



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

---

---

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
DOCTORADO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

**TESIS:**  
**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN  
MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE  
NANOTUBOS DE CARBONO MULTICAPA Y  
POLICAPROLACTAMA”**

Que para obtener el grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería  
Mecánica

Presenta:

**M.I. José de Jesús Contreras Navarrete**

Asesores:

**Dra. Lada Domratcheva Lvova**

**Dra. Nelly Flores Ramírez**

Morelia, Mich., Marzo 2019

---

---



## **AGRADECIMIENTOS**

- A Dios por llenarme de bendiciones en mi día a día.
- A la Doctora Lada Domratcheva Lvova por la confianza depositada en un servidor y por permitirme desarrollarme profesionalmente.
- Al grupo de trabajo: Dra Nelly Flores, Francisco Granados, Madaí Torres, Judith Gutiérrez, Diana García y Jaime Guzmán.
- A mis hermanas Zitlali y Mariana que siempre me han motivado a seguir adelante.
- A mi madre Leticia Navarrete, este logro es por y para TI.
- A mi esposa Diana por su incondicional apoyo durante este trayecto.
- A mi hijo Mario Leonel Contreras Cardoso que para cuando puedas leer esto, tengas la seguridad de que este paso fue gracias a la motivación día tras día siento porque estés a mi lado.

Y para a todas aquellas personas que no se mencionan y que fueron parte de este viaje.

**MUCHAS GRACIAS**

## RESUMEN

Las nanoestructuras de carbono han jugado un papel importante para plantear posibles soluciones en diferentes áreas del conocimiento. Las nanoestructuras de carbono que son utilizadas para diferentes aplicaciones son: grafeno, grafito, nanoesferas de carbono, nanotubos de carbono y otras nanoseestructuras mismos que pueden ser mezclados con otros compuestos con la finalidad de obtener materiales con propiedades físicas y químicas mejoradas. Debido a las propiedades físicas y químicas de los nanotubos de carbono y que se ha comprobado su potencial como refuerzo en distintos materiales es que en la presente investigación se optó por incorporar nanotubos de carbono multicapa en la matriz de policaprolactama con la finalidad de obtener un material compuesto con mejoramiento en la dureza y conductividad eléctrica.

En la presente investigación nanotubos de carbono (a diferentes concentraciones) fueron incorporados en policaprolactama mediante agitación mecánica formando películas. Una vez sintetizadas; fueron caracterizadas a través de Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia de Energía Dispersa, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, Espectroscopia Raman, Microdureza Vickers y pruebas de conductividad eléctrica mediante el método de los dos puntos y Van der Pauw.

Los nanotubos de carbono obtenidos son del tipo multicapa demostrado a través de las imágenes de microscopía electrónica de barrido y la espectroscopía Raman con diámetros que oscilan entre los 30 y 60 nanómetros en los experimentos donde se empleó benceno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador. Para el proceso donde se utilizó hexano como precursor y una barra de acero como catalizador los nanotubos obtenidos son multicapa con diámetros entre 80 y 120 nanómetros, comprobado a través de las bandas observadas en la espectroscopia Raman.

Una vez que los nanotubos de carbono fueron incorporados a la matriz polimérica fue posible observar que existe interacción química, demostrado a través de la espectroscopia FTIR y Raman. La dureza del material obtenido mejoró significativamente hasta en un 1200% con respecto a la dureza inherente del polímero prístino y los valores de conductividad eléctrica incrementaron en el orden con valores que oscilan  $1.49 \times 10^{-6}$  S/cm.

Los resultados obtenidos confirman que el material obtenido puede ser empleado en aplicaciones electrónicas, principalmente en sensores químicos, dispositivos antiestáticos y demás. En esta investigación se comprobó que es posible la obtención de un material con conductividad eléctrica y mejoramiento en la dureza Vickers a base de nanotubos de carbono y policaprolactama.

Palabras clave: nanotubos de carbono, deposición química de vapor, policaprolactama, funcionalización.

## **ABSTRACT**

Nanoscience and nanotechnology have play an important role in the human development. The knowledge in several fields as chemistry, physics, medicine and others is related with nanoscience and nanotechnology contributions.

Carbon nanostructures have been considered as ideal alternatives to solve problems in many scientific areas. Most common carbon nanostructures synthesized are: graphene, graphite, fullerenes, carbon black, nanobud, nanobeads and carbon nanotubes (CNTs). The carbon nanotubes are commonly used as reinforcement in polymeric matrices enhancing chemical and physical properties of the obtained composites.

In the present research carbon nanotubes (several concentrations) were incorporated in polycaprolactam matrix trough casting method to obtained films. Once the composites were synthesized, these were characterized by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, Vickers hardness and electrical conductivity techniques (two-point and Van der Pauw method).

The obtained results proved that synthesized composites could be applied as chemiresistor sensors, antistatic devices and other else. Composites electrical conductivity and hardness enhancement were corroborated in our research by carbon nanotubes addition in polycaprolactam matrix.

Keywords: carbon nanotubes, chemical vapor deposition, polycaprolactam, functionalization.

## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>11</b>
<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>12</b>
<b>GLOSARIO</b> .....	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>14</b>
1.1 Introducción.....	14
1.2 Objetivos .....	16
1.3 Justificación .....	17
1.4 Hipótesis.....	17
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
2.1 Nanoestructuras de carbono.....	18
2.2 Técnicas utilizadas en la síntesis de nanotubos de carbono.....	21
2.3 Polímeros.....	23
2.3.1 Mecanismos de polimerización .....	24
2.3.2 Policaprolactama.....	26
2.4 Materiales compuestos .....	28
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA</b> .....	<b>31</b>
3.1 Síntesis de nanotubos de carbono multicapa .....	31
3.1.1 Síntesis de CNTs empleando benceno como precursor y ferroceno como catalizador.....	31
3.1.2 Síntesis de CNTs empleando hexano como precursor y acero AISI 304 como catalizador.....	32
3.2 Funcionalización de los nanotubos de carbono .....	34
3.3 Obtención de compósitos de MWCNTs/policaprolactama .....	35

3.4 Técnicas de caracterización utilizadas.....	36
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido.....	36
.....	36
3.4.2 Espectroscopía de energía dispersa.....	36
3.4.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	37
3.4.4 Espectroscopía Raman.....	37
3.4.5 Pruebas de Microdureza Vickers.....	38
3.4.6 Resistividad eléctrica.....	38
3.4.7 Conductividad eléctrica.....	40
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>41</b>
4.1 Obtención de MWCNTs.....	41
4.1.1 MWCNTs obtenidos a partir de benceno y ferroceno.....	41
4.1.2 MWCNTs obtenidos utilizando hexano como precursor y núcleo de acero como catalizador.....	41
4.2 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido.....	42
4.2.1 MWCNTs obtenidos a partir de benceno y ferroceno.....	42
4.2.2 MWCNTs obtenidos utilizando hexano como precursor y núcleo de acero como catalizador.....	43
4.2.3 Oxidación de MWCNTs obtenidos a partir de benceno y ferroceno.....	44
4.2.3 Obtención de compósitos MWCNTs/policaprolactama.....	45
4.3.1 Resultados de EDS de MWCNTs sintetizados a partir de benceno y ferroceno.....	48
4.3.2 Resultados de EDS de MWCNTs funcionalizados mediante tratamiento térmico.....	50
4.3.3 Resultados de EDS de MWCNTs sintetizados a partir de hexano y barra de acero.....	50

.....	53
4.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	54
4.3.1 Espectro infrarrojo de los MWCNTs obtenidos a partir de benceno y ferroceno.....	54
4.3.2 Espectros infrarrojos de los MWCNTs funcionalizados mediante el método de oxidación.....	55
4.3.3 Espectro infrarrojo de los MWCNTs obtenidos a partir de hexano y barra de acero.....	56
4.3.4 Espectros infrarrojos de los compuestos MWCNTs/policaprolactama .....	57
4.4 Espectroscopia Raman.....	60
4.5 Microdureza Vickers .....	64
<b>CAPÍTULO V CONCLUSIONES.....</b>	<b>71</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>75</b>
<b>APÉNDICE.....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de las nanoestructuras de carbono más comunes.....	18
Figura 2. Representación de los nanotubos de carbono monocapa y las hojas de grafeno [20].....	21
Figura 3. Polimerización por adición de monómero .....	25
Figura 4. Polimerización por condensación.....	25
Figura 5. Polimerización por etapas .....	26
Figura 6. Síntesis de policaprolactama .....	27
Figura 7. Esquema CVD empleando benceno y ferroceno .....	31
Figura 8. Esquema CVD empleado hexano y barra de acero .....	32
Figura 9. Proceso de funcionalización de MWCNTs .....	34
Figura 10. Equipos de microscopia electrónica de barrido utilizados .....	36
Figura 11. Equipos de espectroscopia de energía dispersa.....	37
Figura 12. Equipo para obtener el espectro infrarrojo .....	37
Figura 13. Equipo Raman .....	38
Figura 14. Microdurómetro .....	38
Figura 15. Esquema del método de Van der Pauw .....	39
Figura 16. Muestras obtenidas mediante el proceso CVD .....	41
Figura 17. Resultados de síntesis de MWCNTs: a) reactor, b) interior del tubo de cuarzo, c) barra de acero. ....	42
Figura 18. Micrografías de MWCNTs.....	43
Figura 19. MWCNTs: a) Experimento 1, b) Experimento 2, c) Experimento 3 y d) Experimento 4. ....	44
Figura 20 Micrografías: a) MWNCTs prístinos; muestras oxidadas a: b) 300 °C, c) 400 °C y d) 500 °C .....	45
Figura 21. Micrografías de MWCNTs prístinos y funcionalizados en policaprolactama .....	47
Figura 22. Porcentaje elemental: a) Experimento 1, b) Experimento 2, c) Experimento 3 y d) Experimento 4 .....	49

Figura 23. Cambio de porcentaje atómico de las muestras con el incremento de la temperatura.....	50
Figura 24. Porcentaje elemental: a) experimento 1, b) experimento 2, c) experimento 3 y d) experimento 4.....	52
Figura 25. Resultados de las condiciones experimentales que garantizan un alto contenido de carbono.....	53
Figura 26. Espectro EDS para la configuración (2-2-1) según el diseño de experimentos de Taguchi. ....	54
Figura 27. Espectro Infrarrojo de MWCNTs a partir de benceno y ferroceno.....	55
Figura 28. Espectros infrarrojos de MWCNTs funcionalizados mediante el método de oxidación. ....	56
Figura 29. Espectro FTIR para los MWCNTs obtenidos a partir de hexano y barra de acero .....	57
Figura 30. Espectros FTIR de los compuestos de policaprolactma con MWCNTs: a) prístinos, b) funcionalizados. ....	58
Figura 31. Espectro Raman de MWCNTs obtenidos usando hexano como fuente de carbono y una barra de acero como catalizador. ....	60
Figura 32. Espectro Raman de los MWCNTs funcionalizados mediante el método de oxidación a diferentes temperaturas [60].....	62
Figura 33. Espectro Raman: a) MWCNTs y policaprolactama, b) compósitos con MWCNTs prístinos, c) compósitos con MWNCTs funcionalizados.....	64
Figura 34. Huella piramidal para los compósitos de MWCNTs/policaprolactama: a) S1, b)S3, c)S4, d)S5, e)S7, f)S10, g)S14, h)S16. ....	66
Figura 35. Concentración de MWCNTs: a) 1% wt. b) 2% wt. c) 4% wt. ....	67
Figura 36. Comportamiento de la dureza acorde al aumento en la concentración de MWCNTs.....	68

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales propiedades de la policaprolactama .....	27
Tabla 2. Condiciones experimentales .....	32
Tabla 3. Arreglo ortogonal.....	33
Tabla 4. Condiciones experimentales .....	34
Tabla 5. Condiciones experimentales para la obtención de compósitos MWCNTs/policaprolactama.....	35
Tabla 6. Grupos funcionales observados en los compósitos de MWCNTs/policaprolactama.....	59
Tabla 7. ANOVA para los resultados de dureza Vickers .....	67
Tabla 8. Resultados de resistividad y conductividad eléctrica.....	68

## ABREVIATURAS

$\vec{C}_h$	Vector quiral.
<b>CNTs</b>	Nanotubos de carbono.
<b>MWCNTs</b>	Nanotubos de carbono multicapa.
<b>SWCNTs</b>	Nanotubos de carbono monocapa
<b>CVD</b>	Deposición química de vapor.
<b>EDS</b>	Espectroscopía de energía dispersa.
<b>FTIR</b>	Espectroscopía Infrarroja por la Transformada de Fourier.
<b>HV</b>	Dureza Vickers.
<b>PA6</b>	Policaprolactama, poliamida 6, nylon 6
$\rho$	Resistividad.
<b>SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido.
<b>% wt</b>	Porcentaje en peso.
$\sigma$	Conductividad eléctrica

## GLOSARIO

**Anova:** Análisis de varianzas, utilizado para comprobar diferencias significativas entre medias de datos.

**Benceno:** Hidrocarburo aromático de fórmula molecular  $C_6H_6$ .

**Ferroceno:** Compuesto organometálico cuya fórmula es  $Fe(C_5H_5)_2$ .

**Hibridación:** Mezcla de varios orbitales atómicos para formar nuevos orbitales híbridos en un átomo.

**Intervalo de confianza:** Rango donde se estima que está el valor de un parámetro poblacional.

**Nivel de confianza:** es la probabilidad de que el parámetro a estimar se encuentre en el intervalo de confianza.

**Número de onda:** magnitud de frecuencia que indica el número de veces que vibra una onda en una unidad de distancia, en espectroscopía se utilizan los ciclos por centímetro ( $cm^{-1}$ ).

**Quiralidad:** propiedad de un objeto de no ser superponible con su imagen especular.

**Resistividad:** Resistencia eléctrica específica de cada material para oponerse al paso de una corriente eléctrica.

# CAPÍTULO 1

## 1.1 Introducción

En la búsqueda de soluciones a diversas problemáticas de su entorno, el hombre ha recurrido al uso y aplicación de conocimientos para lograr resolverlas. Muchas de esas soluciones en su momento fueron de gran utilidad, pero con el paso del tiempo el hombre se dio cuenta de que dejaron de ser óptimas y tenía que ampliar su conocimiento superando inclusive límites que a simple vista no se podían detectar.

Surgieron distintos cuestionamientos sobre lo que se encontraba dentro de la materia y que a simple vista no era posible detectar, se habla de la micro y nano escala, permitiendo el desarrollo de la ciencia aplicada a escala nanométrica y por ende el surgimiento de la nanotecnología.

La nanotecnología según distintos autores puede definirse como:

“Una serie de tecnologías que operan a escalas de los componentes básicos de los materiales biológicos y manufacturados -es decir, a “nanoescala”. Se ha definido provisionalmente a la nanotecnología como toda tecnología relacionada con materiales, sistemas y procesos que operan a una escala de 100 nanómetros (nm) o menos [1].”

“El diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, componentes y sistemas creados por la manipulación controlada de tamaño y forma en la escala nanométrica (atómica, molecular y macromolecular) que produce estructuras, componentes y sistemas con al menos una característica o propiedad novedosa o superior [2].”

“La creación de materiales funcionales, componentes y sistemas mediante el control de la materia en la nanoescala (1-100 nanometros), y la explotación de fenómenos novedosos y nuevas propiedades (físicas, químicas, biológicas, mecánicas, eléctricas...) en esa escala. [3]”

En los últimos años la nanotecnología aplicada al carbono ha incrementado debido a las extraordinarias propiedades que las estructuras derivadas de este elemento poseen [4]. Son distintas las nanoestructuras que pueden obtenerse a partir del carbono y en la mayoría de estas se ha encontrado un gran potencial para diversas aplicaciones en diferentes campos de la ciencia [4]. La figura 1 muestra la clasificación de las nanoestructuras de carbono más comunes acorde a sus dimensiones.

Los nanotubos de carbono han jugado un papel fundamental en el desarrollo y aplicación de nuevos materiales en combinación con otros elementos. La importancia de aprovechar las propiedades radica en la correcta incorporación en otros materiales y el objetivo fundamental del material compuesto.

En la presente investigación nanotubos de carbono multicapa (sintetizados por CVD) prístinos así como funcionalizados mediante el método de oxidación por tratamiento térmico en condiciones atmosféricas (propuesto por nuestro equipo de trabajo) fueron incorporados en la matriz de policaprolactama obteniendo nuevos materiales compuestos con mejoramiento en la dureza y presencia de conductividad eléctrica incrementando la concentración de nanotubos de carbono en la matriz polimérica (wt%). Con los resultados obtenidos se espera que el material sintetizado tenga aplicabilidad en los campos de la electrónica y química.

## 1.2 Objetivos

### a) Objetivo general.

Obtener y caracterizar un material compuesto a base de nanotubos de carbono multicapa prístinos y funcionalizados con mejoramiento de la conductividad eléctrica y de la dureza Vickers con posibles aplicaciones en el campo de la electrónica y la química.

### b) Objetivos específicos.

- Obtener nanotubos de carbono multicapa mediante el método de deposición química de vapor.
- Funcionalizar los nanotubos de carbono multicapa mediante el método de oxidación.
- Incorporar nanotubos de carbono multicapa prístinos en la matriz de policaprolactama.
- Incorporar nanotubos de carbono multicapa funcionalizados en la matriz de policaprolactama.
- Mejorar la dureza y conductividad eléctrica de los compósitos obtenidos para poder ser aplicados como sensores químicos y/o dispositivos antiestáticos.
- Caracterizar los nanotubos de carbono multicapa prístinos y funcionalizados mediante SEM, EDS Espectroscopia Raman y FTIR.
- Caracterizar los compósitos de MWCNTs/policaprolactama obtenidos a través de SEM, EDS, Espectroscopia Raman, FTIR, pruebas de dureza y conductividad eléctrica.

### **1.3 Justificación**

Los avances de la ciencia y la tecnología han llevado a garantizar mejores condiciones de vida para el hombre. Sin embargo, muchos de estos avances han traído consigo el uso excesivo de recursos naturales no renovables que han derivado en la escasez de estos recursos. En la búsqueda de alternativas viables, la nanotecnología ha sido considerada como una solución a corto, mediano y largo plazo. El uso de diferentes nanoestructuras de carbono en combinación con otros materiales ha abierto el panorama de diversas investigaciones y sus potenciales aplicaciones.

Por otro lado, es posible sintetizar materiales alternativos, de bajo costo, amigables con el medio ambiente incorporando nanotubos de carbono monocapa y multicapa en matrices poliméricas para emplear el material sintetizado en aplicaciones en las que un material convencional es utilizado.

### **1.4 Hipótesis**

Mediante la incorporación de nanotubos de carbono multicapa prístinos y funcionalizados en la matriz de policaprolactama es posible obtener un material en forma de película con mejoramiento de la dureza Vickers y conductividad eléctrica.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Nanoestructuras de carbono

El carbono es considerado como el principal elemento en la naturaleza, a pesar de que represente el 1% de la composición del universo y tan solo el 0.3% de la corteza terrestre; no se podría hablar de la vida como la conocemos sin la presencia del carbono [5]. Los átomos de carbono son únicos en la naturaleza, su composición química tiende a ser más extensa en comparación con otros elementos existentes en la naturaleza. En esencia el carbono puede ser encontrado en diferentes formas; la figura 1 muestra la familia de nanoestructuras de carbono más comunes de acuerdo con sus dimensiones.

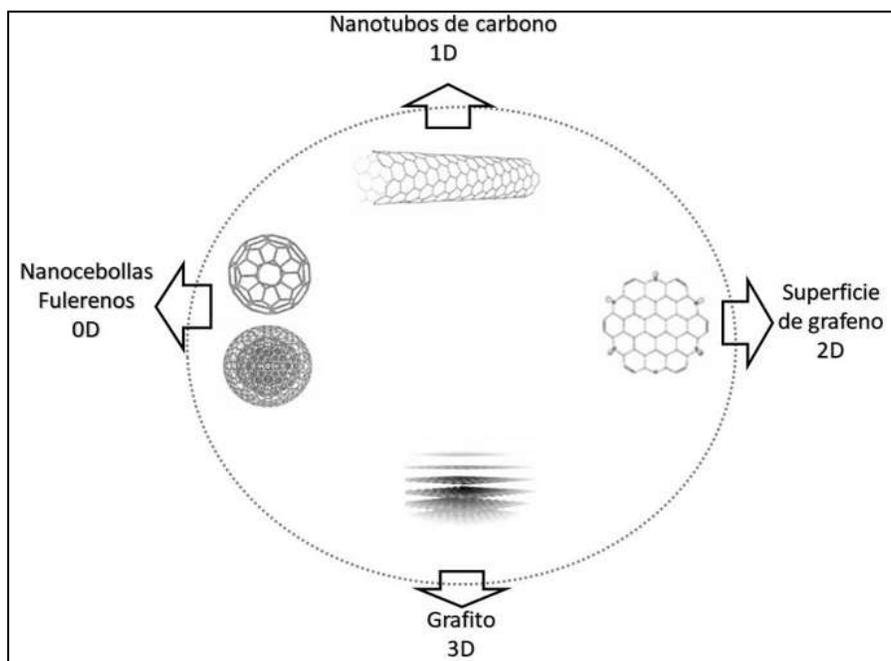


Figura 1. Clasificación de las nanoestructuras de carbono más comunes

#### 2.1.1 Grafito

El grafito puede definirse como un cristal tridimensional infinito hecho de capas de grafeno sobrepuestas que consiste en átomos de carbono hibridados  $sp^2$ . Los cristales de grafito pueden ser encontrados de manera natural y es posible sintetizarlos a partir de un proceso termolítico [6].

### **2.1.2 Fullerenos**

Descubiertos en 1985 por Sir Harold Kroto, los fullerenos han sido considerados para ser estudiados debido a sus propiedades. Están constituidos principalmente por un número par de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , formado por  $n$  anillos pentagonales y  $m$  anillos hexagonales [7]. El fullereno  $C_{60}$  es el primero que ha sido reportado y tiene la particularidad de que los pentágonos deben estar separados cada uno por un hexágono con la finalidad de evitar la inestabilidad asociada a los pentágonos fusionados [8]. Desde su aparición la comunidad científica internacional ha tratado de explicar la formación de fullerenos y se han propuesto diferentes modelos para facilitar una explicación [9].

### **2.1.3 Grafeno**

Los cristales de grafeno son capas bidimensionales infinitas con átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ . Inicialmente el grafeno fue utilizado para describir los cristales de grafito y estudiar la formación de nanotubos de carbono [6]. Algunas investigaciones sugieren que existe un gran interés en la comunidad científica internacional en el grafeno debido a: 1) facilidad del paso de electrones descritos mediante la ecuación de Dirac lo que permite el acceso a la electrodinámica cuántica [10, 11]; 2) la escalabilidad de los dispositivos donde se utilice el grafeno a escala nanométrica [12,13]. Esas propiedades lo hacen un candidato ideal para un sin número de aplicaciones en diferentes áreas [14].

### **2.1.4 Nanotubos de carbono**

Descubiertos en 1991 por el físico japonés Sumio Iijima son considerados como una de las formas alotrópicas del carbono con mayor potencial para su aplicación en diferentes campos [15]. La estructura de los nanotubos de carbono consiste en una hoja de grafeno enrollada hasta tener forma tubular, lo que confiere diferentes propiedades a esta estructura del carbono. Su descubrimiento ha contribuido a la mejora de la tecnología del carbono debido a que su resistencia mecánica puede

llegar a ser cien veces más grande que la de los aceros comunes, siendo hasta seis veces más ligero [16].

Existen 2 principales tipos de nanotubos de carbono. Nanotubos de carbono mono capa (SWCNTs), los cuales consisten en una hoja de grafeno enrollada con diámetro aproximado de 1 nm y longitud cercana a los centímetros [17]. El tipo de formación que tienen los nanotubos de carbono monocapa a partir de una hoja de grafeno se clasifica en armchair, zigzag y quiral como se muestra en la figura 2. Este tipo de clasificación tiene una influencia directa en las propiedades de los SWCNTs [18,19].

Los nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs) consisten en un arreglo de diferentes cilindros de forma concéntrica con separaciones entre 0.3-0.5 nm, diámetros que oscilan entre los 2 y los 100 nm con longitudes de hasta decenas de micras [16,19]. Los MWCNTs presentan dos ventajas principales con respecto de los SWCNTs; la primera de estas es que la estructura multi-pared característica de este tipo de materiales presenta mayor rigidez que la estructura de pared simple. La escalabilidad de los MWCNTs puede obtenerse mediante CVD, mientras que para los SWCNTs tiende a ser difícil y poco accesible [20].

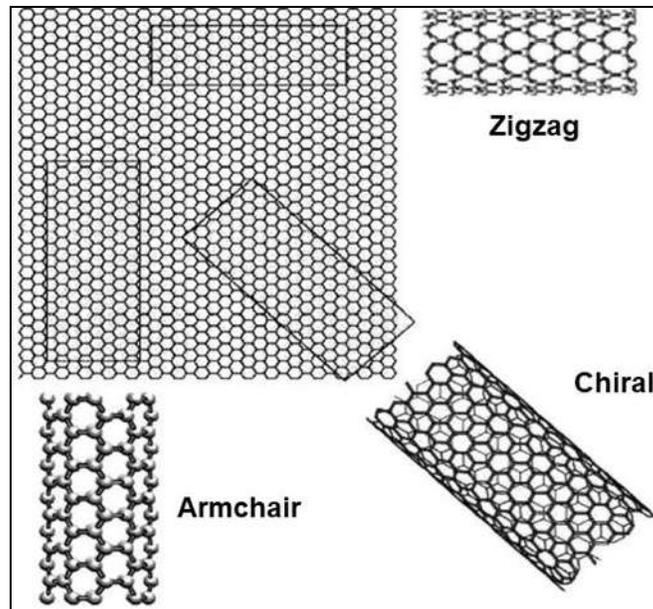


Figura 2. Representación de los nanotubos de carbono monocapa y las hojas de grafeno [20]

## 2.2 Técnicas utilizadas en la síntesis de nanotubos de carbono

Son diversas las técnicas empleadas en la síntesis de CNTs, dependiendo de la aplicación de los nanotubos de carbono, las ventajas y el costo son factores a considerar para la selección de la técnica. A continuación, se describen las técnicas más utilizadas.

### 2.2.1 Arco eléctrico

Es un método que genera una descarga eléctrica continua donde se genera luz y calor intenso, es formada por dos electrodos contrapuestos empleando una atmósfera de gas inerte a baja presión. El electrodo positivo puede alcanzar temperaturas de hasta 3000 °C. Los nanotubos de carbono obtenidos son del tipo multicapa con diámetros entre 2 y 30 nm, con distancias interplanares promedio de 0.34 nm. Algunos autores reportan rendimiento en la producción de CNTs de alrededor del 30% [21].

### **2.2.2 Ablación laser.**

La obtención de nanotubos de carbono consiste en la incidencia de un láser de alta potencia dentro de un horno con temperaturas que alcanzan los 1200 °C; una vez que el material se condensa se comienza con la formación CNTs; si al material condensado se le añade algún tipo de metal (níquel o cobalto) es posible la obtención de CNTs monocapa. Mediante este método es posible alcanzar rendimientos de entre el 60 y 75% de nanotubos de carbono [22].

### **2.2.3 Electrólisis.**

La obtención de nanotubos de carbono multicapa mediante electrólisis se realiza mediante el paso de una corriente directa a través de dos electrodos de grafito en una solución salina de cloruro de litio a temperaturas que rondan los 600 °C utilizando una atmósfera de argón. En este método es posible que la formación de nanotubos de carbono se deba al proceso de intercalación del grafito que se presenta en el cátodo [23].

### **2.2.4 Spray pirolisis**

En el método de spray pirolisis la solución precursora atomizada se introduce dentro de un reactor de forma tubular calentado a altas temperaturas (500-900 °C). La atomización se realiza mediante un dispositivo con el que se excita de forma mecánica la solución precursora. Una vez realizada esta operación una nube con burbujas es generada y se transporta a través de un flujo controlado al reactor. Las gotas son sometidas a evaporación, concentración del soluto dentro de la gota, secado, termólisis de las partículas precipitadas y finalmente sinterización para partículas sólidas. Dentro de las gotas se obtienen partículas mediante el mecanismo de precipitación [24].

### **2.2.5 Deposición química de vapor.**

En el método CVD (Chemical Vapor Deposition) o deposición química de vapor un precursor o fuente de carbono (benceno, butanol, etil acetato, éter de petróleo, hexano, naftaleno y demás) son calentados a diferentes temperaturas con la presencia de un catalizador metálico en una atmósfera de gas inerte (argón, nitrógeno e hidrógeno) [25,26]. Esta metodología es ampliamente utilizada en la síntesis de nanotubos de carbono debido a ventajas con respecto a otros métodos de síntesis como bajo costo, alto rendimiento y flexibilidad para ser empleado a escala industrial [27,28]. Son diversas investigaciones las que sugieren el uso de esta técnica debido a que es posible combinar el uso de distintos precursores y catalizadores [29, 30].

### **2.3 Polímeros**

La palabra polímero se origina de las palabras griegas “*poly*” y “*meros*” que tiene por significado “muchas” y “partes”, respectivamente. Los polímeros pueden definirse como una molécula de gran tamaño que se compone de repetición de moléculas (monómeros) unidas por enlaces de tipo covalente con la peculiaridad de que normalmente tiende a presentar masas molares grandes [31,32]. El tamaño y la forma de los polímeros está estrechamente relacionada con sus propiedades, la forma de los polímeros tiene una relación significativa con el tamaño de los monómeros en que se forman las moléculas y las diversas fuerzas de enlace primario y secundario que se encuentran dentro de las cadenas y entre las cadenas [32].

Los polímeros se clasifican como naturales y sintéticos; y es de acuerdo con su estructura que es posible definirlos como de: estructura primaria, estructura secundaria, estructura terciaria y estructura cuaternaria.

Frecuentemente los polímeros son divididos en función de si es posible fundirlos y moldearlos mediante la aplicación de calor y presión, comúnmente llamados termoplásticos. Y si después de la aplicación de calor o presión los polímeros no se

descomponen se les denomina como termoestables [33]. Una característica que es común en ambos polímeros es que son posibles de reciclar.

Las áreas en las que los polímeros son utilizados abarcan desde la industria química, farmacéutica, automotriz, aeronáutica, naval entre otros. Acorde con datos del departamento de empleo de los E.E.U.U. a partir del año de 1930 la producción de material polimérico ha incrementado debido a su alta demanda; lo que ha derivado en que para al año 2000 el 40% de la fuerza laborar estaba estrechamente relacionada con la industria de los polímeros [34].

### **2.3.1 Mecanismos de polimerización**

La formación de polímeros se presenta a través de la creación de enlaces químicos entre los monómeros formando moléculas de mayor tamaño (polímeros). Los mecanismos de polimerización más comunes son descritos a continuación [35].

#### **a) Polimerización por adición de monómero**

El monómero entra uno tras otro a gran velocidad en las cadenas crecientes. Dependiendo de la naturaleza de la química del centro activo, la polimerización por adición de monómero se clasifica en: radicalaria, aniónica y catiónica. La figura 3 muestra un ejemplo del tipo de polimerización por adición de monómero. Para este tipo de polimerización la masa molecular del polímero es igual a la suma de las masas moleculares del monómero que la integran [36].

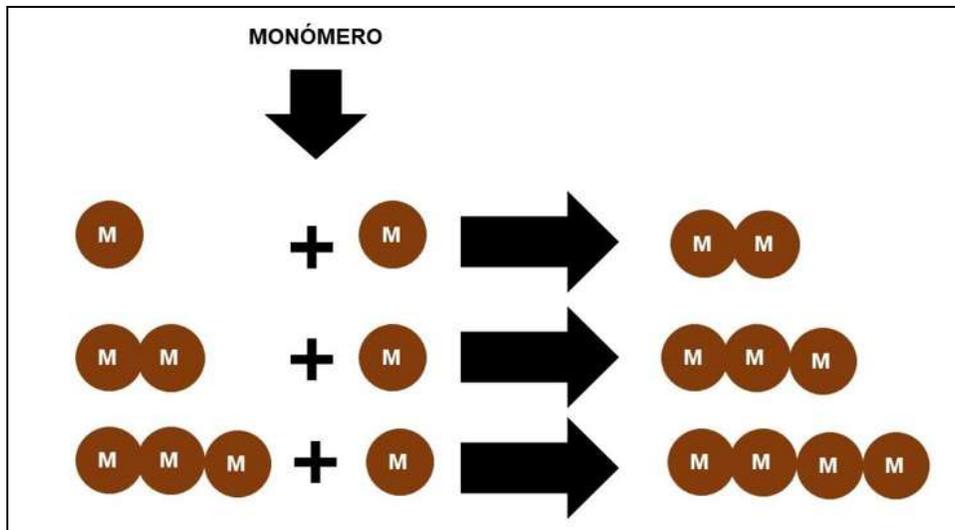


Figura 3. Polimerización por adición de monómero

### b) Polimerización por condensación

Un proceso de polimerización por condensación se presenta cuando distintos componentes reaccionan con la finalidad de crear uno o más monómeros, donde al interactuar estos monómeros integrarán un dímero, trímero o tetrameros, etc. hasta formar el respectivo polímero (figura 4) [37].

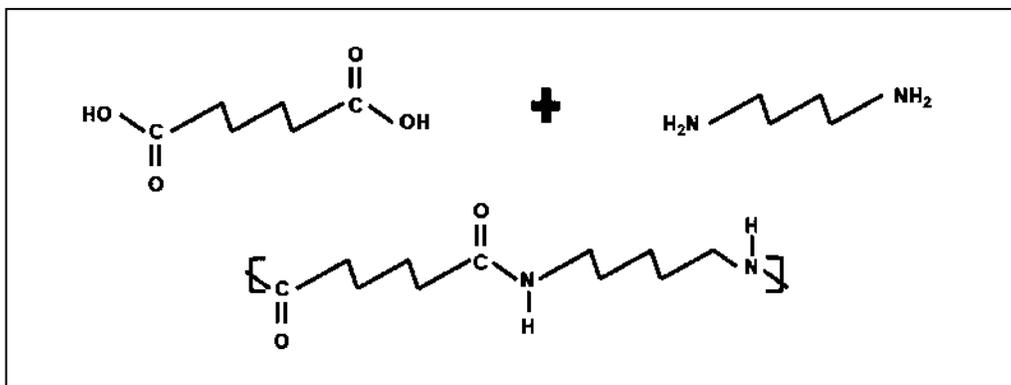


Figura 4. Polimerización por condensación

### c) Polimerización por etapas

El proceso de polimerización que consiste en una serie de etapas independientes ya sean monómeros, dímeros, trímeros y posteriormente oligómeros más grandes (figura 5) [37,38].

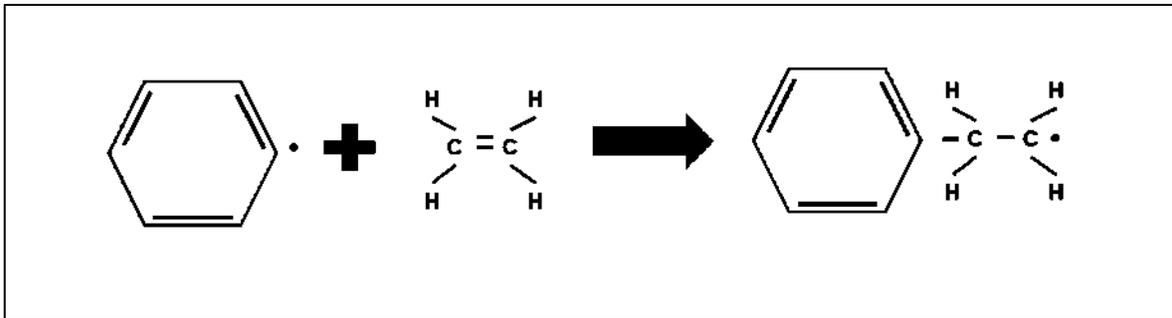


Figura 5. Polimerización por etapas

### 2.3.2 Policaprolactama

También conocido como nylon 6 es un polímero desarrollado por Paul Schlack en IG Farden para reproducir las propiedades del nylon 6.6 cuidando la no violación de la patente de su producción. El nylon 6 es una poliamida piramidal. A diferencia de la mayoría de los nylons, la policaprolactama no es un polímero condensado, este es formado por anillos abiertos de polimerización, donde toma un caso especial entre condensación y adición de polímeros. Se comercializa bajo diferentes nombres, por ejemplo: Perlón, Nylatrón, Caprón, Ultramid, Akulón, Kaprón, y Duretán [39].

El nylon 6 es sintetizado mediante polimerización de apertura de anillo de caprolactama [40]. La caprolactama tiene 6 carbonos, de ahí que su nombre sea nylon 6. Cuando la caprolactama es calentada cerca de los 533 °K en una atmósfera inerte de hidrógeno durante 5 horas, el anillo se rompe y sufre una polimerización, después la masa fundida pasa a través de hileras que forman fibras de nylon 6 (figura 6).

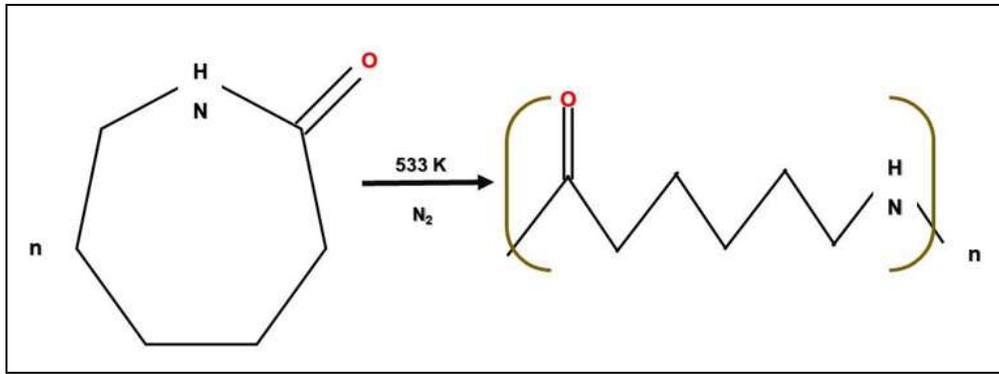


Figura 6. Síntesis de policaprolactama

Las aplicaciones más comunes para la policaprolactama son rodamientos, engranajes y ventiladores en la industria automotriz; recipientes de soplado y rotomoldeado en áreas de manufactura; revestimiento de cables, alambres, carcasas y ruedas para la industria eléctrica [39].

La policaprolactama se caracteriza por ser resistente y rígida a altas temperaturas. Buena resistencia a la abrasión química, bajo coeficiente de fricción, dureza y resistencia al impacto descritas en la tabla 1 [39].

Tabla 1. Principales propiedades de la policaprolactama

Propiedad	Valores
Calor de fusión	188 Jg <sup>-1</sup>
Densidad	1.13 g cm <sup>-1</sup>
Grado de cristalinidad	50%
Temperatura de transición vítrea	320-330 °K
Punto de fusión	493 °K
Resistencia a la tracción	79 MPa
Alargamiento a la tracción	15 %
Fuerza flexible	108 MPa
Módulo de flexión	2829 MPa
Dureza Rockwell	119 escala R
Dureza Vickers	10 HV
Resistividad eléctrica	1X10 <sup>15</sup> Ohm-cm
Conductividad eléctrica	1X10 <sup>-15</sup> S/cm

## **2.4 Materiales compuestos**

Los materiales compuestos son aquellos que se obtienen de la combinación de dos o más materiales con la finalidad de que el material obtenido presente mejores propiedades que los materiales originales [41]. Un material compuesto se compone principalmente de un material base (conocido como matriz) y uno o más materiales de refuerzo (partículas o fibras principalmente). Existen diversas técnicas para la obtención de materiales compuestos de las cuales destacan: mezclado en solución, mezclado en función, in situ, algunos otros [42].

Las propiedades inherentes y únicas de los nanotubos de carbono los hacen un refuerzo idóneo principalmente en matrices poliméricas para diferentes aplicaciones. Diversas investigaciones han reportado el mejoramiento de propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas mediante la incorporación de CNTs (monocapa y multicapa) en matrices poliméricas [42-45].

### **2.4.1 Compuestos base CNTs con mejoramiento de propiedades mecánicas.**

Quian y colaboradores observaron incrementos en el módulo tensión de 1.2 GPa relativo al polímero prístino hasta 1.62 GPa al incorporar 1 wt.% de MWCNTs en la matriz de poliestireno [46,47]. En la investigación de Velasco et al se observó un incremento en el módulo de tensión de 0.71 a 2.34 GPa al incorporar 1 wt.% de MWCNTs, obtenidos mediante arco eléctrico, en la matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) [48]. En otras investigaciones reportadas Cadek y colaboradores incorporaron 0.6 vol.% de MWCNTs en la matriz de polivinilalcohol y se encontraron mejoras en la dureza de 7 a 12.6 GPa [49]. Con la incorporación de 5 wt.% de SWCNTs en resina epoxica Li et al. observaron incrementos de 4 a 7 GPa en la dureza del composito obtenido [50].

#### **2.4.2 Compuestos base CNTs con mejoramiento de propiedades eléctricas.**

Los nanotubos de carbono han probado ser un material ideal si se pretende proveer de conductividad eléctrica a materiales que son considerados aislantes. Kim y colaboradores reportaron un incremento que se acerca a los 3000 S/cm con incorporar 0.4 wt.% en la matriz de PMMA [51]. Por otro lado Koerner et al incorporaron 27 wt.% de MWCNTs en la matriz de poliuretano obteniendo valores de conductividad eléctrica cercanos a 2000 S/cm [52]. En la investigación publicada por Bokobza et al. se incorporaron 5.4 wt.% de SWCNTs en caucho natural y reportaron valores de 1.0 S/cm [53].

#### **2.4.3 Compuestos MWCNTs/policaprolactama con mejoramiento de propiedades mecánicas y eléctricas**

Existen investigaciones donde los nanotubos de carbono multicapa han sido incorporados en la matriz de policaprolactama; las diferencias principales radican en el método de obtención del material compuesto, las propiedades mejoradas y las posibles aplicaciones. Kodgire et al. Incorporó 4 wt.% MWCNTs en la matriz de policaprolactama mediante el método de mezclado en fusión obteniendo valores de  $10 \times 10^{-4}$  S/cm [54]. Por su parte Krause y colaboradores obtuvieron  $1 \times 10^{-5}$  S/cm mediante la incorporación de 5 wt% de MWCNTs en policaprolactama empleando el método de mezclado en fusión [55]. En cuanto al mejoramiento de propiedades mecánicas, en la investigación realizada por Zhang y colaboradores se incorporaron 1 wt.% de MWCNTs en policaprolactama obteniendo valores de dureza aproximadamente de 11 HV [56]. Liu et al. adicionaron 1 wt.% de MWCNT en la matriz de policaprolactama obteniendo valores de dureza Vickers cercanos a 12 HV [57].

Con base al análisis de las investigaciones de otros autores previamente descritos en relación al porcentaje de mejoramiento de dureza y conductividad eléctrica se considera necesario el desarrollo de nuevos materiales compósitos poliméricos con MWCNTs con mejoramiento significativo de dichas propiedades. Debido a lo anterior en la presente investigación se desarrollan nuevos materiales compósitos

a partir de MWCNTs (prístinos y funcionalizados) y policaprolactama para posibles aplicaciones en diferentes áreas de la industria.

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

A continuación, se describirán los materiales, metodología y equipos para la síntesis de nanotubos de carbono, oxidación de los nanotubos de carbono, obtención de los compósitos de MWCNTs/policaprolactama y su caracterización.

### 3.1 Síntesis de nanotubos de carbono multicapa

#### 3.1.1 Síntesis de CNTs empleando benceno como precursor y ferroceno como catalizador.

El reactor utilizado para la síntesis consistió en un tubo de cuarzo de 0.024 m de diámetro y 0.60 m de largo. El tubo fue introducido dentro de un horno tubular. En el extremo izquierdo del tubo de cuarzo se colocaron 0.5 gramos de ferroceno. El benceno fue calentado, una vez que comenzaba el proceso de ebullición, el argón fungió como medio de transporte para el precursor que sería llevado a la zona de reacción, entre 45 y 60 minutos, hasta lograr la pirólisis. Con estas condiciones se realizaron 4 experimentos detallados en la tabla 2. La figura 7 muestra el diagrama general para la obtención de CNTs empleando benceno y ferroceno como fuente de carbono y catalizador respectivamente.

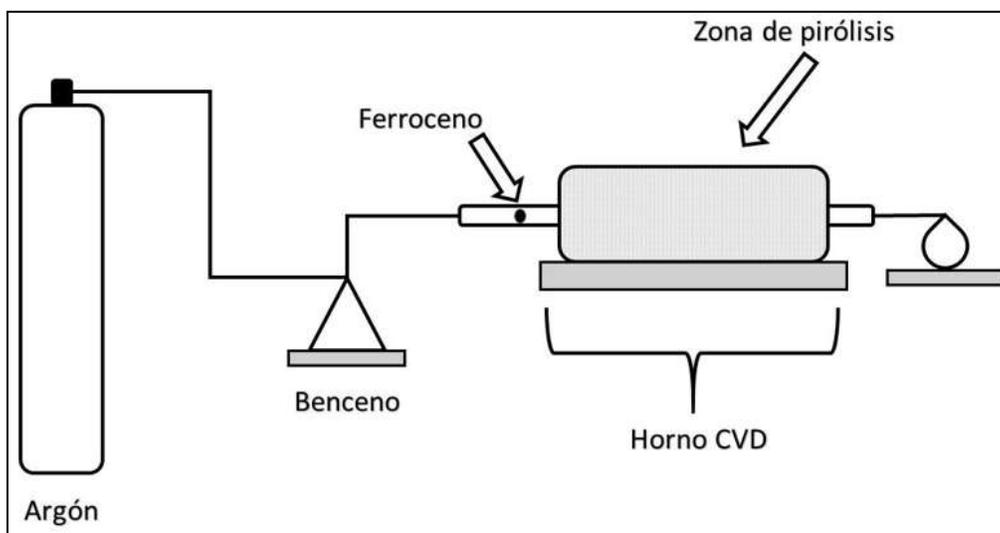


Figura 7. Esquema CVD empleando benceno y ferroceno

Tabla 2. Condiciones experimentales

Experimento	Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Flujo (ml/min)
1	45	750	10
2	45	800	20
3	60	750	10
4	60	800	20

### 3.1.2 Síntesis de CNTs empleando hexano como precursor y acero AISI 304 como catalizador.

Una de las alternativas para la obtención de nanotubos de carbono es utilizar precursores más amigables con el medio ambiente; para lograr este objetivo es necesario considerar los 12 principios de química verde, propuestos por Anastas y Warner [58]. Una alternativa propuesta fue el uso de hexano como fuente de carbono y una barra de acero AISI 304. La figura 8 muestra el esquema del proceso CVD empleando hexano como precursor y una barra AISI 304 como catalizador.

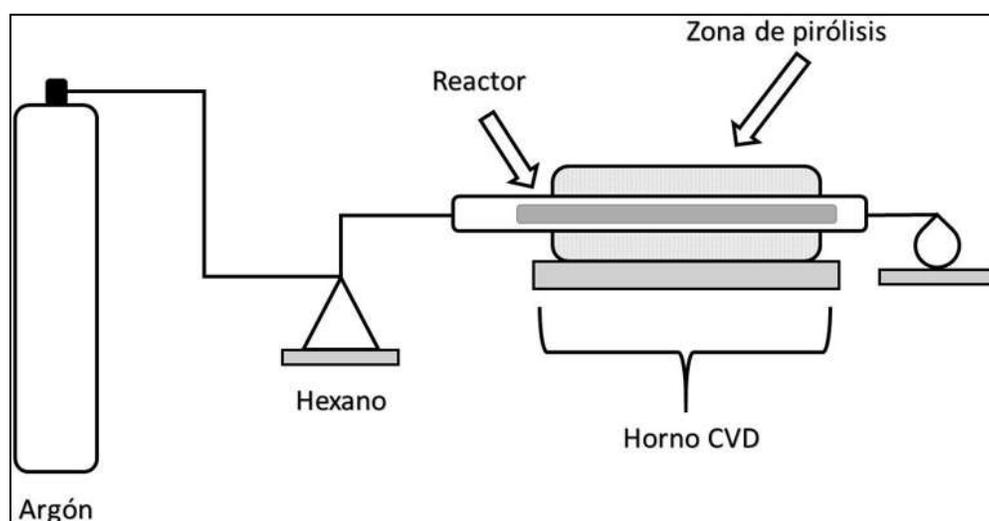


Figura 8. Esquema CVD empleado hexano y barra de acero

### 3.1.3 Aplicación del diseño de experimentos de Taguchi en la síntesis de CNTs a partir de hexano.

Para lograr una mejor efectividad en la síntesis de nanotubos de carbono se empleó un diseño experimental de Taguchi [59]. Este tipo de diseño de experimentos es ampliamente utilizado con la finalidad de optimizar los parámetros empleados en un modelo estadístico. Se basa en una metodología sistemática que busca lograr productos con rendimientos altos y minimización del ruido [60]. Para la presente investigación fue necesario definir la variable de respuesta (porcentaje de carbono en las nanoestructuras) y los factores de influencia (temperatura de síntesis, tiempo de síntesis y flujo de argón). Conforme a las especificaciones anteriores se definió la variable de respuesta como “mayor es mejor” acorde a la siguiente expresión matemática:

$$S/N_{mayor\ es\ mejor} = -10 \log_{10} \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right]$$

Se utilizó un arreglo ortogonal L4 para obtener las condiciones experimentales idóneas descritas en la tabla 3 y 4.

Tabla 3. Arreglo ortogonal

Experimento	Factores de influencia		
	Temperatura	Flujo de argón	Tiempo
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

Tabla 4. Condiciones experimentales

Experimento	Factores de influencia		
	Temperatura	Flujo de argón	Tiempo
1	700	70	30
2	700	80	40
3	750	70	40
4	750	80	30

Una vez obtenidos los nanotubos de carbono considerando las condiciones experimentales previamente descritas, fue necesario caracterizar las muestras e identificar las condiciones óptimas en la síntesis de CNTs empleando hexano como fuente de carbono.

### 3.2 Funcionalización de los nanotubos de carbono

Generalmente un proceso de funcionalización requiere el uso de ácidos y tratamientos agresivos para lograr agregar grupos funcionales a los nanotubos de carbono, son procesos riesgos, con costos generalmente altos y de múltiples pasos [61].

El proceso de funcionalización propuesto consistió en insertar una muestra de MWCNTs dentro de un tubo de cuarzo y someterlos a tratamiento térmico a diferentes temperaturas durante 30 minutos (figura 9) [62].

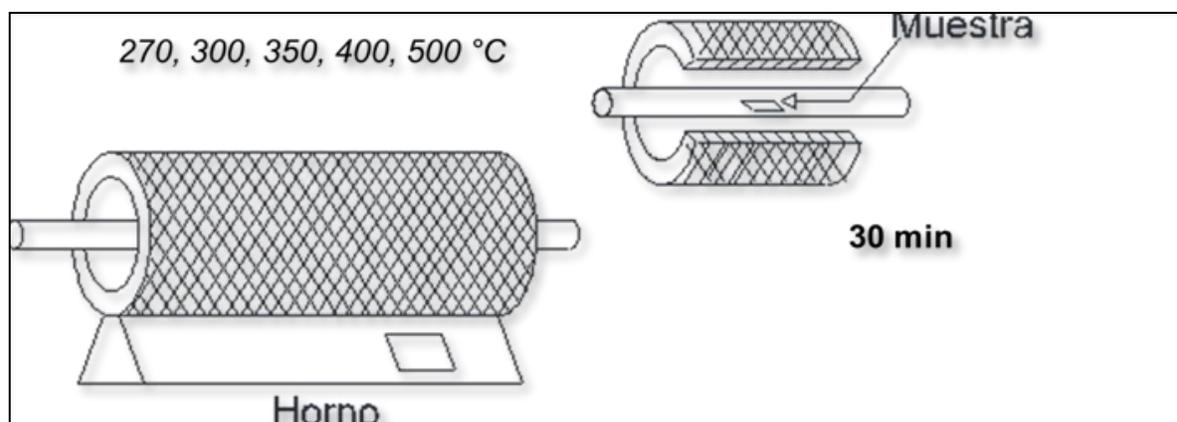


Figura 9. Proceso de funcionalización de MWCNTs

### 3.3 Obtención de compósitos de MWCNTs/policaprolactama

Se utilizaron la policaprolactama (99.98%, Aldrich) en presentación de gránulos, ácido clorhídrico (HCl, 38% J.T. Baker) y ácido fórmico (HCOOH, 88% Meyer) como solventes para la obtención de los compósitos. La síntesis consistió en disolver 0.5 gramos de policaprolactama en 2 mililitros de ácido a diferentes concentraciones (HCl-38%, HCl-19% y HCOOH-88%) mediante agitación mecánica durante 120 minutos. Una vez que la policaprolactama fue disuelta; MWCNTs prístinos y funcionalizados fueron incorporados a diferentes concentraciones mediante agitación mecánica durante 10 minutos (tabla 5). Las muestras obtenidas permanecieron en reposo, 72 horas para aquellas muestras donde se utilizó HCl como solvente y 24 horas para las muestras donde el HCOOH fue empleando como solvente [63].

**Tabla 5. Condiciones experimentales para la obtención de compósitos MWCNTs/policaprolactama**

Muestra	Solvente	Concentración de MWCNTs (wt.%)	Clasificación de MWCNTs
S1	HCl (38%)	0%	_____
S2	HCl (38%)	1%	Prístinos
S3		2%	
S4		4%	
S5	HCOOH (88%)	1%	
S6		2%	
S7		4%	
S8	HCl (19%)	1%	
S9		2%	
S10		4%	
S11	HCl (38%)	2%	
S12		4%	
S13	HCOOH (88%)	2%	
S14		4%	
S15	HCl (19%)	2%	
S16		4%	

### 3.4 Técnicas de caracterización utilizadas

Una vez obtenidos los MWCNTs prístinos, funcionalizados y los compósitos de MWCNTs/policaprolactama fue necesario someter las muestras a diferentes técnicas de caracterización con la finalidad de identificar algunas de sus propiedades y describir su morfología.

#### 3.4.1 Microscopía electrónica de barrido.

La morfología de los MWCNTs y de los compuestos obtenidos se obtuvo mediante los microscopios JEOL JSM-IT300-termoiónico configurado de 10-20 kV (figura 10a) y JEOL JSM-5910LV (figura 10b).

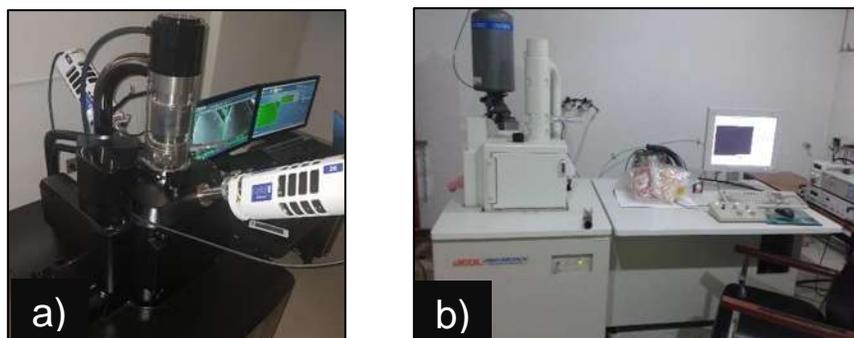


Figura 10. Equipos de microscopía electrónica de barrido utilizados

#### 3.4.2 Espectroscopía de energía dispersa.

La composición elemental de las muestras MWCNTs fue adquirida mediante los detectores acoplados a los microscopios JEOL JSM-IT300-termoiónico configurado 10-20 kV (figura 11a) y JEOL JSM-5910LV (figura 11b).

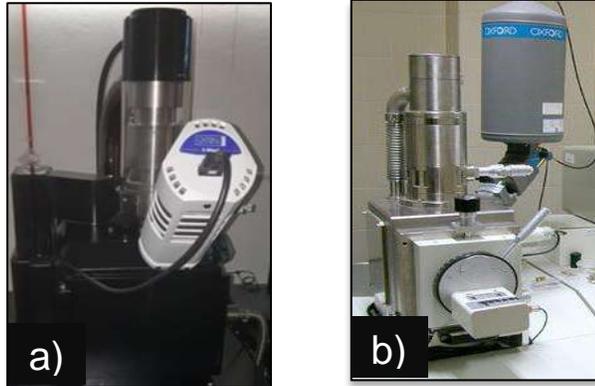


Figura 11. Equipos de espectroscopia de energía dispersa

### 3.4.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

Los espectros del infrarrojo de los MWCNTs (prístinos y funcionalizados) y de los compósitos fueron analizados mediante un equipo FTIR TENSOR 27 BRUKER (Fig. 12). Las muestras de MWCNTs se formaron pastillas de bromuro de potasio, aplicando dos toneladas de fuerza durante un minuto.



Figura 12. Equipo para obtener el espectro infrarrojo

### 3.4.4 Espectroscopía Raman.

Los espectros Raman de los MWCNTs (prístinos y funcionalizados) así como de los compósitos sintetizados fueron obtenidos mediante el equipo Micro-Raman DXR ThermoScientific (láser de estado sólido 532).



Figura 13. Equipo Raman

### 3.4.5 Pruebas de Microdureza Vickers

La dureza los compósitos fue obtenida a través de un Microdurómetro Mitutoyo HM-125 (figura 14) haciendo seis indentaciones en la superficie de la muestra y empleando una carga de 0.5 kgf ( $\approx 4.9\text{N}$ ) durante 10 segundos.



Figura 14. Microdurómetro

### 3.4.6 Resistividad eléctrica

La resistividad ( $\rho$ ) de los compósitos obtenidos fue evaluada mediante el método de los dos puntos y el método de Van der Pauw. Los compósitos fueron cortados en forma cuadrada con área de  $0.25\text{ cm}^2$ .

Para medir la resistividad por el método de los dos puntos se utilizó un multímetro digital UNI-T (UT61); la resistividad a partir de este método se determina a partir de la siguiente expresión matemática:

$$\rho = R \frac{S}{l}$$

donde R es la resistencia en ohms, S la sección transversal en m<sup>2</sup> y “l” la longitud en metros. Para obtener la resistividad por el método de Van der Pauw además del multímetro digital se utilizó una fuente de poder MCH-305D-11 MICH; la resistividad a partir de este método es calculada mediante la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\Omega d V_{DC}}{\ln 2 I_{AB}}$$

Donde V<sub>DC</sub> es el voltaje medido entre los puntos del voltaje DC mientras la corriente pasa por los puntos A y B; y “d” es el espesor de los compuestos (figura 15).

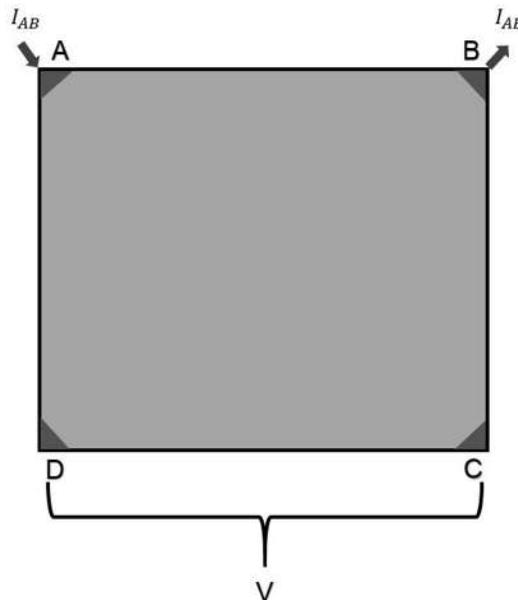


Figura 15. Esquema del método de Van der Pauw

### 3.4.7 Conductividad eléctrica

Una vez obtenidos los valores de resistividad eléctrica, la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de los compósitos se obtuvo a partir de la siguiente expresión matemática:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Obtención de MWCNTs

#### 4.1.1 MWCNTs obtenidos a partir de benceno y ferroceno

Una vez sintetizados los MWCNTs es necesario que inicie el proceso de caracterización para ello es necesario extraer la muestra. La figura 16 a y b corresponde a los experimentos 1 y 3. Es posible observar que lo que se extrae del tubo de cuarzo es un polvo de color negro (gris oscuro en muchos experimentos) con un patron de consistencia común en todas las muestras obtenidas similar al grafito que se puede encontrar en un lapiz convencional.

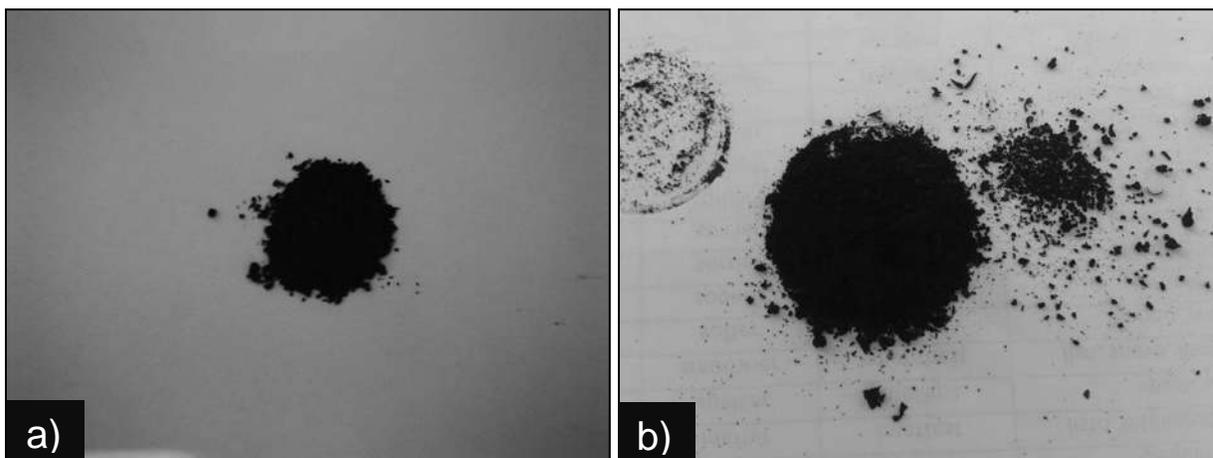


Figura 16. Muestras obtenidas mediante el proceso CVD

#### 4.1.2 MWCNTs obtenidos utilizando hexano como precursor y núcleo de acero como catalizador

La figura 17a muestra una imagen del reactor una vez que se ha concluido un experimento bajo las condiciones previamente descritas. La barra es extraída del tubo con la finalidad de obtener el polvo depositado sobre la misma. Dentro del tubo de cuarzo es posible observar residuos del proceso de pirolisis posicionados sobre las paredes (figura 17b). Sobre la superficie de la barra de acero se observan ligeras protuberancias de color negro (figura 17c), que una vez extraídas fueron analizadas para corroborar la presencia de MWCNTs.

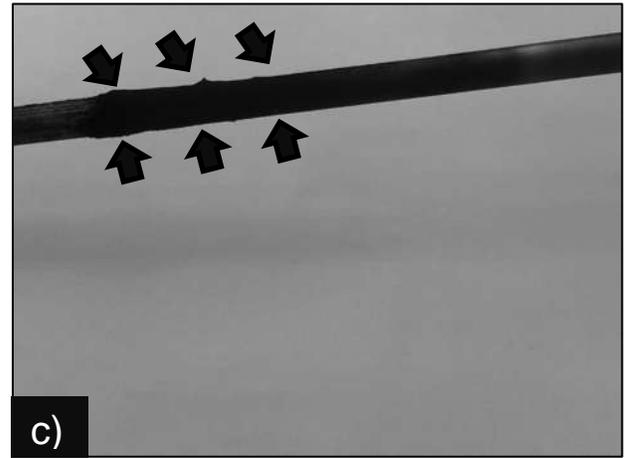


Figura 17. Resultados de síntesis de MWCNTs: a) reactor, b) interior del tubo de cuarzo, c) barra de acero.

## 4.2 Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido

### 4.2.1 MWCNTs obtenidos a partir de benceno y ferroceno

La figura 18a muestra un clúster de MWCNTs con una longitud aproximada de 30 micrómetros. Se observan además formación de nanotubos de carbono enredados (figura 18b y c), resultados similares han sido reportados en la literatura [63,64]. El diámetro de los MWCTNs obtenidos bajo estas condiciones experimentales oscilan entre 20 y 50 nm; diámetros similares han sido obtenidos en otras investigaciones empleando distintos métodos de síntesis [63,64].

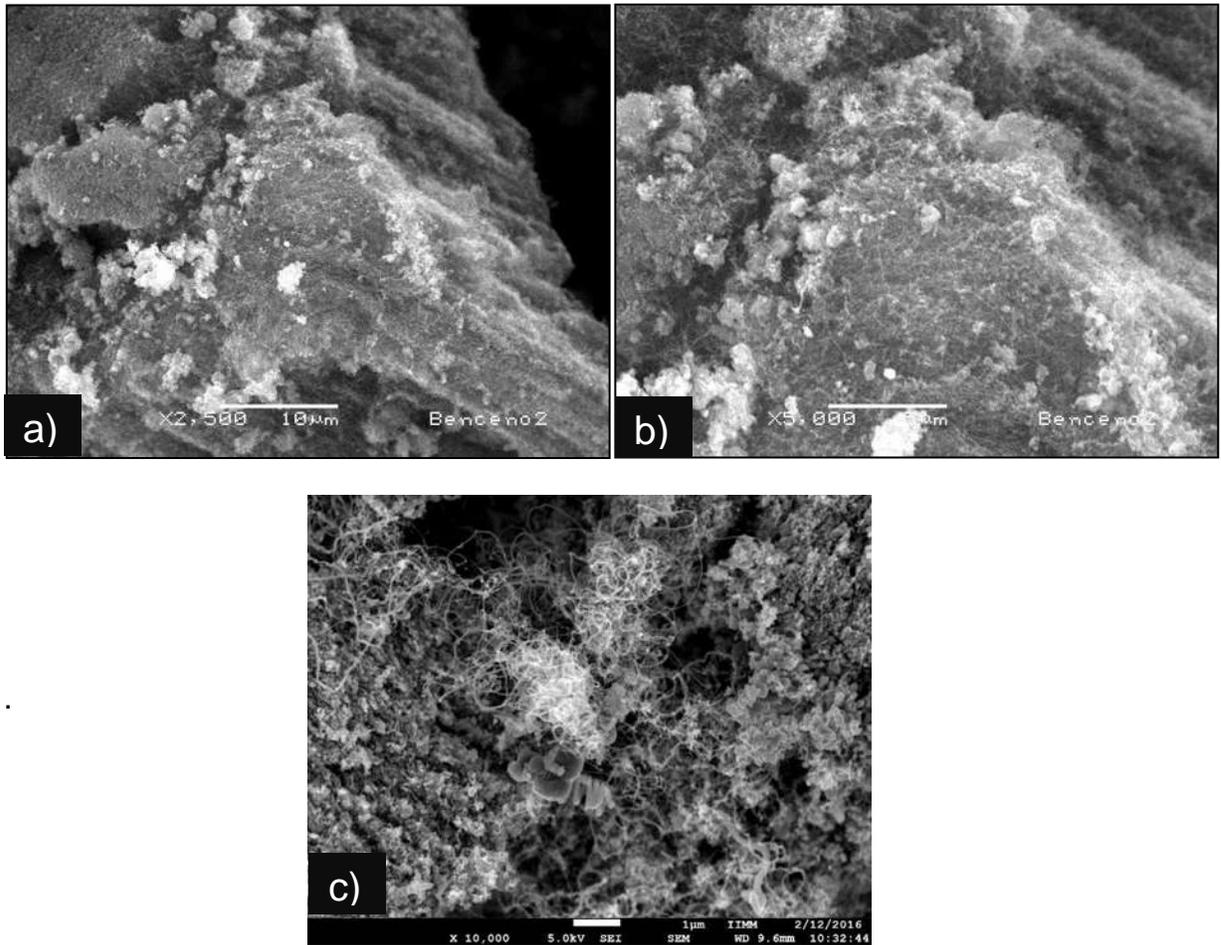


Figura 18. Micrografías de MWCNTs

#### 4.2.2 MWCNTs obtenidos utilizando hexano como precursor y núcleo de acero como catalizador

Las micrografías obtenidas para las muestras donde se utilizó hexano como fuente de carbono muestran la presencia de MWCNTs y otras nanoestructuras no definidas (figura 19). La figura 19a es una micrografía obtenida del experimento 1 donde se observan MWCNTs de diferentes tamaños. En la figura 19b se observaron nanotubos de carbono de hasta 70 nm y la presencia de nanobarras de carbono. La figura 19c (experimento 3) muestra una gran cantidad de MWCNTs enrollados y con diámetros de entre 46 y 77 nm. Para el caso del experimento 4 (figura 19c) se

observa la presencia de nanotubos de carbono con diámetros que oscilan entre 30 y 50 nm. En todas las muestras es coincidente el patrón de aparición de nanotubos de carbono enrollados como ha sido reportado en la literatura [65]. Además en todas las muestras analizadas se observó la presencia de carbon nanobeads, mismos resultados que han sido reportados en el trabajo de Ambriz-Torres y colaboradores [66].

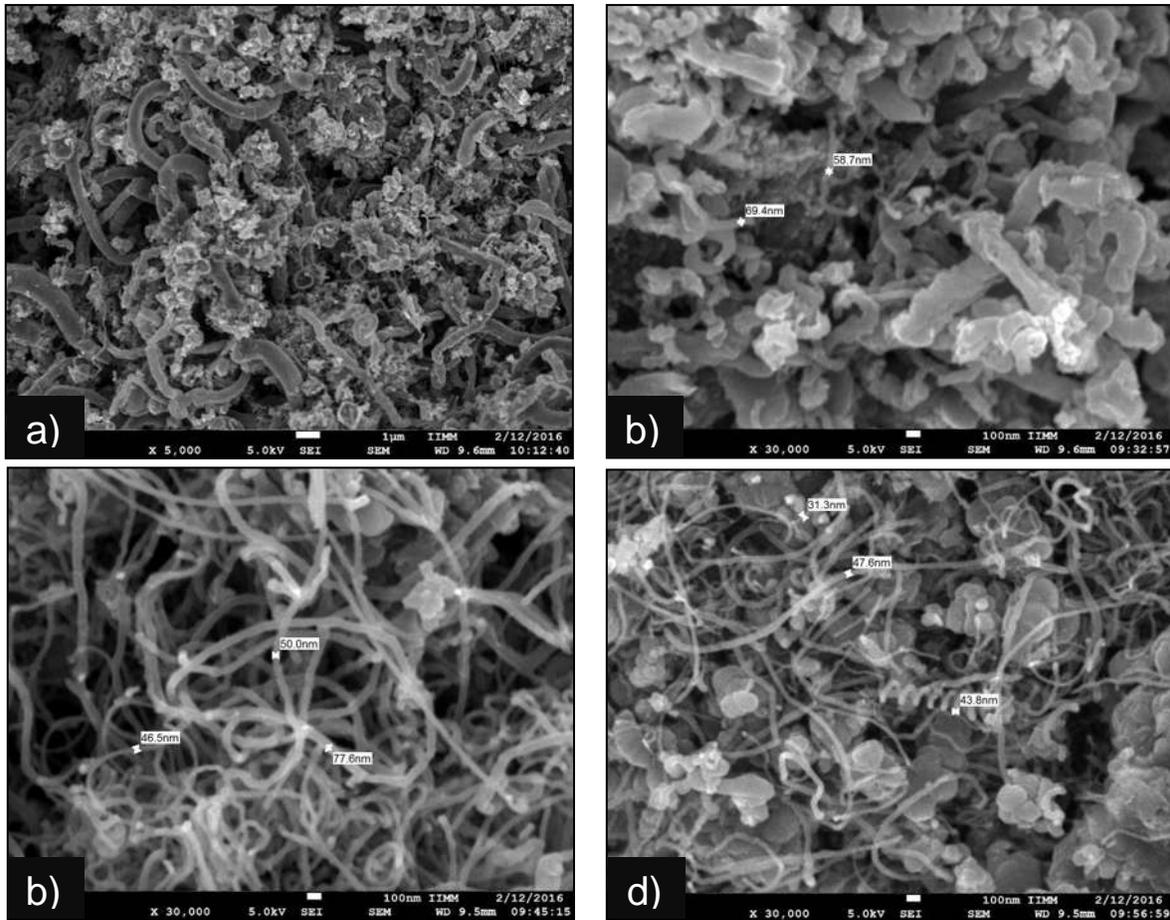


Figura 19. MWCNTs: a) Experimento 1, b) Experimento 2, c) Experimento 3 y d) Experimento 4.

#### 4.2.3 Oxidación de MWCNTs obtenidos a partir de benceno y ferroceno

Las micrografías de las muestras obtenidas del proceso de funcionalización se observan en la figura 20. La figura 20a muestra los MWCNTs presentes en la muestra mediante el proceso de CVD y previo a ser sometidos a tratamiento térmico. En la figura 20(b, c) es posible observar la presencia de MWCNTs después

del tratamiento térmico. A la temperatura de 500 °C no se observa la presencia de nanotubos de carbono (figura 20d).

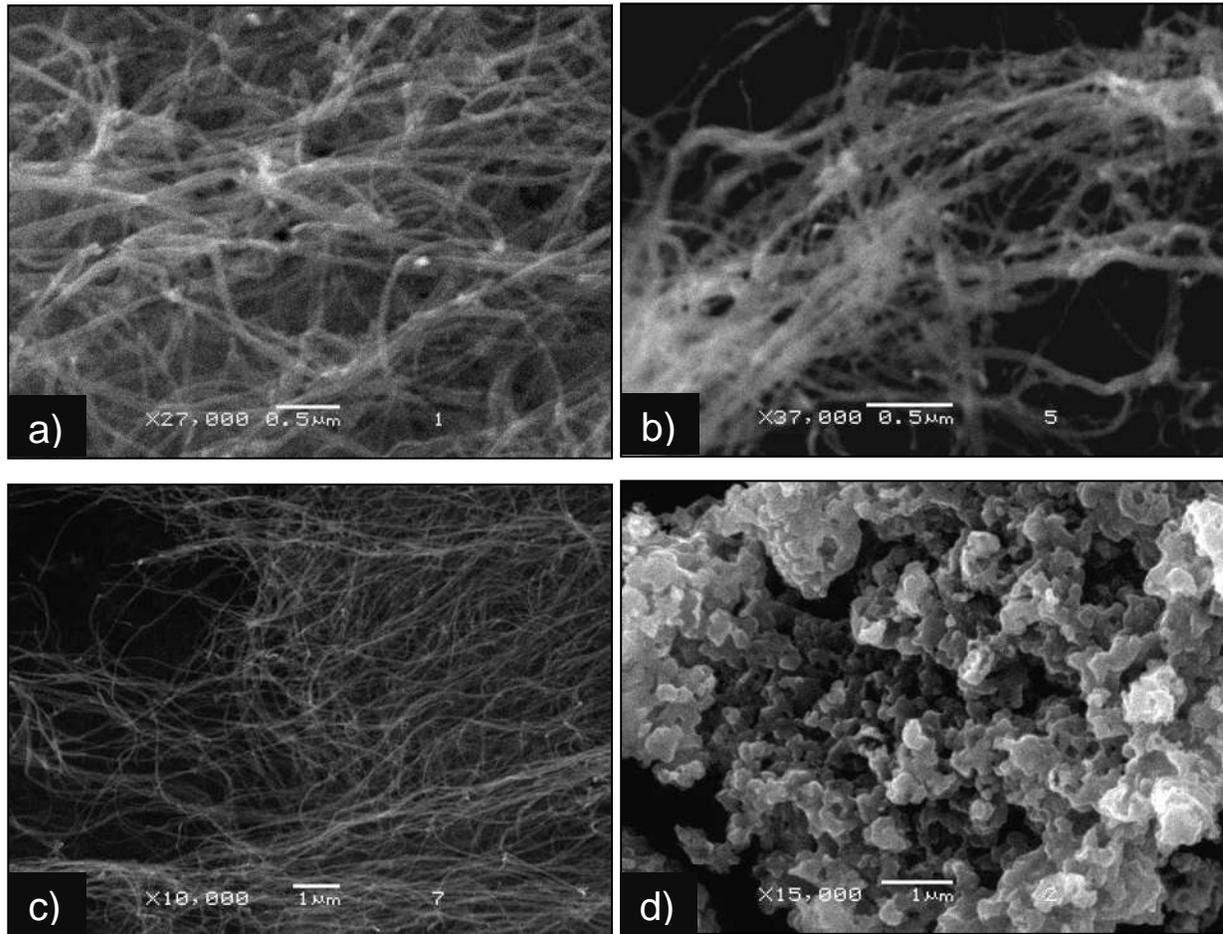


Figura 20 Micrografías: a) MWCNTs prístinos; muestras oxidadas a: b) 300 °C, c) 400 °C y d) 500 °C

#### 4.2.3 Obtención de compósitos MWCNTs/policaprolactama

La figura 21 muestra las micrografías de los compósitos bajo las diferentes condiciones de experimentación. La uniformidad de la policaprolactama es observada en la figura 21a. Los MWCNTs representados como puntos blancos se muestran a lo largo de la superficie del polímero (figura 21c), lo que indica una dispersión uniforme de los nanotubos de carbono en la matriz de policaprolactama, este comportamiento se presentó en los compósitos con 4% wt. de MWCNTs, y usando HCOOH como solvente. Resultados similares fueron reportados por Mhetre et al. incorporando 0.5 y 1 % wt. de MWCNTs en la matriz polimérica [67]. Por otro

lado en la investigación de Xia y sus colaboradores aparecen puntos blancos en la matriz polimérica [68]. Mediante el método de mezclado en fundición sintetizaron compósitos de MWCNTs/policaprolactama Scaffaro et al. sintetizaron compósitos de MWCNTs/policaprolactama observando la presencia de puntos blancos sobre la superficie del polímero [69]. MWCNTs que emergen de la superficie del polímero se observaron en el compósito donde se utilizó HCl-38% (figura 21c). En el compuesto donde se utilizaron 4% de MWCNTs y HCl-19% como solvente, es posible ver como los nanotubos de carbono emanan de la matriz polimérica (figura 21d). La figura 21e y f muestra a los MWCNTs funcionalizados con diámetros entre 40 y 55 nm en la sección transversal de la matriz de policaprolactama.

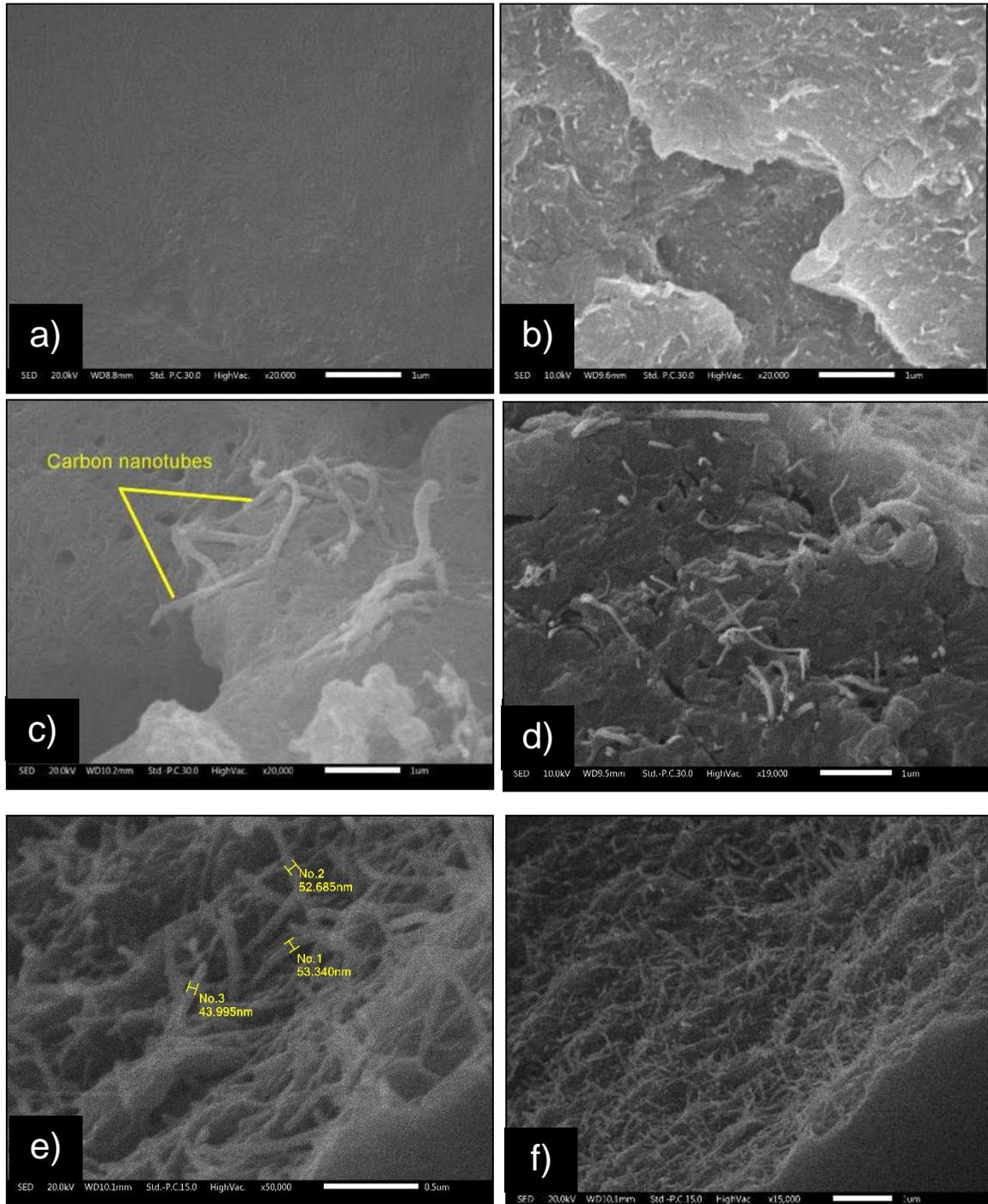


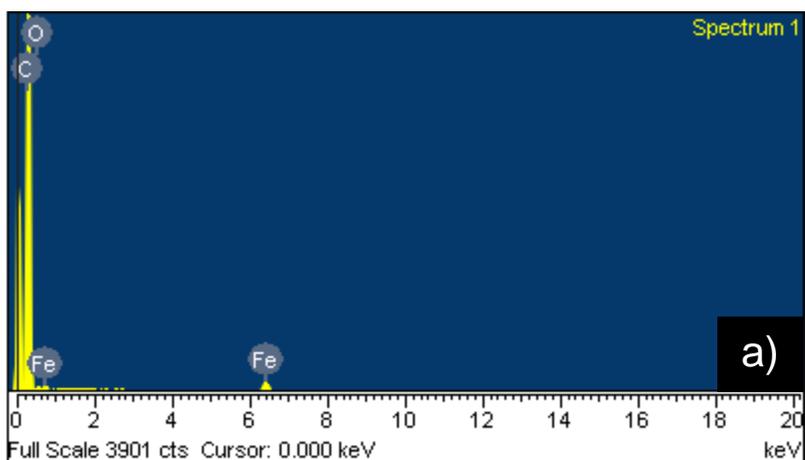
Figura 21. Micrografías de MWCNTs prístinos y funcionalizados en policaprolactama

### 4.3 Espectroscopia de energía dispersa (EDS)

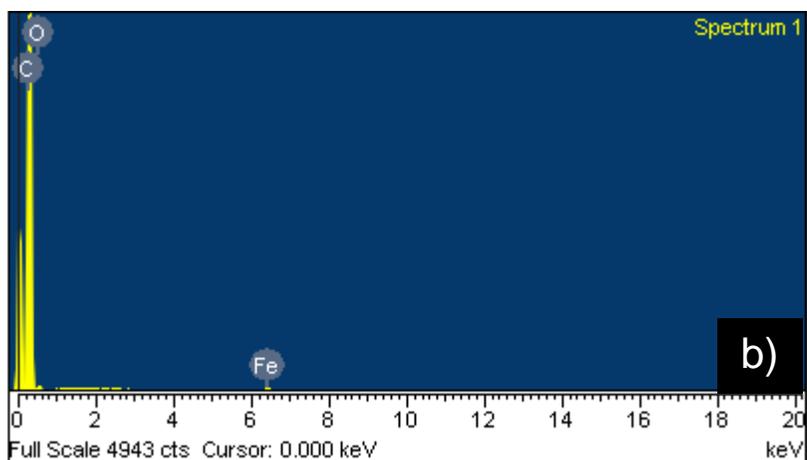
#### 4.3.1 Resultados de EDS de MWCNTs sintetizados a partir de benceno y ferroceno

Los resultados del análisis EDS para los cuatro experimentos donde se utilizó benceno y ferroceno muestran un porcentaje atómico de carbono superior al 90% (figura 22a-d). Existe presencia de oxígeno en las muestras con valores que oscilan entre 0-5%. Se observó hierro en los cuatro experimentos a bajas concentraciones.

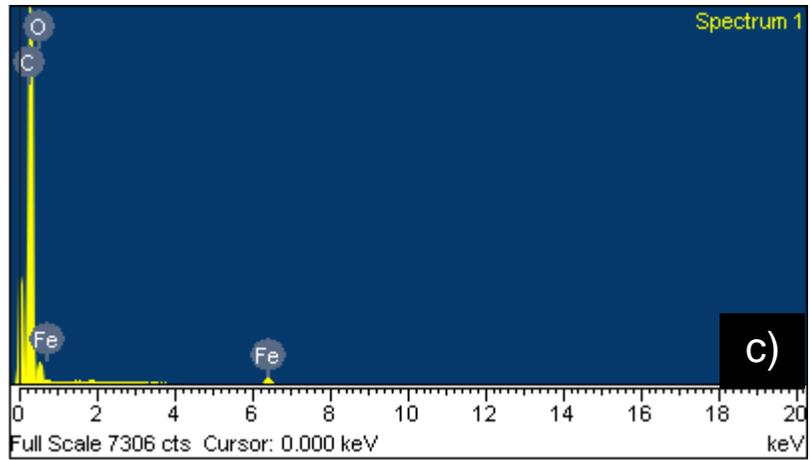
Elemento	% Atómico
C K	95.60
O K	3.55
Fe K	0.85
<b>Total</b>	<b>100.00</b>



Elemento	% Atómico
C K	96.24
O K	3.42
Fe K	0.34
<b>Total</b>	<b>100.00</b>



Elemento	% Atómico
C K	92.93
O K	5.23
Fe K	0.19
<b>Total</b>	<b>100.00</b>



Elemento	% Atómico
C K	94.55
O K	0.00
Fe K	5.55
<b>Total</b>	<b>100.00</b>

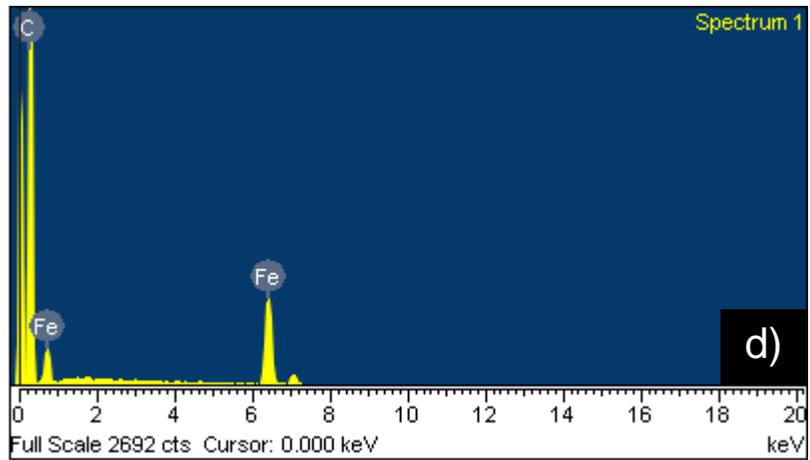


Figura 22. Porcentaje elemental: a) Experimento 1, b) Experimento 2, c) Experimento 3 y d) Experimento 4

#### 4.3.2 Resultados de EDS de MWCNTs funcionalizados mediante tratamiento térmico.

Al incrementar la temperatura de tratamiento térmico los nanotubos de carbono comienzan a degradarse oxidándose y se provoca la incorporación de grupos funcionales. Se puede observar que con temperaturas superiores a 350 °C el porcentaje de carbono y la masa de la muestra comienzan a disminuir significativamente debido a la oxidación de nanoestructuras. El porcentaje de oxígeno tiende a incrementar, este efecto se puede observar gráficamente en la figura 23 donde la línea verde identifica al remanente de la muestra. El porcentaje atómico de oxígeno incremento con el aumento de la temperatura (línea roja) comenzando de un 2% hasta un 63%. La línea negra representa al porcentaje atómico del carbono que decreció por debajo del 20%.

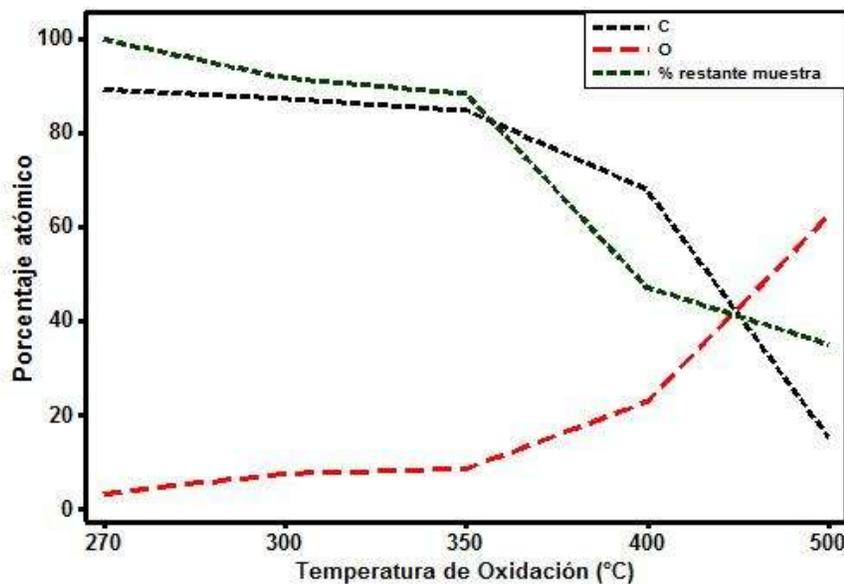


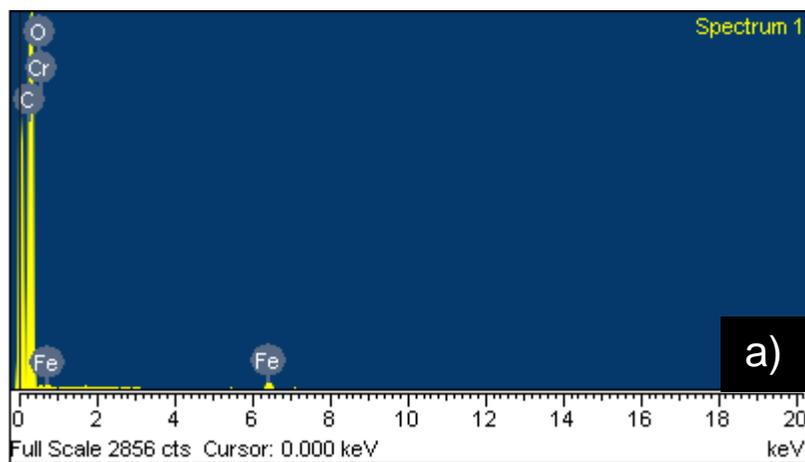
Figura 23. Cambio de porcentaje atómico de las muestras con el incremento de la temperatura

#### 4.3.3 Resultados de EDS de MWCNTs sintetizados a partir de hexano y barra de acero

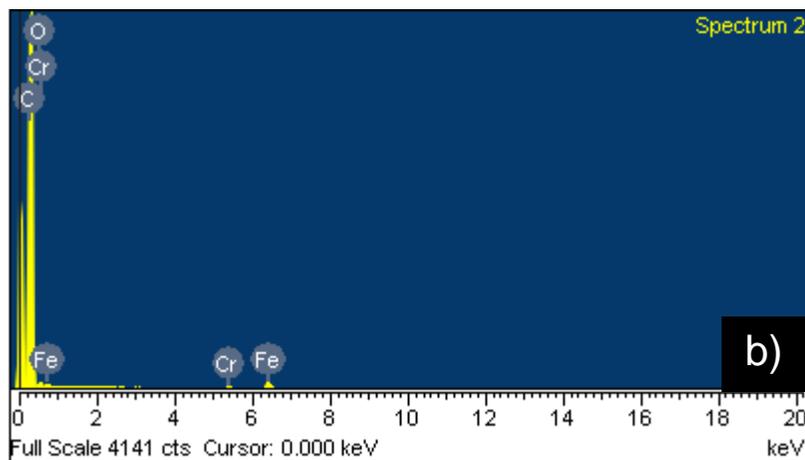
La figura 24(a-d) muestra los resultados del contenido elemental de los experimentos donde se empleó el diseño de experimentos de Taguchi para garantizar un mayor contenido de carbono en las muestras. En el experimento 1 (Figura 24a) el porcentaje atómico de carbono es superior al 95% con presencia de

oxígeno, hierro y cromo. Para el experimento 2 (Figura 24b) el carbono presentó un porcentaje atómico superior al 94% con mínima presencia de oxígeno, hierro y cromo. En los experimentos 3 y 4 el contenido de carbono osciló entre 94 y 95 de porcentaje atómico, con mínima presencia de hierro (figuras 24c y d). Estos resultados fueron analizados estadísticamente con la finalidad de corroborar bajo qué condiciones experimentales se garantiza un mayor contenido de carbono en las muestras (figura 25).

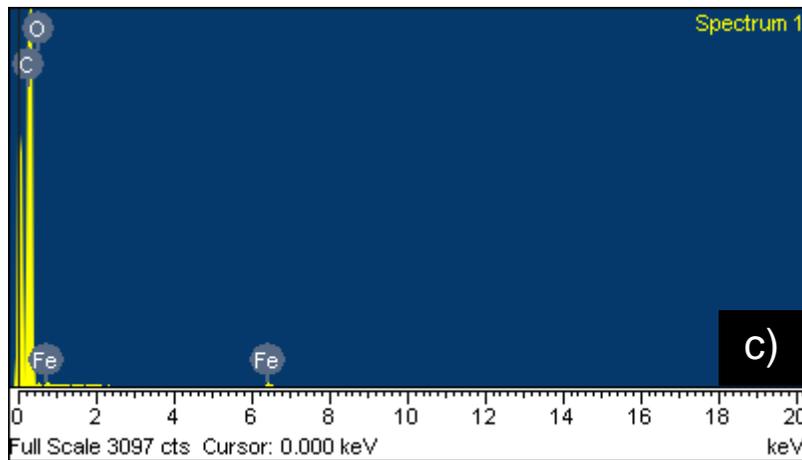
Elemento	% Atómico
C K	95.92
O K	3.21
Fe K	0.76
Cr K	0.11
<b>Total</b>	<b>100.00</b>



Elemento	% Atómico
C K	94.69
O K	3.93
Fe K	1.24
Cr K	0.14
<b>Total</b>	<b>100.00</b>



Elemento	% Atómico
C K	94.85
O K	4.70
Fe K	0.45
Cr K	0.00
<b>Total</b>	<b>100.00</b>



Elemento	% Atómico
C K	96.48
O K	3.31
Fe K	0.21
Cr K	0.00
<b>Total</b>	<b>100.00</b>

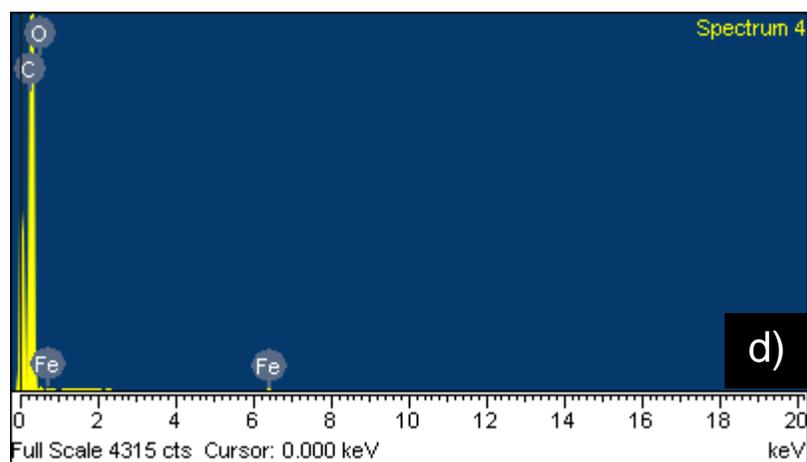
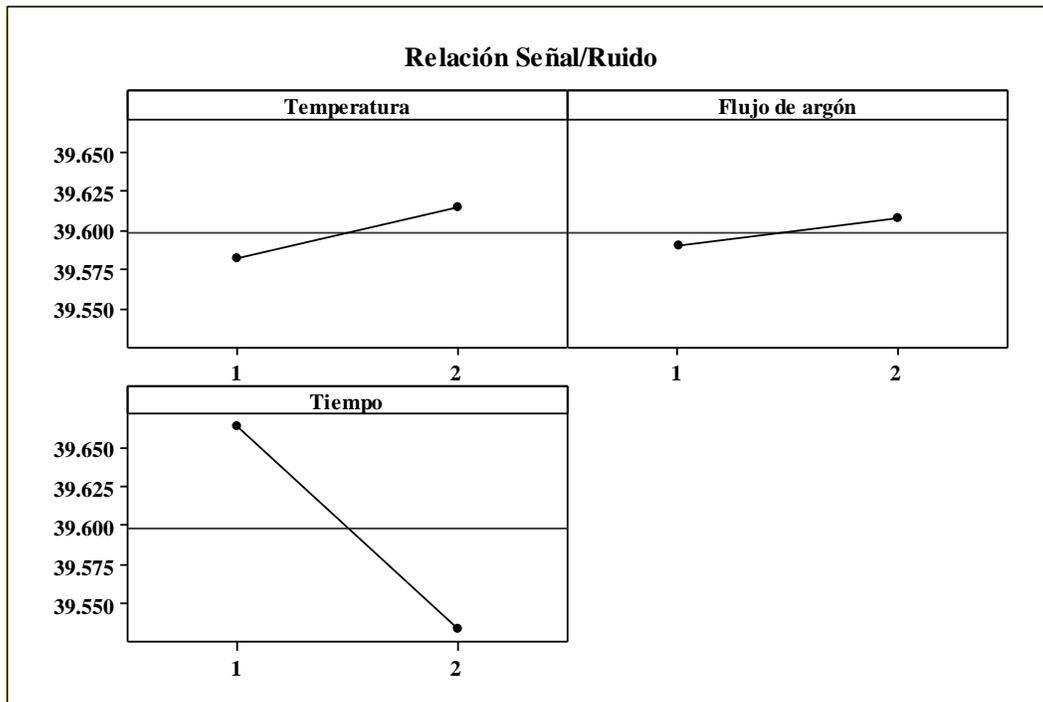


Figura 24. Porcentaje elemental: a) experimento 1, b) experimento 2, c) experimento 3 y d) experimento 4



**Figura 25. Resultados de las condiciones experimentales que garantizan un alto contenido de carbono.**

Acorde a lo obtenido a través del análisis de Taguchi por medio del software computacional (Minitab 17) fue posible identificar que las condiciones en las que se obtiene una mayor concentración de carbono son: temperatura de síntesis de 750 °C, flujo 80 ml/min y tiempo de síntesis de 30 minutos (2-2-1). Se realizó un experimento para validar los resultados de análisis de Taguchi utilizando la variable de respuesta “mayor es mejor”; el resultado mostró un porcentaje atómico de carbono superior al 97% (figura 26), lo que comprueba la efectividad del método.

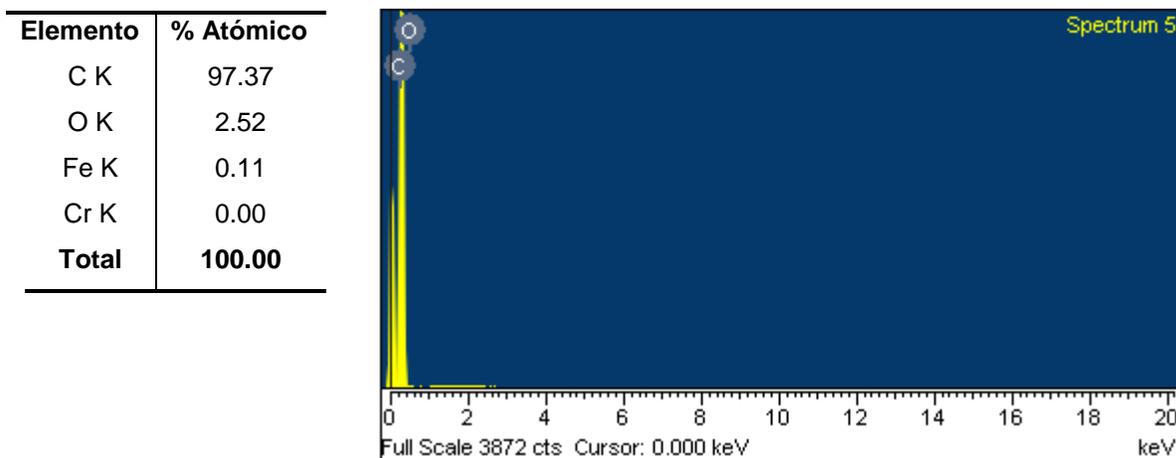


Figura 26. Espectro EDS para la configuración (2-2-1) según el diseño de experimentos de Taguchi.

### 4.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

#### 4.3.1 Espectro infrarrojo de los MWCNTs obtenidos a partir de benceno y ferroceno

Las señales del espectro Infrarrojo para los MWCNTs se describen en la figura 27. La intensidad observada cerca de  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde al grupo funcional OH. A  $3051\text{ cm}^{-1}$  se observaron señales de los grupos CHx ( $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ ) relacionadas con el estiramiento de los anillos aromáticos, según lo establecido por Pavia [70]. Las bandas observadas en el rango entre  $1700$  y  $1750\text{ cm}^{-1}$  corresponden al C=C en anillos aromáticos [71].

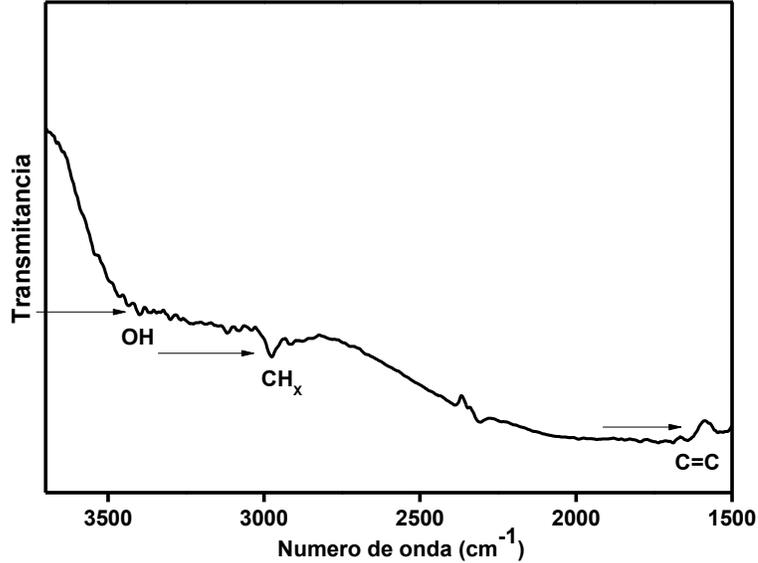


Figura 27. Espectro Infrarrojo de MWCNTs a partir de benceno y ferroceno

#### 4.3.2 Espectros infrarrojos de los MWCNTs funcionalizados mediante el método de oxidación

La figura 28 muestra los espectros infrarrojos de los MWCNTs funcionalizados. Es posible observar los mismos grupos funcionales encontrados en los MWCNTs prístinos (OH y CH<sub>x</sub>) con ligeras variaciones en la intensidad debido al tratamiento térmico que sufrieron las muestras. Sin embargo, a las temperaturas de 500 y 600 °C desaparece el grupo C=O, que se observa a 1550, en las muestras prístinas y aquellas que fueron sometidas a tratamiento térmico a 300 y 400 °C; estos mismos resultados coinciden con lo reportado previamente en las micrografías obtenidas en las cuales después de 450 °C no se observaron MWCNTs y los resultados de la espectroscopia de energía dispersa reportan una disminución significativa en la cantidad de carbono al incrementar la temperatura de oxidación, disminuyéndose la masa de la muestra.

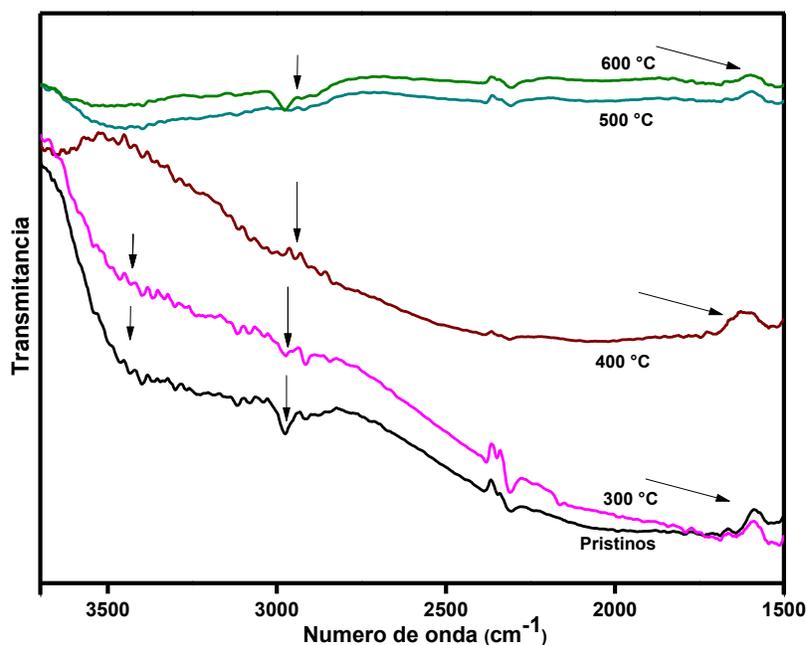


Figura 28. Espectros infrarrojos de MWCNTs funcionalizados mediante el método de oxidación.

#### 4.3.3 Espectro infrarrojo de los MWCNTs obtenidos a partir de hexano y barra de acero

La región alrededor de 3040 a 2840  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones de  $\text{CH}_x$ . La señal de 3040  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada con  $\text{sp}^2\text{-CH}_x$ , típica de los anillos aromáticos [70]. Las señales de 2997 y 2886  $\text{cm}^{-1}$  pueden atribuirse a la vibración de estiramiento de  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  [71]; estas vibraciones se encuentran comúnmente en los nanotubos de carbono de paredes múltiples obtenidos por CVD [72]. La intensidad a 1650  $\text{cm}^{-1}$  está asociada con el estiramiento  $\text{C=O}$  de una cetona conjugada. Los cuatro experimentos realizados bajo estas condiciones presentan un comportamiento similar.

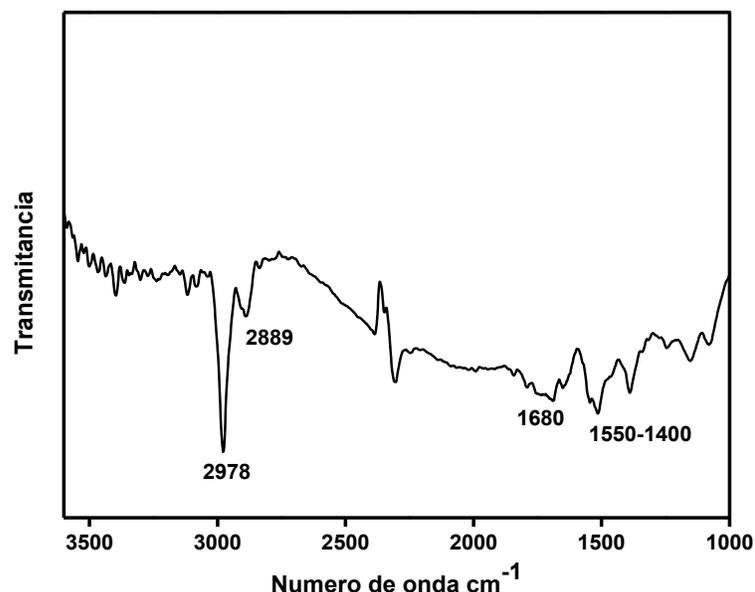


Figura 29. Espectro FTIR para los MWCNTs obtenidos a partir de hexano y barra de acero

#### 4.3.4 Espectros infrarrojos de los compuestos MWCNTs/policaprolactama

La Figura 30 (a,b) describe los espectros FTIR de transmitancia de compuestos de policaprolactama/ MWCNTs con HCOOH 88%, HCl (19 y 38%) como solventes; los grupos funcionales detectados se describen en la Tabla 6. Mahmood et al. incorporaron MWCNT prístinos y funcionalizados (0.5 % wt.) en matriz de policaprolactama en solución usando HCOOH para la disolución del polímero; reportando la aparición de las mismas bandas que se describen en la Tabla 6 [73]. El grupo C = O de vibración de estiramiento de -COOH se observa a 1730 cm<sup>-1</sup> para todos los compuestos debido a que la policaprolactama fue disuelta mediante el uso de HCl y HCOOH; Yuan et al. corroboró este comportamiento en la disolución de policaprolactama utilizando HCl como solvente [74,75]. Se puede observar que las muestras al ser tratadas con los ácidos muestran cambios en la intensidad de la banda en 3303 cm<sup>-1</sup>, este cambio también es evidente en 1533 cm<sup>-1</sup> y 1634 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a las vibraciones de los grupos N-H y C=O; lo cual sugiere ruptura en diferente grado de los grupos peptídicos. Tanto en los MWCNTs prístinos como en los funcionalizados se observa una banda en 1730 cm<sup>-1</sup>, que indican un aumento en los grupos carboxilos, así como también la presencia de una señal débil a 1297

$\text{cm}^{-1}$  confirman un proceso de hidrólisis de las cadenas de poliamida, especialmente en los grupos funcionales (-CONH-), siendo el ácido fórmico el que genera en menor medida esta hidrólisis. Por otra parte, se observan señales débiles en  $1030 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1187 \text{ cm}^{-1}$ , y  $1300 \text{ cm}^{-1}$  que son atribuidos a las vibraciones de estiramiento en C-N, por lo anterior se evidencia la presencia también de los MWCNTs [76,77].

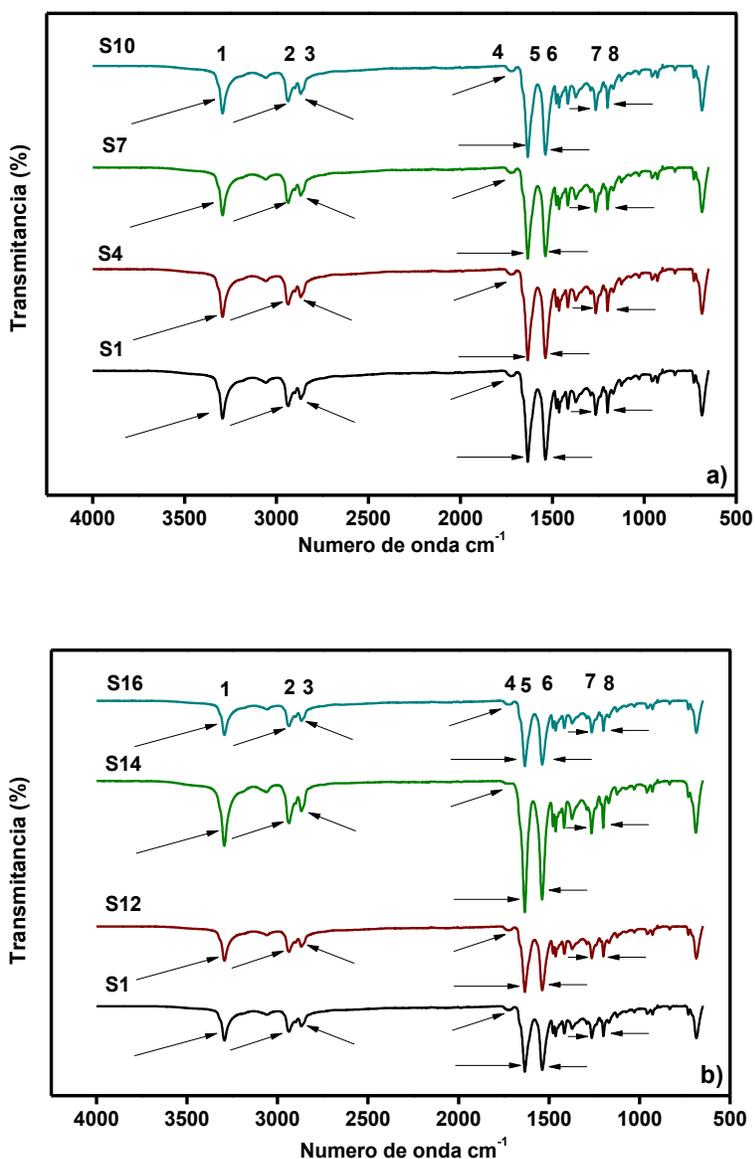


Figura 30. Espectros FTIR de los compuestos de policaprolactma con MWCNTs: a) prístinos, b) funcionalizados.

Tabla 6. Grupos funcionales observados en los compósitos de MWCNTs/policaprolactama

<b>Número asignado</b>	<b>Posición (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo funcional</b>
1	3303	Modo vibracional de estiramiento de N-H
2	2942	Modo vibracional asimétrico de H-C-H
3	2858	Modo vibracional asimétrico H-C-H
4	1730	Modo vibracional asimétrico de C=O en -COOH
5	1634	C=O en amida I
6	1533	N-H en amida II
7	1260	Frecuencia de estiramiento C-O
8	1200	Flexión simétrica de C-C-H

## 4.4 Espectroscopia Raman

### 4.4.1 MWCNTs sintetizados a partir de hexano y barra de acero

En la figura 31 es posible observar claramente definidas la banda G y D ( $1570$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$ ) para los cuatro experimentos que se realizaron bajo estas condiciones experimentales [78]. En los experimentos 3 y 4 las bandas se encuentran con mayor intensidad y es posible observar la banda G' conocida como un resuene de la banda D [78]. En el experimento 4 se observa que la banda G es más pronunciada debido a un mayor grado de grafitización de la muestra. Estos resultados confirman lo observado mediante SEM y EDS donde en ambos se observa una mejor definición y formación de MWCNTs, así como un mayor porcentaje atómico de las muestras, logrado mediante la configuración obtenida a través del de diseño experimental de Taguchi.

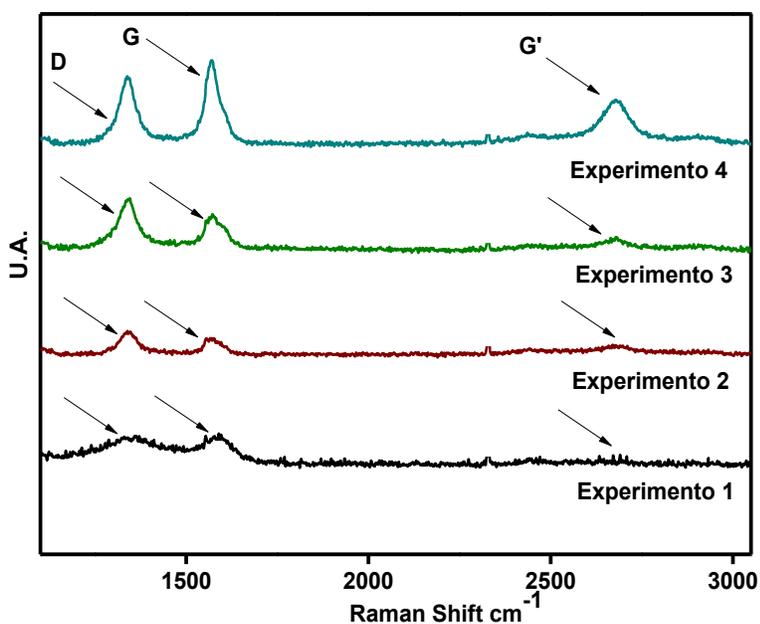


Figura 31. Espectro Raman de MWCNTs obtenidos usando hexano como fuente de carbono y una barra de acero como catalizador.

#### 4.4.2 Funcionalización de MWCNTs mediante el método de oxidación

La figura 32 muestra el espectro Raman de los MWCNTs sometidos a tratamiento térmico con la finalidad de agregar grupos funcionales a los nanotubos de carbono. La banda G (característica de los materiales de grafito) cerca de los  $1571\text{ cm}^{-1}$  [79] fue observada para las cuatro temperaturas de oxidación (270-400 °C), confirmando la presencia de MWCNTs en las muestras. La banda D, que representa desorden en la red gráfica o defectos en los MWCNTs, fue observada a  $1340\text{ cm}^{-1}$  [80] en las cuatro temperaturas de oxidación con diferentes intensidades, al incrementar la temperatura de oxidación es posible identificar un crecimiento en la señal de esta banda. Los espectros obtenidos muestran el sobretono (banda G') de la banda D a  $2680\text{ cm}^{-1}$  para todas las temperaturas de oxidación [78]. Los nanotubos de carbono oxidados fueron confirmados mediante los espectros Raman considerando la relación  $I_D / I_G < 1$  [79]. La relación más alta para los MWCNTs tratados fue de 0.67 utilizando una temperatura de 400 °C, lo que sugiere defectos importantes en esta muestra. Antunez et al. indican que los diámetros de MWCNTs más grandes muestran una medida de ancho de la banda D más amplia [81]. La disminución del valor de ancho de banda de FWHM D se observó a través del aumento de la temperatura del tratamiento; por lo tanto, podría ser posible una reducción del diámetro de los MWCNTs.

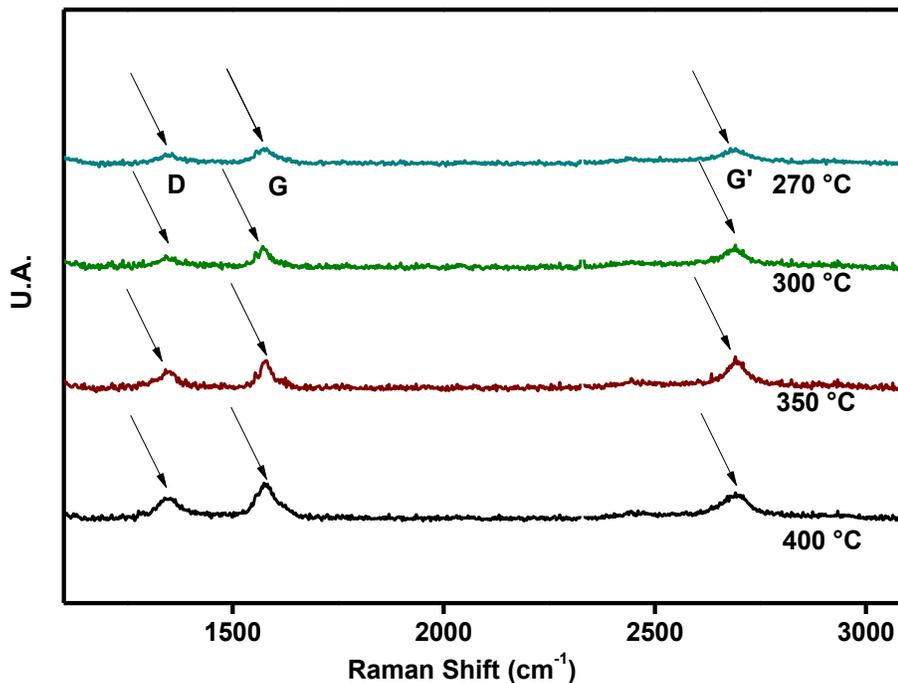
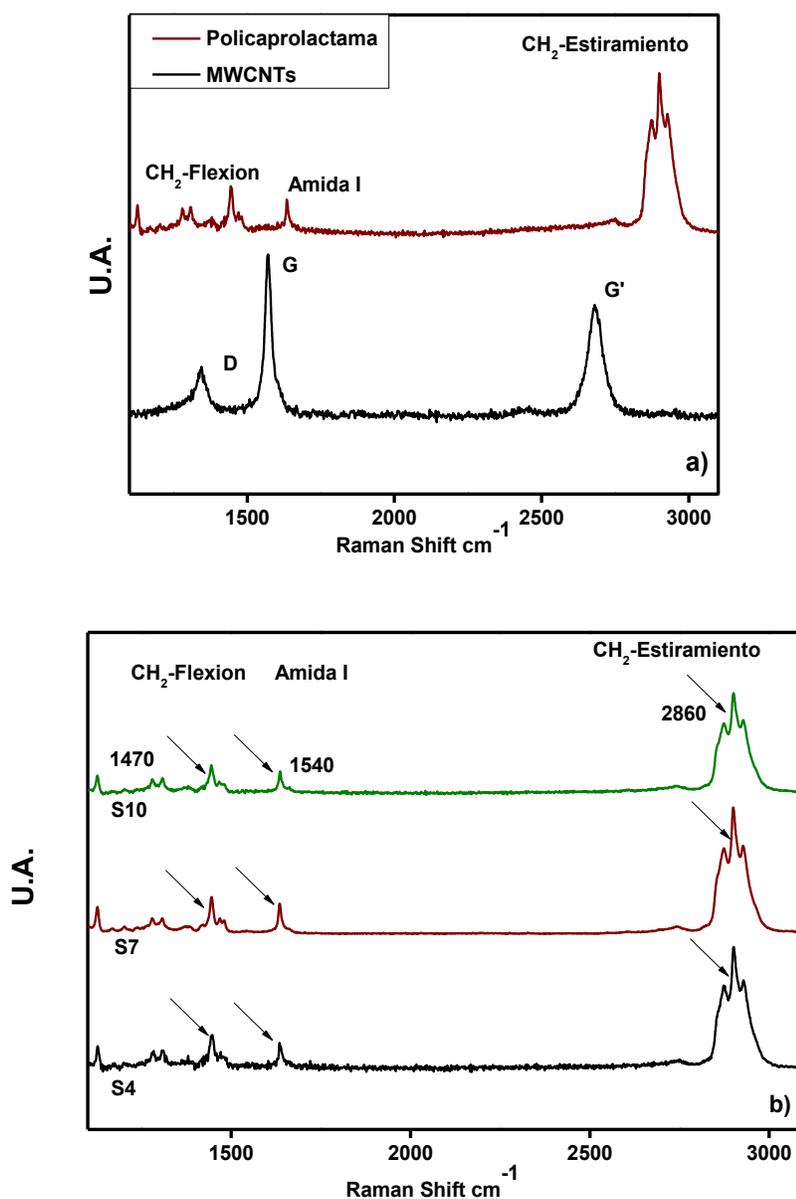


Figura 32. Espectro Raman de los MWCNTs funcionalizados mediante el método de oxidación a diferentes temperaturas [60]

#### 4.4.3 Compósitos de MWCNTs/policaprolactama

El espectro Raman muestra las bandas características de los nanotubos de carbono (figura 33a) previo a ser funcionalizados [82,83]. La banda G se localiza a  $1571\text{ cm}^{-1}$  y la banda D, atribuible a los defectos del grafito, se observa a  $1351\text{ cm}^{-1}$ . La banda G' está presente a  $2600\text{ cm}^{-1}$ . Resultados similares fueron reportados por Granados-Martínez y colaboradores [84]. El espectro de la policaprolactama se observa en la figura 30a. En este espectro se observan las bandas CH<sub>2</sub>-flexión, amida I y CH<sub>2</sub>-estiramiento a  $1470$ ,  $1540$  y  $2860\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Lee et al. reporta la presencia de estas mismas bandas en rangos similares [85]. Existe interacción entre la dispersión de MWCNTs funcionalizados y el polímero provocando que los sobretonos cambien su intensidad a  $2814$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$  el para el CH<sub>2</sub>-estiramiento comportamiento reportando por [86]. El espectro Raman para los compósitos donde se usaron MWCNTs prístinos y funcionalizados se muestra en la figura 33b y c. Las bandas características de la policaprolactama (CH<sub>2</sub>-bending, amida I y CH<sub>2</sub>-estiramiento) están definidas y es posible observarlas a valores similares a los que se reportan en el polímero prístino. Las bandas G y D típicas de los MWCNTs

prístinos y funcionalizados (figura 33b y c) no se lograron identificar debido a un efecto de encapsulamiento y la interacción de los nanotubos de carbono y el polímero, lo que causó un desplazamiento de las bandas de los MWCNTs; este comportamiento fue reportado en la investigación de Rahmat y colaboradores con la adición de MWCNTs (0.4-10% wt.) en distintas matrices poliméricas (resina epóxica, poli estireno y polimetilmetacrilato) [87].



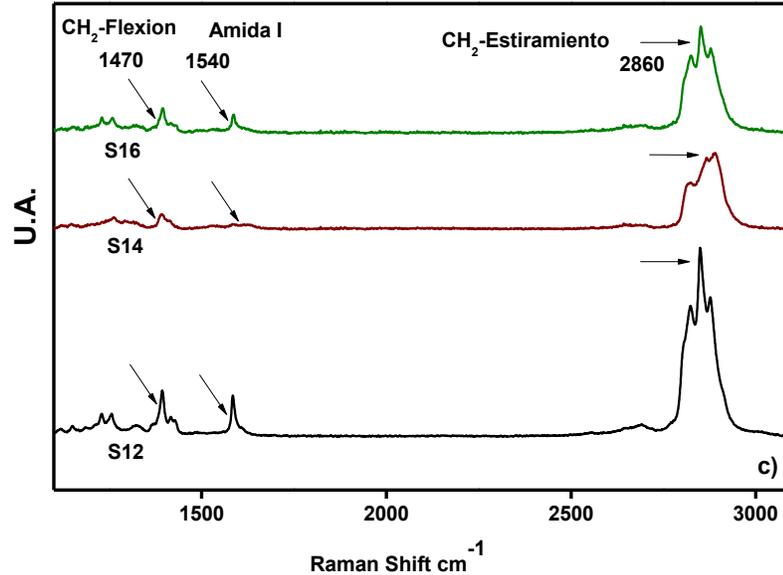
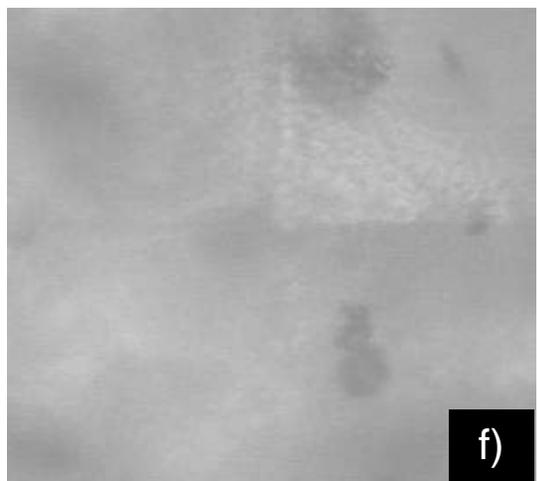
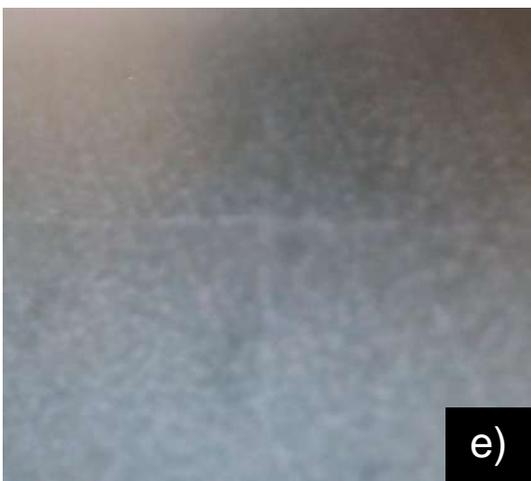
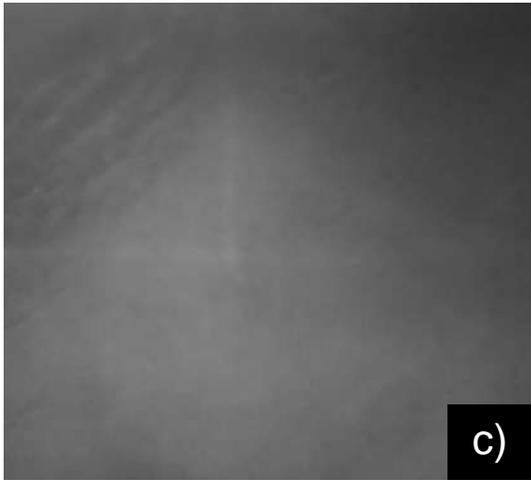
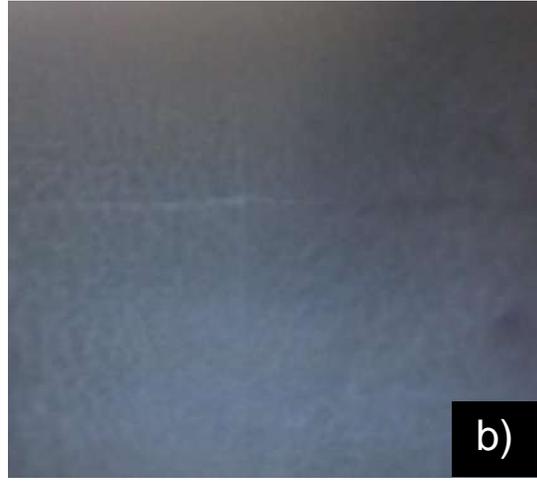
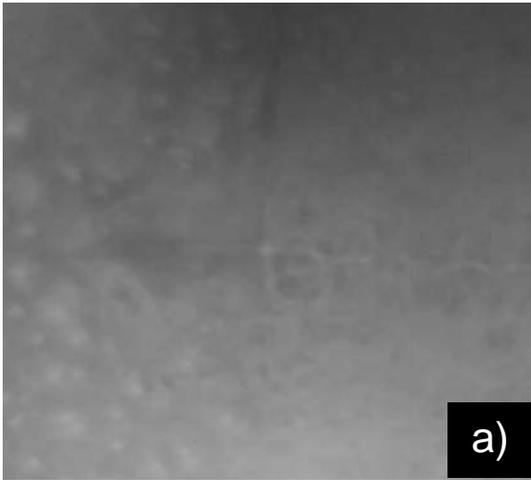


Figura 33. Espectro Raman: a) MWCNTs y policaprolactama, b) compósitos con MWCNTs prístinos, c) compósitos con MWCNTs funcionalizados

#### 4.5 Microdureza Vickers

Después de que los compósitos de MWCNTs/policaprolactama fueron sometidos a distintas indentaciones en el microdurómetro, sobre la superficie de los mismos es posible observar una formación piramidal cuyo tamaño y forma depende de la dureza que posee cada uno de los compósitos analizados. La figura 34(a-h) muestra la huella de algunas muestras analizadas, pero no se distinguen fracturas ni halos de deformación plástica. La Figura 35a muestra un aumento de la microdureza en los compuestos S2, S5 y S8 en comparación con el polímero prístino (S1). Se obtuvieron valores entre 15 y 55 HV en los compósitos S3, S6, S9, S11, S13 y S15 (figura 35b). Los mejores resultados se obtuvieron en materiales compuestos con 4% wt. de MWCNT; la figura 35c muestra valores por encima de 100 HV (S4, S7, S10, S12, S14 y S16) que demuestran una mejora significativa en la microdureza. Aumentar la dureza hasta 12 veces (1200%) en los compuestos MWCNT/policaprolactama es uno de los resultados más destacados de la presente investigación.



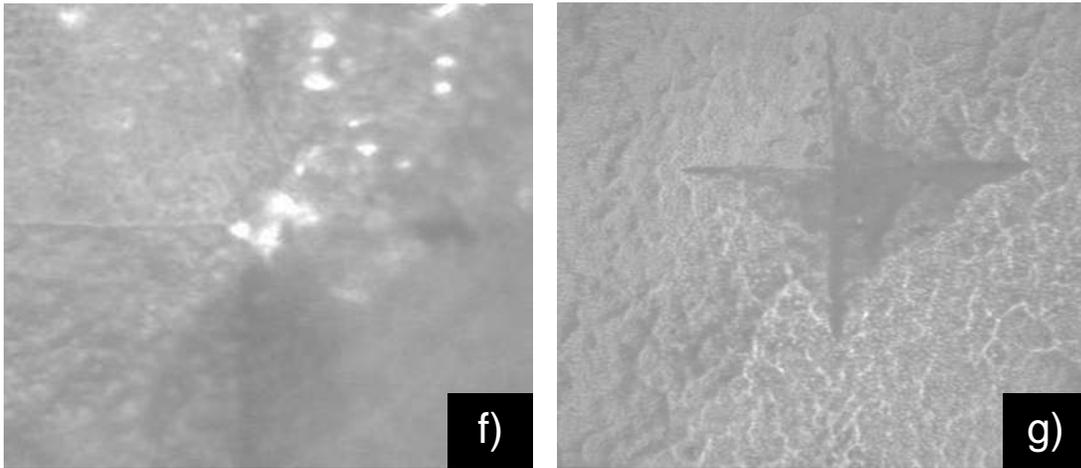
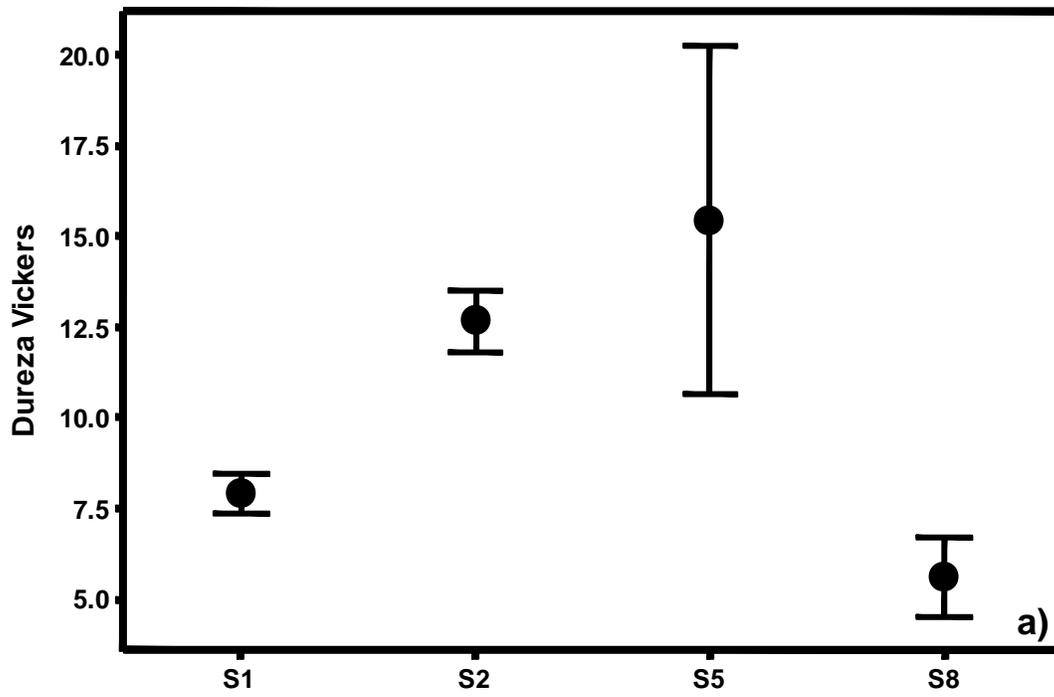


Figura 34. Huella piramidal para los compósitos de MWCNTs/policaprolactama: a) S1, b)S3, c)S4, d)S5, e)S7, f)S10, g)S14, h)S16.



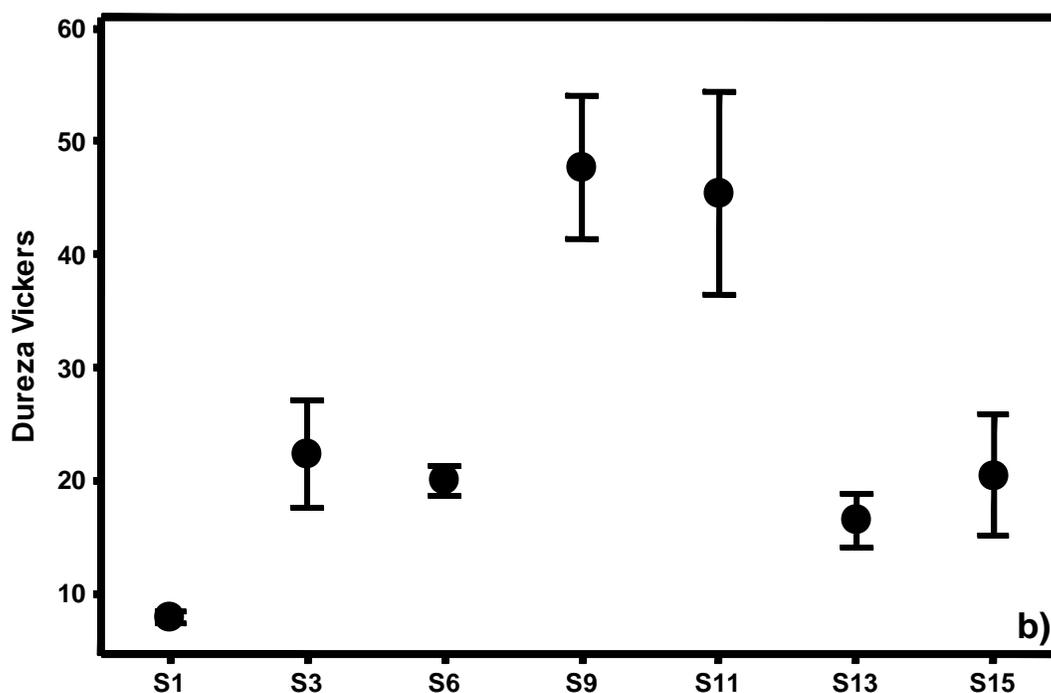


Figura 35. Concentración de MWCNTs: a) 1% wt. b) 2% wt. c) 4% wt.

Los detalles del análisis de varianza (ANOVA) se muestran en la tabla 7. Los valores obtenidos para la prueba F y la probabilidad (8.59 y 0.002) confirman una significancia estadística entre la concentración de MWCNTs y el aumento en los valores de dureza empleando un nivel de confianza del 95% [88]. La figura 36 muestra el comportamiento que tienen los valores de dureza al aumentar la concentración de MWCNTs debido a la interacción que existe entre los nanotubos de carbono y el polímero. Zhang y Liu reportaron aumentos de dureza entre 40 y 50% incorporando 1% wt. de MWCNTs en la matriz de policaprolactama a través del método de mezclado en fundido [56-57].

Tabla 7. ANOVA para los resultados de dureza Vickers

	GL	Suma de cuadrados	Cuadrados Medios	Valor F	Probabilidad
Modelo	3	22405.02	7468.34	8.59	0.002
Error	12	10442.88	870.23		
Total	15	32847.90			

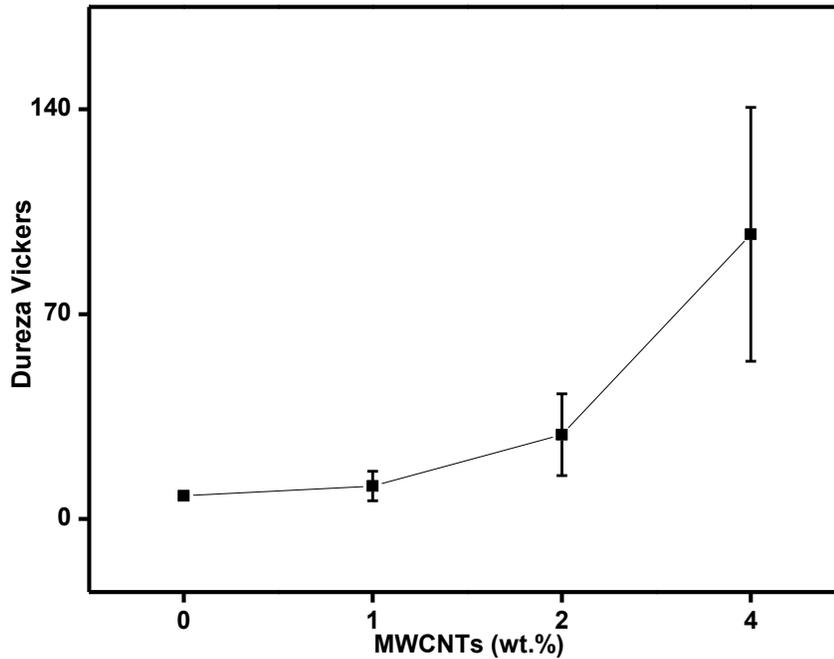


Figura 36. Comportamiento de la dureza acorde al aumento en la concentración de MWCNTs

#### 4.6 Conductividad eléctrica

La resistividad y conductividad eléctrica de los compósitos de MWCNTs/policaprolactama (con la incorporación de 4% wt. de MWCNTs funcionalizados) se muestran en la tabla 8. Los compósitos S12 y S14 mostraron una mejora en la conductividad eléctrica probada por los métodos de dos puntos y Van der Pauw.

Tabla 8. Resultados de resistividad y conductividad eléctrica

Muestra	MWCNTs (wt. %)	Resistividad eléctrica adquirida por el método		Conductividad eléctrica adquirida por el método	
		Dos puntos	Van der Pauw	Dos puntos	Van der Pauw
		( $\Omega$ .cm)	( $\Omega$ .cm)	(S/cm)	(S/cm)
S12	4	$7.7 \times 10^5$	$6.7 \times 10^5$	$1.29 \times 10^{-6}$	$1.49 \times 10^{-6}$
S14	4	$1.1 \times 10^5$	$1.0 \times 10^5$	$0.89 \times 10^{-6}$	$0.98 \times 10^{-6}$

Resultados similares de resistividad eléctrica fueron reportados por Krause et al. ( $10 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ) incorporando 5% wt. de MWCNTs en la matriz de policaprolactama mediante mezclado en fundido [55]. Sin embargo, se obtuvieron mejores resultados de conductividad en la presente investigación (Tabla 7) con respecto a lo reportado por Meincke y Schartel, con valores alrededor de  $1 \times 10^{-11}$  y  $1 \times 10^{-8}$  S/cm respectivamente en los compuestos obtenidos mediante la adición de 4 y 5 % wt. de MWCNTs en matriz de policaprolactama a través de la técnica de extrusión de gemelos corotantes [89, 90]. Los nanotubos de carbono incorporados en la presente investigación fueron sometidos a un proceso de funcionalización por lo que dicho proceso permite una mejor interacción química entre los MWCNTs y el polímero provocando mejoras en algunas de las propiedades del material obtenido como conductividad eléctrica, este comportamiento fue reportado en la investigación de Granados y colaboradores [91].

Yuxun et al. sintetizaron compósitos de grafito (2% vol)/policaprolactama por polimerización de intercalación, obteniendo valores alrededor de  $10 \times 10^{-4}$  S/cm [92]. Los compuestos de grafeno/policaprolactama, utilizados como sensores químicos para el monitoreo de gases, se sintetizaron mediante el método de autoensamblaje asistido por vacío con reportando valores de conductividad eléctrica del orden de  $2.5 \times 10^{-5}$  S/cm [93].

Con base a los valores obtenidos de conductividad eléctrica, es posible considerar a los compuestos S12 y S14 para ser utilizados en dispositivos antiestáticos en la industria electrónica y sensores de resistencia química.

Acorde a los resultados reportados por otros autores en diferentes investigaciones con los valores de dureza obtenidos y mejoras en la conductividad es posible considerar a los compósitos sintetizados en la presente investigación como materiales con potencial para ser utilizados en áreas de la industria automotriz y electrónica. Es importante recalcar que los nanotubos de carbono incorporados (prístinos y funcionalizados) fueron sintetizados a través del método de CVD. Este método es el que nuestro de equipo de trabajo ha venido desarrollando y mejorando con la finalidad de estandarizar el proceso de obtención de nanotubos de carbono.

Un factor adicional a considerar es que el método mediante el cual se añadieron grupos funcionales a los nanotubos de carbono fue propuesto por nuestro equipo de trabajo y es un método amigable con el medio ambiente evitando el uso de tratamientos agresivos (uso de ácidos) con las nanoestructuras de carbono y minimizando los riesgos para las personas.

Por las razones previamente descritas es posible considerar a los resultados más destacados de esta investigación al aumento en la dureza de hasta 1200% con respecto al polímero prístino. En la literatura consultada los resultados mejoran hasta en un 100% los valores de dureza. Por otro lado, la presencia de conductividad eléctrica en los compósitos y según lo reportado por diversos autores, los valores obtenidos en la presente investigación son similares y con la posibilidad de aplicarse en distintas aplicaciones como por ejemplo: sensor químico y/o dispositivos antiestáticos entre otras aplicaciones.

## CAPÍTULO V CONCLUSIONES

- Fue posible la obtención de un material compuesto incorporando nanotubos de carbono multicapa y policaprolactama con mejoramiento de la dureza y conductividad eléctrica.
- Las micrografías de SEM confirmaron la obtención de MWCNTs con longitudes de alrededor de 190  $\mu\text{m}$  y diámetros de 30-60 nm mediante el método de CVD utilizando benceno como precursor y ferroceno como catalizador.
- Las micrografías de SEM confirmaron la obtención de MWCNTs enredados de diámetros entre 40 y 80 nm y la presencia de otras nanoestructuras de carbono (nanobeads) mediante el método de CVD utilizando hexano como precursor y una barra de acero como catalizador.
- Mediante la espectroscopía de energía dispersa (EDS) para los MWCNTs obtenidos a partir de benceno y ferroceno se confirmó que el porcentaje atómico de carbono es superior al 90%, con presencia mínima de hierro y oxígeno.
- Para los MWCNTs obtenidos a partir de hexano y la barra de acero se observó que el porcentaje atómico de carbono se encuentra alrededor del 95% en las muestras sintetizadas con presencia mínima de oxígeno, hierro y cromo.
- Para garantizar un alto porcentaje atómico de carbono en los MWCNTs obtenidos a partir de hexano y barra de acero, se utilizó el diseño de experimentos de Taguchi mediante el cual se confirmó que las condiciones que garantizan el mayor contenido carbónico es sintetizar MWCNTs a 750  $^{\circ}\text{C}$  con un flujo de argón de 80 ml/min durante 30 minutos.

- Se propuso el método de funcionalización de MWCNTs por oxidación durante el tratamiento térmico.
- Los MWCNTs funcionalizados analizados a través de la espectroscopia de energía dispersa (EDS) muestran un incremento en la cantidad de oxígeno conforme aumenta la temperatura y un decremento en el porcentaje de carbono demostrando que las temperaturas óptimas para el proceso de funcionalización mediante tratamiento térmico están entre 350 y 400 °C.
- Las micrografías de SEM para las muestras sometidas a tratamiento térmico muestran la presencia de nanoestructuras no definidas en temperaturas superiores a 400 °C, lo que se comprueba mediante EDS con el aumento del porcentaje atómico de hierro y oxígeno y pérdida significativa del porcentaje atómico del carbono.
- El espectro Raman para los MWCNTs a partir de benceno y ferroceno mostró las bandas G, D y G' a 1570, 1360 y 2600  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, características de los MWCNTs para todas las muestras realizadas.
- El espectro Raman para los MWCNTs a partir de hexano y barra de acero mostró las bandas G, D, y G' a 1575, 1365 y 2650  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. La intensidad de las mismas fue mayor en las muestras donde se utilizó una temperatura de 750 °C (experimento 3 y 4).
- El espectro Raman para los MWCNTs funcionalizados mostró las bandas G, D y G' a valores similares reportados anteriormente, pero con ensanchamiento de la banda G y D al incrementar la temperatura de oxidación, confirmando la presencia de una mayor cantidad de defectos causados por la funcionalización.

- Los resultados de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) muestran los espectros típicos de MWCNTs prístinos y la presencia de los grupos funcionales hidroxilos (OH) y carboxilos (COOH) en lo MWCNTs funcionalizados.
- El ácido clorhídrico (HCl-38 y HCl-19%) y ácido fórmico (HCOOH-88%) probaron ser solventes idóneos para la formación de compósitos de la policaprolactama.
- Fue posible la incorporación de MWCNTs (1, 2 y 4 wt%.) prístinos y funcionalizados en la matriz de policaprolactama mediante el método de mezclado en solución.
- Las imágenes obtenidas a partir de SEM mostraron la incorporación de MWCNTs en la matriz de policaprolactama sobre la superficie y de forma transversal para los compósitos donde se utilizó HCl (38 y 19%) como solvente.
- Se observó la presencia de puntos blancos (white dots) en las muestras donde se utilizó HCOOH (88%) como solvente, resultados que son similares a los reportados por diversos autores.
- Los resultados obtenidos de FTIR para los compósitos de MWCNTs/policaprolactama muestran la interacción del polímero con los MWCNTs.
- En los compósitos de MWCNTs/policaprolactama las bandas características de los nanotubos de carbono (G, D y G') no se observaron en el espectro Raman debido a la interacción química que existe y un efecto de

encapsulamiento presentado en los materiales compuestos. También las bandas características de policaprolactama.

- Las pruebas de microdureza realizadas a todos los compósitos de MWCNTs/policaprolactama mostraron incrementos significativos para todas las concentraciones siendo el mínimo aumento del 100% con tres solventes con 1 wt.% de MWCNTs incorporados y aumento máximo de 1200% con tres solventes con 4% de MWCNTs.
- Para medir la resistividad eléctrica del material compuesto se utilizó el método de los dos puntos y el método de Van der Pauw con lo que se demostró que los compósitos S12 y S14 presentaron mejoramiento en la conductividad eléctrica con valores de  $1.49 \times 10^{-6}$  y  $0.98 \times 10^{-6}$  S/cm respectivamente.
- Estos resultados confirman que es posible incorporar MWCNTs prístinos y funcionalizados en la matriz de policaprolactama con el mejoramiento significativo de la dureza y de la conductividad eléctrica del material obtenido. con la finalidad de que pueda ser utilizado en diferentes áreas de la industria. Los análisis realizados a los compósitos muestran que existió interacción entre los nanotubos de carbono y el polímero por la dureza del compuesto incrementó significativamente. El proceso de funcionalización utilizado (oxidación mediante tratamiento térmico) permitió que se añadieran grupos funcionales (OH y COOH) permitiendo la interacción química entre los MWCNTs y policaprolactama mejorando la dispersión y contribuyendo en mejores resultados la conductividad eléctrica, así como corriente eléctrica fluyera en los compuestos aprovechando la hibridación de los nanotubos de carbono.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alonso J.A. Rubio A., "Nanotubos de carbono, nuevos sensores químicos", *Investigación y Ciencia*, (2003). 295.
2. Zhu, Z., Garcia-Gancedo, L., Flewitt, A. J., Xie, H., Moussy, F., & Milne, W. I. "A critical review of glucose biosensors based on carbon nanomaterials: carbon nanotubes and graphene." *Sensors*, (2012). 12,5, 5996-6022.
3. Llobet, E. "Gas sensors using carbon nanomaterials: A review." *Sensors and Actuators B: Chemical*. (2013). 179, 32-45.
4. Eletsii, Aleksandr Valentinovich. "Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials." *Physics-Uspekhi*. 50,3, (2007). 225-261.
5. Bainbridge, William S. "Societal implications of nanoscience and nanotechnology." *Springer*. (2001).
6. Terrones, M., Botello-Méndez, A. R., Campos-Delgado, J., López-Urías, F., Vega-Cantú, Y. I., Rodríguez-Macías, F. J. & Terrones, H. "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications." *Nanotoday*. 5,4, (2010). 351-372.
7. Mojica, M., Alonso, J.A, and Mendez, F. "Synthesis of fullerenes." *Journal of Physical Organic Chemistry*. 26,7, (2013). 526-539.
8. Schmalz, T. G., Seitz, W. A., Klein, D. J., & Hite, G. E "C60 carbon cages." *Chemical physics letters*. 130,3, (1986). 203-207.
9. Goroff, N. S. "Mechanism of fullerene formation." *Accounts of chemical research*. 29,2, (1996). 77-83.
10. Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., & Kim, P. "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene." *Nature*. 438,7065, (2005). 201.
11. Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., & Geim, A. K. "Two-dimensional atomic crystals." *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 102,30, (2005). 10451-10453.
12. Wakabayashi, K. "Electronic transport properties of nanographite ribbon junctions." *Physical Review B*. 64,12, (2001). 125428.

13. Zhang, Y., Small, J. P., Pontius, W. V., & Kim, P. "Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices." *Applied Physics Letters*. 86,7, (2005). 073104.
14. Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., & Geim, A. K. "Raman spectrum of graphene and graphene layers." *Physical review letters*. 97,18, (2006).187401.
15. Iijima, S., & Ichihashi, T. "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter." *Nature*. 363,6430, (1993). 603.
16. Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., & Gun'ko, Y. K. "Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites." *Carbon*. 44,9, (2006). 1624-1652.
17. Scott, C. D., Arepalli, S., Nikolaev, P., & Smalley, R. E. "Growth mechanisms for single-wall carbon nanotubes in a laser-ablation process." *Applied Physics A*. 72,5, (2001). 573-580.
18. Zhao, P., Wang, P., Zhang, Z., Fang, C., Wang, Y., Zhai, Y., & Liu, D. "Electronic transport properties of a diarylethene-based molecular switch with single-walled carbon nanotube electrodes: The effect of chirality." *Solid State Communications*. 149,24, (2009). 928-931.
19. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. "Raman spectroscopy of carbon nanotubes." *Physics reports*. 409,2, (2005). 47-99.
20. Gogotsi, Y. "Nanotubes and nanofibers." *CRC press*. (2006).
21. Sugai, T., Yoshida, H., Shimada, T., Okazaki, T., Shinohara, H., & Bandow, S. "New synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes by high-temperature pulsed arc discharge." *Nanoletters*. 3,6, (2003). 769-773.
22. Chrzanowska, J., Hoffman, J., Małolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Kowalewski, T. A., Szymanski, Z., & Stobinski, L. "Synthesis of carbon nanotubes by the laser ablation method: Effect of laser wavelength." *Physica status solidi b*. 252,8, (2015).1860-1867.
23. Terrones, M. "Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes." *Annual review of materials research*. 33,1, (2003). 419-501.

24. Afre, R. A., Soga, T., Jimbo, T., Kumar, M., Ando, Y., Sharon, M., & Umeno, M. "Carbon nanotubes by spray pyrolysis of turpentine oil at different temperatures and their studies." *Microporous and Mesoporous Materials*. 96,3, (2006).184-190.
25. Che, G., Lakshmi, B. B., Martin, C. R., Fisher, E. R., & Ruoff, R. S. "Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method." *Chemistry of Materials*. 10,1, (1998). 260-267.
26. Kong, J., Cassell, A. M., & Dai, H. "Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes." *Chemical Physics Letters*. 292,4, (1998). 567-574.
27. Kumar, M., & Ando, Y. "Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production." *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 10,6, (2010). 3739-3758.
28. Couteau, E., Hernadi, K., Seo, J. W., Thien-Nga, L., Mikó, C., Gaal, R., & Forro, L. "CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO<sub>3</sub> catalyst support for large-scale production." *Chemical Physics Letters*, 378,1, (2003). 9-17.
29. Granados-Martínez, F. G., Contreras-Navarrete, J. J., García-Ruiz, D. L., Gutiérrez-García, C. J., Durán-Navarro, A., Gama-Ortega, E. E. & Mondragón-Sánchez, M. L. "MWCNTs synthesis from butanol, diethyl ether, ethyl acetate and hexane by chemical vapor deposition with a stainless steel core as catalyst." *Superficies y vacío*. 28,4, (2015).108-110.
30. Granados-Martínez, F. G., Contreras-Navarrete, J. J., García-Ruiz, D. L., Gutiérrez-García, C. J., Durán-Navarro, A., Gama-Ortega, E. E. & Domratheva-Lvova, L. "Carbon Nanotubes Synthesis from Four Different Organic Precursors by CVD." *MRS Online Proceedings Library Archive*. (2016).1817.
31. Carraher Jr, C. E. Seymour/Carraher's "Polymer chemistry." *CRC Press*. (2003).
32. Flory, P. J. "Principles of polymer chemistry." *Cornell University Press*. (1953).
33. Fort, R. "Polímeros sintéticos para la conservación de materiales pétreos." *Ciencia, Tecnología y Sociedad para una conservación sostenible del patrimonio pétreo*. (2007). 71-82.
34. Otero, T. F. "Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas." *Revista Iberoamericana de polímeros*. 4,4, (2003).1-50.

35. Kricheldorf, H. R., Berl, M., & Scharnagl, N. "Poly (lactones). 9. Polymerization mechanism of metal alkoxide initiated polymerizations of lactide and various lactones." *Macromolecules*. 21,2, (1988). 286-293.
36. Grande, C. D., & Zuluaga, "F. Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible, RAFT: una revisión del mecanismo y el alcance de la técnica." *Revista Iberoamericana de polímeros*. 11,5, (2010).339-359.
37. Pinzón, J. E., Martínez, J. H., Espinosa, A., Pérez, A., & Narvárez, P. C. "Polimerización de ácido (DL) láctico mediante policondensación por fusión directa. Estudio cinético De la etapa de oligomerización." *Revista colombiana de química*. 35,2, (2006).
38. Guevara, J. L., Quijada, R., Saavedra, P., Palza, H., & GALLAND, G. B. "Estudio de la polimerización de propeno utilizando diferentes catalizadores metalocenos." *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*. 47,2, (2002). 81-90.
39. Mark, J. E. (Ed.). "Polymer data handbook." Oxford University Press. (2009).
40. Tokiwa, Y., Calabia, B., Ugwu, C., & Aiba, S. "Biodegradability of plastics." *International journal of molecular sciences*. 10,9, (2009). 3722-3742.
41. Mallick, P. K. "Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design." *CRC press*. (2007).
42. Jogi, B. F., Sawant, M., Kulkarni, M., & Brahmankar, P. K. "Dispersion and performance properties of carbon nanotubes (CNTs) based polymer composites: a review." *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*. 2,04, (2012). 69.
43. Bauhofer, W., & Kovacs, J. Z. "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites." *Composites Science and Technology*. 69,10, (2009). 1486-1498.
44. Hanemann, T., & Szabó, D. V. "Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications." *Materials*. 36, (2010). 3468-3517.
45. De Volder, M. F., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., & Hart, A. J. "Carbon nanotubes: present and future commercial applications." *Science*. 339,6119, (2013). 535-539.
46. Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & De Heer, W. A. "Carbon nanotubes--the route toward applications." *Science*. 297,5582, (2002). 787-792.

47. Qian, D., Dickey, E. C., Andrews, R., & Rantell, T. "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites." *Applied physics letters*. 76,20, (2000). 2868-2870.
48. Velasco-Santos, C., Martinez-Hernandez, A. L., Fisher, F., Ruoff, R., & Castano, V. M. "Dynamical–mechanical and thermal analysis of carbon nanotube–methylethyl methacrylate nanocomposites." *Journal of Physics D: Applied Physics*. 36,12, (2003). 1423.
49. Cadek, M., Coleman, J. N., Barron, V., Hedicke, K., & Blau, W. J. "Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites." *Applied physics letters*. 81,27, (2002). 5123-5125.
50. Li, X., Gao, H., Scrivens, W. A., Fei, D., Xu, X., Sutton, M. A., & Myrick, M. L. "Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites." *Nanotechnology*. 15,11, (2004). 1416.
51. Valentini, L., Puglia, D., Carniato, F., Boccaleri, E., Marchese, L., & Kenny, J. M. "Use of plasma fluorinated single-walled carbon nanotubes for the preparation of nanocomposites with epoxy matrix." *Composites Science and Technology*. 68,3, (2008). 1008-1014.
52. Koerner, H., Liu, W., Alexander, M., Mirau, P., Dowty, H., & Vaia, R. A. "Deformation–morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube—thermoplastic polyurethane nanocomposites." *Polymer*. 46,12, (2005). 4405-4420.
53. Bokobza, L. "Mechanical, electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotube-reinforced elastomers." *Vibrational Spectroscopy*. 51,1, (2009).52-59.
54. Kodgire, P. V., Bhattacharyya, A. R., Bose, S., Gupta, N., Kulkarni, A. R., & Misra, A. "Control of multiwall carbon nanotubes dispersion in polyamide6 matrix: An assessment through electrical conductivity." *Chemical physics letters*. 432,46, (2006). 480-485.
55. Krause, B., Pötschke, P., & Häußler, L. "Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites." *Composites Science and Technology*. 69,10, (2009). 1505-1515.

56. Zhang, W. D., Phang, I. Y., & Liu, T. X. "Growth of Carbon Nanotubes on Clay: Unique Nanostructured Filler for High-Performance Polymer Nanocomposites." *Advanced materials*. 18,1, (2006).73-77.
57. Liu, T., Phang, I. Y., Shen, L., Chow, S. Y., & Zhang, W. D. "Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites." *Macromolecules*. 37,19, (2004). 7214-7222.
58. Anastas, P. T., & Warner, J. C. "Green chemistry: theory and practice." *Oxford university press*. 30, (2000).
59. Liao, H. C." A data envelopment analysis method for optimizing multi-response problem with censored data in the Taguchi method." *Computers & Industrial Engineering*. 46,4, (2004). 817-835.
60. Taguchi, G., & Phadke, "M. S. Quality engineering through design optimization. In Quality Control, Robust Design, and the Taguchi Method." *Springer, Boston, MA*. (1989).77-96.
61. Avilés, F., Cauich-Rodríguez, J. V., Moo-Tah, L., May-Pat, A., & Vargas-Coronado, R. "Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization." *Carbon*, 47,13, (2009). 2970-2975.
62. Contreras-Navarrete, J. J., Granados-Martínez, F. G., Domratheva-Lvova, L., Flores-Ramírez, N., Cisneros-Magaña, M. R., García-González, L. Mondragón-Sánchez, M. L. "MWCNTs oxidation by thermal treatment with air conditions." *Superficies y vacío*. 28,4, (2015). 111-114.
63. Contreras-Navarrete, J. J., Ambriz-Torres, J. M., Gutiérrez-García, C. J., Granados-Martínez, F. G., Flores-Ramírez, N., Vásquez-García, S. R. & Domratheva-Lvova, L. (2018). "Electrical conductivity and Vickers hardness enhancement by pristine and functionalized MWCNTs incorporation in polycaprolactam matrix." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 29, 18 (2017). 1776-15783.
63. Li, Y., Zhang, X., Tao, X., Xu, J., Chen, F., Huang, W., & Liu, F. "Growth mechanism of multi-walled carbon nanotubes with or without bundles by catalytic deposition of methane on Mo/MgO." *Chemical physics letters*. (2004). 386,1-3, 105-110.

64. Satishkumar, B. C., Govindaraj, A., & Rao, C. N. R. "Bundles of aligned carbon nanotubes obtained by the pyrolysis of ferrocene–hydrocarbon mixtures: role of the metal nanoparticles produced in situ." *Chemical Physics Letters*. (1999), 307,3-4, 158-162.
65. Lim, D. K., Shibayanagi, T., & Gerlich, A. P. "Synthesis of multi-walled CNT reinforced aluminium alloy composite via friction stir processing." *Materials Science and Engineering: A*. 507,1, (2009). 194-199.
66. Ambriz-Torres, J. M., Granados-Martínez, F. G., de Jesús Contreras-Navarrete, J., Gutiérrez-García, C. J., García-Ruiz, D. L., de Lourdes Mondragón-Sánchez, M., & Domratcheva-Lvova, L. "Carbon nanotubes and carbon nanobeads synthesis by one-pot chemical vapor deposition method: morphology and crystallinity." *Materials Research Express*. 5,8, (2018). 085008.
67. Mhetre, S. K., Patra, P. K., Kim, Y. K., & Warner, S. B. "In-situ polymerized nylon 6/mwnt nanocomposite fibers." *Research Journal of Textile and Apparel*. 11,3, (2007). 35-41.
68. Xia, H., Wang, Q., & Qiu, G. "Polymer-encapsulated carbon nanotubes prepared through ultrasonically initiated in situ emulsion polymerization." *Chemistry of materials*. 15,20, (2003). 3879-3886.
69. Scaffaro, R., Maio, A., & Tito, A. C. "High performance PA6/CNTs nanohybrid fibers prepared in the melt." *Composites Science and Technology*. 72,15, (2012). 1918-1923.
70. Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS, Vyvyan JA. "Introduction to spectroscopy." 4<sup>th</sup> ed. Boston: Cengage Learning (2009). 43-47.
71. Teng, L. H. "IR study on surface chemical properties of catalytic grown carbon nanotubes and nanofibers." *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, (2008). 9,5, 720-726.
72. Jung, Y. S., & Jeon, D. Y. "Surface structure and field emission property of carbon nanotubes grown by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition." *Applied surface science*. (2002). 193,1-4, 129-137.

73. Mahmood, N., Islam, M., Hameed, A., Saeed, S. "Polyamide 6/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites with modified morphology and thermal properties." *Polymers*, (2013). 5,4, 1380-1391.
74. Yuan, X. X., Zhou, Q., Li, X. Y., Yang, P., Yang, K. K., & Wang, Y. Z. "Degradation of nylon 6 to produce a "pseudo" amino acid ionic liquid." *Polymer Degradation and Stability*, (2014). 109, 171-174.
75. Stobinski L, Lesiak B, Kövér L, Tóth J, Biniak S, Trykowski G, et al. "Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods." *Journal of Alloys and Compounds*. 501,1, (2010). 77-84.
76. Navarro-Pardo, F., Martínez-Barrera, G., Martínez-Hernández, A. L., Castaño, V. M., Rivera-Armenta, J. L., Medellín-Rodríguez, F., & Velasco-Santos, C. "Effects on the thermo-mechanical and crystallinity properties of nylon 6, 6 electrospun fibres reinforced with one dimensional (1D) and two dimensional (2D) carbon." *Materials*. (2013). 6,8, 3494-3513.
77. Wang, X. C., Wang, P. Y., Ren, L. F., & Qiang, T. T. "Moderate hydrolysis of nylon 6 fabric with different acids." In *Advanced Materials Research* (2011). 331, 347-351.
78. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. "Raman spectroscopy of carbon nanotubes." *Physics reports*. 409,2, (2005). 47-99.
79. Shiratori, Y., Hiraoka, H., Yamamoto, M. "Vertically aligned carbon nanotubes produced by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition at low temperature and their growth mechanism." *Materials chemistry and physics*, (2004). 87,1, 31-38.
80. S. Lefrant, I. Baltog, M. Baibarag, J. Schreiber, O. Chauvet, *Phys. Rev. B* 65, 235 (2002).
81. Jung, Y. S., Jeon, D. Y. "Surface structure and field emission property of carbon nanotubes grown by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition." *Applied surface science*, (2002). 193,1-4, 129-137.

82. Antunes, E. F., Lobo, A. O., Corat, E. J., & Trava-Airoldi, V. J. "Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes." *Carbon*, (2007).45,5, 913-921.
83. Costa, S., Borowiak-Palen, E., Kruszynska, M., Bachmatiuk, A., & Kalenczuk, R. J. "Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy." *Materials Science-Poland*. 26,2, (2008). 33-441.
84. Granados-Martínez, F. G., Domratcheva-Lvova, L., Flores-Ramírez, N., García-González, L., Zamora-Peredo, L., & Mondragón-Sánchez, M. D. L. "Composite Films from Polystyrene with Hydroxyl end Groups and Carbon Nanotubes." *Materials Research*. 19, (2016). 133-138.
85. Lee, J. G., Kim, D. Y., Mali, M. G., Al-Deyab, S. S., Swihart, M. T., & Yoon, S. S. "Supersonically blown nylon-6 nanofibers entangled with graphene flakes for water purification." *Nanoscale*. 7,45, (2015).19027-19035.
86. Stuart, B. H. "A Fourier transform Raman study of water sorption by Nylon 6." *Polymer bulletin*. 33,6, (1994).681-686.
87. Rahmat, M., & Hubert, P. "Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: a review." *Composites Science and Technology*. 72,1, (2011).72-88.
88. Bingham, N. H., & Fry, J. M. "Regression: Linear models in statistics." *Springer Science & Business Media*. (2010).
89. Meincke, O., Kaempfer, D., Weickmann, H., Friedrich, C., Vathauer, M., & Warth, H. "Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene." *Polymer*. 45,3, (2004). 739-748.
90. Schartel, B., Pötschke, P., Knoll, U., & Abdel-Goad, M. "Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites." *European Polymer Journal*. 41,5, (2005). 1061-1070.
91. Granados-Martínez, F. G., Domratcheva-Lvova, L., Flores-Ramírez, N., García-González, L., Zamora-Peredo, L., & Mondragón-Sánchez, M. D. L. "Composite Films from Polystyrene with Hydroxyl end Groups and Carbon Nanotubes." *Materials Research*, 19, (2016).133-138.

92. Pan, Y. X., Yu, Z. Z., Ou, Y. C., & Hu, G. H. "A new process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 38,12, (2000). 1626-1633.

93. Rañola, R. A. G., Kalaw, J. M., Sevilla, F. B. "Graphene/Nylon-6 chemiresistor sensor for trimethylamine gas sensing." In *Applied Mechanics and Materials*. (2014). 492, 321-325.

## APÉNDICE

Con los resultados obtenidos de la presente investigación se tuvo la oportunidad de realizar distintas actividades de divulgación de los resultados obtenidos. Dichas actividades se describen a continuación.

### 2015

- Participación oral en el IV Reunión de Materia Condensada organizada por la Sociedad Mexicana de Física con el tema "Síntesis de nanotubos de carbono a partir de hexano, por el método de CVD".
- Participación póster en el International Material Research Congress and Exposition con el tema: "Carbon Nanotubes Synthesis from Four Different Organic Precursors by CVD."
- Publicación del artículo titulado: "Carbon Nanotubes Synthesis from Four Different Organic Precursors by CVD." en la revista: MRS online proceedings library archive. Id: <https://doi.org/10.1557/opl.2016.53>
- Publicación del artículo: MWCNTs synthesis from butanol, diethyl ether, ethyl acetate and hexane by chemical vapor deposition with a stainless steel core as catalyst." En la revista Superficies y vacío con ISSN: 1665-3521. Vol. 18. No. 4.
- Participación oral en el VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum con el tema: "MWCNTs by thermal treatment with air conditions."

- Publicación del artículo: “MWCNTs oxidation by thermal treatment with air conditions” En la revista *Superficies y vacío con ISSN: 1665-3521. Vol. 18. No. 4.*
- Participación oral en el 10mo Congreso Estatal de Ciencia Tecnología e Innovación con el tema: “Síntesis y caracterización de nanotubos de carbono a partir de la método de deposición química de vapor.”
- Participación oral en el 12vo Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales organizado por el Instituto de Investigación en Materiales y Metalurgia de la UMSNH con el tema: “Oxidación de nanotubos de carbono a través de tratamiento térmico.”

## 2016

- Presentación modalidad cartel en el XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ con el tema: “SINTESIS VERDE DE MWCNTs POR CVD A PARTIR DE ISO PROPANOL.”
- Presentación modalidad cartel en el XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ con el tema: “OBTENCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO POR SÍNTESIS VERDE DE ETANOL.”
- Presentación modalidad oral en el International Material Research Congress con el tema: “Morphology and Crystallinity of cnts and nanobeads obtained by cvd.”
- Presentación modalidad póster en el International Material Rsearch Congress con el tema: “Synthesis of 1D carbon nanomaterials with a low environmental impact process.”
- Presentación modalidad oral en el International Mechanical Congress and Exposition-ASME con el tema: “
- Presentación de cartel Presentación de cartel en la 9na Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica con el tema “Desarrollo de un material en base a nanotubos de carbono”.
- Participación oral en el 8vo Congreso Estatal de Ciencia Tecnología e Innovación (**ISSN: 2007-8617**) con el tema “Caracterización por FTIR de composito con nanotubos de carbono”.

- Presentación de cartel en el X Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales (**ISBN: 970-9798-09-8**) con el tema “Síntesis de CNTs en un Reactor CVD con Núcleo Concéntrico”.

## **2017**

- Participación oral en el XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ (**ISBN: 978-607-95593-2-8**) con el tema “Análisis de policaprolactama/MWCNTs a través de Raman y Microdureza Vickers”.
- Participación oral en el XXXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ (**ISBN: 978-607-95593-2-8**) con el tema “APLICACIÓN DE DOE EN LA OBTENCIÓN DE NANOMATERIALES DE CARBONO”.
- Estancia de investigación en el Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruz.
- Participación Oral en el XXVI International Material Research Congress and Exposition con el tema: “INCORPORATION OF PRISTINE AND FUNCTIONALIZED MWCNTs IN POLYCAPROLACTAM MATRIX.”
- Participación Oral en el XXVI International Material Research Congress and Exposition con el tema: “SYNTHESIS OF CARBON MICRO- AND NANOSPHERES FROM ANTHRACENE BY CVD”
- Participación Oral en el XXVI International Material Research Congress and Exposition con el tema: “MWCNTs–PSOH DISPERSION AND INTERACTION USING LOW MAGNETIC FIELDS.”
- Participación Oral en el XXVI International Material Research Congress and Exposition con el tema: “CARBON NANOSTRUCTURES FROM PINE’S COLOPHONY.”
- Participación Oral en el XXVI International Material Research Congress and Exposition con el tema: “GROWTH OF CARBON NANOSTRUCTURES BY CVD USING NAPHTHALENE.”

- Participación en el XII Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación con el tema: “Análisis de compuestos de poliamida 6/MWCNTs funcionalizados.”

## 2018

- Publicación del artículo titulado: “Mwcnts-PSOH Dispersion and Interaction Using Low Magnetic Fields.” en la revista MRS advances. **ISSN: 2059-8521** <https://doi.org/10.1557/adv.2018.107>.
- Publicación del artículo titulado: “Electrical conductivity and Vickers hardness enhancement by pristine and functionalized carbón nanotubes in polycaprolactam matrix.” En la revista Journal of Materials Science: Materials in Electronic. **ISSN: 1573-482X** <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9302-y>
- Publicación del artículo titulado: “Carbon nanotubes and carbón nanobeads synthesis by one-pot chemical vapor deposition method: morphology and cristallinity” en la revista Materials Research Express. **ISSN: 2053-1591** <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad260>
- Estancia de Investigación en el Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana.
- Presentación del proyecto titulado: “Natural rubber as carbon source in nanospheres growth process through chemical vapor deposition method” en el First International Conference on Sustainable Water Treatment using nanomaterials.” Organizado por el Centro de Investigaciones Avanzadas del IPN.
- Participación oral en el XXVII International Material Research Congress con el tema: “ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES ENHANCEMENT OF PMMA AND PA6 BY FUCTIONALIZED MWCNTs ADDITION.”
- Publicación del artículo titulado: “Electrical and mechanical properties enhancing of PMMA and PA6 by functionalized MWCNTs addition.” En la revista MRS advances. **ISSN: 2059-8521** <https://doi.org/10.1557/adv.2018.600>

- Publicación del artículo titulado: “MWCNTs-polymer composites characterization through spectroscopies: FTIR and Raman.” En la revista MRS advances. **ISSN: 2059-8521.**

<https://doi.org/10.1557/adv.2018.627>