

## Síntesis del copolímero inteligente nylon 6/poli (óxido de etileno) con nanotubos de carbono

A. S. López Rodríguez\*, P. Sifuentes Gallardo, L. L. Díaz Flores, L. N. Serena Mena  
División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carretera  
Cunduacán-Jalpa de Méndez, Km.1 Col. La Esmeralda, Cunduacán, Tabasco, 86690, México.

\*angiesilvestre925@yahoo.com

Área de participación: Ingeniería Química

### Resumen

El copolímero nylon 6/PEO fue sintetizado para obtener un polímero con memoria de forma a partir de segmentos rígidos y suaves. Este polímero se reforzó con nanotubos de carbono (CNT's) previamente sintetizados. Se caracterizaron las propiedades térmicas, morfológicas y de estructura del copolímero nylon 6/PEO con y sin CNT's. Por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión se determinó el diámetro de los nanotubos de carbono alrededor de 49 nm hasta 115 nm y se comprobó la formación de CNT's de pared múltiple por espectroscopía Raman y por Difracción de rayos X. Los resultados por FTIR indicaron la formación de nylon 6 presentando las bandas características del enlace N-H y C=O en  $3292\text{ cm}^{-1}$  y  $1537\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Se realizó una prueba de memoria de forma a los copolímeros sintetizados, encontrándose a  $110^\circ\text{C}$  una dilatación del material, la cual desapareció al enfriar el material.

**Palabras clave:** copolímero, nylon 6, PEO, nanotubos de carbono

### Abstract

*Nylon 6 / PEO copolymer was synthesized to obtain a shape memory polymer from rigid and soft segments. This polymer was reinforced with previously synthesized carbon nanotubes (CNT's). The thermal, morphological and structural properties of nylon 6 / PEO copolymer with and without CNT's were characterized. By scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, the diameter of carbon nanotubes was determined around 49 nm to 115 nm and the formation of multiwalled CNTs were analyzed by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. The results by FTIR indicated the formation of nylon 6 presenting the characteristic bands of N-H and C=O in  $3292\text{ cm}^{-1}$  and  $1537\text{ cm}^{-1}$ , respectively. Shape memory test at  $110^\circ\text{C}$  showed a dilation of material, which disappeared when the material was cooled.*

**Key words:** copolymer, nylon 6, PEO, carbon nanotubes

### Introducción

Los materiales poliméricos son intrínsecamente capaces de un efecto de memoria de forma, aunque los mecanismos responsables difieren drásticamente debido al tipo de polímero. Estos mecanismos pueden ser debido a los cambios de temperatura [He y col., 2015], pH [Sun y col., 2012], concentración iónica, campo magnético [Cai y col., 2013] o eléctrico [Liu y col., 2009], luz [Sodhi y col., 2015], etc. Es por eso que los polímeros inteligentes se han clasificado de tal modo que se pueda comprender el efecto de memoria de forma según su estructura y sus propiedades. La clasificación de mayor interés para esta investigación es aquella que relaciona a los polímeros termoestables y que presentan recuperación de la forma desencadenada por sus temperaturas de transición vítrea [Wang y col., 1998].

Por otro lado los nanotubos de carbono son materiales que en la actualidad han tenido un amplio estudio debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas. Uniendo estos materiales con polímeros de efecto memoria se pueden obtener materiales nanoestructurados con mayor desempeño mecánico, baja densidad y con mayor resistencia a los solventes.

Se han realizado estudios sobre compuestos de nylon 6 con nanotubos de carbono [Chen y col., 2006], siendo el nylon 6 un polímero rígido. Por lo que agregando un polímero con propiedades flexibles, se puede obtener un

copolímero con características de memoria de forma y con altas propiedades mecánicas atribuidas a la presencia de los nanotubos de carbono.

Por lo que el objetivo de esta investigación es obtener copolímeros conformados por un segmento rígido (nylon 6) y un segmento suave (Polióxido de etileno, PEO) y mezclarlo *in situ* con un material con dimensiones nanométricas que son los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono fueron obtenidos a partir de politereftalato de etileno (PET) reciclado y por el proceso de deposición química de vapor (CVD). Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante análisis térmicos, morfológicos y de estructura.

## Metodología

Para la síntesis de nylon 6/PEO se utilizó un reactor tipo batch de acero inoxidable con una capacidad de 400 mL. Los reactivos utilizados fueron caprolactama, como monómero para la obtención del nylon 6, ácido aminocaproico, como catalizador, PEO 200, como extensor de cadena o segmento suave. Se realizaron las síntesis de nylon 6, nylon 6/PEO (utilizando 5% masa de PEO) y nylon 6/PEO mezclado con nanotubos de carbono (utilizando 1% masa) sintetizados a partir de PET reciclado como precursor y óxido de cobalto como catalizador, utilizando el proceso de deposición química de vapor (CVD).

Los materiales fueron caracterizados por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un equipo JEOL JSM-6010LA a 5 kV de voltaje de aceleración en condiciones de alto vacío a 500x, microscopía electrónica de transmisión (TEM) marca JEOL JEM-2100, Espectroscopía de infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR) utilizando un equipo Shimadzu IRAffinity-1, Espectroscopía Raman con un equipo Horiba Xplora, Difracción de Rayos X (DRX) con un equipo Bruker modelo D8 ADVANCE y Análisis termogravimétrico (TGA) marca INSTRUMENTS SPECIALISTS, modelo STAi 1000.

## Resultados y discusión

En la Figura 1a) se muestran los resultados de SEM para los nanotubos de carbono. En la micrografía se puede observar nanotubos de carbono con diámetros entre 49 nm hasta 115 nm. Pero debido a la resolución del equipo no fue suficiente para observar la forma de los NTC's. Por lo que se realizó una micrografía por el análisis de TEM (Figura 1b). Se confirmó la formación de nanotubos de carbono multicapa con diámetro de 50 nm. Bajad y col., [2015] reportaron la síntesis de nanotubos de carbono multicapa con diámetro de 25 nm utilizando polipropileno reciclado. La diferencia con los obtenidos en esta investigación radica en que la estructura del PET tiene grupos aromáticos que dificultan la degradación de moléculas pequeñas.

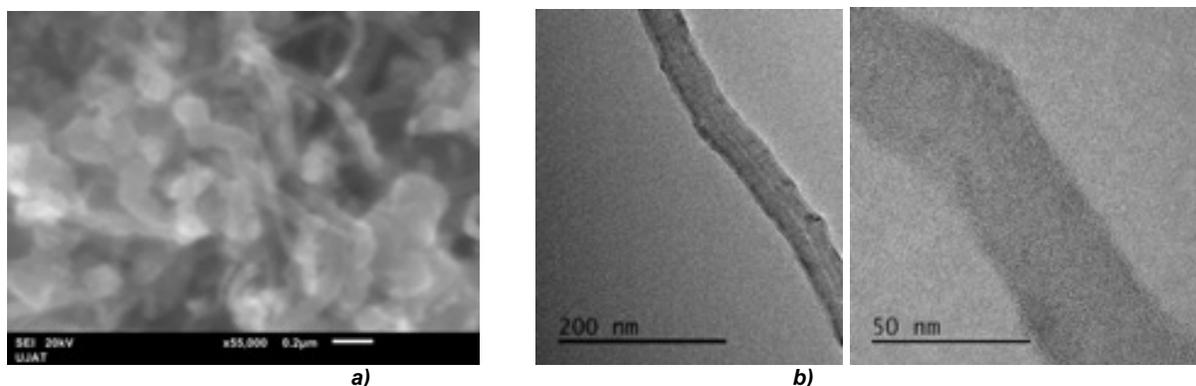


Figura 1. Resultado de los análisis de a) SEM y b) TEM de nanotubos de carbono.

Los difractogramas de la Figura 2 muestran principalmente un pico alrededor de  $2\theta = 26.24^\circ$ , el cual se asocia a la presencia de carbono con una fase cristalina hexagonal, presenta un incremento en la intensidad y una disminución en el ancho a media altura de la misma. La disminución del ancho sugiere que existe una mejora en la cristalinidad de la estructura debido a la cantidad de energía suministrada durante la síntesis que obliga al ordenamiento de los átomos hacia una estructura más estable (tipo  $sp^2$ ) [Lehman y col., 2011]

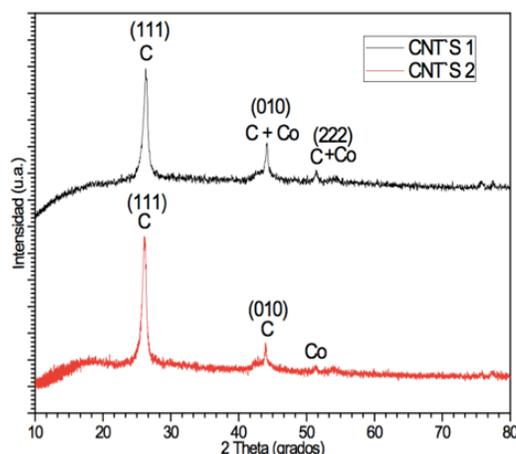


Figura 2. Resultado de los análisis de Difracción de rayos X de nanotubos de carbono.

Las bandas D y G características para nanotubos de carbono fueron observadas mediante espectroscopía Raman, dichas bandas generan información sobre la pureza y defectos en los CNTs, es decir nos hace ver cualquier interrupción en la periodicidad de su estructura. En la Figura 3 se observa la banda D ubicada en  $1342\text{ cm}^{-1}$  y la G en  $1591\text{ cm}^{-1}$ , estas son similares a las reportadas por otros autores para confirmar la presencia de nanotubos multicapa [Botello y col., 2008]. El cociente  $D/G=0.416$  denota que el haber realizado la síntesis a una temperatura alta ( $800^{\circ}\text{C}$ ) favoreció la cristalinidad de la estructura de los nanotubos.

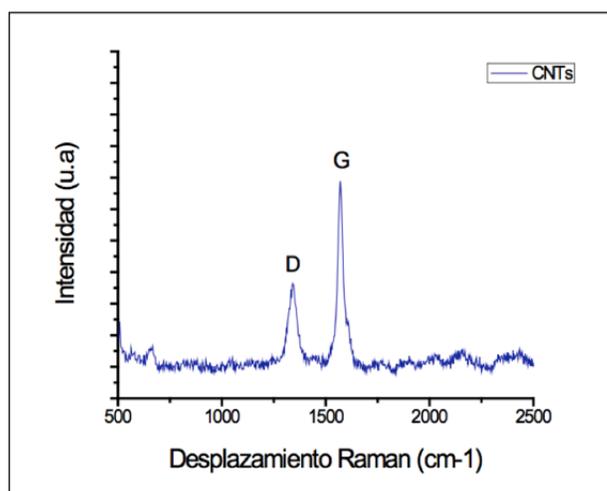


Figura 3. Espectro Raman de los nanotubos de carbono.

En la Figura 4 se comparan los espectros de infrarrojo correspondientes a los materiales sintetizados (nylon 6, nylon6/PEO, nylon 6/PEO/CNTs), en donde se pueden apreciar espectros que coinciden perfectamente con los reportados en la literatura [Coloma y Stalin, 2010], en ellos se observan las bandas correspondientes a los estiramientos asimétricos y simétricos del grupo N-H a  $3350\text{ cm}^{-1}$ , también se observan las bandas de absorción relativas al estiramiento C-H en la región de  $2840\text{ cm}^{-1}$  [Khan y col., 2019]. También se puede observar como en toda amida la banda de absorción conocida como amida I cerca de  $1650\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento del grupo C=O. Otra banda característica es la banda amida II, que se presenta alrededor de los  $1570\text{ cm}^{-1}$  en estado fundido (parte amorfa), la cual indica una amida secundaria [Leng y col., 2011].

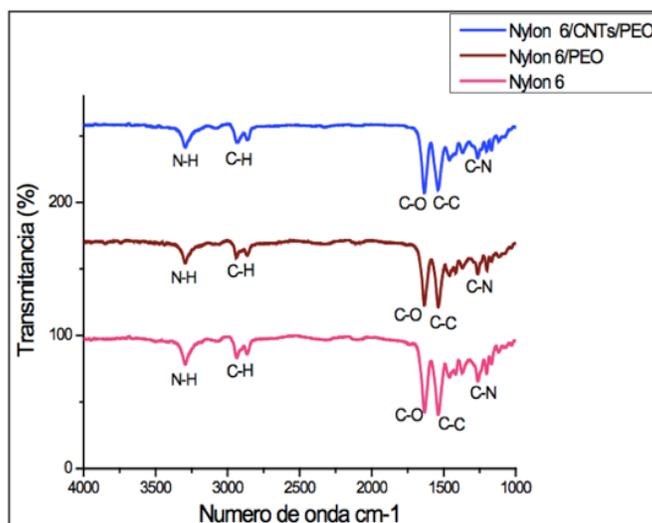


Figura 4. Análisis de FTIR del NY6, NY6/PEO y NY6/PEO/CNT.

Por la técnica de TGA se obtuvo una pérdida de peso en 220°C, debida a la descomposición de las cadenas del nylon 6. Para la muestra Ny6/PEO/CNT, los resultados de TGA presentaron un pico alrededor de los 705°C, el cual corresponde a la combustión de los CNT's, también presenta dos picos alrededor de 480°C y 515°C que corresponden a la combustión del carbon amorfo presente en la muestra. Los termogramas se presentan en la Figura 5.

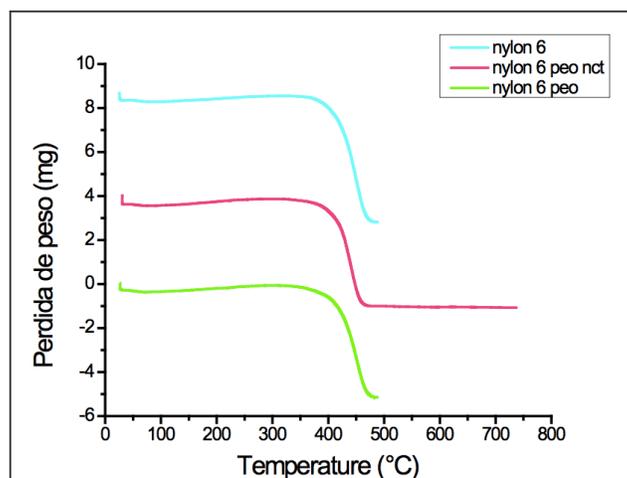


Figura 5. Análisis de TGA del NY6, NY6/PEO y NY6/PEO/CNT.

Por último, se realizó una prueba de memoria de forma. En la Figura 6a) se observa el comportamiento que tuvo el nylon 6/PEO al ser sumergido en agua a diversas temperaturas con la finalidad de observar los cambios físicos de dicho material, debido al efecto de memoria de forma.

Se observa que a 25°C el polímero no presenta ningún cambio, sin embargo, al someterlo a 60°C existe un reblandecimiento de material, esta temperatura se relaciona con la temperatura de transición vítrea del nylon 6. En el caso a 110°C, el polímero se estira doblando prácticamente su tamaño y después se enfría a 19°C para termofijar y posteriormente se somete nuevamente a 110°C donde el polímero recupera su forma inicial. En este caso, al final de la prueba el polímero perdió resistencia mecánica, ya que se fracturó.

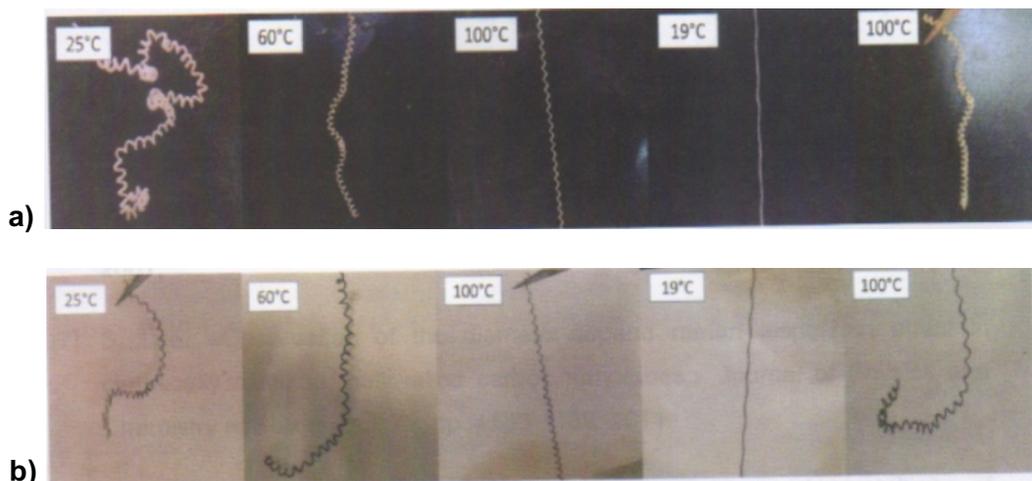


Figura 6. Prueba de memoria de forma del polímero a) nylon6/PEO y b) nylon6/PEO/CNT's.

La Figura 6b muestra el comportamiento de forma del polímero nylon 6/PEO/CNT's al ser sumergido en agua a diversas temperaturas. El polímero también presentó cambios de memoria, pero de una forma más lenta, lo que se puede atribuir a la presencia de los nanotubos. En este caso se observó que el polímero no sufrió ninguna ruptura al finalizar la prueba. Lo que comprueba que la presencia de nanotubos de carbono proporciona resistencia a la ruptura y el PEO el segmento suave que permite la memoria de forma.

## Conclusiones

Se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple con diámetro de alrededor de 49 nm hasta 115 nm. Los resultados de FTIR del polímero Nylon 6/PEO/CNT's muestran las bandas características por la presencia del nylon 6 y PEO y se obtuvo por TGA una degradación en 220°C, correspondiente al nylon 6, tres picos alrededor de los 705°C, 480°C y 515°C, que corresponden a la combustión del carbono amorfo presente en la muestra. Los resultados de memoria de forma muestran un estiramiento considerable en 110°C.

## Referencias

1. Bajad G. S., Tiwari S. K., Vijayakumar R.P. (2015). Synthesis and characterization of CNTs using polypropylene waste as precursor, *Materials Science and Engineering B* (194) 68–77.
2. Botello A.; Campos J.; Morelos A. (2008). Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations, *Chemical Physics Letters*, (453) 55-61.
3. Cai Y.; Jiang J. S.; Liu Z. W.; Zeng Y.; Zhang W. G. (2013). Magnetically-sensitive shape memory polyurethane composites crosslinked with multi-walled carbon nanotubes, *Compos. Part A: Appl. Sci.* (53) 16–23.
4. Coloma C.; Stalin R. (2010). Análisis de la estructura molecular de materiales poliméricos usando la técnica de espectrometría infrarroja, Guayaqui, Ecuador: Tesis de grado licenciatura.
5. Chen G.-X.; Kim H-S; Park B- H; Yoon J-S. (2006). Multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon6 composites, *Polymer* (47) 4760-4767.

6. He Y.; Guo S.; Liu Z.; Liew K.M. (2015). Pattern transformation of thermo-responsive shape memory polymer periodic cellular structures. *Int. J. Solids Struct.* **(71)** 194–205.
7. Khan F.; Singh K. (2019). An experimental investigation of the effect of strain on the electrical, *Polymer Testing.* **(49)** 82-87.
8. Lehman J. H.; Terrones M.; Mansfield E. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, *Carbon* **(49)** 2581-2602.
9. Leng J.; Lan X.; Liu Y.; Du S. (2011). Shape-memory polymers and their composites: Stimulus, methods and applications, *Progress in Materials Science.* **(56)** 1077–1135.
10. Liu Y.; Lv H., Lan X.; Leng J.; Du S. (2009). Review of electro-active shape-memory polymer composite. *Compos. Sci. Technol.* **(69)** 2064–2068.
11. Sodhi J.S.; Cruz P.R.; Rao I.J. (2015). Inhomogeneous deformations of light activated shape memory polymers, *Int. J. Eng. Sci.* **(89)** 1–17.
12. Sun L.; Huang W.M.; Ding Z.; Zhao Y.; Wang C.C., Purnawali H., Tang C. (2012). Stimulus-responsive shape memory materials: a review. *Mater. Des.*, **(33)** 577–640.
13. Wang M.; Luo X.; Ma D. (1998). Dynamic mechanical behavior in the ethylene terephthalate-ethylene oxide copolymer with long soft segment as a shape memory, *Eur. Polym.* (34) 1-5.