctrica alcanzó el orden de 10^{-2} S/cm para el nanocompuesto con una concentración del 6% de CNT, y el módulo elástico aumentó de 519 a 840 MPa para el nanocompuesto con 6% de p-CNT. En este caso se alcanzó una conductividad eléctrica cercana a la reportada para materiales semiconductores. Los resultados resaltan una mejora significativa en la conductividad y el potencial para aplicaciones avanzadas donde se requieren materiales con alta rigidez, resistencia mecánica y buena conductividad eléctrica. En algunos casos, el tratamiento por plasma no tuvo un efecto positivo en las propiedades térmicas y eléctricas de los nanocompuestos de polietileno, sin embargo, se mejoró la compatibilidad entre ambas fases, e incrementó sus propiedades mecánicas.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los polímeros han sido protagonistas de una revolución en la ciencia de los materiales, su versatilidad y adaptabilidad han permitido el desarrollo de una amplia gama de aplicaciones industriales y tecnológicas. Entre estos, el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) se destaca por sus propiedades excepcionales como resistencia química, durabilidad y flexibilidad, lo que lo convierte en un material ideal para usarlo en aplicaciones que van desde embalajes hasta componentes industriales avanzados. Sin embargo, a pesar de sus ventajas, el LLDPE enfrenta limitaciones en relación con sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas, lo que restringe su uso en aplicaciones ingenieriles que requieren de estas características.

Una estrategia que se ha empleado para superar estas limitaciones es la incorporación de nanopartículas, como el grafeno (GNP) y los nanotubos de carbono (CNT), que son conocidos por mejorar las propiedades de los materiales con los que se combinan. Estas nanopartículas no solo aportan mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas debido a su elevada conductividad y resistencia, sino que también les pueden proporcionar propiedades eléctricas a los compuestos, lo que mejora o abre nuevas aplicaciones de estos materiales. De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se propone el desarrollo de nanocompuestos de LLDPE con GNP y CNT, los cuales presenten mejores propiedades térmicas, aumenten las propiedades mecánicas y cuenten con conductividad eléctrica.

Sin embargo, la eficacia de los nanocompuestos depende de la dispersión uniforme de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica y de la compatibilidad interfacial entre las fases. Comúnmente, la incompatibilidad y la tendencia a la aglomeración de las nanopartículas han representado uno de los desafíos más importantes en el desarrollo de los nanocompuestos poliméricos, lo cual afecta las propiedades del material resultante. Para abordar este problema, en este estudio se realiza el uso de la polimerización por plasma frío con etileno de las GNP y de los CNT, este tratamiento tiene la intención de realizar recubrimientos superficiales de polímero en las nanopartículas, los cuales funcionen como una interfaz compatible con la matriz del LLDPE.

La metodología de este estudio comprende la fabricación de nanocompuestos de LLDPE utilizando dos tipos de procesamiento: mezclado en estado fundido (MMP) y un método secuencial de dispersión por ultrasonido seguido de mezclado en estado fundido (UDM-MMP). Los materiales que se emplean como rellenos o cargas fueron nanopartículas de GNP y CNT, sin tratar y tratadas por plasma frío de etileno, en concentraciones de 1, 3 y 6% en peso (p/p). De esta manera se obtuvieron nanocompuestos preparados con GNP y CNT, en tres concentraciones y fabricados mediante dos técnicas de procesamiento. Se estudió el impacto de la concentración de nanopartículas, el tratamiento con plasma de éstas y los métodos de procesamiento en las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos para determinar cómo influyen estas variables en las propiedades finales de los nanocompuestos.

Este trabajo busca contribuir al avance en el desarrollo de nanocompuestos poliméricos, explorando la sinergia entre los métodos de fabricación y el proceso de polimerización por plasma, así como las características que aportan las nanopartículas bajo estas condiciones de procesamiento. La novedad de este trabajo radica en el uso combinado del tratamiento con plasma de etileno y el procesamiento secuencial de dispersión por ultrasonido seguido de mezclado en estado fundido. Estas estrategias pueden ser efectivas para lograr una dispersión uniforme y una adhesión interfacial entre las nanopartículas y el polímero, maximizando así las propiedades finales de los nanocompuestos. Se espera que la fabricación de estos nanocompuestos mejore la transferencia de carga y las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Estas mejoras pueden ampliar las aplicaciones de estos materiales en diversas industrias y hacer una contribución significativa al campo de los materiales poliméricos avanzados, ofreciendo perspectivas valiosas sobre las técnicas de modificación superficial y el procesamiento de nanocompuestos.

2. ANTECEDENTES

2.1. INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS Y NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Las poliolefinas, son polímeros semicristalinos que se han utilizado extensamente en numerosas aplicaciones debido a sus características como la flexibilidad, resistencia química, bajo costo, baja densidad y facilidad de procesamiento. Una de las poliolefinas más versátiles y utilizadas es el polietileno (PE), este polímero se encuentra en numerosas aplicaciones desde embalajes hasta componentes industriales. Una variante importante de esta familia de poliolefinas es el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el cual se distingue por su estructura química, baja densidad y propiedades como resistencia a la tracción y resistencia al impacto, gracias a su baja cristalinidad y mayor ductilidad [1]. Sin embargo, para expandir su aplicación en campos más exigentes, es importante mejorar sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas mediante la incorporación de una segunda fase [2], [3], [4]. La incorporación de nanomateriales ha demostrado mejorar aún más las propiedades mecánicas del LLDPE, permitiendo la creación de nanocompuestos con características superiores de resistencia térmica y módulo de elasticidad, entre otras [5].

Los nanocompuestos poliméricos son materiales compuestos por una matriz polimérica y otra fase, donde al menos uno de los componentes tiene una dimensión en la escala nanométrica. La segunda fase puede ser de naturaleza inorgánica u orgánica y están distribuidos de manera uniforme dentro de la matriz polimérica. Esta distribución a nivel nanométrico mejora significativamente las propiedades del material resultante en comparación con los polímeros convencionales. La clave para aprovechar completamente estas mejoras es la dispersión y la interacción adecuada entre el polímero y la carga, lo que puede lograrse mediante técnicas avanzadas de procesamiento y el uso de compatibilizantes [6].

La creciente demanda de materiales multifuncionales con propiedades mejoradas ha motivado el desarrollo de nanocompuestos poliméricos, que poseen características físicas o químicas únicas que permiten su uso en numerosas aplicaciones. Los nanomateriales

utilizados incluyen una amplia variedad de nanopartículas, cada una con características únicas, entre ellas las nanoestructuras de carbono. En los últimos años, se ha implementado el uso de nanopartículas basadas en carbono debido a su estructura, que proporcionan buenas propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas y térmicas a los nanocompuestos [7], [8], [9].

En ciencia de polímeros, las nanoestructuras de carbono son cargas que aumentan las propiedades de las matrices poliméricas. Este aumento es fundamental, ya que los polímeros a menudo requieren cargas o aditivos para satisfacer las demandas de varios sectores, incluyendo electrónica, electroquímica, textiles, automoción, aeronáutica, entre otros [10], [11], [12].

2.2. NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

En la última década, los nanomateriales de carbono han revolucionado el campo de los nanocompuestos debido a sus propiedades físicas, químicas, térmicas, ópticas y electrónicas. Las nanoestructuras de carbono se clasifican en varias categorías basadas en su estructura y morfología. Algunos alótropos del carbono son: el grafeno, fullerenos, nanotubos de carbono (CNT), puntos cuánticos de carbono, entre otros. Cada nanoestructura tiene propiedades físicas, químicas y electrónicas únicas que los hacen materiales ideales para una variedad de aplicaciones tecnológicas [13]. Debido a sus características y disponibilidad, las dos nanoestructuras de carbono más utilizadas en la fabricación de nanocompuestos poliméricos son el grafeno y los nanotubos de carbono.

El grafeno, un alótropo del carbono en forma de una capa bidimensional de átomos dispuestos en un patrón hexagonal, se clasifica principalmente en grafeno de una sola capa, grafeno multicapa y óxido de grafeno. El grafeno presenta una alta conductividad eléctrica, que se atribuye a su estructura de bandas electrónicas donde los electrones tienen una alta movilidad en el material. Además, la conductividad térmica del grafeno es una de las más altas registradas en materiales, alcanzando valores de 5300 W/mK a temperatura ambiente, lo que lo hace ideal para aplicaciones que requieren una rápida disipación del calor [14].

A pesar de que tiene el espesor de un átomo de carbono, el grafeno es uno de los materiales más fuertes conocidos, ya que tiene un módulo de Young de aproximadamente 1 TPa y una resistencia a la tracción de 130 GPa, superando al acero en resistencia y elasticidad [15]. En cuanto a la conductividad eléctrica, el grafeno ha demostrado una gran capacidad de transporte de electrones, alcanzando movilidades de hasta 200,000 cm²/Vs y una conductividad eléctrica de aproximadamente 10⁶ S/cm, lo que lo posiciona como un material ideal para aplicaciones electrónicas avanzadas [16], [17]. También es altamente transparente, absorbiendo solo cerca del 2.3% de la luz visible, es químicamente inerte bajo condiciones normales, pero puede ser funcionalizado para alterar sus propiedades y mejorar la compatibilidad con otros materiales, lo que amplía sus aplicaciones en áreas como sensores y catalizadores [18].

Una alternativa relativamente más económica al uso del grafeno para el desarrollo de los nanocompuestos poliméricos son las nanoplaquetas de grafeno (GNP). Las GNP son materiales bidimensionales compuestos por múltiples capas de grafeno apiladas, cada una con un grosor de algunos nanómetros. Estas estructuras conservan muchas de las propiedades del grafeno monolítico, como alta conductividad eléctrica y térmica, elevada resistencia mecánica y buena estabilidad química. Las GNP varían en tamaño y número de capas, lo que influye directamente en sus propiedades y aplicabilidad en diferentes campos, desde la electrónica hasta materiales compuestos avanzados. Al incorporar nanoplaquetas de grafeno en matrices poliméricas, se pueden desarrollar nanocompuestos con mejoras significativas en términos de conductividad, resistencia térmica y mecánica, abriendo así nuevas posibilidades para aplicaciones industriales y tecnológicas. La versatilidad y eficacia de las GNP las convierten en candidatos ideales para una variedad de aplicaciones, incluyendo sensores, dispositivos de almacenamiento de energía, entre otras.

Por otra parte, los nanotubos de carbono son clasificados principalmente en nanotubos de pared simple y nanotubos de pared múltiple, son estructuras cilíndricas formadas por átomos de carbono dispuestos en una red de grafeno enrollada. Estos nanomateriales se caracterizan por propiedades que los hacen altamente deseables para diversas aplicaciones avanzadas. En la dirección axial, los nanotubos de carbono (CNT) tienen un módulo de Young en el orden

de 270–950 GPa, una resistencia a la tracción en el rango de 11–63 GPa, y se ha demostrado que la capa de un CNT posee una resistencia a la tracción de hasta ~ 100 GPa. En cuanto a la conductividad eléctrica, los CNT han alcanzado hasta 10^5 S/cm y densidades de corriente en el orden de 10^6 A/cm² [4]. Desde el punto de vista eléctrico, los nanotubos de carbono se pueden emplear en dispositivos electrónicos como conductores eléctricos debido a su baja resistividad y alta movilidad de electrones [19]. En términos de conductividad térmica, los CNT pueden alcanzar hasta 5000 W/mK, facilitando aplicaciones en disipadores de calor y materiales compuestos termoconductores [20].

También tienen buenas propiedades mecánicas, con módulos elásticos en el orden de 1 TPa, y una alta resistencia a la tracción, que los convierten en refuerzos ideales para nanocompuestos poliméricos [21]. Las propiedades ópticas de los CNT también son notables, particularmente en la absorción y emisión de luz, lo que los hace útiles en aplicaciones fotovoltaicas y dispositivos optoelectrónicos [22]. Químicamente, los CNT son inertes y estables, pero su funcionalización permite la creación de interfaces bioactivas y la mejora de la compatibilidad con matrices poliméricas, ampliando aún más su gama de aplicaciones [23].

En combinación con los polímeros estos materiales pueden contribuir significativamente al aumento de las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los compuestos finales [24]. Sin embargo, la eficacia de estos materiales como refuerzos depende críticamente de su dispersión y distribución homogénea dentro de la matriz polimérica, así como de la interacción entre las cargas y la matriz [25]. Para lograr una buena transferencia de estas propiedades a los compuestos, es necesario que exista una buena dispersión y distribución homogénea, así como también cierta interacción entre las cargas y el medio, siendo este uno de los problemas más desafiantes en la elaboración de nanocompuestos poliméricos [25]. Para mejorar estos inconvenientes, la funcionalización por plasma frío a baja presión se presenta como una técnica útil que permite la modificación química superficial sin alterar las propiedades intrínsecas de las nanopartículas. Aunque existen diferentes técnicas químicas y físicas para el tratamiento químico de estas nanopartículas, el plasma presenta varias ventajas, ya que se trata de una tecnología que es amigable con el medio ambiente, ya que se

requieren cantidades muy pequeñas de gases o reactivos para llevar a cabo la modificación, además la modificación se puede llevar a cabo en tiempos muy cortos, y se modifica únicamente la superficie de las nanopartículas, sin dañar la estructura química o propiedades intrínsecas de estas.

2.3. PLASMA

Los plasmas son gases parcialmente ionizados compuestos por especies reactivas, tales como iones, electrones, radicales, moléculas y otras especies en estado excitado [26], [27]. Estas especies cargadas interactúan entre sí a altas energías, haciendo del plasma un medio altamente reactivo. El plasma se clasifica típicamente en tres tipos según su temperatura: plasma térmico y dos formas de plasma no térmico, el plasma frío y el plasma tibio [28]. De acuerdo con el concepto de equilibrio termodinámico local, se infiere que, en el plasma térmico, se presenta un alto grado de ionización, acompañado por extensos intercambios de energía entre varias especies de partículas, donde la temperatura de los electrones (T_e), iones (T_i) y partículas neutras (T_n), y consecuentemente la temperatura del gas (T_g), son las mismas ($T_g \approx T_e \approx T_i \approx T_n$).

El plasma frío opera con una diferencia muy alta de temperatura entre los electrones y partículas pesadas, donde la T_e es mucho mayor que la T_n y que la T_i , lo que lleva a un estado de no equilibrio. En consecuencia, la T_g es aproximadamente equivalente a T_i y T_n ($T_i \approx T_n \approx T_g$). Esta diferencia de temperatura es una característica distintiva del plasma frío, que se caracteriza por un bajo grado de ionización y baja densidad de electrones. Estas condiciones facilitan una ganancia de energía más eficiente para partículas más ligeras, como los electrones, en comparación con las partículas más pesadas.

El plasma tibio opera dentro del régimen transicional que une los plasmas térmicos y fríos. En este estado, tanto los iones como las especies neutras experimentan un aumento en T_i y T_n , mientras que la T_e permanece elevada. Esto resulta en que la T_g alcanza un rango de aproximadamente 800–3000 K, acompañado por un grado moderado de ionización y densidad de los electrones [29]. El plasma tibio promueve una distribución de energía

equilibrada entre las partículas, permitiendo interacciones más uniformes entre electrones, iones y especies neutras [30].

2.3.1 POLIMERIZACIÓN POR PLASMA

La polimerización por plasma es un proceso de síntesis avanzado utilizado para realizar recubrimientos poliméricos en la superficie de los materiales y sintetizar películas poliméricas delgadas mediante el uso de monómeros en fase gas en un plasma. Este método se caracteriza porque opera en condiciones de baja temperatura, atmósferas controladas y a presiones iguales o menores a 1 atmósfera, permitiendo aplicaciones donde las altas temperaturas pueden degradar los monómeros o sustratos sensibles a la temperatura. Durante la polimerización por plasma, los monómeros son excitados y fragmentados por las especies reactivas del plasma, generando iones y radicales que inician la polimerización en la superficie del sustrato o en la fase de gas, dependiendo de las condiciones específicas del proceso [31]. En la Figura 2-1, se presenta un esquema que explica el proceso de polimerización por plasma, en la cual, las especies reactivas se representan como radicales libres, donde el ciclo I consiste en reacciones de especies reactivas monovalentes y el ciclo II en especies reactivas divalentes. El paso 1 y 4 representan la adición de especies reactivas al monómero obteniendo cadenas cortas, y el paso 3 consiste en una reacción cruzada de los ciclos I y II [31].

La polimerización por plasma es capaz de depositar polímeros con funcionalidades químicas específicas, ajustables mediante la selección de los monómeros empleados y los parámetros del plasma como la potencia, presión y los gases utilizados. Con este método se pueden crear injertos o recubrimientos que mejoran la compatibilidad entre materiales de distinta naturaleza, la resistencia química o las propiedades eléctricas de los materiales. Además, el plasma permite mejorar la adhesión de las películas poliméricas a una variedad de sustratos y partículas, como metales, polímeros y cerámicos [32].

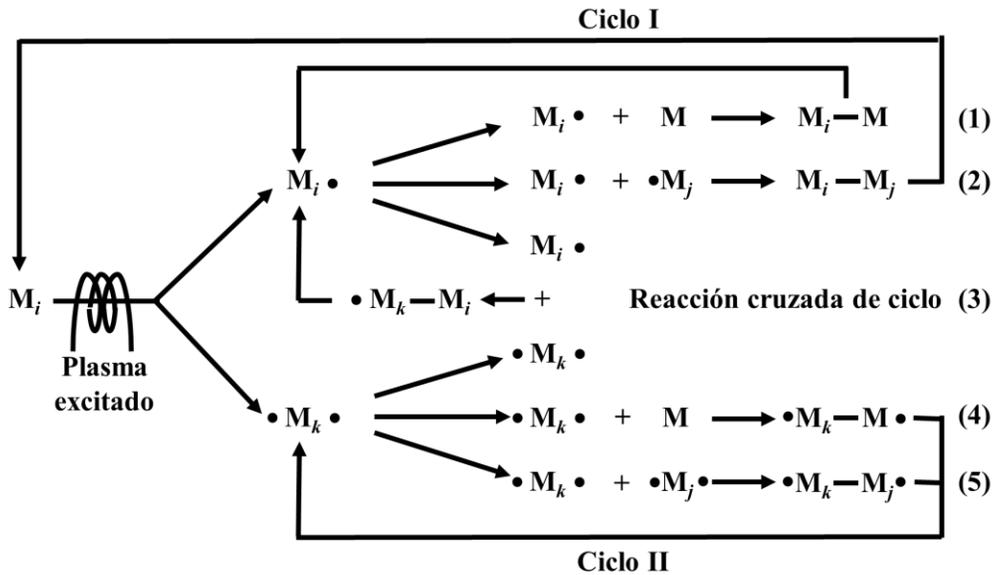


Figura 2-1. Representación esquemática del proceso de polimerización por plasma [33].

Los procesos de polimerización por plasma son rápidos, no requieren disolventes y minimizan los desechos ambientales, ya que se utilizan pequeñas cantidades de monómero para llevar a cabo la modificación química de las nanopartículas, por lo cual se trata de un proceso amigable con el medio ambiente [25], [34]. Estudios recientes han demostrado cómo la polimerización de plasma de etileno puede mejorar las propiedades térmicas y mecánicas de los nanocompuestos al mejorar la compatibilidad entre las nanopartículas y las matrices poliméricas [35].

En la Figura 2-2 se ilustra el proceso de polimerización por plasma; inicialmente, el monómero en fase gaseosa se descompone formando radicales libres, estos radicales se combinan entre sí para formar cadenas de bajo peso molecular, que posteriormente se unen con otras para dar lugar al crecimiento de la cadena polimérica y la formación del polímero sobre la superficie del sustrato, el cual puede ser un polímero, un metal, o alguna nanopartícula; el recubrimiento resultante es un polímero entrecruzado que se adhiere fuertemente a la superficie del sustrato, obteniendo un recubrimiento extremadamente delgado (en el orden de nanómetros) que puede estar unido de manera química y/o física a la superficie del sustrato o partícula. En el caso de las nanopartículas, al ser tratadas mediante polimerización por plasma, dicho recubrimiento es depositado, por lo general, en grupos de

nanopartículas y no necesariamente en nanopartículas individuales, ya que las nanopartículas suelen encontrarse en forma de pequeños aglomerados. Este proceso modifica las propiedades químicas superficiales de dichos aglomerados, el cual puede ser aplicado a diferentes tipos de nanopartículas, ya sean metálicas (oro, plata, zinc, cobre, etc.), orgánicas (grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras, fullerenos, etc.), inorgánicas, entre otras.

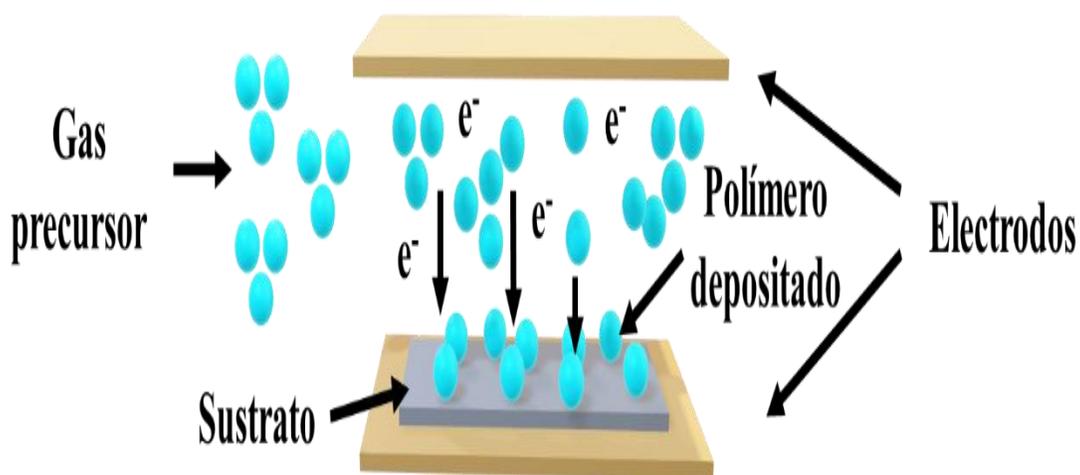


Figura 2-2. Formación de un recubrimiento polimérico mediante polimerización por plasma en la superficie de un sustrato.

Para mejorar la compatibilidad química de las nanopartículas con la matriz polimérica, las nanoestructuras de carbono han sido químicamente modificadas utilizando disolventes, silanos o ácidos en numerosas aplicaciones para modificar sus propiedades superficiales y, por lo tanto, su compatibilidad con diferentes matrices poliméricas [8], [36]. La técnica de polimerización de plasma frío es un método eficiente para modificar eficientemente, el grafeno y los CNT y para preparar nanocompuestos poliméricos, mejorando su dispersión e interacción dentro de la matriz polimérica. Este proceso no solo mejora las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, sino que también tiene un efecto importante en sus conductividades térmicas y eléctricas. Por ejemplo, Zendejo et al. modificaron nanoplaquetas de grafeno con plasma de etileno y fabricaron nanocompuestos con polietileno de alta densidad (HDPE), logrando un aumento del 40% en el módulo elástico para nanocompuestos con 8% de grafeno, comparado con el HDPE virgen [37]. Ramos et al. modificaron grafito mediante el método de polimerización por plasma de etileno y fabricaron nanocompuestos

con HDPE mediante el método de mezclado en fundido, logrando la exfoliación del grafito dentro de la matriz polimérica. La conductividad térmica de los nanocompuestos se mejoró en un 15% al incorporar un 15% de grafito tratado en comparación con el grafito no tratado, y al compararlo con el HDPE puro, este incremento fue de 45% [38]. Algunos informes han mostrado mejoras significativas en propiedades térmicas; estos estudios destacan la estabilidad térmica mejorada y el comportamiento de cristalización del nanocompuesto polimérico, debido a la dispersión efectiva de CNT tratados con plasma dentro de la matriz polimérica. Cruz et al. demostraron que los CNT actuaron como agentes nucleantes en nanocompuestos de PA-6/CNT, mejorando su cristalización y estabilidad térmica [39].

Dos de los principales problemas en la elaboración de nanocompuestos poliméricos es lograr una dispersión uniforme y una buena compatibilización química de las nanopartículas dentro de la matriz del polímero. La mala dispersión es ocasionada principalmente por la tendencia que tienen las nanopartículas a aglomerarse debido a las fuerzas de Van der Waals y a la alta energía superficial que presentan las nanopartículas, lo que complica su distribución uniforme en los compuestos, afectando las propiedades finales de los nanocompuestos [34], [40]. Además, las diferencias de polaridad entre el grafeno y los CNT con el LLDPE pueden reducir la adhesión y la compatibilidad en la interfaz, lo que afecta negativamente las propiedades finales del compuesto.

La modificación de las propiedades superficiales o funcionalización de nanopartículas es una estrategia para mejorar la interacción del polímero con la carga, ya que consiste en la adición de grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas creando uniones covalentes o no covalentes (Van der Waals) que a su vez poseen cierta similitud con la matriz polimérica. Existe un gran número de técnicas para llevar a cabo la funcionalización de nanopartículas, tales como, la oxigenación, nitrogenación, sulfonación, halogenación, tratamiento con ácidos, entre otras; sin embargo, éstas generalmente demandan el uso de disolventes o reactivos químicos, lo cual provoca que los procesos se efectúen en varios pasos, por lo tanto, se requieran tiempos de reacción más largos, además de la generación de residuos que contaminan el medio ambiente [40].

La funcionalización por plasma a baja presión es un técnica práctica y eficaz que permite la modificación química superficial de nanopartículas sin alterar sus propiedades intrínsecas generales, ya que es posible la obtención de determinados grupos funcionales en la superficie de la partícula, los cuales dependen del gas precursor y los parámetros del proceso, además el tratamiento por plasma se realiza en condiciones simples, es rápido, no usa disolventes y es amigable con el medio ambiente [25], [34].

Por ejemplo, Borjas y colaboradores, estudiaron la modificación superficial de nanopartículas de nitruro de boro hexagonal (hNB) mediante plasma de etileno, las cuales se incorporaron en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE) mediante mezclado en fundido; sus resultados mostraron que la conductividad térmica de los compuestos con 15% de hNB incrementó de 0.44 W/(m K) para el HDPE a 0.7 W/(m K), mientras que los compuestos que contenían nanopartículas modificadas obtuvieron valores de conductividad térmica de hasta 0.93 W/(m K) a esta misma concentración, demostrando que el recubrimiento de polietileno depositado en la superficie de las partículas de hNB actuó como compatibilizante, disminuyendo los aglomerados y favoreciendo una distribución más homogénea de las partículas en el polímero, dando lugar a la formación de canales conductores o redes conductoras [35].

En estudios previos de este grupo de trabajo de CIQA, se evaluó la estabilidad térmica de nanocompuestos de HDPE/Nanofibras de carbono (CNF) modificadas con plasma de etileno (pCNF), en ellos se observó que la temperatura de degradación incrementó de 395 °C para el HDPE a 409 °C para los nanocompuestos con 1 % de CNF y en 460 °C para los compuestos que contenían pCNF a la misma concentración, es decir la temperatura de estabilidad térmica se incrementó en 65°C; otro aspecto evaluado fue el módulo de elasticidad, en el cual el HDPE puro presentó un valor de 1.38 GPa, mientras que en los nanocompuestos con 3% de CNF ocurrió un incremento del 17 % en su módulo elástico, por otra parte, en los compuestos con pCNF al 3%, este aumento fue de 33 % respecto al HDPE puro [25].

2.4 PROCESAMIENTO DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

El método de procesamiento juega un papel determinante en las propiedades finales de los nanocompuestos. Técnicas como el mezclado en fundido, mezclado en solución y la polimerización *in situ* han sido tradicionalmente usadas para la fabricación de nanocompuestos poliméricos. Sin embargo, estos métodos pueden ser mejorados mediante la introducción de tratamientos secuenciales que incluyen la dispersión por ultrasonido y el mezclado en solución, lo que puede resultar en una mejor dispersión de las nanopartículas y, por tanto, en propiedades mejoradas del material [41], [42], [43], [44].

Por ejemplo, la conductividad eléctrica de los compuestos es generalmente mayor en aquellos elaborados por polimerización *in situ* o mezclado en solución; sin embargo, estas técnicas involucran el uso de diversos disolventes, altas temperaturas y tiempos largos de preparación de los nanocompuestos; además de que no siempre es fácil implementarlas a nivel industrial, por otra parte, el mezclado en fundido es un método comúnmente utilizado, en el cual en ocasiones es difícil la obtención de compuestos con una buena dispersión, a pesar de tener la ventaja de no requerir disolventes. Kalaitzidou y colaboradores, propusieron un método alternativo que consiste en el recubrimiento de partículas de polímero con las nanopartículas usando una fase líquida no solvente bajo sonicación; ellos elaboraron compuestos de polipropileno/nanoplaquetas de grafeno (GNP) mediante mezclado en fundido, en solución y por el método del recubrimiento, encontrando que la conductividad eléctrica de los compuestos con 3 y 5% de GNP creados por el método del recubrimiento y en solución alcanzaron valores de hasta 10^{-3} y 10^{-4} S/cm respectivamente, mientras que en aquellos preparados por mezclado en fundido su conductividad fue de 10^{-12} S/cm; lo cual demuestra que el método del recubrimiento es una alternativa eficiente para lograr la formación de la red conductora debido a una distribución uniforme de las partículas en la matriz polimérica [41], [44].

Para asegurar que los nanomateriales estén dispersos dentro de la matriz polimérica, se han empleado diversas técnicas. Por ejemplo, Kalaitzidou et al. han demostrado que el uso de polímero en forma de polvo puede facilitar la mezcla con nanopartículas, lo que lleva a

mejorar las propiedades de flexibilidad y conductividad eléctrica de los nanocompuestos [41]. Este efecto se atribuye a una mejor dispersión e interacción entre el polímero y las nanopartículas, crucial para optimizar las propiedades del nanocompuesto [8], [41]. Por otro lado, Mata et al. desarrollaron nanocompuestos de polipropileno mediante extrusión en fundido, aplicando ultrasonido durante el proceso para mejorar la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, aumentando así la ductilidad y la tenacidad de los nanocompuestos [45].

En otro estudio, Maio et al. prepararon nanocompuestos de nylon-6/óxido de grafeno (GO) y acetato de etileno-vinilo/GO disolviendo los polímeros en ácido fórmico y tetrahidrofurano, respectivamente, utilizando agitación magnética y ultrasonido. Para prevenir la aglomeración de GO, separaron los solventes utilizando un baño de coagulación de agua, formando una estructura tipo esponja, demostrando que el método de preparación influye significativamente en la morfología y, consecuentemente, en las propiedades mecánicas y dinámico-mecánicas de los nanocompuestos [46]. En otro trabajo reportado, Sui et al. exploraron la dispersión de CNT en una matriz de poliuretano termoplástico utilizando una mezcla en solución *versus* una mezcla en fundido, encontrando que en la mezcla en solución se logró una óptima dispersión con menor contenido de carga, mejorando las propiedades eléctricas y mecánicas de los nanocompuestos [47]. Sapkota et al. también investigaron los efectos de las condiciones de procesamiento en nanocompuestos de acetato de poli(vinilo)/cristal de celulosa, encontrando que la mezcla en solución seguida de técnicas de post-procesado como la mezcla con rodillo podría afectar significativamente la dispersión de las nanopartículas y, en consecuencia, las propiedades mecánicas de los nanocompuestos [48]. Dado lo anterior, el método de mezclado es determinante en las propiedades de los nanocompuestos, dependiendo en gran medida de los materiales utilizados, la aplicación y las características deseadas.

La adecuada dispersión y funcionalización de los nanomateriales de carbono dentro de las matrices poliméricas ha demostrado ser fundamental para la mejora de las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas de los nanocompuestos. Por ejemplo, la inclusión de grafeno y nanotubos de carbono tratados con plasma.

En estudios recientes, la adición de nanotubos modificados como rellenos en matrices de polipropileno, poli(butileno tereftalato) y polietileno ha demostrado mejorar significativamente el módulo elástico de los nanocompuestos. Esta mejora se atribuye principalmente al papel de los nanotubos modificados en el refuerzo de la matriz polimérica, mejorando así sus propiedades mecánicas [24], [49], [50]. Otros estudios sobre nanocompuestos de polietileno con CNT han demostrado mejoras significativas en la conductividad eléctrica. Esta mejora se atribuye a la formación de redes conductoras de CNT dentro de la matriz polimérica, facilitando el transporte de los electrones. Además, algunos informes han mostrado que la incorporación de CNT en matrices de polietileno mejora significativamente el módulo elástico de los nanocompuestos resultantes. Esta mejora se atribuye a las excepcionales propiedades mecánicas de los CNT y su capacidad para crear una red de refuerzo dentro de la matriz polimérica [51], [52], [53], [54].

Para abordar algunos de los problemas en el procesamiento y la compatibilización entre las diferentes fases, en este trabajo de investigación, se elaboraron nanocompuestos de grafeno y nanotubos de carbono con LLDPE mediante un procedimiento secuencial que consta de varias etapas; en la primera etapa, se llevó a cabo la polimerización superficial de nanotubos de carbono y nanoplaquetas de grafeno mediante polimerización por plasma usando etileno como monómero, con el propósito de depositar un recubrimiento polimérico de plasma sobre la superficie de las nanopartículas y así proporcionar compatibilidad entre las nanopartículas y la matriz polimérica; en la segunda etapa, se realizó la incorporación de los componentes de las mezclas, utilizando concentraciones del 1, 3 y 6% (p/p), usando polietileno lineal de baja densidad (LLDPE por sus siglas en inglés) como matriz polimérica. Los nanocompuestos se fabricaron utilizando dos metodologías; la primera implica solamente el proceso de mezclado en fundido, y la segunda es un proceso secuencial que consiste en la dispersión por ultrasonido en etanol de CNT y LLDPE, seguido por MMP.

Durante la tercera etapa se llevó a cabo el procesamiento de los nanocompuestos (LLDPE/nanopartículas) mediante mezclado en fundido con la ayuda de un extrusor de doble husillo; una vez obtenidos los filamentos de los nanocompuestos, se realizó la elaboración

de placas de 2 mm de espesor por medio de moldeo por compresión para posteriormente en la cuarta etapa, evaluar la conductividad eléctrica, las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos, así como la influencia de la concentración de CNT, el tratamiento con plasma y el método de procesamiento. El tratamiento con plasma y la dispersión secuencial por ultrasonido seguida por la técnica tradicional de mezclado en fundido han demostrado ser estrategias efectivas para lograr una dispersión uniforme y una mejor adhesión interfacial de las nanoestructuras de carbono y el polímero, maximizando así las propiedades de los nanocompuestos. Estos materiales pueden tener potencial para aplicaciones avanzadas donde se requieren materiales con conductividad eléctrica, alta rigidez y resistencia mecánica, como en las industrias automotriz, aeroespacial y electrónica.

3. JUSTIFICACIÓN

El polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) es uno de los polímeros más versátiles y más utilizados en la industria debido a su resistencia química, durabilidad y flexibilidad. Sin embargo, sus aplicaciones se ven limitadas debido a sus moderadas propiedades mecánicas y su naturaleza eléctrica y térmica aislante. Lo cual limita su uso en aplicaciones avanzadas, para superar estas restricciones, esta investigación se enfoca en el desarrollo de nanocompuestos de polietileno que incorporen nanopartículas de carbono, específicamente GNP y CNT, debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Sin embargo, la incorporación de GNP y CNT en LLDPE, puede presentar problemas de dispersión y compatibilidad interfacial resultando en la aglomeración de las nanopartículas, lo que afecta negativamente las propiedades del material compuesto. Mediante la polimerización por plasma, se puede modificar la superficie de las GNP y de los CNT para mejorar su compatibilidad con el LLDPE. Este proceso implica la creación de un recubrimiento polimérico en la superficie de las nanopartículas, que no solo mejora la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, además también puede mejorar las interacciones interfaciales entre las nanopartículas y la matriz polimérica. Este recubrimiento introduce grupos funcionales que pueden interactuar químicamente con la matriz de LLDPE, lo que resulta en una mejor transferencia de carga y una mayor efectividad del refuerzo.

La metodología propuesta en esta investigación combina el uso de plasma de etileno para el tratamiento superficial de las nanopartículas de carbono; con técnicas avanzadas de procesamiento como la dispersión por ultrasonido y la mezcla en estado fundido (UDM-MMP). La dispersión por ultrasonido previa al mezclado puede reducir significativamente la aglomeración de las nanopartículas, permitiendo una distribución más homogénea dentro de la matriz polimérica, lo cual mejorará las propiedades mecánicas del material, así como la conductividad eléctrica y térmica de los nanocompuestos, permitiendo una amplia variedad de aplicaciones.

Este estudio puede contribuir al campo de los materiales poliméricos avanzados al desarrollar un material compuesto de LLDPE con propiedades mejoradas que podrían considerar su uso

en una gran variedad de industrias. Además, la investigación del efecto del tratamiento de plasma en la dispersión y adhesión de nanopartículas dentro de matrices poliméricas puede contribuir al desarrollo de la modificación superficial de nanomateriales, permitiendo ser empleadas en numerosas aplicaciones industriales y tecnológicas.

4. HIPÓTESIS

Se espera que la incorporación de las GNP y los CNT permita la obtención de nanocompuestos con conductividad eléctrica y mejore las propiedades térmicas y mecánicas del LLDPE. También se espera que el tratamiento del grafeno y los nanotubos de carbono con plasma de etileno genere la formación de un recubrimiento en la superficie de las nanopartículas y que esta interfaz sea capaz de interactuar químicamente con la matriz del LLDPE. Esto mejorará la compatibilidad interfacial entre las fases de los materiales y facilitará una dispersión más uniforme de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica, contribuyendo a la formación de nanocompuestos más homogéneos y con menos defectos.

El proceso secuencial de dispersión por ultrasonido seguido del mezclado en estado fundido (UDM-MMP) se propone como una estrategia de procesamiento avanzado para integrar uniformemente las nanopartículas dentro de la matriz de LLDPE. Se espera que el uso del ultrasonido reduzca la formación de aglomerados en las nanopartículas, lo cual es un problema común en los métodos de mezclado convencionales. Esta transferencia de carga mecánica desde la matriz polimérica a las nanopartículas puede favorecer el incremento en el módulo de elasticidad y la resistencia a la tracción del material. Asimismo, esta modificación podría facilitar la formación de canales conductores entre las nanopartículas dentro de la matriz del LLDPE, lo que mejoraría la conductividad eléctrica del compuesto final. Además, una mejor dispersión y adhesión de las nanopartículas puede incrementar la conductividad térmica al reducir la resistencia térmica entre las interfaces.

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar nanocompuestos multifuncionales basados en polietileno lineal de baja densidad, incorporando nanoplaquetas de grafeno y nanotubos de carbono que han sido tratados mediante polimerización por plasma de etileno. Este estudio tiene como finalidad optimizar la integración de las nanopartículas con la matriz polimérica empleando un proceso secuencial que combina la dispersión por ultrasonido y el mezclado en estado fundido para mejorar las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas de los nanocompuestos.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar las nanoplaquetas de grafeno y los nanotubos de carbono mediante plasma de etileno para mejorar su compatibilidad con LLDPE.
- Analizar los cambios químicos y morfológicos de las nanoplaquetas de grafeno y los nanotubos de carbono durante el tratamiento por plasma.
- Fabricar los nanocompuestos de GNP/LLDPE y CNT/LLDPE (con nanopartículas tratadas por plasma y sin tratar) mediante dos técnicas de mezclado: mezclado en fundido y un proceso secuencial de dispersión asistida por ultrasonido seguido de mezclado en fundido.
- Evaluar el comportamiento térmico de los nanocompuestos y del LLDPE mediante TGA y DSC.
- Determinar la conductividad eléctrica de los nanocompuestos.
- Determinar el módulo de elasticidad de los nanocompuestos y el LLDPE.

- Evaluar y comparar las propiedades de los nanocompuestos poliméricos preparados, para determinar el porcentaje de concentración de nanopartículas y la mejor técnica de mezclado para la conductividad eléctrica, así como para las propiedades mecánicas y térmicas.

6. EXPERIMENTACIÓN

6.1 MATERIALES

Se utilizó polvo de LLDPE de la marca Microthene MP 625962, con una densidad de 0.93 g/cm³ y un índice de fluidez de 0.5 g/min, proporcionado por la empresa LyondellBasell. Las nanoplaquetas de grafeno fueron proporcionadas por la empresa Raymor (Canadá), y tienen un área superficial específica de >300 m²/g, un número de capas promedio de 5 a 7 y un tamaño medio de las escamas laterales de 25 a 200 nm. Los nanotubos de carbono (NC7000), adquiridos en NanocylTM, presentaron un área superficial de 250-300 m²/g, un diámetro promedio de 9.5 nm, una longitud promedio de 1.5 μm y una pureza del 95%. El gas etileno, con 99.9% de pureza, fue suministrado por Grupo Infra® (Saltillo, México), se utilizó como gas de trabajo para la polimerización de plasma sobre las nanopartículas de carbono. La dispersión de las nanopartículas y LLDPE se llevó a cabo en etanol anhidro, 99.5% puro, obtenido de Jalmek Científica S.A. de C.V.

6.2 PROCESO DE POLIMERIZACIÓN DE PLASMA DE ETILENO

La polimerización por plasma de etileno de las nanopartículas (GNP y CNT) se llevó a cabo utilizando un reactor de plasma rotatorio (Figura 6-1). La configuración experimental consta de un reactor esférico con indentaciones de impacto (ubicadas en las paredes del reactor) para la rotación constante de nanopartículas, asegurando un tratamiento homogéneo del material; el reactor es desmontable, lo que permite que el proceso de recuperación de la muestra y la limpieza de este sean más sencillos y eficientes, este reactor fue diseñado e implementado para la realización de este trabajo. El reactor está conectado a un evaporador rotatorio (Yamato E540), que proporciona una rotación uniforme de las partículas durante el tratamiento con plasma. El etileno, utilizado como gas de trabajo, se introduce a través de un tubo capilar de vidrio, con el flujo regulado por una microválvula de acero inoxidable. Una bomba mecánica (Edwards RV8) encargada de generar el vacío en el sistema de plasma, monitoreado por un controlador de vacío Adixen ACS 2000.

Para el tratamiento, se colocaron 10 g de nanopartículas en el reactor esférico de 500 ml, con una velocidad de rotación de 15 rpm. Se alcanzó un vacío de 2.5×10^{-1} mbar dentro del reactor de vidrio y se introdujo un flujo de 10 ml/min de monómero de etileno para llevar a cabo el proceso de polimerización por plasma. La ignición del plasma se realizó utilizando una fuente de radiofrecuencia de 13.56 MHz (Aja International INC 0613 GTC) acoplada a un inductor de cobre concéntrico ubicado alrededor del cuerpo del reactor. El tratamiento por plasma de las nanopartículas se llevó a cabo con una potencia de 100 W durante un tiempo de 60 minutos. Las nanoplaquetas de grafeno no tratadas se etiquetaron como GNP y el grafeno tratado se etiquetó como p-GNP. Los CNT no tratados se etiquetaron como CNT, y los CNT tratados con plasma se etiquetaron como p-CNT. Otros autores han desarrollado trabajos previos demostrando la eficacia de la polimerización por plasma, por ejemplo, Borjas et al. fabricaron compuestos de HDPE con grafito, en los cuales emplearon la polimerización de grafito mediante un tratamiento con plasma de etileno, el tratamiento por plasma, mejoró la dispersión del grafito en la matriz polimérica, lo que resultó en la mejora de las propiedades térmicas de los compuestos con grafito tratado por plasma en comparación a los compuestos con grafito sin tratar y con la matriz de polietileno [38]. En otro estudio, Covarrubias et al. trataron nanofibras de carbono y nanoplaquetas de grafeno mediante polimerización por plasma de propileno, el polímero se injertó en la superficie de las nanopartículas, mejorando su compatibilidad y dispersión con la matriz polimérica. Como resultado, los compuestos que contenían nanopartículas tratadas por plasma mostraron propiedades mejoradas en comparación con aquellos que contenían nanopartículas sin tratar, lo cual atribuyeron al injerto del propileno [55]. Se han empleado metodologías similares en procesos de polimerización por plasma para otras nanopartículas, demostrando que el tratamiento mejora la compatibilidad de las nanopartículas con las matrices poliméricas, lo que influye positivamente en las propiedades finales de los nanocompuestos [56], [57].

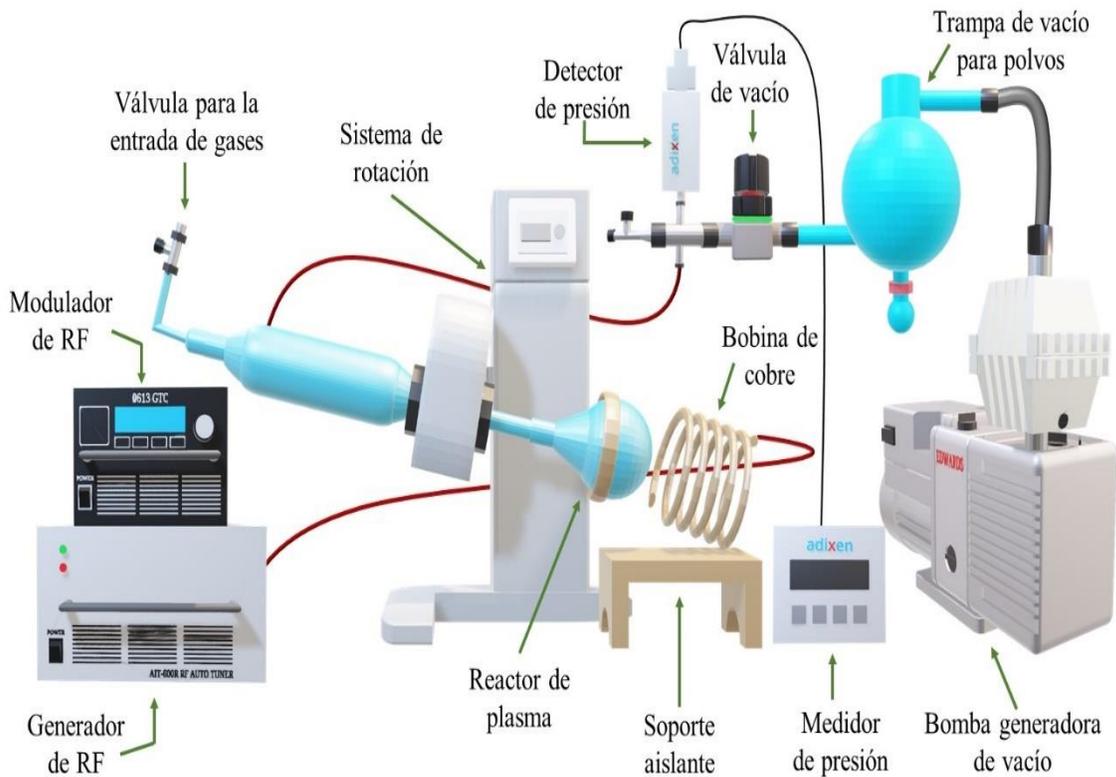


Figura 6-1. Configuración experimental para el proceso de polimerización por plasma de etileno de las GNP y los CNT.

6.3 PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS DE LLDPE

El proceso de elaboración de los nanocompuestos poliméricos se llevó a cabo mediante una serie de etapas, las cuales se esquematizan en la Figura 6-2, la fabricación de los nanocompuestos se realizó utilizando polvo de LLDPE con GNP y CNT (tratado y sin tratar) en concentraciones del 1, 3 y 6% (p/p). Se evaluaron dos métodos diferentes para incorporar las nanopartículas al polímero. El primero fue el proceso de mezclado en estado fundido (MMP), y el segundo método consistió en un proceso secuencial que involucra el método de dispersión por ultrasonido seguido por MMP (UDM-MMP). El propósito de estos dos tipos de procesado es evaluar si hay alguna mejora en la distribución de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica para obtener nanocompuestos poliméricos con mejores propiedades.

6.3.1 PROCESO DE MEZCLADO EN ESTADO FUNDIDO

El método de mezclado en estado fundido implica procesar cada lote de nanopartículas (GNP y CNT) tratadas por plasma y sin tratar, en cada una de las concentraciones y el LLDPE prístino en una extrusora de doble husillo (Xplore IM15), que se configuró en modo corrotativo a una velocidad de 20 rpm y una temperatura de 150 °C durante 4 minutos.

6.3.2 MÉTODO DE DISPERSIÓN POR ULTRASONIDO

El método de dispersión por ultrasonido (UDM) implica la desaglomeración de las nanopartículas utilizando un equipo de ultrasonido a una frecuencia de 45 kHz en modo de operación continua (Branson 1510R-MT). Para este proceso, se colocaron nanopartículas tratadas y sin tratar para cada concentración en un vaso de precipitado de 1000 ml con 250 ml de etanol durante 30 minutos. Posteriormente, se añadió el LLDPE a la solución y se sonicó durante 30 minutos. Luego, la solución se filtró y se secó a 80 °C durante 60 minutos. El propósito de este método es recubrir las partículas de LLDPE con las nanopartículas para mantenerlas desaglomeradas y facilitar su distribución durante el proceso de mezclado en estado fundido. Lo cual promoverá la formación de una red de percolación de las nanopartículas, reflejándose en las propiedades mejoradas de los nanocompuestos. Después del UDM, se lleva a cabo el MMP como se describe en la sección 6.3.1.

6.4 FABRICACIÓN DE PROBETAS DE ENSAYO

Con el LLDPE y los nanocompuestos obtenidos, se fabricaron placas de 2 mm de espesor mediante moldeo por compresión en una prensa hidráulica (PHI Q230Mz) a 150 °C con una presión de 10 toneladas. De estas placas, se fabricaron probetas de ensayo que miden 60x60x2 mm para evaluar su conductividad eléctrica, y se fabricaron probetas tipo V para evaluar la resistencia a la tracción del LLDPE y los nanocompuestos.

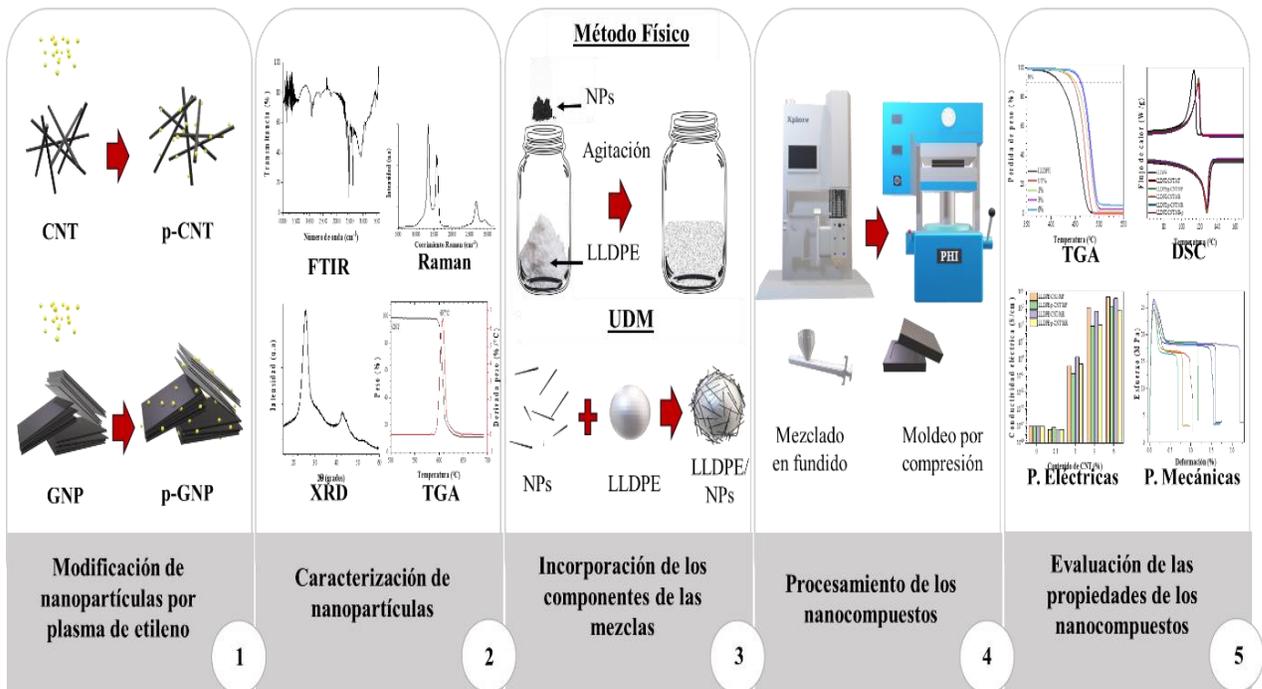


Figura 6-2. Etapas del proceso de elaboración de los nanocompuestos poliméricos.

6.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS PRÍSTINAS Y TRATADAS CON PLASMA

Se analizaron las GNP y los CNT (tratadas y sin tratar) utilizando diversas técnicas para determinar sus características químicas, estructurales y morfológicas, así como para evaluar el efecto del tratamiento con plasma en las propiedades de las nanopartículas.

6.5.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para analizar la presencia de grupos funcionales característicos del polímero de plasma formado en la superficie de las nanopartículas (tratadas y sin tratar), se utilizó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con Reflexión Total Atenuada (ATR), empleando un prisma de cristal de germanio. El espectro de IR se recolectó en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} , con 100 escaneos a una resolución de 8 cm^{-1} . El análisis se realizó utilizando un equipo modelo Nicolet IS 50 de la marca Thermo Scientific.

6.5.2 ANÁLISIS RAMAN

La espectroscopia Raman se utilizó para la caracterización estructural de las nanopartículas, considerando que los enlaces dobles carbono-carbono conjugados reflejan altas intensidades. Este análisis se realizó utilizando un espectrofotómetro Raman de Horiba Scientific, modelo Xplora, equipado con un láser de 532 nm de longitud de onda, un objetivo de 50x y un filtro del 10%, cubriendo un rango de prueba de 100 a 4000 cm^{-1} .

6.5.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La estructura cristalina de las nanopartículas se determinó mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro modelo Bruker D8 Advance. El rango de escaneo se configuró de 3° a 90° en 2θ , con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda de 1.54 Å.

6.5.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) de las nanopartículas se realizó para identificar la presencia del polímero de plasma en su superficie a través de la descomposición térmica de los materiales. Para el análisis, se utilizó una muestra de ~10 mg de CNT. Este estudio se realizó utilizando un equipo de TGA modelo TA Instruments Q500, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo una atmósfera de nitrógeno de 30 a 600°C , y una atmósfera de oxígeno de 600 a 800°C , manteniendo ambos entornos a un flujo de 50 ml/min.

6.5.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La morfología y tamaño de las nanopartículas fue evaluada mediante TEM en un equipo FEI-Titan 80 – 300 (Cs = 1.25 mm) operado a 300 kV, para ello, las nanopartículas fueron previamente dispersadas durante 20 min en etanol con ayuda de un ultrasonido,

posteriormente se colocó una alícuota de esta dispersión sobre una rejilla de cobre y se secó durante 10 min a temperatura ambiente. La rejilla de cobre que contiene la muestra se introdujo al equipo para su respectivo análisis.

6.5.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La morfología de las nanopartículas modificadas y sin modificar, así como la presencia del recubrimiento polimérico en su superficie fue evaluada mediante SEM, para ello se usó un microscopio de la marca JEOL JSM-7401F (Field Emission Scanning Electron Microscope) en el cual, las muestras fueron colocadas en un portamuestras de acero inoxidable adheridas a una cinta de cobre, posteriormente se llevó a cabo un recubrimiento de oro/paladio (Au/Pd), este estudio se llevó a cabo con un detector de electrones secundarios (SEI), empleando un voltaje de 30 kV.

6.6 CARACTERIZACIÓN DEL LLDPE Y DE LOS NANOCOMPUESTOS

Se analizaron el LLDPE y los nanocompuestos utilizando diversas técnicas para determinar los efectos de la incorporación de cada nanopartícula, así como sus respectivas concentraciones y método de procesamiento en las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas.

6.6.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS (TGA)

La estabilidad térmica o temperatura de descomposición (T_d) del LLDPE y de los nanocompuestos se determinó mediante el TGA utilizando un equipo modelo TA Instruments 5500. El análisis empleó una rampa de calentamiento de 10 °C/min, el cual fue realizado bajo una atmósfera de nitrógeno de 30 a 600 °C, y bajo una atmósfera de oxígeno de 600 a 800 °C, en ambos casos el flujo de gas fue de 50 ml/min, y se usaron aproximadamente 10 mg de muestra durante el análisis.

6.6.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Se utilizó la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en un equipo modelo TA Instruments DSC2500 Discovery con el propósito de determinar la temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c) y el grado de cristalinidad (X_c) de los nanocompuestos poliméricos, utilizando una muestra de aproximadamente 10 mg empleando una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un rango de análisis de 30 a 200 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno (N_2), llevado a cabo bajo un proceso de calentamiento – enfriamiento – calentamiento con el propósito de borrar el historial térmico de los nanocompuestos, tomando como referencia los resultados obtenidos por el segundo calentamiento. El grado de cristalinidad de los nanocompuestos se determinó a partir de la ecuación 1:

$$X_c(\%) = \left(\frac{\Delta H}{\Delta H_c(1-\phi)} \right) \times 100 \quad (1)$$

Donde X_c es la fracción en peso de la cristalinidad, ΔH es la entalpía específica de fusión obtenida después de integrar el área bajo la curva de fusión normalizada medida en el punto de fusión, y ΔH_c es la entalpía específica de fusión para un polímero completamente (100%) cristalino, y ϕ es la fracción másica del relleno. En los cálculos, se utilizó una entalpía de fusión teórica de $\Delta H_c = 293$ J/g, como se ha referenciado en estudios previos [58], [59], [60].

6.6.3 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La determinación de la conductividad eléctrica (σ) de los nanocompuestos se realizó midiendo su resistividad volumétrica. Debido al rango de operación del equipo de medición, para muestras con una resistividad superior a 1×10^7 Ohm/cm, se utilizó un electrómetro Keithley 6517B con un accesorio de prueba de resistividad Keithley 8009, siguiendo el método ASTM D257 para la resistencia o conductancia en corriente continua de materiales aislantes, utilizando muestras de 60x60 mm con un espesor de 2 mm. Para muestras con resistividad inferior a 1×10^7 Ohm/cm, las mediciones se realizaron con un electrómetro Keysight B2987A, siguiendo la norma ASTM D4496 para la resistencia o conductancia en corriente continua de materiales moderadamente conductores, en especímenes de 10x10 mm

con un espesor de 2 mm, utilizando tinta conductora de plata como electrodos en los lados de las muestras. El cálculo de la resistividad volumétrica (ρ_v), se llevó a cabo usando la ecuación 2:

$$\rho_v = \frac{A}{t} R_v \quad (2)$$

Donde A es el área efectiva del electrodo (cm^2), t es el espesor promedio de la muestra (cm) y R_v es la resistencia en volumen (Ohm). A partir de estos resultados se llevó a cabo la determinación de la conductividad eléctrica mediante la ecuación 3:

$$\sigma_v = \frac{1}{\rho_v} \quad (3)$$

6.6.4 PRUEBAS DE TENSIÓN

El módulo de elasticidad, esfuerzo de fluencia y resistencia a la tensión de los nanocompuestos se determinaron mediante pruebas de tracción de especímenes tipo V, cada uno de 2 mm de espesor, de acuerdo con la norma ASTM D638. Estas pruebas se realizaron utilizando una máquina de ensayos universales MTS Criterion Modelo 43, con una velocidad de prueba de 10 mm/min y una separación de mordazas de 2.5 cm.

7. RESULTADOS

En esta sección, se presentan los resultados obtenidos de la investigación sobre nanocompuestos poliméricos de polietileno con grafeno y polietileno con nanotubos de carbono. El objetivo principal de esta parte del estudio es evaluar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de ambos tipos de nanocompuestos, y cómo las diferencias en los materiales de relleno influyen las características finales de los nanocompuestos. La organización de esta sección sigue una estructura basada en el tipo de material. Primero, se discuten los resultados para los nanocompuestos de polietileno con grafeno (sección 7.1), seguidos por los resultados para los nanocompuestos de polietileno con nanotubos de carbono (sección 7.2). Dentro de cada subsección, los resultados están divididos según las diferentes técnicas de caracterización empleadas, para una mejor comprensión del impacto de cada tipo de relleno en las propiedades finales del nanocompuesto.

7.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPLAQUETAS DE GRAFENO

7.1.1 ANÁLISIS DE LAS GNP POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Con el propósito de identificar la presencia de los grupos funcionales contenidos en las nanoestructuras antes y después de ser sometidas a modificación por plasma, se llevó a cabo la caracterización mediante la técnica de espectroscopia infrarroja, la cual permite la detección de tales grupos a través de la interacción de la muestra con una fuente de radiación electromagnética, en la cual, las moléculas presentan ciertas vibraciones en sus enlaces químicos característicos de cada grupo funcional que contengan. Los espectros de FTIR de las GNP antes y después de la modificación por plasma, se muestran en la Figura 7-1. Se puede observar en todos los espectros obtenidos, la presencia de señales en la región espectral entre los $1450\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a vibraciones de estiramiento de los grupos C=C pertenecientes a los dominios aromáticos presentes en la red estructural de los materiales grafiticos.

Por otra parte, en los espectros de infrarrojo que corresponden a las p-GNP, se puede observar la aparición de dos señales en $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2870\text{ cm}^{-1}$, las cuales corresponden a estiramientos simétricos y asimétricos respectivamente de los grupos $-\text{CH}_2-$ [55], [61], estas señales pueden estar relacionadas a la presencia de cadenas de hidrocarburos (polietileno) formadas en la superficie de las nanoestructuras durante la modificación con el plasma; además, se observa también la presencia de una banda a $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a vibraciones de estiramiento de grupos alcoxi (C-O), una señal en 1697 cm^{-1} asociada a vibraciones de estiramiento de grupos carbonilo (C=O), estas bandas se atribuyen a la presencia de oxígeno residual proveniente del aire, contenido en el gas de trabajo (monómero) usado para llevar a cabo la modificación por plasma [62]. Estos resultados han sido observados en otras investigaciones, en las cuales, ocurre la aparición de las bandas relacionadas las cadenas de hidrocarburos debido a la polimerización. Por lo tanto, se demuestra la formación de cadenas de hidrocarburos en la superficie de las nanoestructuras gráficas modificadas por plasma.

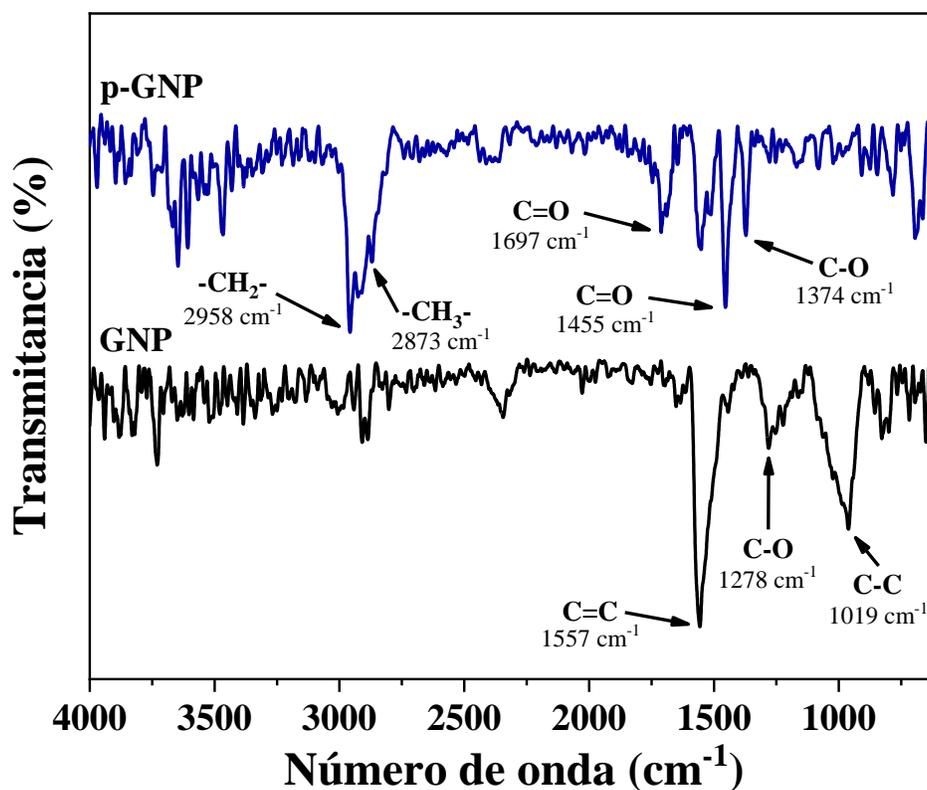


Figura 7-1. Espectros FTIR-ATR de las GNP prístinas y tratadas por plasma de etileno.

7.1.2 ANÁLISIS DE LAS GNP POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman es una de las técnicas de caracterización más utilizadas en el estudio de las estructuras moleculares de materiales grafiticos debido a la presencia de bandas características bien definidas que permiten la evaluación del grado de desorden o la densidad de defectos mediante la relación de intensidad de la banda D respecto a la banda G (I_D/I_G) [63]. La banda D (1336 cm^{-1}) surge de los defectos e irregularidades en la red del carbono y los procesos de doble resonancia cerca del punto K del límite de la zona Brillouin (BZ). La banda G (1573 cm^{-1}) corresponde al fonón óptico (E_{2g}) permitido por Raman.

En la Figura 7-2 se muestran los espectros Raman correspondientes a las GNP, en las cuales se percibe la aparición de las señales características de grafeno a 1336 , 1571 y 2682 cm^{-1} , las cuales pertenecen a las bandas D, G y 2D respectivamente, se puede observar que la banda D, relacionada directamente al grado de defectos estructurales en la red grafénica, presenta un incremento de intensidad después de la polimerización por plasma, por lo que la relación de intensidades de la banda D y la banda G (I_D/I_G) o intensidad de defectos, es mayor en las p-GNP, esto indica que se llevó a cabo una afectación en la estructura de las GNP con la incidencia del plasma [64], [65], además se observa una disminución de la intensidad en la banda 2D, la cual se relaciona con el grado de exfoliación de las láminas de grafeno, esto puede atribuirse a la presencia de fuerzas del tipo de Van der Waals presentes en las p-GNP, lo que promueve la formación de aglomeraciones en las láminas de grafeno [66], [67]. Esto también fue observado por Rybin y colaboradores, quienes realizaron la modificación de láminas de grafeno mediante una descarga por plasma de radiofrecuencia usando amonio, los espectros de Raman mostraron que la cantidad de defectos aumentó significativamente después del tratamiento por plasma, representado mediante el incremento de la banda D, efecto que atribuyeron al dopado del grafeno proporcionado por el gas amonio a través de la funcionalización por plasma [68]. En este caso, es posible que el polímero de plasma depositado sobre la superficie de las GNP, no solamente se haya depositado de forma física, si no que, en algunas regiones de las nanopartículas, el polímero de plasma haya interactuado químicamente con los radicales libres del grafeno y se haya formado una unión del tipo químico.

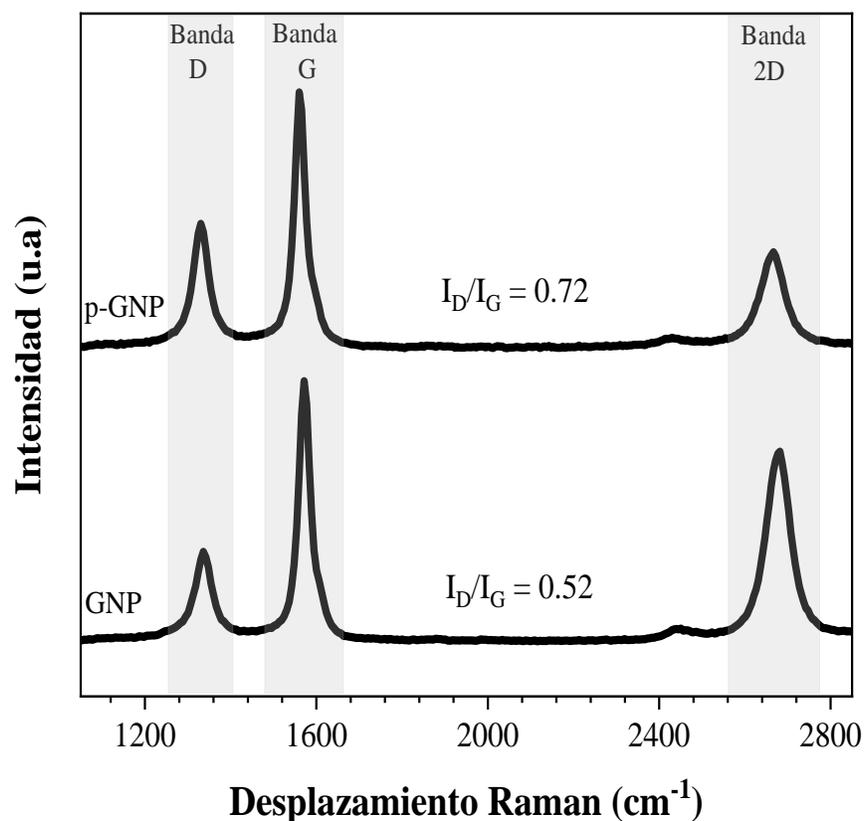


Figura 7-2. Espectro Raman de las GNP prístinas y tratadas por plasma de etileno.

7.1.3 ANÁLISIS DE LAS GNP POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Con el propósito de evaluar el efecto de la modificación con plasma de etileno sobre la estructura cristalina de las nanopartículas, se llevó a cabo la determinación de los planos cristalográficos de las GNP mediante la técnica de XRD; los difractogramas obtenidos antes y después de la modificación por plasma se muestran en la Figura 7-3, en ellos se observa la presencia de dos picos característicos de materiales gráfiticos, como lo son las GNP, el primero de ellos y de mayor intensidad, se encuentra a $\sim 25.7^\circ$ en 2Θ , el cual pertenece al plano [002] y se asocia generalmente al espaciado interlaminar de las capas hexagonales que conforman las estructuras gráficas [64]; el segundo pico y de menor intensidad, se observa a $\sim 42.5^\circ$ en 2Θ y corresponde al plano (100).

Además, en ambos difractogramas, se observa una señal ensanchada localizada a 14.8° en 2Θ , en la cual, la forma de la curva indica que se trata de un material amorfo; esto sugiere que incluso el grafeno sin tratar, puede contener cierta cantidad de material amorfo en su estructura química; sin embargo, esta señal es mucho más pronunciada en el difractograma que corresponde al grafeno modificado por plasma (p-GNP). La razón de esto radica en que el polímero de etileno depositado durante el proceso de polimerización por plasma es altamente entrecruzado, lo que lo convierte en un polímero de estructura amorfa; esta clase de polímeros con frecuencia aparecen en esta región (14.8° en 2Θ).

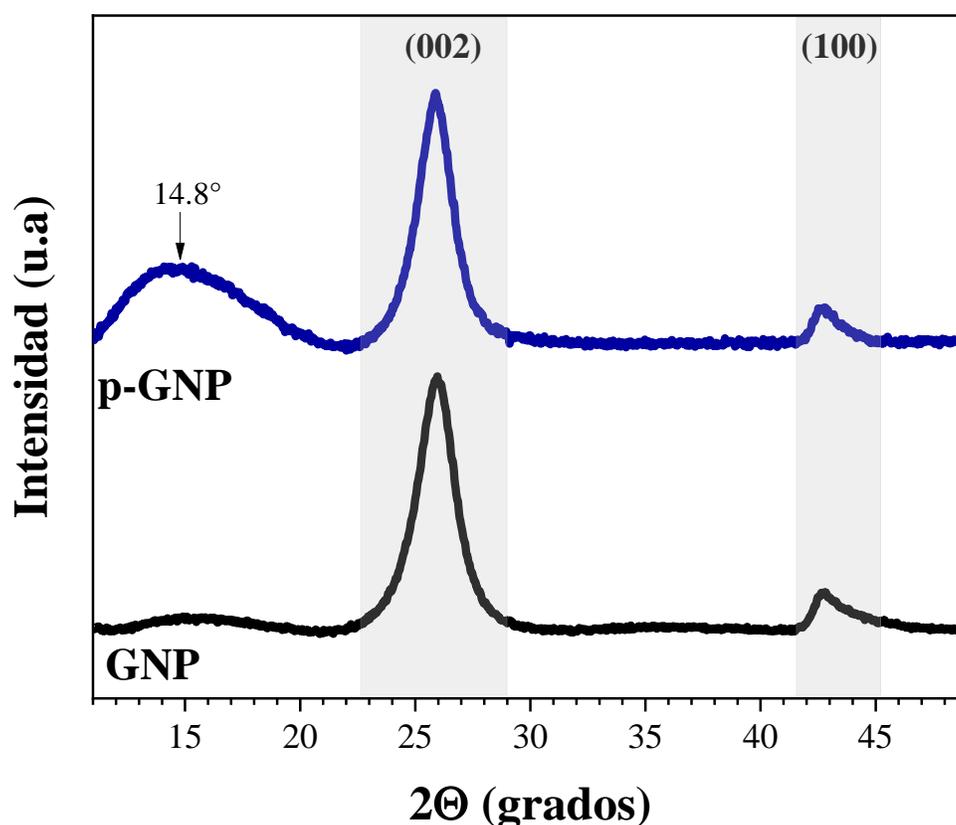


Figura 7-3. Difractogramas de XRD de las GNP prístinas y con recubrimiento con plasma de etileno.

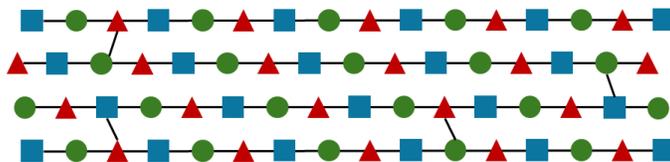
En la Figura 7-4 se muestra un esquema comparativo entre la estructura de un polímero convencional, se observa que el polímero convencional posee pocos puntos de enlace o entrecruzamiento, mientras que el polímero de plasma puede ser altamente entrecruzado, dando la característica de un polímero amorfo, debido a que presenta un impedimento para

la formación de cristales, razón por la cual la señal obtenida a 14.8° en 2Θ es más pronunciada en las p-GNP, ya que se relaciona con el polímero de plasma depositado en la superficie de las nanopartículas de grafeno; la cual se demuestra claramente mediante esta técnica. Por otra parte, las señales que corresponden a las GNP prístinas (planos (002) y (100)) no presentan cambios en la forma e intensidad de los picos después del proceso de polimerización por plasma, lo que indica que su estructura cristalina no se ve alterada durante su exposición al plasma. En un estudio realizado por Cogal et.al, en el cual realizaron un recubrimiento de politiofeno (PTh) y poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) mediante plasma sobre láminas de grafeno, en los cuales se identificó la presencia de señales ensanchadas en 12.6° y 16° en 2Θ respectivamente, las cuales se atribuyeron a la presencia de estos polímeros entrecruzados sobre la superficie del grafeno; en otra investigación, también de Cogal et.al, ellos depositaron recubrimientos con polianilina y polipirrol mediante plasma a nanoláminas de grafeno, en el cual se identificaron señales ensanchadas en 18° y 19° en 2Θ respectivamente, señales relacionadas con la naturaleza entrecruzada de dichos recubrimientos [69], [70], [71].

Monómero



Polímero convencional



Polímero de plasma

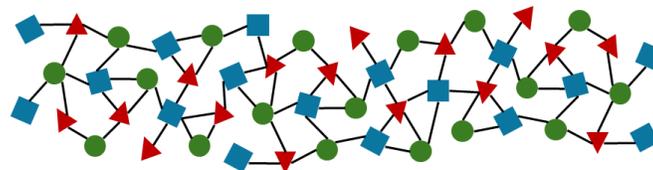


Figura 7-4. Estructura de un polímero convencional y de un polímero obtenido mediante polimerización por plasma [72].

7.1.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE LAS GNP

Con el propósito de identificar la presencia de material polimérico mediante degradación térmica en las nanoestructuras previamente sometidas a tratamiento de modificación superficial por plasma, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico. Los termogramas de la Figura 7-5 corresponden a las curvas termogravimétricas de las GNP y p-GNP. Las p-GNP presentan una pérdida equivalente al 6% de su peso total entre 35 – 600 °C, la cual se relaciona con el polímero de plasma de etileno depositado en la superficie de las p-GNP durante el tratamiento de plasma. Covarrubias et al., también modificaron por plasma nanopartículas de GNP y nanofibras de carbono (CNF) donde obtuvieron una pérdida de peso de 6.58 % en plaquetas de grafeno polimerizadas con plasma de propileno, respecto al grafeno no tratado y en el caso de las nanofibras de carbono, este valor fue de 4.68 %, de acuerdo con ellos, esto se debió a la presencia de material polimérico depositado en la superficie de las nanopartículas durante el tratamiento con plasma de propileno [55]. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada también por Ramos-de-Valle et al. y Neira-Velázquez et al. con el propósito de detectar la presencia de polímeros de plasma en la superficie de diferentes tipos de nanopartículas. A pesar de que la cantidad de nanopartículas es un poca, la técnica de TGA es lo suficientemente sensible para detectar porcentajes bajos de polímero. Además de que permite también conocer la temperatura de inicio de descomposición del polímero de plasma, y la descomposición del polímero, generalmente ocurre primero que la descomposición de la nanopartícula, y por esta razón puede ser fácilmente analizada por esta técnica [73], [74], [75].

Por otra parte, las nanopartículas de grafeno (GNP) muestran una reducción de peso de aproximadamente 1.5 %, la cual se puede atribuir a la pérdida de carbón amorfo que se encuentra en la superficie de las nanoplaquetas de grafeno, el cual se forma durante la síntesis de las mismas, además, también puede ocurrir por la eliminación de ciertos grupos funcionales (a base de oxígeno) que se pierden durante el proceso de calentamiento [76].

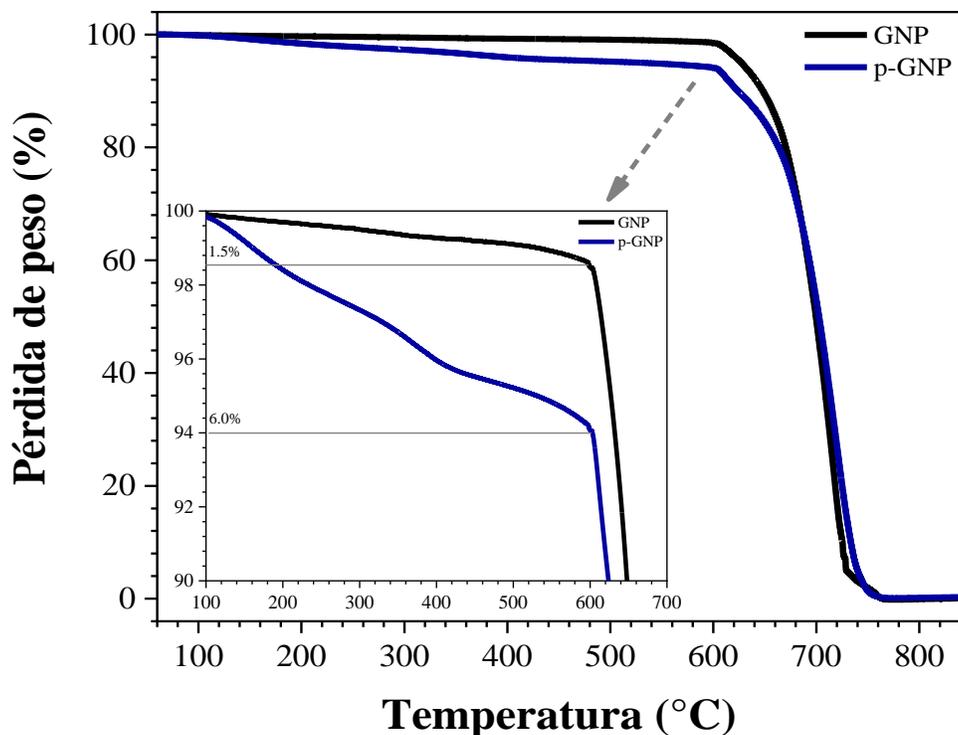


Figura 7-5. Termogramas de TGA de GNP puras y con recubrimiento con plasma de etileno.

7.1.5 ANÁLISIS DE LAS GNP CON MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La morfología de las nanoplaquetas de grafeno sin tratar y tratadas con plasma fue examinada utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), como se muestra en la Figura 7-6. Se puede observar que las partículas no tratadas presentan una superficie lisa, caracterizada por capas de grafeno bien definidas y separadas (Figura 7-6 (a)). En cambio, en las partículas tratadas con plasma durante 1 hora a 100 W de potencia (Figura 7-6 (b)), se observan injertos de polímero en la superficie, así como numerosas partículas de aproximadamente 200 nm depositadas en la superficie, las cuales se formaron debido al polímero de etileno depositado durante el tratamiento con plasma.

También, se puede notar que las partículas de polímero de etileno no solo se encuentran sobre la superficie de las GNP, sino también entre las capas de grafeno, las cuales pueden inducir una delaminación o exfoliación de estas capas. Como se puede observar, estas partículas

presentan una tonalidad clara y forma esférica, con un diámetro promedio de 0.2 micrómetros. En la mayoría de los casos, el polímero de plasma actúa como un revestimiento que envuelve la superficie de las partículas; sin embargo, al emplear etileno como monómero, esto no ocurre, ya que se forman pequeñas partículas esféricas individuales de polímero, tal como se observa en la Figura 7-6 (b). Es probable que estas partículas se hayan formado a partir de moléculas de etileno que penetraron en el interior de las capas de grafeno durante el tratamiento con plasma, antes de comenzar a polimerizarse. Resultados similares fueron reportados por Borjas y colaboradores quienes realizaron un proceso de polimerización por plasma de etileno sobre la superficie de partículas de grafito, ellos también observaron que el polímero de plasma (etileno) se depositó en forma de pequeñas esferas sobre la superficie del grafito, este tipo de geometrías solo ha sido observado cuando se trabaja con la polimerización por plasma del etileno, ya que con otro tipo de monómeros, los depósitos son en forma de recubrimientos delgados [38].

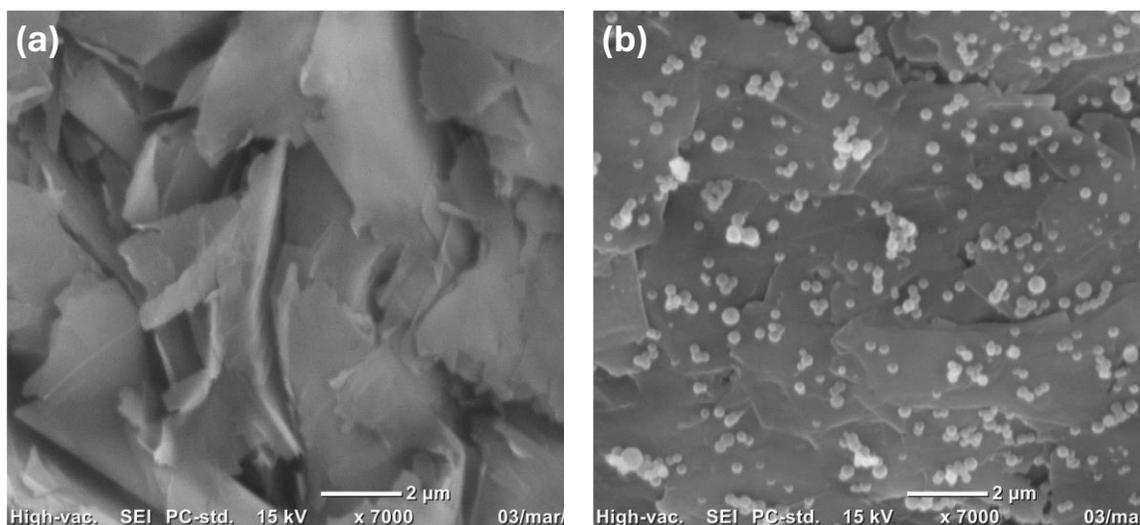


Figura 7-6. Micrografías de SEM de las GNP prístinas y polimerizadas por plasma de etileno.

7.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS CON NANOPLAQUETAS DE GRAFENO

7.2.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS NANOCOMPUESTOS CON GNP

La Figura 7-7 muestra los termogramas correspondientes a la estabilidad térmica de los nanocompuestos de LLDPE/GNP y LLDPE/p-GNP, en los cuales se observa que la temperatura de descomposición (T_d) de los nanocompuestos elaborados mediante MMP al 1 % de carga, es de 10 y 17 °C superior a la del LLDPE respectivamente, mientras que aquellos elaborados por el método de UDM-MMP a la misma concentración, presentan ambos una T_d de 476 °C, es decir, 15 °C por encima de la temperatura de descomposición del LLDPE, esto demuestra que existe una dispersión de las GNP en la matriz polimérica, la cual no está influenciada por el método de elaboración, por otro lado, también se observa que al adicionar 3 y 6 % de GNP, la T_d de todos los nanocompuestos incrementa alrededor de 20 °C con respecto a la T_d del LLDPE, lo cual puede atribuirse a la influencia de las cargas de GNP sobre la estabilidad térmica del LLDPE, los resultados mostrados en la Tabla 7-1 demuestran que la $T_{d10\%}$ incrementa a partir de la adición de 1% de GNP, siendo los nanocompuestos con elaborados con por el método UDM-MMP los cuales presentan una $T_{d10\%}$ de alrededor de 30 °C mayor que LLDPE, mientras que los nanocompuestos con 3 y 6 % de concentración presentan una $T_{d10\%}$ de aproximadamente 450 °C, es decir, 37 °C mayor que la del LLDPE puro. La $T_{d10\%}$ es la lectura de temperatura tomada para una pérdida de peso del 90%, a esa pérdida de peso se traza una línea horizontal (Figura 7-7) y en el cruce con la gráfica de TGA se lee la temperatura.

Kuila y colaboradores encontraron que la estabilidad térmica de los nanocompuestos de LLDPE/grafeno modificado con dodecil amina (DA-G) y elaborados por el método de mezclado en solución, presentaron un incremento en la T_d ~40 °C con 3% de DA-G en comparación con el LLDPE puro, ellos reportaron que las capas de grafeno actúan como una barrera a los gases y además la degradación del polímero, se vuelve menos efectiva cuando las cadenas poliméricas disminuyen su movilidad. La presencia de grafeno, que es un material muy estable y más rígido que el LLDPE, y le confiere rigidez a la matriz polimérica, disminuyendo la movilidad de las cadenas y consecuentemente retardando la degradación del

polímero [2]. De manera general, se observó que aquellos compuestos elaborados mediante la técnica de UDM-MMP presentaron una estabilidad térmica superior, así como también los nanocompuestos con una mayor concentración de GNP, lo que indica que el método de preparación si tuvo un efecto positivo sobre la estabilidad térmica de los nanocompuestos.

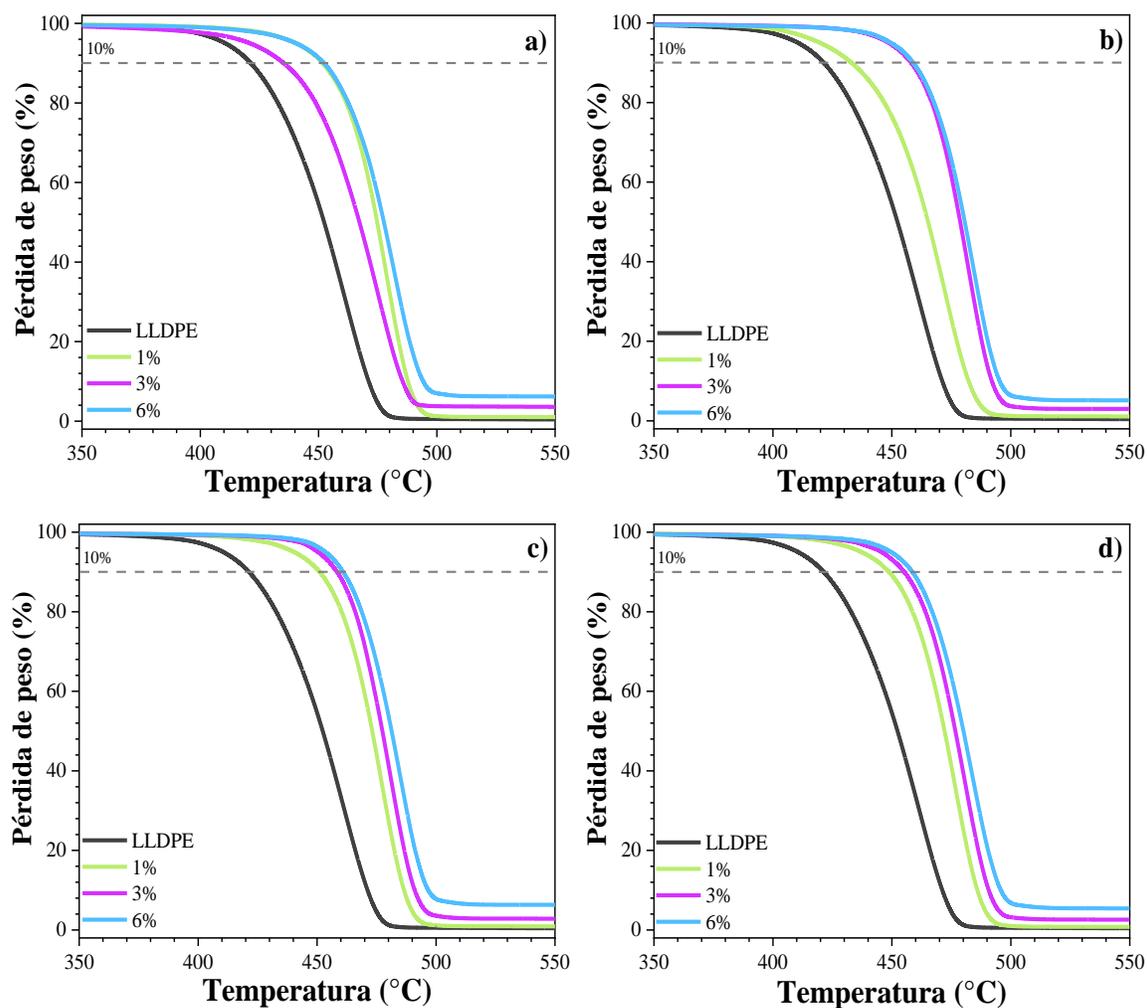


Figura 7-7. Termogramas de TGA de los nanocompuestos de a) LLDPE/GNP por MMP, b) LLDPE/p-GNP por MMP, c) LLDPE/GNP por UDM-MMP, d) LLDPE/p-GNP por UDM-MMP.

7.2.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DE LOS NANOCOMPUESTOS CON GNP

En la Figura 7-8 se presentan los termogramas de DSC de los nanocompuestos de LLDPE/GNP y de LLDPE/p-GNP con 6 % de concentración, en las cuales se pueden observar las temperaturas de fusión (T_m) y cristalización (T_c), ya que el comportamiento en otras concentraciones fue muy similar. De acuerdo con la Tabla 7-1, la temperatura de fusión (T_m) en todos los nanocompuestos no presenta mucha variación. Para el LLDPE prístino, la T_m se registra a 129 °C. La incorporación de GNP y p-GNP en la matriz polimérica tiende a mantener esta temperatura o aumentarla ligeramente, con valores de T_m observados dentro del rango estrecho de 128 a 130 °C, estos ligeros cambios en la T_m podrían también ser adjudicados al error experimental. Esto indica que las GNP no influyen notablemente en la movilidad de las cadenas poliméricas durante el proceso de fusión. Comportamientos similares han sido observados en otros estudios [39], [77].

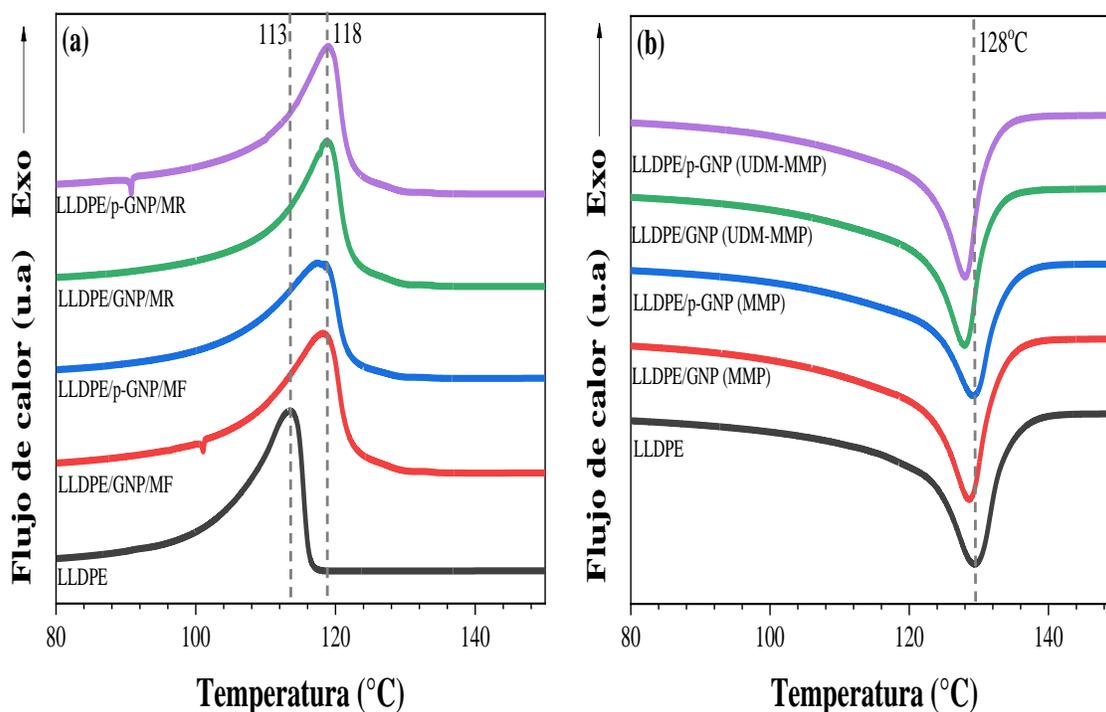


Figura 7-8. Termogramas de DSC de los nanocompuestos con GNP y p-GNP al 6 % p/p (a) temperatura de cristalización y (b) temperatura de fusión.

Tabla 7-1. Propiedades térmicas obtenidas por TGA y DSC de los nanocompuestos con LLDPE/GNP y LLDPE/p-GNP.

Nanocompuesto	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	T_d (°C)	T_{d10%} (°C)
LLDPE	129	195.2	67.6	113	461	421
LLDPE/GNP 1% (MMP)	130	119.3	65.9	117	478	452
LLDPE/GNP 3% (MMP)	129	187.6	66.0	118	475	435
LLDPE/GNP 6% (MMP)	129	202.7	73.6	118	482	452
LLDPE/p-GNP 1% (MMP)	129	192.5	66.4	119	471	433
LLDPE/p-GNP 3% (MMP)	130	183.9	64.7	118	483	458
LLDPE/p-GNP 6% (MMP)	129	179.4	65.1	117	483	459
LLDPE/GNP 1% (UDM-MMP)	129	183.9	63.4	118	476	451
LLDPE/GNP 3% (UDM-MMP)	128	184.9	65.1	119	481	458
LLDPE/GNP 6% (UDM-MMP)	128	173.9	63.1	119	483	461
LLDPE/p-GNP 1% (UDM-MMP)	129	184.2	63.5	118	476	449
LLDPE/p-GNP 3% (UDM-MMP)	128	193.6	68.1	119	480	455
LLDPE/p-GNP 6% (UDM-MMP)	128	180.6	65.6	119	483	459

Por otra parte, en el caso de la T_c, se observó un efecto más notorio por la presencia de las nanopartículas, ya que presentó un incremento de 5-6 °C en la T_c para las formulaciones del 1% al 6% de nanocompuestos, estabilizándose aproximadamente en 118-119 °C (el LLDPE prístino tiene una T_c de 113 °C), este comportamiento puede ser causado por un efecto de nucleación que no depende del tipo y contenido de carga ni del método de elaboración de los nanocompuestos, generalmente se ha reportado que la presencia de nanopartículas de cualquier tipo incrementa el valor de la T_c de un compuesto polimérico [78]. Las nanopartículas de grafeno actúan como agentes de nucleación para los cristales del polímero, lo cual afecta directamente la temperatura de cristalización (T_c) incrementándola. Este

aumento en la T_c , puede ser muy beneficioso para algunas aplicaciones en la industria; ya que, facilita la solidificación más rápida del material durante el enfriamiento, lo que conlleva a un ahorro energético significativo, especialmente aquellos que se elaboran mediante moldeo por inyección, en el cual, las piezas pueden ser extraídas del molde de manera más rápida, reduciendo así el tiempo de ciclo de inyección. Los nanocompuestos procesados usando el método UDM-MMP mostraron un ligero aumento de $1\text{ }^\circ\text{C}$ en T_c , lo que sugiere una dispersión e interacción mejoradas dentro de la matriz de LLDPE, lo que conduce a una cristalización más eficiente [79]. La presencia de p-GNP parece tener un impacto mínimo en la capacidad de cristalización de los materiales desde su estado fundido.

El LLDPE muestra una entalpía de fusión (ΔH_m) de 195.2 J/g y una cristalinidad (X_c) del 67.6% . La adición de GNP y P-GNP presenta una ligera disminución de estos valores. De forma general, los nanocompuestos mostraron una disminución en los valores tanto en ΔH_m como en X_c . Esto indica una menor rigidez y organización estructural, probablemente debido a la formación de aglomerados durante el procesamiento.

7.2.3 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LOS NANOCOMPUESTOS CON GNP

La conductividad eléctrica de los nanocompuestos de LLDPE/GNP y de LLDPE/P-GNP elaborados por las distintas técnicas de procesamiento se muestran en la Figura 7-9, en ella se observa que los nanocompuestos que contienen 1 y 3% de GNP no muestran diferencias significativas de conductividad eléctrica respecto al LLDPE virgen, presentando valores de $\sim 10^{-17}\text{ S/cm}$, este comportamiento se presenta en ambos métodos de elaboración estudiados, esto sugiere que a concentraciones bajas, los GNP no forman redes conductoras suficientes dentro de la matriz polimérica, lo que limita la mejora en la conductividad eléctrica. Sin embargo, al agregar 6% de carga ocurre un incremento de alrededor de 5 órdenes de magnitud, es decir, alcanzando valores de 10^{-12} S/cm , este comportamiento puede indicar que a concentraciones más altas, las GNP comienzan a formar una red conductora dentro del LLDPE, permitiendo una mejor transferencia de electrones y, por lo tanto, un aumento en la conductividad eléctrica. Sin embargo, con relación al método de mezclado la falta de una

tendencia clara en el comportamiento de la conductividad eléctrica puede atribuirse a varios factores interrelacionados que influyen en la dispersión de las nanopartículas y la formación de redes conductoras dentro de la matriz polimérica, por ejemplo, la concentración insuficiente, el tamaño, forma y aglomeración de las GNP.

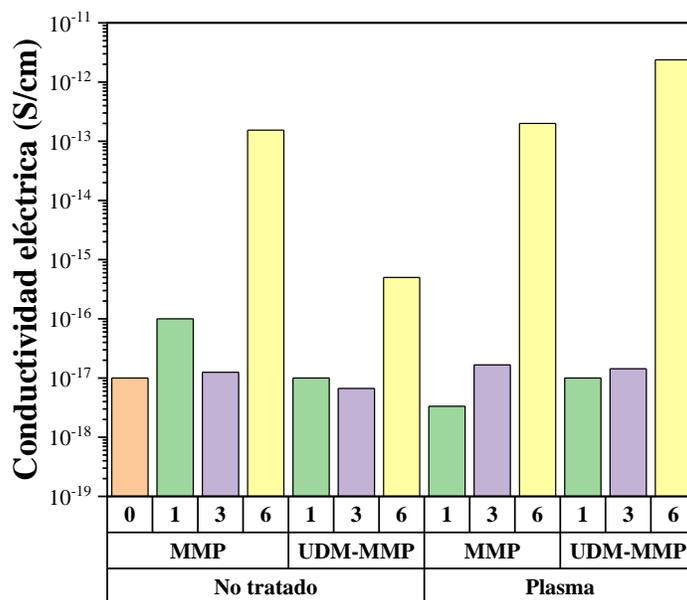


Figura 7-9. Conductividad eléctrica de los nanocompuestos de LLDPE/GNP y de LLDPE/p-GNP a distintas concentraciones de carga.

En el trabajo de Du y colaboradores, ellos compararon la conductividad eléctrica de compuestos de polietileno de alta densidad (HDPE)/nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) y HDPE/nanohojas de grafeno (GNS), los cuales fueron elaborados mediante el método de recubrimiento y mediante moldeo por compresión, en ellos encontraron que los compuestos de HDPE/MWCNT presentaron conductividades de hasta 10^{-2} S/cm con una fracción en volumen de 0.03 de MWCNT, mientras que los compuestos de HDPE/GNS a la misma concentración presentaron conductividades de 10^{-5} S/cm, este comportamiento lo atribuyeron a la capacidad que poseen los MWCNT para formar una red conductora debido a su morfología [80]. Además de que de acuerdo con Imran y colaboradores, esto también puede deberse a que, durante el procesamiento de las muestras con baja concentración de carga, las GNP se recubren de las cadenas poliméricas de LLDPE creando una especie de barrera entre ellas, lo cual restringe la formación de la red conductora impidiendo el contacto entre partículas, por lo tanto, impidiendo el paso de los electrones [44].

7.2.4 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS CON GNP

El módulo elástico de los nanocompuestos en función del contenido de GNP se presenta en la Figura 7-10, en ella se aprecia que la adición de GNP aumenta el módulo elástico de los nanocompuestos en comparación con la matriz de LLDPE, donde ocurre un incremento en el módulo elástico a partir de la adición de 1 % de nanopartículas, sin embargo, este incremento es más notable a partir del 3% de concentración, presentando módulos elásticos aproximadamente 30 % más altos respecto al LLDPE, este incremento se debe a la capacidad de las nanoplaquetas de grafeno para actuar como refuerzo, mejorando la rigidez del material. Sin embargo, los compuestos elaborados por MMP muestran una disminución del módulo elástico en los compuestos con 6 % de GNP comparados con los del 3%, esto puede ser atribuido a una dispersión deficiente y a la formación de aglomerados. Cuando las nanopartículas se aglomeran, actúan como defectos dentro del material en lugar de refuerzos, lo que debilita la estructura y reduce la rigidez del nanocompuesto. Este efecto también fue reportado por Kuila y colaboradores, quienes evaluaron compuestos de LLDPE/grafeno, observando que el módulo elástico de los compuestos con 1 % de grafeno incrementó de 2.6 a 2.9 MPa, sin embargo, al incrementar la concentración hasta 8% esta propiedad disminuyó, provocado por un déficit en la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica [2].

Con respecto al tratamiento por plasma no hay una tendencia en el módulo elástico, esto se puede ser el resultado de la combinación de factores como el grado de exfoliación de las GNP utilizadas y la formación de aglomerados durante el tratamiento por plasma o dentro de la matriz, ocasionando puntos de debilidad y concentrando el estrés en lugar de distribuirlo uniformemente. Resultados similares se obtienen con respecto al método de mezclado, donde las GNP mejoran el módulo elástico con respecto al LLDPE, pero no muestran una tendencia clara de los métodos empleados. El mayor aumento de esta propiedad se obtuvo con el MMP, donde la dispersión de las GNP podría actuar como puntos de refuerzo en ciertas concentraciones aumentando el módulo de elasticidad.

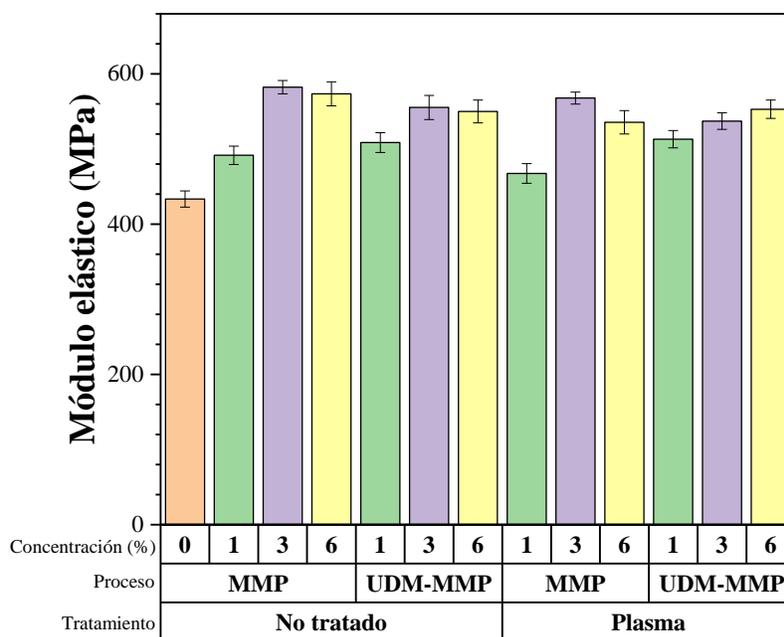


Figura 7-10. Módulo elástico de los compuestos de LLDPE/GNP y de LLDPE/p-GNP con distintas concentraciones de carga.

La deformación unitaria de los nanocompuestos de LLDPE/GNP y de LLDPE/p-GNP se puede observar en la Figura 7-11, en la cual se aprecia que los nanocompuestos elaborados por MMP presentaron una disminución en la deformación unitaria menor con relación a los nanocompuestos preparados por UDM-MMP, pasando de 1096 a 129 % en compuestos con 6 % de GNP, este mismo efecto fue identificado por Ahmad y colaboradores, quienes al evaluar compuestos de polipropileno/GNP observaron que al incrementar el contenido de GNP, ocurre una disminución de la deformación pasando de 250 a 10 %, siendo este comportamiento directamente relacionado al módulo de Young, el cual incrementa de 1.3 a 2.0 GPa [81]. Sin embargo, la deformación unitaria de los compuestos elaborados por UDM-MMP con 6 % de GNP fue de alrededor de 850 %, siendo un valor considerablemente mayor respecto al otro método, lo cual se puede atribuir a una mejor compatibilidad de las partículas de GNP con la matriz polimérica.

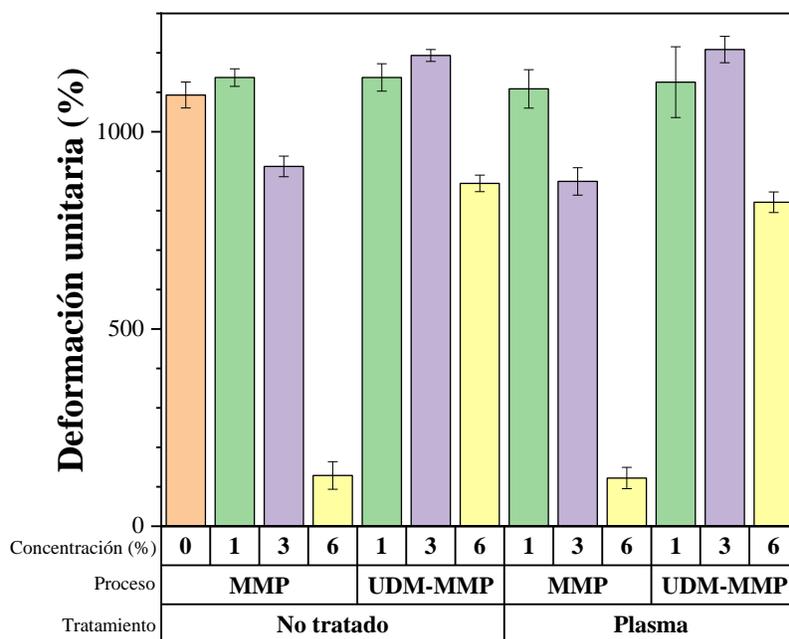


Figura 7-11. Deformación unitaria de los compuestos de LLDPE/GNP y LLDPE/p-GNP con distintas concentraciones de carga.

7.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

7.3.1 FTIR DE LOS CNT Y p-CNT

El análisis de los espectros FTIR de los CNT y p-CNT muestra información sobre las modificaciones estructurales inducidas por el tratamiento con plasma (Figura 7-12). En los CNT prístinos, el espectro FTIR muestra una señal en el rango de $1540-1572\text{ cm}^{-1}$, indicativa de las vibraciones de estiramiento de los grupos C=C, las cuales son características de los dominios aromáticos en materiales grafiticos [82]. La presencia de este pico sugiere una estructura de grafeno intacta dentro de los CNT. El pico ubicado en 1715 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento típica de los grupos C=O en las unidades carboxílicas [35], posiblemente introducidas durante el proceso de síntesis de los CNT.

En contraste, en el espectro de p-CNT, se notan dos señales aproximadamente en 2950 y 2870 cm^{-1} , atribuidas al estiramiento simétrico y asimétrico de C-H en grupos metilo y metileno [35]. Estas señales indican la presencia de cadenas de hidrocarburos atribuidas a la

síntesis del polímero formado sobre la superficie de los CNT durante el proceso de polimerización de plasma de etileno. Además, se observan dos bandas distintivas alrededor de 1380 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} , que se atribuyen a la flexión de los enlaces C-H [83], [84], [85], confirmando la funcionalización superficial de los CNT con grupos de hidrocarburos provenientes de la polimerización por plasma del etileno. Durante el proceso de polimerización por plasma del etileno, se forma un polímero de etileno reticulado, y este se deposita en la superficie de los CNT, y mediante la técnica de FTIR, se identificó la presencia de dicho recubrimiento, que generalmente es muy delgado, y puede estar unido física o químicamente a la superficie de las nanopartículas de carbono. Y esto permitirá que los CNT sean más compatibles con la matriz de polímero de LLDPE, ya que tanto el polímero depositado, como la matriz polimérica son de polietileno. Generalmente es difícil detectar la presencia de un polímero de plasma mediante la técnica de FTIR, y normalmente se utilizan técnicas como espectroscopia electrónica de rayos x (XPS) o espectroscopía de ión secundario (SIMS) para detectar la presencia de polímeros de plasma sobre la superficie de sustratos o partículas, ya que son técnicas de análisis superficial, sin embargo en este caso el FTIR si fue útil para detectar la presencia del polietileno de plasma sobre los CNT, ya que se presentaron señales relacionadas con el polímero de plasma.

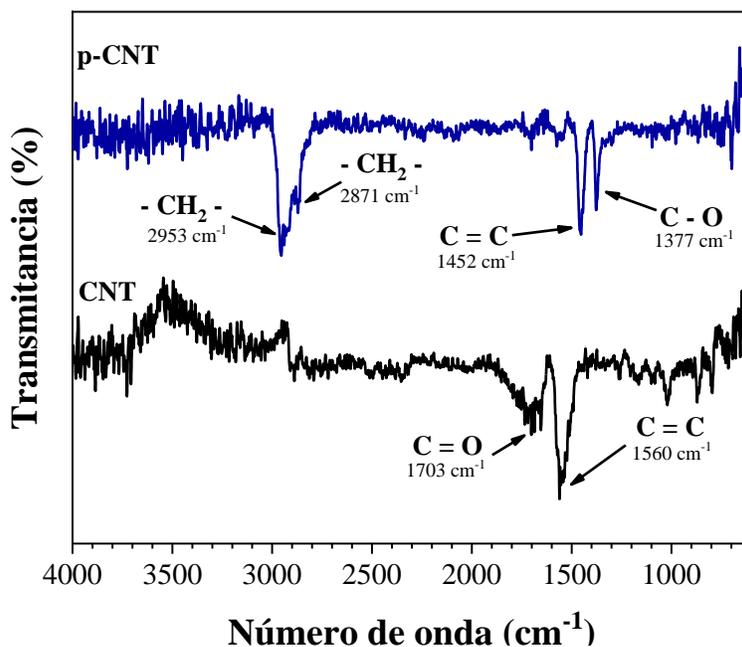


Figura 7-12. Espectros de FTIR de los CNT y p-CNT.

7.3.2 ANÁLISIS POR RAMAN DE LOS CNT Y P-CNT

Los espectros de Raman de los CNT y p-CNT se presentan en la Figura 7-13, donde se observan dos bandas principales características de estos materiales. La primera banda ubicada en 1342 cm^{-1} (banda D) corresponde al grado de desorden estructural y defectos, de carbonos tipo sp^3 y de otras impurezas; el segundo pico ubicado en 1583 cm^{-1} (banda G) indica la presencia de la estructura gráfica y los enlaces $\text{C}=\text{C}$ en sp^2 en los CNT prístinos [86]. Esta banda exhibe un pico ligero ubicado en 1606 cm^{-1} , que es típico de material tipo grafito defectuoso [86]. La banda en 2681 cm^{-1} , conocida como banda 2D, es evidencia de la estructura gráfica y está relacionada con los modos de vibración de doble resonancia. La relación I_D/I_G de 1.78 representa el grado de desorden o la densidad de defectos, sugiriendo un nivel moderado de desorden estructural en los CNT.

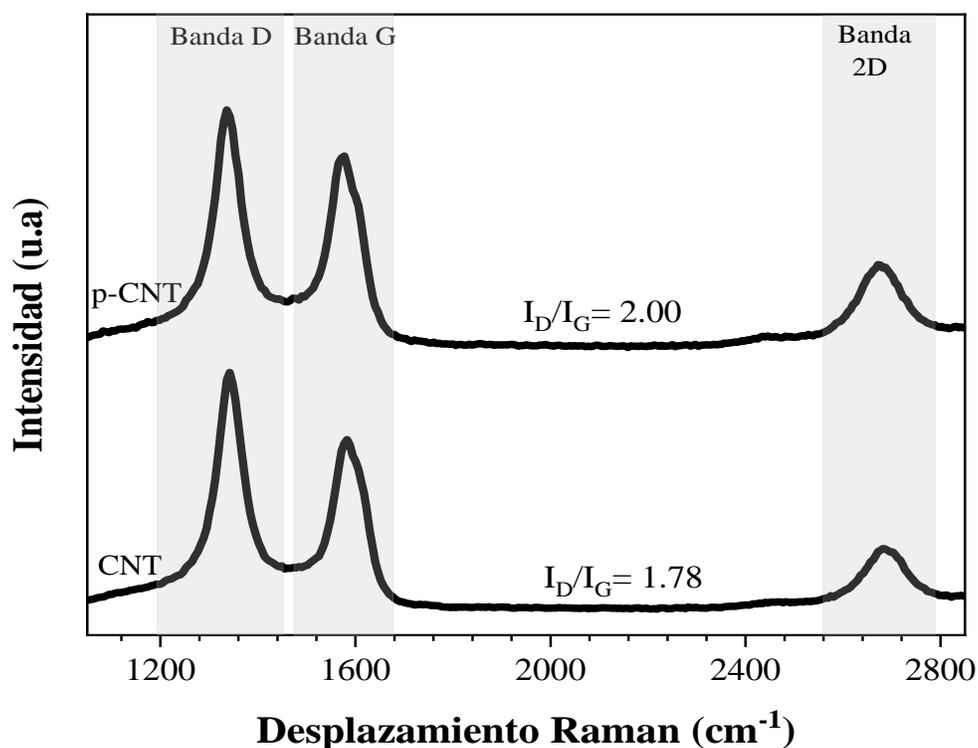


Figura 7-13. Espectros Raman de los CNT y los p-CNT.

Por otro lado, los p-CNT exhiben un espectro ligeramente modificado, con la banda D desplazándose a 1334 cm^{-1} (de 1342 cm^{-1}) y la banda G desplazándose a 1577 cm^{-1} (de 1583

cm^{-1}). Este cambio hacia frecuencias más bajas puede atribuirse a la deposición e interacción subsiguiente de un recubrimiento polimérico de etileno en la superficie de los CNT, inducido por el proceso de polimerización por plasma. Esta interacción afecta la energía vibracional de los enlaces C-C, lo cual es una consecuencia de la interacción entre el polímero depositado por plasma y la estructura de los CNT. De manera similar, Hernández et al. informaron un cambio en la frecuencia de las nanofibras de carbono cuando se trataron por polimerización por plasma de etileno [87]. La banda 2D también se desplazó ligeramente a 2674 cm^{-1} (de 2681 cm^{-1}), lo que podría indicar cambios en la estructura de los CNT tratados. En los p-CNT, la relación I_D/I_G se elevó a 2.0, sugiriendo un aumento en el desorden estructural y la densidad de defectos en relación con los CNT prístinos. Sin embargo, esta modificación en la relación de intensidad también podría atribuirse a un aumento en el contenido de enlaces sp^3 , resultado de la incorporación de funcionalidades superficiales o un recubrimiento de polímero de plasma depositado en la superficie de los CNT, como consecuencia directa del tratamiento de plasma de los CNT [88], [89]. Este fenómeno es consistente con las observaciones hechas por Shirafuji et al., quienes reportaron un aumento en la relación I_D/I_G de 0.91 a 1.02 en los CNT modificados a través de un proceso de plasma que involucró una solución de amoníaco [90]. De manera similar, Shao et al. documentaron un efecto comparable en CNT funcionalizados con quitosano, notando un aumento en la relación I_D/I_G de 0.72 en los CNT prístinos a 0.85 en los CNT injertados con quitosano y amoníaco [91].

7.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) DE LOS CNT Y P-CNT

La Figura 7-14 presenta los patrones de difracción de rayos X (XRD) de los CNT y los p-CNT, donde se observan dos picos principales. El pico más pronunciado, observado aproximadamente a 25.6° en la escala de 2θ , se atribuye al plano (002), característico de estructuras gráficas. Concurrentemente, un pico menos intenso a 42.8° se asocia con el plano (100), indicativo de la organización hexagonal de los átomos de carbono dentro de la red de grafeno [92]. El espectro de p-CNT revela una señal ensanchada alrededor de 15° en 2θ , sugestiva de la presencia de material amorfo, este tipo de señales ensanchadas generalmente corresponde a la presencia de polímeros amorfos, posiblemente atribuible a

polímeros inducidos por plasma [93], [94]. Esta característica es consistente con las características estructurales de los polímeros de plasma de etileno, conocidos por su arquitectura reticulada, que no permite que las cadenas poliméricas se acomoden para formar estructuras semicristalinas. El análisis comparativo de las formas y las intensidades de los picos entre CNT y p-CNT indica cambios mínimos después del tratamiento con plasma, lo que implica que la estructura cristalina de los CNT permanece en gran medida no afectada por el procesamiento con plasma. Esta observación es consistente con los resultados de Shao et al., quienes informaron la retención de la estructura cristalina en CNT tratados con plasma, incluso con la incorporación de injertos de quitosano, indicando que el tratamiento con plasma no afecta significativamente la cristalinidad de los CNT [91].

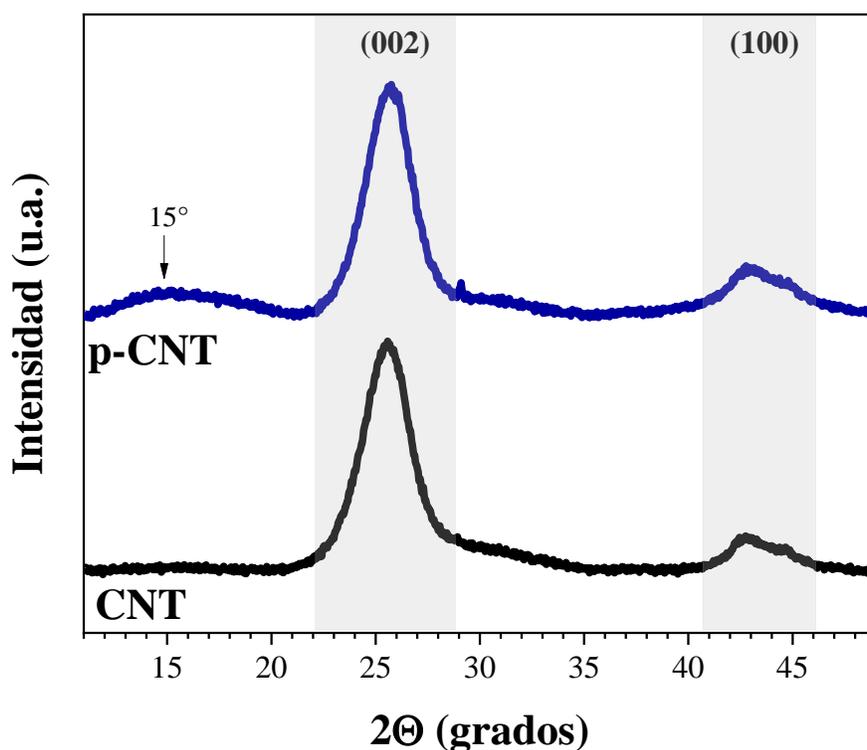


Figura 7-14. Patrones de difracción de rayos X de los CNT y de los p-CNT.

7.3.4 ANÁLISIS DE TGA DE CNT Y P-CNT

Los termogramas en la Figura 7-15 representan las curvas termogravimétricas (TGA) de los CNT y de los p-CNT, donde se observa una descomposición térmica inicial entre 160 y 600 °C en los CNT. Esto se atribuye a la presencia de material amorfo y otros tipos de impurezas en los CNT, que representan el 2.3% de su composición total de peso. En el caso de los p-CNT, esta descomposición inicial aumenta a una pérdida de peso del 4.7%, indicando la presencia de material polimérico depositado durante la exposición de las nanopartículas al proceso de polimerización de plasma de etileno, donde se deposita una delgada película de polímero en la superficie de los CNT. Es importante mencionar que durante el tratamiento, el plasma también tiene la capacidad de remover material amorfo o impurezas de la superficie de las estructuras de carbono, por lo que durante el tratamiento es posible que haya una competencia entre la remoción del carbón amorfo, y otros contaminantes y la depositación del polímero de plasma. El termograma también destaca una diferencia en la masa residual alrededor de 650 °C, la temperatura a la cual la mayoría de los materiales a base de carbono han sufrido una descomposición térmica completa. Por lo tanto, la masa residual obtenida (después de 700 °C) se atribuye a partículas de catalizadores metálicos que podrían haber permanecido durante la producción de los CNT. En ambos casos, la descomposición de los CNT ocurre a una temperatura de 610 °C, lo que sugiere que la estructura de las nanopartículas no se ve afectada por el proceso de polimerización de plasma.

De manera similar, Covarrubias et al. llevaron a cabo la polimerización por plasma de propileno en nanofibras de carbono (CNF) y nanoplaquetas de grafeno (GP), observando una pérdida de peso a 600 °C de aproximadamente 1% para las CNF no tratadas y de 11% para las GP no tratadas. Esta pérdida se atribuyó a material orgánico adsorbido en la superficie de las partículas durante la síntesis. Para las CNF y GP tratadas con plasma, se registró una pérdida de peso adicional de 4.68% y 6.58%, respectivamente [55]. Por otro lado, Vennerberg et al. funcionalizaron los nanotubos de carbono (CNT) mediante un proceso de silanización, registrando una pérdida de peso entre 200 y 400 °C, atribuida a la descomposición de las moléculas de silano [95]. Resultados de TGA similares fueron reportados por Neira et al., quienes modificaron la superficie de las CNF utilizando plasma

de etileno. Evaluaron la presencia del recubrimiento de polímero de plasma en la superficie de las fibras, encontrando una diferencia del 3% en la pérdida de peso entre las CNF no tratadas y las tratadas con plasma. Esta diferencia se asoció con el material orgánico depositado en la superficie de las CNF como resultado de la exposición al plasma de etileno, la técnica de TGA es una técnica adecuada para evaluar la temperatura a la cual el polímero de plasma experimenta su degradación correspondiente [25].

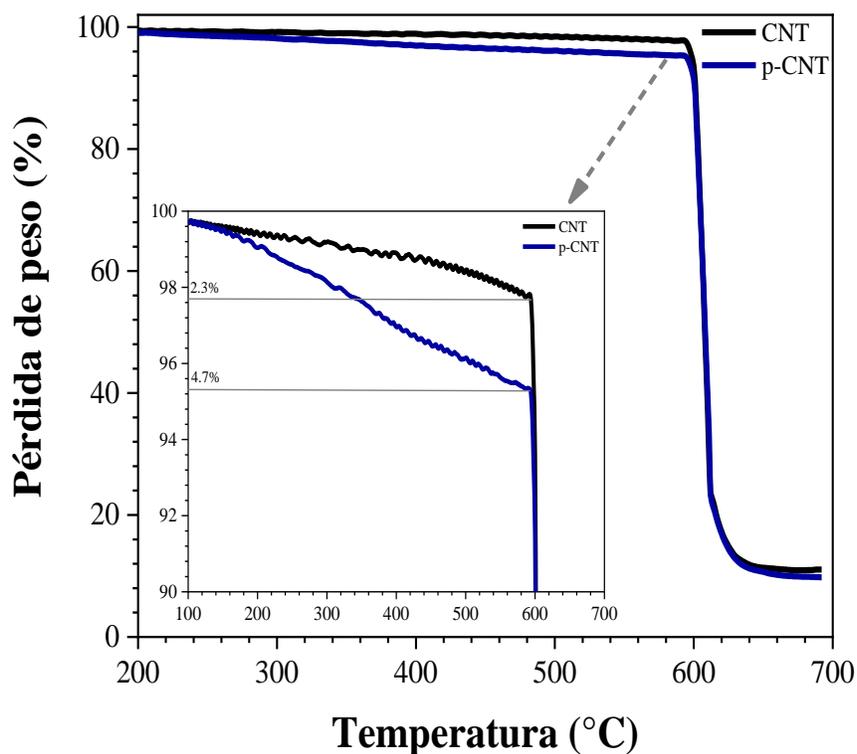


Figura 7-15. Termogramas de TGA de los CNT y de los p-CNT.

7.3.5 TEM DE CNT Y P-CNT

La Figura 7-16 muestra las micrografías de transmisión de electrones de alta resolución de los CNT y de los p-CNT. En la Figura 7-16 a), se observan las paredes de un CNT prístino, que están bien definidas; la morfología superficial es uniforme, y no hay presencia de impurezas ni material amorfo. Por otro lado, en la Figura 7-16 b) correspondiente a p-CNT,

se observan revestimientos amorfos con espesores de aproximadamente 1 nm alrededor de los CNT, que se atribuyen a la formación de polímero de etileno durante el proceso de polimerización con plasma de etileno. De manera similar, la superficie de los p-CNT muestra un cambio en la rugosidad superficial, y no es posible distinguir las paredes de los CNT debido al polímero depositado. Esta observación es similar a los resultados reportados por Cruz et al., quienes documentaron la formación de un revestimiento ultrafino de polímero, siguiendo la polimerización de plasma de nanotubos de carbono (CNT) con ácido acrílico [24]. De manera similar, Ritts et al. informaron la formación de un nanorecubrimiento amorfo en nanotubos de carbono (CNT) utilizando plasma de alilamina [96]. Se puede ver que las dos micrografías de TEM son muy diferentes, mientras que en la micrografía de CNT (Figura 1-16 a)) se observa la parte hueca del nanotubo, en la de p-CNT (Figura 1-16 b)) no es visible, ya que están cubiertos por el revestimiento de polietileno obtenido por plasma, y por esta misma razón estos CNT revestidos parecen tener un diámetro mayor. En otros trabajos, Hernández et al., Ramos de-Valle et al., también trabajaron con partículas de carbono utilizando diferentes polímeros de plasma y también mediante microscopía electrónica (SEM y TEM) reportaron la presencia de los recubrimientos de plasma, sobre la superficie de las partículas [35] [73].

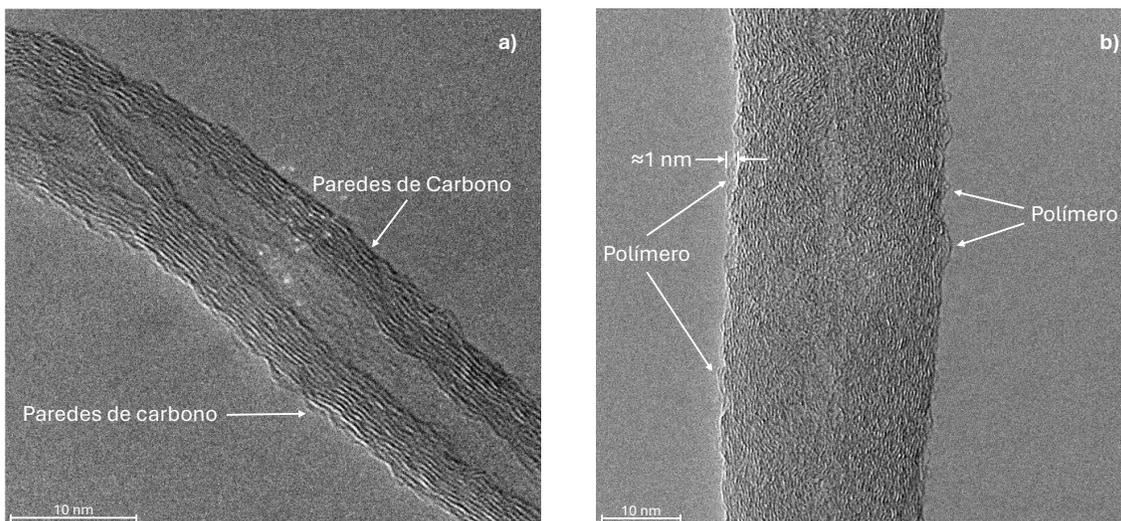


Figura 7-16. Micrografías de TEM de a) CNT y de b) p-CNT.

7.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS CON NANOTUBOS DE CARBONO

7.4.1 ANÁLISIS SEM DE NANOCOMPUESTOS DE LLDPE CON CNT Y P-CNT

El análisis de las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para los nanocompuestos con 3% de CNT y p-CNT, fabricados mediante MMP y UDM-MMP, revela diferencias significativas en la dispersión y adherencia de las nanopartículas en la matriz polimérica. En la Figura 7-17(a), correspondiente al nanocompuesto con CNT fabricado por MMP, se observan aglomerados de CNT, lo que sugiere una dispersión no uniforme. Estos aglomerados podrían contribuir a la formación de redes conductoras que mejoren la conductividad eléctrica, aunque también pueden actuar como zonas de concentración de estrés, afectando negativamente las propiedades mecánicas del material. En contraste, la Figura 7-17(b) muestra el nanocompuesto con p-CNT fabricado por MMP, donde los CNT tratados con plasma no son fácilmente distinguibles debido a una mejor adherencia a la matriz, posiblemente facilitada por el tratamiento con plasma, observándose los p-CNT embebidos de manera más uniforme en la matriz polimérica.

En la Figura 7-17(c), correspondiente al nanocompuesto con CNT fabricado mediante UDM-MMP, se aprecia una mejora en la dispersión de los CNT en comparación con la Figura 7-17(a), lo que indica que este método de mezclado contribuye positivamente a la distribución de los CNT, además de mostrar claramente los contornos de los nanotubos, sugiriendo la formación de una red de percolación efectiva. Finalmente, la Figura 7-17(d), que corresponde al nanocompuesto con p-CNT fabricado mediante UDM-MMP, muestra una distribución igualmente uniforme de los p-CNT, pero sin contornos definidos, lo que puede atribuirse nuevamente al tratamiento por plasma, el cual mejora la integración de los p-CNT en la matriz polimérica. Estos resultados resaltan el efecto combinado del tratamiento por plasma y el método de mezclado en la dispersión y adherencia de los CNT, lo cual puede influir directamente en las propiedades de los nanocompuestos.

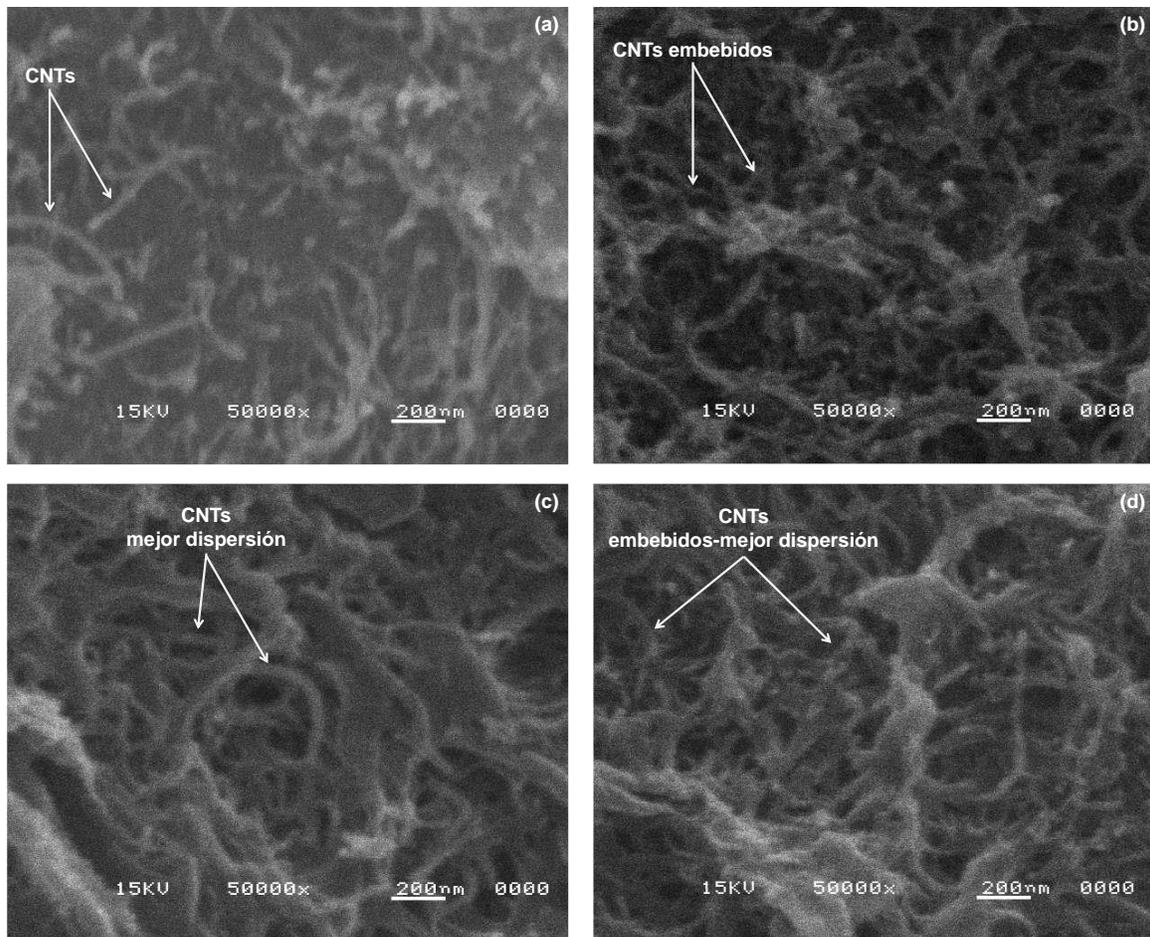


Figura 7-17.- Micrografías de SEM de Nanocompuestos de LLDPE con 3% de CNT y p-CNT, (a) CNT mediante MMP, (b) p-CNT mediante MMP, CNT mediante UDM-MMP, (d) p-CNT mediante UDM-MMP.

7.4.2 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL LLDPE Y DE LOS NANOCOMPUESTOS POR TGA

Los termogramas de TGA muestran el comportamiento térmico del LLDPE y de los nanocompuestos de LLDPE/CNT y de LLDPE/p-CNT, como se ilustra en la Figura 1-17. Como se indica en la Tabla 7-2, la temperatura de degradación de los compuestos depende del método de preparación del nanocompuesto, la concentración de CNT y el tratamiento de polimerización de plasma de los CNT. La estabilidad térmica del polímero aumenta con el porcentaje de CNT. También se observa que los compuestos que contienen p-CNT exhiben

una mayor estabilidad térmica que aquellos preparados con CNT no tratados, lo que implica que el tratamiento por plasma mejoró la compatibilidad entre las fases, y esto se vió reflejado en un incremento en la estabilidad térmica de los nanocompuestos.

Cuanto mayor es la concentración de CNT, mayor es la temperatura de degradación del nanocompuesto polimérico, de modo que aquellos que contienen 3 o 6% de CNT son los que se degradan a temperaturas más altas (Tabla 7-2), mientras que aquellos que contienen solo un 1% se degradan a temperaturas más bajas y la muestra de LLDPE que no contiene CNT es la que se degrada a la temperatura más baja. Los termogramas indican que el LLDPE tiene una temperatura de descomposición más baja ($T_d = 418 \text{ }^\circ\text{C}$) en comparación con los nanocompuestos, demostrando que la estabilidad térmica está influenciada por la adición de los CNT. Por ejemplo, los nanocompuestos con una carga del 1% muestran un aumento en su T_d de aproximadamente $10 \text{ }^\circ\text{C}$. A medida que aumenta la concentración de CNT, también lo hace el T_d de los nanocompuestos (Tabla 7-2); los compuestos con 3 y 6% exhiben una estabilidad térmica de $\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ por encima de la de LLDPE. Además, el contenido final de residuos se correlaciona directamente con el contenido de CNT en cada compuesto. Al evaluar la temperatura de degradación a una pérdida de peso del 10% (T_d al 10%), este aumento es más pronunciado. Se observa un aumento de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con la adición del 1% de CNT en cada técnica de procesamiento. Los nanocompuestos con 3% de CNT producidos por el método UDM-MMP y aquellos que contienen p-CNT por el método MMP exhibieron temperaturas de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por encima del valor obtenido para LLDPE prístino. Esto sugiere que la dispersión mejorada de CNT dentro de la matriz de LLDPE, facilitada por la sonicación, lo cual puede contribuir a una mayor estabilidad térmica [97]. Como informaron Chafidz et al., quienes observaron que el aumento en la estabilidad térmica de los nanocompuestos puede atribuirse a la formación de una estructura de red, resultado de las interacciones interfaciales entre la matriz de polipropileno (PP) y los nanotubos de carbono, que fueron los materiales que utilizaron en su estudio. Esta estructura conduce a un aumento en la energía de activación requerida para iniciar el proceso de degradación térmica [79]. Este fenómeno sugiere que la presencia de nanotubos de carbono dentro del LLDPE modifica sus propiedades térmicas, proporcionando una barrera adicional que retrasa la degradación térmica del compuesto. De manera similar, Ávila et al., que evaluaron la estabilidad térmica

de compuestos de polipropileno isotáctico (iPP)/CNT, encontraron que la adición de CNT proporciona una mayor estabilidad térmica al iPP, probablemente influenciada por las características estructurales de los nanocompuestos, resultantes del efecto de nucleación de CNT [78]. La presencia de CNT aumenta la estabilidad térmica del LLDPE, ya que los CNT generalmente exhiben alta conductividad térmica. Esta mejora en la estabilidad térmica se puede atribuir a tres factores: (i) las partículas actúan como una barrera para los productos volátiles generados durante el proceso de degradación, (ii) existe una buena interacción entre el polímero y las nanopartículas, y (iii) la alta conductividad térmica de las nanopartículas, que mejora la estabilidad térmica de los nanocompuestos de polietileno al disipar el calor dentro del material [25], [79].

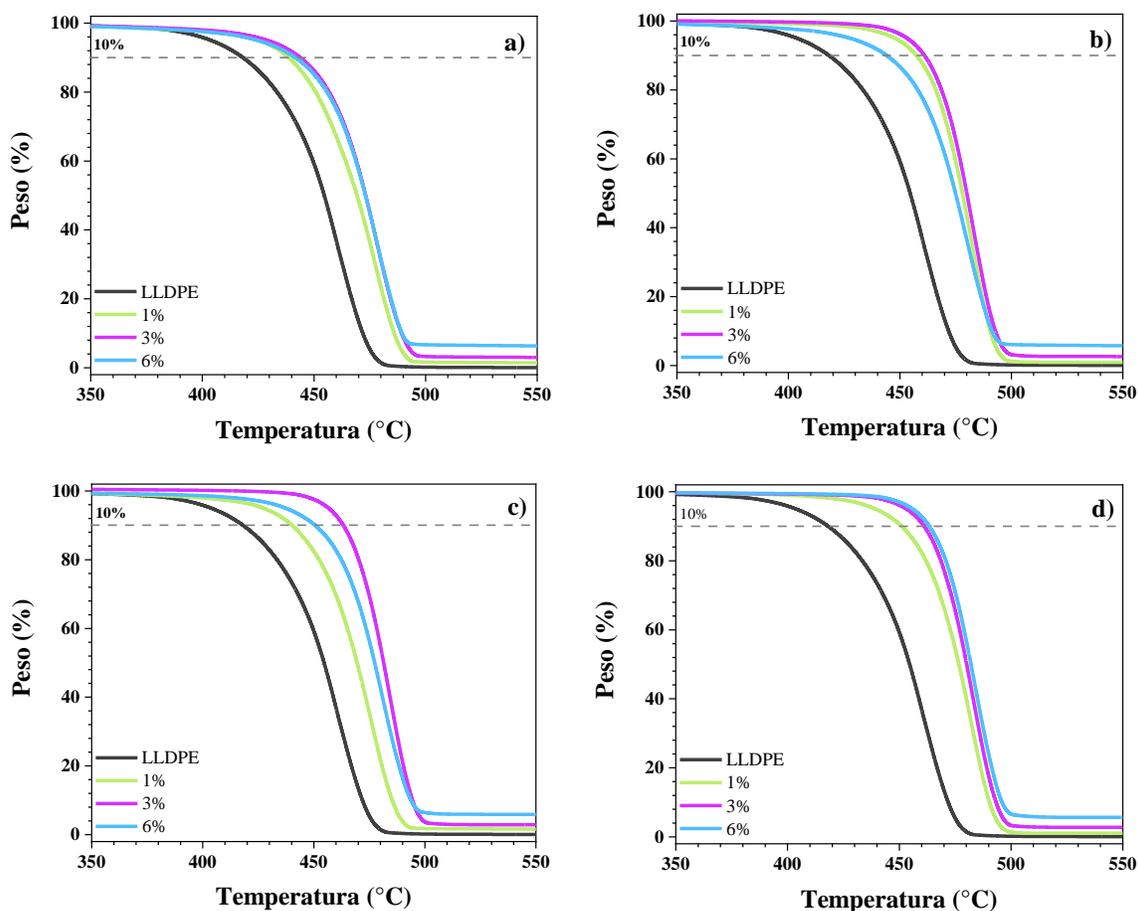


Figura 7-18. Curvas termogravimétricas del LLDPE y de los nanocompuestos a) LLDPE/CNT preparados por MMP, b) LLDPE/p-CNT preparados por MMP, c) LLDPE/CNT preparados por UDM-MMP y d) LLDPE/p-CNT preparados por UDM-MMP.

7.4.3 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL LLDPE Y DE LOS NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS POR DSC

Los termogramas de DSC presentados en la Figura 7-19 ilustran las temperaturas de fusión (T_m) y cristalización (T_c) de LLDPE, y de los nanocompuestos de LLDPE/CNT y de LLDPE/p-CNT, todos a una concentración del 6%. Para mayor claridad, solo se muestran las curvas de DSC para la concentración del 6% de CNT, ya que el comportamiento en otras concentraciones resultó similar. Según la Tabla 7-2, la T_m en todos los nanocompuestos muestra una notable consistencia. Para el LLDPE prístino, la T_m se registra a 128 °C. La incorporación de CNT y p-CNT en la matriz polimérica tiende a mantener esta temperatura o aumentarla ligeramente, con valores de T_m observados dentro del rango estrecho de 128 a 130 °C. Esto indica que los nanotubos no influyen en la movilidad de las cadenas poliméricas durante el proceso de fusión, muchos de los trabajos donde se emplean nanopartículas de carbono, reportan que la presencia de las nanopartículas no afecta de manera importante a la temperatura de fusión del compuesto polimérico, y que generalmente la presencia de las partículas, afecta de manera importante la T_c , pero no la T_m [39], [77].

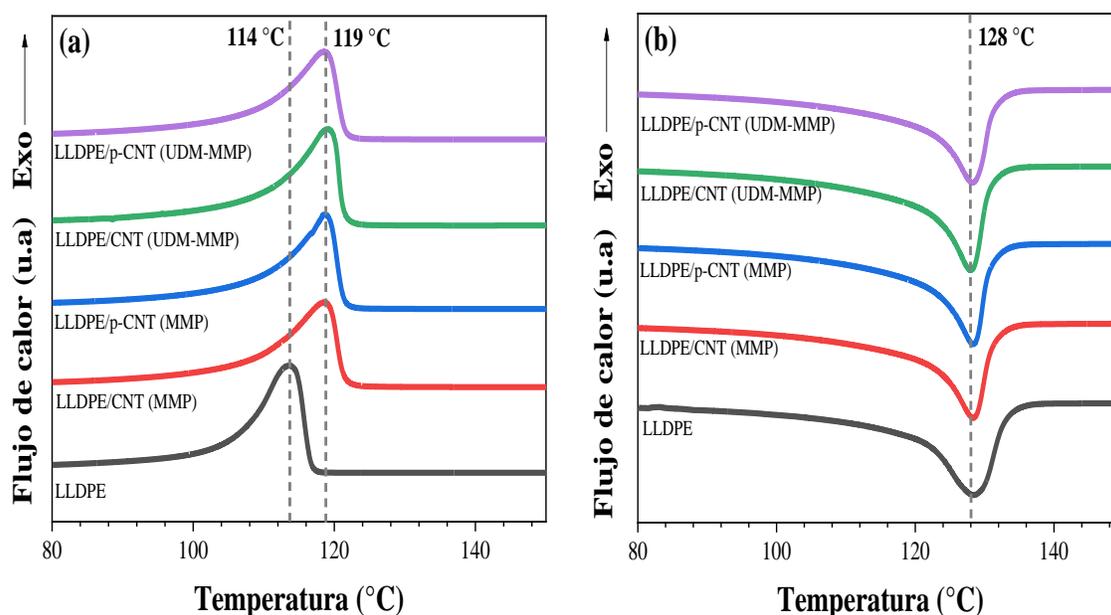


Figura 7-19. Curvas de DSC de nanocompuestos con CNT y de nanocompuestos con p-CNT al 6% p/p (a) temperatura de cristalización y (b) temperatura de fusión.

Tabla 7-2. Propiedades térmicas obtenidas por TGA y DSC de los nanocompuestos de LLDPE/CNT y de LLDPE/p-CNT.

Nanocompuesto	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	T_d (°C)	T_{d10%} (°C)
LLDPE	128	162.1	55.3	113	459	418
LLDPE/CNT 1% (MMP)	129	171.7	59.2	118	477	439
LLDPE/CNT 3% (MMP)	128	150.6	53.0	118	479	444
LLDPE/CNT 6% (MMP)	128	160.5	58.3	118	478	442
LLDPE/p-CNT 1% (MMP)	128	167.2	57.6	118	483	457
LLDPE/p-CNT 3% (MMP)	129	149.9	52.7	118	482	461
LLDPE/p-CNT 6% (MMP)	128	166.5	60.4	118	479	444
LLDPE/CNT 1% (UDM-MMP)	129	166.4	57.4	118	476	440
LLDPE/CNT 3% (UDM-MMP)	129	176.1	62.0	119	483	463
LLDPE/CNT 6% (UDM-MMP)	128	164.5	59.7	119	482	451
LLDPE/p-CNT 1% (UDM-MMP)	129	169.1	58.3	118	481	451
LLDPE/p-CNT 3% (UDM-MMP)	129	152.4	53.6	118	483	461
LLDPE/p-CNT 6% (UDM-MMP)	128	153.9	55.9	119	485	463

Por otra parte, se observa un aumento notable de 4-5 °C en la T_c para todas las formulaciones de nanocompuestos, estabilizándose aproximadamente en 118-119 °C (el LLDPE prístino tiene una T_c de 113 °C). Este fenómeno se atribuye principalmente a la presencia de los CNT, que como han identificado Chafidz et al. y Marco et al., actúan como agentes nucleantes que facilitan y propagan el proceso de cristalización de las cadenas poliméricas [79], [98], [99]. Los nanocompuestos procesados usando el método de UDM-MMP mostraron un ligero aumento de 1 °C en T_c, lo que sugiere una dispersión e interacción mejoradas dentro de la matriz de LLDPE, lo que potencialmente conduce a una cristalización más eficiente [79]. La

presencia de p-CNT parece tener un impacto mínimo en la capacidad de cristalización de los materiales desde su estado fundido.

El análisis DSC revela que la incorporación de CNT, tanto prístinos como tratados con plasma, tiene un efecto sutil en la cristalinidad del LLDPE. La entalpía de fusión (ΔH_m) y la cristalinidad (X_c) de los nanocompuestos permanecen en gran medida sin cambios en comparación con el LLDPE prístino, lo que sugiere que los CNT no alteran drásticamente el proceso de cristalización de estos nanocompuestos. Sin embargo, se observan variaciones sutiles, especialmente a concentraciones bajas de CNT y en muestras procesadas mediante UDM-MMP. El ligero aumento en ΔH_m y X_c con una carga de 1% de CNT, especialmente en muestras procesadas por UDM-MMP, se puede atribuir a la mejora en la dispersión y el efecto de nucleación de los CNT. Los CNT bien dispersos actúan como sitios de nucleación, facilitando la formación de dominios cristalinos y llevando a un mayor grado de cristalinidad. El método UDM-MMP, al mejorar aún más la dispersión de los CNT, amplifica este efecto.

El aumento en la cristalinidad contribuye a una mayor rigidez y organización estructural en estos nanocompuestos. La observación de una ligera reducción en la cristalinidad a concentraciones más altas de CNT (3% y 6%) coincide con los resultados de Paszkiewicz et al., quienes notaron que una alta concentración de CNT puede interrumpir la continuidad de la matriz polimérica, dificultando la formación de lamelas grandes y uniformes, lo que lleva a una disminución en la cristalinidad general [77]. Los CNT, aunque actúan como agentes nucleantes, también pueden dificultar el crecimiento de dominios cristalinos a concentraciones más altas. La tendencia general de una mayor cristalinidad en la mayoría de los nanocompuestos en comparación con el LLDPE prístino, especialmente a bajas concentraciones de CNT, sugiere que la incorporación de CNT y el uso del método UDM-MMP pueden mejorar efectivamente la cristalinidad y la organización estructural del LLDPE. La cristalinidad mejorada, junto con el efecto de refuerzo de los CNT, contribuye a las mejores propiedades mecánicas observadas en estos nanocompuestos. Los resultados destacan el potencial de ajustar la cristalinidad y las propiedades de los nanocompuestos a base de LLDPE mediante un control cuidadoso de la concentración de CNT y los métodos de procesamiento.

7.4.4 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LLDPE Y NANOCOMPUESTOS

La Figura 7-20 muestra los valores de conductividad eléctrica de LLDPE, así como de los nanocompuestos con CNT y con p-CNT. El LLDPE es un material con una conductividad eléctrica muy baja (1×10^{-17} S/m), característica de polímeros aislantes. La incorporación de 1% de CNT mediante MMP aumenta la conductividad a 1.49×10^{-10} S/m, demostrando el potencial de los CNT para mejorar la conductividad eléctrica del LLDPE. Sin embargo, la incorporación de p-CNT mediante MMP resulta en una conductividad ligeramente inferior (1.61×10^{-11} S/m). Esta disminución en la conductividad podría atribuirse a la capa aislante formada por el tratamiento de plasma, que puede actuar como una barrera aislante sobre los CNT. La aplicación del método UDM-MMP muestra una mejora en la conductividad para compuestos con 1% de CNT, alcanzando un valor de 1.66×10^{-9} S/m para CNT y un valor de 2.5×10^{-10} S/m para p-CNT. Este aumento puede atribuirse a una mejor dispersión y distribución de CNT dentro de la matriz polimérica, facilitando la formación de caminos conductivos más efectivos.

Aumentar la concentración de CNT al 3% resulta en un aumento en la conductividad eléctrica para todos los métodos y tratamientos, con nanocompuestos procesados por MMP logrando una conductividad eléctrica de 1.42×10^{-3} S/m y de 5.09×10^{-4} S/m para UDM-MMP. Sin embargo, los compuestos con p-CNT muestran una conductividad inferior en comparación con los no tratados, sugiriendo que mientras el tratamiento de plasma mejora la dispersión, puede introducir barreras a la conductividad eléctrica debido a la naturaleza aislante del polímero depositado. Para las concentraciones más altas de CNT (6%), se observa la tendencia más pronunciada de aumento en la conductividad eléctrica, con valores de hasta 0.025 S/m para nanocompuestos con CNT procesados por MMP. Este aumento en la conductividad eléctrica destaca el papel crítico de la carga de CNT en la formación de redes conductoras dentro de la matriz de LLDPE. Aunque la conductividad disminuye en compuestos tratados con plasma, aún muestran mejoras significativas con órdenes de magnitud similares en la conductividad eléctrica.

Los métodos de mezclado utilizados en la fabricación de nanocompuestos también tienen impacto en la distribución de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica, por ejemplo, en el UDM-MMP, en concentraciones del 1% mejora la conductividad eléctrica de los nanocompuestos, lo cual se atribuye a la dispersión más uniforme de los CNT. Por el contrario, en el método MMP, aunque la dispersión de los CNT puede no ser tan uniforme como en el método UDM-MMP, en las concentraciones del 3% y 6%, se obtienen los valores más altos de conductividad eléctrica lo cual se atribuye a una dispersión menos homogénea que podría no ser del todo negativa. Si bien los aglomerados de CNT pueden ser indeseables para las propiedades mecánicas, en términos de conductividad eléctrica, estos aglomerados pueden crear más fácilmente canales conductivos, lo que aumenta la conductividad a concentraciones más altas. El UDM-MMP facilita una mejor dispersión a bajas concentraciones, en concentraciones más altas, el método MMP puede permitir la formación de redes conductivas más efectivas debido a una mayor aglomeración y contacto entre los CNT, lo que resulta en una mayor conductividad eléctrica.

Cruz et al. realizaron un estudio similar, produciendo nanocompuestos de CNT modificados por plasma de ácido acrílico a través de la polimerización *in situ* de nylon-6 [24]. Observaron que la conductividad eléctrica de los compuestos que contenían 2 y 4% de CNT no modificados aumentó en aproximadamente siete órdenes de magnitud en comparación con el polímero puro, alcanzando valores de 7×10^{-5} y 1×10^{-4} S/cm, respectivamente. En contraste, los compuestos hechos con CNT modificados en las mismas concentraciones alcanzaron valores de 8×10^{-5} y 5×10^{-5} S/cm, un aumento de seis órdenes de magnitud. Esta diferencia se atribuyó al recubrimiento polimérico en la superficie de los CNT, que disminuyó ligeramente la conductividad eléctrica.

De manera similar, Pötschke et al. informaron que los nanocompuestos con un 0.5-7.5% en peso de CNT incorporados en una matriz de polipropileno lograron conductividades eléctricas en el rango de 1×10^{-1} a 1×10^{-2} S/cm, lo que demuestra la efectividad de los CNT en la mejora de las propiedades eléctricas [100]. En resumen, aunque nuestros resultados son consistentes con varias revisiones que indican valores de conductividad eléctrica que van aproximadamente desde 1×10^0 hasta 1×10^{-8} S/cm [101], [102], [103], [104], las variaciones

observadas en la conductividad entre nuestro estudio y las referencias estándar resaltan la importancia de las técnicas de procesamiento y la elección de materiales para lograr el rendimiento eléctrico deseado en nanocompuestos. En general, nuestro estudio muestra que los nanocompuestos de LLDPE con un 6% de CNT alcanzaron una conductividad eléctrica de 0.025 S/cm, lo cual es competitivo con los resultados de otros estudios e indica el potencial del LLDPE como material de matriz para aplicaciones conductoras cuando se refuerza adecuadamente con CNT.

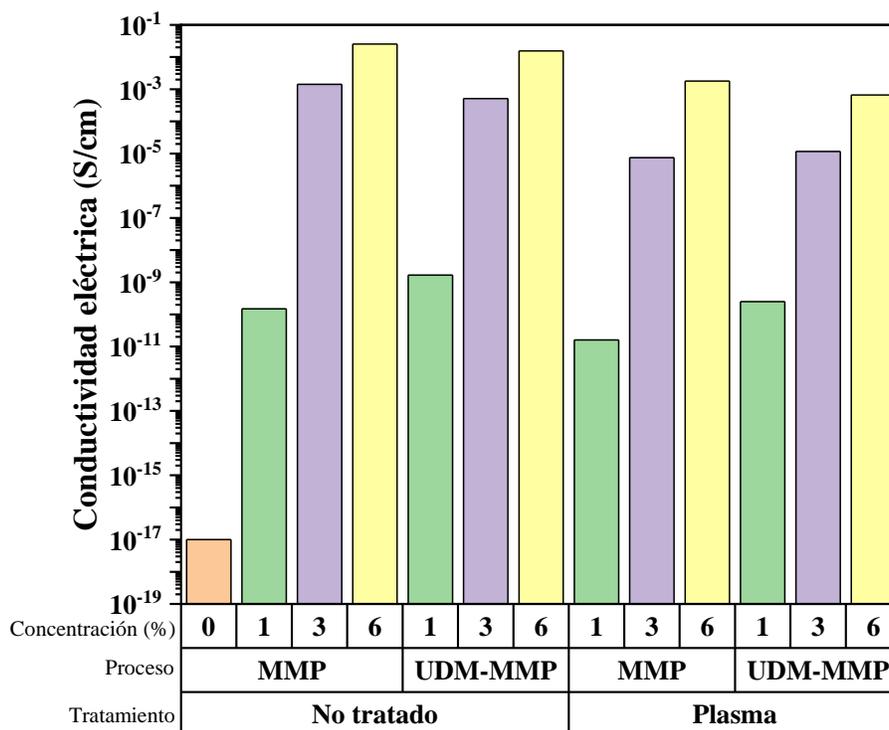


Figura 7-20. Conductividad eléctrica de los nanocompuestos de LLDPE/CNT y de LLDPE/p-CNT.

7.4.5 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LLDPE Y LOS NANOCOMPUESTOS CON NANOTUBOS DE CARBONO

La Figura 7-21 a) muestra el histograma obtenido mediante pruebas de resistencia a la tracción del módulo de elasticidad para el LLDPE y para los nanocompuestos con CNT. Para el LLDPE, el módulo de elasticidad inicial se registra en 519.5 MPa. La incorporación del

1% de CNT mediante MMP resulta en un ligero aumento del módulo de elasticidad a 527.2 MPa. Este aumento se vuelve más pronunciado con la incorporación de p-CNT, alcanzando un módulo de elasticidad de 536.8 MPa para la misma concentración, lo que sugiere que el tratamiento superficial con plasma mejora la interacción entre los CNT y la matriz de LLDPE, resultando en compuestos con mayor rigidez.

Aumentar la concentración de CNT al 3% eleva significativamente el módulo de elasticidad a 623.5 MPa, demostrando el efecto de refuerzo de los CNT. Este efecto se intensifica con el uso de p-CNT, donde el módulo de elasticidad aumenta a 671.8 MPa. Este aumento puede atribuirse a una mejor dispersión y adherencia de los p-CNT dentro de la matriz polimérica, facilitando una transferencia de carga más eficiente. Para las concentraciones más altas de CNT (6%), se observa una tendencia similar, donde el módulo de elasticidad para los nanocompuestos con CNT alcanza un valor de 714.6 MPa, mientras que para compuestos con p-CNT, el módulo se eleva a 795.4 MPa. A partir de los resultados presentados, se puede ver que el tratamiento con plasma de etileno de los CNT mejoró el módulo elástico para todos los nanocompuestos poliméricos que contienen los CNT tratados. Esto se puede atribuir a recubrimiento polimérico de los CNT producido durante el tratamiento por plasma, esto facilita una mejor adherencia entre los CNT y la matriz polimérica, lo que se traduce en una transferencia de carga más eficiente. La concentración de nanotubos también fue importante, cuanto mayor es la concentración de nanotubos, mayor es el módulo elástico obtenido en los nanocompuestos, esto es debido a que una mayor concentración de CNT facilita una red de refuerzo más efectiva dentro de la matriz, mejorando la rigidez del nanocompuesto.

La presencia de menos defectos y una distribución más homogénea de CNT contribuye a la mejora observada en las propiedades mecánicas. El trabajo de Zendejo et al., que utilizó nanoplaquetas de grafeno tratadas con plasma de etileno en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE), demostró un aumento de aproximadamente un 40% en el módulo elástico en comparación con el HDPE puro [37]. En otro estudio, Borjas et al. fabricaron nanocompuestos de HDPE con 1% y 3% de CNF y CNF tratadas con plasma de etileno, obteniendo un módulo elástico de 1.38 GPa para el HDPE. Observaron un aumento del 5.6% y 14.8% en el módulo elástico a concentraciones de 1% de CNF y CNF tratadas con plasma,

respectivamente, y un aumento del 17.2% y 33.3% a concentraciones de 3% de CNF y CNF tratadas con plasma, respectivamente [25].

En este trabajo se emplean CNT tratados con plasma de etileno en una matriz de LLDPE, con una mejora comparativamente mayor en el módulo elástico. Esto puede atribuirse a las diferencias inherentes en los refuerzos y los materiales de la matriz. Los CNT poseen una relación de aspecto significativamente mayor que las nanoplaquetas de grafeno, lo que les permite formar redes de percolación más extensas dentro de la matriz polimérica, contribuyendo así a un efecto de refuerzo mayor. Además, la menor cristalinidad y rigidez inherente del LLDPE en comparación con el HDPE lo hacen más susceptible a mejoras en sus propiedades mediante la adición de refuerzos.

La aplicación de UDM seguido por MMP (UDM-MMP) muestra una mejora adicional en el módulo de elasticidad en comparación con el método MMP solo. Por ejemplo, para una concentración de CNT del 1%, el módulo de elasticidad aumenta de 527.2 MPa (MMP) a 544.2 MPa (UDM-MMP) para CNT, y de 536.8 MPa (MMP) a 565.2 MPa (UDM-MMP) para p-CNT. En una concentración del 3%, el módulo de elasticidad aumenta de 623.5 MPa a 652.3 MPa para CNT, y de 671.8 MPa a 705.8 MPa para p-CNT. El aumento más sustancial en el módulo elástico se observó con una carga de 6% de CNT, con un incremento de 714.6 MPa (~37.5%) a 731.4 MPa (~40.8%) para los CNT sin tratar, y un aumento más pronunciado de 795.4 MPa (~53.1%) a 841.27 MPa (~61.93%) para los CNT tratados con plasma. Esta mejora se puede atribuir a una mejor dispersión de los CNT dentro de la matriz de LLDPE, particularmente en el caso de los CNT tratados con plasma. La dispersión mejorada minimiza la aglomeración de los CNT, lo que reduce los puntos de concentración de esfuerzo y permite una transferencia de carga más eficiente a lo largo del nanocompuesto.

La Figura 7-21 b) muestra el histograma del esfuerzo de fluencia (σ_y), observando un aumento en σ_y con el aumento de la concentración de CNT tanto para compuestos tratados como no tratados, indicando una correlación entre la carga de refuerzo y el fortalecimiento mecánico del LLDPE. El σ_y para LLDPE prístino fue de 16.3 MPa, que aumentó a 18.3 MPa (~12%) para los compuestos con 1% de CNT fabricados vía MMP y a 18.4 MPa (~13%) para aquellos

con P-CNT. A medida que se incrementó la concentración de CNT al 3% y 6%, se observó un aumento adicional en σ_y , alcanzando valores de 19.9 MPa (~22%) y 21.3 MPa (~30%), respectivamente, para CNT procesados vía MMP. Para los nanocompuestos con p-CNT, se exhibieron esfuerzos de fluencia de 20.6 MPa (~26%) y 22.1 MPa (~35%) para concentraciones del 3% y 6%, respectivamente.

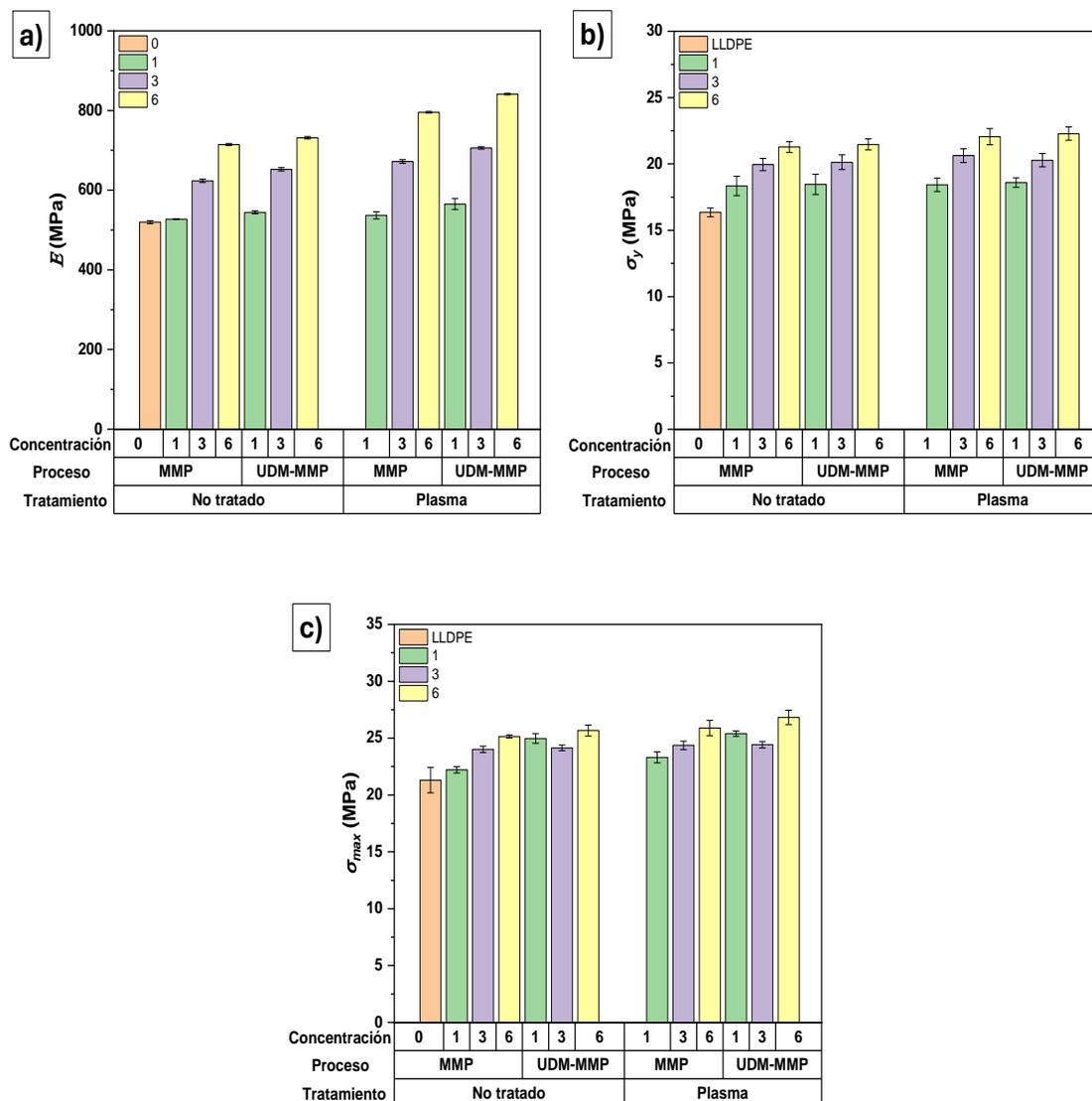


Figura 7-21. Propiedades de tracción de los nanocompuestos de LLDPE/CNT y de LLDPE/P-CNT, a) E , b) σ_y , y c) σ_{max} .

La aplicación del método UDM-MMP mostró un σ_y de 18.5 MPa (~13%) para nanocompuestos con 1% CNT y 18.6 MPa (~14%) para P-CNT. Para concentraciones de CNT del 3% y 6%, los nanocompuestos mostraron un σ_y de 20.1 MPa (~23%) y 21.5 MPa (~24%) para CNT, y 20.3 MPa (~31%) y 22.3 MPa (~36%) para P-CNT, respectivamente.

La Figura 7-21 c) presenta los resultados de la resistencia a la tensión (σ_{max}), que también muestran un aumento correspondiente al aumento en la concentración de CNT para ambos compuestos tratados y no tratados. Para el LLDPE prístino, se obtuvo un valor de σ_{max} de 21.3 MPa. La adición de 1% CNT vía MMP aumentó la resistencia a la tensión a 22.2 MPa (4.22%) para CNT y 23.3 MPa (9.38%) para P-CNT. El aumento de la concentración de CNT al 3% y 6% logró valores de 24.0 MPa (12.71%) y 25.1 MPa (18%), respectivamente, para nanocompuestos con CNT procesados vía MMP. Los nanocompuestos con P-CNT tuvieron valores aún más altos, 24.4 MPa (14.31%) y 25.9 MPa (21.56%) para concentraciones del 3% y 6%, respectivamente. El UDM-MMP mostró un σ_{max} de 24.9 MPa (17.18%) para nanocompuestos con 1% CNT y 25.4 MPa (19.19%) para p-CNT. Para concentraciones más altas de CNT (3% y 6%), los nanocompuestos procesados vía UDM-MMP exhibieron resistencias a la tensión de 24.1 MPa (13.29%) y 25.7 MPa (20.46%), y 24.4 MPa (14.59%) y 26.8 MPa (25.86) para p-CNT, respectivamente.

De manera similar, Tai et al. fabricaron nanocompuestos de LLDPE con concentraciones de CNT que variaron del 0.5 al 3% en peso. El módulo de Young mostró el mayor aumento, aproximadamente 115%, a una concentración de 3% de CNT en comparación con el LLDPE puro (180 MPa), lo que indica una mayor rigidez con un contenido más alto de relleno. La resistencia a la tracción para el LLDPE fue de 21.5 MPa, con la máxima resistencia a la tracción observada a una concentración de 1% de CNT, mostrando un aumento del 22%. Sin embargo, disminuyó a concentraciones más altas, lo que se atribuyó a la agregación de los CNT [97]. Shi et al. informaron que la incorporación de 1% en peso de CNT en LLDPE mediante moldeo por microinyección mejoró significativamente las propiedades mecánicas del material. Específicamente, el módulo elástico del LLDPE puro, originalmente en 76.2 MPa, aumentó notablemente a 178.8 MPa con la adición de 1% en peso de CNT, mientras que a una concentración de 3% en peso de CNT, el módulo elástico alcanzó los 101.1 MPa.

En cuanto a la resistencia a la tracción, se observó un aumento de 9.2 MPa en LLDPE puro a 15.1 MPa con una concentración de 1% en peso de CNT, disminuyendo ligeramente a 10.3 MPa cuando la concentración se incrementó a 3% en peso [5]. En un estudio realizado por Yetgin et al. sobre nanocompuestos de polipropileno (PP) reforzados con nanotubos de carbono (CNT), se observó un aumento del 18.4% en la resistencia a la tracción, pasando de 29.7 MPa en PP puro a 35.2 MPa con un contenido de 2% de CNT. Esta mejora se atribuye a una mejor dispersión de los CNT en la matriz polimérica, su alta superficie específica y la fuerte adhesión entre los nanotubos y el polímero. Además, el módulo elástico del PP, inicialmente de 950 MPa, también mostró un aumento del 45% con la adición de CNT, lo que indica una mejora tanto en la rigidez como en la resistencia de los nanocompuestos [39].

Estos resultados demuestran una correlación entre la carga de refuerzo y el fortalecimiento mecánico del LLDPE. La adición de CNT y su modificación superficial mediante tratamiento de plasma de etileno, junto con la optimización del método de procesamiento, mejoran efectivamente las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

8. CONCLUSIONES

Este estudio llevó a cabo la modificación de GNP y CNT mediante polimerización por plasma de etileno, revelando la incorporación de grupos funcionales consistentes con cadenas de hidrocarburos, como evidencia la espectroscopía de FTIR. La espectroscopía Raman también indicó un aumento en la intensidad de las bandas D de las nanopartículas tratadas, correspondientes a defectos estructurales o enlaces del tipo sp^3 , probablemente debido al polímero de plasma formado en la superficie de las nanopartículas GNP y CNT. El análisis de XRD confirmó la preservación de la estructura cristalina de los CNT después del tratamiento e identificó una señal ensanchada en las nanopartículas tratadas, correspondiente a la estructura amorfa del polietileno de plasma. El análisis por TGA mostró una pérdida de peso observada entre 160 y 600 °C, atribuible a la presencia del revestimiento de polímero depositado por plasma en la superficie de las nanopartículas de carbono. Las micrográficas de TEM y SEM proporcionaron información sobre las modificaciones superficiales inducidas por el plasma, mostrando los revestimientos amorfos formados alrededor de los nanotubos. Por otra parte, se puede observar la presencia de partículas esféricas depositadas en la superficie de las GNP, las cuales corresponden al polímero de etileno producido mediante plasma.

El comportamiento térmico de los nanocompuestos, analizado mediante DSC, reveló que la presencia tanto de GNP como de CNT actúa como agentes nucleantes, facilitando y promoviendo el proceso de cristalización de las cadenas de polímero. Esto se reflejó en un aumento en la temperatura de cristalización T_c y en la estabilidad térmica general de los nanocompuestos.

La incorporación de las nanopartículas mejoró la conductividad eléctrica de los nanocompuestos. Sin embargo, se observó que el tratamiento de plasma podría introducir una barrera aislante sobre las nanopartículas, afectando esta propiedad. La conductividad eléctrica en nanocompuestos con GNP y CNT muestran importantes diferencias debido principalmente a las características estructurales y morfológicas de estas nanopartículas. En los nanocompuestos con GNP la conductividad eléctrica mejora alrededor de 5 órdenes de

magnitud solo en las concentraciones del 6%, lo cual se atribuye al tamaño, forma y aglomeración de las GNP, por lo que requieren una mayor cantidad de material para establecer caminos conductivos efectivos a través de la matriz polimérica. Por el contrario, en los nanocompuestos con CNT, debido a su alta relación de aspecto (longitud/diámetro), multiparedes y estructura tubular, los CNT pueden formar redes conductivas de forma eficiente con una menor cantidad de material. Esto permite que los nanocompuestos con CNT alcancen el umbral de percolación a concentraciones más bajas, lo que resulta en una mejora significativa de la conductividad eléctrica a niveles de carga más bajos. Los CNT, gracias a su forma tridimensional, facilitan la creación de una red conductiva dentro de la matriz polimérica más rápidamente que los GNP. Esto hace que los nanocompuestos con CNT sean más ventajosos en aplicaciones donde la conductividad eléctrica es crítica y se necesita mantener una baja carga de refuerzo para preservar otras propiedades del material.

Los nanocompuestos exhibieron un aumento significativo en el módulo de elasticidad, el esfuerzo de fluencia y la resistencia a la tensión, especialmente aquellos tratados con plasma, indicando que el tratamiento superficial mediante plasma mejora la interacción entre las nanopartículas y la matriz de LLDPE, resultando en compuestos con mayor rigidez. Los nanocompuestos con GNP muestran un aumento en el módulo de elasticidad a medida que se incrementa la concentración de nanoplaquetas, especialmente cuando se alcanzan concentraciones de alrededor del 3%. Sin embargo, en las concentraciones del 6% disminuye el módulo de elasticidad, lo cual puede ser debido a un bajo grado de exfoliación o la formación de aglomerados dentro de la matriz, lo que disminuye la efectividad del refuerzo. Por otro lado, los nanocompuestos con CNT muestran un mayor aumento y consistente en el módulo de elasticidad para todas las concentraciones. Esto se atribuye a la alta relación de aspecto de los CNT, que permite una mejor transferencia de carga y refuerzo dentro de la matriz polimérica. Además, los CNT tienen una mayor capacidad para formar redes de percolación efectivas, lo que contribuye a un refuerzo más eficiente de los nanocompuestos.

El estudio compara dos metodologías, MMP tradicional y un novedoso UDM-MMP secuencial, sobre la distribución de GNP y de CNT dentro de la matriz de LLDPE,

demostrando que el tratamiento de plasma y la técnica secuencial UDM-MMP son estrategias efectivas para maximizar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

La mejor concentración de GNP en nanocompuestos de LLDPE varía según las propiedades que se deseen optimizar. Para la conductividad eléctrica, una concentración de 6% de GNP es la más efectiva, logrando un aumento en la conductividad aproximadamente 5 órdenes de magnitud. En términos de estabilidad térmica, la misma concentración de 6% también ofrece las mejores propiedades, con un aumento en la temperatura de degradación de hasta 37 °C en comparación con el LLDPE puro. Sin embargo, cuando se busca maximizar el módulo de elasticidad, la concentración óptima es 3% de GNP, donde se logra un aumento de aproximadamente 30% en la rigidez del material. Los nanocompuestos elaborados con GNP tratadas con plasma presentan mejores propiedades en comparación con aquellos que contienen GNP sin tratar. El tratamiento con plasma mejora la conductividad eléctrica, al promover una mejor dispersión y reducir la formación de aglomerados, permitiendo la formación de redes conductivas más efectivas. En términos de estabilidad térmica, los nanocompuestos con p-GNP también muestran una mayor temperatura de degradación, lo que indica una mejora en la resistencia térmica del material. Finalmente, aunque el módulo de elasticidad es ligeramente superior en los nanocompuestos con GNP sin tratar, los p-GNP ofrecen un rendimiento más equilibrado en todas las propiedades. El método de fabricación UDM-MMP ofrece ventajas en la conductividad eléctrica y la estabilidad térmica de los nanocompuestos en comparación con el método MMP. Sin embargo, en términos de módulo de elasticidad, los resultados son más variables, y en algunos casos, el método MMP puede ofrecer un rendimiento ligeramente superior.

Para los nanocompuestos con CNT, la concentración de 6% es la mejor opción en todos los aspectos evaluados para los nanocompuestos de LLDPE. Para la conductividad eléctrica, esta concentración es la más efectiva, logrando un aumento, con valores de hasta 0.025 S/m. En términos de estabilidad térmica, los nanocompuestos con 6% de CNT muestran un incremento en la temperatura de degradación de aproximadamente 26 °C en comparación con el LLDPE puro, lo que indica una resistencia térmica superior. Asimismo, cuando se trata de maximizar el módulo de elasticidad, el 6% de CNT también proporciona los mejores

resultados, con un aumento en la rigidez del material de hasta 53.1%. En general los nanocompuestos elaborados con CNT tratados con plasma presentan mejores propiedades en comparación con aquellos que contienen CNT sin tratar. Este tratamiento mejora principalmente la estabilidad térmica y el módulo de elasticidad. Sin embargo, también afecta ligeramente la conductividad eléctrica posiblemente debido a la formación del polímero en su superficie lo que podría actuar como un recubrimiento eléctricamente aislante. El método de fabricación UDM-MMP también ofrece ventajas en módulo de elasticidad y estabilidad térmica en comparación con el método MMP, aunque este último puede ofrecer un rendimiento ligeramente superior en cuanto a la conductividad eléctrica.

Se puede observar que tanto la polimerización por plasma como el método de mezclado tienen una influencia importante, pero polimerización por plasma tiene un mayor impacto en la mejora del módulo de elasticidad de los nanocompuestos de CNT en comparación con el método de mezclado. A una concentración de 1% de CNT, el tratamiento por plasma aumenta el módulo en aproximadamente 1.8% en MMP, y en 3.9% en UDM-MMP. En concentraciones del 3% el incremento debido al plasma es de 7.8% en MMP y de 8.2% en UDM-MMP. Para una concentración de 6% de CNT, el tratamiento por plasma mejora el módulo en 11.3% en MMP y en 15% en UDM-MMP.

En cuanto al método de mezclado, el cambio de MMP a UDM-MMP también tiene una influencia, pero menor. Al 1% de CNT, el método UDM-MMP mejora el módulo en 3.2% para CNT sin tratar y en 5.3% para CNT tratados con plasma. A 3% de CNT, UDM-MMP mejora el módulo en 4.6% para CNT sin tratar y en 5.1% para los tratados con plasma. A 6% de CNT, UDM-MMP mejora el módulo en 2.3% para CNT sin tratar y en 5.8% para los tratados con plasma. El tratamiento por plasma aporta mayores mejoras en el módulo de elasticidad en todas las concentraciones, con aumentos que van desde el 1.8% hasta el 15%, mientras que el método de mezclado UDM-MMP también mejora el módulo de elasticidad, con aumentos que oscilan entre el 2.3% y el 5.8%.

El nanocompuesto que presenta las mejores propiedades en este estudio es el LLDPE con 6% de CNT tratados con plasma, procesado mediante el método UDM-MMP. Este material ofrece la mayor estabilidad térmica, con un incremento en la temperatura de degradación de

hasta 26 °C en comparación con el LLDPE puro, y el mejor módulo de elasticidad, con un aumento de hasta 53.1% en la rigidez del material. Aunque la conductividad eléctrica es ligeramente inferior a la de los CNT sin tratar, el equilibrio general de propiedades térmicas y mecánicas hace que este nanocompuesto sea el más destacado del estudio. Sin embargo, la elección del método de fabricación también se puede realizar con base a la propiedad específica que se desea obtener.

Los resultados obtenidos sugieren que estos nanocompuestos tienen un gran potencial para aplicaciones avanzadas en las que se requieren materiales con alta rigidez, resistencia mecánica y conductividad eléctrica, como en las industrias automotriz, aeroespacial y electrónica. Por ejemplo: sensores de presión, temperatura o proximidad, carcasas de baterías, revestimientos antielectrostáticos, paneles de carrocería, pantallas o electrodos flexibles, encapsulados de circuitos eléctricos contra interferencias electromagnéticas, empaques antiestáticos. En investigaciones futuras, también se podrían evaluar otras propiedades eléctricas, como la capacitancia, la inductancia y el apantallamiento electromagnético, lo que podría ampliar aún más el rango de aplicaciones de estos nanocompuestos en tecnologías avanzadas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. V. Kissin, "Polyethylene, Linear Low Density," in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, 2015, pp. 1–33. doi: 10.1002/0471238961.1209140511091919.a01.pub3.
- [2] T. Kuila *et al.*, "Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method," 2011, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.carbon.2010.10.031.
- [3] D. Panaitescu *et al.*, "Effects of SiO₂ and Al₂O₃ nanofillers on polyethylene properties," *J Appl Polym Sci*, vol. 122, no. 3, pp. 1921–1935, Nov. 2011, doi: 10.1002/app.34297.
- [4] X. Sun, H. Sun, H. Li, and H. Peng, "Developing Polymer Composite Materials: Carbon Nanotubes or Graphene?," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 37, pp. 5153–5176, Oct. 2013, doi: 10.1002/adma.201301926.
- [5] S. Shi *et al.*, "Remarkably Strengthened microinjection molded linear low-density polyethylene (LLDPE) via multi-walled carbon nanotubes derived nanohybrid shish-kebab structure," *Compos B Eng*, vol. 167, pp. 362–369, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.03.007.
- [6] V. Ganesan and A. Jayaraman, "Theory and simulation studies of effective interactions, phase behavior and morphology in polymer nanocomposites," *Soft Matter*, vol. 10, no. 1, pp. 13–38, Jan. 2014, doi: 10.1039/C3SM51864G.
- [7] H. Abbasi, M. Antunes, and J. I. Velasco, "Recent advances in carbon-based polymer nanocomposites for electromagnetic interference shielding," Jun. 01, 2019, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.02.003.
- [8] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar, "Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review," Aug. 2013. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003.
- [9] X. Wang *et al.*, "Comparative study of three carbon additives: Carbon nanotubes, graphene, and fullerene-c60, for synthesizing enhanced polymer nanocomposites," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 5, May 2020, doi: 10.3390/nano10050838.
- [10] L. Schlagenhauf, F. Nüesch, and J. Wang, "Release of carbon nanotubes from polymer nanocomposites," Jun. 01, 2014, *MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute*. doi: 10.3390/fib2020108.
- [11] M. Siegfried, C. Tola, M. Claes, S. V. Lomov, I. Verpoest, and L. Gorbatikh, "Impact and residual after impact properties of carbon fiber/epoxy composites modified with carbon nanotubes," *Compos Struct*, vol. 111, no. 1, pp. 488–496, 2014, doi: 10.1016/j.compstruct.2014.01.035.
- [12] M. Bhattacharya, "Polymer nanocomposites-A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers," 2016, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ma9040262.

- [13] J. Liu, R. Li, and B. Yang, "Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications," *ACS Cent Sci*, vol. 6, no. 12, pp. 2179–2195, Dec. 2020, doi: 10.1021/acscentsci.0c01306.
- [14] Y. T. Li *et al.*, "Graphene-Based Devices for Thermal Energy Conversion and Utilization," Feb. 01, 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adfm.201903888.
- [15] W.-L. Chen, D.-M. Wu, Y. Chen, and Y. Tzeng, "Characterization of Electronic, Electrical, Optical, and Mechanical Properties of Graphene," in *Nanopackaging*, J. E. Morris, Ed., Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 805–822. doi: 10.1007/978-3-319-90362-0_26.
- [16] M. Cao *et al.*, "Ultrahigh Electrical Conductivity of Graphene Embedded in Metals," *Adv Funct Mater*, vol. 29, no. 17, Apr. 2019, doi: 10.1002/adfm.201806792.
- [17] A. Kumar, K. Sharma, and A. R. Dixit, "A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications," Apr. 30, 2019, *Springer New York LLC*. doi: 10.1007/s10853-018-03244-3.
- [18] R. Garg, N. K. Dutta, and N. R. Choudhury, "Work function engineering of graphene," Jun. 01, 2014, *MDPI*. doi: 10.3390/nano4020267.
- [19] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, "Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing," *Chem Soc Rev*, vol. 42, no. 7, pp. 2824–2860, Mar. 2013, doi: 10.1039/c2cs35335k.
- [20] S. Nardecchia, D. Carriazo, M. L. Ferrer, M. C. Gutiérrez, and F. Del Monte, "Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: Synthesis and applications," *Chem Soc Rev*, vol. 42, no. 2, pp. 794–830, Dec. 2013, doi: 10.1039/c2cs35353a.
- [21] S. Jafari, "Engineering Applications of Carbon Nanotubes," in *Carbon Nanotube-Reinforced Polymers: From Nanoscale to Macroscale*, Elsevier, 2017, pp. 25–40. doi: 10.1016/B978-0-323-48221-9.00002-9.
- [22] A. Baydin, F. Tay, J. Fan, M. Manjappa, W. Gao, and J. Kono, "Carbon Nanotube Devices for Quantum Technology," *Materials*, vol. 15, no. 4, Feb. 2022, doi: 10.3390/ma15041535.
- [23] V. Kumar, J. Sunita, R. Abhishek, and V. Editors, "Springer Proceedings in Physics 178 Recent Trends in Materials and Devices Proceedings ICRTMD 2015." [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/361>
- [24] V. J. Cruz-Delgado, B. L. España-Sánchez, C. A. Avila-Orta, and F. J. Medellín-Rodríguez, "Nanocomposites based on plasma-polymerized carbon nanotubes and Nylon-6," *Polym J*, vol. 44, no. 9, pp. 952–958, Sep. 2012, doi: 10.1038/pj.2012.49.
- [25] M. G. Neira-Velázquez *et al.*, "Nanocomposites prepared with high density polyethylene and carbon nanofibers modified by ethylene plasma," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 12, no. 5, pp. 477–485, May 2015, doi: 10.1002/ppap.201400065.

- [26] Z. Ye *et al.*, “A review of the advances in catalyst modification using nonthermal plasma: Process, Mechanism and Applications,” Oct. 01, 2022, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cis.2022.102755.
- [27] K. D. Weltmann *et al.*, “The future for plasma science and technology,” *Plasma Processes and Polymers*, vol. 16, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.1002/ppap.201800118.
- [28] A. Gutsol, “Warm Discharges for Fuel Conversion,” in *Handbook of Combustion*, 1st ed., A. A. M. Lackner, F. Winter, Ed., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, ch. 14 Warm di, p. 30. doi: 10.1002/9783527628148.hoc085.
- [29] J. Pacheco *et al.*, “Greenhouse gas treatment and H₂ production, by warm plasma reforming,” in *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier Ltd, Dec. 2015, pp. 17165–17171. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.08.062.
- [30] J. Pacheco *et al.*, “Warm plasma reactor with vortex effect enhanced used for CH₄-CO₂reforming,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 42, no. 10, pp. 2800–2801, 2014, doi: 10.1109/TPS.2014.2337290.
- [31] J. He *et al.*, “Low Power, Low Temperature and Atmospheric Pressure Plasma-Induced Polymerization: Facile Synthesis and Crystal Regulation of Covalent Organic Frameworks,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 60, no. 18, pp. 9984–9989, Apr. 2021, doi: 10.1002/anie.202102051.
- [32] A. Kumar, D. Grant, S. Alancherry, A. Al-Jumaili, K. Bazaka, and M. V. Jacob, “Plasma Polymerization: Electronics and Biomedical Application,” in *Plasma Science and Technology for Emerging Economies*, Singapore: Springer Singapore, 2017, pp. 593–657. doi: 10.1007/978-981-10-4217-1_11.
- [33] H. Yasuda and T. Hirotsu, “Distribution of Polymer Deposition in Plasma Polymerization. I. Acetylene, Ethylene, and the Effect of Carrier Gas.”
- [34] J. Moosburger-Will *et al.*, “Adhesion of carbon fibers to amine hardened epoxy resin: Influence of ammonia plasma functionalization of carbon fibers,” *Appl Surf Sci*, vol. 453, pp. 141–152, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.057.
- [35] J. J. Borjas-Ramos, L. F. Ramos-de-Valle, M. G. Neira-Velázquez, E. Hernández-Hernández, E. M. Saucedo-Salazar, and G. Soria-Argüello, “Thermal Conductivity of Nanocomposites Based in High Density Polyethylene and Surface Modified Hexagonal Boron Nitride via Cold Ethylene Plasma,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 38, no. 2, pp. 429–441, Mar. 2018, doi: 10.1007/s11090-017-9864-0.
- [36] Z. Cao, L. Qiu, Y. Yang, Y. Chen, and X. Liu, “The effects of surface modifications of multiwalled carbon nanotubes on their dispersibility in different solvents and poly(ether ether ketone),” *J Mater Res*, vol. 29, no. 22, pp. 2625–2633, Sep. 2014, doi: 10.1557/jmr.2014.284.
- [37] R. Zendejo-Covarrubias *et al.*, “Surface Modification of Graphene Nanoparticles with Ethylene Plasma in Rotary Plasma Reactor for the Preparation of GnP/HDPE Nanocomposites,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 46, no. 7, pp. 2402–2406, Jul. 2018, doi: 10.1109/TPS.2018.2823585.

- [38] L. F. Ramos-de Valle *et al.*, “Thermal conductivity of high density polyethylene: Cold plasma modified graphite composites,” *Polym Compos*, vol. 40, no. 11, pp. 4228–4237, Nov. 2019, doi: 10.1002/pc.25283.
- [39] S. H. Yetgin, “Effect of multi walled carbon nanotube on mechanical, thermal and rheological properties of polypropylene,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 5, pp. 4725–4735, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.08.018.
- [40] C. Wei, B. Akinwolemiwa, L. Yu, D. Hu, and G. Z. Chen, “Polymer Composites with Functionalized Carbon Nanotube and Graphene,” in *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles: Synthesis, Properties, and Applications*, Elsevier, 2018, pp. 211–248. doi: 10.1016/B978-0-12-814064-2.00007-X.
- [41] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, “A new compounding method for exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites with enhanced flexural properties and lower percolation threshold,” *Compos Sci Technol*, vol. 67, no. 10, pp. 2045–2051, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.11.014.
- [42] Ö. Güler, “Mechanical and thermal properties of a Cu-CNT composite with carbon nanotubes synthesized by CVD process,” *Materialprüfung/Materials Testing*, vol. 56, no. 9, pp. 662–666, 2014, doi: 10.3139/120.110615.
- [43] V. Stefov, M. Najdoski, G. Bogoeva-Gaceva, and A. Buzarovska, “Properties assessment of multiwalled carbon nanotubes: A comparative study,” *Synth Met*, vol. 197, pp. 159–167, 2014, doi: 10.1016/j.synthmet.2014.09.011.
- [44] K. Al Imran, J. Lou, and K. N. Shivakumar, “Enhancement of electrical and thermal conductivity of polypropylene by graphene nanoplatelets,” *J Appl Polym Sci*, vol. 135, no. 9, Mar. 2018, doi: 10.1002/app.45833.
- [45] J. M. Mata-Padilla *et al.*, “Structural and morphological studies on the deformation behavior of polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites prepared through ultrasound-assisted melt extrusion process,” *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 53, no. 7, pp. 475–491, 2015, doi: 10.1002/polb.23655.
- [46] A. Maio, R. Fucarino, R. Khatibi, S. Rosselli, M. Bruno, and R. Scaffaro, “A novel approach to prevent graphene oxide re-aggregation during the melt compounding with polymers,” *Compos Sci Technol*, vol. 119, pp. 131–137, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.compscitech.2015.10.006.
- [47] G. Sui, D. Liu, Y. Liu, W. Ji, Q. Zhang, and Q. Fu, “The dispersion of CNT in TPU matrix with different preparation methods: solution mixing vs melt mixing,” *Polymer (Guildf)*, vol. 182, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.121838.
- [48] J. Sapkota, S. Kumar, C. Weder, and E. J. Foster, “Influence of processing conditions on properties of poly (Vinyl acetate)/cellulose nanocrystal nanocomposites,” *Macromol Mater Eng*, vol. 300, no. 5, pp. 562–571, May 2015, doi: 10.1002/mame.201400313.

- [49] A. Piegat, A. Jędrzejewska, R. Petech, and I. Petech, "Effect of carbon nanotube modification on poly (butylene terephthalate)-based composites," *Chemical Papers*, vol. 70, no. 5, pp. i–x, May 2016, doi: 10.1515/chempap-2016-0007.
- [50] F. B. Liu *et al.*, "Preparation and Performance of Carbon Nanotubes Reinforced Ultra-high Molecular Weight Polyethylene Fibre-based Composites," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics, 2023. doi: 10.1088/1742-6596/2460/1/012141.
- [51] A. E. S. M. Hassan, A. I. Ei, M. El-Sheikh, and W. Y. Ali, "Effect of Graphene Nanoplatelets and Paraffin Oil Addition on the Mechanical and Tribological Properties of Low-Density Polyethylene Nanocomposites," *Arab J Sci Eng*, vol. 43, no. 3, pp. 1435–1443, Mar. 2018, doi: 10.1007/s13369-017-2965-5.
- [52] R. T. Tebeta, A. M. Fattahi, and N. A. Ahmed, "Experimental and numerical study on HDPE/SWCNT nanocomposite elastic properties considering the processing techniques effect," *Microsystem Technologies*, vol. 26, no. 8, pp. 2423–2441, Aug. 2020, doi: 10.1007/s00542-020-04784-y.
- [53] C. Okolo, R. Rafique, S. S. Iqbal, M. S. Saharudin, and F. Inam, "Carbon nanotube reinforced high density polyethylene materials for offshore sheathing applications," *Molecules*, vol. 25, no. 13, Jul. 2020, doi: 10.3390/molecules25132960.
- [54] A. Singh and D. Kumar, "Effect of temperature on elastic properties of CNT-polyethylene nanocomposite and its interface using MD simulations," *J Mol Model*, vol. 24, no. 7, Jul. 2018, doi: 10.1007/s00894-018-3716-6.
- [55] C. A. Covarrubias-Gordillo *et al.*, "Surface Modification of Carbon Nanofibers and Graphene Platelets Mixtures by Plasma Polymerization of Propylene," *J Nanomater*, vol. 2017, 2017, doi: 10.1155/2017/4875319.
- [56] J. de J. Ku-Herrera *et al.*, "Reinforcing mechanisms in compression of LDPE/HDPE foams by the incorporation of ethylene plasma-treated B4C," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2023, doi: 10.1177/07316844231225072.
- [57] F. Soriano-Corral *et al.*, "Influence of ethylene plasma treatment of agave fiber on the cellular morphology and compressive properties of low-density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer/agave fiber composite foams," *Int J Polym Sci*, vol. 2021, 2021, doi: 10.1155/2021/9150310.
- [58] D. Li, L. Zhou, X. Wang, L. He, and X. Yang, "Effect of crystallinity of polyethylene with different densities on breakdown strength and conductance property," *Materials*, vol. 12, no. 11, 2019, doi: 10.3390/ma12111746.
- [59] S. Alapati, J. T. Meledath, and A. Karmarkar, "Effect of morphology on electrical treeing in low density polyethylene nanocomposites," *IET Science, Measurement and Technology*, vol. 8, no. 2, pp. 60–68, 2014, doi: 10.1049/iet-smt.2012.0032.

- [60] C. Carlini *et al.*, “Linear low-density polyethylenes by co-polymerization of ethylene with 1-hexene in the presence of titanium precursors and organoaluminium co-catalysts,” *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 5, pp. 1185–1192, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.01.009.
- [61] C. Mao, Y. Zhu, and W. Jiang, “Design of electrical conductive composites: Tuning the morphology to improve the electrical properties of graphene filled immiscible polymer blends,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 4, no. 10, pp. 5281–5286, 2012, doi: 10.1021/am301230q.
- [62] W. Li *et al.*, “Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites,” *Carbon NY*, vol. 49, no. 14, pp. 4724–4730, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.06.077.
- [63] A. Y. Lee *et al.*, “Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction,” 2021. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147990.
- [64] M. J. I., M. Vanitha, P. Camellia, and N. Balasubramanian, “Augmentation of graphite purity from mineral resources and enhancing % graphitization using microwave irradiation: XRD and Raman studies,” *Diam Relat Mater*, vol. 88, no. April, pp. 129–136, 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.07.009.
- [65] L. G. Cançado *et al.*, “Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies,” *Nano Lett*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, 2011, doi: 10.1021/nl201432g.
- [66] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Phys Rep*, vol. 473, no. 5–6, pp. 51–87, 2009, doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [67] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud’homme, I. A. Aksay, and R. Car, “Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets,” *Nano Lett*, vol. 8, no. 1, pp. 36–41, 2008, doi: 10.1021/nl071822y.
- [68] A. Pereyaslavtsev *et al.*, “Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment,” *Carbon NY*, vol. 96, pp. 196–202, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.09.056.
- [69] S. P. Gubin, O. V. Popkov, G. Y. Yurkov, V. N. Nikiforov, Y. A. Koksharov, and N. K. Eremenko, “Magnetic nanoparticles fixed on the surface of detonation nanodiamond microgranules,” *Diam Relat Mater*, vol. 16, no. 11, pp. 1924–1928, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.diamond.2007.08.001.
- [70] S. Cogal *et al.*, “Plasma-based preparation of polyaniline/graphene and polypyrrole/graphene composites for dye-sensitized solar cells as counter electrodes,” *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 55, no. 4, pp. 317–323, Apr. 2018, doi: 10.1080/10601325.2018.1426386.
- [71] S. Cogal *et al.*, “RF plasma-enhanced graphene–polymer composites as hole transport materials for perovskite solar cells,” *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 10, pp. 4531–4545, Oct. 2018, doi: 10.1007/s00289-018-2275-4.
- [72] D. Merche, N. Vandecasteele, and F. Reniers, “Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review,” *Apr*. 30, 2012. doi: 10.1016/j.tsf.2012.01.026.

- [73] E. Hernández-Hernández, M. G. Neira-Velázquez, J. Mendez-Nonell, and L. F. Ramos-Devalle, "Surface modification of carbon nanofibers via deposition of an ultrathin coating of plasma-polymerized poly(acrylic acid) and its effect on the properties of polyamide 6/CNF nanocomposites," *J Appl Polym Sci*, vol. 112, no. 6, pp. 3510–3518, Jun. 2009, doi: 10.1002/app.29932.
- [74] M. G. Neira-Velázquez *et al.*, "Surface modification of nanoclays by plasma polymerization of ethylene," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 8, no. 9, pp. 842–849, Sep. 2011, doi: 10.1002/ppap.201000162.
- [75] M. Navarro-Rosales *et al.*, "Effect of plasma modification of copper nanoparticles on their antibacterial properties," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 11, no. 7, pp. 685–693, 2014, doi: 10.1002/ppap.201400013.
- [76] F. Farivar, P. Lay Yap, R. U. Karunagaran, and D. Losic, "Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters," *C (Basel)*, vol. 7, no. 2, p. 41, Apr. 2021, doi: 10.3390/c7020041.
- [77] S. Paszkiewicz, A. Szymczyk, D. Pawlikowska, J. Subocz, M. Zenker, and R. Masztak, "Electrically and thermally conductive low density polyethylene-based nanocomposites reinforced by MWCNT or hybrid MWCNT/graphene nanoplatelets with improved thermo-oxidative stability," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 4, Apr. 2018, doi: 10.3390/nano8040264.
- [78] C. A. Ávila-Orta *et al.*, "Morphology, thermal stability, and electrical conductivity of polymer nanocomposites of isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes," *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, vol. 62, no. 12, pp. 635–641, Jun. 2013, doi: 10.1080/00914037.2013.769159.
- [79] A. Chafidz, F. Hamdan Latief, A. S. Al-Fatesh, and M. Kaavessina, "Crystallization and thermal stability of polypropylene/multi-wall carbon nanotube nanocomposites," *Philos Mag Lett*, vol. 96, no. 10, pp. 367–374, Oct. 2016, doi: 10.1080/09500839.2016.1213441.
- [80] J. Du *et al.*, "Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure," *Carbon N Y*, vol. 49, no. 4, pp. 1094–1100, 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2010.11.013.
- [81] S. R. Ahmad, C. Xue, and R. J. Young, "The mechanisms of reinforcement of polypropylene by graphene nanoplatelets," *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, vol. 216, pp. 2–9, 2017, doi: 10.1016/j.mseb.2016.10.003.
- [82] W. Lin, Y. Xiu, L. Zhu, K. S. Moon, and C. P. Wong, "Assembling of carbon nanotube structures by chemical anchoring for packaging applications," in *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*, 2008, pp. 421–426. doi: 10.1109/ECTC.2008.4550005.
- [83] B. R. C. de Menezes *et al.*, "Effects of octadecylamine functionalization of carbon nanotubes on dispersion, polarity, and mechanical properties of CNT/HDPE nanocomposites," *J Mater Sci*, vol. 53, no. 20, pp. 14311–14327, Oct. 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2627-3.

- [84] S. Kocaman, M. Gursoy, M. Karaman, and G. Ahmetli, "Synthesis and plasma surface functionalization of carbon nanotubes for using in advanced epoxy-based nanocomposites," *Surf Coat Technol*, vol. 399, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126144.
- [85] T. N. Moja, N. Bunekar, S. B. Mishra, T. Y. Tsai, S. S. Hwang, and A. K. Mishra, "Melt processing of polypropylene-grafted-maleic anhydride/Chitosan polymer blend functionalized with montmorillonite for the removal of lead ions from aqueous solutions," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-019-57079-2.
- [86] L. Bokobza, J. L. Bruneel, and M. Couzi, "Raman spectroscopic investigation of carbon-based materials and their composites. Comparison between carbon nanotubes and carbon black," *Chem Phys Lett*, vol. 590, pp. 153–159, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.cplett.2013.10.071.
- [87] E. Hernández-Hernández, M. G. Neira-Velázquez, L. F. Ramos-De Valle, A. Ponce, and M. G. Sánchez-Anguiano, "Nanocoating on Carbon Nanofibers by Plasma Polymerization of Ethylene Gas," 2010.
- [88] R. Mohan, A. Modak, and A. Schechter, "A Comparative Study of Plasma-Treated Oxygen-Doped Single-Walled and Multiwalled Carbon Nanotubes as Electrocatalyst for Efficient Oxygen Reduction Reaction," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 7, no. 13, pp. 11396–11406, Jul. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01125.
- [89] A. Dettlaff, M. Sawczak, E. Klugmann-Radziemska, D. Czyłkowski, R. Miotk, and M. Wilamowska-Zawłocka, "High-performance method of carbon nanotubes modification by microwave plasma for thin composite films preparation," *RSC Adv*, vol. 7, no. 51, pp. 31940–31949, 2017, doi: 10.1039/c7ra04707j.
- [90] T. Shirafuji *et al.*, "Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by solution plasma processing in ammonia aqueous solution and preparation of composite material with polyamide 6," *Jpn J Appl Phys*, vol. 52, no. 12, Dec. 2013, doi: 10.7567/JJAP.52.125101.
- [91] D. Shao, J. Hu, and X. Wang, "Plasma induced grafting multiwalled carbon nanotube with chitosan and its application for removal of UO_2^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} from aqueous solutions," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, no. 12, pp. 977–985, Dec. 2010, doi: 10.1002/ppap.201000062.
- [92] M. M. Ngoma, M. Mathaba, and K. Moothi, "Effect of carbon nanotubes loading and pressure on the performance of a polyethersulfone (PES)/carbon nanotubes (CNT) membrane," *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-03042-z.
- [93] C. Liu, H. Liu, C. Lu, K. Tang, and Y. Zhang, "Polyethyleneimine-modified graphene oxide/PNIPAm thermoresponsive hydrogels with rapid swelling/deswelling and improved mechanical properties," *J Mater Sci*, vol. 52, no. 19, pp. 11715–11724, Oct. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1301-5.
- [94] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, and M. Z. Hussein, "Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets," *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. 1, pp. 93–104, 2014, doi: 10.3390/polym6010093.

- [95] D. Vennerberg, R. Hall, and M. R. Kessler, "Supercritical carbon dioxide-assisted silanization of multi-walled carbon nanotubes and their effect on the thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites," *Polymer (Guildf)*, vol. 55, no. 16, pp. 4156–4163, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.polymer.2014.06.020.
- [96] A. C. Ritts *et al.*, "Plasma treated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTS) for epoxy nanocomposites," *Polymers (Basel)*, vol. 3, no. 4, pp. 2142–2155, 2011, doi: 10.3390/polym3042142.
- [97] J. H. Tai, G. Q. Liu, H. Caiyi, and L. J. Shangguan, "Mechanical properties and thermal behaviour of LLDPE/MWNTs nanocomposites," *Materials Research*, vol. 15, no. 6, pp. 1050–1056, Nov. 2012, doi: 10.1590/S1516-14392012005000122.
- [98] C. Marco, M. Naffakh, M. A. Gómez, G. Santoro, and G. Ellis, "The crystallization of polypropylene in multiwall carbon nanotube-based composites," *Polym Compos*, vol. 32, no. 2, pp. 324–333, Feb. 2011, doi: 10.1002/pc.21059.
- [99] S. Kanagaraj, F. R. Varanda, T. V. Zhil'tsova, M. S. A. Oliveira, and J. A. O. Simões, "Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites," *Compos Sci Technol*, vol. 67, no. 15–16, pp. 3071–3077, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.04.024.
- [100] P. Pötschke, F. Mothes, B. Krause, and B. Voit, "Melt-mixed PP/MWCNT composites: Influence of CNT incorporation strategy and matrix viscosity on filler dispersion and electrical resistivity," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 2, Jan. 2019, doi: 10.3390/polym11020189.
- [101] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, "Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties," Mar. 2010. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.
- [102] L. Najmi and Z. Hu, "Review on Molecular Dynamics Simulations of Effects of Carbon Nanotubes (CNTs) on Electrical and Thermal Conductivities of CNT-Modified Polymeric Composites," Apr. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/jcs7040165.
- [103] T. Khan, M. S. Irfan, M. Ali, Y. Dong, S. Ramakrishna, and R. Umer, "Insights to low electrical percolation thresholds of carbon-based polypropylene nanocomposites," *Carbon N Y*, vol. 176, pp. 602–631, May 2021, doi: 10.1016/j.carbon.2021.01.158.
- [104] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites," *Compos Sci Technol*, vol. 69, no. 10, pp. 1486–1498, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.