



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

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

TESIS:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOCOMPÓSITOS A BASE DE NANOTUBOS DE
CARBONO Y DE POLIMETILMETACRILATO”**

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

Presenta:

M.C. Jael Madaí Ambriz Torres

Directora de Tesis:

Dra. Lada Domratcheva Lvova

Co-Directora de Tesis:

Dra. Nelly Flores Ramírez

Morelia, Mich., Marzo 2020



AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo brindado para el desarrollo de este trabajo de investigación a las siguientes instituciones y programas:

- Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, especialmente al Posgrado de la Facultad de Ingeniería Mecánica, en la cual se llevó a cabo la mayor parte del trabajo desarrollado, al posgrado de la Facultad de Investigaciones metalúrgicas y al posgrado de la Facultad de Ingeniería Química.
- Universidad Nacional Autónoma de México- ENES unidad Morelia.
- Posgrado en metalurgia del Instituto Tecnológico de Morelia.
- Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa.
- Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología (Microna) de la Universidad Veracruzana.
- CONACYT por la beca proporcionada durante los estudios en el programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Mecánica y por la beca mixta otorgada para Movilidad Nacional que permitió realizar una estancia en la Universidad Veracruzana.
- Proyecto de Red de Colaboración de Cuerpos Académicos “Materiales Nanoestructurados” PRODEP (SEP) de la UMSNH.

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

- Primeramente deseo mostrar mi más sincero agradecimiento a Dios por haberme dado la oportunidad de permanecer con vida en la finalización de este trabajo de tesis.
- Agradezco a todas aquellas personas que apoyaron y que aportaron parte de su tiempo y conocimientos en la realización de este trabajo.
- A mis padres, los cuales se han esforzado por brindarme lo mejor de sí, y por haberme impulsado en tomar esta importante decisión.
- A mis hermanas que día con día me animaron para concluir esta etapa.
- A mis compañeros, los cuales me han brindado su valiosa amistad, tiempo y apoyo en los momentos requeridos.
- A mi directora de tesis la Dra. Lada Domratcheva de quien recibí grandes aportaciones además de brindarme su tiempo e impulsarme en mi desarrollo académico.
- A mi co-directora de tesis la Dra. Nelly Flores y a mis sinodales por su conocimiento y asesoría en el desarrollo de este proyecto.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	ii
DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABLAS.....	xii
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
ABREVIATURAS.....	xv
GLOSARIO.....	xvi
CAPÍTULO 1	17
1.1. Introducción.....	17
1.2. Objetivos.....	19
1.3. Justificación.....	19
1.4. Hipótesis.....	20
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	21
2.1. Nanomateriales.....	21
2.1.1. Fullerenos.....	21
2.1.2. Nanotubos de Carbono.....	22
2.1.2.1. <i>Clasificación de los nanotubos de carbono</i>	22
2.1.2.2. <i>Propiedades y aplicaciones de los Nanotubos de Carbono</i>	24
2.1.2.3. <i>Métodos de obtención de Nanotubos de Carbono</i>	25
2.1.2.4. <i>Descarga por arco eléctrico</i>	25
2.1.2.5. <i>Ablación láser</i>	26
2.1.2.6. <i>Deposición química en fase vapor (CVD)</i>	27

2.1.2.7. <i>Funcionalización de los CNTs</i>	27
2.1.3. <i>Nanofibras de Carbono</i>	28
2.1.4. <i>Nano y micro esferas de carbono</i>	29
2.1.4.1. <i>Propiedades y aplicaciones de esferas de nano y micro esferas de carbono</i>	31
2.2. <i>Polímeros</i>	32
2.2.1. <i>Polimetilmetacrilato (PMMA)</i>	33
2.2.1.1. <i>Métodos de síntesis de PMMA</i>	34
2.2.1.2. <i>Propiedades del polimetilmetacrilato (PMMA)</i>	35
2.3. <i>Compósitos de matriz polimérica con refuerzos de nanomateriales</i>	36
2.3.1. <i>Métodos de obtención de nanocompósitos a base de una matriz polimérica y nanotubos de carbono</i>	38
2.3.2. <i>Propiedades y aplicaciones de compósitos basados en nanoestructuras de carbono/PMMA</i>	40
2.4. <i>Técnicas de caracterización</i>	41
2.4.1. <i>Microscopía electrónica de barrido/dispersión de energía de rayos X</i> .	42
2.4.2. <i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	44
2.4.3. <i>Espectroscopía Raman</i>	45
2.5. <i>Pruebas de microdureza Vickers y resistividad eléctrica</i>	46
2.5.1. <i>Microdureza Vickers</i>	46
2.5.2. <i>Pruebas de resistividad eléctrica</i>	47
2.5.2.1. <i>Método de dos puntos</i>	47
2.5.2.2. <i>Método de cuatro puntos</i>	47
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	49
3.1. <i>Síntesis de esferas de carbono</i>	49
3.2. <i>Síntesis de nanotubos de carbono</i>	50

3.3. Funcionalización de nanotubos de carbono	51
3.4. Síntesis de PMMA	51
3.5. Obtención de compósitos de CNTs/PMMA por el método de mezclado en solución usando tolueno como disolvente	53
3.6. Obtención de compósitos de CNTs/PMMA y CSs/PMMA por el método de mezclado en solución/sonicación usando acetona como disolvente	54
3.7. Obtención de fibras poliméricas (PMMA) y compuestas (CSs/PMMA) por el método de electrohilado	55
3.8. Equipo de caracterización utilizado.....	56
3.8.1. <i>Microscopio electrónico de barrido</i>	56
3.8.2. <i>Espectrómetro Raman</i>	57
3.8.3. <i>Espectrofotómetro FTIR</i>	57
3.9. Equipo para pruebas de microdureza y resistividad eléctrica	58
3.9.1. <i>Microdurómetro Vickers</i>	58
3.9.2. <i>Equipos de resistividad eléctrica</i>	59
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
4.1. Muestras de nanoestructuras de carbono recolectadas (CSs y CNTs)	60
4.2. Análisis de CNTs a partir de benceno.....	60
4.2.1. <i>Análisis SEM y EDS de CNTs</i>	60
4.2.2. <i>Análisis Raman de CNTs</i>	62
4.2.3. <i>Análisis FTIR de CNTs</i>	63
4.3. Análisis de nanoestructuras de carbono a partir de naftalina y naftaleno ...	64
4.3.1. <i>Análisis SEM y EDS de nanoestructuras de carbono</i>	64
4.3.2. <i>Análisis Raman de nanoestructuras de carbono</i>	66
4.3.3. <i>Análisis FTIR de nanoestructuras de carbono</i>	67
4.3.4 <i>Análisis SEM Y EDS de CSs a partir de naftaleno</i>	68
4.4. Compósitos CNTs/PMMA usando tolueno como disolvente	69

4.5. Análisis de compósitos CNTs (0.3, 0.5, 1, 10, 18, 30 %wt)/PMMA usando tolueno como disolvente	70
4.5.1 Análisis SEM de compósitos CNTs/PMMA	70
4.5.2. Análisis Raman de compósitos CNTs/PMMA	71
4.5.3. Análisis FTIR de compósitos CNTs/PMMA	71
4.5.4. Pruebas de resistividad eléctrica en CNTs/PMMA	72
4.5.5. Pruebas de Microdureza Vickers	74
4.6. Análisis de compósitos de FCNTs(5, 7 y 9 %wt)/PMMA usando tolueno como disolvente.....	75
4.6.1. Análisis SEM de compósitos de FCNTs/PMMA.....	76
4.6.2. Análisis Raman de compósitos FCNTs/PMMA.....	76
4.6.3. Análisis FTIR de FCNTs/PMMA.....	77
4.6.4. Pruebas de conductividad eléctrica FCNTs/PMMA.....	78
4.6.5. Pruebas de microdureza Vickers	79
4.7. Análisis de compósitos de CSs/PMMA usando tolueno como disolvente	79
4.7.1. Análisis SEM de compósitos de CSs/PMMA	79
4.7.2. Análisis Raman de compósitos CSs/PMMA.....	81
4.7.3. Análisis FTIR de compósitos CSs/PMMA	82
4.7.4. Pruebas de conductividad eléctrica de compósitos CSs/PMMA	83
4.8. Análisis de compósitos CSs(2, 3 y 4 %wt)/PMMA usando acetona como disolvente	85
4.8.1. Dispersión de CNTs y CSs en acetona y PMMA.....	85
4.8.2. Análisis SEM de compósitos de CSs/PMMA	88
4.8.3. Análisis Raman de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA.....	89
4.8.4. Análisis FTIR de compósitos CNTs /PMMA y CSs/PMMA	91

4.8.5. Resistividad y conductividad eléctrica de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA	92
4.8.6. Microdureza Vickers de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA	93
4.9. Análisis de fibras CSs(1, 3, 5 %wt)/PMMA	95
4.9.1. Análisis SEM de fibras de CSs y PMMA	95
4.9.2. Análisis Raman de fibras de CSs y PMMA	97
4.9.3. Conductividad eléctrica de fibras CSs/PMMA	98
4.9.4. Microdureza Vickers de fibras CSs/PMMA	99
CONCLUSIONES	100
REFERENCIAS	102
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del Fullerenos C_{60} [14].	22
Figura 2. Nanotubos de carbono de pared simple y múltiple [21].	23
Figura 3. Tipos de nanotubos de carbono, según el plegamiento de una lámina de grafeno [24].	24
Figura 4. Método de descarga por arco eléctrico [30].	26
Figura 5. Método de ablación láser [30].	26
Figura 6. Proceso de CVD [33].	27
Figura 7. Fibras de carbono: a) nanofibra de carbono, b) fibra de carbono convencional [36].	29
Figura 8. Esferas de carbono: a) hueca, b) con núcleo-coraza, c) sólida.	30
Figura 9. Estructuras de anillos de hojas gráficas: carbono hexagonal, pentagonal y heptagonal, b) crecimiento de una esfera de carbono [37].	30
Figura 10. Capas en esferas de carbono: a) orientaciones de capas aleatorias, b) concéntricas y c) radiales [38].	31
Figura 11. Tipos de polímeros, a) lineal, b) ramificado y c) reticulado [44].	32

Figura 12. Monómero del PMMA [51].	34
Figura 13. Polimerización vía radicales libres del metilmetacrilato para obtener el Polimetilmetacrilato [51].	35
Figura 14. Integración de CNTs en PMMA [62].	38
Figura 15. Esquema de las señales generadas en un SEM debido a la interacción del haz de electrones y la muestra.	42
Figura 16. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [76].	43
Figura 17. Esquema ilustrativo de un espectrofotómetro FTIR [79].	45
Figura 18. Diagrama de niveles de energía de los esparramientos elásticos (Rayleigh) e Inelásticos (Raman Stokes y Anti-Stokes) [82].	46
Figura 19. Esquema de la síntesis de esferas de carbono por el método CVD.	49
Figura 20. Esquema de la síntesis de nanotubos de carbono por el método CVD.	50
Figura 21. Funcionalización de nanotubos de carbono.	51
Figura 22. Síntesis de PMMA. a) Reacción polimérica, b) precipitación gota a gota, c) decantación, d) secado.	52
Figura 23. Obtención de compósitos CNTs/PMMA por el método mezclado en solución.	53
Figura 24. Método de mezclado en solución/sonicación usando acetona como disolvente para obtención de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA.	54
Figura 25. Proceso de electrohilado para la obtención de fibras poliméricas.	55
Figura 26. Equipo de caracterización: a) microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL, JSM-7600F, b) microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT300.	56
Figura 27. Equipo Raman.	57
Figura 28. Equipo de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.	57
Figura 29. Microdurómetro Vickers Mitutoyo HM-120.	58
Figura 30. Equipos para mediciones eléctricas: a) método de Van der Pauw, b) método de dos puntos, c) método de cuatro puntos.	59
Figura 31. Muestras recolectadas de la barra de acero inoxidable a partir de: a) naftaleno, b) benceno.	60

Figura 32. Imágenes SEM de nanoestructuras de carbono obtenidas mediante CVD: a) paquete de CNTs, b) CNTs individuales.....	61
Figura 33. Análisis EDS de CNTs prístinos.	61
Figura 34. Análisis SEM de CNTs funcionalizados: a) micrografía, b) EDS.	62
Figura 35. Espectros Raman a) CNTs oxidados 350°C, b) CNTs prístinos.....	63
Figura 36. Espectros FTIR de nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados.	64
Figura 37. Nanoestructuras de carbono crecidas por el método CVD, a partir de naftalina, a) 750°C-25 min, b) 750°C-50min, c) 800°C-25 min, d) 800°C-50 min, e) 850°C-25 min y f) 850°C-50 min.....	65
Figura 38. Espectros Raman de nanoestructuras crecidas a partir de naftalina, a) 750°C-50 min, b) 850°C-25 min y c) 850°C-50 min.....	67
Figura 39. Espectros FTIR de nanoestructuras de carbono a partir de naftalina a diferentes temperaturas y tiempos de síntesis.	68
Figura 40. Análisis de esferas de carbono obtenidas a partir de naftaleno: a) imagen SEM, b) EDS [103].	68
Figura 41. Compósitos CNTs/PMMA a distintas concentraciones de nanoestructuras.....	69
Figura 42. Imágenes SEM a) película prístina de PMMA, b) y c) compósitos de PMMA con nanotubos de carbono funcionalizados, d) película de PMMA con nanotubos de carbono prístinos.....	70
Figura 43. Análisis Raman de películas a base de CNTs y de PMMA.	71
Figura 44. Análisis FTIR de nanocompósitos CNTs/PMMA.	72
Figura 45. Resistividad eléctrica de CNTs/PMMA: a) PMMA con CNTs prístinos, b) PMMA con CNTs funcionalizados.	73
Figura 46. Conductividad eléctrica de CNTs/PMMA: a) PMMA con CNTs funcionalizados, b) PMMA con CNTs prístinos.....	73
Figura 47. Huellas marcadas por el indentador del microdurómetro Vickers en los nanocompósitos CNTs/PMMA.....	74
Figura 48. Valores de microdureza Vickers de las películas de PMMA y de CNTs/PMMA a distintas concentraciones de CNTs.....	75

Figura 49. Micrografías de SEM: a) 5%, b) 7% and c) 9% CNTs/PMMA [90].	76
Figura 50. Espectro Raman: FCNTs/PMMA [90].	77
Figura 51. Espectro FTIR: FCNTs/PMMA [90].	78
Figura 52. Valores de conductividad eléctrica de FCNTs/PMMA [90].	79
Figura 53. Microdureza Vickers: FCNTs/PMMA [90].	79
Figura 54. Imágenes SEM de compósitos de CSs/PMMA: a) espesor de película, b) vista general de borde, c) zona de fractura, d) 5% de CSs, e) 7% de CSs y f) 9% de CSs [91].	80
Figura 55. Análisis Raman de películas a base de CSs y de PMMA [91].	81
Figura 56. Análisis FTIR de películas a base de CSs y de PMMA [91].	82
Figura 57. Conductividad eléctrica de CSs/PMMA [91].	83
Figura 58. (a-b) Huellas marcadas por el indentador del microdurómetro Vickers en los nanocompósitos CSs/PMMA [91].	84
Figura 59. Análisis de microdureza Vickers de CSs y PMMA [91].	85
Figura 60. Imágenes digitales de dispersión de 2% wt, 3% wt y 4% wt de CSs y CNTs en solución de PMMA/acetona después de agitación ultrasónica y tiempo de reposo: a) 0 h, b) 2 h, c) 6 h [129].	87
Figura 61. Compósitos con diferentes concentraciones de nanoestructuras de carbono: a) 2 %wt de CS/PMMA, b) 3 %wt de CSs/PMMA c) 4 %wt de CSs/PMMA, d) 2 %wt de CNTs/PMMA, e) 3 %wt de CNTs/PMMA y f) 4 %wt de CNTs/PMMA [129].	88
Figura 62. Espectros Raman de compósitos CNTs/PMMA [129].	90
Figura 63. Espectros Raman de compósitos CSs/PMMA [129].	91
Figura 64. FTIR de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA [129].	92
Figura 65. Huellas de microdureza Vickers (HV): a) PMMA, b) CSs/PMMA, c) CNTs/PMMA [129].	94
Figura 66. Imágenes de SEM de fibras obtenidas por electrohilado: a) PMMA prístino, b) 1 %wt CSs/PMMA, c-d) 3 %wt CSs/PMMA, e-f) 5 %wt CSs/PMMA.	96
Figura 67. Espectros Raman de fibras obtenidas por electrohilado.	98
Figura 68. Huella de microdureza Vickers generada en fibra de CSs/PMMA.	99

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de nanocompuestos de acuerdo a su matriz [57].	37
Tabla 2. Tabla 1. Datos de EDS de los CNTs prístinos.	61
Tabla 3. Datos de EDS de las nanoestructuras de carbono crecidas a partir de naftalina.	66
Tabla 4. Valores de microdureza Vickers de PMMA prístino y de CNTs/PMMA... 75	
Tabla 5. CSs/PMMA electrical resistivity and conductivity data [91].	84
Tabla 6. Datos de espectroscopía Raman de nanoestructuras de carbono y de compósitos CSs/PMMA y CNTs/PMMA [129].	90
Tabla 7. Valores de resistividad y conductividad eléctrica de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA [129].....	93
Tabla 8. Microdureza Vickers de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA [129]... 95	
Tabla 9. Valores de resistividad y conductividad eléctrica.	98

RESUMEN

La ciencia y la tecnología se han desarrollado en el mundo a grandes pasos, lo cual ha tenido importantes repercusiones en el área de los nanomateriales durante las últimas décadas. Los compósitos basados en nanomateriales de carbono y matrices poliméricas son otro tipo de materiales prometedores debido a las propiedades que presentan, para utilizarse en diversas aplicaciones.

En esta investigación se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nanoestructuras de carbono por medio del método CVD usando dos tipos de fuentes de carbono: benceno y naftalina. Al utilizar benceno se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Sin embargo al utilizar naftalina a diferentes temperaturas y tiempos de síntesis se obtuvieron otras morfologías además de nanotubos de carbono, tales como nanobarras y esferas de carbono (CSs). Los nanotubos de carbono (CNTs) tanto prístinos como funcionalizados obtenidos a partir de benceno y esferas de carbono con morfología uniforme, obtenidas a partir de naftaleno, se emplearon como material de relleno. Como matriz se utilizó polimetilmetacrilato (PMMA) para la síntesis de compósitos. Se obtuvieron compósitos de CNTs/PMMA y CSs/PMMA en forma de películas utilizando dos tipos de solventes (tolueno y acetona) por el método mezclado en solución/sonicación. Otro tipo de compósitos CSs/PMMA en forma de fibras fueron obtenidos mediante el método de electrohilado, utilizando acetona como disolvente. Se estudiaron varias concentraciones de nanoestructuras de carbono en el PMMA tanto en forma de películas como en fibras. Los compósitos fueron caracterizados a través de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de energía dispersa (EDS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía Raman. También se evaluó la conductividad eléctrica y microdureza de los compósitos. Las propiedades evaluadas (conductividad eléctrica y microdureza) de los compósitos se mejoran conforme se incrementa la concentración de nanoestructuras de carbono, en comparación con el PMMA prístino y los valores más altos de conductividad eléctrica y microdureza fueron obtenidos en las películas a base de CSs.

Palabras clave: nanoestructuras de carbono, matriz polimérica, microdureza, fibras, conductividad eléctrica.

ABSTRACT

Science and technology have developed in the world constantly, which has had important achievements in the area of nanomaterials during the last decades. Composites based on carbon nanomaterials and polymeric matrices are another type of promising materials due to their properties for different applications.

In this research, synthesis of carbon nanostructures was carried out by CVD method using two types of carbon sources (benzene and commercial naphthalene). Multiwalled Carbon nanotubes (MWCNTs) were obtained from benzene. However, other morphologies (carbon nanotubes, nanobars and carbon spheres) were grown from commercial naphthalene at different temperatures and synthesis times. Pristine and functionalized carbon nanotubes obtained from benzene and carbon spheres with uniform morphology, obtained from pure naphthalene, were used as fillers. Polymethylmethacrylate was used as matrix in composites synthesis. CNTs/PMMA and CSs/PMMA composites were obtained as films using two types of solvents (toluene and acetone) by the mixing solution/sonication method. CSs/PMMA composites fibers were other kind of morphology which were obtained by the electrospinning method, using acetone as solvent. Different carbon nanostructures concentrations into PMMA were studied. Composites were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. Electrical conductivity and microhardness were evaluated in all composites. It was determined that the properties (electrical conductivity and microhardness) of the composites improve when concentration of carbon nanostructures increases, in comparison with pristine PMMA and the high values of electrical conductivity and microhardness were obtained in CS-based films.

ABREVIATURAS

CNTs	Nanotubos de Carbono
MWCNTs	Nanotubos de carbono de pared múltiple
SWCNTs	Nanotubos de carbono de pared simple
CSs	Esferas de Carbono
CNs	Nanoestructuras de carbono
CNTs/PMMA	Compósitos de nanotubos de carbono con polimetilmetacrilato
CSs/PMMA	Compósitos de esferas de carbono con polimetilmetacrilato
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
EDS	Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X
BSE	Electrones retrodispersados
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
CVD	Deposición Química en Fase Vapor
HV	Dureza Vickers
SD	Desviación estándar
AIBN	Iniciador Azobisisobutironitrilo
ρ	Resistividad eléctrica

GLOSARIO

Benceno: Hidrocarburo aromático de fórmula molecular C_6H_6 .

Conductividad eléctrica: es la medida de la capacidad de un material o sustancia para dejar pasar la corriente eléctrica a través de él.

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.

Microdureza Vickers: es un método para medir la dureza de los materiales, es decir, la resistencia de un material al ser penetrado.

Naftalina: es un sólido blanco que se volatiliza fácilmente y se produce naturalmente cuando se queman combustibles. Es nombre comercial del naftaleno, $C_{10}H_8$.

Nanomateriales de carbono: son materiales con propiedades morfológicas más pequeñas que $1\ \mu m$ en al menos una dimensión.

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}).

Polimetilmetacrilato: es un polímero termoplástico altamente transparente que se obtiene de la polimerización del monómero metilmetacrilato.

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

CAPÍTULO 1

1.1. Introducción

La extraordinaria diversidad de nuevos materiales responde a un mejor conocimiento de las técnicas para obtener estructuras con propiedades mejoradas. La nanotecnología se ocupa de la producción y las aplicaciones de materiales con escalas desde 1 nm hasta 500 nm generalmente. Con la aplicación de la nanotecnología es posible manipular y modificar la materia a escala nanométrica con la finalidad de aprovechar sus propiedades únicas que presentan los nanomateriales. El diseño a nanoescala está funcionando en un mundo donde la física, la química, la ingeniería eléctrica, la ingeniería mecánica e incluso la biología se unifican en un campo integrado [1].

El carbono es un elemento sorprendente, no solo porque es el elemento requerido para todos los procesos vitales, sino también porque puede existir en numerosas formas alotrópicas. Además, por medio de procesos sintéticos, el carbono puede adaptarse a una gran variedad de estructuras, particularmente aquellas en el rango de nanómetros. Las nanoestructuras de carbono (CNs), incluyendo nanoesferas (CSs), nanotubos (CNTs), nanosheets, nanofibras, etc, han atraído un gran interés en las últimas décadas, ya que se han estudiado intensamente como materiales de relleno debido a sus extraordinarias propiedades eléctricas y mecánicas, lo que los convierte en materiales adecuados para diversas aplicaciones en electrónica, aeronáutica, astronáutica, construcción, etc. [2,3].

La nanotecnología está revolucionando el mundo de los materiales. Tiene un impacto muy alto en el desarrollo de una nueva generación de compuestos con una funcionalidad mejorada y una amplia gama de aplicaciones. Las tendencias futuras incluyen la extensión de esta nanotecnología a tipos adicionales de sistemas de polímeros, donde el desarrollo de nuevas estrategias de compatibilidad es fundamental.

El desarrollo de materiales compósitos, así como las tecnologías de diseño y fabricación relacionadas, es uno de los avances más importantes en la historia de

los materiales. Los compósitos también pueden mostrar posibilidades de diseño excepcionales, que ofrecen excelentes ventajas en la creación de materiales funcionales con propiedades deseadas (resistencia mecánica, tenacidad y rigidez, conductividad eléctrica y térmica, mayor barrera contra la humedad y los gases, etc) para aplicaciones específicas que brindan oportunidades de diseño que no son posibles con materiales monolíticos convencionales (sin refuerzo) [4, 5].

Los CNTs representan una posibilidad del desarrollo de materiales compuestos altamente resistentes, sin embargo estas nanoestructuras tienden a formar una mayor agregación debido a su alta relación de aspecto y a las fuerzas de Van der Waals, lo que puede reducir su capacidad de refuerzo [6]. Las nano y micro esferas de carbono (CSs) son otras estructuras que han sido estudiadas recientemente debido a que también son ideales y prometedoras en la mejora sustancial de las propiedades mecánicas y eléctricas de los compósitos, las cuales presentan alta área superficial específica, alta densidad de empaquetamiento, baja toxicidad y biocompatibilidad [7,8]. Las esferas de carbono son una alternativa de material de relleno en materiales poliméricos, cerámicos y metálicos, las cuales no han sido suficientemente investigadas una vez incorporadas y dispersadas en matrices poliméricas.

En la presente investigación se obtuvieron y estudiaron dos tipos de nanomateriales de carbono como relleno a diferentes concentraciones y se utilizó polimetilmetacrilato, como matriz, debido a que es un polímero ampliamente utilizado por su bajo costo y estabilidad química. Los compósitos obtenidos por el método de mezclado en solución y mediante electrohilado fueron analizados a través de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman. También fueron sometidos a pruebas de microdureza Vickers (HV) y conductividad eléctrica por medio del método de dos puntos, cuatro puntos y a través de Van Der Pauw.

1.2. Objetivos

a) Objetivo general:

Sintetizar y caracterizar compósitos a base de nanoestructuras de carbono y de polimetilmetacrilato con propiedades eléctricas y mecánicas mejoradas.

b) Objetivos específicos:

- Sintetizar nanoestructuras de carbono por el método de CVD para dispersarlas en matrices de PMMA.
- Caracterizar los nanotubos de carbono (prístinos y funcionalizados) a través de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman.
- Obtener compósitos de CNs/PMMA mediante técnicas experimentales de mezclado en solución y electrohilado a distintas concentraciones de nanoestructuras.
- Caracterizar los compósitos y evaluarlos mediante pruebas de conductividad eléctrica y microdureza Vickers.

1.3. Justificación

Los compósitos basados en matrices poliméricas, reforzadas con nanoestructuras de carbono, han demostrado ser de gran interés debido a la obtención de mejoras en las propiedades mecánicas y eléctricas, de acuerdo a las necesidades de la industria actual.

Las nanoestructuras de carbono, utilizadas como material de refuerzo, especialmente los nanotubos de carbono se han desarrollado e investigado ampliamente durante los últimos años, sin embargo uno de los desafíos es obtener su dispersión uniforme cuando se incorpora en las matrices poliméricas, lo cual

implica llevar a cabo un mejoramiento en las condiciones de síntesis de estos materiales. El potencial de los nanotubos de carbono se ha visto limitado debido a las dificultades asociadas con su dispersión durante el procesamiento y debido a su escasa interacción con la matriz polimérica asociado a su alta relación de aspecto (> 1000). En este estudio, además de utilizar nanotubos de carbono (prístinos y funcionalizados) se ha propuesto emplear otro tipo de relleno (partículas esféricas) en matrices de PMMA mediante un método simple y efectivo de mezclado en solución y a través de una técnica prometedora de electrohilado.

Estos nuevos materiales pueden presentar diversas aplicaciones en distintas áreas, dentro de las que se incluyen diodos de emisión de luz orgánicos (OLED), en celdas solares, dispositivos antiestáticos, en la fabricación de vidrios calefactores, etc. Actualmente se buscan nuevas alternativas para sustituir al óxido de estaño-indio que se utiliza en la mayoría de las aplicaciones anteriormente mencionadas, debido a que el indio presenta una relativa escasez, debido a la creciente demanda y al incremento del costo.

1.4. Hipótesis

Mediante las técnicas de mezclado en solución y electrohilado será posible preparar compósitos de nanoestructuras de carbono con PMMA con propiedades mejoradas superiores al polímero prístino. La conductividad eléctrica y la microdureza Vickers de películas y fibras obtenidas de nanoestructuras de carbono (CNTs y CSs) y PMMA serán favorecidas al incrementar la concentración de los materiales de refuerzo de acuerdo a la dispersión e interacción de la interfaz CNs-polímero.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Nanomateriales

Los nanomateriales son una nueva clase de materiales (sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o bien una combinación de estos), en donde por lo menos una de sus dimensiones se encuentran en el orden nanométrico. Estos representan una transición entre átomos, moléculas y un material con dimensiones de estado másico volumétrico (bulk) [9]. Las principales ventajas de estos materiales son una alta relación superficie-volumen, métodos de síntesis factibles, propiedades mecánicas o electrónicas únicas, etc. [10]. Los nanomateriales pueden tener varias formas y estructuras, como esféricas, con forma de aguja, tubos, plaquetas, etc. En condiciones ambientales, las nanopartículas tienden a unirse y formar aglomerados. Estos aglomerados tienen varias formas, desde estructura dendrítica hasta cadenas o estructuras esféricas con tamaños normalmente en el rango de micrómetros. Entre los ejemplos más destacados de nanomateriales se tienen fullerenos, grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras, esferas de carbono, etc. [11].

2.1.1. Fullerenos

Los fullerenos fueron descubiertos en 1985 por H.W. Kroto, R.F. Curl y R.E. Smalley [12]. La familia fullereno incluye una serie de estructuras esféricas o elípticas compuestas de distinto número de átomos de carbono. Los átomos de carbono generalmente se encuentran en la superficie de la esfera en los vértices de los pentágonos y hexágonos. En los fullerenos, los átomos de carbono están generalmente presentes en la forma híbrida sp^2 y unidos por enlaces covalentes. El fullereno C_{60} es el más común y mejor investigado. La molécula esférica es altamente simétrica y consta de 60 átomos de carbono, ubicados en los vértices de veinte hexágonos y doce pentágonos (Fig. 1). El diámetro del fullereno C_{60} es de 0.7 nm. Se han estudiado por sus posibles aplicaciones como lubricantes, transportadores de fármacos, en medicina, en cosméticos, etc [13,14].

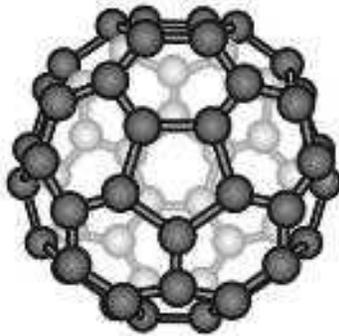


Figura 1. Estructura del Fullereno C₆₀ [14].

2.1.2. Nanotubos de Carbono

Los CNTs fueron descubiertos y descritos rigurosamente por el Dr. Sumio Iijima (Japón) en 1991, mientras se encontraba trabajando en la compañía NEC en la síntesis de fullerenos. Iijima encontró accidentalmente estructuras tubulares, cuyos diámetros se encontraban en el orden de nanómetros, en los restos de hollín que quedaron en la cámara de descarga por arco eléctrico [15,16]. Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Un nanotubo de carbono es una lámina de grafito de un átomo de espesor (llamada grafeno) enrollada en un cilindro, con un diámetro del orden nanométrico. Esto da como resultado una nanoestructura donde la relación de aspecto longitud-diámetro (L/D) generalmente es alrededor de 1:1000. [17,18].

2.1.2.1. Clasificación de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden exhibir una variedad de formas, como recta, curva y helicoidal, debido a la existencia de los anillos de carbono hexagonal, pentagonal y heptagonal como resultado de su hibridación sp^2 y sp^3 . A su vez los nanotubos de carbono helicoidales de carbono se pueden dividir en diversas categorías basadas en la naturaleza helicoidal del material: hélice simple, doble o triple, de trenza, de espiral, de bobina, de resorte, etc. [3, 19, 20]. Por otro lado,

dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos rectos de diámetro y geometría interna distintos. Se pueden clasificar en dos tipos diferentes según sea el número de capas, por un lado se encuentran los nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNTs de las siglas del inglés Multiwalled Carbon Nanotubes), que son aquellos formados por capas concéntricas, las cuales están separadas aproximadamente por 0.34 nm, una distancia similar a la distancia interplanar del grafito [21]. Dependiendo del número de capas, generalmente presentan diámetros entre 2 y 100 nm y longitudes de 1-50 μm . El otro tipo son los nanotubos de carbono de capa única, los cuales consisten en una sola capa de lámina de grafeno enrollada en un tubo cilíndrico de diámetro nanométrico (SWCNTs, abreviaturas derivadas de la denominación inglesa Single Wall Carbon Nanotubes). Los diámetros de los SWCNTs difieren de 0.4-3 nm, y su longitud varía entre 20 y 1000 nm. En las láminas de grafito individuales, los átomos de carbono están unidos entre sí por enlaces C-C covalentes, mientras que para las estructuras de MWCNTs, debido a la débil interacción de Van der Waals entre láminas, aumenta la distancia entre las capas cilíndricas [18, 22, 23]. En la Figura 2 se muestran los ejemplos representativos de nanotubos de pared simple y múltiple, respectivamente.

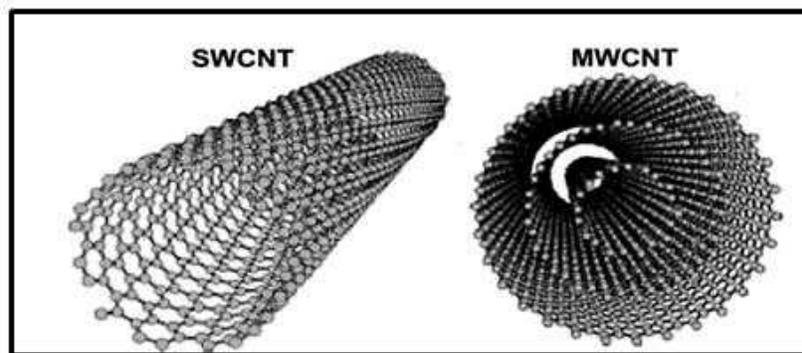


Figura 2. Nanotubos de carbono de pared simple y múltiple [21].

Dependiendo de que el plegamiento se forme de manera que los anillos hexagonales tengan un plano de simetría ortogonal o no, al eje del cilindro, se pueden formar tres tipos de nanotubos de carbono que se denominan zigzag, quiral

y armchair como se puede ver en la Figura 3. La diferencia en estos tipos de nanotubos de carbono se crea dependiendo de cómo se enrolla el grafito durante su proceso de síntesis. La elección del eje de rodadura en relación con la red hexagonal de la hoja de grafeno y el radio del cilindro de cierre permite diferentes tipos de SWCNTs. Estos, vienen caracterizados por su diámetro y ángulo de quiralidad que les confieren propiedades diferentes. Así mientras que los tipos zigzag y armchair son conductores, los de tipo quiral son semiconductores [24]. Un vector quiral está representado por un par de índices, donde dos enteros corresponden al número de vectores unitarios a lo largo de las dos direcciones en la red cristalina de grafeno en forma de panal [25, 26].

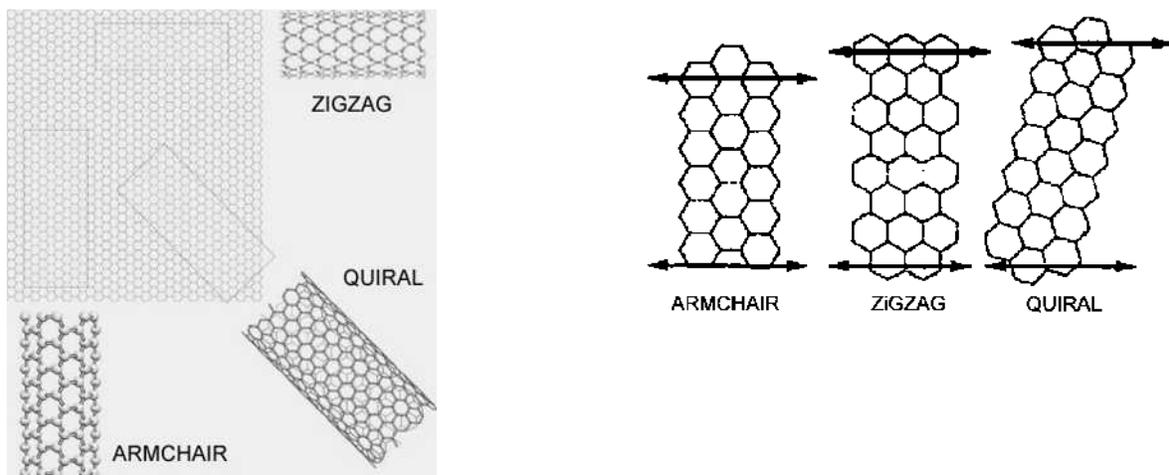


Figura 3. Tipos de nanotubos de carbono, según el plegamiento de una lámina de grafeno [24].

2.1.2.2. *Propiedades y aplicaciones de los Nanotubos de Carbono*

Dentro de las propiedades mecánicas se ha encontrado que los CNTs tienen un valor aproximado de 1.26 TPa de módulo de Young (Y) (6 veces más que el acero de alta tensión) y una resistencia a la tensión de 50-200 GPa, lo cual los convierte en uno de los materiales más fuertes descubiertos hasta el momento [27]. Además de las excepcionales propiedades mecánicas, los nanotubos de carbono presentan valores de conductividad eléctrica de entre 10²-10⁶ S/cm, y conductividad térmica de entre 2000 a 6000 W/ (m*K), los cuales se encuentran por encima de otros materiales a base de carbono tales como el grafito, diamante y los fullerenos. La

estructura unidimensional de los CNTs, su baja densidad, su alta relación de aspecto, y extraordinarias propiedades mecánicas los convierten en un refuerzo especialmente atractivo para la obtención de nuevos materiales compuestos de matriz polimérica [28]. Aprovechando las excepcionales propiedades de los nanotubos de carbono pueden aplicarse en diversos campos tales como en aeronáutica, aeroespacial, almacenamiento de energía, almacenamiento de hidrógeno, supercondensadores electroquímicos, dispositivos emisores de campo, transistores, sensores, material compuesto, material de refuerzo, biomédica etc [29].

2.1.2.3. Métodos de obtención de Nanotubos de Carbono

Los principales métodos de síntesis de CNTs son: ablación laser, descarga por arco eléctrico y deposición química en fase vapor (CVD). A continuación se describe brevemente cada uno de ellos.

2.1.2.4. Descarga por arco eléctrico

El método de producción de CNTs de descarga por arco eléctrico (Fig. 4), fue uno de los primeros, siendo utilizado por Iijima en 1991. El método consta de dos electrodos de grafito conectados a una fuente de alimentación y separados por unos milímetros dentro de una atmósfera de helio o argón a presión baja (entre 50 y 700 mbar), de manera que cuando se hace circular una corriente de 100 Amperios, salta una chispa que crea un plasma. El carbono del ánodo se sublima en el plasma, debido a las altas temperaturas alcanzadas (alrededor de 3000 °C), pero se deposita a su vez en el cátodo y las paredes del contenedor. El material depositado está compuesto por nanotubos y otras nanopartículas de carbono. La producción de CNTs de alto rendimiento depende de la naturaleza y concentración de catalizadores, gases que componen el plasma, presión de gas inerte, corriente de arco, distancia entre los electrodos [15, 30].

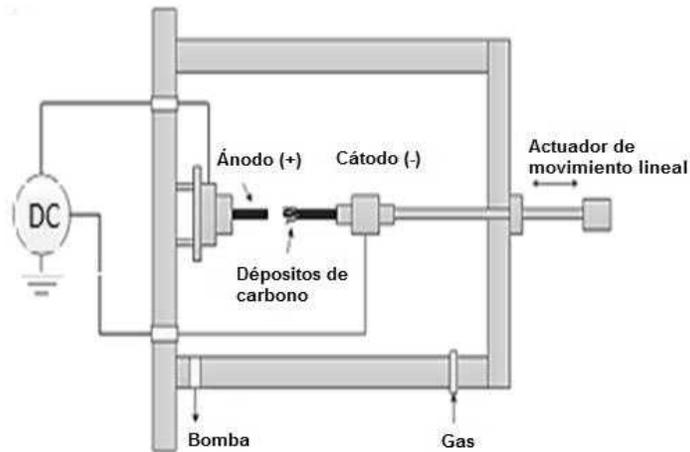


Figura 4. Método de descarga por arco eléctrico [30].

2.1.2.5. Ablación láser

Este método fue desarrollado por Guo et al [31] en 1995. Durante el proceso, un láser pulsado vaporiza un blanco de grafito, el cual se encuentra dentro de un reactor a alta temperatura y en presencia de un gas inerte aproximadamente de 500 Torr de presión. Los nanotubos se forman cuando el grafito vaporizado entra en contacto con la superficie fría del colector, de tal manera que condensan sobre las paredes del mismo. También se incluye una superficie enfriada por agua en los sistemas más prácticos para recoger los nanotubos (Fig. 5). [30, 32].

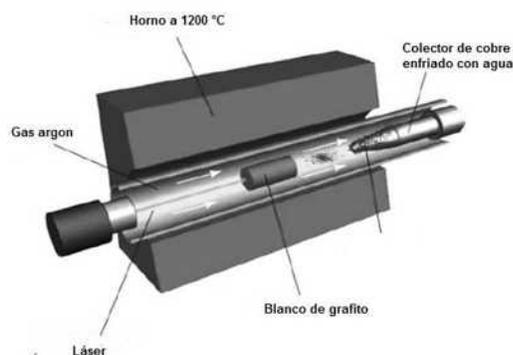


Figura 5. Método de ablación láser [30].

2.1.2.6. Deposición química en fase vapor (CVD)

En principio, la deposición química de vapor consiste en la descomposición catalítica de una fuente de carbono con la ayuda de metales catalizadores (Fe, Ni, Co, etc). Generalmente, el experimento se lleva a cabo en un horno de flujo a presión atmosférica. El catalizador se coloca en un sustrato de cerámica o de cuarzo, el cual, generalmente se coloca en un tubo de cuarzo (Fig. 6). La mezcla de reacción que contiene una fuente de carbono y un gas inerte, se pasa sobre el lecho del catalizador a temperaturas que varían de 500 a 1100 °C. El sistema luego se enfría a temperatura ambiente. El mecanismo general de crecimiento de nanotubos en el proceso de CVD implica la disociación de moléculas de carbono catalizadas y la saturación de átomos de carbono en la nanopartícula de metal. La precipitación de carbono en la partícula metálica conduce a la formación de sólidos tubulares de carbono en una estructura sp^2 . Las características de los nanotubos de carbono producidos por el método CVD dependen de las condiciones de trabajo, como la temperatura y la presión de operación, el precursor, el volumen y la concentración de fuente de carbono, la naturaleza, el tamaño y el pretratamiento del catalizador metálico, el tiempo de reacción, flujo, etc. [33].

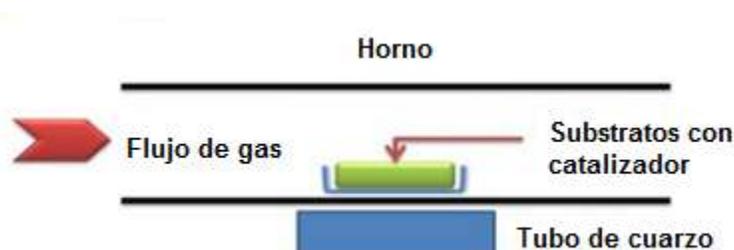


Figura 6. Proceso de CVD [33].

2.1.2.7. Funcionalización de los CNTs

En la última década, la modificación química de los CNTs ha sido el foco de una intensa investigación en la comunidad científica. Los CNTs existen en grupos debido a las interacciones de Van der Waals o debido a su elevada relación de aspecto que

dificultan su dispersión en la matriz polimérica. Por lo tanto, un desafío importante en el desarrollo de compuestos poliméricos nanoestructurados es obtener una dispersión satisfactoria de la carga en la matriz polimérica para maximizar las propiedades del producto final [34]. La funcionalización de los CNTs permite diversificar sus propiedades y sus usos potenciales. La modificación de estos materiales con grupos funcionalizados ha constituido la base para el mejoramiento de la compatibilidad de estas nanoestructuras. La funcionalización puede mejorar la dispersión de los nanotubos en solventes y polímeros. Además puede proveer un medio para producir una interfase entre el polímero y el nanotubo para la obtención de propiedades superiores a las del polímero prístino. Respecto a las propiedades mecánicas, la adhesión interfacial puede ser modificada a través de interacciones covalentes y no covalentes entre el grupo funcional del nanotubo de carbono y la matriz de polímero para maximizar la transferencia de carga. En la funcionalización covalente se introducen grupos funcionales creando enlace a los CNTs, por ejemplo la funcionalización con ácidos carboxílicos y aminas. La desventaja de este tipo de funcionalización es que se pueden crear una gran cantidad de defectos en las paredes laterales de los CNTs, y en algunos casos, los CNTs se fragmentan en piezas más pequeñas. Estos efectos dañinos pueden provocar una degradación severa de las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de las nanoestructuras. La funcionalización no covalente se basa en la adsorción de moléculas como compuestos aromáticos, surfactantes, y polímeros como poliacrilamida, poliestireno, entre otros, que no alteran las propiedades de los CNTs [34, 35].

2.1.3. Nanofibras de Carbono

Son estructuras sólidas que difieren de los CNTs en ausencia de una cavidad hueca. Existen principalmente dos tipos de fibras de carbono. Fibras de carbono convencionales (CCFs) y nanofibras de carbono (CNFs). Sin embargo hay algunas diferencias entre ellas. La primera diferencia, es su tamaño. Las CCFs tienen diámetros de varios micrómetros, mientras que las CNFs tienen diámetros generalmente de 50–200 nm (Fig.7). Las CCFs pueden ser preparadas a partir de algunos polímeros como poliacrilonitrilo de alta resistencia (PAN) o a partir brea de

mesofase (MP), variando las condiciones de preparación, incluida la atmósfera de oxidación, las materias primas elegidas y las temperaturas. Las diferentes condiciones de preparación darán como resultado diferentes propiedades de CCFs. Sin embargo, a diferencia de las CCFs, las CNFs se puede preparar principalmente mediante dos enfoques: crecimiento de deposición de vapor catalíticamente y electrohilado.

Las nanofibras de carbono han sido estudiadas para aplicaciones en varios campos, como la conversión y el almacenamiento de energía, el refuerzo de materiales compósitos y sensores [36].

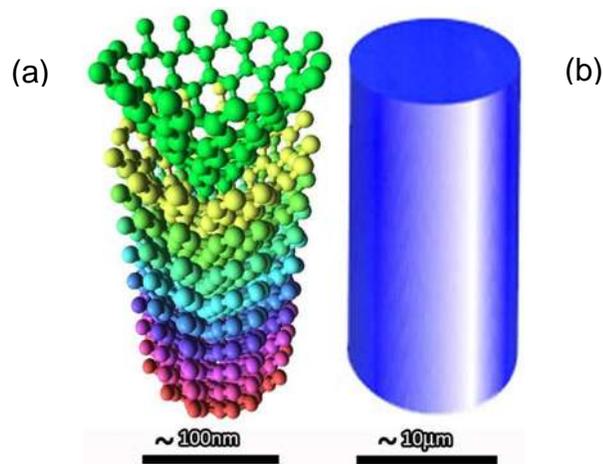


Figura 7. Fibras de carbono: a) nanofibra de carbono, b) fibra de carbono convencional [36].

2.1.4. Nano y micro esferas de carbono

Una esfera de carbono generalmente se refiere a una forma esférica de carbono que puede ser semicristalina o cristalina (grafítica). Una esfera de carbono difiere de un fullereno en que tiene más de una capa de carbono de espesor. Las esferas de carbono sólido, especialmente con diámetros menores de 100 nm, tienden a acrecentarse y a formar estructuras de cuentas o collares. Las esferas de carbono incluyen “carbon black”, cebollas de carbono, nanoesferas de carbono, microperlas de carbono y microperlas mesoporosas de carbono. Históricamente, el “carbon black” es una de las formas más antiguas de los carbonos esféricos. Las CSs se

han categorizado de cuatro maneras. En primer lugar, CSs, como todos los cuerpos esféricos, se pueden dividir como sólidas, núcleo-coraza o huecas (Figura 8).

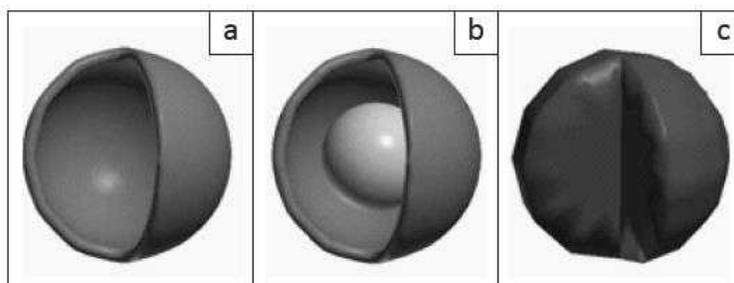


Figura 8. Esferas de carbono: a) hueca, b) con núcleo-coraza, c) sólida.

Las esferas sólidas se asocian a un proceso de nucleación a partir de un anillo de carbono pentagonal seguido de un crecimiento de revestimiento espiral. Cuando la partícula se hace más grande, los segmentos grafiticos de espesor atómico se nuclean en la superficie debido a la llegada de anillos de carbono pentagonales-heptagonales (P-H). La presencia de los pares P-H en redes hexagonales es la clave para el crecimiento de grandes esferas [37]. Las configuraciones geométricas de las hojas grafiticas se pueden construir cualitativamente utilizando la combinación de anillo de carbono pentagonal, heptagonal y hexagonal (Figura 9).

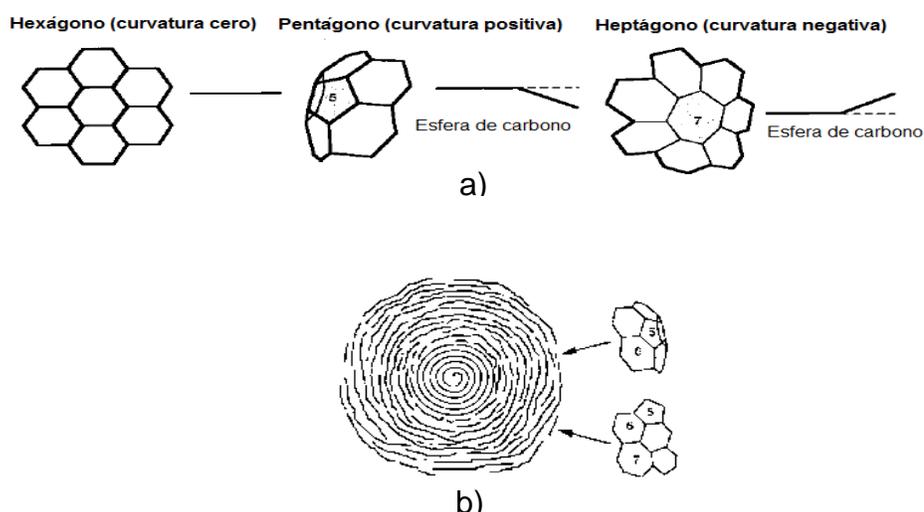


Figura 9. Estructuras de anillos de hojas grafiticas: carbono hexagonal, pentagonal y heptagonal, b) crecimiento de una esfera de carbono [37].

En segundo lugar, se pueden clasificar de acuerdo a sus capas pudiendo ser de capas aleatorias, concéntricas o radiales (Figura 10). En tercer lugar se pueden clasificar en términos de su diámetro.

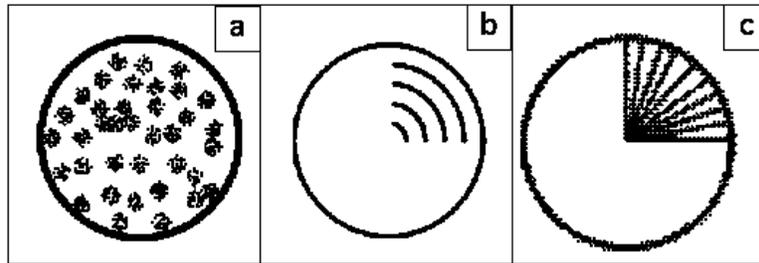


Figura 10. Capas en esferas de carbono: a) orientaciones de capas aleatorias, b) concéntricas y c) radiales [38].

En esta última clasificación se reconocen tres tipos: esferas bien grafitadas (2 nm-20 nm), esferas menos grafitadas (50 nm - 1000 nm) y perlas de carbono (> 1000 nm). En cuarto lugar, es posible clasificar esferas en términos de estrategias utilizadas en su síntesis [38].

Las CSs se pueden sintetizar utilizando métodos similares a los utilizados para generar nanotubos y nanofibras de carbono. Por lo tanto, las CSs pueden sintetizarse utilizando procesos de descarga de arco eléctrico, ablación láser y plasma, deposición química de vapor (catalítico y no catalítico), procesos de autoclave (catalítico y no catalítico), por rutas de carbonización, método de plantillas y métodos hidrotérmicos [39, 40].

2.1.4.1. Propiedades y aplicaciones de esferas de nano y micro esferas de carbono

Las propiedades únicas que presentan las esferas de carbono están relacionadas con baja densidad, alta resistencia a la compresión, aislamiento térmico, alta área superficial, alta densidad de empaquetamiento, conductividad eléctrica y alta estabilidad térmica. Existen muchos informes que describen el uso de esferas de carbono en el almacenamiento y conversión de energía, adsorción, aplicaciones

catalíticas, biomédicas, como material de refuerzo, en lubricantes y aplicaciones ambientales [41, 42].

2.2. Polímeros

El desarrollo de la industria de los polímeros en la segunda mitad del siglo XX, ha sido muy importante y muestra signos de crecimiento constante para las próximas décadas. Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión covalente de pequeñas unidades moleculares conocidas como monómeros [41]. Estas macromoléculas pueden estar formadas por un único tipo de monómero, y se denominan homopolímeros, o por varios tipos de monómeros, en cuyo caso se conocen como copolímeros. El número de moléculas de monómero que componen esta cadena es su grado de polimerización. Tanto los homopolímeros como los copolímeros pueden ser lineales, ramificados o reticulados (Fig.11). Los copolímeros, además, pueden clasificarse, según la forma en que se organicen las diferentes unidades monoméricas, en: al azar, alternantes, en bloque o de injerto. Estas macromoléculas son las responsables de que estos materiales presenten propiedades únicas y diferenciadas del resto de materiales tradicionales como son los metales y los cerámicos [43, 44].

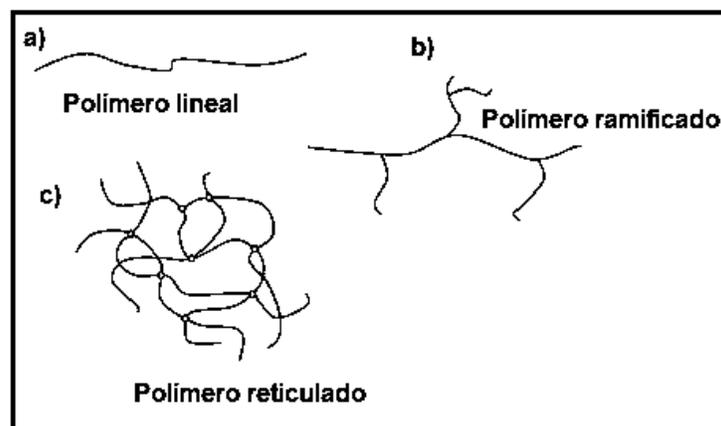


Figura 11.Tipos de polímeros, a) lineal, b) ramificado y c) reticulado [44].

Los polímeros admiten un gran número de clasificaciones atendiendo a distintos aspectos o propiedades. Otra clasificación ampliamente admitida es la que atiende

al comportamiento frente a la temperatura o al comportamiento mecánico de estos materiales, así encontramos los termoplásticos, termoestables y elastómeros [45]. Los polímeros poseen, en general, la ventaja de permitir manipulaciones química y física para adquirir diversas formas y propiedades. Los elevados pesos moleculares de su estructura química son responsables de la resistencia de los plásticos a la biodegradación [46]. Se han estudiado y se siguen investigando diferentes matrices poliméricas tales como polimetilmetacrilato, polipropileno, poliamidas, epoxi, poliuretano y muchas otras para aplicaciones avanzadas de compósitos. El PMMA ha llamado la atención debido a su fácil síntesis, resistencia a la intemperie, naturaleza amorfa, biocompatibilidad, degradabilidad, transparencia y fabricación de bajo costo, y se ha convertido en un material prometedor como matriz, en la industria textil, la ingeniería aeroespacial y los materiales de protección de la interfaz electromagnética [47, 48].

2.2.1. Polimetilmetacrilato (PMMA)

El polimetilmetacrilato es uno de los plásticos más empleados en ingeniería, el cual es un polímero termoplástico acrílico altamente transparente que se obtiene de la polimerización del monómero metilmetacrilato. Debido a su transparencia, estética y resistencia a ser rayado, el PMMA se puede considerar como una alternativa ligera al vidrio [49, 50].

La presentación más frecuente en la industria del plástico es en granza (pellets) o en láminas. La granza se emplea en el proceso de inyección o extrusión y las láminas o perfiles para termoformado o para mecanizado [51, 52]. En la Figura 12 se muestra la estructura molecular del monómero de PMMA.

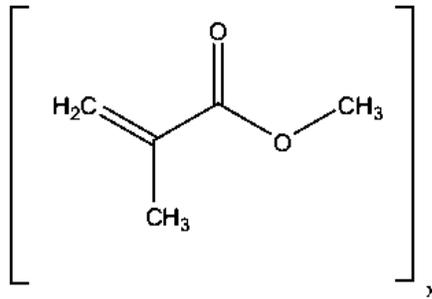


Figura 12. Monómero del PMMA [51].

2.2.1.1. *Métodos de síntesis de PMMA*

Existen diversas técnicas utilizadas para la síntesis de polímeros tales como la polimerización en masa, suspensión, emulsión y dispersión en las que se usa comúnmente la técnica de polimerización en suspensión. En la aparición de un iniciador y calor, tiene lugar la polimerización por radicales libres [53]. La polimerización por radicales libres es uno de los procesos de formación de polímeros en los que el polímero crece mediante la adición sucesiva de las unidades de monómero. Se lleva a cabo mediante la ruptura de un doble enlace de la unidad de monómero, convirtiéndolo en un radical propagador activo. Como reacciones en cadena, las polimerizaciones de radicales libres proceden a través de cuatro procesos distintos:

1. **Iniciación:** en este primer paso, se forma un sitio reactivo, iniciando la polimerización.
2. **Propagación:** una vez que un iniciador activa la polimerización, las moléculas de monómero se agregan una por una al extremo de la cadena activa en el paso de propagación. El sitio reactivo se regenera después de cada adición de monómero.
3. **Transferencia:** ocurre cuando un sitio activo se transfiere a una molécula independiente, como un monómero, un iniciador, un polímero o un solvente. Este proceso da como resultado una molécula terminada y un nuevo sitio activo que es capaz de experimentar propagación.
4. **Terminación:** en este paso final, la erradicación de sitios activos conduce a macromoléculas terminadas o inertes. La terminación ocurre mediante reacciones de acoplamiento de dos centros activos (denominados combinación), o

transferencia atómica entre cadenas activas (denominada desproporción)[54]. La Figura 13 muestra estructura de la obtención del PMMA.

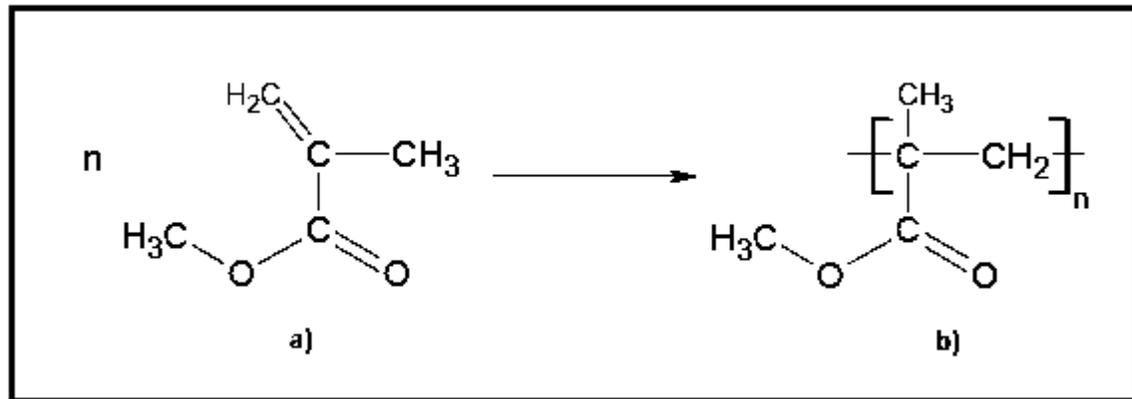


Figura 13. Polimerización vía radicales libres del metilmetacrilato para obtener el Polimetilmetacrilato [51].

2.2.1.2. *Propiedades del polimetilmetacrilato (PMMA)*

El polimetilmetacrilato comercial (PMMA) es un material transparente, duro, rígido y amorfo (54% sindiotáctico, 37% atáctico y 9% isotáctico). El peso molar del monómero de PMMA es 100.12 g/mol.

La temperatura de transición vítrea es aproximadamente de 105°C, con su naturaleza amorfa, el PMMA comercial se presenta como un material plástico transparente duro en condiciones normales de uso [50]. El polimetilmetacrilato es un polímero termoplástico amorfo que se usa ampliamente en instrumentos ópticos, en suministros electrónicos, quirúrgicos y dentales. Sin embargo presenta algunas desventajas que restringen sus aplicaciones como fragilidad y la baja resistencia química, que pueden eliminarse mediante modificaciones químicas o físicas [55,56]. Los PMMA comerciales tienen muy buena resistencia a la intemperie en comparación con otros termoplásticos. Otras propiedades destacables son las que se mencionan a continuación:

- Transparencia, alrededor del 92%. El más transparente de los plásticos.
- Alta resistencia al impacto, de unas 10 a 20 veces la del vidrio.

- Resistente a la intemperie y a los rayos ultravioleta. No hay un envejecimiento apreciable en 10 años de exposición exterior.
- Excelente aislante térmico y acústico.
- Ligero en comparación con el vidrio (aproximadamente la mitad), con una densidad de unos 1.19 Kg/m³.

2.3. Compósitos de matriz polimérica con refuerzos de nanomateriales

Los nanocompósitos son materiales formados por dos o más fases donde al menos una de estas fases tienen una de sus tres dimensiones en escala nanométrica.

Los dos componentes principales de un material compuesto son un refuerzo y una matriz (fase continua). Pueden clasificarse de la siguiente manera:

- Tipo de refuerzo: partículas, fibra corta, o fibra de refuerzo continua.
- Tipo de material de la matriz utilizada: metal (resistencia y rigidez intermedia pero de alta ductilidad), cerámica (alta resistencia y rigidez, pero son frágiles) o matriz polimérica (baja resistencia y rigidez), generalmente los materiales compuestos se clasifican a menudo sobre la base del material de matriz utilizado, en lugar del material de refuerzo (Tabla 1) [57].
- Orientación del material de refuerzo: unidireccionalidad, tejido trenzado, o por alguna combinación de los mismos, en donde el tipo y la cantidad del refuerzo determinan propiedades finales.

Tabla 1. Tipos de nanocompuestos de acuerdo a su matriz [57].

Matriz	Ejemplos
<i>Metálica</i>	Fe-Cr/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Cr, Fe/MgO, Al/CNT, Mg/CNT
<i>Cerámica</i>	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , SiO ₂ /Ni, Al ₂ O ₃ /TiO ₂ , Al ₂ O ₃ /SiC, Al ₂ O ₃ /CNT
<i>Polimérica</i>	Termoplástico / polímero termoestable / silicatos en capas, poliéster / TiO ₂ , polímero / CNT, polímero / hidróxidos dobles en capas.

Cabe mencionar que en todos los compuestos, el refuerzo está incrustado dentro de la matriz, y es el que generalmente otorga la rigidez y la resistencia de un material compuesto, mientras que la matriz proporciona la estabilidad térmica, además de proporcionar la forma física del material compuesto, que a su vez sirve para unir el material de refuerzo entre sí a fin de protegerlo de entornos agresivos o daños mecánicos [58].

Los nanocompuestos a base de polímero han atraído la atención a causa de sus sorprendentes propiedades mecánicas y eléctricas con respecto a polímeros prístinos. El mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas y termomecánicas de los materiales compuestos poliméricos siempre ha sido un tema de gran interés. Los nanocompuestos de polímero representan una nueva clase de materiales alternativos a los polímeros prístinos [59]. En esta clase de materiales, refuerzos inorgánicos son dispersados en una matriz polimérica ofreciendo importantes mejoras en las propiedades del polímero. El mejoramiento de las propiedades de los nanocompuestos se puede lograr cuando:

- hay una buena interacción entre el material nanométrico y la matriz.
- existe una dispersión uniforme de los nanomateriales dentro de la matriz.

Sin embargo, una buena dispersión de los nanomateriales en los nanocompuestos es difícil de alcanzar, debido a que los refuerzos tienden a formar agregados durante su procesamiento [57]. Los refuerzos típicamente adicionados a matrices poliméricas son: partículas esféricas (sílice, metal y otras partículas orgánicas e inorgánicas), partículas fibrosas (nanofibras y nanotubos) y partículas laminares

(carbono, grafito, silicatos, aluminosilicatos laminados [60]. Los nanocompósitos obtenidos por dispersión de CNTs en diferentes matrices poliméricas (termoplásticas y termoestables), son los que han generado una mayor atención, debido a la necesidad de obtener materiales extremadamente resistentes y ultraligeros [61]. En los nanocompósitos reforzados por CNTs, los nanotubos se integran en la matriz y se convierten en parte de la estructura reticulada (Fig. 14) [62].

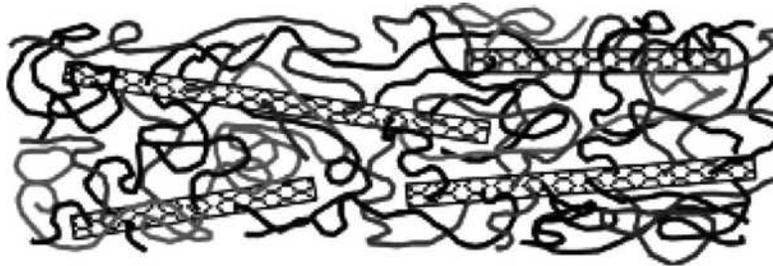


Figura 14. Integración de CNTs en PMMA [62].

2.3.1. Métodos de obtención de nanocompósitos a base de una matriz polimérica y nanotubos de carbono

Existen diferentes métodos de procesamiento para la obtención de compósitos poliméricos, basados en matrices termoplásticas o termofijas. Los principales incluyen la polimerización in situ, el mezclado en solución, el mezclado en fundido y electrohilado [63].

La polimerización in situ empieza a través de la dispersión del nanomaterial en un monómero, seguido de la polimerización de los monómeros. La funcionalización del nanomaterial puede mejorar la dispersión inicial de éste en el medio líquido (monómero-solvente) y consecuentemente en la matriz. Además este método puede facilitar el enlazamiento covalente entre el material de refuerzo y la matriz polimérica, a través de varias reacciones de condensación. Una de las ventajas de esta técnica es que permite el injerto de moléculas de polímero en las paredes del tubo. La técnica es útil para hacer compuestos CNTs con polímeros que son

insolubles en la mayoría de los solventes comunes o que son térmicamente inestables (lo que dificulta el procesamiento de la masa fundida) [64].

El mezclado en solución es uno de los métodos más comunes para la fabricación de nanocompuestos de polímero, este proceso involucra tres pasos: la dispersión del material de refuerzo en un solvente apropiado, el mezclado con el polímero (a temperatura ambiente o elevada) y la evaporación del solvente. En general, el método de fabricación incluye la dispersión de CNTs en el solvente por mezcla mecánica, agitación magnética o sonicación [65].

En el mezclado en fundido se agregan nanoestructuras en el polímero fundido a temperaturas de 30-60 °C por encima del punto de fusión del polímero (generalmente por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero) y altos esfuerzos cortantes mediante mezcla mecánica para dispersar los nanomateriales en la matriz polimérica. Dependiendo de la morfología final y la forma de los compuestos, las muestras pueden procesarse adicionalmente mediante varias técnicas, por ejemplo, extrusión o hilado [65]. En comparación con los compuestos preparados mediante mezclado en solución, el grado de dispersión de las nanoestructuras logrado por el procesamiento de fusión es menor y la fabricación se limita a pequeñas cantidades de material de relleno debido a las altas viscosidades de los nanocompuestos cuando se utilizan altas concentraciones de refuerzo. El procesamiento en estado fundido tiene la ventaja de que se puede usar para polímeros insolubles que no se pueden procesar con mezcla de solución [66, 67].

El proceso de electrohilado involucra la generación de fibras poliméricas con diámetros en el rango de 10 nm a 10 μ m, acelerando un chorro de polímero cargado en un campo eléctrico a través de un campo eléctrico proporcionado a una gota de una solución de polímero que pasa a través de la punta de un orificio fino. Un campo electrostático es aplicado entre dos polos opuestos conformados por una aguja o sistema de inyección que contiene la solución polimérica y una placa metálica o colector donde se depositan las fibras, dichas partes van conectadas a un electrodo positivo y negativo que proporcionan el voltaje que se obtiene a partir de una fuente de poder. El voltaje aplicado usualmente de 1-30 kV sobrepasa la tensión superficial

del polímero disuelto por lo que este se proyecta en forma de capilar desde el vértice de un menisco electrificado, que adopta la forma de un cono estacionario, llamado cono de Taylor, del cual emerge un minichorro formando fibras que se separan y alargan sufriendo divisiones y rompimientos conforme recorren cierta distancia, trayectoria en la cual se evapora el solvente, las cuales son depositadas en una placa metálica en forma de una red interconectada de forma aleatoria [68,69]. Sin embargo, muchos parámetros pueden influir en la transformación de soluciones de polímeros en nanofibras a través del electrohilado. Estos parámetros incluyen: (a) las propiedades de la solución, como la viscosidad, la elasticidad, la conductividad y la tensión superficial; (b) las variables que rigen, como la presión hidrostática en el tubo capilar, el potencial eléctrico en la punta capilar y el espacio (distancia entre la punta y colector); y (c) parámetros ambientales como la temperatura de la solución, la humedad y la velocidad del aire en la cámara de electrohilado [70].

2.3.2. Propiedades y aplicaciones de compósitos basados en nanoestructuras de carbono/PMMA

Las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas de los compuestos de CNTs/polímero han sido un campo de investigación intensiva hasta años recientes. La presencia de nanoestructuras ha mejorado las propiedades de los materiales y, por lo tanto, tienen una amplia variedad de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y refuerzo de materiales [71]. Los compósitos basados en esferas de carbono y PMMA han sido poco estudiados, sin embargo presentan propiedades y aplicaciones prometedoras, debido a su dispersión e interacción con la matriz polimérica. El desarrollo de estos compuestos poliméricos conductores permite una serie de aplicaciones que antes estaban limitadas a metales como materiales piezoeléctricos, adhesivos conductores, tejidos, materiales antiestáticos, blindaje electromagnético y sensores químicos [72]. La adición de nanoestructuras al polimetilmetacrilato, añade versatilidad y abre la posibilidad a nuevas aplicaciones en diversas áreas industriales. A manera de ejemplo, en el área de la electrónica, el compuesto CNTs/PMMA puede ser de utilidad en sensores para monitorear el

estado de estructuras. Películas de este nanocompósito pueden ser conductoras, gracias a la presencia de nanoestructuras, y pueden funcionar de manera análoga a materiales piezoresistivos. Sin embargo el mejoramiento de las propiedades depende significativamente del tamaño de las partículas, de su relación de aspecto, su grado de dispersión, orientación en la matriz y el grado de adhesión con las cadenas de polímero [73]. Por otro lado las fibras poliméricas con material de relleno (nanoestructuras) han atraído gran interés debido a las propiedades que presentan. Las fibras obtenidas por medio del proceso de electrohilado poseen características únicas entre las que se puede encontrar una gran área superficial, alta porosidad, y buenas propiedades mecánicas. Aprovechando dichas propiedades, las fibras tienen numerosas y diversas aplicaciones que incluyen filtración, materiales compuestos, soportes catalíticos, sensores, administración de fármacos, prótesis médicas, en industria textil, ingeniería de tejidos, etc [68, 74].

2.4. Técnicas de caracterización

Las técnicas microscópicas, a pesar de ser ligeramente invasivas, se han convertido actualmente en técnicas necesarias e imprescindibles en cualquier campo científico, para la caracterización composicional, textural y estructural de las muestras a escala de micrómetro (μm) y nanómetro (nm). Es necesaria una instrumentación especial que permita su visualización con mayor resolución. Existen otras técnicas que utilizan energía radiada para analizar las propiedades o características de los materiales. Se basan en la medición de la intensidad en función de las longitudes de onda y produce espectros para fines de comparación. Las técnicas de espectroscopía generalmente se emplean para determinar las interacciones químicas entre los grupos funcionales que constituyen una estructura [75].

2.4.1. Microscopía electrónica de barrido/dispersión de energía de rayos X

Es una técnica de análisis superficial, que consiste en enfocar sobre una muestra un haz de electrones, acelerado con voltajes de aceleración desde 0.1 kV hasta 30 kV y que permite obtener información morfológica, topográfica y composicional de las muestras produciendo imágenes de alta resolución (de hasta 3 nm).

Cuando el haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra, éste interactúa con los electrones de la misma y se generan señales en forma de electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. Los electrones retrodispersados proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de la interacción, por lo que la intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener información sobre la composición química de la muestra. La señal de rayos X (EDS) proporciona espectros de imágenes que dan información sobre composición de elementos químicos de la muestra, así como de su concentración (Fig.15).

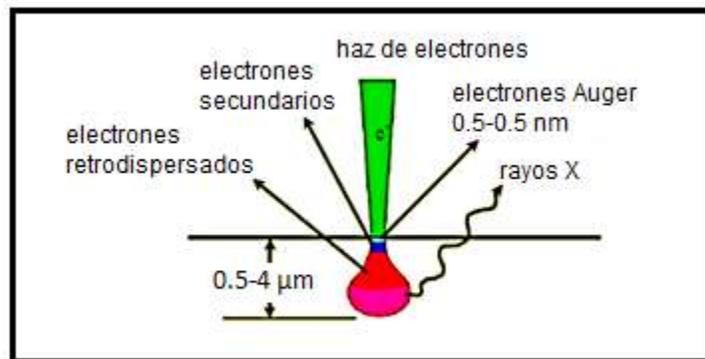


Figura 15. Esquema de las señales generadas en un SEM debido a la interacción del haz de electrones y la muestra.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.

- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente (Fig.16).

Para microscopía electrónica de barrido se requiere que las probetas sean conductoras para evitar efectos de carga en la muestra. Cuando las muestras no son conductoras, generalmente se recubren con una capa de material conductor (por ejemplo oro) [76 ,77].

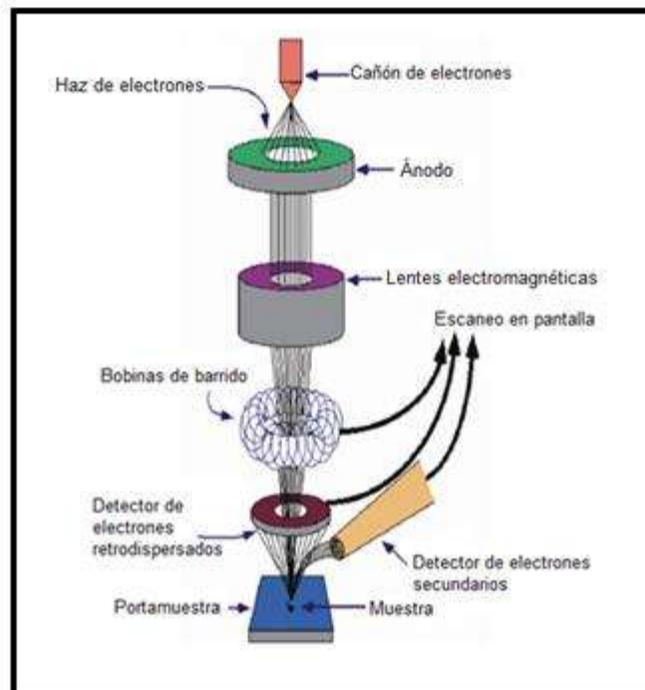


Figura 16. Esquema de un microscopio electrónico de barrido [76].

2.4.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía vibracional es una herramienta básica que se utiliza en el estudio, caracterización y sistematización molecular ya que nos proporciona la huella digital de moléculas diatómicas o poliatómicas, iones moleculares y radicales libres. La absorción y la dispersión inelástica de fotones da lugar a dos técnicas fundamentales y complementarias como la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía Raman [78]. Los espectrofotómetros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) son instrumentos que tienen la capacidad de medir la cantidad de radiación absorbida y transmitida por una sustancia en la región del espectro electromagnético. Esta técnica permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular que tiene la misma frecuencia que la radiación de incidencia aumenta su intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres zonas denominadas, infrarrojo cercano ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$), infrarrojo medio ($4000-670\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo lejano ($670-30\text{ cm}^{-1}$). Los espectros que se obtienen de cada una de estas zonas muestran las bandas de los grupos funcionales según la energía de los enlaces que contienen dichos grupos [77,79]. Los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango del infrarrojo. Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojo, en esto se basa la eficacia de la IR [80]. Los FTIR poseen un

dispositivo que les proporciona exactitud, precisión y rapidez, este dispositivo es un interferómetro, que cuenta con un láser a una longitud de onda estable que funciona como referencia de la luz, y un espejo móvil y otro fijo que sirven para generar la interferencia (Fig. 17).

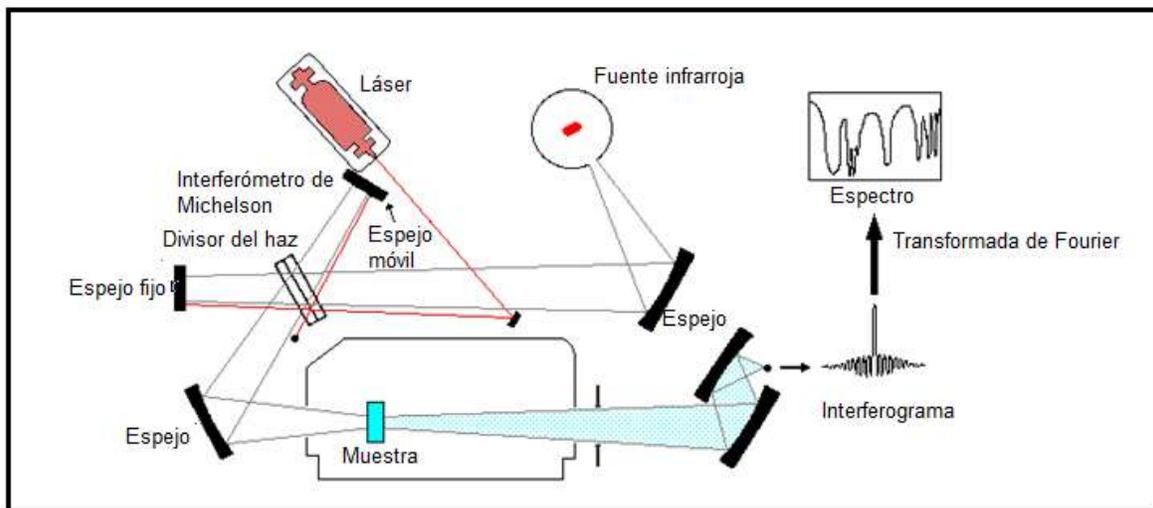


Figura 17. Esquema ilustrativo de un espectrofotómetro FTIR [79].

2.4.3. Espectroscopía Raman

El efecto Raman ocurre debido a la dispersión inelástica de la radiación electromagnética como resultado de un intercambio energético entre radiación y vibración molecular. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Actualmente se utiliza radiación láser en las regiones espectrales del visible e infrarrojo cercano. La energía de esta fuente de radiación es mucho mayor a la necesaria para llevar las moléculas a un estado vibracional excitado. La mayor parte de la radiación es remitida a la misma longitud de onda, dispersión Rayleigh. Solamente una fracción del orden de 10^{-8} es dispersada inelásticamente por las moléculas de la muestra,

indicando un cambio energético ocurrido entre la luz incidente y la muestra. Esta dispersión inelástica se denomina efecto Raman. Esta radiación puede ser de menor frecuencia (radiación Stokes) o de mayor frecuencia (radiación anti-Stokes) (Fig.18) [81-83].

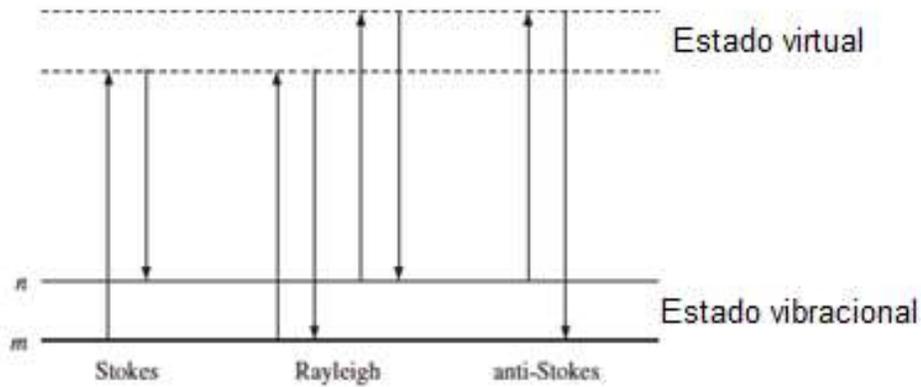


Figura 18. Diagrama de niveles de energía de los esparcimientos elásticos (Rayleigh) e Inelásticos (Raman Stokes y Anti-Stokes) [82].

2.5. Pruebas de microdureza Vickers y resistividad eléctrica

2.5.1. Microdureza Vickers

La microdureza Vickers ha sido durante mucho tiempo un método estándar para la evaluación de materiales. Proporciona un método fácil, económico, no destructivo y objetivo para evaluar las propiedades básicas de pequeños volúmenes de materiales. Consiste en hacer una huella sobre la superficie de una probeta, con un penetrador generalmente de diamante de base cuadrada con un determinado ángulo en el vértice, cuando se retira el penetrador de la superficie de la muestra, se resalta una marca, la cual es causada por la deformación plástica local del material probado. El valor de microdureza se define como entre el cociente de la carga aplicada y el área total de la huella [84].

2.5.2. Pruebas de resistividad eléctrica

2.5.2.1. Método de dos puntos

Se basa en la medición de resistividad eléctrica por medio de dos electrodos de un solo terminal, unidos a la superficie de una estructura conductiva (película). Luego se aplica una corriente de fuente de CC o CA a través de los dos electrodos y el voltaje resultante a través de los mismos electrodos es medido. La resistencia eléctrica entre estos dos electrodos se calcula según la ley de Ohm [85]. En la práctica, medir la resistividad con una técnica de dos puntos a menudo no es confiable. Generalmente hay cierta resistencia entre los cables de contacto y el material, o en el propio equipo de medición. Estas resistencias adicionales hacen que la resistividad del material sea más alta de lo que realmente es. Un segundo problema es la modulación de la resistividad de la muestra debido a la corriente aplicada. Un tercer problema es que los contactos entre electrodos metálicos y una probeta semiconductoras tienden a tener otras propiedades eléctricas que dan estimaciones incorrectas para la resistividad de la misma. La técnica de medición de cuatro puntos supera muchos de estos problemas [86].

2.5.2.2. Método de cuatro puntos

El método de cuatro puntos es una técnica flexible para estudiar las propiedades eléctricas de los sólidos y las películas delgadas. La configuración más común es tener cuatro contactos colineales. Los dos contactos externos se usan para el suministro de corriente eléctrica y los contactos restantes se usan para detectar la caída de voltaje. La resistencia de contacto no causará ninguna caída de voltaje adicional, por lo que se medirá la resistencia de la probeta (película). La sonda contiene los cuatro contactos y debe presionarse sobre la capa conductora para realizar una medición, de esta forma se obtiene la resistencia de la película. La medición puede repetirse en varias áreas para que se pueda detectar eventual falta

de homogeneidad. La única condición para una medición correcta es que la capa conductora no esté cubierta por una capa protectora aislante [87].

Método de Van der Pauw

La técnica de medición de cuatro puntos descrita anteriormente ha asumido que la muestra de material tiene la forma de una película delgada, cuadrada o una barra. Existe una técnica de medición de resistividad de cuatro puntos más general que permite mediciones en muestras de forma arbitraria, sin necesidad de medir todas las dimensiones físicas de la muestra. Esta se conoce como de Van der Pauw, sin embargo hay algunas condiciones de la muestra que deben considerarse al usarse en esta técnica [86]:

1. Debe tener una forma plana de espesor uniforme.
2. No debe tener agujeros aislados.
3. Debe ser homogénea e isotrópica.
4. Los cuatro contactos deben ubicarse en los bordes de la muestra.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1. Síntesis de esferas de carbono

Se sintetizaron nanoestructuras de carbono empleando deposición química de vapor utilizando un tubo de cuarzo con un diámetro de 0.0254 m y 0.6 m de largo; en su interior se colocó una barra de acero inoxidable AISI 304 (empleada como catalizador), mismo que se introdujo en horno tubular. Como precursor orgánico en la síntesis se usó naftalina, la cual previamente triturada se colocó en uno de los extremos del tubo de cuarzo. Durante la síntesis, se mantuvo un flujo de argón de alta pureza (99.99%) de 7-10 ml/min a distintas temperaturas (750, 800 y 850°C). Las temperaturas empleadas en la zona de reacción permitieron la descomposición de la naftalina, formándose las nanoestructuras de carbono. El proceso se llevó a cabo durante 25 y 50 minutos aproximadamente a cada temperatura. En la Figura 19 se muestra el esquema del método CVD empleado para la obtención de nanoestructuras de carbono a partir de naftalina.

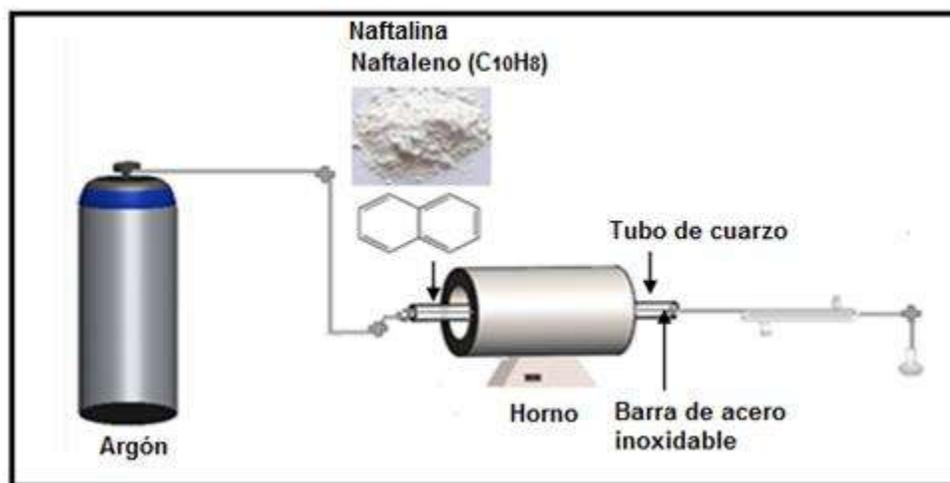


Figura 19. Esquema de la síntesis de esferas de carbono por el método CVD.

Durante la síntesis de nanomateriales de carbono a partir de naftalina comercial hubo presencia de otras morfologías como barras y nanotubos, debido a sus componentes.

También se realizó síntesis a partir de naftaleno (J.T. Baker – grado analítico). El método experimental fue similar al descrito en esta sección (3.1) (Fig. 19) a una temperatura de síntesis de 850 °C, con un flujo de gas argón de 10 ml/min, durante 50 minutos [88].

3.2. Síntesis de nanotubos de carbono

La síntesis de CNTs se realizó bajo condiciones similares a la síntesis de esferas de carbono, previamente descrito (sección 3.1). Sin embargo en este caso se empleó benceno como precursor, el cual fue colocado en un matraz y ferroceno, como catalizador. El ferroceno fue introducido en uno de los extremos del tubo, el experimento se llevó a cabo a una temperatura de 750°C con un flujo de argón de 7-10 ml/min durante 45 minutos como se muestra en la Figura 20a.

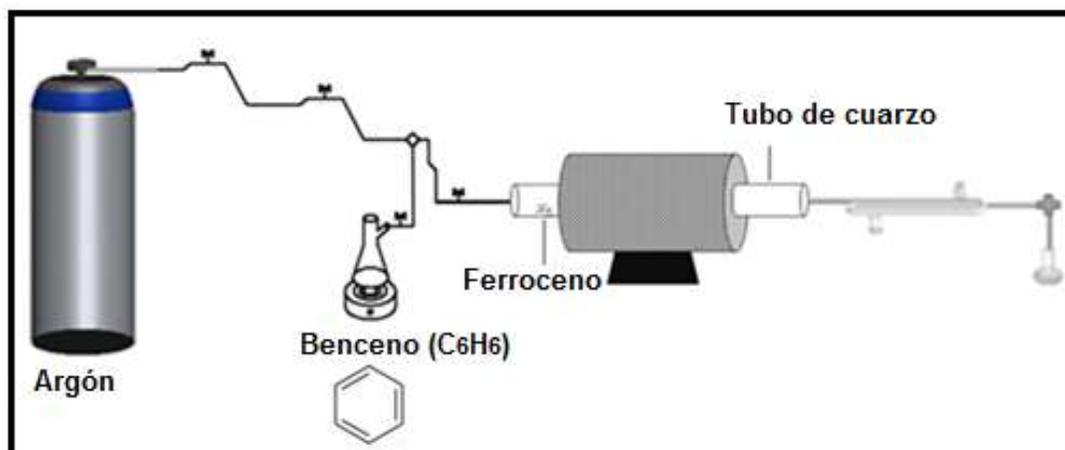


Figura 20. Esquema de la síntesis de nanotubos de carbono por el método CVD.

3.3. Funcionalización de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono prístinos fueron colocados en la zona central interior de un tubo de cuarzo (Figura 21a-b) de dimensiones similares al empleado previamente por CVD en la sección 3.1. Posteriormente se introdujeron en el interior del horno tubular dejando los extremos del tubo de cuarzo abiertos, con la finalidad de permitir el intercambio de oxígeno, a una temperatura de 350°C a un tiempo de 30 minutos (Fig. 21) [35].

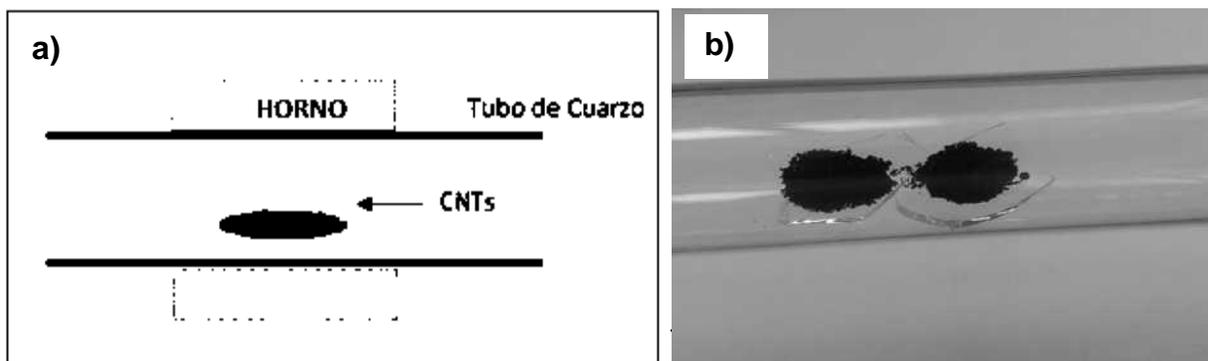


Figura 21. Funcionalización de nanotubos de carbono.

3.4. Síntesis de PMMA

El metil metacrilato (MMA) se polimerizó por un mecanismo de radicales libres para obtener PMMA, proceso similar al obtenido en trabajos previos [89]. Se utilizó un matraz de bola de tres bocas provisto de una barra de agitación, previamente lavado y secado con la finalidad de eliminar las trazas de humedad y oxígeno. Se añadieron 0.05 g de AIBN (2, 2-azobisisobutironitrilo) como iniciador (concentración de 0.1% wt), 50 mL del monómero MMA y 300 ml de solvente (tolueno), tapando cada una de las bocas del matraz con septos. Posteriormente se colocó el matraz de bola sobre un cristalizador en un baño de glicerol a una temperatura de 70°C y sometiendo la solución del matraz bajo agitación magnética a 200 rpm, durante un tiempo de 180 minutos, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno (Fig. 22).

Una vez que la solución llegó a la temperatura ambiente se realizó el proceso de purificación, empleando metanol como precipitante. Para ello se colocaron 900 mL

de metanol en vasos de precipitados. Este proceso se efectuó gota a gota con una pipeta Pasteur bajo agitación magnética a 50 rpm, evitando la saturación de la solución. El producto obtenido fue decantado y secado en una estufa a 50°C, durante 18 horas y finalmente fue almacenado en un frasco de vidrio a temperatura ambiente. Los reactivos utilizados en la polimerización fueron suministrados por Sigma Aldrich.

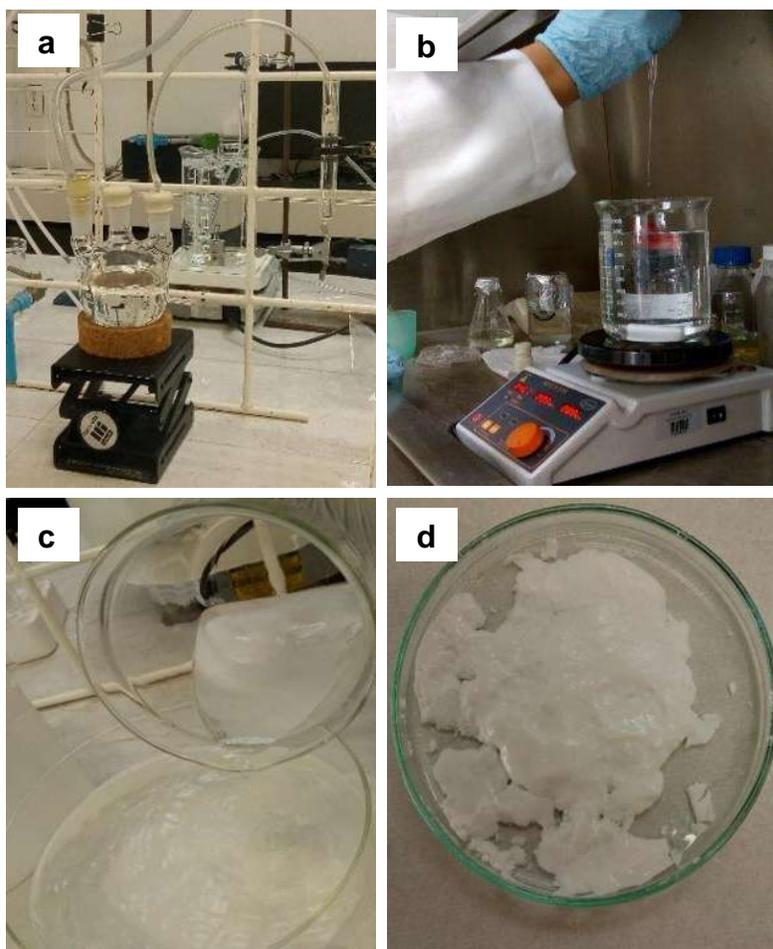


Figura 22. Síntesis de PMMA. a) Reacción polimérica, b) precipitación gota a gota, c) decantación, d) secado.

3.5. Obtención de compósitos de CNTs/PMMA por el método de mezclado en solución usando tolueno como disolvente

Se obtuvieron algunos compósitos de CNTs/PMMA a partir del método de mezclado en solución. Se disolvieron 0.3 g de PMMA en 4.5 mL de tolueno (Sigma Aldrich, 99.8%), empleando 250 rpm, a temperatura ambiente y durante un tiempo de 105 minutos. Posteriormente se incorporaron concentraciones de CNTs de 0.3 %wt, 0.5 %wt, 1 %wt, 18 %wt y 30 %wt, tanto prístinos (PCNTs) como funcionalizados (FCNTs), obtenidos mediante el método de deposición química de vapor. Posteriormente se mantuvo en agitación magnética durante 15 minutos y finalmente la mezcla permaneció en reposo durante un lapso de 5 horas para la evaporación del solvente, como puede mostrarse en la Figura 23. Posteriormente otras concentraciones de CNTs y CSs (5 %wt, 7 %wt y 9 %wt) incorporadas en el PMMA también fueron estudiadas [90, 91].

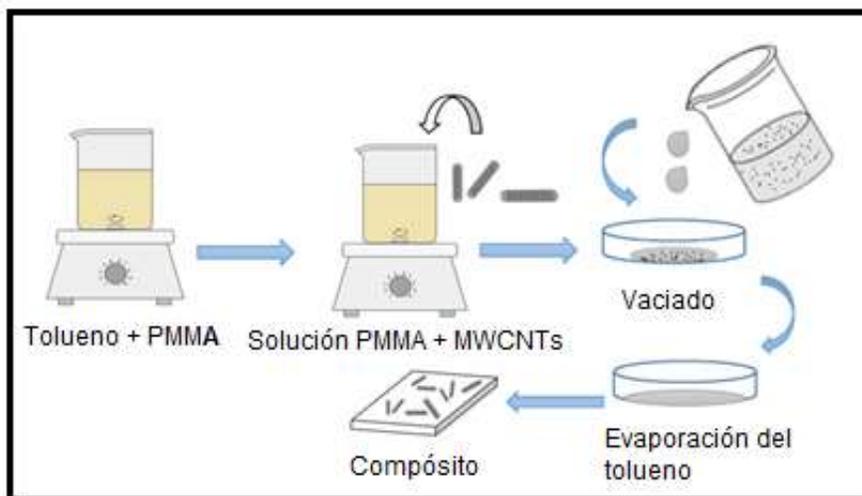


Figura 23. Obtención de compósitos CNTs/PMMA por el método mezclado en solución.

3.6. Obtención de compósitos de CNTs/PMMA y CSs/PMMA por el método de mezclado en solución/sonicación usando acetona como disolvente

Se obtuvieron soluciones de PMMA y de compósitos a través de mezclado en solución/sonicación [91]. El PMMA se disolvió a una concentración de 4 %wt, en acetona (Reproquifin 99.5% de pureza) a temperatura ambiente, durante 24 horas. Posteriormente se incorporaron distintas concentraciones de CNTs y CSs prístinos (2 %wt, 3 %wt y 4%wt), previamente dispersadas en 5 mL de acetona a través de un baño ultrasónico (Branson 1800) durante 10 minutos. Una vez obtenidas las soluciones de CSs/PMMA, éstas fueron agitadas en baño ultrasónico durante otros 15 minutos.

Finalmente, las mezclas producidas se vaciaron en cajas Petri y se secaron a temperatura ambiente hasta la evaporación completa del disolvente (3 horas).

En la Figura 24 se muestran las etapas principales de la metodología empleada para la obtención de compósitos.



Figura 24. Método de mezclado en solución/sonicación usando acetona como disolvente para obtención de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA.

3.7. Obtención de fibras poliméricas (PMMA) y compuestas (CSs/PMMA) por el método de electrohilado

Para la obtención de fibras poliméricas, se utilizaron soluciones poliméricas bajo las mismas condiciones descritas en la sección 3.6. Se obtuvieron fibras a partir de soluciones poliméricas con concentraciones de 2 %wt, 3 %wt y 4 %wt de CSs. La solución se colocó en una jeringa y esta última en una bomba inyectora y mediante presión, la solución fue extruida por la aguja de la jeringa y expulsada mediante la aplicación de un alto voltaje (30 kV) a un flujo constante de 0.070 mL/min, durante 40 minutos. Por el efecto de la polarización causada por el campo eléctrico, la solución fue atraída hacia la placa colectora de aluminio, colocada a una distancia de 7 cm de la aguja, dando lugar a la evaporación de solvente. En la Figura 25 se muestra el esquema general del proceso de electrohilado.

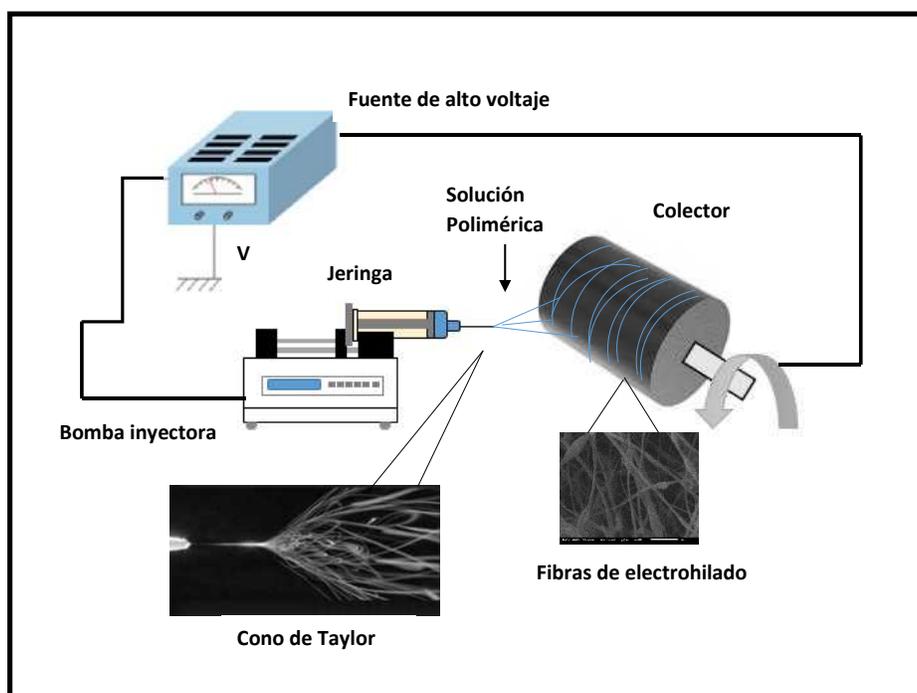


Figura 25.Proceso de electrohilado para la obtención de fibras poliméricas.

3.8. Equipo de caracterización utilizado

Se emplearon varios equipos para la caracterización morfológica, química y estructural de las nanoestructuras de carbono (CSs, MWCNTs) y de los compósitos (CNs/PMMA). Los cuales son descritos en la siguiente sección (3.8.1)

3.8.1. Microscopio electrónico de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL, modelo JSM-7600F a un voltaje de aceleración de 1 kV, el cual se encuentra en el Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología (Microna) de la universidad Veracruzana, un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5910LV, localizado en el Instituto Tecnológico de Morelia y un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT300 operado a un voltaje de aceleración de 15-20 kV ubicado en la UNAM-ENES, unidad Morelia (Fig. 26 a,b).

Las muestras de material compósito se recubrieron con una capa de oro uniforme con la finalidad de hacerlas eléctricamente conductoras, empleando una cámara de sputtering, Denton Desk V (20 mA, 40 s), previamente a la caracterización de SEM.

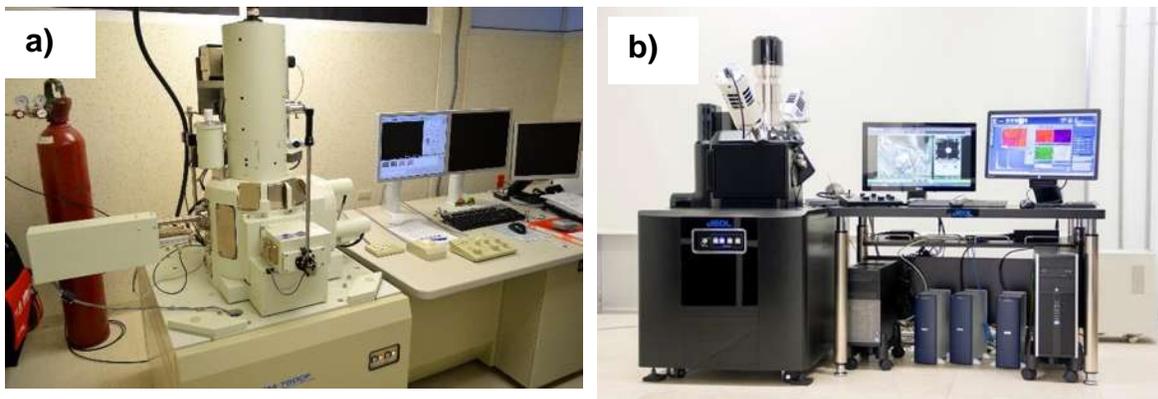


Figura 26. Equipo de caracterización: a) microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL, JSM-7600F, b) microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT300.

3.8.2. Espectrómetro Raman

Para el análisis de las nanoestructuras de carbono y de sus interacciones con el PMMA se utilizó un equipo de espectroscopía Raman DXR ThermoScientific ubicado en el Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología (Microna) de la universidad Veracruzana, con láser de una longitud de onda de 532 nm y 10 Mw (Fig. 27).



Figura 27. Equipo Raman.

3.8.3. Espectrofotómetro FTIR

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizó con un equipo Tensor 27 Bruker en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH con un alcance de medición de 4000 a 400 cm^{-1} . En el caso de las muestras en polvo, se formaron pastillas, mezclando 0.2 g de KBr y 0.002 g de nanoestructuras de carbono (Fig. 28).



Figura 28. Equipo de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

3.9. Equipo para pruebas de microdureza y resistividad eléctrica

Con la finalidad de evaluar algunas propiedades de películas prístinas de PMMA y de compósitos CSs/PMMA y CNTs/PMMA (microdureza y resistividad eléctrica) se utilizaron los equipos que a continuación se detallan.

3.9.1. Microdurómetro Vickers

Se utilizó un microdurómetro Vickers Mitutoyo VL-101 y un microdurómetro Vickers Mitutoyo HM-120 (Fig. 29), realizando 5 indentaciones por cada muestra con dimensiones de 5 mm x 5 mm por lado y 0.3 mm de espesor, en distintas zonas, utilizando una carga de 4.9 N, durante 10 s. Las pruebas de microdureza Vickers están basadas en la siguiente ecuación:

$$HV \approx 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (1)$$

donde P es la carga aplicada, 1.854 es una constante geométrica de la pirámide de diamante del penetrador y d es la media de dos longitudes diagonales de la indentación (d1 y d2) [92].



Figura 29. Microdurómetro Vickers Mitutoyo HM-120.

3.9.2. Equipos de resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica de los compósitos en forma de películas con las mismas dimensiones descritas en la sección 3.9.1, se determinó por el método de Van der Pauw (Figura 30a). El voltaje fue suministrado por una fuente poder MCH-305D-11 MICH (21.6 V) y la intensidad fue medida por el multímetro digital UT61E. La resistencia de la película se calculó utilizando la resistividad de la muestra dada por la ecuación siguiente:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} R_{1-2,3-4} \quad (2)$$

donde R es la resistencia medida entre los contactos 1-2 y 3-4 y t es el espesor de la muestra [93]. La conductividad eléctrica (σ) de los compósitos se obtuvo por medio del inverso de la resistividad (ρ). Como método complementario se utilizó el método de 2 puntos en algunos casos, en el cual se utilizó únicamente el multímetro digital previamente mencionado (Fig. 30b). Las fibras compuestas (CSs/PMMA) se evaluaron por el método de 4 puntos a 20 V y 10 nA-155 nA (Figura 30c).

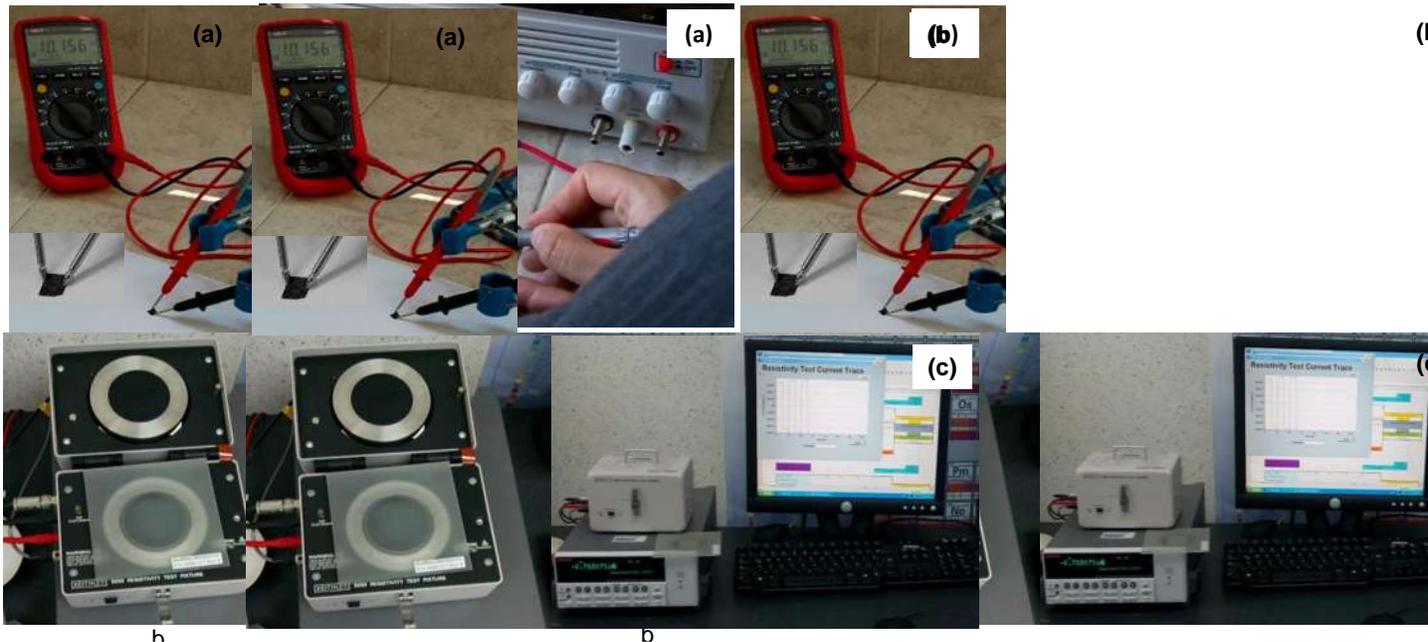


Figura 30. Equipos para mediciones eléctricas: a) método de Van der Pauw, b) método de dos puntos, c) método de cuatro puntos.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Muestras de nanoestructuras de carbono recolectadas (CSs y CNTs)

Las nanoestructuras de carbono crecidas sobre la barra de acero inoxidable, usando naftaleno y benceno, como fuentes de carbono (CSs y CNTs respectivamente), fueron recolectadas con la ayuda de una espátula para su posterior análisis. La muestra obtenida a partir de naftaleno resultó en forma de laminillas (Fig. 31a), mientras que a partir de benceno la muestra se obtuvo en forma de partículas (Fig. 31b)

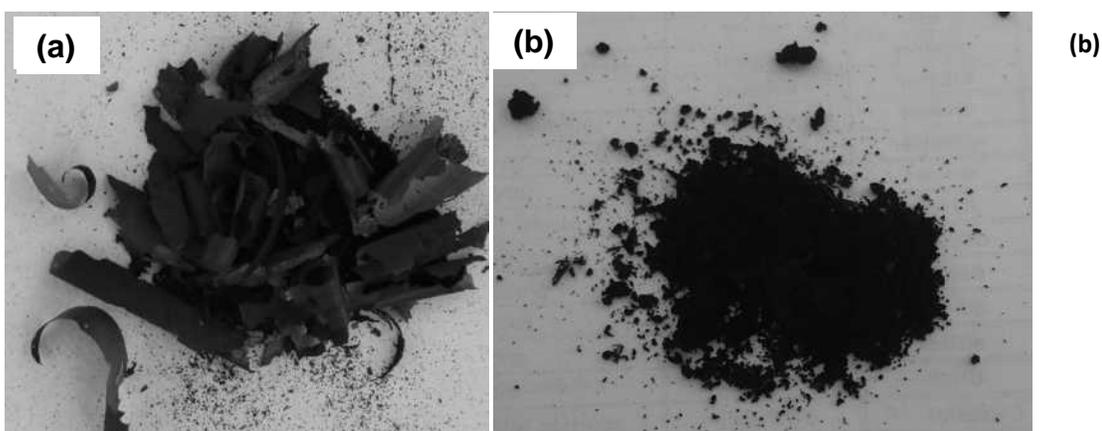


Figura 31. Muestras recolectadas de la barra de acero inoxidable a partir de: a) naftaleno, b) benceno.

4.2. Análisis de CNTs a partir de benceno

4.2.1. Análisis SEM y EDS de CNTs

Durante el proceso CVD empleando benceno como precursor orgánico y ferroceno como catalizador se formaron paquetes de nanotubos de carbono de varias micras de longitud (71 μm). Los nanotubos de carbono presentaron diámetros aproximadamente de 40 a 74 nm. En la Figura 32a-b, correspondientes a imágenes

obtenidas de microscopía electrónica de barrido, se pueden observar los paquetes de nanotubos de carbono, así como los nanotubos de carbono de forma individual.

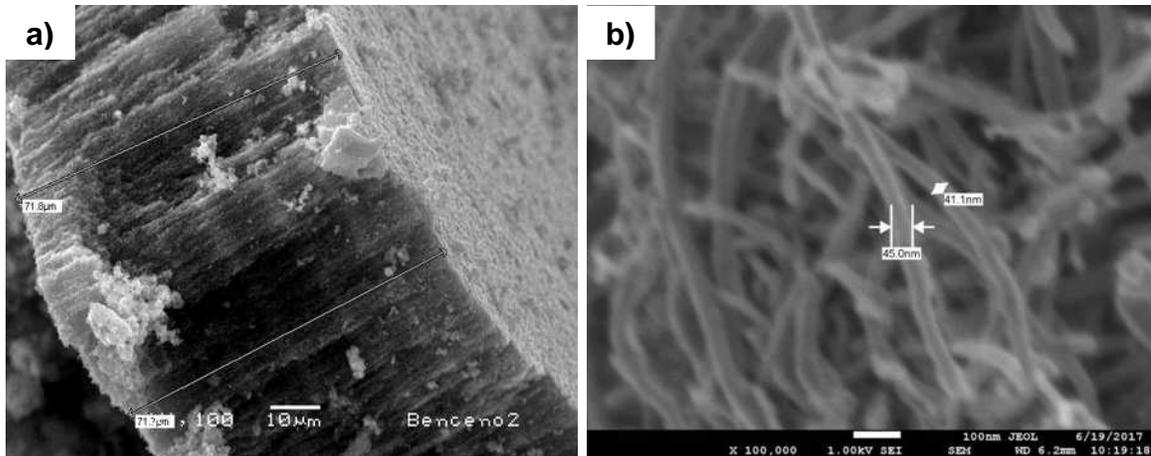


Figura 32. Imágenes SEM de nanoestructuras de carbono obtenidas mediante CVD: a) paquete de CNTs, b) CNTs individuales.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante EDS, se pudo observar un alto contenido de carbono en los nanotubos de carbono (95.60 % atómico) también se encontró un 0.85% de hierro, atribuido a la barra de acero inoxidable utilizada como catalizador, el cual promueve el crecimiento de nanotubos de carbono, como se puede observar en la Figura 33 y en la Tabla 2.

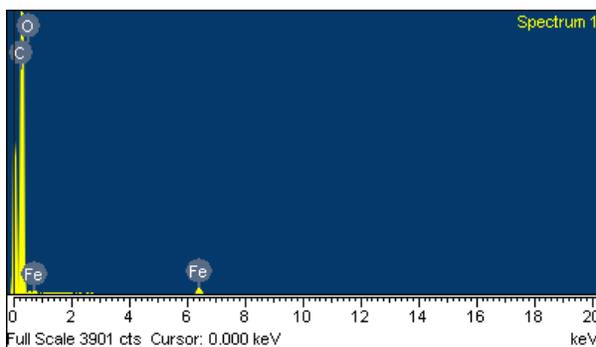


Figura 33. Análisis EDS de CNTs prístinos.

Tabla 2. Tabla 1. Datos de EDS de los CNTs prístinos.

Elemento	CNTs (% at.)
Carbono	95.60
Oxígeno	3.55
Hierro	0.85

Una vez que los nanotubos de carbono fueron sometidos a oxidación térmica a 350°C por el método descrito en la sección 3.3, con la finalidad de funcionalizarlos, estos fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido como se

muestra en la Figura 34a-b. Se pudieron observar nanoestructuras preservando la morfología tubular, con longitudes de 59 μm . En Figura 34b se muestra el análisis EDS donde se encontró un contenido elemental en porcentaje atómico de 90.15 de carbono, 8.46 de oxígeno y 1.39 de hierro.

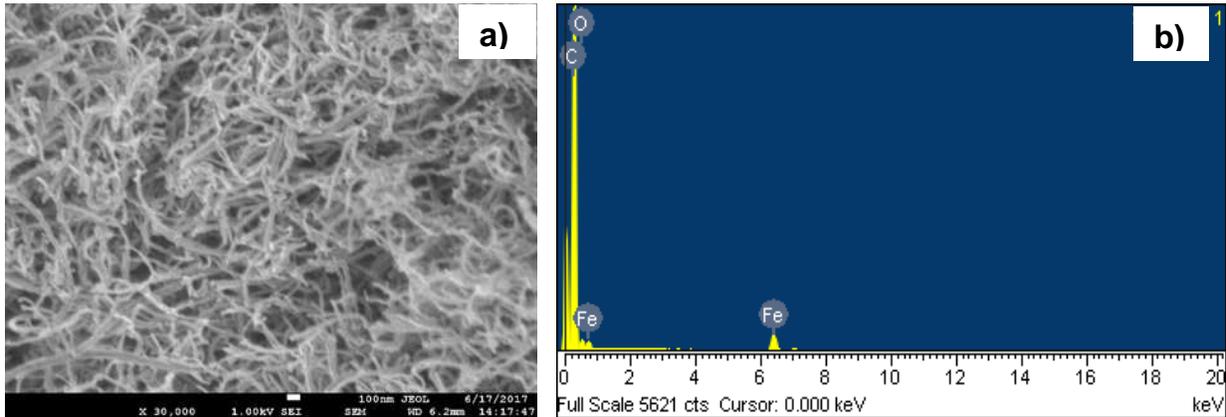


Figura 34. Análisis SEM de CNTs funcionalizados: a) micrografía, b) EDS.

4.2.2. Análisis Raman de CNTs

Se realizó un análisis comparativo de Raman, entre los nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados, como puede verse en la Figura 35. La banda D, la cual está relacionada con los defectos presentes en las redes de grafito tales como ruptura de simetría básica, presencia de poros, impurezas u otros defectos de la red [94], fue encontrada de 1331 cm^{-1} , mostrando una mayor intensidad en los nanotubos de carbono sometidos a oxidación térmica en contraste con los nanotubos prístinos, la banda G, asociada a las vibraciones de los enlaces sp^2 en estructuras de grafito, se determinó a 1562 cm^{-1} , mientras que la banda G' correspondiente a un sobretono de la banda D, se determinó en 2676 cm^{-1} . Se obtuvo la relación de la intensidad ID/IG , como parámetro cuantitativo para la estimación de la calidad estructural de los CNTs. Los CNTs funcionalizados mostraron el valor más alto de la relación ID/IG , arrojando un valor de 0.73 en comparación con los CNTs prístinos, donde el valor ID/IG fue de 0.46, lo que indicó

alguna posible presencia de defecto en la pared lateral de los nanotubos de carbono modificados como resultado del proceso de oxidación por la formación de grupos funcionales. Los defectos de las paredes laterales pueden presentarse en forma de enlaces rotos, vacíos y defectos sp^3 como fue mencionado por Jansen et al [95].

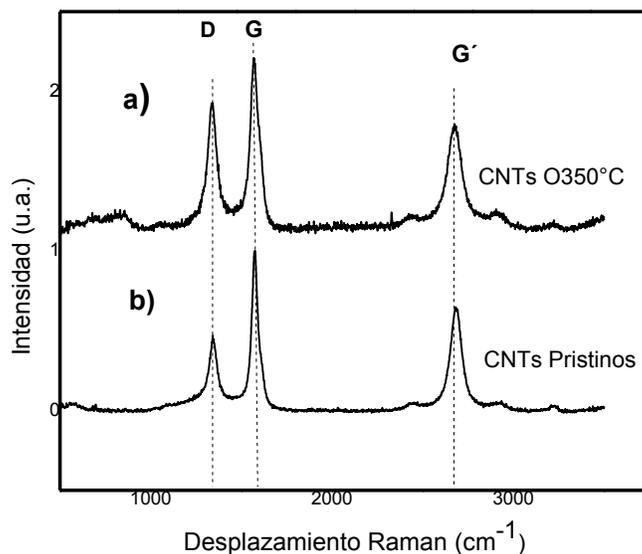


Figura 35. Espectros Raman a) CNTs oxidados 350°C, b) CNTs prístinos.

4.2.3. Análisis FTIR de CNTs

El espectro FTIR correspondiente a los nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados se presenta en la Figura 36, donde se muestran los principales grupos funcionales en un rango de 500-4500 cm^{-1} . Se mostró la aparición de bandas un poco ensanchadas a 3423 cm^{-1} correspondientes al modo de vibración O-H, debido a la oxidación térmica. De 1123-1181 cm^{-1} se encontraron las bandas de absorción, asociadas al C-O de estiramiento [96]. Las bandas encontradas entre 2835 y 2923 cm^{-1} corresponden al estiramiento de C-Hx de hidrógeno absorbido químicamente de varias formas [97, 98]. El pico de absorción encontrado a 1639 cm^{-1} se atribuye grupo funcional C-C, característico de los CNTs, y el pico encontrado a 1523 cm^{-1} , es atribuido al modo de estiramiento C=C, este pico es indicativo de la presencia de grupos funcionales y defectos en la superficie de los

MWCNTs por lo que se puede sugerir que otros grupos funcionales oxigenados emergieron en la superficie, producto de la oxidación térmica en el proceso de funcionalización, mostrándose las bandas más intensas, con respecto a los nanotubos de carbono prístinos como reportaron Ji et al [99 , 100].

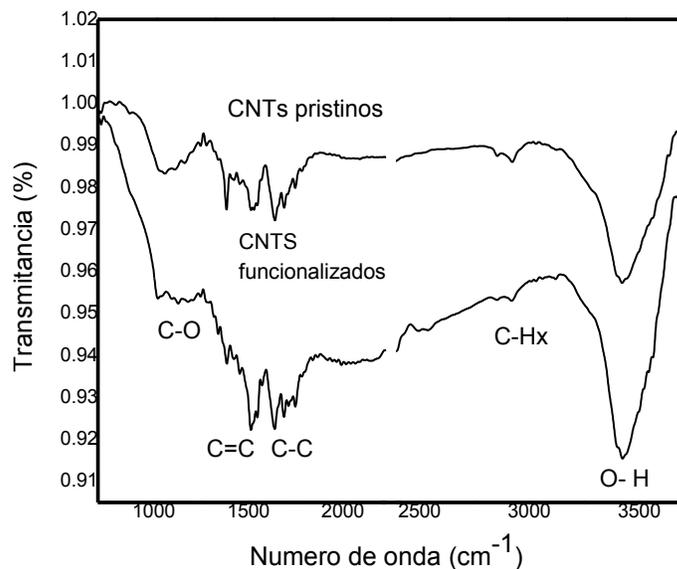


Figura 36. Espectros FTIR de nanotubos de carbono prístinos y funcionalizados.

4.3. Análisis de nanoestructuras de carbono a partir de naftalina y naftaleno

4.3.1. Análisis SEM y EDS de nanoestructuras de carbono

En el proceso CVD, utilizando naftalina como fuente de carbono y una barra de acero inoxidable como catalizador, se obtuvieron nanoestructuras de carbono como se muestra en la Figura 37(a-f). Se observó que al utilizar un tiempo de reacción de 25 minutos a las temperaturas de 750 y 800°C, se formaron diferentes tipos de estructuras indefinidas, al igual que a 800°C a un tiempo de 50 minutos (Fig. 37a,c,d). Al emplear una temperatura de 750°C y un tiempo de 50 minutos, la morfología resultó homogénea (Fig. 37b), formándose únicamente esferas de carbono, con diámetros entre 153-1160 nm. A la temperatura de síntesis más alta

(850°C) y tiempos de 25 y 50 minutos, creció una gran cantidad de nanoestructuras de variada morfología tales como nanotubos, nanobarras y esferas de carbono (Fig. 37e-f). Los nanotubos presentaron diámetros entre 42 y 237 nm, los diámetros de la barras fueron de 486-818 nm y longitudes aproximadamente de 5.3-10.4 μm . Las esferas de carbono presentaron diámetros entre 150-893 nm.

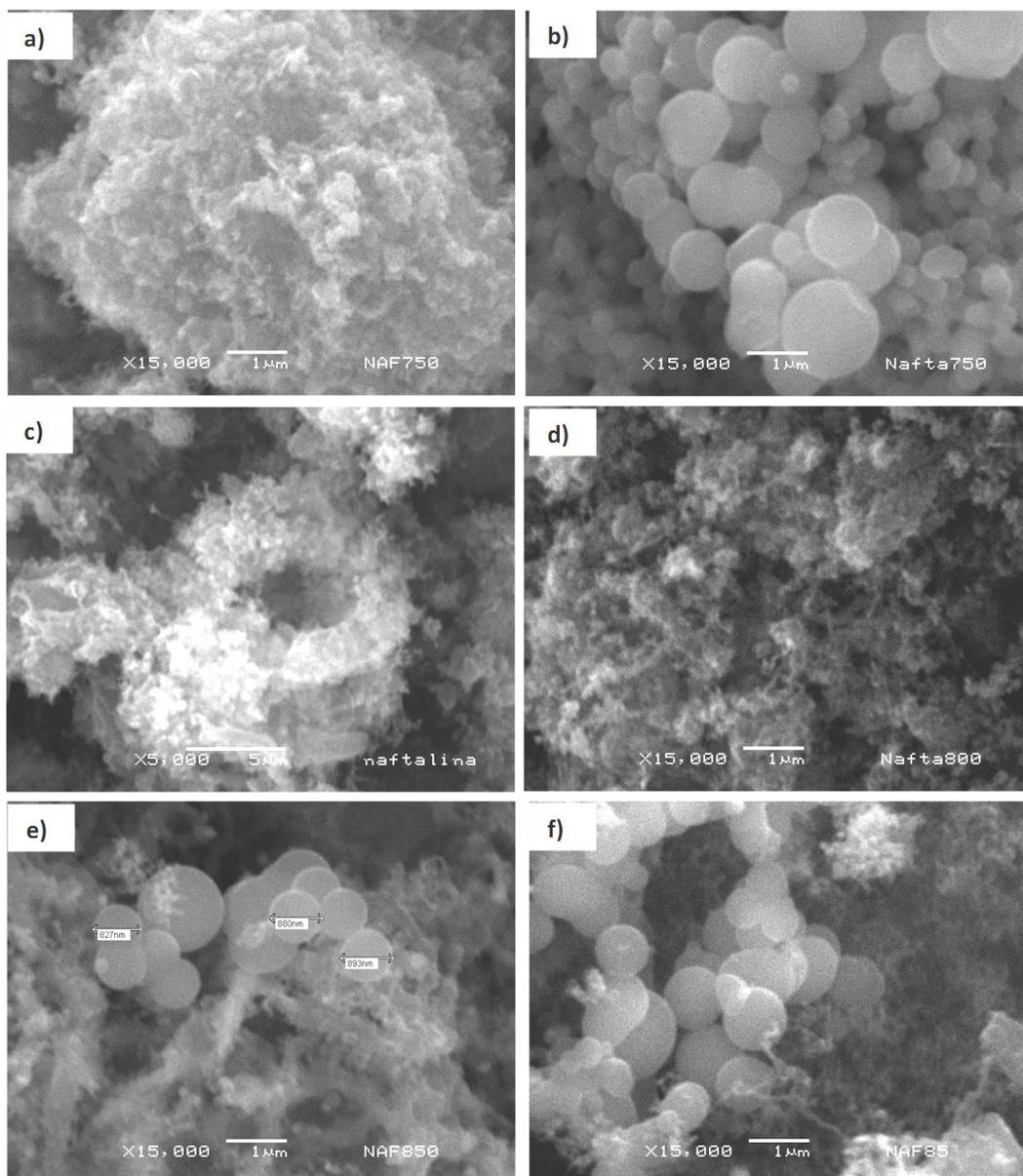


Figura 37. Nanoestructuras de carbono crecidas por el método CVD, a partir de naftalina, a) 750°C-25 min, b) 750°C-50min, c) 800°C-25 min, d) 800°C-50 min, e) 850°C-25 min y f) 850°C-50 min.

El análisis químico realizado mediante EDS, correspondiente a nanoestructuras crecidas por CVD, empleando naftalina como precursor orgánico se muestra a continuación en la Tabla 3, donde se puede observar la presencia de carbono, oxígeno y hierro principalmente.

Tabla 3. Datos de EDS de las nanoestructuras de carbono crecidas a partir de naftalina.

Elemento % at.	CNs (750°C- 25 min)	CNs (750°C-50 min)	CNs (800°C-25 min)	CNs (800°C- 50 min)	CNs (850°C- 25 min)	CNs (850°C- 50 min)
Carbono (C)	93.45	93.81	97.6	99.08	97.89	97.41
Oxígeno (O)	5.71	6.19	2.20	---	6.11	3.45
Hierro (Fe)	0.78	---	0.57	0.91	0.22	0.17

4.3.2. Análisis Raman de nanoestructuras de carbono

Las principales bandas encontradas del espectro Raman, correspondientes a las muestras representativas donde se emplearon temperaturas de síntesis de 850°C a tiempos de 25 y 50 minutos, así como a 750°C y 50 minutos fueron la D y la G, ubicadas en las posiciones 1339 cm^{-1} y $1583\text{-}1591\text{ cm}^{-1}$, como se muestra en la Figura 38 a-c. La banda D resultó más pronunciada a la temperatura de 850°C y a un tiempo de 25 minutos, mientras que para la temperatura más baja (750°C) a un tiempo de 50 minutos el pico fue el menos intenso y de acuerdo a los resultados de SEM (Figura 38b) corresponde a la morfología de esferas de carbono. Como ya se ha mencionado, la relación de intensidades ID/IG, puede expresar el grado de grafitización o grado de desorden estructural de los nanotubos de carbono [101]. La relación ID/IG calculada para las nanoestructuras de carbono a diferentes temperaturas y tiempos de síntesis (750 °C-50 min, 850°C-25 min y 850°C-50 min) se muestran en los espectros de la Figura 38a-c, las cuales fueron de 0.79, 1.28 y 1.05, respectivamente por lo que se puede estimar un mayor grado de grafitización para las nanoestructuras obtenidas a 850°C con respecto a las obtenidas a 750°C.

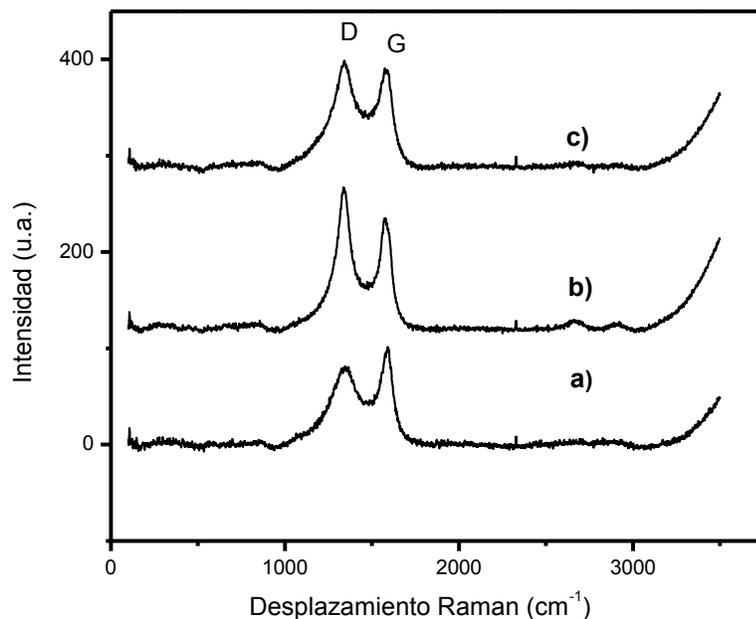


Figura 38. Espectros Raman de nanoestructuras crecidas a partir de naftalina, a) 750°C-50 min, b) 850°C-25 min y c) 850°C-50 min.

4.3.3. Análisis FTIR de nanoestructuras de carbono

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para las nanoestructuras obtenidas a partir de naftalina se presentan a continuación en la Figura 39. Se determinaron las vibraciones de estiramiento O-H a 3425 cm^{-1} . Los picos ubicados a 2920 y 2852 cm^{-1} son asociados a la vibración asimétrica de estiramiento CH_2 y a la vibración de estiramiento simétrica CH_3 respectivamente. El pico localizado a 1631 cm^{-1} , se atribuye a la vibración de estiramiento $\text{C}=\text{C}$ correspondiente al grafito [102].

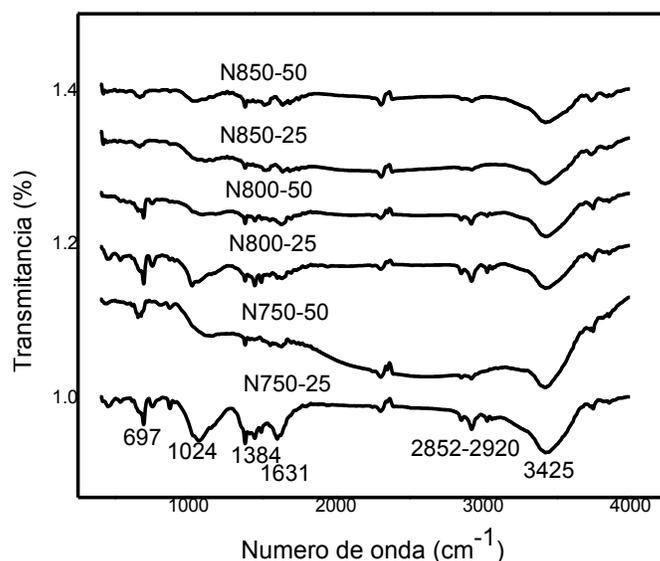


Figura 39. Espectros FTIR de nanoestructuras de carbono a partir de naftalina a diferentes temperaturas y tiempos de síntesis.

4.3.4. Análisis SEM y EDS de CSs a partir de naftaleno

Las esferas sólidas utilizadas como material de relleno (Fig. 40a) presentaron diámetros de 90-1650 nm; los diámetros del 75 % de CSs fueron aproximadamente de 180-439 nm. El análisis EDS mostró un 93.97 % atómico de carbono y 6.03 % atómico de oxígeno (Fig 40b). Otros análisis de CSs a partir de naftaleno son reportados por nuestro trabajo [88].

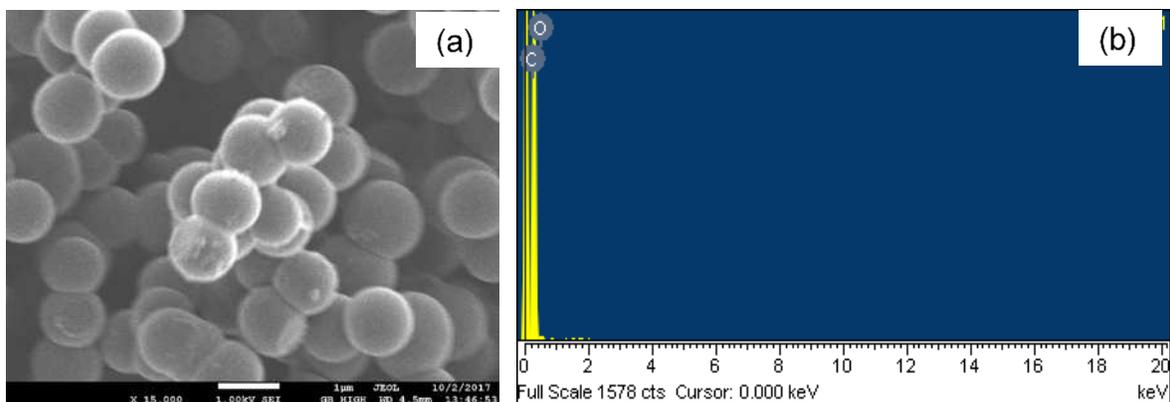


Figura 40. Análisis de esferas de carbono obtenidas a partir de naftaleno: a) imagen SEM, b) EDS [103].

4.4. Compósitos CNTs/PMMA usando tolueno como disolvente

En la Figura 41a-f se muestran compósitos de CNTs/PMMA en los cuales se usó tolueno como disolvente. Se puede observar que la transparencia va disminuyendo conforme se aumenta la concentración de nanotubos de carbono. En la figura 41a-c se muestran las películas más transparentes a las concentraciones de 0.3-1% wt de CNTs, sin embargo a partir de 10% wt se obtuvieron películas oscuras por la alta concentración de CNTs (Figura 41d-f).

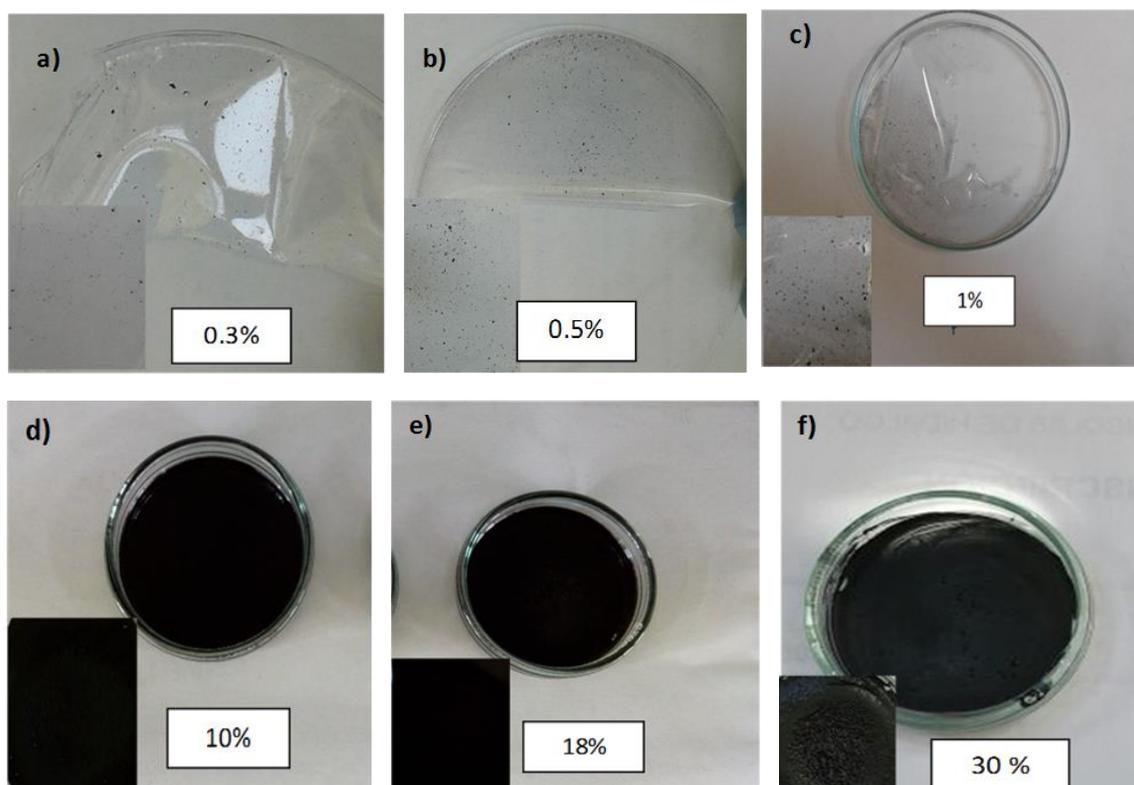


Figura 41. Compósitos CNTs/PMMA a distintas concentraciones de nanoestructuras.

4.5. Análisis de compósitos CNTs (0.3, 0.5, 1, 10, 18, 30 %wt)/PMMA usando tolueno como disolvente

4.5.1 Análisis SEM de compósitos CNTs/PMMA

Mediante el análisis SEM se observó el polimetilmetacrilato prístino, el cual presentó buena homogeneidad al ser disuelto en tolueno, como se muestra en la Figura 42a. En la Figura 42b-d, se muestran imágenes correspondientes a los nanotubos de carbono incorporados en la matriz de polimetilmetacrilato (10 %wt). Se observó una distribución más uniforme de los CNTs funcionalizados en PMMA debido a una mayor adherencia interfacial (Figura 42b-c) en comparación con los nanotubos de carbono prístinos incorporados en el PMMA, los cuales tienden a aglomerarse debido a las fuerzas de Van der Waals y a la relación de aspecto (Figura 42d).

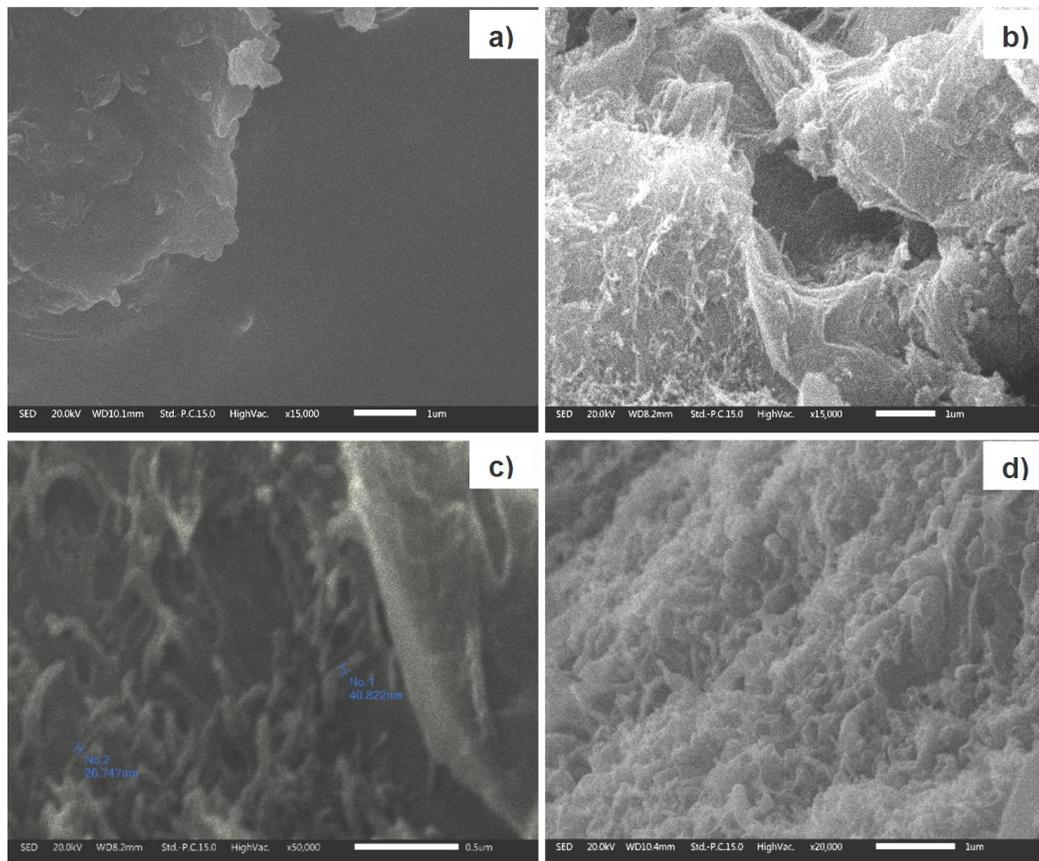


Figura 42. Imágenes SEM a) película prístina de PMMA, b) y c) compósitos de PMMA con nanotubos de carbono funcionalizados, d) película de PMMA con nanotubos de carbono prístinos.

4.5.2. Análisis Raman de compósitos CNTs/PMMA

A través de espectroscopía Raman se analizó el polímero puro de PMMA y compósitos representativos de CNTs/PMMA donde se incorporaron 1, 10 y 18% de CNTs, como se puede observar en la Figura 43. Las bandas apreciadas en 2951 cm^{-1} , fueron debido a la banda de estiramiento C-H característico del PMMA, además de ser determinadas otras bandas en 1453, 1002 y de $786\text{-}812\text{ cm}^{-1}$. A partir de la concentración de 10 %wt de CNTs se pudieron observar los picos característicos de estas nanoestructuras. La banda D fue observada en 1346 cm^{-1} , la banda G en 1579 cm^{-1} y la G' a 2692 cm^{-1} [104, 105].

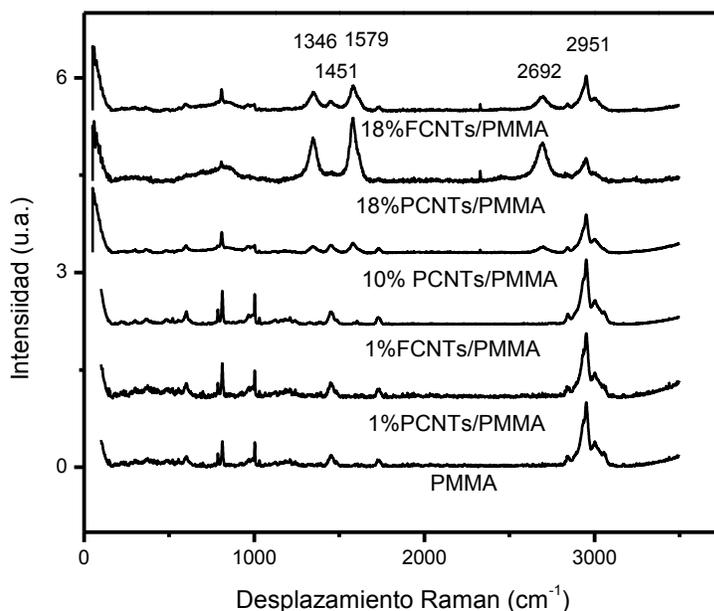


Figura 43. Análisis Raman de películas a base de CNTs y de PMMA.

4.5.3. Análisis FTIR de compósitos CNTs/PMMA

Por medio del análisis FTIR se llevó a cabo la caracterización estructural en el modo de transmisión, con un rango en el número de onda de $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ como se muestra en la Figura 44. Se determinaron los principales grupos funcionales de los nanocompósitos CNTs/PMMA, correspondientes al carbonilo C=O, ubicado a 1723 cm^{-1} .

cm^{-1} , el C-O se observó a 1143 cm^{-1} , mientras que los grupos encontrados en 1385 y 1433 cm^{-1} son atribuidos a los enlaces de flexión $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ [104,106].

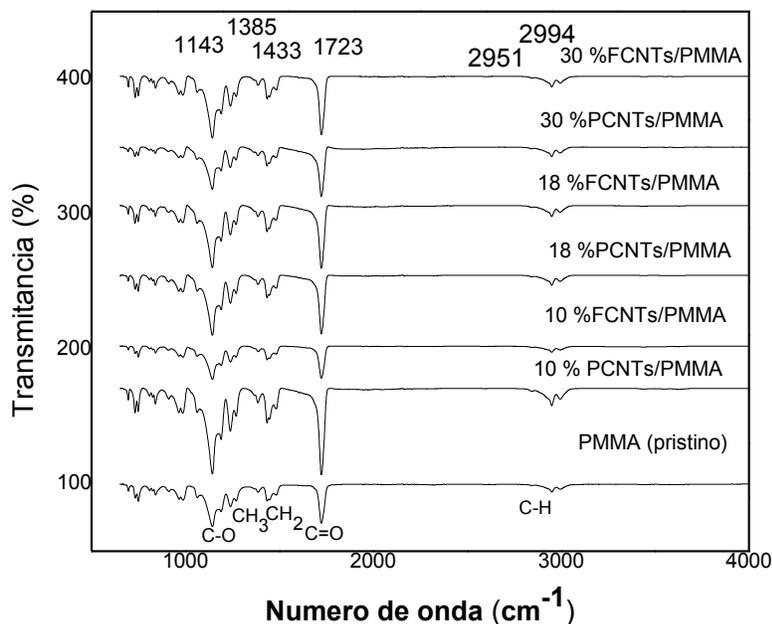


Figura 44. Análisis FTIR de nanocompósitos CNTs/PMMA.

4.5.4. Pruebas de resistividad eléctrica en CNTs/PMMA

Por medio del método de dos puntos se determinó la resistividad y conductividad eléctrica de los nanocompósitos de 10-30 %wt ya que a las concentraciones de 0.3 y 0.5 %wt no se obtuvieron valores. Se determinó que conforme se aumenta la cantidad de CNTs, la resistividad disminuye, resultando valores más bajos en los compósitos donde se incorporaron CNTs funcionalizados con respecto a los prístinos (Figura 45). Es decir la conductividad eléctrica se vio mejorada (0.00088-0.018 S/cm), incrementando a mayor concentración de CNTs y resultando mayor donde se incorporaron CNTs funcionalizados (Figura 46), debido a que la conductividad eléctrica es inversamente proporcional a la resistividad. Como ya se ha demostrado en otras investigaciones, los nanotubos de carbono pueden mejorar

la conductividad eléctrica en matrices poliméricas, la cual se ve favorecida con una buena dispersión de los mismos [107].

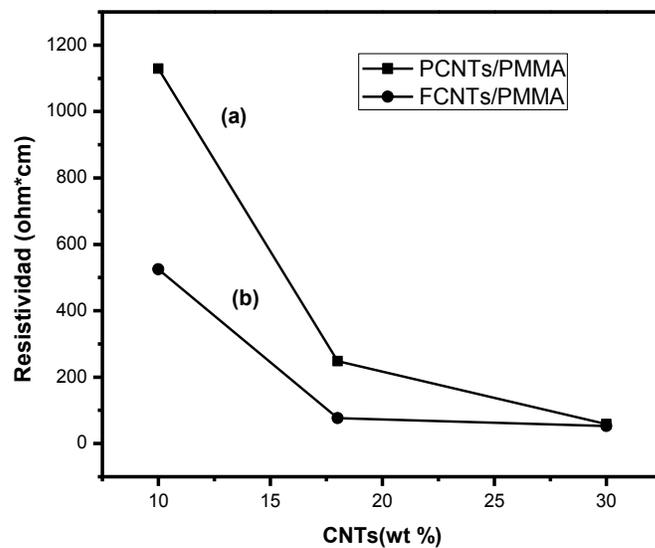


Figura 45. Resistividad eléctrica de CNTs/PMMA: a) PMMA con CNTs prístinos, b) PMMA con CNTs funcionalizados.

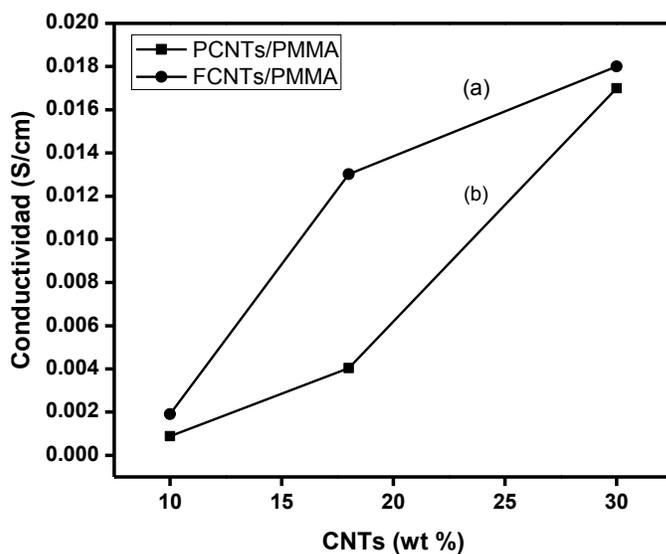


Figura 46. Conductividad eléctrica de CNTs/PMMA: a) PMMA con CNTs funcionalizados, b) PMMA con CNTs prístinos.

4.5.5. Pruebas de Microdureza Vickers

Se realizaron pruebas de microdureza Vickers a las películas de PMMA y a los compósitos con las concentraciones de CNTs de 0.5, 1, 10, 18 y 30 %wt, tanto prístinos como funcionalizados. La huella dejada por el indentador fue perfectamente marcada sin degradarse al instante, como puede observarse en la Figura 47, ya que se ha reportado que los compuestos de CNTs/PMMA son de naturaleza viscoelástica y sus propiedades mecánicas cambian bajo diferentes condiciones de carga dinámica [108].

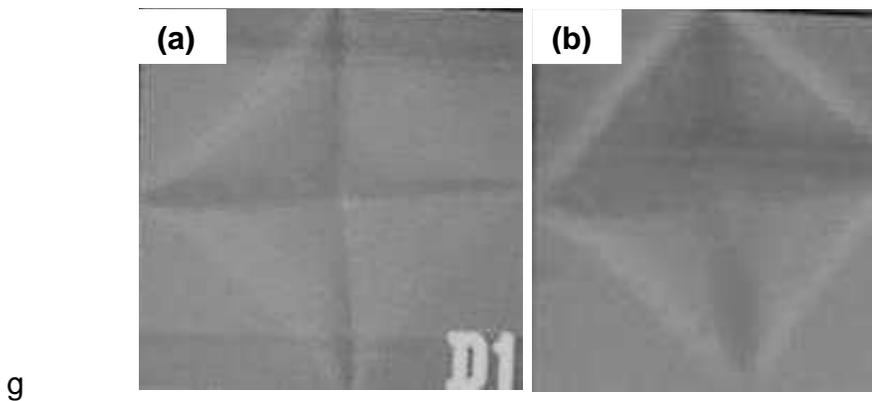


Figura 47. Huellas marcadas por el indentador del microdurómetro Vickers en los nanocompósitos CNTs/PMMA.

Los valores de microdureza de los nanocompósitos incrementaron con respecto al polímero prístino (16.28 HV). Se obtuvo un ascenso significativo en la microdureza a las concentraciones de 0.5 a 10% de CNTs prístinos y funcionalizados (Tabla 4 y Figura 48), alcanzando valores hasta de 49.8 HV, es decir se obtuvo una mejoría significativa hasta de un 67%. Sin embargo estos valores empezaron a descender a partir del 18% de CNTs. Jindal et al reportaron este decremento en los valores de microdureza a partir del 10% de CNTs debido a que para concentraciones de CNTs más grandes, la agregación de CNTs conduce a una baja adhesión y dispersión causada por la mayor aglomeración de CNTs, lo que provoca una disminución de la resistencia mecánica del compuesto [109, 110]. Cabe mencionar que los valores de microdureza fueron menores en las películas donde se incorporaron CNTs funcionalizados en contraste con las películas donde se incorporaron CNTs

prístinos, atribuyendo esto a la modificación estructural de los nanotubos de carbono durante el proceso de oxidación, lo cual se favoreció por una parte al promover una mejor dispersión pero por otra parte se obtuvo una modificación en las propiedades mecánicas al ser embebidos e interaccionar con el polímero PMMA, sin embargo también se vio incrementada la microdureza hasta en un 17 % en los nanocompuestos donde se incorporaron 10 %wt de CNTs funcionalizados con respecto al PMMA prístino.

Tabla 4. Valores de microdureza Vickers de PMMA prístino y de CNTs/PMMA.

CNTs (%)	PCNTs (HV)	FCNTs (HV)
0.5	22.53	16.88
1	29.18	17.20
10	49.80	19.54
18	30.17	17.73
30	22.08	19.33

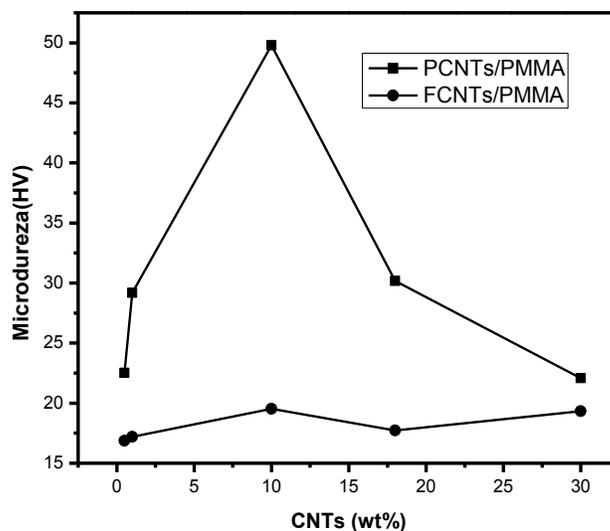


Figura 48. Valores de microdureza Vickers de las películas de PMMA y de CNTs/PMMA a distintas concentraciones de CNTs.

4.6. Análisis de compósitos de FCNTs(5, 7 y 9 %wt)/PMMA usando tolueno como disolvente

4.6.1. Análisis SEM de compósitos de FCNTs/PMMA

Otras concentraciones de CNTs (5 % wt, 7 % wt y 9 % wt) adicionadas en PMMA, fueron investigadas. La Figura 49 muestra nanotubos de carbono funcionalizados incorporados en matrices poliméricas. Los FCNTs fueron embebidos en el interior del PMMA, sobresaliendo algunas puntas de las nanoestructuras en las matrices poliméricas. La presencia de FCNTs en los polímeros indicó una fuerte adherencia similar a lo reportado por Kumar et al. [90, 111].

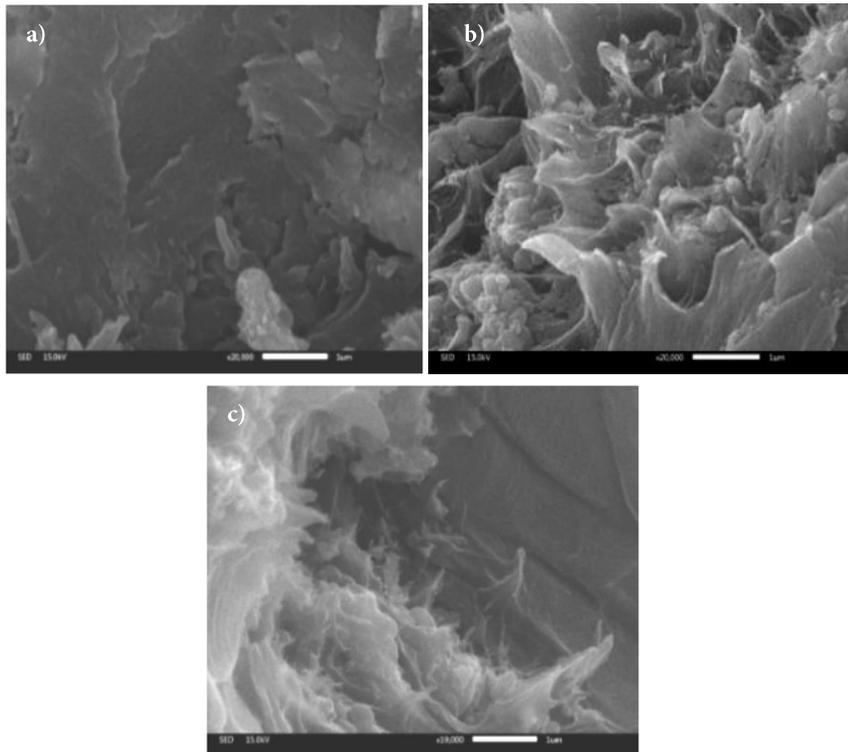


Figura 49. Micrografías de SEM: a) 5%, b) 7% and c) 9% CNTs/PMMA [90].

4.6.2. Análisis Raman de compósitos FCNTs/PMMA

El polímero prístino, los FCNTs y los compósitos se analizaron mediante espectroscopía Raman (Fig. 50). Las bandas encontradas en los compósitos de PMMA a 2951 cm^{-1} se debieron a la vibración de estiramiento simétrico de C-H, característica de PMMA. Se observaron picos típicos de FCNTs en todos los

compósitos de PMMA. La banda D se observó a 1346 cm^{-1} , la banda G a 1579 cm^{-1} y G' a 2692 cm^{-1} [104,112]

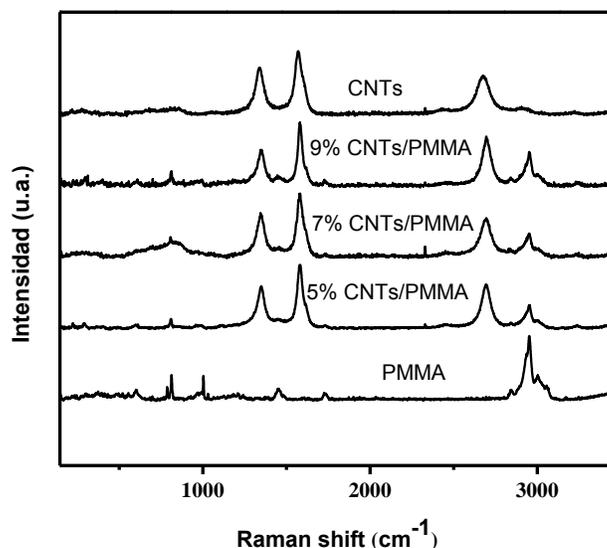


Figura 50. Espectro Raman: FCNTs/PMMA [90].

4.6.3. Análisis FTIR de FCNTs/PMMA

Se empleó la técnica FTIR para analizar las interacciones químicas entre los FCNTs y el PMMA (Fig. 51). Se detectó la presencia de bandas de estiramiento C-H a 2953 cm^{-1} . El grupo encontrado en el rango de $975\text{-}1269\text{ cm}^{-1}$ se debió a la presencia de vibración de estiramiento de enlace de éster (C-O) [113]. Los picos a 1464 cm^{-1} y 1385 cm^{-1} se atribuyeron a la vibración de curvatura de CH₂ y CH₃ (fuera del plano) [114]. La presencia de estas bandas indicó que los FCNTs fueron embebidos en la matriz de PMMA.

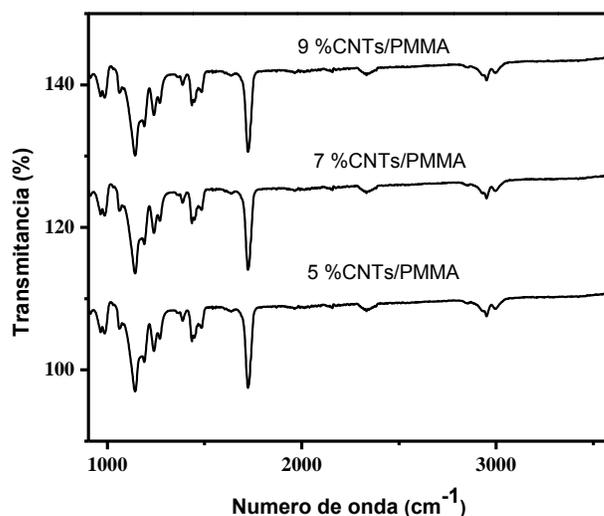


Figura 51. Espectro FTIR: FCNTs/PMMA [90].

4.6.4. Pruebas de conductividad eléctrica FCNTs/PMMA

El incremento de conductividad eléctrica de los compósitos (FCNTs/PMMA) a las concentraciones de 5 %wt, 7 %wt y 9 %wt de FCNTs, se presenta en la Figura 52. Según los resultados de ANOVA el aumento de la conductividad eléctrica está relacionada con el contenido de FCNTs con un 95% del nivel de confianza [115]. Krause et al sintetizaron compuestos de 5 %wt de CNTs con otro tipo de polímero (PA6) utilizando un método de mezclado en fundido con valores de conductividad eléctrica de alrededor de 1×10^{-9} S/cm [116]. En nuestro grupo de trabajo también se estudiaron compósitos basados en CNTs/PA6 donde se obtuvieron valores de conductividad eléctrica mayores a los reportados por Krause (encima de 2.6×10^{-7} S/cm) con las mismas concentraciones de CNTs (5 %wt) [90]. Por otro lado los compósitos FCNTs/PMMA obtenidos en este estudio, alcanzaron valores por encima de 2.9×10^{-4} S/cm. Ismail et al obtuvieron valores de 8.3×10^{-5} S/cm de conductividad eléctrica con 10% wt de CNTs en la matriz de PMMA utilizando un método de coagulación modificado con agitación mecánica [117].

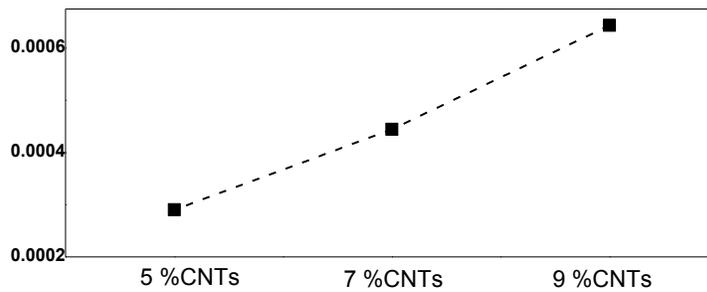


Figura 52. Valores de conductividad eléctrica de FCNTs/PMMA [90].

4.6.5. Pruebas de microdureza Vickers

Se obtuvo un incremento de dureza en los compósitos, conforme se aumentó la concentración de FCNTs (5 %wt, 7 %wt y 9 %wt), en comparación con los resultados de PMMA prístino (Fig. 53). Se alcanzó un aumento hasta de 1.5 veces para los compósitos con el mayor contenido de FCNTs (9 %wt) [90].

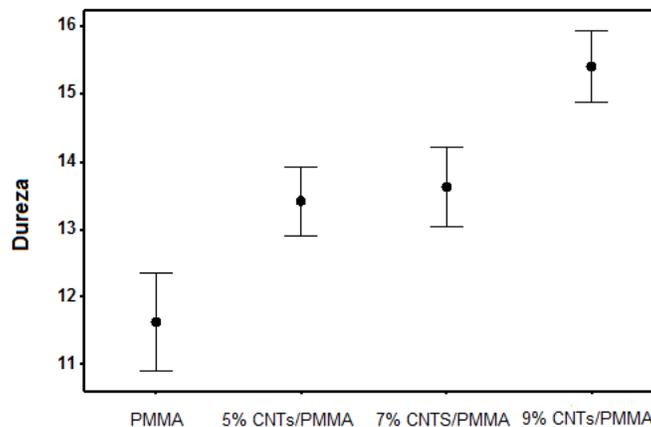


Figura 53. Microdureza Vickers: FCNTs/PMMA [90].

4.7. Análisis de compósitos de CSs/PMMA usando tolueno como disolvente

4.7.1. Análisis SEM de compósitos de CSs/PMMA

En los compósitos CSs/PMMA se apreciaron superficies lisas con espesores uniformes, alrededor de 175.8 μm (Fig. 54a). Las esferas de carbono fueron

embebidas en el interior de PMMA con una dispersión uniforme (Fig. 54b-f). La Figura 54b muestra un borde de compósitos, donde se observan las CSs. Para analizar las áreas internas de los materiales compósitos, se realizaron aumentos más cercanos en las zonas de las fracturas (Fig. 54c); La Figura 54d-f muestra las distintas concentraciones de esferas de carbono incorporadas en la matriz de PMMA.

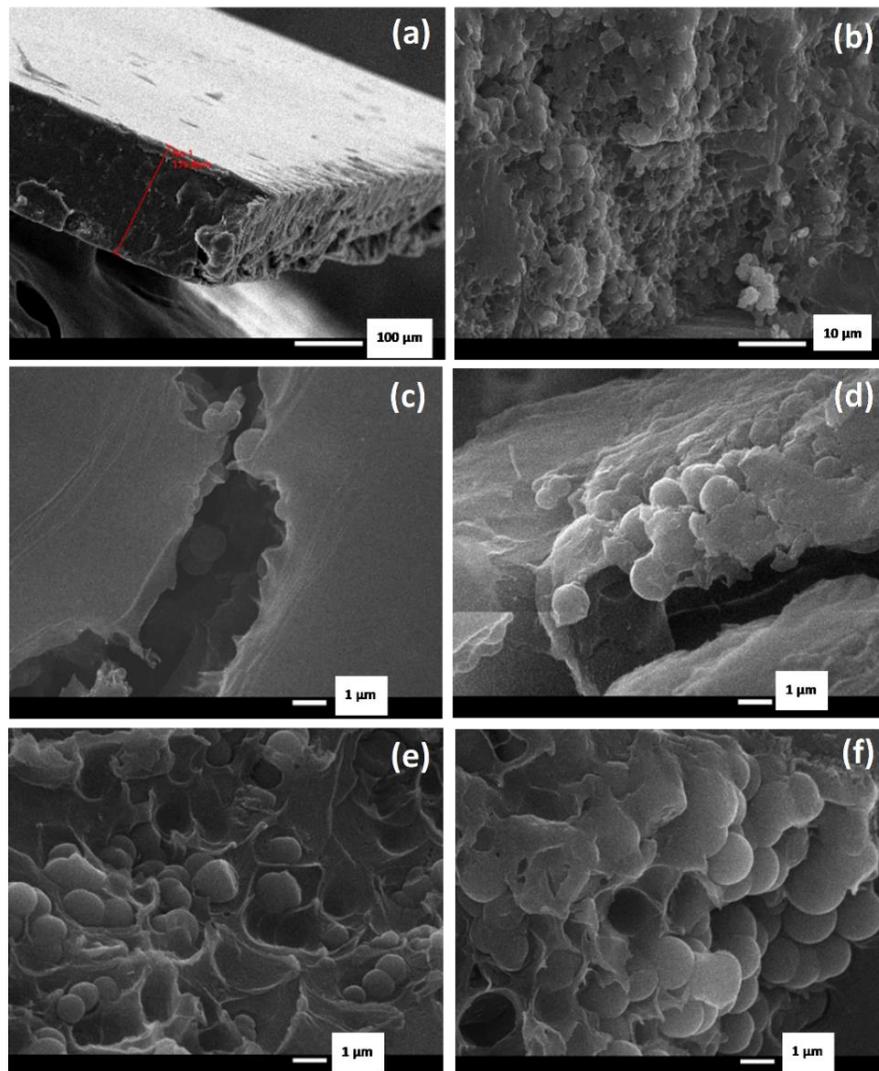


Figura 54. Imágenes SEM de compósitos de CSs/PMMA: a) espesor de película, b) vista general de borde, c) zona de fractura, d) 5% de CSs, e) 7% de CSs y f) 9% de CSs [91].

4.7.2. Análisis Raman de compósitos CSs/PMMA

A través de espectroscopía Raman se analizaron las CSs, el polímero prístino de PMMA y los compósitos de PMMA donde se incorporaron 5, 7 y 9 wt% de material de relleno, como se puede observar en la Figura 55. Las esferas de carbono prístinas presentaron una banda D, ubicada a 1328 cm^{-1} , la cual está asociada con enlaces inestables C–C y defectos, y una banda G, atribuida a una estructura gráfitica del carbono, asociada con enlaces estables C–C a 1593 cm^{-1} [118]. El valor $ID/IG = 0.78$ de CSs, mostró un grado de grafitización más bajo que el reportado por Carrasco et al. para CSs sintetizadas por CVD con hidróxidos dobles en capas de Ni/Fe como catalizador y etileno como fuente de carbono. La relación ID/IG más baja (<1) implica un alto grado de grafitización en el sistema de carbono, y viceversa [119]. El pico de PMMA más intenso se localizó a 2951 cm^{-1} , debido a la banda característica de vibración de estiramiento C-H, además de otras bandas encontradas en $1449, 1001, 1029, 1211$ y $785\text{--}812\text{ cm}^{-1}$ [120]. Se observaron bandas D y G, típicas de las esferas de carbono, en todos los compósitos.

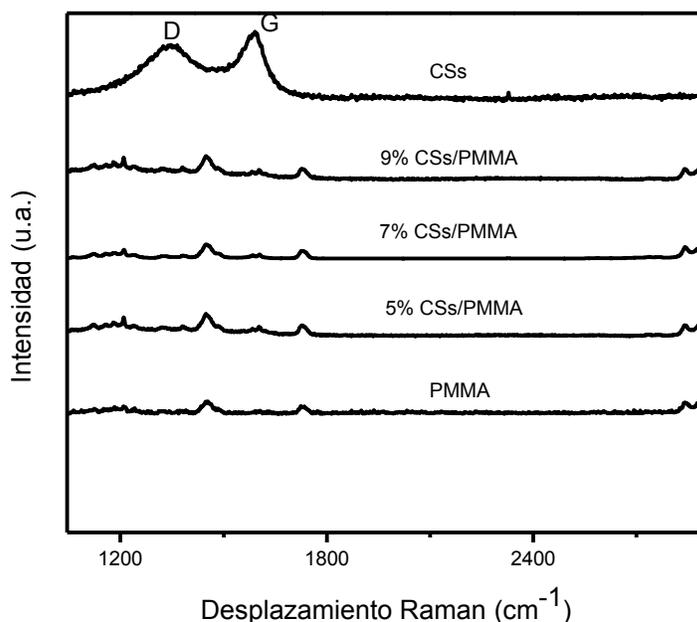


Figura 55. Análisis Raman de películas a base de CSs y de PMMA [91].

También se apreció un desplazamiento en las bandas de esferas de carbono embebidas en PMMA en todos los compósitos, donde la banda D fue ubicada a 1380 cm^{-1} y la banda G a 1610 cm^{-1} . Algunos autores asocian dicho corrimiento a números de onda más altos, debido a la interacción entre las nanoestructuras de carbono y las matrices poliméricas [121, 122].

4.7.3. Análisis FTIR de compósitos CSs/PMMA

El espectro de esferas de carbono (Fig. 56) mostró grupos funcionales a 1652 cm^{-1} atribuidos a las vibraciones de estiramiento C=C. Sin embargo a 1702 cm^{-1} , se encontró la vibración de estiramiento de C=O. La banda encontrada a 1443 cm^{-1} se atribuyó a la vibración simétrica de estiramiento -COO [123, 124]. Los grupos funcionales típicos en materiales compuestos mostraron la presencia de bandas de estiramiento C-H a 2953 cm^{-1} . Mientras que otras señales fueron encontradas en el rango de $975\text{-}1269\text{ cm}^{-1}$ debido a la presencia del enlace éster con vibración de estiramiento C-O. Los picos a 1464 cm^{-1} y 1385 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de flexión de CH_2 y CH_3 (fuera del plano).

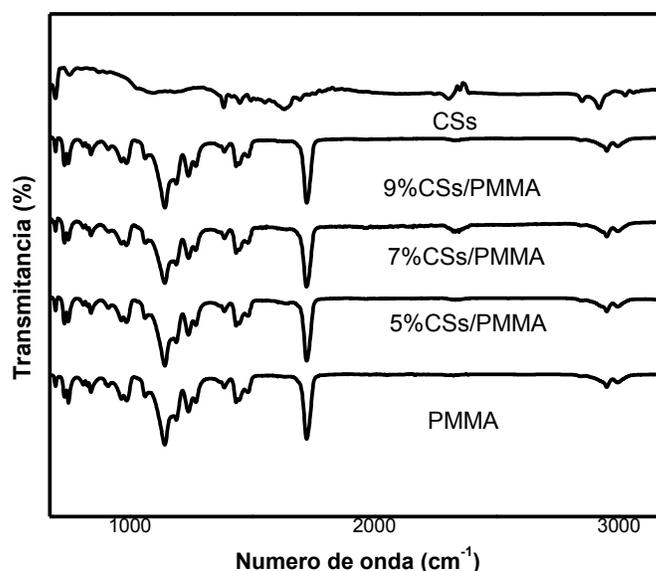


Figura 56. Análisis FTIR de películas a base de CSs y de PMMA [91].

Los espectros de los compósitos también mostraron un pico estrecho e intenso a 1720 cm^{-1} asignado al grupo C=O de PMMA [113]. Algunos investigadores, como Kalakonda y Banne, reportaron grupos funcionales similares en materiales compósitos de CNTs/PMMA sin cambios significativos en los espectros [105].

4.7.4. Pruebas de conductividad eléctrica de compósitos CSs/PMMA

El método de dos puntos y de Van der Pauw mostraron resultados similares en los valores de resistividad eléctrica (R) y conductividad (σ) de los compósitos CSs/PMMA. La resistividad eléctrica fue menor en los compósitos con la mayor carga de CSs. Todos los compósitos mostraron una mejora en la conductividad eléctrica, la cual aumentó con el incremento de CSs. El valor máximo de conductividad eléctrica fue $1.66 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ con un 9 % wt de CSs. Se obtuvo una baja desviación estándar (SD), la cual indicó una distribución uniforme de los datos de conductividad eléctrica (Fig. 57 y Tabla 5). Li et al. reportaron valores de conductividad eléctrica similares (10^{-3} S/cm) en materiales compuestos con 3 % wt de nanotubos de carbono de paredes simple en PMMA mediante el método de fundición. También determinaron que la conductividad eléctrica del material compuesto aumenta con el incremento de carga de CNTs [125].

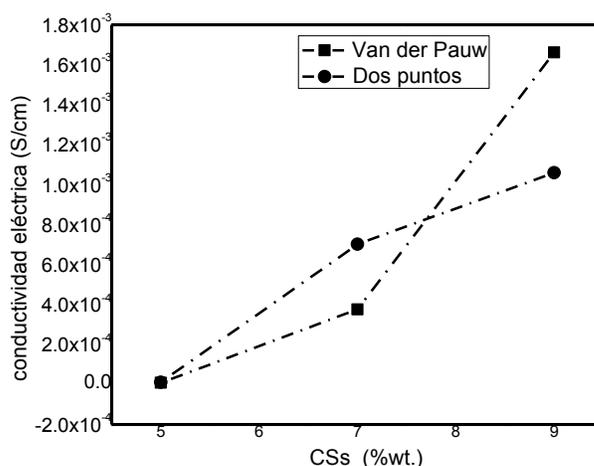


Figura 57. Conductividad eléctrica de CSs/PMMA [91].

Vaudreuil et al. Obtuvieron valores de conductividad eléctrica de 3.6×10^{-9} S/cm con 2 %wt de nanotubos de carbono multicapa contenidos en PMMA y reportaron valores aproximados de 3.6×10^{-12} S/cm en el PMMA prístino [126].

Tabla 5. CSs/PMMA electrical resistivity and conductivity data [91].

CSs wt%	Two-Point			Van der Pauw		
	R(Ω cm)	σ (S/cm)	SD	R(Ω cm)	σ (S/cm)	SD
5	8.74×10^4	11.50×10^{-6}	7.41×10^{-8}	11.20×10^4	8.93×10^{-6}	8.95×10^{-7}
7	1.46×10^3	7.01×10^{-4}	5.02×10^{-5}	2.67×10^3	3.76×10^{-4}	2.49×10^{-5}
9	9.59×10^2	1.06×10^{-3}	9.62×10^{-7}	6.07×10^2	1.66×10^{-3}	1.82×10^{-4}

4.7.5. Pruebas de microdureza Vickers

La huella generada por el indentador permaneció sin degradarse al instante, como puede observarse en la Figura 58, ya que se ha reportado que los compuestos de CNTs/PMMA son de naturaleza viscoelástica y sus propiedades mecánicas cambian bajo diferentes condiciones de carga dinámica [127].

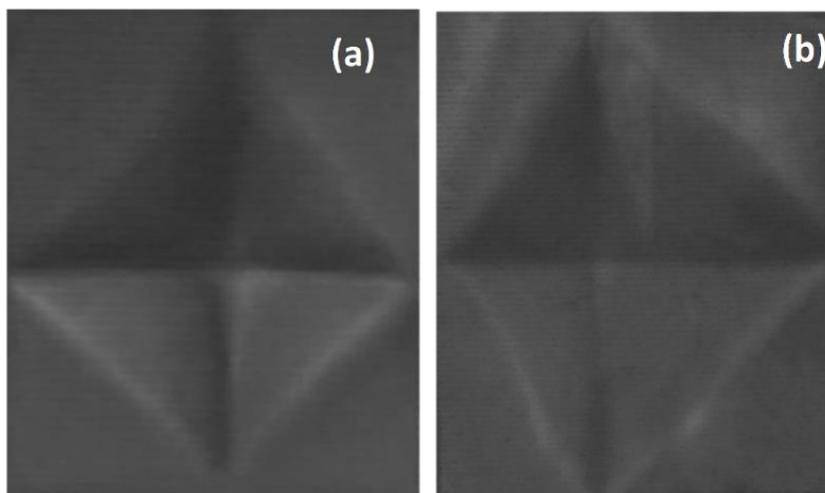


Figura 58. (a-b) Huellas marcadas por el indentador del microdurómetro Vickers en los nanocompuestos CSs/PMMA [91].

Se obtuvo una mejora significativa y uniforme de la microdureza en todos los materiales compuestos en contraste con el polímero prístino y estos valores aumentaron de acuerdo con la carga de CSs. Se obtuvieron valores aproximadamente de 28.7 HV, con una mejora del 147 % en la carga más alta de CSs (9% wt) (Fig. 59). Raravikar et al. reportaron una mejora del 10 % de microdureza de PMMA con 4 % wt de MWCNTs [128]. Jindal y colaboradores evaluaron las propiedades mecánicas cuasiestáticas y dinámicas en PMMA con diferentes cargas de MWCNTs, donde obtuvieron una mejora del 44 %wt con 5%wt de MWCNTs en contraste con PMMA prístino. Sin embargo, a partir del 10 % wt de MWCNTs embebidos en PMMA, el compósito mostró descenso en la dureza en casi un 12% en comparación con compósitos 5 %wt/PMMA [129]. En este estudio, la carga máxima de CSs no produjo descenso en los valores de microdureza.

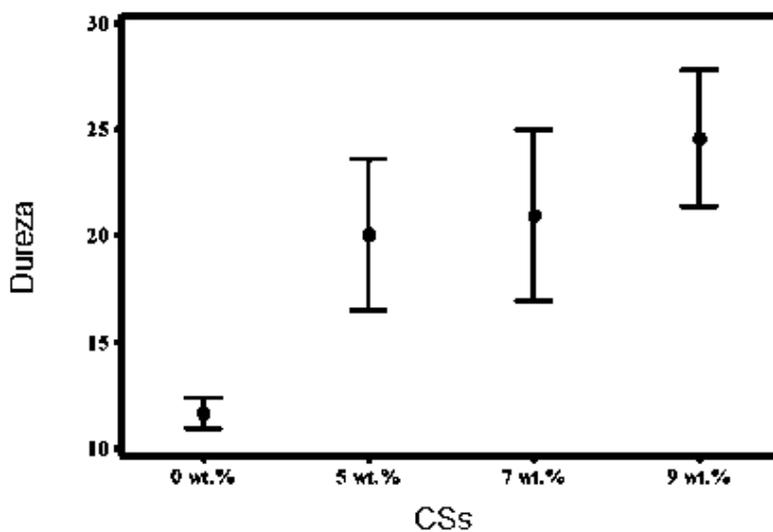


Figura 59. Análisis de microdureza Vickers de CSs y PMMA [91].

4.8. Análisis de compósitos CSs(2, 3 y 4 %wt)/PMMA usando acetona como disolvente

4.8.1. Dispersión de CNTs y CSs en acetona y PMMA

Otras concentraciones de CNTs y CSs (2 %wt, 3%wt y 4%wt) incorporadas en PMMA, fueron analizadas y comparadas [103]. También se obtuvieron imágenes

digitales (Fig. 60) de las nanoestructuras de carbono dispersadas con agitación magnética y posteriormente con ultrasonificación en solución de PMMA/acetona, a tres diferentes tiempos de reposo (0 h, 2 h y 6 h), y siguiendo las condiciones experimentales descritas previamente en la sección 3.6; antes de que se vaciaran en cajas Petri para la evaporación del solvente. Inmediatamente después de la sonicación, las esferas y los nanotubos de carbono se dispersaron uniformemente, sin embargo, después de mantenerlas en reposo durante 2 h y 6 h), a nivel macroscópico las CSs no mostraron aglomeraciones ni precipitaciones significativas, lo que indicó la buena calidad de la dispersión (Fig. 60b-c). Sin embargo, en el caso de los CNTs se pudo observar una formación significativa de precipitados en el fondo y las paredes de los viales, causados por la aglomeración de los mismos (Fig. 60c). Se sugiere que se puede producir el mismo efecto durante la evaporación del solvente, en cajas Petri al formarse la película del compuesto causando la aglomeración de los CNTs, resultando en una dispersión inferior en el material compuesto. La dispersión uniforme depende de la naturaleza del material polimérico y del tipo de nanoestructuras de carbono, como la morfología y la interacción química [130, 131]. La relación de aspecto del material de relleno también influye sobre la dispersión y las propiedades de los compósitos. Las nanoestructuras con altas relaciones de aspecto tienden a formar aglomerados, lo que podría debilitar la formación de redes eléctricas. La aglomeración de nanotubos de carbono afecta negativamente las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas de los compósitos. Por ejemplo, la aglomeración de CNTs en un compuesto puede disminuir la conductividad eléctrica porque hay menos contactos entre CNTs y se impide el flujo constante de electrones [132, 133]. Generalmente se prefiere la dispersión uniforme de partículas para maximizar la interacción entre partículas/polímero y mejorar las propiedades de los compósitos finales [134]. En las esferas de carbono hay menor grado de aglomeración debido a la menor relación de aspecto entre ellas, en comparación con los nanotubos de carbono debido a su forma, lo cual contribuye que haya una mejor distribución de CSs en las matrices poliméricas.

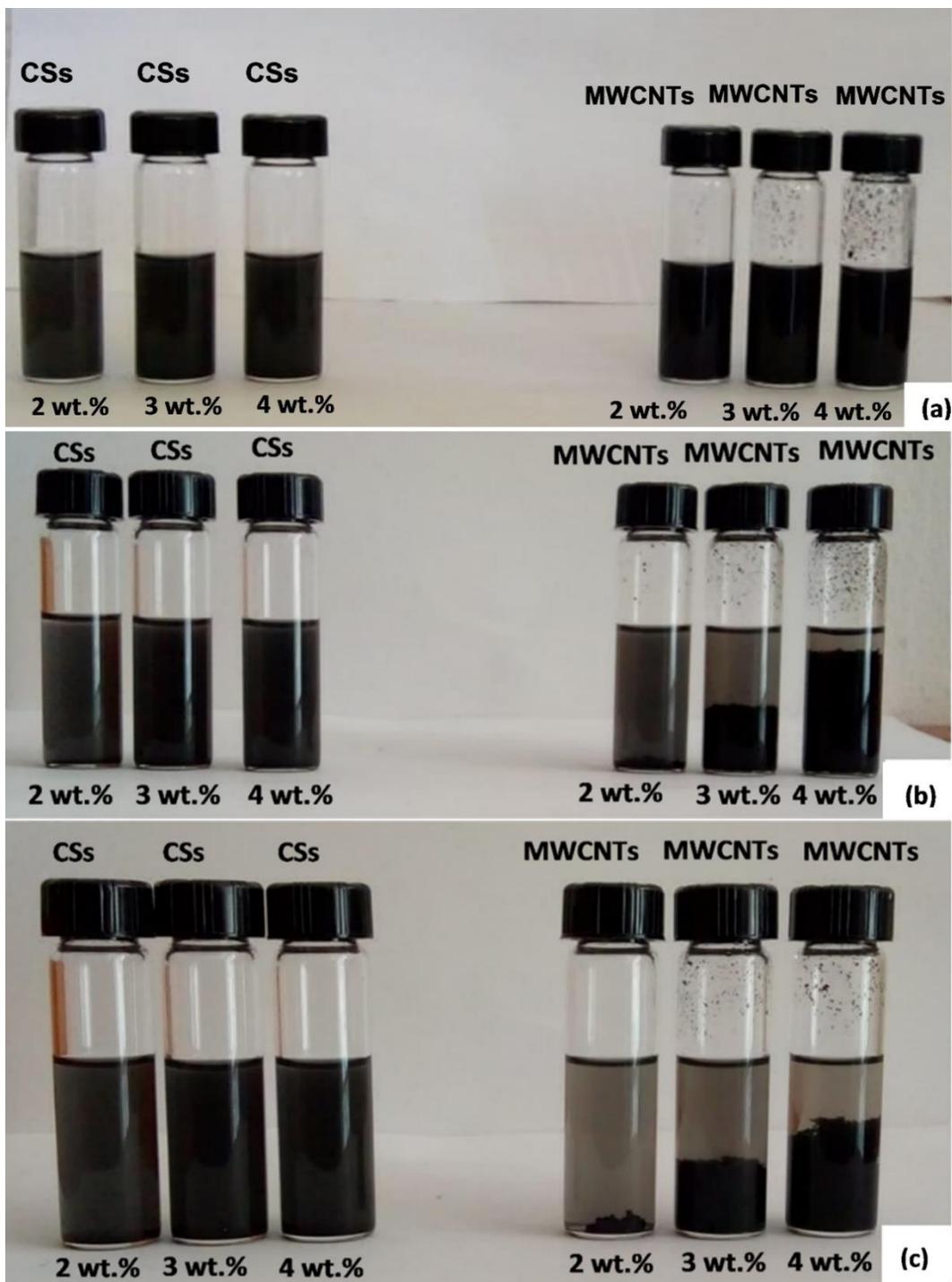


Figura 60. Imágenes digitales de dispersión de 2% wt, 3% wt y 4% wt de CSs y CNTs en solución de PMMA/acetona después de agitación ultrasónica y tiempo de reposo: a) 0 h, b) 2 h, c) 6 h [129].

4.8.2. Análisis SEM de compósitos de CSs/PMMA

Las imágenes SEM muestran compósitos basados en nanoestructuras de carbono (CSs y CNTs) con concentraciones de 2, 3 y 4 %wt y PMMA (Fig. 61).

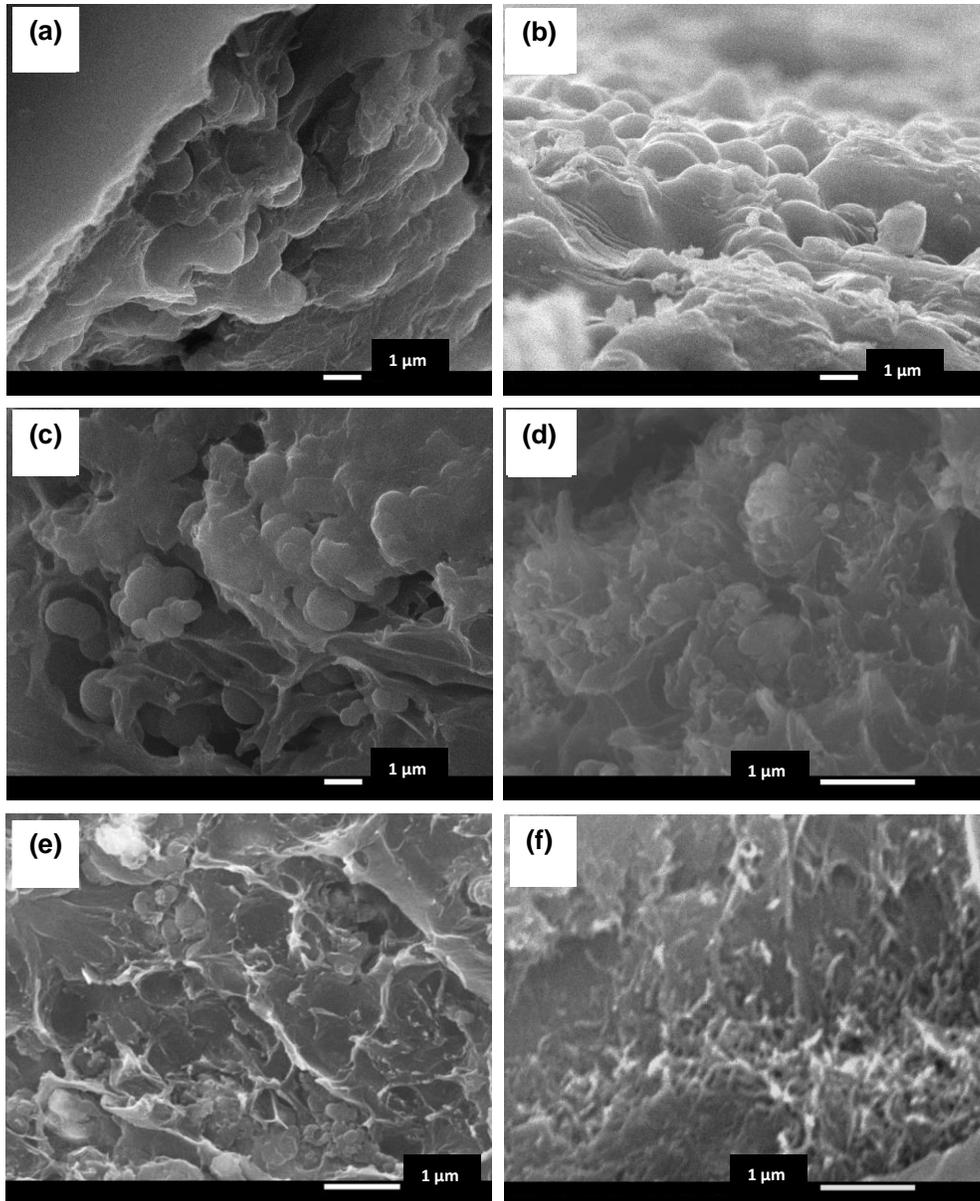


Figura 61. Compósitos con diferentes concentraciones de nanoestructuras de carbono: a) 2 %wt de CS/PMMA, b) 3 %wt de CSs/PMMA c) 4 %wt de CSs/PMMA, d) 2 %wt de CNTs/PMMA, e) 3 %wt de CNTs/PMMA y f) 4 %wt de CNTs/PMMA [129].

La forma de las CSs se conservó en el polímero (Fig. 61 a-c). Sin embargo, a la concentración más alta de CSs, se presentó un aumento de aglomeración (Fig. 61c). Los compósitos de CNTs/PMMA con 2, 3 y 4 %wt de CNTs se representan en la Fig. 61 d-f respectivamente. Las puntas de los nanotubos sobresalen de la superficie de la matriz polimérica y algunos extremos de los CNTs aparecen como puntos blancos (Fig. 61d, e). Algunos investigadores han reportado resultados similares para los compósitos basados en PMMA y CNTs con otras concentraciones y en diferentes condiciones de síntesis [54-56]. En este trabajo se obtuvo una gran aglomeración en compósitos basados en CNTs en contraste con los compósitos basados en CSs. A concentraciones más altas de CNTs (4 %wt) se observó un aumento de la formación de aglomerados en comparación con concentraciones más bajas, observándose nanotubos más definidos en la zona de fractura (Fig. 61f).

4.8.3. Análisis Raman de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA

Los espectros Raman mostraron las bandas principales de los compósitos de CNTs/PMMA y CSs/PMMA (Fig. 62 y 63 respectivamente), donde se observaron las bandas típicas de las nanoestructuras de carbono (D y G) en ambos tipos de compósitos. Sin embargo, también se detectó una banda G' adicional (2694.99 cm^{-1}) en compósitos basados en CNTs. En todos los compósitos (CNTs/PMMA y CSs/PMMA) se observó un desplazamiento hacia la derecha en contraste con las nanoestructuras de carbono prístinas (CNTs y CSs respectivamente). Se observó un mayor desplazamiento de las bandas D y G hacia la derecha de compósitos CSs/PMMA en comparación con los compósitos CNTs/PMMA. Estos desplazamientos se atribuyen principalmente a la interacción de CSs y PMMA debido a la mejor distribución de CSs en el polímero, confirmado por los resultados de SEM. Carrión et al. reportaron un desplazamiento de la banda D y G debido a la interacción entre CNTs funcionalizados y las matrices de polímeros (PS, PMMA y PC) con respecto a los CNTs prístinos en los compósitos [121]. Las bandas características de PMMA se detectaron alrededor de 597.50 cm^{-1} , 1732.70 cm^{-1} y 2947 cm^{-1} . La relación ID/IG se determina generalmente para analizar la cantidad

de defectos en los nanotubos de carbono. La relación ID/IG de los compósitos CSs/PMMA resultó más alta (1.35) que los compósitos CNTs/PMMA (0.84) (Tabla 6). La relación ID/IG de esferas de carbono se atribuye a la presencia de curvaturas o defectos causados por hibridaciones sp^3 [88, 135].

Tabla 6. Datos de espectroscopía Raman de nanoestructuras de carbono y de compósitos CSs/PMMA y CNTs/PMMA [129].

<i>Banda/relación</i>	<i>CSs</i>	<i>CSs/PMMA</i>	<i>CNTs</i>	<i>CNTs/PMMA</i>
<i>D (cm⁻¹)</i>	1339.37	1346.52	1342.68	1344.78
<i>G (cm⁻¹)</i>	1586.58	1595.97	1572.04	1578.35
<i>G' (cm⁻¹)</i>	---	---	2692.14	2694.99
<i>ID/IG</i>	0.84	1.35	0.74	0.84

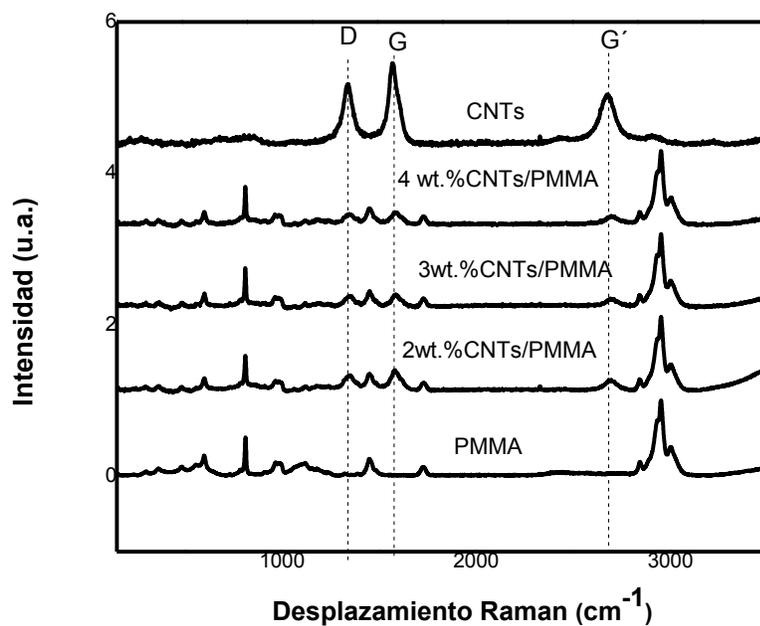


Figura 62. Espectros Raman de compósitos CNTs/PMMA [129].

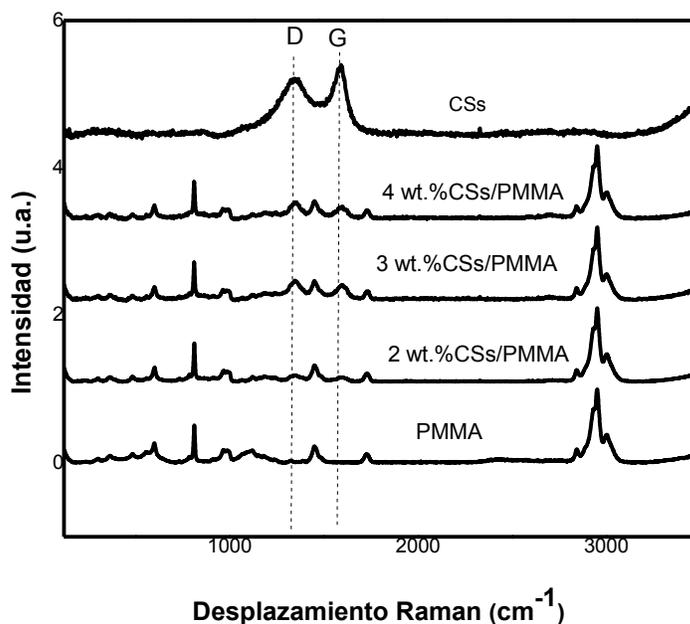


Figura 63. Espectros Raman de compósitos CSs/PMMA [129].

4.8.4. Análisis FTIR de compósitos CNTs /PMMA y CSs/PMMA

Los compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA se analizaron mediante FTIR (Fig. 64). Se observaron grupos funcionales a 1724.54 cm^{-1} , asignados a las vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo C=O [136]. El rango de bandas 942.72 cm^{-1} - 764.97 cm^{-1} se atribuye a la flexión de C-H. La absorción a 2934.73 cm^{-1} puede asignarse a la vibración de estiramiento de C-H como otros autores han reportado [137,138]. Los picos de intensidad de los compósitos CSs/PMMA disminuyeron, mientras que en CNTs/PMMA la variación de intensidad no fue significativa. Los cambios de intensidad de los picos se atribuyen a la interacción nanoestructuras/polímero de carbono, como ya ha sido previamente reportado [139]. Estos resultados confirmaron una mejor dispersión de las esferas de carbono en contraste con los CNTs.

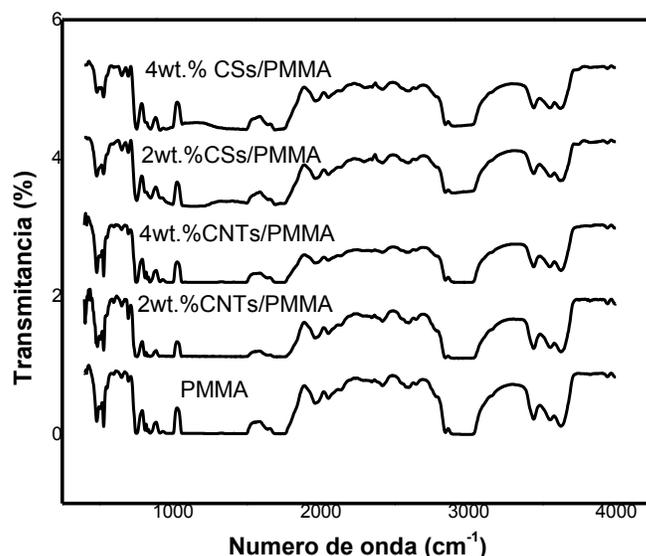


Figura 64. FTIR de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA [129].

4.8.5. Resistividad y conductividad eléctrica de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA

La resistividad eléctrica y los valores de conductividad eléctrica de los compósitos CSs/PMMA y CNTs/PMMA en función de la concentración de nanoestructuras de carbono se muestran en la Tabla 7. En ambos tipos de compósitos se observó una mejora en la conductividad eléctrica en contraste con el PMMA prístino (7.17×10^{-12} S/cm). En los compósitos de CNTs/PMMA, el valor de conductividad eléctrica más alto resultó de 8.45×10^{-5} S/cm, a la mayor concentración de CNTs (4 %wt). En los compósitos CSs/PMMA se obtuvo un valor de conductividad eléctrica máxima de 7.98×10^{-4} S/cm a la misma concentración de CSs (4 % wt). Zheng et al, lograron valores de conductividad eléctrica similares, correspondientes a compósitos de PMMA/grafito y PMMA/grafito expandido por un método en solución, donde obtuvieron datos de conductividad eléctrica de 10^{-6} S/cm y 10^{-5} S/cm a 0.5 y 5 %wt respectivamente [140] Los principales valores de conductividad eléctrica de los compósitos CSs/PMMA en contraste con los compósitos CNTs/PMMA se pueden

atribuir a una mejor dispersión de CSs debido a sus propiedades tales como área superficial y relación aspecto.

Tabla 7. Valores de resistividad y conductividad eléctrica de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA [129].

CNTs/PMMA				CSs/PMMA			
CNTs (%wt)	Resistividad eléctrica (Ohm/cm)	Conductividad eléctrica (S/cm)	Desviación estándar (S/cm)	CSs (%wt)	Resistividad eléctrica (Ohm/cm)	Conductividad eléctrica (S/cm)	Desviación estándar (S/cm)
2	4.52×10^6	2.21×10^{-7}	6.69×10^{-8}	2	3.44×10^6	1.64×10^{-6}	5.30×10^{-7}
3	3.81×10^6	2.62×10^{-7}	1.59×10^{-7}	3	4.78×10^3	2.09×10^{-4}	3.91×10^{-5}
4	1.18×10^4	8.45×10^{-5}	2.39×10^{-5}	4	1.25×10^3	7.98×10^{-4}	2.25×10^{-4}

4.8.6. Microdureza Vickers de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA

Las huellas de microdureza del PMMA prístino y de los compósitos se muestran en la Fig. 65. Se puede observar que la formación de halos alrededor de la huella corresponde al PMMA prístino, lo cual se redujo en compósitos basados en CNTs. Sin embargo, este efecto no se observó en compósitos CSs/PMMA. Los halos o grietas están asociados a la deformación plástica. El mecanismo de nucleación y propagación de grietas durante la prueba de indentación depende de las propiedades del material y la forma del indentador [141]. La determinación aproximada de las propiedades mecánicas puede ser de acuerdo con la forma de indentación, lo que da una estimación de las propiedades plástico-elásticas del material investigado [142]. La recuperación elástica generalmente da como resultado una huella piramidal que tiene lados cóncavos hacia adentro o en forma de estrella [143].

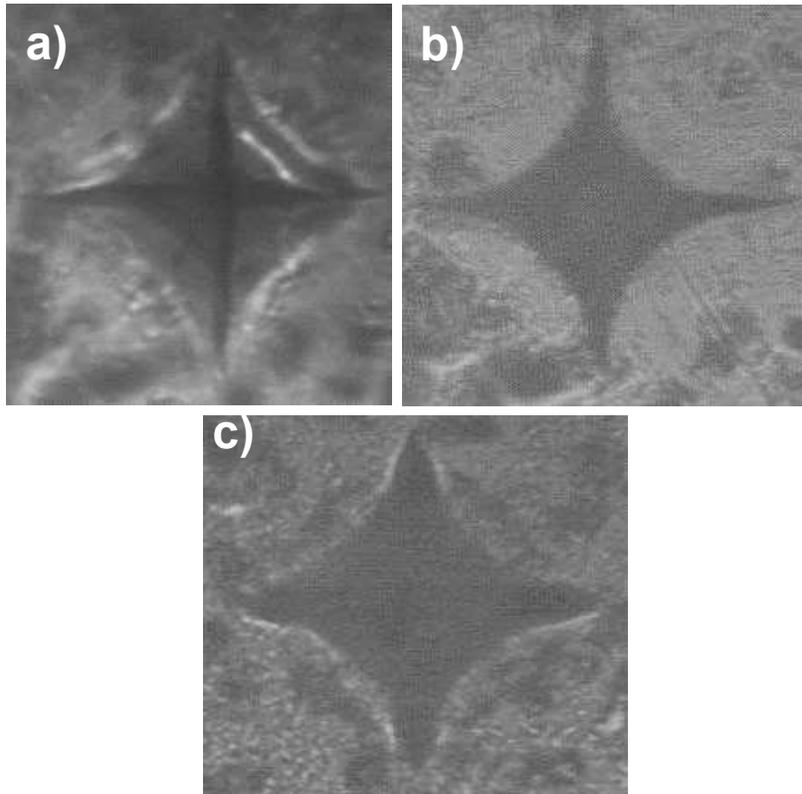


Figura 65. Huellas de microdureza Vickers (HV): a) PMMA, b) CSs/PMMA, c) CNTs/PMMA [129].

La microdureza de Vickers de PMMA se mejoró con la incorporación de CNTs y CSs en comparación con el PMMA prístino (14.5 HV). Los valores de microdureza aumentaron al incrementar la concentración de CNs (Tabla 8). Los valores más altos resultaron de 22.16 y 36.20 HV con una carga máxima de CNTs y CSs, respectivamente (4% wt). Se han estudiado otros tipos de refuerzos en otras investigaciones con PMMA con el fin de mejorar las propiedades mecánicas (dureza). R. Karthick et al lograron un aumento en la dureza agregando nanopolvo de concha marina en PMMA con la mayor carga (12% en peso) y obtuvieron una microdureza máxima de 25.12 HV [144]. Otras investigaciones también obtuvieron un incremento en la dureza al agregar otro tipo de relleno (ZrO_2), donde la microdureza máxima fue de 22.90 HV con 10% wt del relleno [145]. En esta investigación también fue posible observar valores más altos de microdureza correspondientes a los compósitos CSs/PMMA en contraste con los compósitos CNTs/PMMA. La variabilidad de los resultados de dureza puede atribuirse a la

dispersión de nanoestructuras de carbono en la matriz polimérica, que puede modificar las propiedades finales del compuesto [146].

Tabla 8. Microdureza Vickers de compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA [129].

CNTs/PMMA			CSs/PMMA		
CNTs (% wt)	HV	SD (HV)	CSs (% wt)	HV	SD (HV)
2	17.40	1.44	2	24.16	2.35
3	21.16	1.51	3	27.50	2.25
4	22.16	3.09	4	36.20	4.06

4.9. Análisis de fibras CSs(1, 3, 5 %wt)/PMMA

4.9.1. Análisis SEM de fibras de CSs y PMMA

Se obtuvieron fibras de PMMA prístino y fibras compuestas de CSs (1 %wt, 3 %wt, 5 %wt)/PMMA, orientadas aleatoriamente a través de electrohilado (Figura 66). Se formaron fibras rectas de PMMA prístino con diámetros promedio de 345 nm, con mínima presencia beads (Fig. 66a). Sin embargo las fibras compuestas presentaron una mayor curvatura y una mayor presencia de beads (partículas) con respecto a las fibras de PMMA prístino (Fig. 66b-f). En la Figura 66d se muestra un acercamiento de un bead, como es indicado por la flecha. Deitzel et al. [147] han asociado la morfología de las fibras con diversos parámetros fisicoquímicos (viscosidad de la solución, tensión superficial, concentración y conductividad eléctrica) [147,148]. Omastová et al. [149] observaron que un aumento de la concentración de CNTs da como resultado una falta de homogeneidad en una solución de electrohilado lo que conduce a la formación de beads [149], como se observó en nuestros resultados. En esta investigación, el diámetro promedio de las fibras con 1 %wt de CSs fue de 200 nm (Fig. 66b), en las fibras con 3 %wt de CSs el diámetro resultó de 155 nm (Fig. 66c), mientras que con un 5 %wt de CSs el diámetro promedio de las fibras fue de 140 nm (Fig. 66e). Se ha reportado que el

diámetro de las fibras preparadas por electrohilado disminuye con el contenido de relleno conductor.

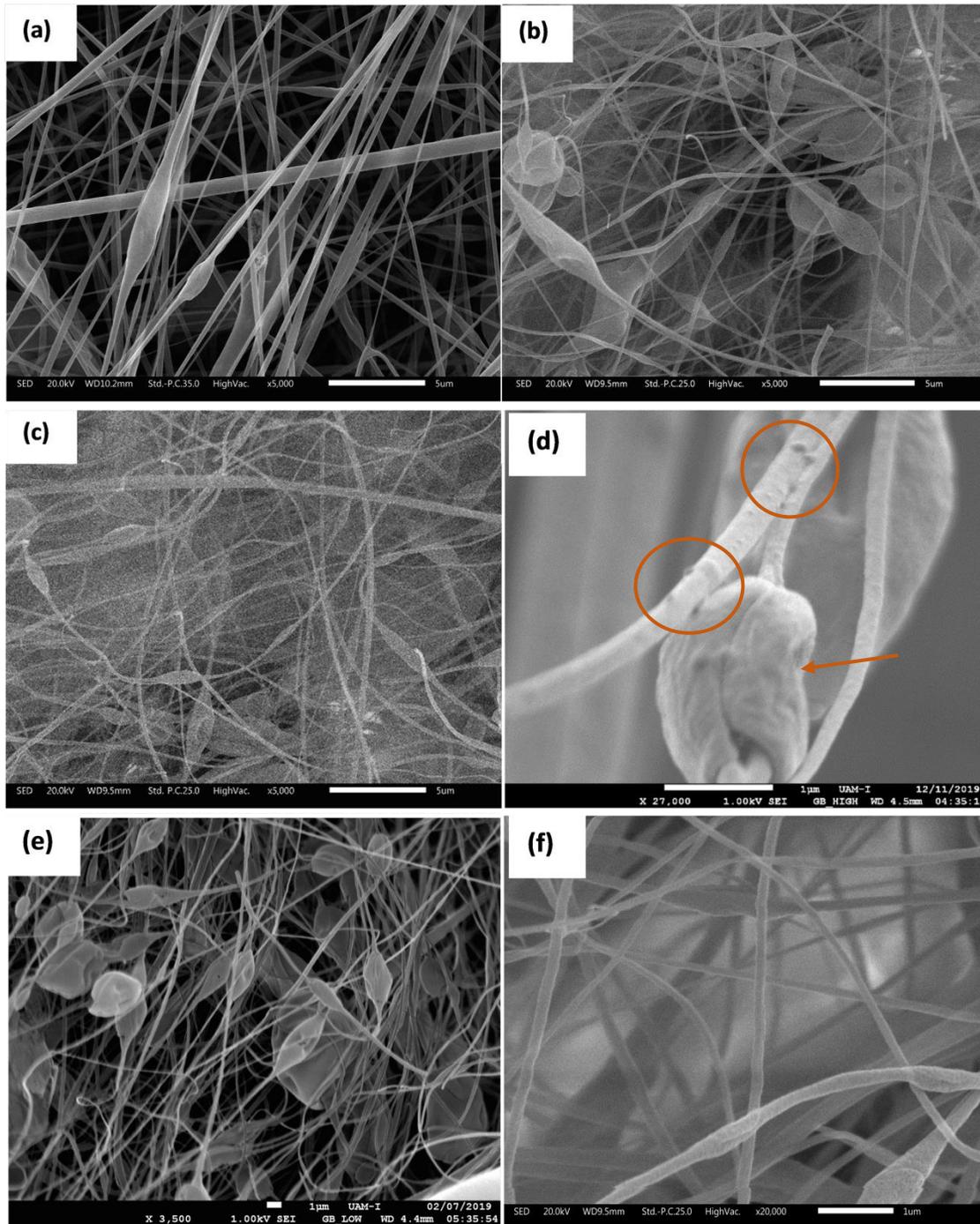


Figura 66. Imágenes de SEM de fibras obtenidas por electrohilado: a) PMMA prístino, b) 1 %wt CSs/PMMA, c-d) 3 %wt CSs/PMMA, e-f) 5 %wt CSs/PMMA.

La disminución del diámetro de la fibra podría atribuirse al aumento de la conductividad de las soluciones que contienen un relleno conductor, lo que aumenta la probabilidad de una mayor repulsión electrostática y lo que conlleva a un mayor estiramiento y por lo tanto, produce fibras más delgadas [149, 150].

Es difícil confirmar la presencia de nanoestructuras de carbono a partir de imágenes SEM como se ha reportado en otras investigaciones, ya que generalmente éstas son embebidas en el interior de la fibra [151]. Sin embargo en la Figura 66d se pueden observar abultamientos en las superficies de las fibras (mostrados por los círculos), lo cual se atribuye a la presencia de CSs fragmentadas. La fragmentación de las CSs se asocia al confinamiento del fluido, a los altos voltajes aplicados y debido a la fuerza viscoelástica ejercida por el fluido de estiramiento. Por lo tanto los sólidos que son más grandes que el diámetro de la solución estirada tienden a alinearse a lo largo de la longitud del fluido estirado.

4.9.2. Análisis Raman de fibras de CSs y PMMA

Para confirmar la presencia y verificar la dispersión de las nanoestructuras de carbono, las fibras se analizaron a través de espectroscopía Raman. En todos los compósitos fue posible observar las bandas características de las CSs. La banda D se ubicó a 1342 cm^{-1} y la banda G a 1582 cm^{-1} , como se ha reportado por otros investigadores [152]. La intensidad de las bandas ya mencionadas (D y G) fue más pronunciada conforme se incrementó la concentración de CSs. También se detectó la banda de PMMA más prominente a 2945 cm^{-1} , debido a la banda característica de vibración de estiramiento C-H, además de otras bandas encontradas en 986 , 1211 , 1446 , y 1729 cm^{-1} , similar a lo que ya se reportado en espectros Raman obtenidos para los compósitos en forma de películas en esta investigación. Estos resultados demostraron que las nanoestructuras de carbono se encontraron dentro de las fibras de PMMA.

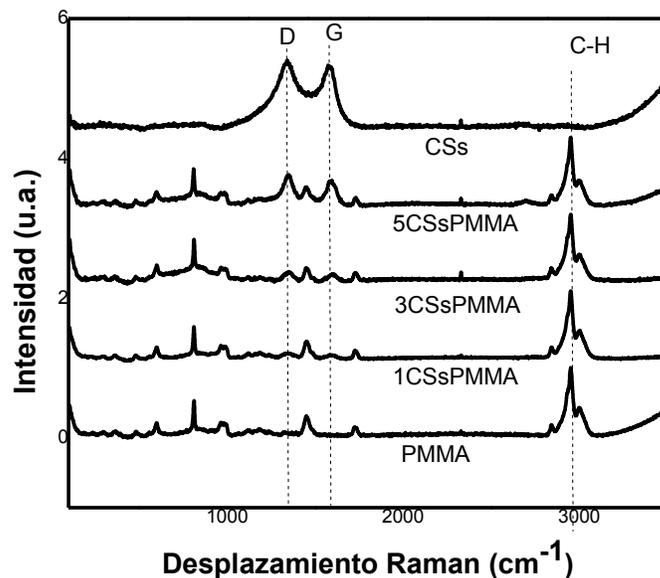


Figura 67. Espectros Raman de fibras obtenidas por electrohilado.

4.9.3. Conductividad eléctrica de fibras CSs/PMMA

De acuerdo a los resultados de resistividad y conductividad eléctrica de las fibras basadas en nanoestructuras de carbono y PMMA se observó una tendencia similar a los datos obtenidos en las compósitos en forma de películas obtenidas en este trabajo.

Tabla 9. Valores de resistividad y conductividad eléctrica.

Muestra	Resistividad eléctrica (ohm/cm)	Conductividad eléctrica (S/cm)	SD (S/cm)
PMMA	3.81×10^{10}	2.62×10^{-11}	2.79×10^{-13}
1 %wt CSs/PMMA	1.94×10^6	5.16×10^{-7}	9.41×10^{-9}
3 %wt CSs/PMMA	1.67×10^6	7.70×10^{-7}	3.82×10^{-7}
5 %wt CSs/PMMA	6.88×10^5	1.51×10^{-6}	1.37×10^{-7}

Se obtuvo un aumento en la conductividad eléctrica conforme se incrementaron las concentraciones de nanoestructuras con respecto al PMMA prístino como otros autores también han reportado [153]. A la máxima concentración de CSs (5 %wt) se obtuvo el más alto valor de conductividad eléctrica (1.51×10^{-6} S/cm) (Tabla 9).

4.9.4. Microdureza Vickers de fibras CSs/PMMA

En la Figura 68 se muestra una huella generada por la indentación de pruebas de microdureza Vickers, la cual permaneció sin degradarse después de retirar la carga. Tampoco se observaron halos ni fracturas alrededor de la huella como ya se ha reportado en previas investigaciones en compósitos CNTs/poliestireno [127].



Figura 68. Huella de microdureza Vickers generada en fibra de CSs/PMMA.

Tabla 10. Valores de Microdureza Vickers de CSs/PMMA.

Fibras CSs/PMMA		
CSs (% wt)	HV	SD
0	10.88	2.20
1	20.80	0.93
3	22.26	1.36
5	25.16	2.95

La microdureza Vickers de los compósitos fue incrementada con respecto con el PMMA prístino (Tabla 10), aumentando de acuerdo a las mayores concentraciones de CSs. Se alcanzaron valores de microdureza hasta más del doble en las fibras con 5 %wt CSs. Sin embargo los valores resultaron menores en comparación con los compósitos CSs/PMMA obtenidos en forma de películas, debido a que las nanoestructuras se encontraron embebidas en el interior de las fibras.

CONCLUSIONES

1. Mediante el método CVD utilizando benceno como fuente de carbono, se obtuvieron nanotubos de pared múltiple. Sin embargo al emplear naftalina, como precursor orgánico se obtuvieron otros tipos de nanoestructuras además de nanotubos de carbono, tales como nanobarras y esferas de carbono principalmente.
2. Se logró la funcionalización de nanotubos de carbono mediante oxidación térmica, a una temperatura de 350 °C, los cuales contribuyeron a una mejor dispersión en la matriz de PMMA en comparación con los CNTs prístinos.
3. Los CNTs funcionalizados proporcionaron mayores valores de conductividad eléctrica en los compósitos, en contraste con los CNTs prístinos, atribuido a una mejor dispersión. Sin embargo los mayores valores de microdureza Vickers se lograron en los compósitos con CNTs prístinos.
4. El uso de tolueno como disolvente favoreció la dispersión de CNs en el PMMA, evitando aplicar métodos alternativos (sonicación), sin embargo la acetona resultó ser más efectiva que el tolueno para disolver el PMMA, lo cual es una de las condiciones que deben cumplirse para el proceso de electrohilado.
5. Los compósitos CNTs/PMMA y CSs/PMMA se sintetizaron mediante un método simple, económico y eficaz de mezclado en solución a distintas concentraciones de nanoestructuras de carbono.
6. Todos los compósitos obtenidos en esta investigación, demostraron un aumento en las propiedades de microdureza y conductividad eléctrica con respecto al PMMA prístino.
7. A partir de las concentraciones más altas de CNTs (18 y 30 %wt) en PMMA, se empezó a obtener un descenso en los valores de microdureza y de conductividad eléctrica, atribuido a la mayor aglomeración de nanoestructuras de carbono.
8. Las CSs se dispersaron homogéneamente en la matriz de PMMA con buena compatibilidad de acuerdo a los resultados SEM y espectroscopía Raman. Se demostró una mejor dispersión de las esferas de carbono en el polímero en comparación con los CNTs.

9. La microdureza de Vickers se incrementó hasta 1.5 veces en los compósitos de CNTs, mientras que en los compósitos de CSs se incrementó hasta 2.5 veces, a la concentración de 4 %wt, en comparación con el PMMA prístino.

10. La conductividad eléctrica resultó mayor en los compósitos basados en CSs en comparación con los compósitos basados en CNTs, con una carga de 4 %wt de CNs, obteniéndose valores de 7.98×10^{-4} S/cm y 8.45×10^{-5} S/cm respectivamente.

11. Los valores más altos de microdureza y conductividad eléctrica de los compósitos CSs/PMMA, se asocian a la mejor dispersión de CSs en comparación con los CNTs, lo cual está relacionado con las fuerzas de Van der Waals, la relación de aspecto, el área de superficial, etc.

12. Se lograron obtener fibras compuestas de CSs (1, 3 y 5 %wt) y PMMA con un aumento de microdureza hasta más del doble y con un mejoramiento de la conductividad eléctrica hasta de 5 órdenes de magnitud, en comparación con el PMMA prístino.

13. Las esferas de carbono son otra nueva alternativa para ser utilizadas como material de relleno en matrices de PMMA, las cuales no han sido suficientemente estudiadas. Este tipo de nanoestructuras también pueden abrir la posibilidad de ser utilizados en una amplia variedad de aplicaciones, como sensores, materiales de protección electromagnética, dispositivos optoelectrónicos, antiestáticos, actuadores electromecánicos, etc.

REFERENCIAS

- [1] Wang, G. "Nanotechnology: The New Features", (2018), 1-20.
- [2] Manawi, Y. M., Ihsanullah, Samara, A., Al-Ansari, T. & Atieh, M. A. "A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method". *Materials*, 11, (2018), 822.
- [3] Shaikjee, A. & Coville, N. J. "The synthesis, properties and uses of carbon materials with helical morphology", *J. Adv. Res.* 3, 3, (2012), 195-223.
- [4] Zweben, C. "Composite materials", *Materials and Engineering Mechanics*, 1, 10, (2015), 1-37.
- [5] Dantas de Oliveira, A. & Gonçalves Beatrice, C. A. "Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller", *Nanocomposites, IntechOpen*. 1, 6, (2018), 26.
- [6] Ma, P.-Cheng., Siddiqui, N. A., Marom, G. & Kim, J.-Kyo, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review", *Composites: Part A*. 41, (2010) 1345-1367.
- [7] Lei, C.-Ming., Yuan, W.-Li., Huang, H.-Chen., Ho, S.-Wei & Su, C.-Jung, "Synthesis and conductivity measurement of carbon spheres by catalytic CVD using non-magnetic metal complexes", *Synthetic Metals*. 161 (2011), 1590-1595.
- [8] Xiong, Z.-Yue., Kong, X.-Yu., Guo, Z.-Xia & Yu, J. "Poly(ethylene terephthalate)/Carbon Black Composite fibers prepared by electrospinning", *Chinese J. polym. Sci.* 33, 9, (2015), 1234-1244.
- [9]. Gentile, A., Ruffino, F. & Grimaldi, M. G. "Complex-Morphology Metal-Based Nanostructures: Fabrication, Characterization, and Applications", *Nanomaterials*. 6, (2016), 110.
- [10] Zhang, B.-Tao., Zheng, X., Li, H.-Fang & Lin, J.-Ming. "Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: review", *Anal. Chim. Acta*. 19, 784, (2013):1-17.
- [11] Sharma, P. & Bhargava, M. "Applications and characteristics of nanomaterials in industrial environment", *IJCSEIERD*. 3, 4, (2013), 63-72.

- [12] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E., "C60: Buckminsterfullerene", *Nature*. 318, (1985), 162-163.
- [13] Yadav, B.C. & Kumar, R. "Structure, properties and applications of fullerenes", *Int. J. Nanotechnol and Appl.* 2, 1, (2008), 15-24.
- [14] Zaytseva, O. & Neumann, G. "Carbon nanomaterials: production, impact on plant development, agricultural and environmental applications", *Chem. Biol. Technol. Agric.* 3, 17. (2016), 1-26.
- [15] Lijima, S. "Helical microtubules of graphitic carbon" *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [16] Kumar M., N. & Kumar J. N. "Multifunctional hybrid-carbon nanotubes: new horizon in drug delivery and targeting", *J. Drug Target*, 24, 4 (2015), 294-308.
- [17] Kumar, M. & Y. Ando, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production", 10, *J. Nanotechnol*, 3739-3758.
- [18] Karimi, M., Solati, N., Amiri, M., Mirshekari H., Mohamed, E., Taheri, M., Hashemkhani, M., Saeidi, A., Estiar, M. A., Kiani, P., Ghasemi A., Moosavi Basri, S. M., Aref, A. R. & Hamblin, M. R. "Carbon nanotubes part I: preparation of a novel and versatile drug-delivery vehicle", *Expert Opin Drug Deliv.* 12, 7, (2015), 1071-1087.
- [19] Somanathan, T. & Pandurangan, A. "Helical multiwalled carbon nanotubes (h-MWCNTs) synthesized by catalytic chemical vapor deposition", *New carbon mater.* 25, 3, (2010), 175-180.
- [20] Fan, Z., Gong, F., Nguyen, S. T. & Duong, H. M. "Advanced multifunctional graphene aerogel-Poly(methyl methacrylate) composites: Experiments and modeling", *Carbon*, 81 (2015), 396-404.
- [21] Eatemadi, A., Daraee, H., Karimkhanloo, H., Kouhi, M., Zarghami, N., Akbarzadeh, A., Abasi, M., Hanifehpour, Y. & Joo, S. W. "Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications", *Nanoscale Res. Lett.* 9, 393, (2014), 1-13.
- [22] L. Fu & A. M. Yu, "Carbon nanotubes based thin films: fabrication, characterization and applications", *Rev. Adv. Mater. Sci.* 36, (2014), 40-61.

- [23] Rafiee, R. & Pourazizi, R. "Evaluating the influence of defects on the young's modulus of carbon nanotubes using stochastic modeling", *Mat. Res.* 17, 3, (2014), 758-766.
- [24] Corvillo, P. A., "Síntesis, Propiedades Fotofísicas y Aplicaciones de Nanotubos de Carbono de Pared Única Funcionalizados", TESIS, Universidad Politécnica de Valencia, (2007).
- [25] Saifuddin, N., Raziah, A. Z. & A. R. Junizah, "Carbon nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins", *J. Chem.* (2013), 1-18.
- [26] Eltaher, M.A., Almalki, T. A., Ahmed Khaled, I.E., & Almitani, K.H. "Characterization and behaviors of single walled carbon nanotube by equivalent-continuum mechanics approach", *Advances in Nano Research*, 7,1, (2019), 39-49.
- [27] Qian D., Wagner, G. J., Liu, W. K., Yu, M. F. & Ruoff, R. S., "Mechanics of carbon nanotubes", *Applied Mechanics Review*, 55,(2002), 495-533.
- [28] Atif R. & Inam F. "Reasons and remedies for the agglomeration of multilayered graphene and carbon nanotubes in polymers", *Beilstein J. Nanotechnol.* 7, (2016), 1174-1196.
- [29] Abdalla, S., Al-Marzouki, F., Al-Ghamdi, A. A. & Abdel-Daiem, A. "Different technical applications of carbon nanotubes", *Nanoscale Res. Lett.* 10,358, (2015), 2-10.
- [30] Rashad, A. A., Noaman, R., Mohammed, S.A., Yousif, E. "Synthesis of Carbon Nanotube: A Review", *J. Nanosci. Nanotech.* 2, 3 (2016) 155-162.
- [31] Guo,T., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., & Smalley, R.E, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization", *Chem. Phys. Lett.* 2, 243, (1995), 49-54.
- [32] Ibrahim, K. S. "Carbon nanotubes—properties and applications: a review", *Carbon Letters*, 14, 3, (2013), 131-144.
- [33] Szabó, A., Perri, C., Csató, A., Giordano, G., Vuono, D. & Nagy, J. B., *Materials*, 3, (2010), 3092-3140.
- [34] Ribeiro, B., Botelho, E. C, Costa, M. L. & Bandeira, C. F, "Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review", 27, 3, *Polímeros*, (2017), 247-255.

- [35] Contreras Navarrete, J. J., Granados Martínez, F. G., Domratcheva 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.
- [36] Feng, L., Xie, N. & Zhong, J. "Carbon Nanofibers and their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications", *Materials*, 7, (2014), 3919-3945.
- [37] Wang, Z. L. & Kang, Z. C. "Pairing of Pentagonal and Heptagonal Carbon Rings in the Growth of Nanosize Carbon Spheres Synthesized by a Mixed-Valent Oxide-Catalytic Carbonization Process", *J. Phys. Chem.* 100, (1996), 17725-17731.
- [38] Coville, N. J., Mhlanga, S. D., Nxumalo & E. N., Shaikjee, A. "A review of shaped carbon nanomaterials", *S. Afr. j. sci.* 107, (2011), 3-4.
- [39] A. A. Deshmukh, S. D. Mhlanga, N. J. Coville, "Carbon spheres", *Mat. Sci. Eng. R.* 70, (2010), 1-28.
- [40] Mwenya, T., Fan, H., Dai, H. & Li, Meicheng, "The detailed evolution of carbon spheres by hydrothermal method", *Int. J. Photoenergy*, (2016), 1-5.
- [41] Kukułka, W., Wenelska, K., Baca, M., Chen, X. & Mijowska, E. "From Hollow to Solid Carbon Spheres: Time-Dependent Facile Synthesis", *Nanomaterials*, 8, (2018), 861.
- [42] Koprinarov, N. & Konstantinova, M. "Preparation of carbon spheres by low-temperature pyrolysis of cyclic hydrocarbons", *J. Mater. Sci.* 46, (2011), 1494-1501.
- [43] Tomar, S., Singh, L & V. Sharma, "Miraculous adjuvants: the pharmaceutical polymers", *Int. Res. J. Pharm.* 7, 7, (2016), 1-9.
- [44] McKeen, W. L. "Introduction to plastics and polymers", *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, (2017), 21-40.
- [45] Kutz, M. "Handbook of materials selection", (2002), 3-1486.
- [46] Heller, J., Pangburn, S.H., & Penhale, D.W. H, "Use of Bioerodible Polymers in Self-Regulated Drug Delivery Systems," in *Controlled-Release Technology, Pharmaceutical Applications*, ACS Symposium Series, (1987), 172–187.
- [47] Du, J-H., Bai & J., Cheng, H-M. "The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites", *Express. Polym. Lett.* 1,5, (2007), 253-273.

- [48] Luo, J.-Tsun., Wen, H.-Chiang, Wu, W.-Fa., Chou & C.-Pin, "Mechanical Research of Carbon Nanotubes/PMMA Composite Films", *Polym. Composite*. 29,12, (2008), 1285-1290.
- [49] Garrido, J. L. "Caracterización Térmica y Mecánica de Nuevos Nanocomposites Reforzados con Nanotubos de Carbono", Tesis, Universidad Politécnica de Cartagena. España, 2010.
- [50] Becker, L. C., Bergfeld, W. F., Belsito, D.V., Hill, R. A., Klaassen, C. D., Liebler, D. C., Marks, J. G., Shank, Jr, R. C., Slaga, T. J., Snyder, P.W. & Andersen, F. A. "Final Report of the Cosmetic Ingredient Review Expert Panel Safety Assessment of Polymethyl Methacrylate (PMMA), Methyl Methacrylate Crosspolymer, and Methyl Methacrylate/Glycol Dimethacrylate Crosspolymer". *Int. J. Toxicol*, 30, (2011), 54S-65S.
- [51] Kine, B.B & Novak, R.W, "Acrylic and Methacrylic Ester Polymers", *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley: New York, (1985), 262.
- [52] Harper, C. A. & Petrie. E. M. "Plastics Materials and Processes, "Plastics materials and processes", Wiley Interscience, 668, (2003), 7-9.
- [53] Albeladi, H. K., Al-Romaizan, A. N & M. A. Hussein, "Role of cross-linking process on the performance of PMMA", *Int J Biosen Bioelectron*. 3, 3, (2017), 279–284.
- [54] Mishra, V. & Kumar, R. "Living radical polymerization: a review", *J. Sci. Res*. 56, (2012), 141-176.
- [55] Aras, G. E., Orhan, A. B., Selçuka, S. Ocak, B. & Ertuğrul, M. "Dielectric Properties of Al/Poly (methyl methacrylate) (PMMA)/p-Si Structures at Temperatures Below 300 K", *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195, (2015), 1740-1745.
- [56] Gibril, M., Tesfaye, T., Lekha, P., Andrew, J., Sithole, B. & Ramjugernath, D. "Effect of Functionalized Cellulose-Inorganic Nanofillers on Physical and Optical Transmittance Properties of Polymethylmethacrylate Nanocomposite", *Int. J. Chem. Sci*. 17,1, (2019), 303.

- [57] Cury Camargo, P. H., Gundappa Satyanarayana, K. & Wypych, F. "Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities", *Mater. Res.* 12, 1, (2009), 1-39.
- [58] Das MohanDas, C., Ayyanar, A., Susaiyappan, S. & Kalimuthu, R. "Analysis of the effects of fabrication parameters on the mechanical properties of Areca fine fiber-reinforced phenol formaldehyde composite using Taguchi technique", *J. Appl. Res. Technol.* 15, (2017), 365-370.
- [59] Martínez, G. & Salavagione, H. "Nanocompuestos poliméricos de grafeno: preparación y propiedades", *Revista Iberoamericana de Polímeros, Rev. Iberoam. Polím.* 12, 1, (2011), 53-63.
- [60] Šupová, M., Simha Martynková, G. & Barabaszová, K., "Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review", *Sci. Adv. Mater.* 3, 1, (2011), 1-25.
- [61] Sathyanarayana, S. & Hübner, C. "Thermoplastic Nanocomposites with Carbon Nanotubes", *Structural Nanocomposites*, 8, 2, (2013), 19-60.
- [62] Zhu, J., Peng, H.Q., Rodriguez Macias, F., Margrave, J.L. Khabashesku, V. N., Imam, A.M., Lozano, K. E. & Barrera, V. "Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes". *Adv. Funct. Mater.* 14, 7, (2004), 643-648.
- [63] Coiai, S., Passaglia, E., Pucci A. & Ruggeri, G. "Nanocomposites Based on Thermoplastic Polymers and Functional Nanofiller for Sensor Applications", *Materials*, 8, (2015), 3377-3427.
- [64] Bhattacharya, M. "Polymer Nanocomposites—A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers", *Materials*, 9, 262, (2016), 2-35.
- [65] Kanoun, O., Müller, C., Benchirouf, A., Sanli, A., Dinh, T.N., Al-Hamry, A., Bu, L., Gerlach, C. & Bouhamed, A., "Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors", *Sensors*, 14, (2014), 10042-10071.
- [66] Cooper, C. A., Ravich, D., Lips, D., Mayer, J. & Wagner, H.D. "Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix", *Compos. Sci. Technol.* 62, (2002), 1105-1112.
- [67] D. Bilirakis, "Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites", *Materials*, 3, (2010), 2884-2946.

- [68] Sundaray, B., Jagadeesh Babu, V., Subramanian, V. & Natarajan, T.S. "Preparation and Characterization of Electrospun Fibers of Poly(methyl methacrylate)-Single Walled Carbon Nanotube Nanocomposites", *J. Eng. Fiber.* 3, 4, 2008, 39-45.
- [69] Canbolat, M. F., Tang, C., Bernacki, Pourdeyhimi, S. H. & Khan, B. S. "Mammalian Cell Viability in Electrospun Composite Nanofiber Structures", *Macromol. Biosci.* (2011), 11, 1346-1356.
- [70] Awad, A. S., Bashier, A. & Halim, S. F. "Fabrication and Characterization of PMMA/Carbon Electro Spun Nanofibers in Two Different Solvents", *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)*, 14, 2, (2014), 328-335.
- [71] Abraham, J. K., Philip, B. A., Witchurch, V. K., Varadan & Reddy, C. C. "A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PMMA thin film chemiresistor", *Smart Mater. Struct.* 13, (2004), 1045-1049.
- [72] P. H. da Silva Leite Coelho., Silva Marchesin, M. A., Morales, R., Bartoli, J. R., "Electrical Percolation, Morphological and Dispersion Properties of MWCNT/PMMA Nanocomposites", *Mater Res.*; 17,1, (2014), 127-132.
- [73] L. Bokobza, "Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review", *Polymer* 48, (2007), 4907-4920.
- [74] Wang, C., Wang, J., Zeng, L., Qiao, Z., Liu, X., Liu, H., Zhang, J. & Ding, J. "Fabrication of Electrospun Polymer Nanofibers with Diverse Morphologies", *Molecules*, 24, (2019), 834.
- [75] Dahman, Y. "Generic Methodologies for Characterization, Micro and Nano Technologies, Nanotechnology and Functional Materials for Engineers", (2017), 19-45.
- [76] Joshi, M., Bhattacharyya, A. & Wazed Ali, S., "Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles", *Indian Journal of Fibre & Textile Research* 33, (2008), 304-317.
- [77] Smith, M., Thompson, K. & Lennard, F. "A literature review of analytical techniques for materials characterisation of painted textiles—Part 2: spectroscopic and chromatographic analytical instrumentation", *Journal of the Institute of Conservation*, 40, 3, (2017), 252-266.

- [78] Aroca, R.F., Campos Vallette, M. & García Ramos, J.V. “Amplificación plasmónica de espectros Raman y de fluorescencia: SERS y SEF sobre nanoestructuras metálicas” España: Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, (2014).
- [79] T. Theophanides, “Introduction to Infrared Spectroscopy”, Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology, (2012).
- [80] Piqué, T. M. & Vázquez, A. “Uso de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en el estudio de la hidratación del cemento”. *Concreto y cemento, investigación y desarrollo*, 3, 2, (2012), 62-71.
- [81] Arruabarrena Gamboa, J. “Espectroscopía NIR y Raman para el control de calidad en industria farmacéutico”, Tesis, España, (2014).
- [82] E. Smith and G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy—A Practical Approach*. John Wiley and Sons Inc.,(2005).
- [83] García Leis, A. “Espectroscopía raman intensificada por superficie de biomoléculas a través de nanopartículas plasmónicas ultrasensibles”, Tesis, España (2015).
- [84] Coelho, B., Guarda, N. A., Faria, G. L. & Menotti, D. “Automatic Vickers Microhardness Measurement based on Image Analysis”, *Int'l Conf. IP, Comp. Vision, and Pattern Recognition, IPCV'15* (2015), 249-255.
- [85] Ngabonziza, Y. “Electrical Percolation Effect on Electromechanical Behavior of CNT Nanocomposites”, *systemics, cybernetics and informatics*, 9, 6, (2011), 15-19.
- [86] Heaney, M.B. “Electrical Conductivity and Resistivity”, *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, (2003), 7-1.
- [87] Kazani, G. De Mey, Hertleer, C., Banaszczyk, J., Schwarz, A., Guxho, G. & Van Langenhove L. “About the collinear four-point probe technique’s inability to measure the resistivity of anisotropic electroconductive fabrics”, *Text. Res. J*, 83, 15, (2013), 1587-1593.
- [88] Gutiérrez-García, C. J., Ambriz-Torres, J. M., Contreras-Navarrete, J.J., Granados-Martínez, F. G., García-Ruiz, D. L., García-González, L., Zamora-Peredo, L., Ortega-Varela, L. F., Richaud, A., Méndez, F., Domratheva-Lvova, L. “Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial

of aromatic hydrocarbon precursors”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 112, (2019), 78-85.

[89] Flores-Ramírez, N., Luna-Bárceñas, G., Vásquez-García, S. R., Muñoz-Saldaña, J., Elizalde-Peña, E. A., Gupta, R. B., Sanchez, I. C., González-Hernández, J., Garcia-Gaitan, B. & Villasenor-Ortega, F. “Hybrid natural-synthetic chitosan resin: thermal and mechanical behavior”, *J. Biomat. Sci-Polym. E.* 19, 2, (2008), 259-273.

[90] Contreras-Navarrete, J. J., Ambriz-Torres, J. M., Gutiérrez-García, C. J., Granados-Martínez, F.G., García-Ruiz, D. L., Guzmán-Fuentes, J. A., Garnica-González, P., Mondragón-Sánchez, M. L., Flores-Ramírez, N., Aguilar-García, O., Hernández-Cristobal, O. & Domratheva-Lvova, L. “Electrical and mechanical properties enhancing of PMMA and PA6 by functionalized MWCNTs addition”, *MRS Advances*, 3,62, (2018), 3715-3721.

[91] Ambriz-Torres, J.M., Gutiérrez-García, C.J., Contreras-Navarrete, J., Granados-Martínez, F. G., García-Ruiz, D. L., Flores-Ramírez, N., Mondragón-Sánchez, M. L., Garnica-González, P., García-González, L., Zamora-Peredo, L., Hernández-Cristóbal, O., Méndez, F. & Domratheva-Lvova, L. “Synthesis and Characterization of Carbon Spheres/Poly(Methyl Methacrylate) Composites with Enhanced Electrical Conductivity and Vickers Microhardness”. *Journal of Elec. Materi.* 48, (2019), 5161-5168.

[92] Ponelyte S., & Palevicius, A. “Novel Piezoelectric Effect and Surface Plasmon Resonance-Based Elements for MEMS Applications”, *Sensors* 14, 4, (2014), 6910-6921.

[93] Sun, L., Park, S.S., Sheberla, D. & Dinca, M., “Measuring and Reporting Electrical Conductivity in Metal–Organic Frameworks: Cd₂(TTFTB) as a Case, Study”, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 44, (2016), 14772-14782.

[94] Costa, S., Palen, E. B., Kruszynska, M. A., Bachmatiuk & Kalenczuk, R. J. "Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy", *Materials Science-Poland*, 26, 2, (2008), 70-310.

[95] Jansen, R. & Wallis, P. "Fabricación, caracterización y uso de Nanotubos de carbono de una sola pared", 4,1, (2009), *Materiales*.

- [96] Emad, M. E., Chechenin, N. G., Makunin, A.V., Motaweh, H. A., Bukunov, K. A. & Leksina, E. G. "High Efficiency of Multiwalled Carbon Nanotubes Filters for Benzene Removal from Aqueous Solutions: Quantitative Analysis using Raman Spectroscopy", *Nanomater. Mol. Nanotechnol*, 5,3, (2016), 324-8777.
- [97] Boyera, I. "Caracterización de Nanotubos de carbono recubiertos con nanohidroxiapatita», *Acta Microscopica*", 19, 2, (2010), 196-201.
- [98] Misra, A. "FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes", *Diam. Relat. Mater.* 15, 2, (2006), 385-388.
- [99] Ji, B.H. "Structural Characterization for Carbon Nanotubes Treated with Concentrated Nitric Acid", *Asian J. Chem*", 24, 10, (2012), 4271-4273.
- [100] Pourfayaz, F., Boroun, Sh., Babaei, J. & Hoseinzadeh, B.E. "An Evaluation of the Adsorption Potential of MWCNTs for Benzene and Toluene Removal", *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 1, (2014), 27-34.
- [101] Gallego, G. S., Dupeyrat, C. B., Barrault, J & Mondragón, F., "Producción de hidrógeno y nanotubos de carbono por descomposición de metano sobre Ni^o/La₂O₃ obtenido a partir de la perovskita LaNiO" *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 44, (2008). 7-19.
- [102] Faisal, A. D. & Aljubouri, A. A. "Synthesis and Production of Carbon Nanospheres", *International Journal of Advanced Materials Research*, 2, 5, (2016), 86-91.
- [103] Ambriz-Torres, J.M., Gutiérrez-García, C.J., García-Ruiz, D.L., Contreras-Navarrete, J.J., Granados-Martínez, F.G., Flores-Ramírez, N., Mondragón-Sánchez, M.L., García-González, L. Zamora-Peredo, L., Hernández-Cristóbal, O., Méndez, F. & Domratcheva-Lvova, L. "Electrical conductivity and Vickers microhardness of composites synthesized from multiwalled carbon nanotubes and carbon spheres with poly(methyl methacrylate): a comparative study", *J mater sci mater el.*, (2020), 1-12.
- [104] Pantoja, M., Pérez, J., González, H., Vorobiev, Y., Martínez & Velasco, H. C. "Synthesis and investigation of PMMA films with homogeneously dispersed multiwalled carbon nanotubes", *Mater. Chem. Phys*, 140, (2013), 458-464.

- [105] Bokobza, L. & Zhang, J. "Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites" eXPRESS, Polymer Letters, 7, (2012), 601-608.
- [106] Kalakonda P. & Banne, S. "Thermomechanical properties of PMMA and modified SWCNT composites", Nanotechnol. Sci. appl. 10, (2017), 45–52, 2017.
- [107] Wong, K.C., Goh, P. S., Ng, Be C., & Ismail, A. F., "Thin Film Nanocomposite Embedded with Polymethyl Methacrylate Modified Multi-walled Carbon Nanotubes for CO₂ Removal", RSC Adv. 5, (2015), 31683-31690.
- [108] Chakraborty, H., Sinha, A., Mukherjee, N., Ray, D. & Protim Chattopadhyay, P. "Indentation and Scratch Behavior of Functionalized MWCNT-PMMA Composites at the Micro/Nanoscale", Polym. Composite, 35, (2014), 948-955.
- [109] Jindal, P., Sain, M. & Kumar, N. "Mechanical characterization of PMMA/MWCNT composites under static and dynamic loading conditions", Materials Today: Proceedings, 2, (2015), 1364-1372.
- [110] Vivekchand, S. R. C., Ramamurty, U. & Rao, C. N. R. "Mechanical properties of inorganic nanowire reinforced polymer–matrix composites", Nanotechnology, 17, 11, (2006), 344-350.
- [111] Kumar S., Rath T., Khatua BB., Dhibar AK., Das CK. "Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/multi-walled carbon nanotube composites", J. Nanosci. Nanotechnol. 9, (2009), 4644.
- [112] Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., Brostow W & Castaño, V. M., "Thermomechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes: Poly(methylmethacrylate) Nanocomposites", 1, (2011), J. Nanomater, 1-9.
- [113] Shukla, P., Bhatia, V., Gaur., V. & Kumar Jain, V. "Electrostatically Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube/PMMA Composite Thin Films for Organic Vapor Detection", Polym-plast technol. 55, (2011), 1179.
- [114] Wu, H.X., Qiu, X. Q., Cao, W. M., Lin, Y. H., Cai, R. F & Qian, S. X. "Polymer-wrapped multiwalled carbon nanotubes synthesized via microwave-assisted in situ emulsion polymerization and their optical limiting properties", Carbon, 45, (2007), 2866.

- [115] Bingham, N.H., Fry, J.M. "Regression Linear Models in Statistic", 1st edn. (Springer, London, 2010), 37.
- [116] Krause, B., Pötschke, P. & Häußler, L. "Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites", 69, 19 Compos. Sci. Technol. (2009), 1505-1515.
- [117] Ismail, N. M., Aziz, A. & Jaafar, M., "Thermal stability and electrical conductivity of multiwalled carbon nanotube (MWCNT)/polymethyl methacrylate (PMMA) nanocomposite prepared via the coagulation method" 1455, 212 (2012).
- [118] Hsu, J.C., Cao, W., Yang, F., Yang, T. J., & S. Lee, "Absorption behavior of poly(methyl methacrylate)-multiwalled carbon nanotube composites: effects of UV irradiation Phys. Chem. Chem. Phys". (2017). 7359-7369.
- [119] Carrasco, J.A., García, H.P., Romero, J., Saz, J.H., Molina, S.I., Abellán, G. & Coronado, E. J. "CVD synthesis of carbon spheres using NiFe-LDHs as catalytic precursors: structural, electrochemical and magnetoresistive properties", Mater. Chem. C. (2016), 440-448.
- [120] Thomas, K.J., Sheeba, M., Nampoory, V.P.N., Vallabhan, C.P.G. & Radhakrishnan, P. J. "Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser", Opt. A: Pure Appl. Opt. (2008).
- [121] Frusteri L., Cannilla, C., Barbera, K., Perathoner, L., Centi, G. & Frusteri, F. "Carbon growth evidences as a result of benzene pyrolysis", Carbon (2013). 296-307.
- [122] Carrión, F.J., Espejo, C., Sanes, J., & Bermúdez M.D., "Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics", Compos. Sci. Technol. (2010). 2160-2167.
- [123] Hemmati, K., Saievar-Iranizad, E. & Bayat, "Investigation of hydrothermal process time on the size of carbon micro- and nano-spheres", A. J. Optoelectron. Nanostruct. 2, 51 (2017), 51-60.
- [124] Joula M.H. & Farbod, M. "Synthesis of uniform and size-controllable carbon nanospheres by a simple hydrothermal method and fabrication of carbon nanosphere super-hydrophobic surface", Appl. Surf. Sci. (2015), 535-540.

- [125] Li, W., Wang, Q., & Dai, “Anisotropic properties of aligned SWNT modified poly (methyl methacrylate) nanocomposites”, *J. Bull. Mater. Sci.* (2006), 313–316.
- [126] Vaudreuil, S. Labzour, A., Ray, S.S. Mabrouk, K.E. & Bousmina, M. “Dispersion Characteristics and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites” *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2007), 2349-2355.
- [127] Granados-Martínez, F.G., Domratcheva-Lvova, L., Flores-Ramírez., N. García-González, L., Zamora-Peredo, L. & Mondragón-Sánchez, M. L. “Composite Films from Polystyrene with Hydroxyl end Groups and Carbon Nanotubes”, *Mater. Res.* (2016), 133-138.
- [128] Raravikar,N.R., Vijayaraghavan, A.S., Keblinski,P., Schadler, L.S. & Ajayan,P.M. “Embedded Carbon-Nanotube-Stiffened Polymer Surfaces”, *Small* (2005), 317-320.
- [129] Jindal, P., Goyal, M. & Kumar, N. “Mechanical characterization of multiwalled carbon nanotubes-polycarbonate composites”, *Mater. Des.* (2014), 864-868.
- [130] Abdullayeva, S.A., Huseynov,A.B., Musayeva, N.N., Jabbarov, R.B., Sultanov,C.A., Guliyev, A.D. & Hasanov, R.F. “Carbon Nanotubes Dispersion in Polymers by Two-Factor Mechanical Method”, *Adv. Mater.Phys. Chem.* (2016), 291-304.
- [131] Santos, R., Mould,S., Formánek, P., Paiva, M. & Covas, J. “Effects of Particle Size and Surface Chemistry on the Dispersion of Graphite Nanoplates in Polypropylene Composites”, *Polymers*, (2018), 222.
- [132] Ha, J.H., Lee,S.E. & Park, S.H. “Effect of Dispersion by Three-Roll Milling onElectrical Properties and Filler Length of CarbonNanotube Composites”, *Materials.* (2019), 3823.
- [133] Hu, Y. Li, D., Tang,P., Bin, Y. & Wang, H. “Comparative study of structure, mechanical and electromagneticinterference shielding properties of carbon nanotube buckypapersprepared by different dispersion media”, *Mater. Des.* (2019), 2-10.

- [134] Tessema, D., Zhao, J., Moll, S., Xu, R., Yang, C., Li, S.K. & A. Kumar, Kidane, "Effect of filler loading, geometry, dispersion and temperature on thermal conductivity of polymer nanocomposites", *Polym. Test.* (2017), 101-106.
- [135] Le, H.D, Ngo, T.T., Le, D.Q., Nguyen, X.N. & Phan, N.M. "Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method" *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* (2013).
- [136] Ma, W., Zhao, Y., Zhu, Z., Guo, L., Cao, Z., Xia, Y., Yang, H., Gong, F. & Zhong, J. "Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes via a Combination of RAFT and Alkyne-Azide Click Reaction" *Appl. Sci.* (2019), 603.
- [137] Mahanandia, P., Schneider, J.J., Khanef, M. B., T.P. Stühn., Peixoto & B. Drossel, "Polymer confinement effects in aligned carbon nanotubes arrays" *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2010).
- [138] Aziz, S.B., Abdullah, O.Gh., Hussein, A.M. & Ahmed, H.M. "From Insulating PMMA Polymer to Conjugated Double Bond Behavior: Green Chemistry as a Novel Approach to Fabricate Small Band Gap Polymers", *Polymers*, (2017), 626.
- [139] Liang, T., Yan, C., Zhou, S., Zhang, Y. & Yang, B. "Carbon black reinforced polymethyl methacrylate (PMMA)-based composite particles: preparation, characterization, and application" *J. Geophys. Eng.* 14, 5 (2017), 1225–1232.
- [140] Zheng, W. & Wong, S.C. "Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites", *Composites Sci. Technol.* 63, (2003), 225–235.
- [141] Lee, J.H. Gao., Y.F. Johanns, K.E & Pharr, G.M. "Cohesive interface simulations of indentation cracking as a fracture toughness measurement method for brittle materials", *Acta Mater.* 60, 15, (2012), 5448-5467.
- [142] Zamfirova, G. Gaydarov & Lopez Velazquez, V. D. "Influence of polymerization conditions on the microindentation mechanical properties of poly(allyl(p-allylcarbonate) benzoate)", *Chem. Chem. Technol.* 7,1, (2013), 61-68.
- [143] Low, I.M, Paglia, G. & Shi, C. J. 70,12, *Mater. Sci.* (1998), 2349-2352.
- [144] Karthicka, R., Sirisha, P. & Ravi Sankar, M. "Mechanical and Tribological Properties of PMMA-Sea Shell based Biocomposite for Dental application", 6, *Procedia. Mater. Sci.* (2014), 1989-2000.

- [145] Zidan, S., Silikas, N. Alhotan, A., Haider, J. & Yates, “Investigating the Mechanical Properties of ZrO₂-Impregnated PMMA Nanocomposite for Denture-Based Applications”, *J. Materials*, 12, 8, (2019), 1344.
- [146] Wesley, F., Ferreira, F.V. Ferreira, E.V., L. de Simone Cividanes, Reis Coutinho, A., & Patrocínio, G. “Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotube and Mechanical Property of Epoxy-Based Nanocomposite”, 7,3, *J. Aerosp. Technol. Manag.* (2015), 289-293.
- [147] Deitzel, J.M., Kleinmeyer, J., Harris, D. & Beck Tan, N.C. “The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles”, 42, 1, *Polymer*, (2001), 261-272.
- [148] Y. Yeo, Leslie & R. Friend James, “Electrospinning carbon nanotube polymer composite nanofibers”, *Journal of Experimental Nanoscience*, 1,2, (2001), 177-209.
- [149] Omastová ,Mária., Cíková Eliška Matej & cušík, Mi, “Electrospinning of Ethylene Vinyl Acetate/Carbon Nanotube Nanocomposite Fibers”, *Polymers*, 11, (2019), 550.
- [150] Xin,Yi., Huang, Zonghao., Chen, Jinfeng., Wang,Cheng., Tong,Yanbin. & Liu, Sidong, “Fabrication of well-aligned PPV/PVP nanofibers by electrospinning”, 62, 6-7, (2008), 991-993.
- [151] Sundaray,Bibekananda., Jagadeesh, Babu., V., Subramanian, V. & Natarajan T.S. “Preparation and Characterization of Electrospun Fibers of Poly(methyl methacrylate) - Single Walled Carbon Nanotube Nanocomposites”, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 3,4, (2008), 39-45.
- [152] Dai, Jianfeng., Wang, Junhong., Mu, Xiaowen & Xiaoting Chen, “Fabrication of well-aligned PPV/PVP nanofibers by electrospinning”, “Realign carbon nanotubes in PMMA nano-fibers by improved electrospinning equipment”, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30,14, (2011), 1179–1184.
- [153] Sundaray, Bibekananda., Subramanian, V., Natarajan, T. S. & Krishnamurthy, K. “Electrical conductivity of a single electrospun fiber of poly(methyl methacrylate) and multiwalled carbon nanotube nanocomposite”, 88, 143114 (2006).

PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Los resultados obtenidos en la presente investigación se presentaron y publicaron en algunos congresos y revistas científicas como se describen a continuación.

Publicaciones Journal Citation Reports (JCR)

1. **J.M. Ambriz-Torres**, F.G. Granados-Martínez, J.J. Contreras-Navarrete, C. J. Gutiérrez-García, D.L. García-Ruiz, M.L. Mondragón-Sánchez, O. Hernández-Cristóbal, Y. Arredondo-León, L. García-González, L. Zamora-Peredo and L. Domratheva-Lvova, “Carbon nanotubes and carbon nanobeads synthesis by one-pot chemical vapor deposition method: morphology and crystallinity”, *Materials Research Express* 5(8), 2-10, 2018, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad260>.
2. **J.M. Ambriz-Torres**, C.J. Gutiérrez-García, J.J. Contreras-Navarrete, F.G. Granados-Martínez, D.L. García-Ruiz, N. Flores-Ramírez, M.L. Mondragón-Sánchez, P. Garnica-González, L. García-González, L. Zamora-Peredo, O. Hernández-Cristóbal, F. Méndez, and L. Domratheva-Lvova, “Synthesis and Characterization of Carbon Spheres/Poly(Methyl Methacrylate) Composites with Enhanced Electrical Conductivity and Vickers Microhardness”, *Journal of Electronics Materials*, 48, 8, 5161–5168, 2019, <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07326-z>.
3. **J.M. Ambriz-Torres**, C.J. Gutiérrez-García, D.L. García-Ruiz, J.J. Contreras-Navarrete, F.G. Granados-Martínez, N. Flores-Ramírez, M.L. Mondragón-Sánchez, L. García-González, L. Zamora-Peredo, O. Hernández-Cristóbal, F. Méndez, L. Domratheva-Lvova, “Electrical conductivity and Vickers microhardness of composites synthesized from multiwalled carbon nanotubes and carbon spheres with poly(methyl methacrylate): a comparative study”, *Journal of Material Science: Materials and Electronics*, 2020, <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02868-z>.

4. F.G. Granados-Martínez, D.L. García-Ruiz, J.J. Contreras-Navarrete, **J.M. Ambriz-Torres**, C. J. Gutiérrez-García, J.A. Guzmán-Fuentes, N. Flores-Ramírez, A. Richaud, F. Méndez, B. Aguilar, O. Hernández-Cristóbal, L. Domratheva-Lvova, "Composites synthesis from carbon nanotubes and styrene oligomers, the functionalization and magnetic field effect in their properties", 2020, Journal of Material Science: Materials and Electronics, <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02968-w>.
5. D. L. García-Ruiz, F. G. Granados-Martínez, C. J. Gutiérrez-García, **J. M. Ambriz-Torres**, J. J. Contreras-Navarrete, N. Flores-Ramírez, L. García-González, L. Zamora-Peredo, M. L. Mondragón Sánchez, L. Domratheva-Lvova, "Carbon Nanostructures Synthesis from Isopropanol and Ethyl Acetate Applying Green Chemistry Principles", Revista Mexicana de Ingeniería Química, 18,2, 659-671, 2019, <https://doi.org/10.24275/uam/izt/dcbi/revmexingquim/2019v18n2/GarciaR>
6. C.J. Gutiérrez-García, **J.M. Ambriz-Torres**, J.J. Contreras-Navarrete, F.G. Granados-Martínez, D.L. García-Ruiz, L. García-González, L. Zamora-Peredo, L.F. Ortega-Varela, A. Richaud, F. Méndez, L. Domratheva-Lvova, "Synthesis of carbon spheres by atmospheric pressure chemical vapor deposition from a serial of aromatic hydrocarbon precursors" (Publicado) Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 112, 78–85, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.04.007>.
7. J. J. Contreras-Navarrete, **J. M. Ambriz-Torres**, C. J. Gutiérrez-García, F. G. Granados-Martínez, N. Flores-Ramírez, S. R. Vásquez-García, M. L. Mondragón-Sánchez, L. García-González, L. Zamora-Peredo, L. Domratheva-Lvova, "Electrical conductivity and Vickers hardness enhancement by pristine and functionalized MWCNTs incorporation in polycaprolactam matrix", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29,18, 15776–15783, 2018, <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9302-y>.
8. F.G. Granados-Martínez, D.L. García-Ruiz, J. J. Contreras-Navarrete, **J.M. Ambriz-Torres**, C.J. Gutiérrez-García, L. García-González, L. Zamora-Peredo, O. Hernández-Cristóbal, Y. Arredondo-León, N. Flores-Ramírez, L.

Domratcheva-Lvova, "MWCNTs-PSOH Dispersion and Interaction Using Low Magnetic Fields", MRS Advances, 22, 62, 3891-3897, 2018, <https://doi.org/10.1557/adv.2018.107>.

9. J.J. Contreras-Navarrete, **J.M. Ambriz-Torres**, C.J. Gutiérrez-García, F.G. Granados Martínez, D.L. García-Ruiz, J.A. Guzmán-Fuentes, P.Garnica-González, M.L. Mondragón-Sánchez, N. Flores-Ramírez, O. Aguilar-García, O. Hernández-Cristóbal, L. Domratcheva-Lvova, "Electrical and mechanical properties enhancing of PMMA and PA6 by functionalized MWCNTs addition", MRS Advances, 3715-3721,2018, <https://doi.org/10.1557/adv.2018.600>.
- 10.F.G. Granados-Martínez, J.J. Contreras-Navarrete, **J.M. Ambriz-Torres**, C.J. Gutiérrez-García, D.L. García-Ruiz, J.A. Guzmán-Fuentes, N. Flores-Ramírez, M.R. Cisneros-Magaña, L. García-González, L. Zamora-Peredo, L. Domratcheva-Lvova, "MWCNTs-polymer composites characterization through spectroscopies: FTIR and Raman", MRS Advances, 2018, 3757-3762, <https://doi.org/10.1557/adv.2018.627>.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Participación en congresos

1. "Uso de Nanoestructuras de Carbono como Material de Refuerzo en Matriz de cis-1,4-Poliisopreno, Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales, vol. 16, ISSN 2448-6892, 2019, 269-275.
2. Análisis de propiedades y posibles aplicaciones eléctricas de un compósito a base de Caucho Natural y Nanomateriales de Carbono, 14° Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación el octavo encuentro de Jóvenes Investigadores, 2019.
3. "Synthesis of carbon spheres/poly (Methyl Methacrylate) composite fibers", XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 2019.

4. "Synthesis temperature simulation of stainless steel bar catalyst in carbon nanostructures growth", XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 2019.
5. "Carbon spheres random growth diameter analysis by computational modeling", XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 2019.
6. "Tribology and Impedance testing of natural rubber pristine and filler with carbon nanostructures", XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 2019.
7. "Temperature influence in the synthesis of carbon spheres from naphthalene", XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 2019.
8. Electrical Conductivity and Vickers Microhardness of Composites Synthesized from Multiwalled Carbon Nanotubes and Carbon Spheres with Poly(Methyl Methacrylate): A Comparative Study, XXVIII International Materials Research Congress, 2019.
9. "Incorporación de Nanotubos de Carbono en polimetilmetacrilato para la Obtención de Compósitos con Propiedades Mejoradas", XL encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN 978-607-95593-6-6, 30-34, 2019.
10. "Síntesis de Nanoestructuras Esféricas de Carbono por Deposición Química en Fase Vapor, XL encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN 978-607-95593-6-6, 2019.
11. "Análisis de Propiedades de un Compósito a base de un Polímero Natural y Nanomateriales de Carbono", XL encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN 978-607-95593-6-6, 35-41, 2019.
12. "Diseño de Experimentos en la Síntesis de Nanoestructuras de Carbono", XL encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN 978-607-95593-6-6, 41-46, 2019.

13. "Obtención de Nanocompuestos a base de Nanotubos de Carbono y de Polimetilmetacrilato (CNTs/PMMA)", XXXIX encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN 978-607-95593-6-6, POL-17-21, 2018.
14. "El uso de anhídrido maleico como precursor en la síntesis de nanotubos de carbono", XXXIX encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN 978-607-95593-6-6, MAT-113-116, 2018.
15. "Obtención de Nanomateriales de Carbono a partir de un Precursor Orgánico Verde", XXXIX encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN 978-607-95593-6-6, MAT-117-121, 2018.
16. "Síntesis y Caracterización Microscópica y Espectroscópica de nanoestructuras de Carbono por el Método CVD", 15° foro de ingeniería e investigación en materiales", ISSN 2448-6892, Vol. 16, 2018.
17. "Obtención Sustentable De Nanoestructuras De Carbono", 13° Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación el Séptimo encuentro de Jóvenes Investigadores, Morelia, Michoacán, México, 2018.
18. "Synthesis characterization of carbon nanospheres/polymethylmethacrylate composites", XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, Playa del Carmen, México, 2018.
19. "Pyrene as precursor to synthesis of carbon beads by chemical vapor deposition", XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, Playa del Carmen, México, 2018.
20. "Electrical and Mechanical Properties Enhancing of PMMA and PA6 by Functionalized MWCNTs Addition", XXVII International Materials Research Congress, Cancún Quintana Roo, México, 2018.
21. "MWCNTs-Polymer Composites Characterization through Spectroscopies: FTIR and Raman", XXVII International Materials Research Congress, Cancún Quintana Roo, México, 2018.

22. "Synthesis of Carbon Nanostructures from Natural Rubber", XXVII International Materials Research Congress, Cancún Quintana Roo, México, 2018.
23. "Síntesis de Nanoestructuras de Carbono a partir de Benceno por Deposición Química en Fase Vapor, XV Encuentro Participación de la Mujer en la ciencia, León Guanajuato, México, 2018.
24. "Natural Rubber as Carbon Source Nanospheres growth process through Chemical Vapor Deposition Method", First International Conference on Sustainable water treatment using Nanomaterials, México, 2018.
25. MWCNTs-PSOH Dispersion and Interaction using Low Magnetic Fields, XXVI International Materials Research Congress, 2017.
26. Incorporation of Pristine and Functionalized MWCTs in Polycaprolactam Matrix, XXVI International Materials Research Congress, 2017.
27. "Caracterización Microscópica y Espectroscópica de nanoesferas de Carbón", 14° foro de ingeniería e investigación en materiales", ISSN 2448-6892, Vol. 14, 559-565, 2017.
28. "Síntesis de nanoestructuras de carbono a partir de brea, aplicando principios de química verde", 14° foro de ingeniería e investigación en materiales", ISSN 2448-6892, Vol. 14, 216-224, 2017.
29. "Obtención de nanotubos de carbono multicapa helicoidales por el método CVD utilizando dos alcoholes", XXXVIII encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN-978-607-95593-5-9, MAT-118-123, 2017.
30. "Análisis de Policaprolactama/MWCNTs a través de Raman y Microdureza Vickers", XXXVIII encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN-978-607-95593-5-9, POL-76-80, 2017.

31. "Aplicación de DOE en la obtención de Nanomateriales de Carbono", XXXVIII encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN-978-607-95593-5-9, SIM-126-131, 2017.
32. "Estudio de Nanopartículas de Carbono Obtenidas a partir de Alcoholes Alifáticos por CVD", XXXVIII encuentro nacional de la AMIDIQ, ISBN-978-607-95593-5-9, MAT-187-191, 2017.
33. "Análisis de nanoformas de carbono obtenidas a partir de naftaleno", XII Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación, Morelia, Michoacán, México, 2017.
34. "Obtención de Nanoestructuras de Carbono a partir de antraceno, XII Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación, Morelia, Michoacán, México, 2017.
35. "Dispersión de Nanoestructuras de Carbono en Matrices Poliméricas a través del uso de Campos Magnéticos", XII Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación, Morelia, Michoacán, México, 2017.
36. "Carbon Nanostructures from Pine's Colophony", XXVI International Materials Research Congress, Cancún Quintana Roo, México, 2017.
37. "Growth of Carbon Nanostructures by CVD using Naphthalene", XXVI International Materials Research Congress, Cancún Quintana Roo, México, 2017.
38. Participación en la organización en el 2° Foro Internacional de Responsabilidad Social Universitaria: los universitarios trabajando por un futuro equitativo, justo y sostenible, Morelia, Michoacán, México, 2017.
39. "Aplicación del Diseño Experimental de Taguchi en la obtención de Nanotubos de Carbono", XXVIII Simposio Nacional de Siderurgia, Metalurgia y Materiales, Morelia, Michoacán, México, 2017.

40. "Caracterización de Nanoestructuras de Carbono a través de Microscopía Electrónica y Espectroscopía Raman", XI Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación y Quinto Encuentro de Jóvenes Investigadores del Estado de Michoacán, México, 2016.
41. "Obtención de Películas de PA6/CNTs", XI Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación y Quinto Encuentro de Jóvenes Investigadores del Estado de Michoacán, México, 2016.
42. "Polycaprolactam and Multi Wall Carbon Nanotubes Composites", IX International Conference on Surfaces Materials and Vacuum, Mazatlán Sinaloa, México, 2016.
43. "Synthesis of Carbon Nanostructures from Naphtha 35/60", IX International Conference on Surfaces Materials and Vacuum, Mazatlán Sinaloa, México, 2016.

Estancia de Investigación

Se llevó a cabo una estancia de Investigación en el Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana, durante el periodo de 01 de junio 2019 al 31 de agosto del 2019.