

# **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y  
TECNOLOGÍA AVANZADA, UNIDAD ALTAMIRA**

**“ESTUDIO DEL SISTEMA PMMA-NANOPARTÍCULAS  
INORGÁNICAS. EFECTO DEL  $ZrO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$  SOBRE  
LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA”**

## **T E S I S**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

**P R E S E N T A:**

**M.T.A. MARÍA ANGÉLICA REYES ACOSTA**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**DRA. AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA**

**DR. ABELARDO I. FLORES VELA**

2



ALTAMIRA, TAMPS. AGOSTO 2015



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 23 de Marzo del 2012

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA -Altamira en su sesión ORD.RCP. No. 05/12 celebrada el día 18 del mes de MAY-12 conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

<u>Reyes</u>	<u>Acosta</u>	<u>María Angélica</u>
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre (s)
Con registro:		
B	1	1
0	3	9
1		

Aspirante de: Doctorado en Tecnología Avanzada

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:  
Estudio del sistema PMMA-nanopartículas inorgánicas. Efecto del ZrO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub> sobre las propiedades del sistema.

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:  
Sintetizar nanopartículas inorgánicas por el proceso sol-gel e hidrotermal asistido por microondas.  
Preparar los sistemas híbridos PMMA-nanopartículas inorgánicas por el proceso de extrusión.  
Caracterizar térmica, óptica, estructural, química y mecánicamente a los materiales.

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:  
Dr. Abelardo Irineo Flores Vela y Dra. Aidé Minerva Torres Huerta

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en:  
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada - Unidad Altamira (CICATA-UA)  
que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

Dr. Abelardo Irineo Flores Vela

Aspirante

MTA. María Angélica Reyes Acosta

Dra. Aidé Minerva Torres Huerta

Presidente del Colegio



Dr. Abelardo Irineo Flores Vela



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Altamira, Tamaulipas siendo las 10:00 horas del día 17 del mes de Julio del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-ALTAMIRA para examinar la tesis titulada:  
ESTUDIO DEL SISTEMA PMMA-NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS. EFECTO DEL ZrO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub> SOBRE LAS PROPIEDADES DEL SISTEMA.

Presentada por el alumno:

<u>REYES</u>	<u>ACOSTA</u>	<u>MARÍA ANGÉLICA</u>
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)
Con registro:		
B	1	1 0 3 9 1


aspirante de:

DOCTORADO EN TECNOLOGÍA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


  
\_\_\_\_\_  
DRA. AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA

  
\_\_\_\_\_  
DR. ABELARDO IRINEO FLORES VELA

  
\_\_\_\_\_  
DR. MIGUEL ANTONIO DOMÍNGUEZ CRESPO

  
\_\_\_\_\_  
DR. EDGAR ONOFRE BUSTAMANTE

  
\_\_\_\_\_  
DRA. ESTHER RAMÍREZ MENESES

  
\_\_\_\_\_  
DR. EUGENIO RODRÍGUEZ GONZÁLEZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
\_\_\_\_\_  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
DEL IPN  
DRA. AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día **20** del mes de **Julio** del año **2015**, la que suscribe **María Angélica Reyes Acosta** alumna del Programa de **Doctorado en Tecnología Avanzada**, con número de registro **B110391**, adscrita al **Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira**, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la **Dra. Aidé Minerva Torres Huerta y Dr. Abelardo Irineo Flores Vela** y cede los derechos del trabajo titulado **Estudio del sistema PMMA-nanopartículas inorgánicas. Efecto del ZrO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub> sobre las propiedades del sistema**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **angelica\_xto@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

**María Angélica Reyes Acosta**  
Nombre y firma de la alumna



## AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser mi creador, el motor de mi vida, por la sabiduría, inteligencia y fortaleza recibida para llegar a esta etapa, porque todo lo que tengo, lo que puedo y lo que recibo es regalo que él me ha dado.

A mis padres que me han dado todo su amor, por creer y confiar siempre en mí apoyándome en todas las decisiones que he tomado en mi vida. A mis hermanos, por su cariño y apoyo, por preocuparse tanto por mí, por ser mis segundos padres y amigos.

Al Instituto Politécnico Nacional, en especial al CICATA Unidad Altamira, por permitirme realizar mis estudios de posgrado. A la SIP, por la beca de estudio otorgada. A BEIFI y a COFAA por el apoyo económico otorgado para la asistencia a congresos y contribuir en mi formación como investigador.

A mis asesores, Dra. Aidé Minerva Torres Huerta y Dr. Abelardo Flores Vela por aceptarme para realizar este proyecto bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas han sido de gran aporte. Les agradezco también el haberme facilitado siempre los medios necesarios para cumplir con los objetivos planteados durante el desarrollo de la investigación.

Al Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo quien sin ser mi asesor me mostró su apoyo incondicional, por su tiempo y enseñanzas que fueron factores clave para el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Eugenio Rodríguez González y Dr. Edgar Onofre Bustamante, agradezco mucho sus inapreciables aportaciones, críticas y sugerencias brindadas para el desarrollo y mejora de este trabajo.

A la Dra. Esther Ramírez Meneses de la Universidad Iberoamericana por el apoyo brindado en los análisis de dispersión dinámica de luz, así como su disposición, críticas y sugerencias aportadas a esta investigación.

Al Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales de la SEPI-ESIQIE-IPN por su contribución con los estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión.

Al Ing. Luis Longoria e Ing. Rosa Elena Mares de Indelpro S.A. de C.V. por el espacio y equipo facilitado. Al Dr. Fortunato Francisco Méndez Eichelmann del ITESM Campus Tampico por permitir realizar parte de la experimentación en el laboratorio del plástico. A la técnica Lorena Candido Reyes por su amistad, paciencia y apoyo incondicional durante la capacitación y uso de la línea de extrusión.

---

Al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN por el servicio prestado, en especial a la Dra. María de Jesús Perea Flores, Dra. Elvia Becerra Martínez, Dr. José Alberto Andraca Adame y Dr. Israel Arzate Vázquez por su apoyo en la caracterización morfológica, estructural y mecánica. Gracias por la disponibilidad que siempre mostraron y recibirme de la mejor forma.

A la M.I.A. Ana Cecilia Espíndola Flores, Ing. Sebastián Pacheco Buendía, Ing. Miguel Domínguez Sánchez e Ing. Javier Zapata Torres por su amistad, por capacitarme en el uso de los equipos y por las facilidades proporcionadas en laboratorios. Al Lic. Alfonso Lara Rodríguez por su apoyo, amistad y siempre darme ánimos.

A mis compañeros y amigos: Claudia Ramírez, Guillermo Esquivel, Laura Valdivia, Diana Palma, Deyanira del Ángel, Bianka Salas, Atzin Ferrel, David García, Beatriz Brachetti, Justino de la Cruz, Gonzalo Ríos, Diana Ontiveros, Vanessa Orta, Diana Llanes, Lydia Izaguirre, Gabriela Ortega y Christian de la Cruz, he aprendido y disfrutado con ustedes mis horas de trabajo y estudio, gracias por su amistad.

Finalmente, agradezco al personal docente, administrativo y de mantenimiento quienes de alguna u otra forma contribuyeron en la realización de actividades relacionadas con el desarrollo de esta investigación.

---

---

---

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>GLOSARIO</b> .....	<b>x</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>xii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xiii</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO</b> .....	<b>3</b>
1.1 MATERIALES COMPUESTOS Y NANOCOMPUESTOS .....	3
1.2 HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICO .....	9
1.3 MÉTODO DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS .....	11
1.3.1 Proceso sol-gel.....	12
1.3.1.1 Etapas y química del proceso sol-gel .....	15
1.4 MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS....	17
1.4.1 Polimerización <i>in situ</i> .....	17
1.4.2 Mezclado en solución.....	18
1.4.3 Mezclado en fundido.....	18
<b>CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE</b> .....	<b>22</b>
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>28</b>
3.1 MATERIALES .....	28
3.1.1 Matriz polimérica .....	28
3.1.1.1 Polimetilmetacrilato (PMMA) .....	28
3.1.2 Refuerzos .....	30
3.1.2.1 Óxido de zirconio (ZrO <sub>2</sub> ) .....	30
3.1.2.2 Óxido de zinc (ZnO) .....	32



---

3.1.2.3	Óxido de cerio (CeO <sub>2</sub> ).....	33
3.2	SÍNTESIS DE PARTÍCULAS INORGÁNICAS.....	34
3.2.1	Preparación de soles.....	34
3.2.2	Formación de polvos.....	36
3.3	PROCESADO Y ELABORACIÓN DE SISTEMAS HÍBRIDOS.....	36
3.4	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA.....	38
3.4.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	38
3.4.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	39
3.4.3	Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	40
3.4.4	Microscopía Confocal de Barrido Laser (CLSM).....	43
3.5	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA.....	44
3.5.1	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).....	44
3.5.2	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR).....	45
3.6	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA.....	47
3.6.1	Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	47
3.7	CARACTERIZACIÓN TÉRMICA.....	49
3.7.1	Análisis Termogravimétrico-Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC).....	49
3.8	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	50
3.8.1	Nanoindentación.....	50
3.8.2	Ensayo de tracción.....	54
<b>CAPÍTULO 4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>58</b>
4.1	SISTEMAS HÍBRIDOS PMMA/ZrO <sub>2</sub> .....	58
4.1.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	58
4.1.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	62
4.1.3	Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	65
4.1.4	Microscopía Confocal de Barrido Láser (CLSM).....	68
4.1.5	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).....	72
4.1.6	Resonancia Magnética Nuclear (NMR).....	75
4.1.7	Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	82

---

---

4.1.8	Análisis Termogravimétrico-Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC).....	88
4.1.9	Nanoindentación .....	94
4.1.10	Ensayo de tracción.....	98
4.2	SISTEMAS HÍBRIDOS PMMA/ZnO .....	101
4.2.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	101
4.2.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	104
4.2.3	Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	104
4.2.4	Microscopía Confocal de Barrido Láser (CLSM) .....	106
4.2.5	Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	108
4.2.6	Resonancia Magnética Nuclear (NMR).....	110
4.2.7	Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) .....	114
4.2.8	Análisis Termogravimétrico-Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC).....	117
4.2.9	Nanoindentación .....	120
4.2.10	Ensayo de tracción.....	124
4.3	SISTEMAS HÍBRIDOS PMMA/CeO <sub>2</sub> .....	126
4.3.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	126
4.3.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....	128
4.3.3	Dispersión Dinámica de Luz (DLS).....	130
4.3.4	Microscopía Confocal de Barrido Láser (CLSM) .....	132
4.3.5	Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	133
4.3.6	Resonancia Magnética Nuclear (NMR).....	135
4.3.7	Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) .....	140
4.3.8	Análisis Termogravimétrico-Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC).....	143
4.3.9	Nanoindentación .....	146
4.3.10	Ensayo de tracción.....	150
<b>CONCLUSIONES .....</b>		<b>164</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>		<b>169</b>
<b>ANEXO 1.....</b>		<b>170</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>		<b>179</b>

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación esquemática de las diferentes estructuras de polímeros. ....	5
Figura 1.2. Tacticidad de un polímero donde R representa a un sustituyente. ....	6
Figura 1.3. Diferentes tipos de materiales compuestos según la forma del refuerzo: a) con partículas esféricas, b) con fibras, y c) laminar (dos materiales distintos A y B). ....	7
Figura 1.4. Estructuras idealizadas de sistemas híbridos a) clase I y b) clase II. ....	10
Figura 1.5. Esquema general del procesamiento sol-gel. ....	13
Figura 1.6. Descripción de una máquina extrusora. ....	19
Figura 1.7. Avance del material plastificado en cada zona del husillo. ....	20
Figura 3.1. Estructura química del PMMA. ....	28
Figura 3.2. Diagrama resumido de las aplicaciones típicas de polímeros en edificios. ....	29
Figura 3.3. Estructuras cristalinas del $ZrO_2$ a) cúbica, b) tetragonal y c) monoclinica. ....	30
Figura 3.4. Estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita. ....	32
Figura 3.5. Estructura cristalina tipo fluorita del $CeO_2$ . ....	33
Figura 3.6. Diagrama esquemático de la preparación del sol de $ZrO_2$ . ....	35
Figura 3.7. Diagrama esquemático de la preparación del sol de ZnO. ....	35
Figura 3.8. Diagrama esquemático de la preparación del sol de $CeO_2$ . ....	36
Figura 3.9. Molino de laboratorio marca Thomas Wiley Model 4, (Indelpro-Planta Altamira). ....	37
Figura 3.10. Línea de operación del proceso de extrusión (ITESM, Campus Tampico). ....	37
Figura 3.11. Difractómetro Bruker D8 Advance, (CICATA-IPN-Unidad Altamira). ....	39
Figura 3.12. Microscopio electrónico de transmisión JEOL Modelo JEM-2000 FX II (ESIQIE-IPN). ....	40
Figura 3.13. Diámetro hidrodinámico de una partícula en solución. ....	41
Figura 3.14. Malvern Zetasizer Nano ZSP modelo ZEN5600 (Universidad Iberoamericana). ....	42
Figura 3.15. Microscopio Confocal de Barrido Laser Carl Zeiss LSM 710, (CNMN-IPN). ....	43
Figura 3.16. Espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer Modelo Spectrum One, (CICATA-IPN-Unidad Altamira). ....	44
Figura 3.17. Campo alto y campo bajo en la escala de $^1H$ -NMR. ....	46
Figura 3.18. Espectrofotómetro NMR Bruker Ascend 750 MHz, (CNMN-IPN). ....	47
Figura 3.19. Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000, (CICATA-IPN-Unidad Altamira). ....	48
Figura 3.20. Analizador térmico simultaneo Setaram Labsys-Evo, (CICATA-IPN-Unidad Altamira). ....	50
Figura 3.21. Nanoindentador TTX-NHT, CSM Instruments, (CNMN-IPN). ....	51
Figura 3.22. Ilustración esquemática de (a) curva de carga-desplazamiento típica del proceso de indentación y (b) la interacción entre la punta del indentador y la muestra. ....	51
Figura 3.23. Curva de desplazamiento del indentador en función del tiempo a una carga constante (periodo de pausa) del PMMA y su respectiva impresión residual. ....	53
Figura 3.24. Máquina de ensayo universal INSTRON 3369 (CICATA-IPN-Unidad Altamira). ....	54



Figura 3.25. Curva típica esfuerzo-deformación de un plástico.....	55
Figura 3.26. Tipos de deformación de las moléculas: a) por extensión de enlaces, b) por desenrollamiento de moléculas y c) por desplazamiento.....	56
Figura 4.1. Difractogramas del ZrO <sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas.....	59
Figura 4.2. Crecimiento del tamaño de cristal del ZrO <sub>2</sub> con respecto a la temperatura de tratamiento térmico.....	60
Figura 4.3. Difractogramas del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> .....	61
Figura 4.4. Imágenes de TEM y patrones de difracción de área selecta (SAEDP) del ZrO <sub>2</sub> tratado a diferentes temperaturas.....	63
Figura 4.5. Distribución de tamaños de partícula del ZrO <sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas.....	66
Figura 4.6. Diagrama de Jablonski simplificado.....	69
Figura 4.7. Imagen CLSM en 3D del PMMA puro.....	70
Figura 4.8. Imágenes 3D de CLSM de los sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> .....	71
Figura 4.9. Espectros FT-IR del ZrO <sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas.....	72
Figura 4.10. Espectros FT-IR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> .....	74
Figura 4.11. Espectro <sup>1</sup> H-NMR del PMMA puro (750 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	76
Figura 4.12. Espectro <sup>1</sup> H-NMR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> (750 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	77
Figura 4.13. Interacción electrostática entre el PMMA y la superficie del ZrO <sub>2</sub> .....	78
Figura 4.14. Espectro <sup>13</sup> C-NMR del PMMA puro (750 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	79
Figura 4.15. Espectro <sup>13</sup> C-NMR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> (750 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	81
Figura 4.16. Espectros de reflectancia difusa del ZrO <sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas.....	83
Figura 4.17. Espectro Kubelka-Munk de ZrO <sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas.....	84
Figura 4.18. Espectro UV-Vis del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> .....	85
Figura 4.19. Mecanismo de la fotodegradación del PMMA.....	87
Figura 4.20. Mecanismo de la degradación térmica del PMMA con presencia de enlace cabeza-cabeza.....	89
Figura 4.21. Mecanismo de la degradación térmica del PMMA con presencia de grupos terminales insaturados.....	89
Figura 4.22. Mecanismo de la degradación térmica del PMMA por transferencia de radicales.....	90
Figura 4.23. Mecanismo de la degradación térmica del PMMA mediante la escisión de la cadena principal al azar.....	90
Figura 4.24. Curvas TGA del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> .....	91
Figura 4.25. Termogramas DSC del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> .....	93
Figura 4.26. Curvas carga-desplazamiento de indentación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> .....	95
Figura 4.27. Galería de imágenes de las impresiones residuales obtenidas en los sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> .....	96

Figura 4.28. Curva de desplazamiento del indentador del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> en función del tiempo a una carga constante de 5mN. ....	98
Figura 4.29. Curvas esfuerzo-deformación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO <sub>2</sub> . ....	99
Figura 4.30. Difractogramas del ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas. ....	101
Figura 4.31. Crecimiento del tamaño de cristal del ZnO con respecto a la temperatura de tratamiento térmico. ....	102
Figura 4.32. Difractogramas del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO. ....	103
Figura 4.33. Imágenes de TEM del ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas. ....	104
Figura 4.34. Distribución de tamaños de partícula del ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas. ....	105
Figura 4.35. Imágenes 3D de CLSM de los sistemas híbridos PMMA/ZnO. ....	107
Figura 4.36. Espectros FT-IR de ZnO a diferentes temperaturas. ....	108
Figura 4.37. Espectros FT-IR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO. ....	109
Figura 4.38. Espectro <sup>1</sup> H-NMR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO (750 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	110
Figura 4.39. Interacción electrostática entre el PMMA y la superficie del ZnO. ....	111
Figura 4.40. Espectro <sup>13</sup> C-NMR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO (750 MHz, CDCl <sub>3</sub> ). ....	112
Figura 4.41. Espectros de reflectancia difusa del ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas. ....	114
Figura 4.42. Espectro Kubelka-Munk de ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas. ...	115
Figura 4.43. Espectro UV-Vis del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO. ....	116
Figura 4.44. Curvas TGA del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO. ....	118
Figura 4.45. Termogramas DSC del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO. ....	120
Figura 4.46. Curvas carga-desplazamiento de indentación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO. ....	121
Figura 4.47. Galería de imágenes de las impresiones residuales obtenidas en los sistemas híbridos PMMA/ZnO. ....	122
Figura 4.48. Curva de desplazamiento del indentador del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO en función del tiempo a una carga constante de 5mN. ....	123
Figura 4.49. Curvas esfuerzo-deformación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO. ....	124
Figura 4.50. Difractogramas de CeO <sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas. ....	126
Figura 4.51. Crecimiento del tamaño de cristal del CeO <sub>2</sub> con respecto a la temperatura de tratamiento térmico. ....	127
Figura 4.52. Difractogramas del PMMA puro y materiales compuestos PMMA/CeO <sub>2</sub> . ....	128
Figura 4.53. Imágenes de TEM y patrones de difracción de área selecta (SAEDP) del CeO <sub>2</sub> tratado a diferentes temperaturas. ....	129
Figura 4.54. Distribución de tamaños de partícula del CeO <sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas. ....	131
Figura 4.55. Imágenes 3D de CLSM de los sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> . ....	132
Figura 4.56. Espectros FT-IR del CeO <sub>2</sub> tratado a diferentes temperaturas. ....	134
Figura 4.57. Espectros FT-IR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> . ....	135

---

Figura 4.58. Espectro $^1\text{H-NMR}$ del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> (750 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	136
Figura 4.59. Interacción electrostática entre el PMMA y la superficie del CeO <sub>2</sub> . ....	137
Figura 4.60. Espectro $^{13}\text{C-NMR}$ del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> (750 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	138
Figura 4.61. Espectros de reflectancia difusa del CeO <sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas. ....	140
Figura 4.62. Espectro Kubelka-Munk de CeO <sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas... ..	141
Figura 4.63. Espectro UV-Vis del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> .....	143
Figura 4.64. Curvas TGA del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> . ....	144
Figura 4.65. Termogramas DSC del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> .....	145
Figura 4.66. Curvas carga-desplazamiento de indentación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> .....	147
Figura 4.67. Galería de imágenes de las impresiones residuales obtenidas en los sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> .....	148
Figura 4.68. Curva de desplazamiento del indentador del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> en función del tiempo a una carga constante de 5mN. ....	149
Figura 4.69. Curvas esfuerzo-deformación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO <sub>2</sub> . ..	150
Figura 4.70. Espectro UV-Vis de sistemas híbridos (a) PMMA/ZrO <sub>2</sub> , (b) PMMA/ZnO y (c) PMMA/CeO <sub>2</sub> .....	153
Figura 4.71. Curvas TGA y temperaturas a 10 y 50% en pérdida de peso de los sistemas híbridos (a) PMMA/ZrO <sub>2</sub> , (b) PMMA/ZnO y (c) PMMA/CeO <sub>2</sub> .....	156
Figura 4.72. Curvas carga-desplazamiento de indentación y propiedades mecánicas de los sistemas híbridos (a) PMMA/ZrO <sub>2</sub> , (b) PMMA/ZnO y (c) PMMA/CeO <sub>2</sub> .....	159
Figura 4.73. Curvas esfuerzo-deformación y propiedades tensiles de los sistemas híbridos (a) PMMA/ZrO <sub>2</sub> , (b) PMMA/ZnO y (c) PMMA/CeO <sub>2</sub> .....	162



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Clasificación de diferentes matrices orgánicas utilizadas en materiales compuestos. ....	6
Tabla 1.2. Comparación de las propiedades de materiales orgánicos e inorgánicos.....	11
Tabla 1.3. Ligandos comúnmente utilizados.....	14
Tabla 3.1. Propiedades de la resina acrílica Plexiglas V825.....	29
Tabla 3.2. Propiedades de un monocristal de $ZrO_2$ y aleaciones base $ZrO_2$ . ....	31
Tabla 3.3. Propiedades del $ZnO$ . ....	33
Tabla 3.4. Propiedades del $CeO_2$ .....	34
Tabla 4.1. Valores de tacticidad del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ determinados por $^1H$ -NMR.....	79
Tabla 4.2. Valores de tacticidad del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ determinados por $^{13}C$ -NMR.....	81
Tabla 4.3. Porcentajes de sindiotacticidad del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ obtenidos mediante el análisis de $^1H$ -NMR y $^{13}C$ -NMR.....	82
Tabla 4.4. Temperatura y diferencia de temperaturas ( $^{\circ}C$ ) a 10 y 50% en pérdida de peso del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ . ....	92
Tabla 4.5. Propiedades mecánicas del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ .....	97
Tabla 4.6. Propiedades de tracción del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ . ....	100
Tabla 4.7. Valores de tacticidad de PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZnO$ determinados por $^1H$ -NMR.....	112
Tabla 4.8. Valores de tacticidad de PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZnO$ determinados por $^{13}C$ -NMR.....	113
Tabla 4.9. Porcentajes de sindiotacticidad del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZnO$ obtenidos mediante el análisis de $^1H$ -NMR y $^{13}C$ -NMR.....	113
Tabla 4.10. Temperatura y diferencia de temperaturas ( $^{\circ}C$ ) a 10 y 50% en pérdida de peso del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZnO$ . ....	119
Tabla 4.11. Valores de dureza, módulo elástico y % de desplazamiento de indentación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZnO$ . ....	122
Tabla 4.12. Propiedades de tracción del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZnO$ . ....	125
Tabla 4.13. Valores de tacticidad de PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $CeO_2$ determinados por $^1H$ -NMR.....	138
Tabla 4.14. Valores de tacticidad de PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $CeO_2$ determinados por $^{13}C$ -NMR.....	139
Tabla 4.15. Porcentajes de sindiotacticidad del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $CeO_2$ obtenidos mediante el análisis de $^1H$ -NMR y $^{13}C$ -NMR.....	139
Tabla 4.16. Temperatura y diferencia de temperaturas ( $^{\circ}C$ ) a 10 y 50% en pérdida de peso del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $CeO_2$ .....	145
Tabla 4.17. Propiedades mecánicas del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $CeO_2$ .....	148
Tabla 4.18. Propiedades de tracción del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $CeO_2$ . ....	151

Tabla 4.19. Estructura cristalina, tamaño de cristal y tamaño de partícula hidrodinámico del  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$  tratados térmicamente a diferentes temperaturas..... 152

---

---

## GLOSARIO

<b>Aditivo</b>	Sustancia añadida a un polímero (antioxidantes, plastificantes, retardantes a la flama, coadyuvantes de procesamiento, otros polímeros, colorantes, absorbedores de luz UV y extensores).
<b>Aglomerado</b>	Colección de partículas débilmente unidas y/o agregadas, donde la superficie externa resultante es similar a la suma de las áreas superficiales de los componentes individuales. Las fuerzas que mantienen unido a un aglomerado son fuerzas débiles, por ejemplo fuerzas de van der Waals, o entrelazado físico simple.
<b>Agregado</b>	Formado de partículas fuertemente unidas o fusionadas, donde el área de superficie externa resultante puede ser significativamente menor que la suma de áreas superficiales de los componentes individuales. Las fuerzas que mantienen unido a un agregado son fuerzas fuertes, por ejemplo, los enlaces covalentes, que resulten de sinterización o enredo físico complejo.
<b>Cerámico</b>	Material rígido que consiste en una red tridimensional infinita de granos cristalinos sinterizados formados de metales unidos a carbono, nitrógeno u oxígeno.
<b>Compuesto</b>	Material con múltiples componentes, diferentes dominios de fase (no gaseosos) en la que al menos un tipo de dominio de fase es una fase continua.
<b>Compuesto polimérico</b>	Compuesto en el que al menos un componente es un polímero.
<b>Degradación</b>	Cambios químicos en un material polimérico que normalmente producen cambios indeseables en las propiedades de uso del material.
<b>Densificación</b>	Remoción de impurezas y eliminación de poros de un xerogel para dar un material de densidad aparente tan cerca como sea posible.
<b>Enlace débil</b>	Enlace químico en la cadena principal de una molécula polimérica que es más susceptible a escisión.
<b>Escisión de la cadena principal</b>	Reacción química que da lugar a la ruptura de los enlaces de la cadena principal de una molécula polimérica.
<b>Gel</b>	Red coloidal no-fluido o red de polímero que se expande en todo su volumen mediante un fluido.
<b>Macromolécula Polímero</b>	Molécula de alto peso molecular, cuya estructura comprende esencialmente la repetición múltiple de unidades derivadas de moléculas de peso molecular relativamente bajo.
<b>Polímero regular</b>	Macromolécula cuya estructura comprende esencialmente la repetición de una única unidad constitucional con todas las unidades conectadas de forma idéntica con respecto al sentido direccional.
<b>Material híbrido</b>	Material compuesto de una mezcla íntima de componentes inorgánicos y orgánicos.



---

<b>Monómero</b>	Molécula que puede sufrir polimerización, contribuyendo con unidades constitucionales a la estructura esencial de una macromolécula.
<b>Nanocompuesto</b>	Compuesto en el que al menos una de las fases presenta una dimensión menor a 100 nm.
<b>Nanocristal</b>	Sólidos de tamaño molecular formados por un patrón de repetición tridimensional de los átomos o moléculas con una distancia igual entre cada parte. Los nanocristales son agregados de unos cientos o decenas de miles de átomos que se combinan en una forma cristalina de la materia conocida como un “cluster”.
<b>Nanomaterial</b>	Material con alguna dimensión externa en nanoescala o que presente una estructura superficial o interna en escala nanométrica.
<b>Nanopartícula</b>	Nano-objeto con las tres dimensiones externas en la nanoescala.
<b>Nanoescala</b>	Intervalo de tamaño de aproximadamente 1 nm a 100 nm.
<b>Partícula</b>	Parte diminuta de materia con límites físicos definidos. Un límite físico puede ser definido como una interfaz. Una partícula puede moverse como una unidad. Esta definición general de partícula se aplica a nano-objetos.
<b>Polímero atáctico</b>	Polímero regular, formado por moléculas que tienen el mismo número de unidades de base configuracional posible en una distribución de secuencia aleatoria.
<b>Polímero isotáctico</b>	Polímero regular, formado de macromoléculas tácticas que tienen esencialmente sólo una especie de unidad base configuracional que presenta átomos quirales o proquirales en la cadena principal en una disposición única con respecto a sus unidades constitucionales adyacentes.
<b>Polímero sindiotáctico</b>	Polímero regular, formado por macromoléculas tácticas que tienen unidades base configuracional enantioméricas alternadas, con átomos aquirales o proquirales en la cadena principal en una disposición única con respecto a sus unidades constitucionales adyacentes.
<b>Polímero híbrido</b>	Polímero o red polimérica compuesta de componentes inorgánicos y orgánicos.
<b>Proceso sol-gel</b>	Proceso a través del cual se forma una red de la solución por un cambio progresivo del precursor líquido en un sol, a un gel, y en la mayoría de los casos finalmente a una red seca.
<b>Sol</b>	Sistema coloidal fluido de dos o más componentes.
<b>Tacticidad</b>	Orden de la sucesión de unidades de repetición configuracionales en la cadena principal de una macromolécula regular, una molécula de oligómero regular o una cadena regular.
<b>Xerogel</b>	Red abierta formada por la eliminación de todos los agentes de hinchamiento de un gel.

---

## RESUMEN

En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas de  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$  por la técnica sol-gel y fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (120, 235, 400, 600 y 800 °C); posteriormente, fueron adicionadas a la matriz polimérica de PMMA en dos porcentajes distintos (0.5 y 1% en peso) por el método de extrusión monohusillo con el objetivo de determinar el mecanismo de interacción y la influencia de estos parámetros sobre las propiedades finales de los sistemas PMMA/nanopartículas inorgánicas. Se realizaron estudios de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (MET), dispersión dinámica de luz (DLS), microscopía confocal de barrido laser (CLSM), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis), análisis termogravimétrico – calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC), nanoindentación y ensayo de tracción para evaluar la estructura y morfología, así como las propiedades ópticas, térmicas y mecánicas. Los resultados obtenidos muestran que la incorporación de nanopartículas de  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$ , respectivamente, incrementa la temperatura de degradación y la absorción en la región UV como función de la cantidad de partículas adicionadas así como la temperatura de tratamiento térmico aplicada. Además, se confirma que las partículas de  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$  imparten dureza, rigidez y resistencia a la tracción al PMMA. Finalmente se concluye que el sistema híbrido obtenido con un mayor balance entre propiedades ópticas, térmicas y mecánicas fue el PMMA/ $CeO_2$  con 1% en peso de las partículas tratadas a 400 °C. Este material puede ser utilizado principalmente en el sector de la construcción para aplicaciones en exteriores donde se requiere de materiales transparentes que presenten mayor estabilidad frente a la fotodegradación, así como en dispositivos electrónicos donde es indispensable una alta estabilidad térmica.

### **Palabras clave**

Absorción UV,  $CeO_2$ , estabilidad térmica, nanopartículas, PMMA,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$

## ABSTRACT

In this work, ZrO<sub>2</sub>, ZnO and CeO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by sol-gel technique and thermally treated at different temperatures (120, 235, 400, 600 and 800 °C), added to the PMMA polymer matrix in two different weight percentages (0.5 and 1wt.-%) by single screw extrusion to determine the interaction mechanism and the influence of these parameters on the final properties of PMMA-inorganic nanoparticles composites. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), confocal laser scanning microscopy (CLSM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), thermogravimetric analysis – differential scanning calorimetry (TGA-DSC), nanoindentation and tensile test were used to evaluate the structural, morphological, optical, thermal and mechanical properties of as-prepared composites. It was found that the degradation temperature and absorption in the UV region enhanced in dependence of the amount and heat treatment temperature of inorganic nanoparticles added to the polymer matrix. It is also confirmed that nanoparticles of ZrO<sub>2</sub>, ZnO and CeO<sub>2</sub> impart hardness, stiffness and tensile strength to the matrix PMMA. Finally it is concluded that the hybrid system obtained with greater balance between optical, thermal and mechanical properties was PMMA/CeO<sub>2</sub> with 1 wt.-% of the particles treated at 400 °C. This material can be used mainly in the construction sector for outdoor applications which require transparent materials with increased stability against photodegradation and in electronic devices where high thermal stability is essential.

### **Keywords**

Absorption UV, CeO<sub>2</sub>, nanoparticles, PMMA, thermal stability, ZnO, ZrO<sub>2</sub>

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se han realizado muchos trabajos enfocados en materiales compuestos híbridos orgánicos/inorgánicos con diferentes composiciones. Generalmente se combinan algunas de las ventajas de los polímeros orgánicos (flexibilidad, ductilidad y capacidad de procesamiento) y materiales inorgánicos (rigidez y alta estabilidad térmica). Al combinar materiales orgánicos e inorgánicos, los nuevos materiales compuestos pueden poseer ventajas de ambos componentes orgánico e inorgánico, creando así aplicaciones en muchas áreas [1].

El polimetilmetacrilato (PMMA) es un polímero termoplástico amorfo utilizado en diferentes campos debido a sus excelentes propiedades como transparencia, ligereza, alta resistencia y excelente estabilidad dimensional [2,3]. Es utilizado ampliamente como sustituto de vidrio inorgánico, debido a que presenta mayor resistencia al impacto [4]. Los nanocompuestos de PMMA han atraído aún más interés en la investigación debido al índice de refracción y propiedades de protección UV ajustables, que desempeñan un papel importante en los campos opto-eléctricos [5,6]. No obstante, su aplicación está limitada a temperaturas elevadas debido a su relativamente pobre estabilidad térmica, por lo que se le han incorporado nanopartículas inorgánicas para aumentar su estabilidad térmica o producir nuevas funcionalidades ópticas. Entre los refuerzos, el SiO<sub>2</sub> es uno de los más ampliamente utilizados en nanocompuestos de PMMA debido al mejoramiento en sus propiedades mecánicas y ópticas [7,8]. En el caso de polimetilmetacrilatos, y más específicamente de PMMA de acuerdo a la interacción entre la fase orgánica e inorgánica, existen principalmente dos tipos de materiales compuestos: aquellos en los cuales existe un enlace covalente entre ambas fases y aquellos en donde no está presente una interacción química. Por otra parte, generalmente son aplicadas cuatro rutas para la fabricación de nanocompuestos híbridos basados en PMMA: (1) generación *in situ* de nanopartículas dentro de una solución de PMMA, (2) generación *in situ* de nanopartículas en el monómero metilmetacrilato (MMA) y su posterior polimerización por radicales libres, (3) mezclado de nanopartículas (sintetizadas *ex situ*) con una solución de PMMA, y (4) dispersión de

---

nanopartículas (sintetizadas *ex situ*) durante la polimerización en masa del monómero MMA. La ruta de generación *in situ* de nanopartículas presenta el inconveniente de generación de subproductos en los nanocompuestos. En cuanto a los dos últimos procesos con nanopartículas inorgánicas prefabricadas, se encuentra el gran reto de asegurar una dispersión homogénea de las nanopartículas dentro de los nanocompuestos. El método de mezclado que utiliza solución de PMMA se enfrenta a un grave problema medioambiental debido a los disolventes orgánicos empleados. Por ejemplo, se han adicionado nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, AlN y arcilla al PMMA vía polimerización *in situ* o por el método de mezclado en solución para mejorar la estabilidad térmica del polímero [9]. Además, se han utilizado otro tipo de nanopartículas para mejorar la resistencia a la abrasión, dureza, temperatura de transición frágil-dúctil, resistencia a la tracción, módulo de tracción y propiedades como luminiscencia y alto índice de refracción. Sin embargo, el estudio de nanocompuestos de PMMA preparados mediante el proceso de extrusión no ha sido prácticamente explotado, aun cuando el método de fabricación de mezclado en fundido es comercialmente mucho más atractivo que los métodos mencionados anteriormente. El procesamiento con disolvente y la polimerización *in situ* son menos amigables con el medio ambiente y menos versátiles [10].

En el presente trabajo, se sintetizaron partículas inorgánicas de óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>), óxido de zinc (ZnO) y óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>) por el método sol-gel. Los soles fueron secados a 120 °C y los xerogeles obtenidos se sometieron a tratamientos térmicos de 235, 400, 600 y 800 °C. Las partículas inorgánicas fueron adicionadas a la matriz de PMMA mediante el proceso de extrusión en 0.5 y 1% en peso. El objetivo principal es estudiar el efecto en la estructura, propiedades mecánicas y térmicas del polímero, además de evaluar el efecto del tipo y tamaño de partícula y la absorción de radiación UV. Los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub> obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (NMR), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), dispersión dinámica de luz (DLS), microscopía confocal de barrido láser (CLSM), espectroscopia ultravioleta visible (UV-vis), análisis termogravimétrico-calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC), ensayo de tracción y nanoindentación.



## **CAPÍTULO 1. FUNDAMENTO TEÓRICO**

### **1.1 MATERIALES COMPUESTOS Y NANOCOMPUESTOS**

Los materiales compuestos, nanocompuestos e híbridos orgánico-inorgánicos basados en partículas inorgánicas embebidas dentro de redes orgánicas representan un campo de investigación muy amplio. En la terminología y literatura científica actual, la diferencia entre materiales compuestos e híbridos basados en matrices poliméricas y componentes inorgánicos como refuerzo se basa en las interacciones entre la parte inorgánica y la matriz polimérica base. En particular un material compuesto es definido en un reporte técnico por la IUPAC como “un material multicomponente formado por múltiples dominios de fase (no-gaseosa) en donde al menos una fase es continua” [11], mientras que en otra parte se menciona que en un material compuesto “los componentes así como la interfase entre ellos puede ser identificada físicamente” [12].

A lo largo de la historia, la evolución del hombre ha estado unida al descubrimiento de nuevos materiales. Aunque el concepto de material compuesto pueda parecer novedoso, los materiales compuestos se utilizan desde hace miles de años. Un claro ejemplo lo tenemos en la madera, que combina fibras de celulosa de estructura tubular con una matriz de lignina [13]. La mayoría de las tecnologías modernas requiere de materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir con metales, cerámicos y polímeros convencionales. En la actualidad, es común agregar fases orgánicas o inorgánicas a matrices poliméricas con el objetivo de reforzarlas y mejorar algunas de sus propiedades mecánicas. En resumen, un material compuesto es todo material formado por la combinación de dos materiales distintos sin que se produzca reacción química entre ellos. En los materiales compuestos se pueden identificar dos o más fases diferentes: una continua, constituida por la matriz y otra discontinua, denominada refuerzo.

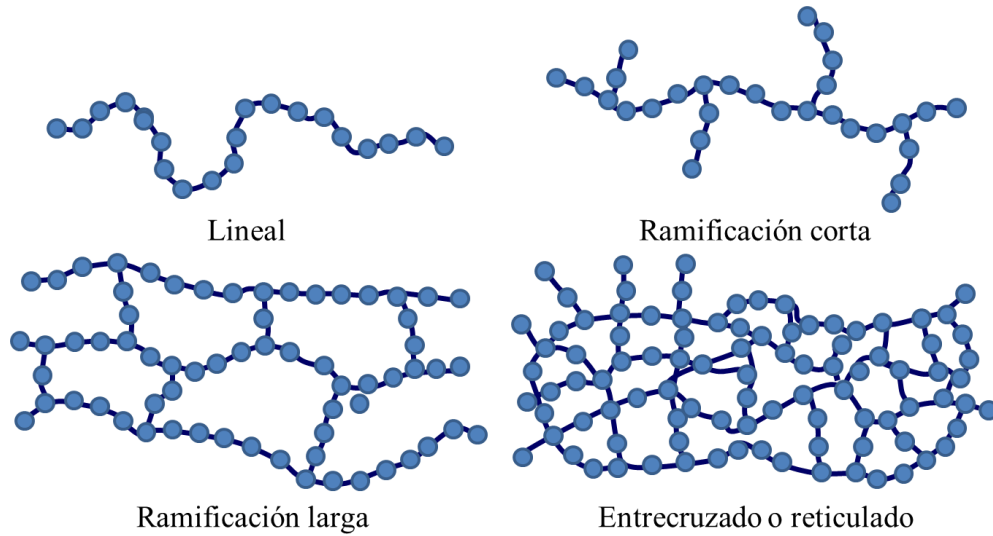
De las diferentes clasificaciones que se pueden hacer de los materiales compuestos, quizás la más importante sea la que se refiere a su matriz identificando tres grupos principales [14]:

- Materiales compuestos de matriz metálica
- Materiales compuestos de matriz cerámica
- Materiales compuestos de matriz polimérica

La matriz es la fase continua dentro de un material compuesto. Su principal función es la de actuar como ligante de la fase de refuerzo, transmitiéndole cualquier esfuerzo aplicado al conjunto, a la vez que la protege del deterioro superficial. También es importante destacar que una función muy común de la matriz es mantener separados los volúmenes de la fase discontinua, a fin de evitar la propagación de fisuras entre distintos volúmenes de la misma [15]. En particular, la matriz polimérica se caracteriza por su baja densidad, alta tenacidad y alta resistencia a la corrosión, unidas a la rapidez y sencillez de conformado. Por otra parte en los polímeros hay que considerar su baja resistencia mecánica, baja estabilidad dimensional (debido a su alto coeficiente de expansión térmica) y la influencia que tienen las condiciones medioambientales (humedad, temperatura y radiación) sobre ellos.

De acuerdo a la estructura de las cadenas, las matrices pueden ser clasificadas en tres tipos de polímeros (Figura 1.1):

- *Lineales*, cuando las cadenas están formadas por monómeros que poseen solo dos puntos de unión con los otros monómeros.
- *Ramificados*, cuando los monómeros poseen tres o más puntos de unión de modo que de una cadena pueden surgir cadenas laterales en otra dirección. Los polímeros pueden existir con ramificación larga o corta.
- *Entrecruzados o reticulados*, que pueden ser descritos como polímeros ramificados interconectados entre sí, debido a que las moléculas poliméricas se unen unas con otras por enlaces químicos en puntos diferentes a sus extremos.



**Figura 1.1.** Representación esquemática de las diferentes estructuras de polímeros.

Sin embargo, la clasificación más aceptada de los polímeros está en función de su comportamiento térmico. Según su reacción al calor, los polímeros se clasifican de la manera siguiente [16]:

- *Termoplásticos*, se funden al calentarlos y se solidifican al enfriarse; tienen posibilidad de reciclarse. Son sensibles a presiones mecánicas, por la posibilidad de desplazamiento de las moléculas. Son polímeros lineales o laminares, y presentan fuerzas intermoleculares de van der Waals, que mantienen a las macromoléculas unidas. Poseen una elevada cristalinidad debido al empaquetamiento molecular. Son solubles en determinados disolventes, y sus soluciones forman películas al evaporarse el disolvente. Estos materiales pueden suavizarse, procesarse y reprocesarse mediante la aplicación de temperatura y presión, lo que permite darles la forma deseada.
- *Termoestables*, al calentarlos por primera vez se forman entrecruzamientos, y se transforman en infusibles e insolubles. Son resistentes al ataque químico, a la fractura bajo esfuerzos, y al deslizamiento; y son quebradizos cuando están muy entrecruzados. La última fase de polimerización debe realizarse en el equipo de moldeo o en la prensa. No pueden ser remoldeados. Generalmente, su estructura macromolecular es tridimensional. A elevadas temperaturas pueden sufrir una

degradación química estructural. No son cristalinos. Son insolubles en disolventes cuando están totalmente polimerizados y solamente se hinchan al penetrar las moléculas de disolvente en la red macromolecular. Estos materiales se forman durante el proceso de polimerización; al polimerizarse forman estructuras reticulares, por lo que no pueden reciclarse por medio de la aplicación de calor y presión.

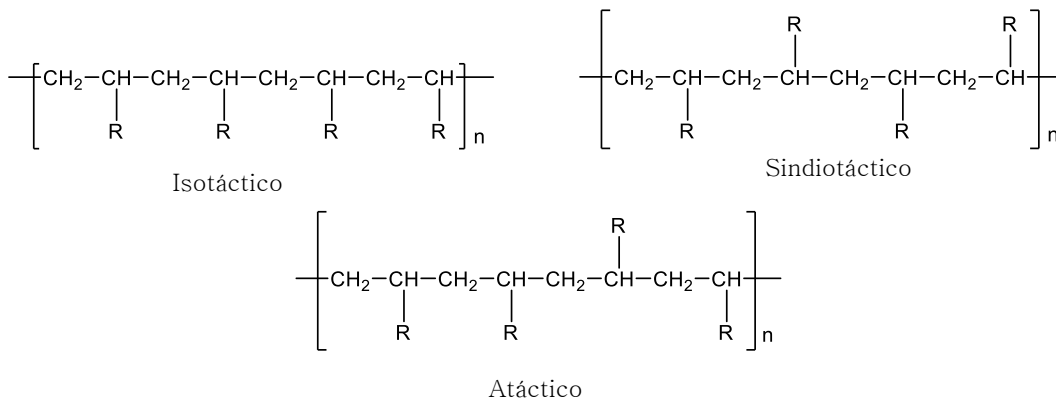
En la Tabla 1.1 se muestran las principales matrices utilizadas para la formación de materiales compuestos [17].

**Tabla 1.1.** Clasificación de diferentes matrices orgánicas utilizadas en materiales compuestos.

<b>TERMOPLÁSTICAS</b>	Policloruro de vinilo (PVC), copolímeros de estireno (ABS, SAN), polietileno (PE), polipropileno (PP), policarbonato (PC), polimetilmetacrilato (PMMA), acetato, poliestireno (PS), polioximetileno (POM), polibutilentereftalato (PBT), polieteramida, polietilentereftalato (PET), nylon, poliamida, poliacrilonitrilo.
<b>TERMOESTABLES</b>	Epoxi, viniléster, poliéster, fenólica, resina urea-formol, poliuretanos, hules vulcanizados, ésteres cianato, bismaleimidias, poliimidias, polieteramida.

Respecto a la estereoisomería, desde el punto de vista de orden espacial, los polímeros que poseen átomos asimétricos pueden clasificarse en (Figura 1.2):

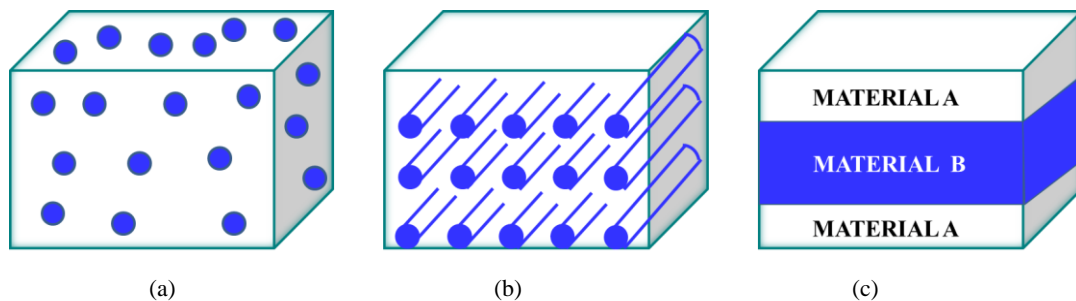
- *Isotácticos*, si todos los átomos asimétricos tienen la misma configuración.
- *Sindiotácticos*, si están ordenados alternativamente según una y otra configuración.
- *Atácticos*, si los átomos asimétricos que se encuentran en el polímero presentan sus configuraciones distribuidas al azar.



**Figura 1.2.** Tacticidad de un polímero donde R representa a un sustituyente.

Por otra parte, el refuerzo es la fase discontinua, presenta mayor resistencia y un alto módulo elástico. Existen diferentes tipos de refuerzos clasificándose según su geometría (Figura 1.3). En nanocompuestos, el refuerzo con dimensión nanométrica y elevada área superficial incrementa de manera importante el área de la interfase refuerzo-matriz influyendo en mayor grado en las propiedades finales del material, incluso a bajo contenido de refuerzo [18]. Muchos productos con características particulares han sido usados como refuerzos en materiales compuestos y entre ellos, los refuerzos con fibras inorgánicas son los más populares, sobre todo la fibra de vidrio [19].

En los materiales compuestos, las partículas no solamente actúan incrementando la rigidez del polímero por sí mismas, sino que también son responsables de inducir en él determinadas morfologías. Los refuerzos pueden, por lo tanto, actuar como agentes estructurales y morfológicos para el polímero, pudiendo introducir nuevos mecanismos de disipación de energía que conlleven un aumento de la tenacidad [20].



**Figura 1.3.** Diferentes tipos de materiales compuestos según la forma del refuerzo: a) con partículas esféricas, b) con fibras, y c) laminar (dos materiales distintos A y B).

Asimismo, la interfase, se define como aquella región del material compuesto donde se producen las interacciones entre el refuerzo y la matriz. La interfase polímero-material inorgánico es un factor determinante de las propiedades físicas y mecánicas del nanocompuesto. Los refuerzos deben estar fuertemente unidos a la matriz, de forma que su resistencia y rigidez sea transmitida al material compuesto. El comportamiento a fractura también depende de la resistencia de la interfase. Una interfase débil da como resultado un material con baja rigidez y resistencia pero alta resistencia a la fractura mientras que una interfase fuerte resulta en un material rígido y resistente pero con una frágil resistencia a la

fractura. La interfase es importante, aunque su papel difiere según el tipo de refuerzo. En general, los parámetros que afectan las propiedades de nanocompuestos poliméricos incluyen [21]:

- las propiedades de los aditivos (propiedades inherentes, tamaño y forma);
- la composición;
- distribución espacial del refuerzo (homogeneidad y orientación)
- la interacción de los componentes en el límite de fase, la cual está también asociada con el espesor de la interfaz, conocida como la interfase y considerada como otra fase que controla la adhesión entre los componentes;
- el método de fabricación.

Por otra parte, los nanocompuestos son materiales en los que el tamaño de la fase discontinua o dispersa se encuentra en el orden de los nanómetros [22]. Hoy en día la incorporación de nanopartículas dentro de matrices poliméricas ha recibido gran interés en áreas de aplicación científica e industrial. Las nanopartículas inorgánicas mejoran las propiedades físicas y mecánicas de matrices poliméricas y tienen la habilidad para reforzar microrregiones débiles del polímero e impulsar las fuerzas de interacción en la interfase polímero-refuerzo [23]. La reducción del tamaño del refuerzo también tiene consecuencias en las propiedades ópticas y en particular en el índice de refracción, que es una propiedad macroscópica que define justamente las propiedades ópticas de los materiales. Como las nanopartículas son más pequeñas que la longitud de onda de la luz visible, disminuye la dispersión de luz, obteniéndose una mayor claridad óptica.

Dentro de las propiedades que son substancialmente mejoradas en los termoplásticos por la incorporación de nanopartículas incluyen [24]:

- Propiedades mecánicas, por ejemplo, resistencia, módulo elástico y estabilidad dimensional;
- Disminución de permeabilidad a los gases, vapor de agua e hidrocarburos;
- Estabilidad térmica y temperatura de distorsión por calor;
- Retardantes de llama y emisiones de humo reducidas;
- Resistencia química;

- Apariencia de superficie;
- Conductividad térmica y eléctrica;
- Claridad óptica en comparación con polímeros reforzados convencionalmente.

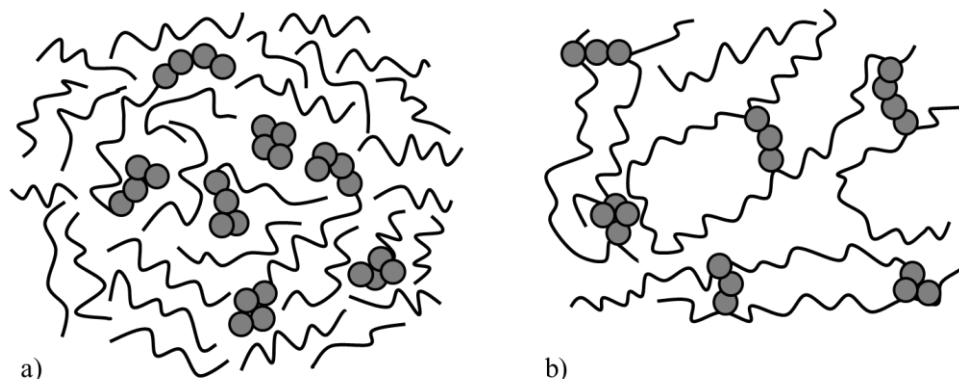
## **1.2 HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICO**

Los nanocompuestos poliméricos son considerados una categoría importante de materiales híbridos orgánico-inorgánicos, en los que se dispersa el componente inorgánico de escala nanométrica (nanopartículas, nanotubos o nanoláminas) dentro de una matriz polimérica orgánica.

Los híbridos orgánico-inorgánicos son una alternativa para la obtención de nuevos materiales con características inusuales. Lo anterior es relacionado a sus estructuras bifásicas, dando lugar a materiales multifuncionales. Algunos de los híbridos orgánico-inorgánico más antiguos provienen de las industrias de pintura, donde los pigmentos inorgánicos ( $\text{TiO}_2$ , etc.) se suspenden en mezclas orgánicas (disolventes, agentes tensoactivos, etc). Las cargas inorgánicas (minerales, arcillas, talcos, etc.) se incorporan a los polímeros con el objetivo de mejorar algunas de las propiedades de los compuestos. De hecho, el concepto de materiales híbridos orgánico-inorgánico surge recientemente en la investigación con el reemplazo de los materiales más sofisticados por materiales con un alto valor agregado. Recientemente, el estudio de redes y geles de nanocompuestos orgánico-inorgánico se convirtió en un campo de investigación en expansión. Estos nuevos materiales, considerados como materiales avanzados e innovadores, prometen nuevas aplicaciones en diferentes campos como en óptica, electrónica, mecánica y biología. A simple vista, estos materiales se consideran como materiales bifásicos, donde las fases orgánica e inorgánica se mezclan a escalas de nm a sub- $\mu\text{m}$ . No obstante, es obvio que las propiedades de estos materiales no son solo la suma de las contribuciones individuales de ambas fases; el papel de las interfases internas puede ser predominante. Recientemente, se ha utilizado la naturaleza de la interfase para dividir a estos materiales en dos clases distintas. En la clase I, los compuestos orgánicos e inorgánicos son integrados y solo enlaces débiles (fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno, enlaces iónicos, balance



hidrofílico-hidrofóbico) dan cohesión a toda la estructura. En los materiales clase II, las dos fases están unidas entre sí a través de enlaces químicos fuertes (covalentes o enlaces iónico-covalentes). Obviamente, dentro de muchos de los materiales híbridos clase II, los componentes orgánico e inorgánico pueden también interactuar a través de los mismos enlaces débiles que definen a los materiales híbridos clase I. En la Figura 1.4 se muestran las estructuras idealizadas de materiales híbridos clase I y II [25].



**Figura 1.4.** Estructuras idealizadas de sistemas híbridos a) clase I y b) clase II.

La gran variedad de procedimientos de síntesis para la obtención de estructuras orgánicas-inorgánicas conduce a una amplia gama de propiedades que estos materiales pueden poseer. Obviamente, los materiales finales no son más que la suma de los componentes principales, esperando un gran efecto de sinergia a partir de la coexistencia de las dos fases a través de los efectos del tamaño de dominio y la naturaleza de las interfaces. Generalmente, las características principales de cada fase se conservan en los materiales híbridos (estabilidad, comportamiento térmico, propiedades especiales), y solo algunos cambios de las propiedades de cada fase son de esperar. Durante siglos, las propiedades de los inorgánicos (metales, cerámicos, vidrios) y orgánicos (polímeros) de materiales en bulto se han investigado con respecto a sus aplicaciones. Durante las últimas décadas, y con la ayuda de técnicas de análisis, la relación entre la estructura y las propiedades de estos materiales ha sido más clara. Algunos de estos datos generales se resumen en la Tabla 1.2.

La elección del polímero es usualmente guiada por sus propiedades mecánicas y comportamiento térmico. Sin embargo, también deben ser consideradas otras propiedades, como el balance hidrofóbico/hidrofílico, estabilidad química, biocompatibilidad, propiedades ópticas (visible, IR y/o UV) y/o electrónicas y funcionalidades químicas (como moléculas solvatadas o iones). La naturaleza del óxido se determina por las propiedades redox, la densidad, índice de refracción y química del metal.

**Tabla 1.2.** Comparación de las propiedades de materiales orgánicos e inorgánicos.

Propiedad	Orgánicos (polímeros)	Inorgánicos (SiO <sub>2</sub> , óxidos de metales de transición)
<b>Naturaleza de los enlaces</b>	Covalente [C-C], van der Waals o enlaces de hidrógeno	Iónico [M-O]
<b>Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>)</b>	Baja (-100 a 200 °C)	Alta (>200 °C)
<b>Estabilidad térmica</b>	Baja (<300 °C)	Alta (>>100 °C)
<b>Densidad</b>	0.9 - 1.2	2.0 - 4.0
<b>Índice de refracción</b>	1.2 - 1.5	1.4 - 2.7
<b>Propiedades mecánicas</b>	Elasticidad, plasticidad, gomoso (dependiendo de la T <sub>g</sub> )	Dureza, resistencia y fragilidad
<b>Hidrofobicidad</b>	Hidrofílico, hidrofóbico	Hidrofílico
<b>Permeabilidad</b>	± permeable a gases	Baja permeabilidad a los gases
<b>Propiedades electrónicas</b>	Aislante	Aislante a semiconductor
<b>Procesabilidad</b>	Alta para moldeo, fundición, mecanizado, películas delgadas de solución, control de la viscosidad	Baja para polvos Alta para materiales sol-gel

Obviamente, la naturaleza de los enlaces que participan en la materia orgánica o inorgánica es completamente diferente, lo que explica el diferente comportamiento de estas dos familias de materiales. Otro efecto importante se observa cuando los tamaños de las fases cambian de grandes a más pequeñas (por lo regular en el intervalo de nm). El efecto del tamaño modula las propiedades de materiales nanofásicos, por ejemplo, en el comportamiento térmico, los puntos de fusión o transición vítrea se pueden desplazar a decenas de grados o incluso cancelar.

### 1.3 MÉTODO DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS

Existen dos métodos para la fabricación de nanomateriales inorgánicos [26]. El primer método es la aproximación “descendente”, que consiste en dividir grandes piezas de

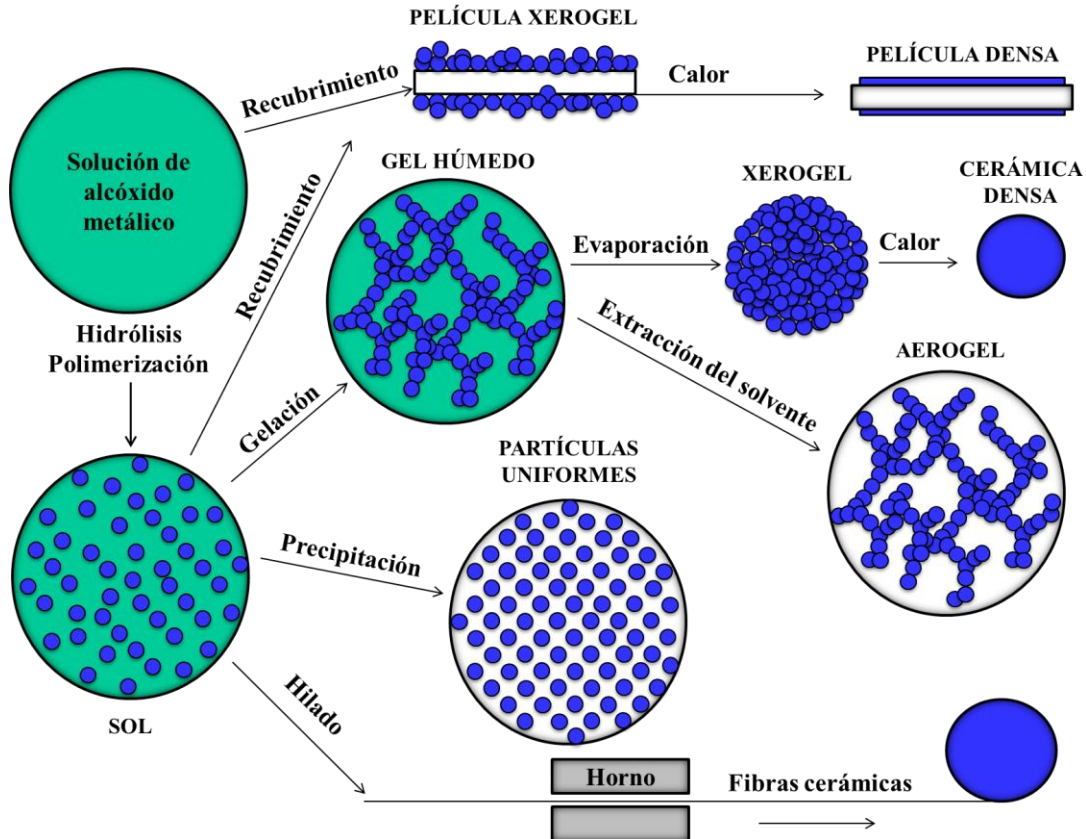
material para generar nanopartículas, generalmente por desgaste o molienda. El ataque químico, molienda mecánica y la litografía son probablemente los ejemplos típicos de este enfoque; sin embargo, el problema más grande que presenta es la heterogeneidad del producto resultante. Las partículas producidas muestran una distribución muy amplia de tamaño de partícula y diferente morfología. Por otra parte, las partículas pueden contener una cantidad significativa de impurezas del medio de molienda, además la superficie del material presenta defectos importantes y daños cristalográficos. Dichos materiales se utilizan con frecuencia en la preparación de granos cerámicos de tamaño nanométrico a granel donde los defectos pueden ser recocidos durante la sinterización y en aplicaciones donde no son indispensables la distribución de tamaño y forma de las partículas. El segundo método es la aproximación conocida como “ascendente” e implica el ensamble de átomos y moléculas simples en nanoestructuras más grandes. De esta forma, se tiene una mejor oportunidad de producir partículas con menos defectos, composición química más homogénea y una distribución de forma y tamaño más estrecha. Las dispersiones coloidales nanoparticuladas o puntos cuánticos (QDs) son buenos ejemplos de esta aproximación de síntesis que se utiliza normalmente en la fabricación y procesamiento de nanopartículas a gran escala.

Este trabajo se centra en la aproximación “ascendente” debido a que como se mencionó anteriormente ofrece la obtención de sistemas nanoparticulados uniformes. A continuación, se describe en detalle el método utilizado en esta investigación para la obtención de las partículas inorgánicas.

### **1.3.1 Proceso sol-gel**

La metodología sol-gel ha sido extensamente utilizada para sintetizar materiales inorgánicos debido a que requiere equipos muy simples, permite el uso de diferentes precursores y condiciones suaves [27]. Mediante este método se pueden obtener diferentes tipos de materiales según la metodología utilizada (Figura 1.5) [28].

El sol se define como una suspensión estable de partículas sólidas coloidales o polímeros en un líquido [29]. Las partículas coloidales que lo forman deben ser lo suficientemente pequeñas para no precipitar quedando suspendidas por la repulsión de fuerzas débiles, como las de van der Waals o por cargas superficiales que las mantienen en suspensión.



**Figura 1.5.** Esquema general del procesamiento sol-gel.

Los precursores para la preparación de un coloide consisten de un elemento metálico o metaloide coordinado a un ligando. En la Tabla 1.3 se presentan algunos ejemplos de ligandos alcoxi mayormente utilizados [30].

**Tabla 1.3.** Ligandos comúnmente utilizados.

Alcoxi		Otros	
metoxi	$\cdot\text{OCH}_3$	acetilacetato	$\text{H}_3\text{COC}(\cdot\text{O})\text{CH}_2(\text{O})\text{COCH}_3$
etoxi	$\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$	acetato	$\cdot\text{OOCCH}_3$
n-propoxi	$\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		
iso-propoxi	$\text{H}_3\text{C}(\cdot\text{O})\text{CHCH}_3$		
n-butoxi	$\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$		
sec-butoxi	$\text{H}_3\text{C}(\cdot\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		
iso-butoxi	$\cdot\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		
ter-butoxi	$\cdot\text{OC}(\text{CH}_3)_3$		

Un gel consiste en un sólido poroso formado por cadenas tridimensionales interconectadas que se extienden de forma termodinámicamente estable a través de un medio líquido. Cuando las cadenas sólidas están formadas por partículas coloidales de un sol, se dice que el gel es coloidal. Si por el contrario, las cadenas sólidas están formadas por la unión de macromoléculas poliméricas coloidales que se unen para formar un gel, se denomina polimérico [31].

En general, el proceso consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (metal-cadena orgánica), a través de la formación de una suspensión coloidal (sol), de tamaño de partícula de  $\sim 1\text{-}1000$  nm y la consiguiente gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel) [32]. Este gel, tras los tratamientos térmicos de secado y/o densificación, da lugar a la formación de un material oxídico, ya sea puramente inorgánico o con características híbridas, orgánico-inorgánico.

Principales ventajas del proceso sol-gel [33]:

- Alta homogeneidad de las disoluciones multicomponentes, geles y materiales obtenidos.
- Posibilidad de obtener materiales de formas muy variadas: fibras, partículas, esferas, compósitos, etc., debido a las propiedades reológicas de los soles.
- Baja temperatura de procesado.
- Mínima pérdida por evaporación.
- Mínima contaminación del aire.
- Obtención de sólidos cristalinos y no-cristalinos.

- Mejores características de los óxidos (mayor homogeneidad, área superficial y pureza, mejor control microestructural y distribución más estrecha en tamaños de partícula y poro).

Desventajas del proceso sol-gel:

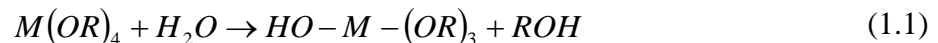
- Elevado costo de materiales de partida.
- Problemas de encogimiento durante el secado.
- Presencia de poros residuales.
- Carbono residual.
- Grupos hidroxilo residuales.
- Riesgos de las disoluciones orgánicas.
- Larga duración del proceso.

#### 1.3.1.1 Etapas y química del proceso sol-gel

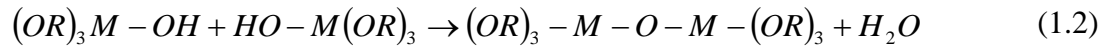
La obtención de cerámicos mediante el proceso sol-gel utilizando compuestos metalorgánicos puede ser dividido principalmente en 5 etapas [34]:

##### 1) Hidrólisis y policondensación

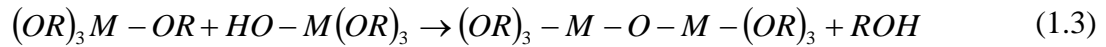
La mayoría de los precursores metalorgánicos son alcóxidos metálicos,  $M(OR)_n$  donde M es un átomo de metal o metaloide y R es un grupo alquilo. Normalmente el alcóxido se disuelve en alcohol y es hidrolizado por la adición de agua. La hidrólisis reemplaza ligandos alcóxido por ligandos hidroxilo como en la siguiente reacción:



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse entre sí en una reacción de condensación tal como:



o una molécula hidrolizada puede reaccionar directamente con una molécula de alcóxido:



En ambos casos es liberada una molécula pequeña (agua o alcohol). Cuando en una región son formados suficientes enlaces M-O-M interconectados, responden cooperativamente como partículas coloidales o un sol.

## 2) Gelificación

Con el tiempo las partículas coloidales se unen para convertirse en una red tridimensional. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas extendiéndose por toda la solución, se dice que la solución es un gel. En la gelificación, la viscosidad aumenta considerablemente, dando lugar a una estructura sólida. Alternativamente, la gelificación puede ser producida por la evaporación rápida del disolvente como ocurre durante la preparación de películas.

## 3) Envejecimiento

El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades después de la gelificación. Durante el envejecimiento, la policondensación continúa con la disolución y reprecipitación de monómeros u oligómeros. Esta etapa mejora la resistencia del gel. En algunos casos el gel se contrae espontáneamente, este proceso es llamado sinéresis.

## 3) Secado

El encogimiento del gel durante el secado por evaporación del líquido, consiste en la eliminación de disolventes, compuestos orgánicos, agua, alcohol y otros compuestos volátiles. Involucra la deformación de la red y el transporte de líquido a través de los poros,



dejando un óxido metálico altamente hidróxilado con residuos orgánicos. El gel seco resultante, llamado xerogel, reduce su volumen en un factor de 5 a 10 comparado con el gel húmedo original. Si el gel húmedo se pone en un autoclave y se seca bajo condiciones supercríticas, no hay una interfase entre el líquido y el vapor, por lo que no hay presión capilar y se origina un encogimiento menor. Este proceso se llama secado hipercrítico y el producto se llama aerogel.

#### 4) Densificación y cristalización

La mayoría de los geles son amorfos (no cristalinos) después del secado, pero muchos cristalizan cuando se calientan. Si el objetivo del procesamiento es producir un cerámico libre de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura lo suficientemente alta para causar la sinterización.

## **1.4 MÉTODOS PARA LA OBTENCIÓN DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS**

En la actualidad se reconocen tres métodos principales para la síntesis de nanocompuestos poliméricos, el mezclado en solución, polimerización y mezclado en estado fundido, los cuales están relacionados con la habilidad para dispersar a las nanopartículas respectivamente [35].

### **1.4.1 Polimerización *in situ***

Los monómeros del polímero se hacen reaccionar en presencia de nanopartículas. Una característica de este proceso es que los monómeros pueden actuar como disolvente para mantener la dispersión de las nanopartículas durante la reacción, permitiendo establecer una mayor interacción con la matriz polimérica. Por otra parte, se ha identificado que para promover la interacción entre el polímero-nanopartícula, uno o ambos deben ser modificados superficialmente, con el fin de lograr una mayor afinidad.

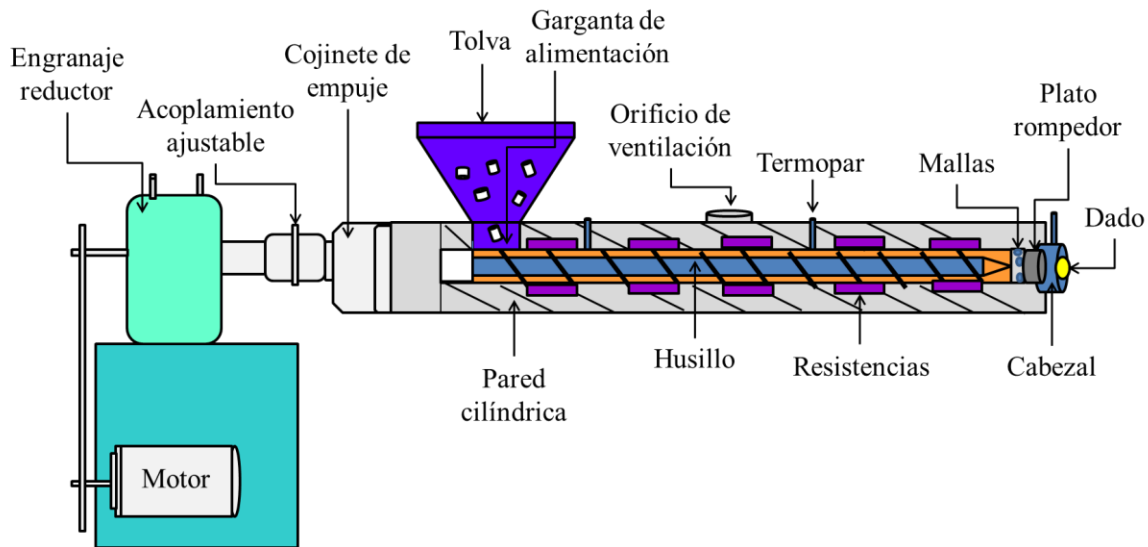
### **1.4.2 Mezclado en solución**

En este procedimiento el polímero es disuelto en un disolvente, mientras que las nanopartículas son dispersadas en un segundo disolvente mediante agitación mecánica o ultrasonido. Posteriormente ambas soluciones son mezcladas y el disolvente es eliminado por evaporación o centrifugación. El sólido filtrado se compacta y funde para formar el nanocompuesto. Este procedimiento permite establecer un nivel de interacción individual de los componentes y ha sido el método más empleado para la obtención de nanocompuestos a escala laboratorio.

### **1.4.3 Mezclado en fundido**

El polímero es calentado hasta su temperatura de fusión y las nanopartículas son incorporadas, para que mediante la aplicación de esfuerzos de corte sean dispersadas en la matriz polimérica. Generalmente, este método comprende el empleo de un extrusor cuya configuración (monohusillo, doble husillo, por lotes o continuo) está directamente relacionada con la dispersión alcanzada por las nanopartículas. Debido a que no se requiere el empleo de disolventes o la modificación del extrusor, este método ha sido ampliamente utilizado a nivel industrial para la producción de nanocompuestos, incluida la obtención de masterbatch o concentrados con alto contenido de sólidos (superior al 20% en peso). La extrusión es un proceso por el cual un material termoplástico se fuerza a través de una boquilla, hilera o dado, a fluir continuamente en estado fundido al aplicarle presión y calor, con el fin de formar perfiles de longitud infinita; a su salida, el material ya conformado es recogido por un sistema de arrastre de velocidad variable que le proporciona las dimensiones finales mientras se enfría en tinas de agua para adquirir la forma deseada. El proceso de extrusión se emplea normalmente para producir varillas, láminas, tubos, recubrimientos de cables, películas, en forma continua, y el material de partida puede ser granulado o en polvo. La extrusora consta de un cilindro o cañón en cuyo interior se aloja un husillo o tornillo de Arquímedes, que al ser accionado por un motor y una transmisión, gira y recoge el material de la tolva de alimentación, avanzando a lo largo del cilindro y

sometiéndose a esfuerzos de corte, a la vez que se comprime en la zona de compresión, generando calor por efectos de fricción, que se mantiene mediante resistencias blindadas. El material se mezcla y, antes de la dosificación, se plastifica totalmente; de esta manera se ejerce una presión mayor a la entrada del dado que le da forma al extruido. La Figura 1.6 muestra la descripción de una máquina de extrusión [36]. El paquete de rejilla (mallas) y el plato rompedor, colocadas en el cabezal de la máquina, tienen como objeto filtrar material extraño y agregados de plástico sin fundir, dejando pasar el extruido debajo de su temperatura de fusión ( $T_m$ ) o temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para obtener estabilidad dimensional. El enfriamiento del plástico puede hacerse por aire o agua, por el simple paso del material por tinajas de agua o bien por sopladores de aire.



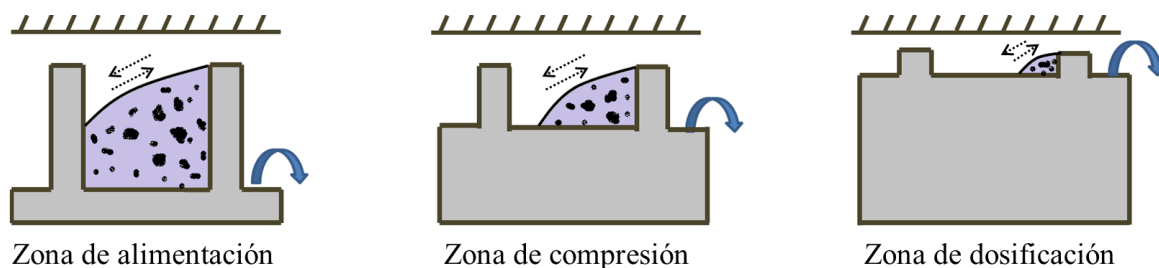
**Figura 1.6.** Descripción de una máquina extrusora.

Para caracterizar su funcionamiento, el husillo se divide en tres zonas:

- i. La *zona de alimentación*, en ésta el husillo es cilíndrico, al girar recoge el material de la tolva de alimentación y lo hace avanzar a lo largo del cilindro.
- ii. La *zona de compresión* es cónica. Ésta hace que disminuya la profundidad de los canales y permite que el material se comprima y se someta a esfuerzos de corte importantes por cambios de presión en la entrada y salida, debido al cambio de áreas de contacto o variación de diámetros. A esto se le conoce también como relación de compresión que puede ser de 3:1 a 3:5.

- iii. La *zona de dosificación* es cilíndrica y alimenta el plástico fundido a través del plato rompedor hasta la boquilla, pasando por un arreglo de mallas de acero para detener partículas extrañas y material plástico no plastificado.

La longitud total del husillo está en función del diámetro interno del cilindro  $D_c$ , que puede ser de 20 a 35 veces, y cada una de sus partes se divide como sigue: 4 a 6 veces corresponde a la zona de alimentación, de 10 a 14 veces corresponde a la zona de compresión y de 6 a 10 veces a la zona de dosificación. Las zonas del husillo en algunas ocasiones se determinan por el número de vueltas. Para la sección de alimentación, diez vueltas; para la sección de compresión, cinco vueltas, y para la sección de dosificación, cinco vueltas. La eficiencia del husillo está en función de las siguientes consideraciones: la forma del material que alimenta a la máquina, que puede ser gránulos, polvo, listón continuo; además, otros factores que influyen son la viscosidad del fundido y la degradación térmica, principalmente. El extrusor monohusillo consiste de una zona de alimentación (Figura 1.7), en donde el material en polvo o granulado es transportado por el husillo haciendo que el caudal sea mayor en cuanto mayor sea el coeficiente de rozamiento del sólido con la carcasa y con el husillo; por ello, las carcasas de las extrusoras en esta sección son ranuradas de acuerdo con las generatrices del cilindro. En esta zona debe evitarse la plastificación del material, posibilitando el escape del aire atrapado entre los gránulos. Por lo que puede ser necesario refrigerar la carcasa en los tramos más próximos a la tolva de alimentación.



**Figura 1.7.** Avance del material plastificado en cada zona del husillo.

En la zona de compresión, también aumentan los esfuerzos radiales y de corte sobre el material, generando calor; lo que hace que el material comience a reblandecerse y el calor

se mantenga constante mediante una ayuda externa, generando un proceso adiabático en la zona, con lo que se forma, al plastificarse, una película de plástico líquido de espesor constante. El material plastificado tiende a acumularse junto al filete trasero del paso, entre dos de ellos, con respecto al sentido del movimiento; mientras, el sólido pastoso o de empuje se acumula en el filete delantero hasta que todo el material queda plastificado, de acuerdo con las siguientes representaciones esquemáticas de las tres zonas.

## **CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE**

En las últimas décadas, la incorporación de nanopartículas inorgánicas dentro de una matriz polimérica ha recibido gran interés debido a que conlleva a la obtención de materiales compuestos con propiedades ópticas, térmicas y mecánicas superiores [37, 38]. Entre los estudios, se ha enfocado especial atención en nanocompuestos utilizando como matriz al PMMA debido a la baja estabilidad térmica que impide su aplicación en áreas de alta temperatura. Las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> son ampliamente utilizadas como refuerzo.

Entre las aportaciones más importantes se pueden mencionar los trabajos de Hu y col. [39], quienes reportan la preparación de nanocompuestos de PMMA-SiO<sub>2</sub> por la técnica de polimerización en masa obteniendo un módulo de pérdida y almacenamiento mayor a la del PMMA puro, así como una mayor estabilidad térmica atribuida a la gran área superficial del SiO<sub>2</sub> y al hecho de que las partículas de SiO<sub>2</sub> pueden atrapar los radicales durante la degradación. Asimismo, Saladino y col. [40], prepararon nanocompuestos PMMA-SiO<sub>2</sub> por el método de mezclado en fundido en el intervalo de 1-5% en peso de nanopartículas. Sus resultados demostraron que las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> se dispersan homogéneamente dentro de la matriz polimérica cuya estructura permanece amorfa, además la degradación del polímero ocurre a una temperatura mayor con la presencia de SiO<sub>2</sub> debido a la interacción entre los dos componentes. Por su parte, Ling y col. [41] sintetizaron nanocompuestos PMMA-TiO<sub>2</sub> a través de polimerización. Demostraron que la fotoestabilidad de los nanocompuestos PMMA-TiO<sub>2</sub> es mayor que la del PMMA puro bajo la radiación de la luz UV. La pérdida de peso del PMMA puro alcanza el 30% después de 300 h de irradiación UV, mientras los nanocompuestos solo presentaron 0.3% de pérdida bajo las mismas condiciones experimentales. Comparada con el PMMA puro la estabilidad térmica de los nanocompuestos PMMA-TiO<sub>2</sub> fue mucho mayor. De igual forma, Motaung y col. [42], reportan la preparación de nanocompuestos PMMA-TiO<sub>2</sub> por el método de mezclado en fundido. Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> las obtuvieron por el método sol-gel y las

adicionaron a la matriz en el intervalo de 1-5% en peso. Los resultados presentados indican que el  $\text{TiO}_2$  influye ligeramente en las propiedades termomecánicas del PMMA, así como en su cinética de degradación. Por otra parte, también se han realizado estudios de nanocompuestos ternarios, por ejemplo, Wang y col. [43], sintetizaron nanocompuestos PMMA/ $\text{SiO}_2$ / $\text{ZrO}_2$  con 2% mol del agente acoplante 3-trimetoxi propil silil metacrilato (MSMA) utilizando el proceso sol-gel no hidrolítico. El contenido inorgánico resultó estar homogéneamente disperso y enlazado covalentemente a la matriz de PMMA logrando aumentar la estabilidad térmica debido a la formación de una red interpenetrada entre el compuesto orgánico e inorgánico. En otra investigación y utilizando el mismo proceso, Wang y col. [37], sintetizaron nanocompuestos PMMA/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$ , obteniendo nanocompuestos transparentes en la región visible y con buena propiedad de protección UV. Tanto en aire como en nitrógeno, la estabilidad térmica se mejora, lo anterior es atribuido a la fuerte interacción entre ambas fases y a la posible habilidad de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de atrapar radicales durante la degradación térmica de las cadenas del polímero. Además de los óxidos antes mencionados han sido estudiados otros tipos de refuerzo, por ejemplo, el trabajo de Laachachi y col. [44], quienes adicionaron  $\text{AlOOH}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a la matriz de PMMA por el método de mezclado en fundido obteniendo materiales compuestos con mayor estabilidad térmica y mayor resistencia a la flama en comparación con el PMMA puro. Entre ambos nanocompuestos, el PMMA- $\text{AlOOH}$  presenta mejores resultados debido a la descomposición endotérmica del  $\text{AlOOH}$  a  $\text{AlO}_3$  que retira calor del material y por lo tanto, retarda la velocidad de degradación térmica. Otra contribución es la de Nogueira y col. [45] quienes estudiaron la polimerización *in situ* en masa del metilmetacrilato (MMA) en presencia de seis diferentes hidróxidos de doble capa intercalados con aniones estearato. Observaron que la mayoría de los materiales compuestos presentaron alta transparencia en la región del espectro visible. La temperatura de descomposición del polímero incrementó hasta 87 °C, dependiendo del hidróxido de doble capa utilizado. Los resultados del análisis dinámico mecánico de los compuestos que contenían Mg/Fe (4:1) mostraron un módulo elástico mayor a la del PMMA puro hasta la temperatura de transición vítrea del nanocompuesto (125 °C).



Refuerzos como  $ZrO_2$ , también han sido combinados con PMMA durante el proceso de polimerización. Hu y col. [9], prepararon nanocompuestos de PMMA/ $ZrO_2$  con alto contenido de  $ZrO_2$  de hasta 15% en peso modificando nanopartículas de  $ZrO_2$  sintetizadas por vía no acuosa con metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPS) en tetrahydrofurano, dispersando las nanopartículas  $ZrO_2$ -funcionalizadas con MPS en el MMA, seguida de la polimerización *in situ* en masa con tiempo de pre-polimerización controlado. La adición de nanopartículas funcionalizadas mostró un eficiente entrecruzamiento en la polimerización. Obtuvieron una dispersión homogénea de nanopartículas, lo cual resultó en una buena transparencia en la región visible de los nanocompuestos obtenidos. A bajo contenido de  $ZrO_2$ , las propiedades mecánicas aumentaron por la formación de una estructura entrecruzada. Sin embargo, se observó un mejoramiento importante en la dureza y resistencia al rayado del PMMA con 15% en peso de nanopartículas. Además del trabajo antes mencionado, Hu y col. [38], prepararon nanocompuestos de PMMA/ $ZrO_2$  por medio de polimerización *in situ* en masa de dispersiones MMA/ $ZrO_2$ , las cuales fueron primeramente sintetizadas con nanocristales de  $ZrO_2$  no acuosos y la funcionalización del monómero con 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), como ligando. Los nanocompuestos mostraron una estructura química altamente entrecruzada aun a bajo contenido de  $ZrO_2$  como 0.8% en peso. El ensayo de tensión y el análisis dinámico mecánico (DMA) confirmaron que el PMMA puede ser reforzado por nanopartículas de  $ZrO_2$ . Por otra parte, los nanocompuestos PMMA/ $ZrO_2$  que presentaron enlace por puente de hidrógeno fueron más dúctiles que aquellos que presentaron enlace químico. El análisis termogravimétrico (TGA) mostró un aumento en la estabilidad térmica del PMMA debido a la adición de nanopartículas de  $ZrO_2$ .

Adicionalmente, se han realizado nanocompuestos PMMA/ $ZnO$  con el objetivo de estudiar el efecto sobre las propiedades ópticas del PMMA. Entre los reportes más importantes de la adición del  $ZnO$  se encuentra el trabajo de Kulyk y col. [46], quienes mezclaron nanocristales de  $ZnO$  (tamaños de partícula  $< 100$  nm) con PMMA mediante mezclado en solución para la obtención de películas de PMMA/ $ZnO$ . Las películas que obtuvieron presentaron una alta transmitancia óptica en la región UV-vis. El estudio de la evolución de temperatura de la fotoluminiscencia (PL) en las películas PMMA/ $ZnO$  demostró la

presencia de una banda de emisión UV intensa correspondiente a los excitones donantes enlazados con una energía de 51 meV y una banda de emisión verde relacionada con los defectos intrínsecos presentes en el ZnO. Viratyaporn y col. [47], sintetizaron nanocompuestos de PMMA reforzados con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZnO mediante polimerización por radicales libres alcanzando una dispersión eficiente por pre-dispersión de las nanopartículas en polipropilenglicol metil éter acetato (PGMEA) seguido de la ultrasonificación de las partículas en PMMA. Los estudios iniciales revelaron el grado de interacción química entre las partículas y el PGMEA, produciéndose una quimisorción significativa de PGMEA en la superficie de las nanopartículas a través de enlaces secundarios. El PGMEA presentó una mayor afinidad por las partículas de ZnO debido a la mayor concentración de protones en la superficie, aunque el principal determinante fue la mayor área superficial de las partículas más pequeñas. La estabilidad térmica del PMMA fue mejorada por la adición tanto de nanopartículas de ZnO como de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque el mayor incremento en la estabilidad de aproximadamente 45 °C fue observado para los compuestos preparados a partir de partículas de ZnO funcionalizadas (20 nm de diámetro). Los mecanismos de escisión de la cadena final insaturada y H-H contribuyeron en forma mínima a la ruptura total de los materiales compuestos, gran parte de la descomposición se produjo debido a la escisión de la cadena principal en forma aleatoria. El mecanismo del incremento en la estabilidad se derivó de la restricción del movimiento de la cadena por impedimento estérico y a la desactivación de radicales por las nanopartículas. Más recientemente, Soumya y col. [48], estudiaron la eficiencia de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIR) de compuestos de PMMA reforzados con ZnO. El PMMA puro fue altamente transparente en el NIR con solo 2% de reflectancia. Cuando el ZnO fue introducido, la reflectividad en el NIR incrementó a aproximadamente 55% a una longitud de onda de 1100 nm, confirmando que el tamaño de partícula y morfología del ZnO juega un rol importante para obtener propiedades de reflectancia NIR altas. Chaieb y col. [49], reportaron la preparación de películas delgadas de nanocristales de ZnO sintetizadas y dispersadas en PMMA. Observaron la fase hexagonal (wurtzita) del ZnO con tamaños de cristal pequeños. Los radios de las nanopartículas lo estimaron en 1.8 nm utilizando el modelo de aproximación de la masa efectiva que refleja un fuerte régimen de confinamiento cuántico de los nanocristales de ZnO. La PL exhibe tres bandas anchas. Las emisiones verde y azul las asocian a la segunda

ionización de vacancias de oxígeno e intersticios de zinc. La tercera banda la atribuyen a los defectos de superficie. Dai Prè y col. [50], sintetizaron nanopartículas de ZnO de 5 nm de diámetro a través de precipitación química, funcionalizaron la superficie de las partículas con dodecanotiol para mejorar la compatibilidad y la dispersión en PMMA. Los polvos nanocompuestos luminiscentes y transparentes los obtuvieron por mezclado en solución y dispersión con solvente de las nanopartículas de ZnO en PMMA. El polvo obtenido lo utilizaron para producir placas de nanocompuestos luminiscentes moldeadas por inyección. Los nanocompuestos PMMA-ZnO presentaron una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 25 °C menor que la del PMMA puro. Los resultados son explicados con base a las interacciones y características estructurales de los materiales donde distinguen dos dominios de fase diferentes que se caracterizan por una distribución conformacional diferente de las cadenas de PMMA. El nanorefuerzo inorgánico, que se localiza principalmente en las interfaces entre nano-dominios, interactúa con las cadenas laterales polares de la matriz polimérica y aumenta la concentración de conformación isotáctica de las cadenas principales. Las mediciones termo-mecánicas y dieléctricas mostraron que el proceso de relajación  $\alpha$ , que se asocia con el movimiento de las cadenas principales del polímero, se correlaciona con la temperatura de transición vítrea y, en el caso del nanocompuesto PMMA-ZnO, es responsable del largo rango de conductividad de las especies móviles. El análisis detallado de las dependencias de los modos  $\beta$  sobre la temperatura confirmó que la cantidad de conformación isotáctica es mayor en la muestra PMMA-ZnO con respecto a la muestra de PMMA puro. En sus resultados demuestran que las interacciones entre el PMMA y las nanopartículas de ZnO desencadenan el aumento de la fracción de cadenas poliméricas con conformación isotáctica en la matriz de PMMA la cual es responsable de la mayor movilidad y las mejores propiedades mecánicas y térmicas (valores de  $T_g$  más bajos) de los nanocompuestos.

En la actualidad, existe poca literatura de materiales híbridos de PMMA con partículas de CeO<sub>2</sub>. Parlak y col. [51], mezclaron partículas tipo núcleo-coraza de PMMA-CeO<sub>2</sub> con una matriz de PS transparente. Las partículas híbridas las sintetizaron mediante la combinación de núcleos de CeO<sub>2</sub> (18 nm) funcionalizados con grupos vinilos y la polimerización en solución por radicales libres del MMA. La mezcla de PS y las partículas de CeO<sub>2</sub> puras

resultó en un material opaco, sin embargo, su transmitancia fue mejorada cuando el PMMA fue injertado sobre la superficie de los núcleos de  $\text{CeO}_2$ . Por ejemplo, el porcentaje de transmitancia de las películas PS/ $\text{CeO}_2$  (5% en peso), incrementó un 14% al recubrir los núcleos de  $\text{CeO}_2$  con una capa de PMMA de 9 nm de espesor. Por otro lado, Hu y col. [52], sintetizaron microesferas núcleo-coraza de PMMA-polisiloxano@ $\text{CeO}_2$  mediante diferentes reacciones simultáneas. Además, incrementaron la gama de aplicación de  $\text{CeO}_2$  mediante la eliminación de coloración amarillenta. Los resultados mostraron que el efecto de difusión óptica incrementa conforme se aumenta el contenido de polisiloxano logrando capacidades de difusión superiores a las que presentan difusores ópticos convencionales. Asimismo, Hu y col. [53], observaron una mayor estabilidad térmica y buenas propiedades mecánicas en las microesferas núcleo-coraza de PMMA-polisiloxano@ $\text{CeO}_2$ . Por otra parte, Chen y col. [54], sintetizaron partículas núcleo coraza híbridas de PMMA/ $\text{CeO}_2$  vía interacción electrostática a través del método de precipitación química *in situ*. Las partículas híbridas revelaron una forma esférica con tamaños promedio de 350-360 nm de diámetro. Las pruebas de pulido mecánico químico para películas de sílice mostraron que las partículas híbridas presentaron una rugosidad de superficie menor, así como variaciones topográficas más bajas que las partículas de  $\text{CeO}_2$  y partículas mezclas PMMA+ $\text{CeO}_2$ . Esta mejora puede ser atribuida al efecto sinérgico de los núcleos de PMMA y corazas de  $\text{CeO}_2$  proponiendo que los compuestos abrasivos núcleo/coraza pueden ser considerados como almohadillas abrasivas.

De acuerdo a lo presentado en el estado del arte, se han realizado pocos trabajos donde se reporte la incorporación de partículas de  $\text{ZrO}_2$ , ZnO y  $\text{CeO}_2$  a la matriz de PMMA y como consecuencia el mecanismo de interacción entre la parte orgánica e inorgánica es aún desconocido. Además, los nanocompuestos PMMA/nanopartículas inorgánicas son comúnmente producidos por métodos convencionales (polimerización *in situ* y mezclado en solución). En este trabajo, se utilizó el método de extrusión monohusillo para incorporar las partículas inorgánicas a la matriz polimérica de PMMA en dos porcentajes diferentes (0.5 y 1% en peso) y determinar el efecto de la estructura, fase y tamaño de cristal sobre el mecanismo de interacción y las propiedades ópticas, térmicas y mecánicas de los sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$ , PMMA/ZnO y PMMA/ $\text{CeO}_2$ .

---

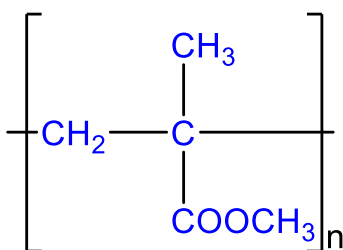
## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1 MATERIALES

#### 3.1.1 Matriz polimérica

##### 3.1.1.1 Polimetilmetacrilato (PMMA)

El PMMA (Figura 3.1) es un polímero amorfo y rígido, el más importante de la familia de las resinas acrílicas, obtenido mediante la polimerización del monómero metilmetacrilato  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_3]$ . Dentro de las propiedades más importantes del PMMA se encuentran su claridad óptica y resistencia a la intemperie, siendo una alternativa económica al policarbonato (PC) cuando no se requiere alta resistencia al impacto. El PMMA puede ser moldeado por inyección, extrusión y compresión. El monómero líquido puede ser vaciado y formar varillas, láminas, lentes ópticas, etc. Las hojas de PMMA extruido son fabricadas y termoformadas en productos como marquesinas de aeronaves, claraboyas, aparatos de alumbrado y señalización exterior [55].



**Figura 3.1.** Estructura química del PMMA.

Sin embargo, en la última década, se ha visto un creciente interés en aumentar el uso de termoplásticos como cerramientos, revestimientos de superficie y módulos estructurales [56]. A partir de un uso más frecuente de PC y Etileno-TetrafluoroEtileno (ETFE), el uso de termoplásticos en exteriores de edificios es cada vez más frecuente (Figura 3.2) [56].

	PE	PMMA	PC	PET	PTFE	ETFE
CRISTALES	■	■	■	■	■	■
TUBERÍA	■	■	■	■	■	■
IMPERMEABILIZANTE	■	■	■	■	■	■
COMPONENTES*	■	■	■	■	■	■
RECUBRIMIENTOS DE MEMBRANA	■	■	■	■	■	■
MEMBRANAS TEXTILES	■	■	■	■	■	■

\*marcos de ventanas, manijas de puertas, conexiones eléctricas

**Figura 3.2.** Diagrama resumido de las aplicaciones típicas de polímeros en edificios.

El PMMA utilizado en esta investigación es el Plexiglas V825, suministrado por Arkema grupo Altuglas en forma de pellets. En la Tabla 3.1 se muestran algunas de las propiedades más importantes del Plexiglas V825 [57].

**Tabla 3.1.** Propiedades de la resina acrílica Plexiglas V825.

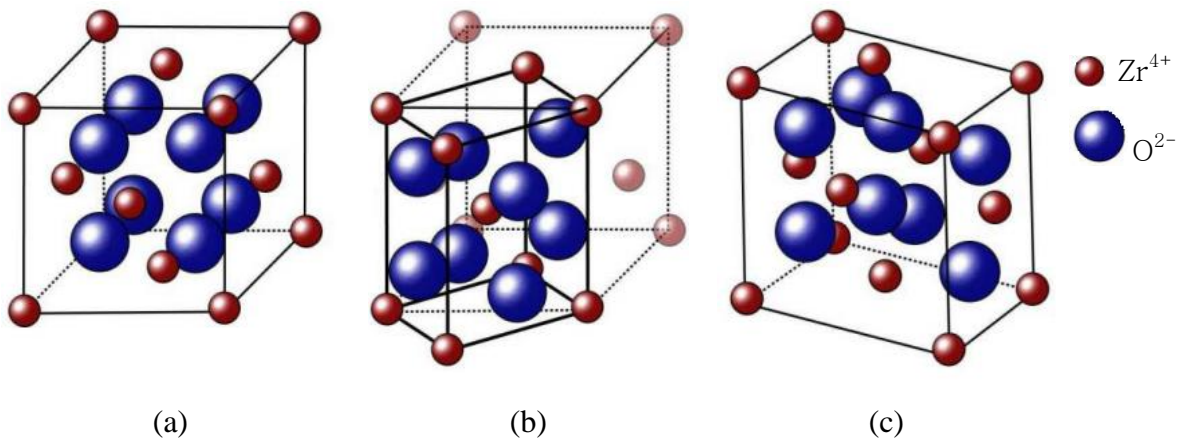
Propiedades	Valor	Unidades	Método de ensayo
<b>Físicas</b>			
Índice de fluidez (230°C/3.8 Kg)	3.7	g/10 min	ASTM D1238
Gravedad específica	1.19		ASTM D792
Contracción de moldeo	0.2-0.6	%	ASTM D955
Absorción de agua (24 h de inmersión)	0.3	% aumento de peso	ASTM D570
<b>Mecánicas</b>			
Resistencia máxima a la tensión	717.3	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM D638
Elongación a la ruptura	6	%	ASTM D638
Módulo de tensión	31645.6	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM D638
Resistencia a la flexión, máxima (cedencia)	1054.85	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM D790
Módulo de flexión	31645.6	kg/cm <sup>2</sup>	ASTM D790
Impacto Izod con muesca	16.02	J/m	ASTM D256
Dureza Rockwell M	93		ASTM D785
<b>Térmicas</b>			
Temperatura de flexión bajo carga (0.455 MPa, 45 h, 95°C)	105.1	°C	ASTM D648
Temperatura de flexión bajo carga (1.82 MPa, 45 h, 95°C)	102.3	°C	ASTM D648
Temperatura de reblandecimiento Vicat (50 °C/h; 10N)	111.2	°C	ASTM D1525
Temperatura de reblandecimiento Vicat (50 °C/h; 50N)	103.9	°C	ASTM D1525
<b>Ópticas</b>			
Índice de refracción (23 °C)	1.49		ASTM D542
Transmitancia luminosa	92	%	ASTM D1003
Neblina	<2	%	ASTM D1003

El deseo de trabajar con sustratos de transparencia comparable con el vidrio y que pueden fabricarse fácilmente a través de procesos digitales para efectos formales y estéticos variables en fachadas de edificios, ha logrado que los arquitectos experimenten con materiales termoplásticos que tradicionalmente no se utilizan para aplicaciones en exterior. Con este propósito, los arquitectos están recurriendo a la aplicación de PMMA en fachadas debido a las propiedades mecánicas y ópticas del material, así como características de superficie y fácil formación. Actualmente existen fachadas de edificios revestidas de acrílico que llegan a más de 500 m de longitud.

### 3.1.2 Refuerzos

#### 3.1.2.1 Óxido de zirconio ( $ZrO_2$ )

Entre los diversos óxidos de metales de transición, el  $ZrO_2$  es considerado un material importante debido a sus diferentes propiedades únicas que lo hacen versátil para un número de aplicaciones [58], por mencionar algunas en energía, catálisis, recubrimientos, implantes dentales y corporales, y electrolitos sólidos [59]. Una característica importante del  $ZrO_2$  es la existencia de tres fases cristalinas (Figura 3.3) dependientes de la temperatura: monoclinica ( $m-ZrO_2$ ), estable por debajo de  $1170\text{ }^\circ\text{C}$ , tetragonal ( $t-ZrO_2$ ), estable entre  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  y  $2370\text{ }^\circ\text{C}$  y cúbica ( $c-ZrO_2$ ), estable de  $2370\text{ }^\circ\text{C}$  al punto de fusión de  $2680\text{ }^\circ\text{C}$  [60].



**Figura 3.3.** Estructuras cristalinas del  $ZrO_2$  a) cúbica, b) tetragonal y c) monoclinica.



Hoy en día, el  $ZrO_2$  es utilizado en materiales compuestos y cerámicos avanzados debido a su alta resistencia mecánica, tenacidad a la fractura, dureza [61], alto índice de refracción, ancho de banda prohibida amplio, baja absorción y dispersión en las regiones espectrales visible e infrarrojo cercano [62], alta resistencia química, baja conductividad térmica a alta temperatura y buena estabilidad térmica [63,64]. Estas atractivas características son dependientes de la estabilización de las fases tetragonal y cúbica. Algunas de las propiedades térmicas y ópticas del  $ZrO_2$  se muestran en la Tabla 3.2 [65].

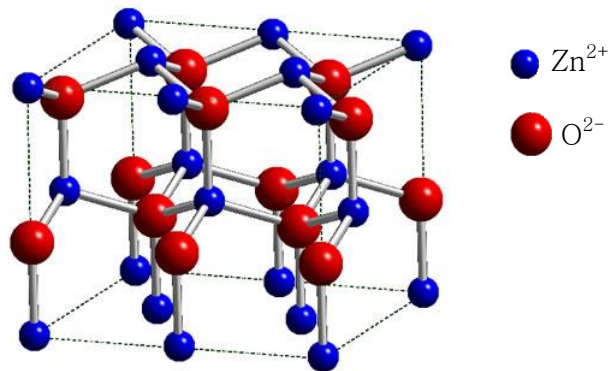
**Tabla 3.2.** Propiedades de un monocristal de  $ZrO_2$  y aleaciones base  $ZrO_2$ .

<b>General</b>	
Fórmula química	$ZrO_2$ (óxido de zirconio)
Nombres	Badeleyita
Sistemas cristalinos y grupos espaciales	Monoclínica, P21/c (hasta 1170 °C)
	Tetragonal, P42/nmc (1170-2370 °C)
	Cúbica, Fm3m (2370-2680 °C)
<b>Térmicas</b>	
Punto de fusión	2680 °C
Temperatura máxima de uso	~ 2400 °C
Conductividad térmica	1.5 $Wm^{-1}K^{-1}$ (25 °C), 2 $Wm^{-1}K^{-1}$ (1000 °C)
Coeficiente de expansión térmica (25-1000 °C)	
Monoclínica	7x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> (paralelo al eje a) 2x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> (paralelo al eje b) 13x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> (paralelo al eje c)
Tetragonal	9x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> (paralelo al eje a) 12x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> (paralelo al eje c)
Cúbica	7.5-13x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> (depende del tipo de estabilizador y cantidad)
<b>Densidad física/mecánica</b>	
Monoclínica	5830 $kgm^{-3}$
Tetragonal	5860 $kgm^{-3}$
Cúbica	5840 $kgm^{-3}$ (depende del tipo de estabilizador y cantidad)
<b>Ópticas (forma cúbica estabilizada)</b>	
Índice de refracción	2.15 – 2.18
Birrefringencia	ninguna
Dispersión	0.058 – 0.060
Emitancia espectral	0.2 (longitud de onda visible)

En esta investigación, se realizó la síntesis de partículas de  $ZrO_2$  por el proceso sol-gel utilizando como precursor propóxido de zirconio [ $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$  70% en peso en 1-propanol, Aldrich], acetilacetona ( $CH_3COCH_2COCH_3$ , Aldrich 99%) como agente estabilizante para controlar la velocidad de hidrólisis del precursor de zirconia y su reactividad en presencia de isopropanol [ $(CH_3)_2CHOH$ , Sigma-Aldrich 99.9%] como disolvente.

### 3.1.2.2 Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc es un semiconductor de estructura wurtzita (Figura 3.4) con una banda prohibida de 3.2-3.3 eV a temperatura ambiente, y transparencia óptica en el intervalo visible [66]. Esta banda prohibida asegura su efectiva absorción de luz UV ( $\lambda < 370$  nm); por lo tanto puede ser utilizado para proteger a los polímeros de la degradación UV [67]. Sin embargo, el ancho de banda prohibida depende del tamaño de nanopartícula y de la presencia de imperfecciones cristalinas. El ZnO es un material muy versátil con un amplio intervalo de aplicaciones en diferentes áreas, incluyendo sensores de gas, biosensores, catalizadores, celdas solares, celdas electroquímicas, fotodiodos ultravioleta, dispositivos ópticos y eléctricos y dispositivos de ondas acústicas de superficie [68,69].



**Figura 3.4.** Estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita.

Cuando el ZnO está presente con tamaños de partícula menor a  $0.06 \mu\text{m}$  atenúa más efectivamente la radiación UV [70]. Además, presenta excelentes propiedades térmicas y ópticas y es utilizado en la producción de cauchos y pinturas. Algunas de las propiedades del ZnO se muestran en la Tabla 3.3.

En la síntesis de ZnO por el proceso sol-gel se utilizó como precursor acetato de zinc dihidratado [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich  $\geq 98\%$ ] y metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , Sigma-Aldrich 99.8%) como disolvente.

Tabla 3.3. Propiedades del ZnO.

<b>General</b>	
Fórmula química	ZnO (óxido de zinc)
Sistemas cristalino y grupo espacial	Hexagonal, wurtzita, P63mc
Densidad	5.78 g/cm <sup>3</sup> o 4.21x10 <sup>22</sup> moléculas de ZnO/cm <sup>3</sup>
<b>Térmicas</b>	
Punto de fusión	Vaporiza a 1700 °C a presión atmosférica; funde a 1975 °C bajo presión
Calor específico	9.66 cal/(mol.K)
Conductividad térmica	0.6 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Coefficiente de expansión térmica	6.5 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Ópticas</b>	
Índice de refracción	2.008
<b>Otras</b>	
Constante dieléctrica	8.54
Módulo de esfuerzo de corte	44 GPa

### 3.1.2.3 Óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>)

El óxido de cerio es un óxido de un elemento de tierra rara interesante, cristaliza en una estructura tipo fluorita (Figura 3.5) y puede ser utilizado como un recubrimiento óptico debido a su alto índice de refracción y buena transmitancia en el espectro visible [71]. Además, debido a su estabilidad química y térmica, fotoluminiscente y bajo costo, presenta aplicaciones potenciales como refuerzos o cargas utilizadas en la preparación de materiales multifuncionales [53].

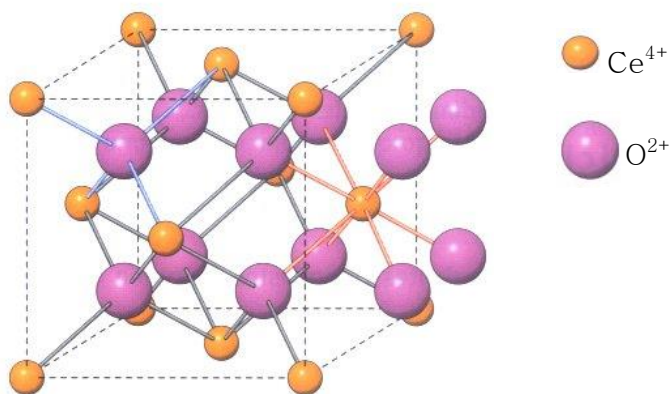


Figura 3.5. Estructura cristalina tipo fluorita del CeO<sub>2</sub>.

Asimismo, es un semiconductor con un ancho de banda prohibida de 3.15 eV, asegurando la efectiva absorción de la luz UV por debajo de 370 nm [67]. Una ventaja importante del uso de CeO<sub>2</sub> como protector UV en comparación con los más ampliamente utilizados (TiO<sub>2</sub>

y ZnO), es el hecho de que exhibe una actividad fotocatalítica mucho más reducida cuando es expuesto a la luz UV, preservando en materiales compuestos poliméricos la matriz que lo rodea [72]. La Tabla 3.4 muestra algunas de las propiedades más representativas del CeO<sub>2</sub> [73].

**Tabla 3.4.** Propiedades del CeO<sub>2</sub>.

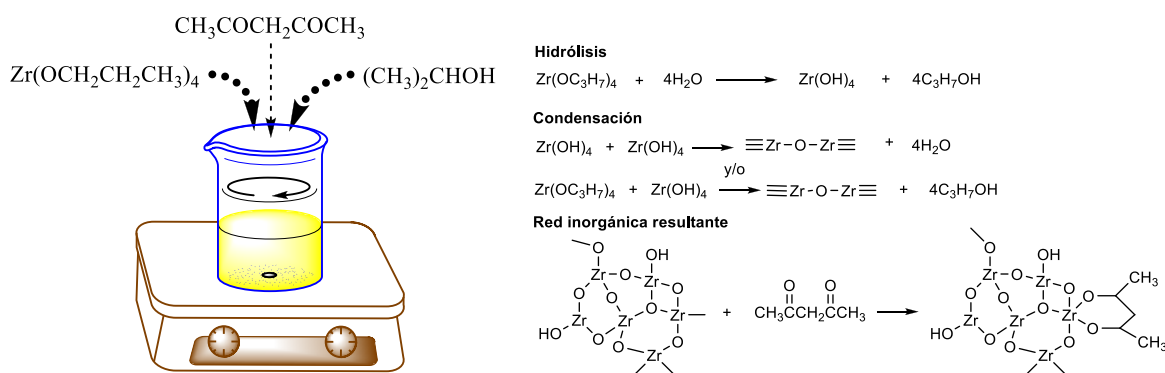
<b>General</b>	
Fórmula química	CeO <sub>2</sub> (óxido de cerio)
Sistemas cristalino y grupo espacial	Cúbica centrada en las caras, fluorita, Fm-3m
Densidad	7.65 g/cm <sup>3</sup>
<b>Térmicas</b>	
Punto de fusión	2600 °C
Calor específico	9.66 cal/(mol.K)
Conductividad térmica	0.0229 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> a 400 K
Coefficiente de expansión térmica	8.22 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Ópticas</b>	
Índice de refracción	2.1 – 2.2

En la síntesis de CeO<sub>2</sub> por el proceso sol-gel se utilizó como precursor nitrato de cerio hexahidratado [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Aldrich ≥ 98%] y etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, Aldrich 99.5%) como disolvente.

## 3.2 SÍNTESIS DE PARTÍCULAS INORGÁNICAS

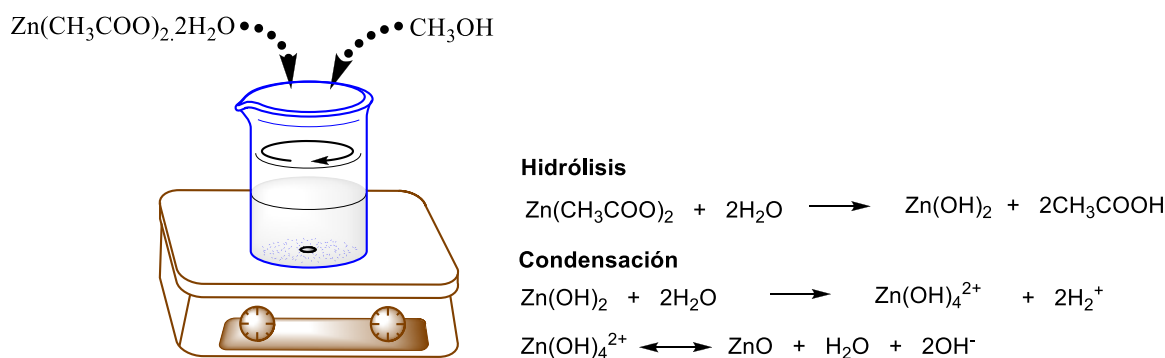
### 3.2.1 Preparación de soles

El sol de ZrO<sub>2</sub> fue obtenido a través de la hidrólisis del propóxido de zirconio con isopropanol (250 ml, 0.6 M) a presión y temperatura ambiente, la solución se mantuvo en agitación durante 30 min, posteriormente fue acomplejada utilizando acetilacetona a una relación molar alcóxido/agente acomplejante 1.5:1 (Figura 3.6). El pH de la solución fue constante durante el proceso de síntesis (pH ~ 7).



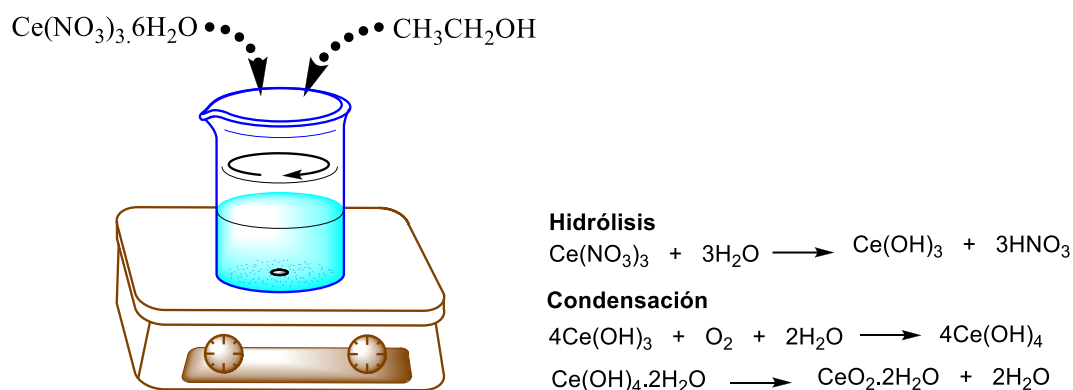
**Figura 3.6.** Diagrama esquemático de la preparación del sol de  $\text{ZrO}_2$ .

Por otro lado, los soles de  $\text{ZnO}$  fueron preparados disolviendo acetato de zinc dihidratado en metanol (0.2 M,  $\text{pH}\sim 5$ ). La solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 h (Figura 3.7). Los soles fueron estables y transparentes sin la presencia de precipitado o turbidez.



**Figura 3.7.** Diagrama esquemático de la preparación del sol de  $\text{ZnO}$ .

Asimismo, en la preparación de soles de  $\text{CeO}_2$ , fueron mezclados el acetato de cerio dihidratado y etanol (0.3M,  $\text{pH}\sim 6$ ). La solución formada se mantuvo en agitación durante 2 h (Figura 3.8).



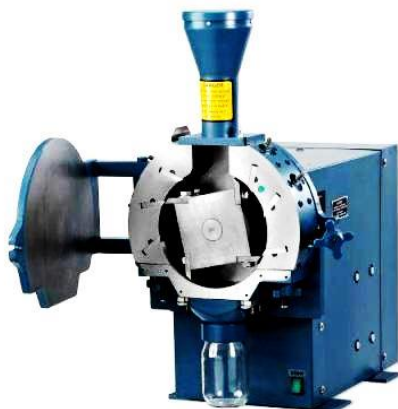
**Figura 3.8.** Diagrama esquemático de la preparación del sol de  $CeO_2$ .

### 3.2.2 Formación de polvos

Los polvos de  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$  fueron obtenidos por la gelificación de las soluciones y secado de los geles a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h para eliminar disolventes, agua y materia orgánica presente; después, el xerogel resultante fue pulverizado en un mortero de ágata y tratado térmicamente en una mufla a 235, 400, 600 y  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h con el objetivo de estudiar el efecto de su estructura, fase y tamaño de cristal sobre las propiedades ópticas, térmicas y mecánicas de los sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ , PMMA/ $ZnO$  y PMMA/ $CeO_2$ . Finalmente los polvos fueron pulverizados mediante un molino de bolas horizontal a una velocidad de 350 rpm durante 10 h. El molino y las bolas utilizadas fueron de acero inoxidable.

### 3.3 PROCESADO Y ELABORACIÓN DE SISTEMAS HÍBRIDOS

Previo a la preparación de materiales compuestos, los pellets de PMMA fueron pulverizados con un molino de laboratorio marca Thomas-Wiley Model 4, (Figura 3.9) utilizando un tamiz de 2 mm. Además, debido a que el PMMA es un material de naturaleza higroscópica fue secado a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h antes de ser procesado.



**Figura 3.9.** Molino de laboratorio marca Thomas Wiley Model 4, (Indelpro-Planta Altamira).

Posteriormente, los sistemas híbridos PMMA/partículas inorgánicas con concentraciones de 0.5 y 1 % en peso de partículas ( $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$ ) tratadas térmicamente a diferentes temperaturas (120, 235, 400, 600 y 800 °C) se prepararon en un extrusor monohusillo marca Beutelspacher de 19 mm de diámetro (L/D= 30 mm) y con tres zonas de calentamiento (Figura 3.10).



**Figura 3.10.** Línea de operación del proceso de extrusión (ITESM, Campus Tampico).

La velocidad de rotación del husillo fue de 80 rpm con un perfil de temperatura de 235 °C en la sección de alimentación, 235 °C en la sección de compresión o mezclado y 240 °C en el dado. El material extruido se obtuvo en forma de cinta. Finalmente, el material extruido

se hizo pasar por una tina de enfriamiento donde se recircula agua a temperatura ambiente y a su vez a un jalador mecánico con el objetivo de evitar la contracción del material. Para la caracterización química, estructural, térmica y ensayo de nanoindentación se utilizó el material en forma de cinta.

### **3.4 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA**

#### **3.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X es una técnica importante utilizada para determinar el arreglo de átomos (estructuras cristalinas) en compuestos sólidos y para medir distancia entre planos y parámetros de red [74]. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda: del orden de los espacios interatómicos de los átomos en sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentra en el trayecto, el resto del haz, puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad [13]. De estas mediciones se obtiene un patrón de difracción; de manera que las direcciones de difracción son determinadas únicamente por la forma y tamaño de la celda unitaria [75]. Los difractogramas de las partículas inorgánicas ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{CeO}_2$ ), PMMA y de los sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$ , PMMA/ $\text{ZnO}$  y PMMA/ $\text{CeO}_2$  se obtuvieron utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance que opera con geometría  $\theta$ - $2\theta$  (Figura 3.11), operando con un voltaje de 35 kV, una corriente de 25 mA y una radiación  $K\alpha$  del Cu (0.15405 nm). Las muestras se evaluaron en un intervalo de 10 a 90° en  $2\theta$ . Las fases cristalinas presentes se



identificaron mediante la comparación de los patrones de difracción obtenidos con los de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD).



**Figura 3.11.** Difractómetro Bruker D8 Advance, (CICATA-IPN-Unidad Altamira).

### **3.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica donde un haz de electrones se hace pasar a través de una muestra ultradelgada ( $0.5 \mu\text{m}$  o menos). Los electrones que atraviesan la muestra se clasifican en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia. Para formar la imagen de la muestra, la lente objetiva utiliza los haces transmitidos y difractados que pasan a través de la muestra y portan información sobre las características estructurales de ésta. Si la imagen es producida dejando pasar solo el haz transmitido, se dice que se observa una imagen de campo claro. Asimismo, si la imagen es formada dejando pasar uno de los haces difractados se produce una imagen de campo oscuro. Por otra parte, si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, se enfoca el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces

difractados y transmitidos. Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción. Además, la apertura localizada en el plano-imagen de la lente objetiva se conoce como apertura de área selecta y permite seleccionar con alta precisión el área de donde proviene el patrón de difracción. El tamaño y estructura de las partículas inorgánicas obtenidas fue determinado empleando un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL Modelo JEM-2000 FX II (Figura 3.12) operando a 200 kV y empleando las técnicas convencionales de campo claro y difracción de área selecta. Las muestras fueron preparadas disolviendo los polvos obtenidos en metanol; posteriormente se colocó una gota de la muestra sobre una rejilla de carbón-cobre, seguido por la evaporación del disolvente a temperatura ambiente.



**Figura 3.12.** Microscopio electrónico de transmisión JEOL Modelo JEM-2000 FX II (ESIQIE-IPN).

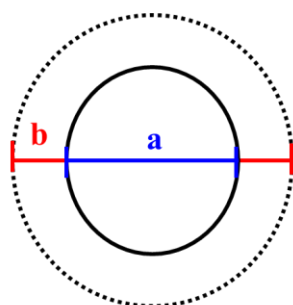
### **3.4.3 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)**

La técnica de dispersión dinámica de luz es utilizada para la determinación del tamaño promedio de partículas. La muestra es expuesta a un haz láser que al interactuar con la muestra, la luz es dispersada en un ángulo específico y es colectada por un detector (fotomultiplicador). Esta técnica calcula el radio hidrodinámico de las partículas en solución utilizando la ecuación de Stokes. El radio de Stokes depende del movimiento de

las partículas más pequeñas en la solución experimentando el movimiento Browniano generado a partir del bombardeo de las moléculas del disolvente. La intensidad de la luz dispersada varía a una velocidad que es dependiente del tamaño de partícula. El análisis de estas fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada proporciona la velocidad del movimiento Browniano que puede ser utilizado para obtener el tamaño de partícula promedio utilizando la relación Stokes-Einstein (ecuación 3.2). Esta ecuación relaciona el coeficiente de difusión traslacional de las partículas con su diámetro hidrodinámico.

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (3.2)$$

En donde  $D$  es el coeficiente de difusión traslacional,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta, y  $\eta$  es la viscosidad dinámica del medio. El diámetro que se analiza se obtiene a partir del modo de difusión de una partícula dentro de un fluido, y se refiere como el diámetro hidrodinámico (Figura 3.13). Está comprobado que el diámetro que se mide es más grande que el diámetro real de la partícula determinado por otras técnicas como TEM. El diámetro hidrodinámico corresponde al diámetro de una esfera que tiene la misma difusión traslacional que la partícula y que depende en el tamaño del núcleo de ella, de la estructura superficial, concentraciones, tipos de iones en el medio y la extensión de la no esfericidad.



**a: diámetro de la partícula**  
**b: diámetro hidrodinámico**

**Figura 3.13.** Diámetro hidrodinámico de una partícula en solución.

La distribución de los tamaños de partícula de los óxidos fueron analizados por dispersión dinámica de luz utilizando un Malvern Zetasizer Nano ZSP modelo ZEN5600 con celdas de 12 mm (Figura 3.14). Los polvos analizados fueron previamente dispersados en metanol por ultrasonido durante 5 minutos, un mililitro de la dispersión fue adicionada a la celda. Se consideró un índice de refracción de 2.13, 2 y 2.2 para el  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$ , respectivamente. Asimismo, el índice de refracción utilizado para el metanol fue de 1.33.



**Figura 3.14.** Malvern Zetasizer Nano ZSP modelo ZEN5600 (Universidad Iberoamericana).

Los diámetros promedio de partícula ( $D_n$ : diámetro promedio número,  $D_w$ : diámetro promedio peso y  $D_z$ : diámetro promedio z) se calcularon utilizando las ecuaciones 3.3-3.5 y el índice de polidispersidad (PDI) con la ecuación 3.6.

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad (3.3)$$

$$D_w = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} \quad (3.4)$$

$$D_z = \frac{\sum n_i D_i^6}{\sum n_i D_i^5} \quad (3.5)$$

$$PDI = \frac{D_w}{D_n} \quad (3.6)$$

Donde  $n_i$  es el número de partículas con un diámetro  $D_i$ .

### 3.4.4 Microscopía Confocal de Barrido Laser (CLSM)

La microscopía láser confocal es una nueva técnica de observación microscópica que está logrando excelentes resultados en diversas ramas de la ciencia (medicina, biología, materiales y geología). Su éxito se debe a las indudables ventajas que ofrece frente a la microscopía óptica tradicional (imágenes de mayor nitidez y contraste, mayor resolución vertical y horizontal) y, sobre todo, a la posibilidad de obtener “secciones ópticas” de la muestra, lo que permite su estudio tridimensional. El principio de la microscopía confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores [76]. El método de trabajo del microscopio confocal es por epi-iluminación, es decir con muestras que al incidir la luz sobre ellas reflejan toda o parte de la luz incidente (microscopía de reflexión), o emiten luz en una longitud de onda superior (microscopía de fluorescencia). El fenómeno de fluorescencia se produce cuando una molécula absorbe luz de una determinada longitud de onda (energía), y emite luz de una longitud de onda superior (menor energía). La morfología y distribución de las partículas inorgánicas dentro de la matriz polimérica fue observada con un microscopio confocal de barrido láser Carl Zeiss LSM 710 (Figura 3.15). El equipo cuenta con un modo de trabajo llamado canales espectrales o modo lambda usado para detectar las señales de autofluorescencia de los componentes de la muestra, en donde la intensidad de fluorescencia es detectada por el software ZEN del equipo. Los picos característicos de la señal de emisión de fluorescencia fueron 461 nm para el PMMA puro, 500 nm para el  $ZrO_2$  y 519 nm para el  $ZnO$  y  $CeO_2$ .



**Figura 3.15.** Microscopio Confocal de Barrido Laser Carl Zeiss LSM 710, (CNMN-IPN).

### 3.5 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

#### 3.5.1 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica de análisis que permite determinar tipos de enlaces y grupos funcionales en compuestos orgánicos. En efecto, cuando un compuesto recibe radiaciones infrarrojas, absorbe energía, lo que aumenta la amplitud de las vibraciones atómicas [77]. Un detector acoplado a un interferómetro efectúa la suma de vibraciones y produce una señal llamada interferograma. La transformación matemática de Fourier mediante el algoritmo de Cooley y Turkey permite pasar del interferograma al espectro infrarrojo [78]. El espectro obtenido comprende una o varias bandas de absorción que son características del tipo de vibraciones de los diferentes enlaces y grupos funcionales presentes en las moléculas analizadas. La técnica de reflectancia difusa (DR) implica la mezcla de la muestra finamente dividida con polvo de KBr y la compresión del polvo en un molde para formar una pastilla transparente. Por otro lado, la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) resulta asequible actualmente para obtener espectros de plásticos sólidos, elastómeros, adhesivos, polvos, espumas y sustancias inorgánicas [79] debido a que hace posible medir cambios directamente en la superficie del material permitiendo el estudio de materiales en su condición original [80]. En este estudio se utilizó un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer, modelo Spectrum One (Figura 3.16). Los espectros de las partículas inorgánicas y los sistemas híbridos PMMA/partículas inorgánicas se obtuvieron utilizando la técnica DR y ATR, respectivamente, a partir de 15 barridos de frecuencia con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  en el intervalo de  $4000 - 450\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.16.** Espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer Modelo Spectrum One, (CICATA-IPN- Unidad Altamira).

### 3.5.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

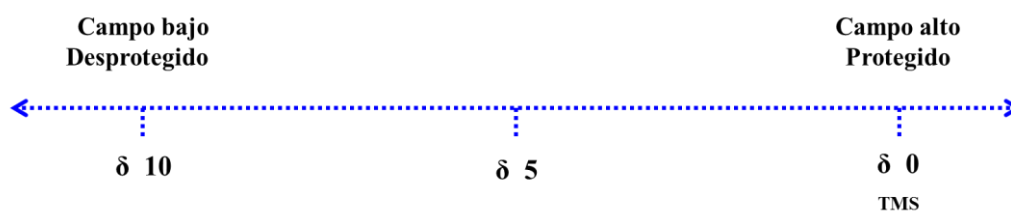
La espectroscopía de resonancia magnética nuclear supone un cambio energético de los núcleos atómicos e implica un campo magnético para que estas variaciones de energía puedan observarse [77]. A partir de esta información se pueden obtener detalles de la estructura molecular, ángulos de enlace, densidades electrónicas, además pueden examinarse equilibrios conformacionales en moléculas complejas. Para que un núcleo sea magnéticamente activo y capaz de dar lugar a una señal de resonancia magnética, ha de tener un número impar de protones, de neutrones o de ambos, tanto  $^1\text{H}$  como  $^{13}\text{C}$  satisfacen esta condición. En presencia de un campo magnético intenso, el momento magnético del núcleo puede ser alineado en dirección al campo magnético aplicado o en dirección opuesta a este. El fenómeno de resonancia magnética ocurre cuando los núcleos alineados con el campo magnético aplicado son inducidos a absorber energía y cambiar su orientación de spin con respecto al campo aplicado [81-82].

Un espectro de NMR es una gráfica de frecuencia de resonancia (desplazamiento químico) contra la intensidad de absorción de radiofrecuencia (Rf) de la muestra. El espectro es calibrado en unidades adimensionales llamadas partes por millón (ppm) aunque la escala horizontal es una escala de frecuencia, las unidades se convierten a ppm de forma que la escala tiene los mismos números, independientemente de la fuerza del campo magnético en el que se realiza la medición. La escala en ppm, denomina la escala 0, donde se hace referencia a la resonancia de alguna sustancia estándar cuya frecuencia es elegida como 0.0 ppm. La diferencia de frecuencia entre la resonancia de un núcleo y la resonancia del compuesto de referencia se denomina el desplazamiento químico ( $\delta$ ). El tetrametilsilano (TMS),  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , es el compuesto de referencia más común para  $^1\text{H}$ -NMR y  $^{13}\text{C}$ -NMR y normalmente se añade directamente a la solución de la sustancia a examinar. Por lo tanto, el desplazamiento químico puede ser medido en Hz pero generalmente se expresan en ppm (ecuación 3.7) [83].

$$\text{Desplazamiento químico } (\delta) \text{ en ppm} = \frac{\text{Desplazamiento químico desde TMS en Hz}}{\text{Frecuencia del espectrómetro en MHz}} \quad (3.7)$$

Cada núcleo  $^1\text{H}$  es protegido o apantallado por los electrones que lo rodean. En consecuencia cada núcleo siente la influencia del campo magnético principal en un grado diferente, dependiendo de la eficiencia con la que es apantallado. En efecto, cada núcleo  $^1\text{H}$  con un ambiente químico diferente tiene una protección ligeramente diferente y por lo tanto presenta un desplazamiento químico diferente en  $^1\text{H-NMR}$ . Por el contrario, el número de las diferentes señales en el espectro  $^1\text{H-NMR}$  refleja el número de entornos químicamente distintos para  $^1\text{H}$  en una molécula.

El desplazamiento químico de un núcleo refleja la estructura molecular y por lo tanto puede ser usado para obtener información estructural. Cualquier efecto que altere la distribución de la densidad o distribución espacial de electrones alrededor de un núcleo  $^1\text{H}$  alterará el grado de protección y de ahí su desplazamiento químico. Los desplazamientos químicos  $^1\text{H}$  son sensibles tanto a la hibridación del átomo al que está unido el núcleo  $^1\text{H}$  ( $sp^2$ ,  $sp^3$ , etc.) y a efectos electrónicos (la presencia de grupos electronegativos/electropositivos vecinos). Los núcleos tienden a ser desprotegidos por grupos que retiran la densidad electrónica. Los núcleos desprotegidos resuenan a valores de desplazamiento químico mayor (a la izquierda del TMS, campo bajo). A la inversa núcleos protegidos resuenan a valores de desplazamiento químico más bajos (hacia el TMS, campo alto).



**Figura 3.17.** Campo alto y campo bajo en la escala de  $^1\text{H-NMR}$ .

En esta investigación los espectros  $^1\text{H-NMR}$  y  $^{13}\text{C-NMR}$  del PMMA y los sistemas híbridos PMMA/partículas inorgánicas fueron registrados en un espectrofotómetro NMR Bruker Ascend 750 MHz para líquidos (Figura 3.18). Se empleó TMS como estándar interno y cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente.





**Figura 3.18.** Espectrofotómetro NMR Bruker Ascend 750 MHz, (CNMN-IPN).

## **3.6 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA**

### **3.6.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)**

Esta técnica estudia la absorción por parte la materia de las radiaciones comprendidas en las zonas UV y visible del espectro electromagnético. La absorción selectiva de radiación produce el espectro de absorción, que proporciona información fundamental para la determinación de las propiedades de la materia. Dicha absorción se debe a las vibraciones de los electrones, con cambio de su nivel energético; se da más fácilmente en los compuestos que tienen enlaces dobles y triples conjugados y electrones no compartidos. Los electrones de valencia ocupan los orbitales más estables de las moléculas (estado basal), pero, si se les comunica la energía adecuada, pueden saltar a otro orbital vacío de mayor nivel energético (electrón excitado). Este cambio puede producirse al absorber un cuanto o “paquete” de radiación electromagnética (fotón) de longitud de onda ( $\lambda$ ) adecuada; el fotón transmite su energía al electrón, éste queda “excitado” y la radiación correspondiente es absorbida [84]. Las propiedades ópticas presentadas en esta investigación fueron determinadas en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 con accesorio de reflectancia difusa (una esfera de integración acoplada).



**Figura 3.19.** Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000, (CICATA-IPN-Unidad Altamira).

Los espectros de reflectancia difusa de los diferentes óxidos ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{CeO}_2$ ) fueron obtenidos en el intervalo de 200 a 700 nm con un tiempo promedio de 0.1 s, velocidad de escaneo de 600 nm/min e intervalos de datos de 1 nm. A partir de la función de Kubelka Munk (K-M) (ecuación 3.8) fue calculado el coeficiente de absorción óptico utilizando los datos de reflectancia difusa.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K(\lambda)}{s(\lambda)} \quad (3.8)$$

Donde  $F(R_\infty)$  es la función K-M o función de re-emisión,  $R_\infty$  de reflectancia difusa a una longitud onda dada de una muestra de espesor infinito,  $K(\lambda)$  es el coeficiente de absorción y  $s(\lambda)$  es el coeficiente de dispersión. Para las transiciones directas de banda prohibida (band gap), el valor de band gap ( $E_g$ ) se calcula usando la relación  $(F(R_\infty)hv) = A(hv - E_g)^{1/2}$ , en donde  $A$  es constante,  $hv$  es la energía del fotón y  $E_g$  es el band gap óptico. En todos los casos,  $E_g$  es determinado por la extrapolación de la parte lineal de la gráfica entre  $(F(R_\infty)hv)^2$  and  $(hv)$  [85].

Por otra parte, los espectros de transmisión  $T(\lambda)$  del PMMA y los sistemas híbridos PMMA/partículas inorgánicas fueron obtenidos en el intervalo de 200 a 1100 nm a una velocidad de escaneo de 600 nm/min.

### 3.7 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

#### 3.7.1 Análisis Termogravimétrico-Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC)

El análisis termogravimétrico se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente a la temperatura o al tiempo mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica (inerte u oxidante) [86]. La muestra comúnmente de pocos miligramos de peso (5 mg), es calentada a velocidad constante, generalmente en el intervalo de 1 a 20 °C/min, presentando un peso constante, hasta que comienza a descomponerse a una temperatura dada. Esta técnica permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción y absorción. Por otra parte, la calorimetría diferencial de Barrido es la técnica más común para determinar transiciones de fases en polímeros. El método consiste en medir las diferencias de cantidad de calor aportado a una muestra y una sustancia de referencia en función de la temperatura de la muestra, estando las dos sometidas a un programa de temperatura controlado [87]. Esta técnica se utiliza para detectar cambios endotérmicos o exotérmicos que ocurren durante una medida dinámica en función de la temperatura y/o del tiempo, es decir, evalúa las transiciones térmicas del material.

Por lo tanto, cualquier cambio en la temperatura de la muestra o referencia es inmediatamente compensado por una cantidad equivalente de flujo de calor requerido para mantener a la muestra y la referencia a la misma temperatura [88]. En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ), temperatura de fusión ( $T_f$ ), y temperatura de descomposición ( $T_d$ ), además se pueden realizar estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado [89, 88].

El análisis térmico del PMMA y los diferentes sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub> se realizó en un analizador térmico simultáneo (TGA-DSC), marca Setaram, modelo Labsys Evo (Figura 3.20) bajo atmósfera de argón, en el intervalo de 25 a 450 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.



**Figura 3.20.** Analizador térmico simultáneo Setaram Labsys-Evo, (CICATA-IPN-Unidad Altamira).

### **3.8 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA**

#### **3.8.1 Nanoindentación**

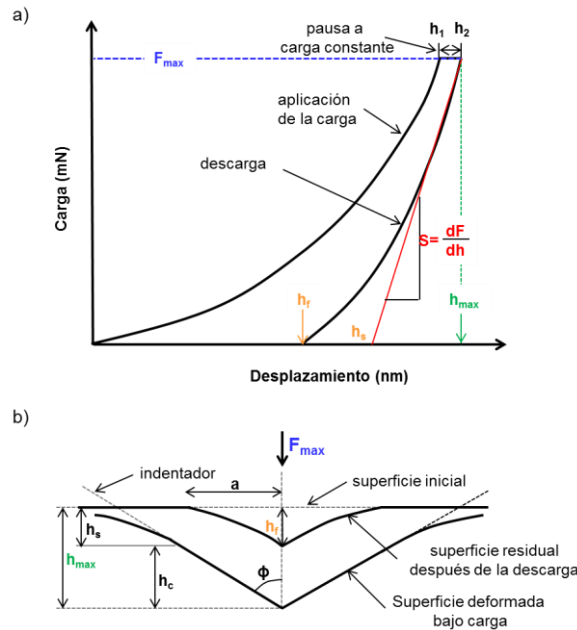
La técnica de nanoindentación ha surgido recientemente como una herramienta útil para la medición de propiedades mecánicas a nano/micro escala de diversos tipos de materiales [90]. Consiste en aplicar una carga con una punta de diamante de geometría conocida sobre la superficie de la muestra para provocar una deformación local [91].

Las propiedades mecánicas a nivel nanométrico del PMMA y los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub> fueron caracterizadas usando un Nano-Hardness Tester (NHT) desarrollado por CSM Instruments (Figura 3.21). Para realizar las indentaciones se utilizó una punta de diamante piramidal base triangular conocida como Berkovich. Se aplicó una carga máxima de 5 mN, tiempo de pausa de 10 s y una velocidad de carga 15 mN/min. Se realizaron 5 mediciones en cada muestra para obtener valores promedio de dureza, módulo elástico y % de desplazamiento de indentación.



**Figura 3.21.** Nanoindentador TTX-NHT, CSM Instruments, (CNMN-IPN).

Después de la prueba de indentación se obtiene una curva de carga-desplazamiento como la que se ejemplifica en la Figura 3.22 y a partir de ésta se determina el área de la impresión residual y consecuentemente, se pueden determinar, parámetros tales como la dureza, módulo elástico y % de desplazamiento de indentación [92].  $F_{max}$  corresponde a la carga máxima aplicada,  $h_{max}$  es la profundidad de la penetración,  $h_c$  es la profundidad de contacto entre la punta y la muestra,  $h_f$  es la profundidad final y  $S$  corresponde a la rigidez.



**Figura 3.22.** Ilustración esquemática de (a) curva de carga-desplazamiento típica del proceso de indentación y (b) la interacción entre la punta del indentador y la muestra.

La dureza ( $H_{IT}$ ) y el módulo elástico ( $E_{IT}$ ) fueron determinados del gradiente inicial de la curva de descarga utilizando el modelo de Oliver and Pharr [92]. La  $H_{IT}$  es calculada con la ecuación 3.9 [93].

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p} \quad (3.9)$$

Donde  $F_{\max}$  es la carga máxima de indentación y  $A_p$  el área de contacto proyectada del indentador evaluada a la profundidad de contacto  $h_c$ . Para un indentador Berkovich,  $A_p$  es una función de la profundidad de contacto (ecuación 3.10) [94].

$$A_p = 24.949 h_c^2 \approx 24.5 h_c^2 \quad (3.10)$$

Asimismo, la profundidad de contacto  $h_c$  es determinada con la ecuación 3.11 [93].

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{F_{\max}}{S} \quad (3.11)$$

Donde  $h_{\max}$  es el desplazamiento máximo,  $\varepsilon$  es una valor constante de 0.75 para puntas Berkovich o Vickers,  $S = dF/dh$  es la rigidez de contacto que se define como la pendiente de la curva de descarga inicial. El módulo elástico ( $E_{IT}$ ) fue calculado a partir de la ecuación 3.12 [93].

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (3.12)$$

Donde  $\nu_s$  es la relación de Poisson de la muestra;  $\nu_i$  es la relación de Poisson del indentador (para indentadores de diamante,  $\nu = 0.07$ );  $E_i$  es el módulo elástico del indentador (para

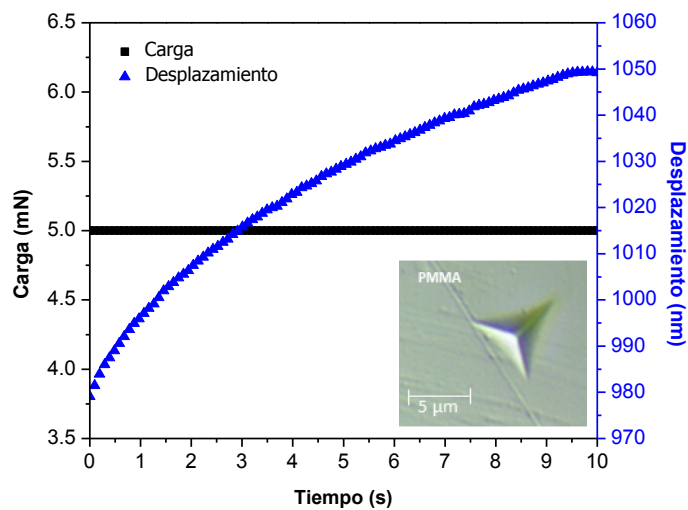
indentadores de diamante,  $E = 1140 \text{ GPa}$ );  $E_r$  es el módulo reducido calculado con la ecuación 3.13.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A_p}} S \quad (3.13)$$

De igual forma, se obtuvo el desplazamiento de indentación ( $C_{IT}$ ) conocido en inglés como “indentation creep” que se define como el cambio en la profundidad que ocurre a una carga constante [91]. Por lo tanto, éste parámetro se calcula a partir de la sección de pausa a carga constante de la curva de carga-desplazamiento, como se muestra en la Figura 3.22. El desplazamiento de indentación se calculó con la ecuación 3.14:

$$C_{IT} = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100 \quad (3.14)$$

Una manera clara de visualizar el fenómeno de desplazamiento de la indentación es graficando el desplazamiento o profundidad de la indentación en función del tiempo, como se muestra en la Figura 3.23. El fenómeno de desplazamiento de la indentación es generalmente observado en algunos polímeros y biomateriales que exhiben comportamiento viscoelástico o tiempo-dependientes [95].



**Figura 3.23.** Curva de desplazamiento del indentador en función del tiempo a una carga constante (periodo de pausa) del PMMA y su respectiva impresión residual.

### **3.8.2 Ensayo de tracción**

Los ensayos mecánicos permiten la determinación de datos específicos de los termoplásticos (resistencia y módulo elástico) necesarios para su aplicación en el diseño de ingeniería o en el control de calidad. El ensayo de tracción consiste en deformar una probeta, a lo largo de su eje mayor, a velocidad constante y aplicar fuerza hasta su rotura. Las probetas pueden ser moldeadas por inyección, o mecanizadas a partir de placas moldeadas por compresión. Se les da un acondicionamiento normalizado. Ambos extremos de la probeta se sujetan fuertemente en las mordazas de una máquina de ensayo, las mordazas se separan a velocidad constante, tirando de la probeta desde ambos extremos. El esfuerzo es registrado gráficamente frente a la deformación (alargamiento). Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayo universal INSTRON 3369 (Figura 3.24) con mordazas accionadas por aire y siguiendo el procedimiento de la norma D882-12. Las probetas de ensayo consistieron en tiras de 7 mm de ancho, 0.5 mm de espesor y una longitud de 175 mm, con una distancia inicial entre las mordazas de 125 mm, los 50 mm restantes se consideraron para sujetar en las mordazas. Los ensayos se realizaron a una velocidad constante de 12.5 mm/min a temperatura ambiente utilizando 6 probetas por sistema.



**Figura 3.24.** Máquina de ensayo universal INSTRON 3369 (CICATA-IPN-Unidad Altamira).



A partir de los ensayos se obtuvieron los valores promedios de carga máxima, módulo de Young, esfuerzo de tracción y porcentaje de deformación. El módulo de Young (módulo elástico) se calcula trazando una tangente a la porción lineal inicial de la curva carga-extensión, seleccionando cualquier punto de esta tangente y dividiendo el esfuerzo de tracción por la deformación correspondiente. El esfuerzo de tracción se calcula dividiendo la carga máxima por la sección transversal mínima original de la probeta. La deformación se calcula dividiendo la extensión al momento de la rotura de la probeta por la longitud inicial calibrada de la probeta y multiplicando por 100.

La Figura 3.25 muestra una curva típica esfuerzo-deformación obtenida en un ensayo a corto plazo, en el que el esfuerzo aplicado varía de forma constante. La curva esfuerzo-deformación puede dividirse en varios tramos OABCD. El primer tramo de la curva OA es lineal y muestra una proporcionalidad entre esfuerzo y deformación, es decir, el material se comporta siguiendo la ley de Hooke. El punto A se conoce como límite de proporcionalidad. Aunque en el tramo AB ya no hay proporcionalidad entre esfuerzo y deformación, el material todavía se comporta como elástico, es decir, la deformación desaparece totalmente cuando cesa el esfuerzo.

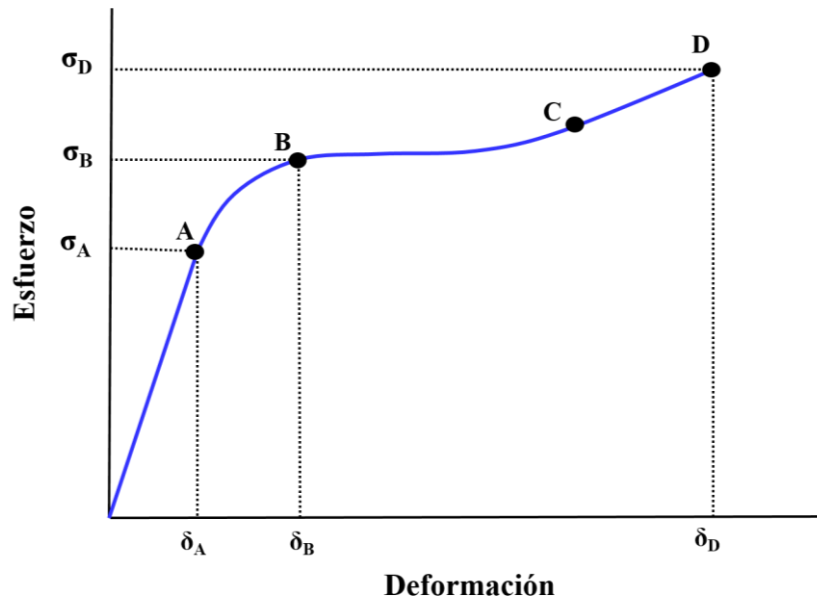
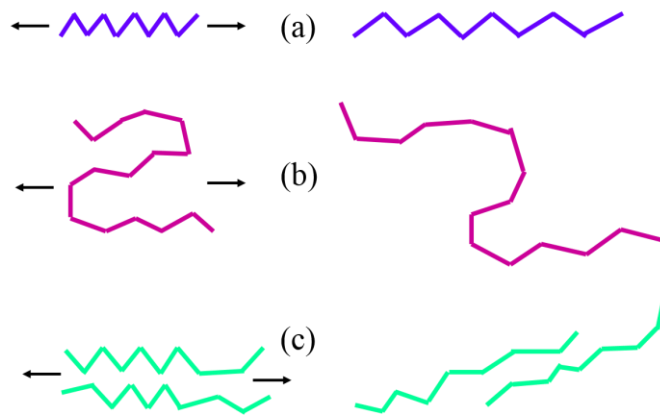


Figura 3.25. Curva típica esfuerzo-deformación de un plástico.

Las deformaciones por debajo del punto A son relativamente pequeñas y se asocian con la extensión de los enlaces existentes entre los átomos de las moléculas de plástico, como se muestra en la Figura 3.26a. Este tipo de deformación es instantánea y completamente recuperable. No hay desplazamiento de unas moléculas respecto a otras. La deformación que tiene lugar entre los puntos A y B es consecuencia del estiramiento de moléculas que se encuentran enrolladas entre sí mismas, como se representa en la Figura 3.26b. Tampoco en este caso hay desplazamiento de unas moléculas sobre otras, por lo que la deformación es recuperable, aunque no de forma instantánea.



**Figura 3.26.** Tipos de deformación de las moléculas: a) por extensión de enlaces, b) por desenrollamiento de moléculas y c) por desplazamiento.

A partir del punto B, la deformación deja de ser elástica, por lo que este punto recibe el nombre de límite elástico o punto de fluencia. Los esfuerzos y deformaciones correspondientes a este punto reciben el nombre de esfuerzo límite y deformación límite, respectivamente. Las deformaciones producidas por encima del límite elástico dejan de ser recuperables, debido a que son consecuencia del deslizamiento de unas moléculas respecto a otras (Figura 3.26c). Las moléculas que se han desplazado no pueden volver a su posición original, por lo que la deformación es irreversible. En este caso el material ya no se comporta como un cuerpo elástico sino como un sólido plástico.

El tramo BC, es aproximadamente horizontal, como consecuencia de que el material se hace dúctil y fluye con un esfuerzo prácticamente constante. Después del punto C, puede ocurrir que para seguir deformando el material hay que aplicar un esfuerzo algo mayor,

debido a que el material puede haber sufrido una serie de deformaciones plásticas (que han tenido lugar durante el tramo BC de la curva) que hayan dado origen a una alteración de la estructura provocando un ligero reforzamiento. El punto final D corresponde al momento en que el material rompe, con un esfuerzo de rotura  $\sigma_D$  que recibe el nombre de resistencia a la rotura y una deformación  $\delta_D$  que en el caso de ensayos de tracción se llama alargamiento a la rotura. La pendiente de la parte proporcional de la curva (tramo OA) se conoce como módulo de Young o simplemente módulo [96].

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

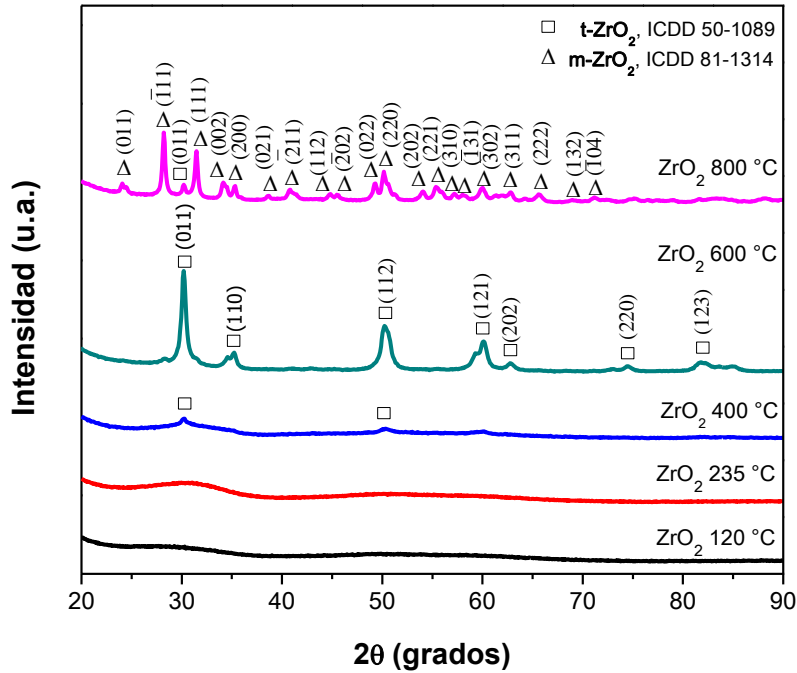
### **4.1 SISTEMAS HÍBRIDOS PMMA/ZrO<sub>2</sub>**

#### **4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)**

Los polvos de ZrO<sub>2</sub> obtenidos por el proceso sol-gel fueron secados a 120 °C para eliminar los disolventes, agua y materia orgánica presente. Asimismo, fueron tratados térmicamente a 235, 400, 600 y 800 °C con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la fase y tamaño de cristal. De hecho, es conocido, que las propiedades del ZrO<sub>2</sub> dependen de su fase cristalina, por ejemplo, la fase tetragonal del ZrO<sub>2</sub> presenta una mayor resistencia a la fractura en comparación con las fases cúbica y monoclinica [97]. En la Figura 4.1, se muestran los difractogramas obtenidos al analizar los polvos de ZrO<sub>2</sub> tratados térmicamente a distintas temperaturas. En estos patrones se observa que el ZrO<sub>2</sub> presenta una respuesta amorfa a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas puede observarse un incremento importante en la cristalinidad del material. El estado amorfo del ZrO<sub>2</sub> a temperaturas de 120 °C y 235 °C es debido a que no se aporta la energía suficiente para eliminar el agua y compuestos orgánicos presentes. La cristalización de la fase tetragonal en el ZrO<sub>2</sub> puro preparado por el proceso sol-gel, se ha reportado a bajas temperaturas, cerca de los 300 °C. Esto debido a la formación de ZrO<sub>2</sub> microcristalino y a las condiciones de preparación [98].

Por otra parte, el ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 400 °C presenta un patrón cercanamente amorfo con señales de muy baja intensidad en  $2\theta=30.2^\circ$ ,  $50.3^\circ$  y  $60.2^\circ$ , correspondientes a las reflexiones de los planos (011), (112) y (121) respectivamente, estas reflexiones pertenecen a la fase tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>, ICDD 50-1089). Cuando se aumenta la temperatura de tratamiento del óxido a 600 °C se observan señales más definidas y de mayor intensidad

pertenecientes a la misma fase, manifestando el aumento de la cristalinidad del  $\text{ZrO}_2$  con la temperatura. Cabe mencionar que la fase tetragonal junto con la fase cúbica son las más utilizadas en aplicaciones de ingeniería, a pesar de que su estabilidad a bajas temperaturas es muy pobre [99].

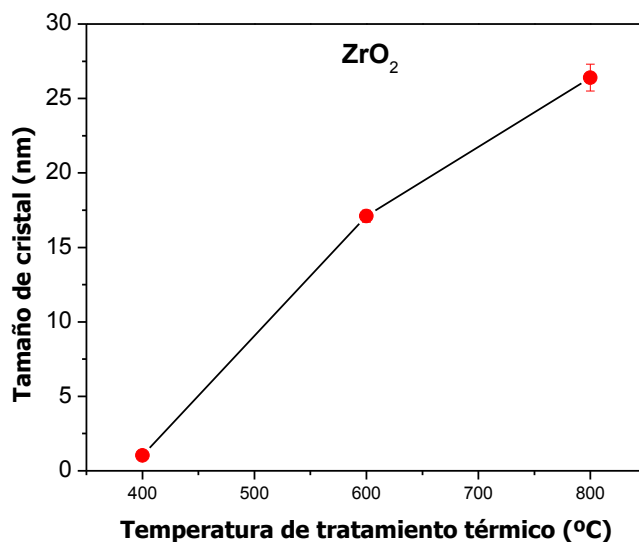


**Figura 4.1.** Difractogramas del  $\text{ZrO}_2$  tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

El  $\text{ZrO}_2$  tratado a 800 °C presenta señales más intensas en  $2\theta = 28.1^\circ$ ,  $31.4^\circ$ ,  $34.1^\circ$  y  $50.1^\circ$  que corresponden a las reflexiones de los planos cristalográficos  $(\bar{1}11)$ ,  $(111)$ ,  $(002)$  y  $(022)$  de la fase monoclinica (m- $\text{ZrO}_2$ , ICDD 81-1314). A 800 °C la intensidad de la señal en el plano  $(011)$  disminuye en relación a 600°C por la transformación de tetragonal a monoclinica. Es común encontrar la zirconia en su forma monoclinica ya que esta fase es estable a temperatura ambiente [99]. Asimismo, se determinó el tamaño de cristal del  $\text{ZrO}_2$  utilizando la señal más intensa mediante la ecuación de Scherrer [100]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta_\beta} \quad (4.1)$$

Donde  $D$  es el tamaño promedio de cristalita,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada ( $1.54056 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  es la posición de la señal de difracción de la muestra y  $\beta$  es el ancho a la altura media de la señal de difracción en radianes. Los tamaños de cristal para el  $\text{ZrO}_2$  tratado térmicamente a 400, 600 y 800 °C fueron  $1.03 \pm 0.05$ ,  $17.1 \pm 0.4$  y  $26.4 \pm 0.9$  nm, respectivamente, observando un incremento en el tamaño de cristal con el aumento de temperatura de tratamiento (Figura 4.2).



**Figura 4.2.** Crecimiento del tamaño de cristal del  $\text{ZrO}_2$  con respecto a la temperatura de tratamiento térmico.

Por otra parte, las propiedades de los polímeros no solo están relacionadas con su naturaleza química, sino también con factores como la distribución y magnitud de la cristalinidad, distribución de longitud de cadenas, naturaleza y cantidad de aditivos (cargas, refuerzos y plastificantes), que separan, desplazan u orientan a las macromoléculas entre sí. En la Figura 4.3 se muestran los difractogramas obtenidos para el PMMA puro y los sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$  con 0.5 y 1 % en peso de  $\text{ZrO}_2$  tratado térmicamente a 120, 235, 400, 600 y 800 °C. El PMMA puro presenta una señal ancha en  $2\theta = 13.5^\circ$ , típica de un material amorfo, junto con dos bandas de baja intensidad centradas en  $2\theta = 30.3^\circ$  y  $42.4^\circ$ . La naturaleza amorfa del PMMA es explicada por la estructura grande e irregular del monómero metilmetacrilato que impide que las cadenas del polímero se dispongan de manera ordenada. Al llevar a cabo la adición de 0.5 % en peso de  $\text{ZrO}_2$  tratado

térmicamente a las diferentes temperaturas, se observan las mismas señales características del PMMA puro sin la presencia de nuevas reflexiones ni aumento en la intensidad de las ya existentes. Este resultado sugiere que el 0.5 % en peso de  $ZrO_2$  adicionado a la matriz polimérica no modifica la estructura amorfa del PMMA. Los difractogramas obtenidos con la adición de 1% en peso de  $ZrO_2$  tratado térmicamente a 120, 235 y 400 °C muestran la permanencia de la estructura amorfa. Por el contrario, con la adición de 1 % en peso de  $ZrO_2$  tratado térmicamente a 600 °C, se observa la presencia de dos nuevas reflexiones pertenecientes al plano cristalográfico (011) de la fase tetragonal del  $ZrO_2$  (t- $ZrO_2$ ) y al plano (111) de la fase monoclinica del  $ZrO_2$  (m- $ZrO_2$ ).

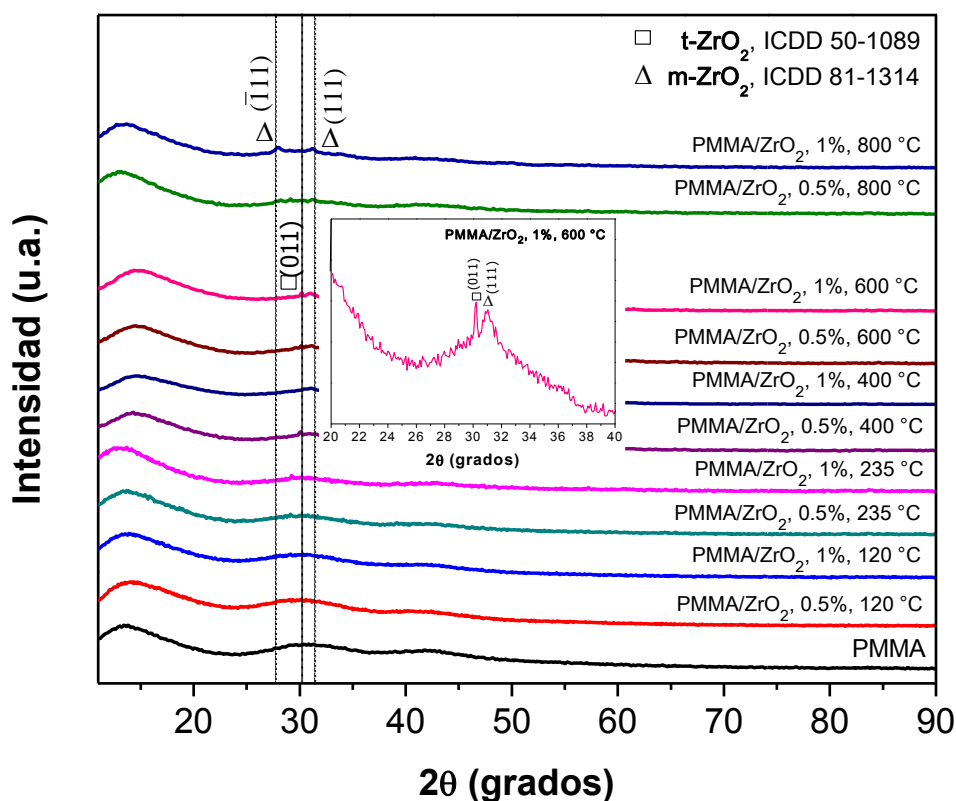


Figura 4.3. Difractogramas del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ .

Asimismo, con la adición de 1% en peso de  $ZrO_2$  tratado térmicamente a 800 °C, se observan dos señales de baja intensidad correspondientes a los planos  $(\bar{1}11)$  y (111) que forman parte de la estructura m- $ZrO_2$ . Por lo tanto, la adición de 1% en peso del  $ZrO_2$  tratado a altas temperaturas no modifica la naturaleza amorfa del PMMA, lográndose

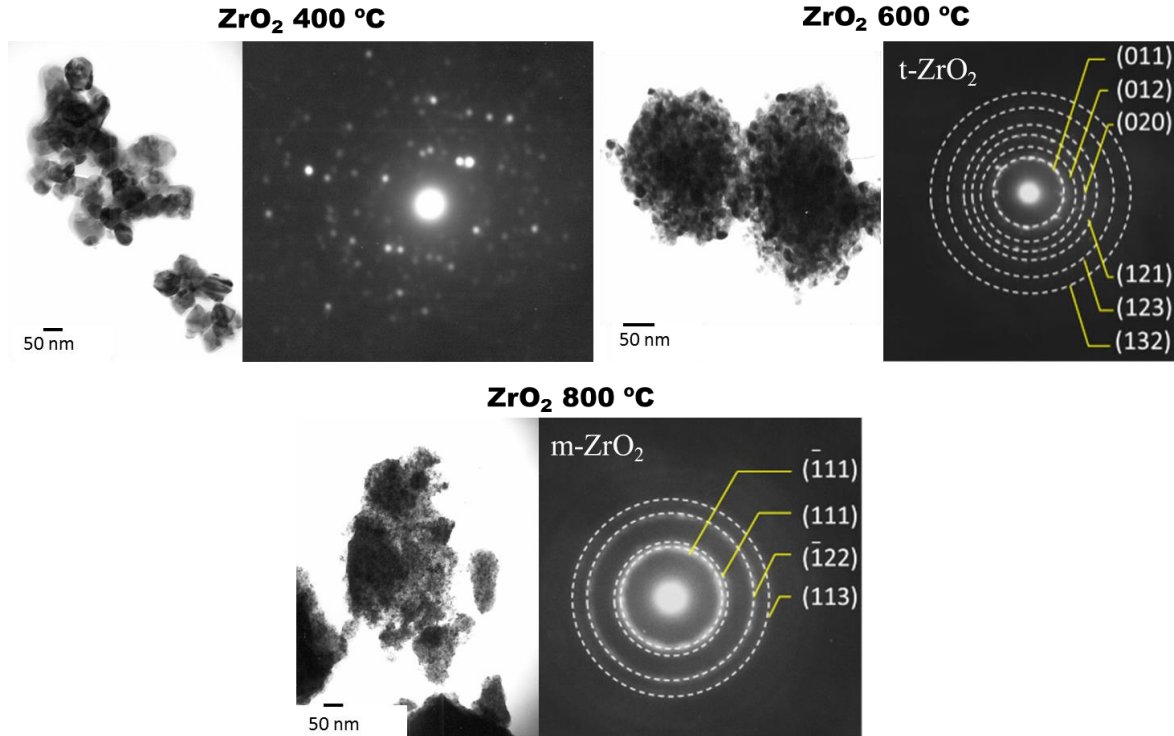
observar solamente los dominios cristalinos del  $ZrO_2$  embebido en la matriz de PMMA. Es importante subrayar que las regiones amorfas le confieren una mayor dureza a un polímero, es decir, le otorgan habilidad para poder plegarse sin romperse. Además, los polímeros poco cristalinos como el PMMA, presentan una transparencia excelente. Por el contrario, en los plásticos altamente cristalinos las esferulitas refractan la luz en forma individual, con lo que no se obtiene una transparencia del material; muy pocas moléculas poliméricas son totalmente opacas, por lo que la opacidad se obtiene al utilizar cargas o pigmentos. La cristalinidad hace que los materiales sean resistentes, pero también quebradizos. Cabe mencionar que ningún polímero es completamente cristalino. Un polímero totalmente cristalino sería demasiado quebradizo como para ser empleado como plástico.

#### **4.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Con el fin de determinar el tamaño de cristal y confirmar la fase obtenida por XRD, los polvos de  $ZrO_2$  fueron analizados por TEM. La Figura 4.4 muestra las imágenes de TEM de campo claro con su correspondiente patrón de difracción de área selecta (SAEDP) del  $ZrO_2$  tratado térmicamente a 400, 600 y 800 °C. Las micrografías de TEM muestran que los polvos de  $ZrO_2$  consisten de nanocristales con una distribución de tamaños variable y alto grado de aglomeración.

De acuerdo a la literatura, a medida que el tamaño de cristal disminuye en su superficie se encontrará un número más grande de átomos que los que se encuentran en su interior. Por ejemplo, un cristal de 30 nm tiene 5% de sus átomos en su superficie, a 10 nm 20% de sus átomos, y a 3 nm 50% de sus átomos. Por lo tanto, los nanocristales tienen un área superficial mucho mayor por unidad de masa en comparación con cristales más grandes. Como las reacciones químicas catalíticas y de crecimiento ocurren en la superficie, esto significa que una masa de material en forma de nanocristales será mucho más reactivo que la misma masa de material compuesto por cristales más grandes. Esto quizá explique la tendencia observada en los nanocristales a formar aglomerados.





**Figura 4.4.** Imágenes de TEM y patrones de difracción de área selecta (SAEDP) del  $ZrO_2$  tratado a diferentes temperaturas.

Los polvos de  $ZrO_2$ , tratados térmicamente a 400 °C, están compuestos por cristales de aproximadamente 35-80 nm de diámetro. El  $ZrO_2$ , tratado a 600 °C, muestra aglomerados entre 150 y 250 nm formados por cristales irregulares más pequeños de aproximadamente 10 nm, mientras el  $ZrO_2$ , tratado térmicamente a 800 °C, consiste de aglomeraciones cristalinas con tamaños en el intervalo 150 a 450 nm constituidos de cristales más pequeños. En general, se observa una disminución del tamaño de cristal del  $ZrO_2$  con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico. Lo anterior puede ser explicado probablemente a la presencia de fases secundarias que actúan como una impureza u obstáculo que evita el crecimiento de cristales debido al efecto Zener [101]. Cuando los límites en movimiento se conectan a los obstáculos, se genera la fuerza de retardo, esta fuerza puede estimada como:

$$F_r = \frac{3f_r\gamma_b}{2r_p} \quad (4.2)$$

Donde  $f_r$  es el número de obstáculos por unidad de volumen,  $\gamma_b$  es la energía en el límite de grano y  $r_p$  es el radio obstáculo. En general, pequeños cristales forman una fase metaestable, por lo que estos cristales o partículas crecen con el fin de reducir la energía total y la fuerza que impulsa el crecimiento es definida como:

$$F_d = \frac{\alpha \gamma_b}{r} \quad (4.3)$$

Donde  $r$  es el radio de la partícula,  $\gamma_b$  es la energía en el límite de grano y  $\alpha$  es una constante geométrica. Por lo tanto, la presencia de una fuerza de retardo mayor produce una mayor inhibición del crecimiento de cristal. Teniendo en cuenta la ecuación 4.2, el número de obstáculos por unidad de volumen ( $f_r$ ) es el parámetro importante que influye en aumentar la fuerza de retardo para inhibir el crecimiento de cristales.

Los resultados de TEM muestran un efecto contrario con respecto al tamaño de cristal determinado por XRD. Cabe hacer mención que el tamaño de la muestra examinada por XRD es de 5 a 6 órdenes de magnitud mayor a la analizada por TEM. Dependiendo del punto de muestreo en TEM, se puede estar en cualquiera de los extremos de la distribución del tamaño de cristal observado como promedio en XRD. Esto implica que la probabilidad de que los datos obtenidos por TEM sean iguales a los de XRD es muy pequeña a menos que la distribución de tamaños sea muy estrecha. Además, en XRD el tamaño de cristal fue determinado a partir del ancho a la altura media de la señal más intensa, no obstante, el ancho de las señales de difracción no solo es influenciada por el tamaño de cristal, sino también por imperfecciones de la red que producen tensiones elásticas y por las aberraciones geométricas introducidas por características particulares del equipo de difracción de rayos X.

Los SAEDP de los polvos de  $ZrO_2$  tratados térmicamente a 600 y 800 °C muestran anillos concéntricos que confirma que el tamaño de cristal se encuentra en nanoescala. Los SAEDP fueron indexados de acuerdo a las cartas ICDD de las fases tetragonal y monoclinica; por lo tanto, los resultados coinciden con el análisis realizado mediante XRD.

### **4.1.3 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)**

El tamaño de partícula y su distribución es uno de los factores determinantes en las propiedades finales de sistemas híbridos orgánico-inorgánico. Cuanto más pequeño es el tamaño de partícula, mayor es su área superficial y de contacto con la matriz polimérica, generando una mayor transferencia de esfuerzos mecánicos y sinergia de propiedades entre ambos componentes. La distribución del tamaño de aglomerados del  $ZrO_2$  tratado a diferentes temperaturas así como el diámetro hidrodinámico de partícula ( $D_z$ ) e índice de polidispersidad (PDI) calculados mediante la ecuación 3.5 y 3.6 se muestra en la Figura 4.5. El  $ZrO_2$  tratado a 120 °C presenta tamaños de aglomerados de partícula en el intervalo de 459 a 825 nm con mayor concentración en un tamaño de 615 nm, asimismo, a 235 °C se tienen tamaños de aglomerados de partículas entre 615 a 1106 nm predominando un tamaño 825 nm de diámetro. Al incrementar la temperatura de tratamiento térmico a 400 °C se obtienen tamaños en el intervalo de 79 a 122 nm con un mayor número de partículas de 106 nm. Es claro que existe una disminución del tamaño de los aglomerados con respecto a los polvos de  $ZrO_2$  tratados a temperaturas inferiores. Se observa un incremento en el tamaño de aglomerados conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico a 600 °C presentando tamaños entre 396 a 615 nm con mayor concentración de aglomerados de 459 y 531 nm, mientras que a 800 °C se tienen aglomerados en el intervalo de 459 a 1106 nm predominando tamaños de 712 nm.

De igual forma, se puede observar que el tamaño de partícula hidrodinámico incrementa de 693 a 972 nm con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico de 120 a 235 °C. No obstante, cuando se incrementa la temperatura a 400 °C el tamaño disminuye a 109 nm incrementándose nuevamente a altas temperaturas (600 y 800 °C). El tamaño de aglomerados de nanopartículas observado a bajas temperaturas puede estar relacionado con la materia orgánica presente, debido a que pudiera estar contribuyendo a la aglomeración de las mismas. Además, un sistema con índice de polidispersidad igual a uno, se considera como monodisperso, por el contrario si el sistema presenta valores por encima de 1, se considera como polidisperso.

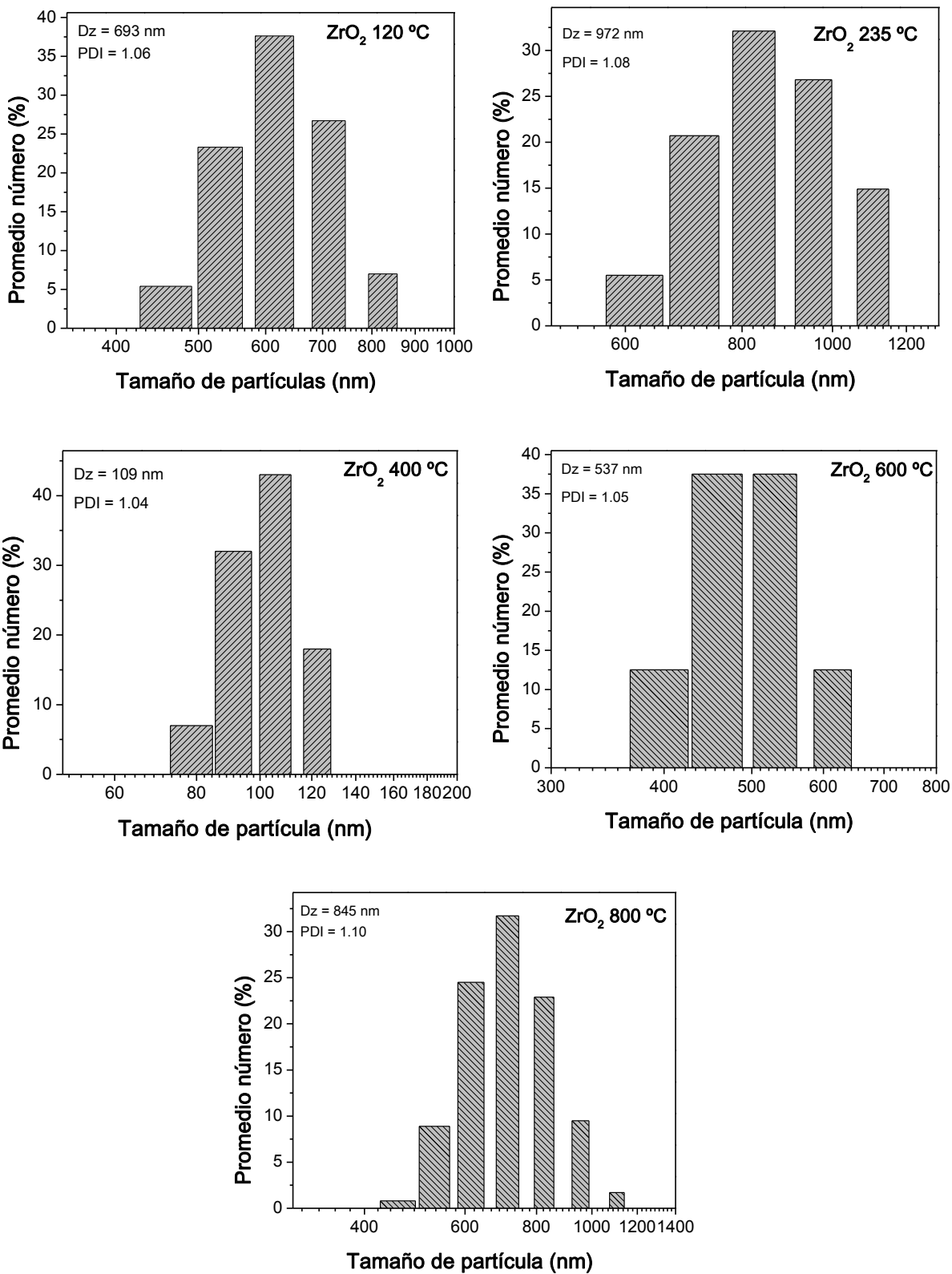


Figura 4.5. Distribución de tamaños de partícula del ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

Se puede observar que en todas las muestras de  $ZrO_2$  se tienen índices de polidispersidad mayores a uno, lo que significa que los aglomerados de nanocristales de  $ZrO_2$  son polidispersos. En general, mediante las mediciones de dispersión dinámica de luz se confirma la tendencia a formar aglomerados de mayor tamaño con el incremento en la temperatura de tratamiento térmico como es observado en las micrografías de TEM.

El tamaño obtenido por DLS es generalmente mayor que el medido por otras técnicas como TEM, BET, etc. Esto se puede atribuir al hecho de que el diámetro hidrodinámico promedio obtenido por DLS corresponde al tamaño de las partículas con pequeñas capas de disolvente, mientras que el determinado a partir de TEM corresponde a la imagen estructural de partículas o cristales adquirida cuando el haz de electrones atraviesa la muestra captando esta interacción mediante una pantalla fluorescente. Por tanto, el tamaño de las partículas a partir de mediciones de TEM no se puede comparar con los valores de las mediciones de DLS [102]. El hecho de que la medición mediante DLS mostrara valores más altos en comparación con TEM, también se puede atribuir al efecto de las partículas grandes sobre el radio hidrodinámico, debido a que DLS proporciona el radio z-promedio. Cualquier otra razón puede consistir en que las partículas de  $ZrO_2$  se aglomeran ligeramente en el disolvente.

Por otro lado, en algunos casos se ha realizado una comparación entre aglomerados obtenidos por DLS y mediante imágenes de TEM. Sin embargo, es necesario considerar que en una suspensión sin aglomerados, el diámetro de partícula obtenido por DLS será similar o ligeramente mayor al obtenido por TEM. Si las partículas son aglomeradas, la medición de DLS es generalmente mucho mayor al tamaño obtenido por TEM y puede tener un alto índice de polidispersidad. Las partículas grandes dispersan mucho más la luz, incluso un pequeño número de partículas grandes puede enmascarar la contribución de partículas más pequeñas [103]. Por lo tanto, en este trabajo no se consideró pertinente realizar una comparación entre ambas técnicas y si no solo como técnicas complementarias.

#### **4.1.4 Microscopía Confocal de Barrido Láser (CLSM)**

La microscopía confocal de barrido láser es una técnica que ha sido poco explotada en el campo de materiales; sin embargo, dentro de sus aplicaciones destacan los estudios de separación de fases en mezclas de polímeros binarios, superficies de fractura de aleaciones, esfuerzos residuales en compuestos metal-fibra y en la microvisualización de la corrosión [104]. Esta técnica permite escanear los diferentes planos x-y correspondientes a diferentes profundidades de la muestra [105]. En este trabajo, la estructura tridimensional revela la posición espacial de las partículas en todas las direcciones, siendo de importancia para evaluar los efectos sobre las propiedades ópticas, térmicas y mecánicas. Es bien conocido que la distribución de las nanopartículas juega un papel importante en las propiedades finales de sistemas híbridos.

Es importante mencionar que en estas mediciones debe tomarse en cuenta el fenómeno de fluorescencia. La fluorescencia es la propiedad de algunas especies químicas de emitir luz al recibir una radiación. Al utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, se excita a los electrones de ciertas moléculas y provoca que emitan luz de una menor energía o mayor longitud de onda, generalmente luz visible [106]. Las moléculas poseen diferentes estados llamados niveles de energía, al hacer incidir un haz de luz se excita la muestra desde su estado electrónico basal (estado electrónico de baja energía), a uno de los diferentes estados vibracionales del estado electrónico excitado mediante la absorción de un fotón de luz. Debido a procesos de desactivación, la molécula excitada pierde energía vibracional y pasa a un estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado. La molécula desciende luego a uno de sus niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de sus niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tienen diferentes energías y por tanto diferentes frecuencias (Figura 4.6). Los procesos de desactivación que ocurren además de la emisión de fotones de radiación, se deben fundamentalmente a la relajación vibracional y a la conversión interna.

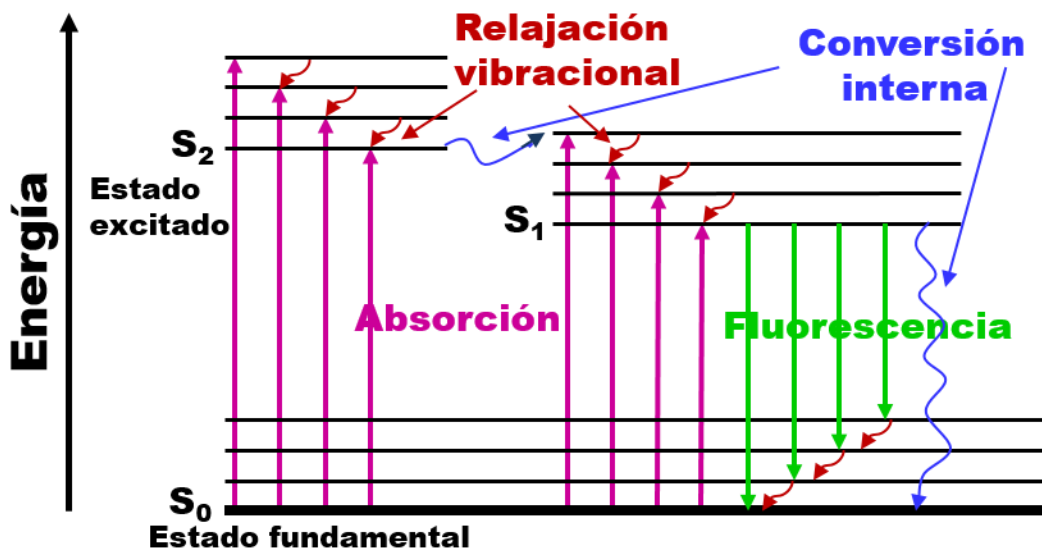
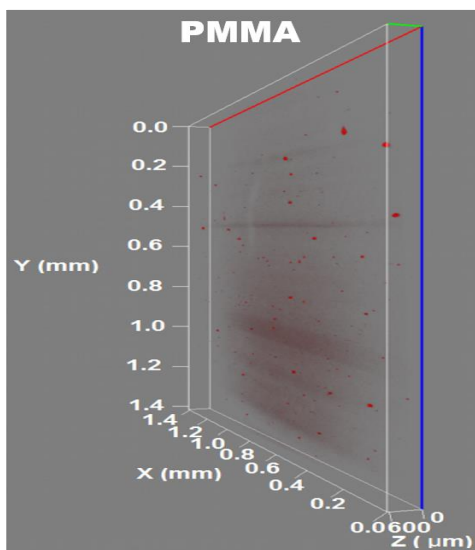


Figura 4.6. Diagrama de Jablonski simplificado.

La relajación vibracional es consecuencia de las colisiones entre las moléculas de las especies excitadas. Este es un proceso de relajación tan efectivo que cuando existe la fluorescencia, las transiciones se dan lugar desde el nivel más bajo del estado electrónico excitado, no obstante el electrón puede volver a cualquiera de los niveles vibracionales del estado fundamental. Una consecuencia de esto es la emisión fluorescente, para una transición electrónica dada se desplaza hacia longitudes de onda más largas respecto a la banda de absorción. La conversión interna se debe a procesos intermoleculares por los que la molécula pasa a un estado electrónico de menor energía sin emisión de radiación. Todas las especies absorbentes tienen potencial para ser fluorescentes; pero no lo hacen porque su estructura permite otros mecanismos de relajación sin radiación que ocurren con mayor rapidez que la emisión de fluorescencia. Lo que parece que ocurre es el solapamiento de los niveles de energía vibracional, con lo que es más probable la pérdida de energía por colisiones, que la emisión de un fotón.

En la Figura 4.7 se presenta la imagen CLSM en 3D del PMMA puro. La matriz polimérica emite fluorescencia a una longitud de onda de 461 nm, aunque se observa claramente poca fluorescencia por parte de misma.



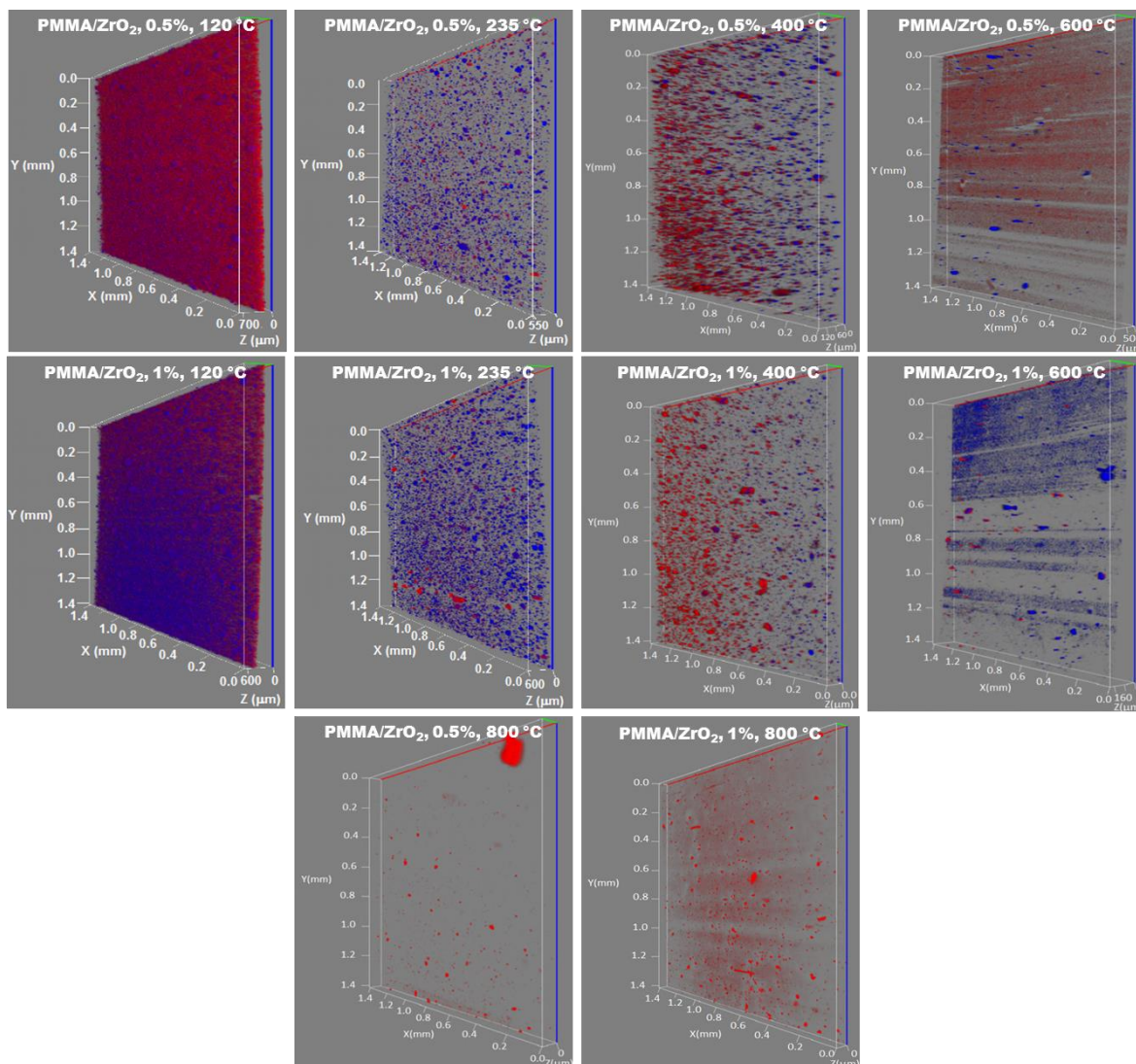
**Figura 4.7.** Imagen CLSM en 3D del PMMA puro.

En la Figura 4.8 se muestran las imágenes 3D de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a las diferentes temperaturas. La parte en color rojo corresponde a la fluorescencia de la matriz polimérica y en color azul a las partículas de ZrO<sub>2</sub> ( $\lambda = 500$  nm). De estas imágenes se observa que los sistemas híbridos con 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 120 °C presentan formación de aglomerados, con una morfología irregular como resultado de la alta energía superficial de las nanopartículas al presentar tamaños más pequeños. La generación de aglomerados produce un desaprovechamiento de la gran área superficial que presentan las nanopartículas y, por lo tanto de su funcionalidad. Además, la presencia de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 120 °C, aumenta la fluorescencia de la matriz polimérica debido a la presencia de materia orgánica que interactúa directamente con el PMMA o también puede ser atribuido a la fluorescencia de partículas que se encuentran en capas inferiores que hace parecer que flourece la matriz polimérica.

Por otra parte, en los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado a 235 y 400 °C se observa una distribución más homogénea del óxido dentro del PMMA, pero tiende a formar aglomerados con morfología irregular. Además, los óxidos tratados a 600 y 800 °C tienden a formar aglomerados de mayor tamaño. Lo anterior también puede



ser atribuido a que con el incremento del tamaño de cristal, el  $ZrO_2$  disminuye su intensidad de emisión de fluorescencia y como consecuencia la cantidad de aglomerados que se logran observar es menor.

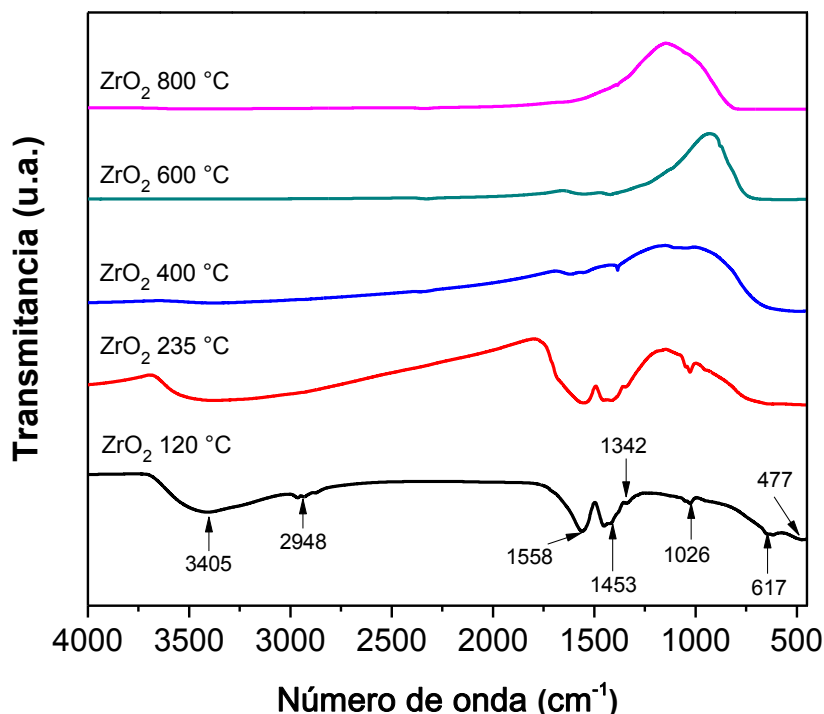


**Figura 4.8.** Imágenes 3D de CLSM de los sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ .

En general, mediante esta técnica se confirma la presencia de aglomerados de nanopartículas dentro de la matriz polimérica debido a la interacción entre las mismas por su alta energía superficial y a los tratamientos térmicos aplicados. Sin embargo, aun cuando las nanopartículas están presentes en forma de aglomerados, éstas presentan una distribución homogénea dentro de la matriz polimérica.

#### 4.1.5 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

El  $\text{ZrO}_2$  tratado térmicamente a 120, 235, 400, 600 y 800 °C fue analizado por FT-IR para detectar los principales grupos funcionales y materia orgánica presente (Figura 4.9). En los espectros se observan cambios en las señales que indican la descomposición y eliminación de compuestos orgánicos conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico. En el  $\text{ZrO}_2$  tratado a 120 °C se observa la presencia de las bandas alrededor de  $3405\text{ cm}^{-1}$  y  $1558\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de estiramiento y deformación de la unión  $-\text{OH}$  debido a la absorción y coordinación de agua o alcohol [107, 108].



**Figura 4.9.** Espectros FT-IR del  $\text{ZrO}_2$  tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

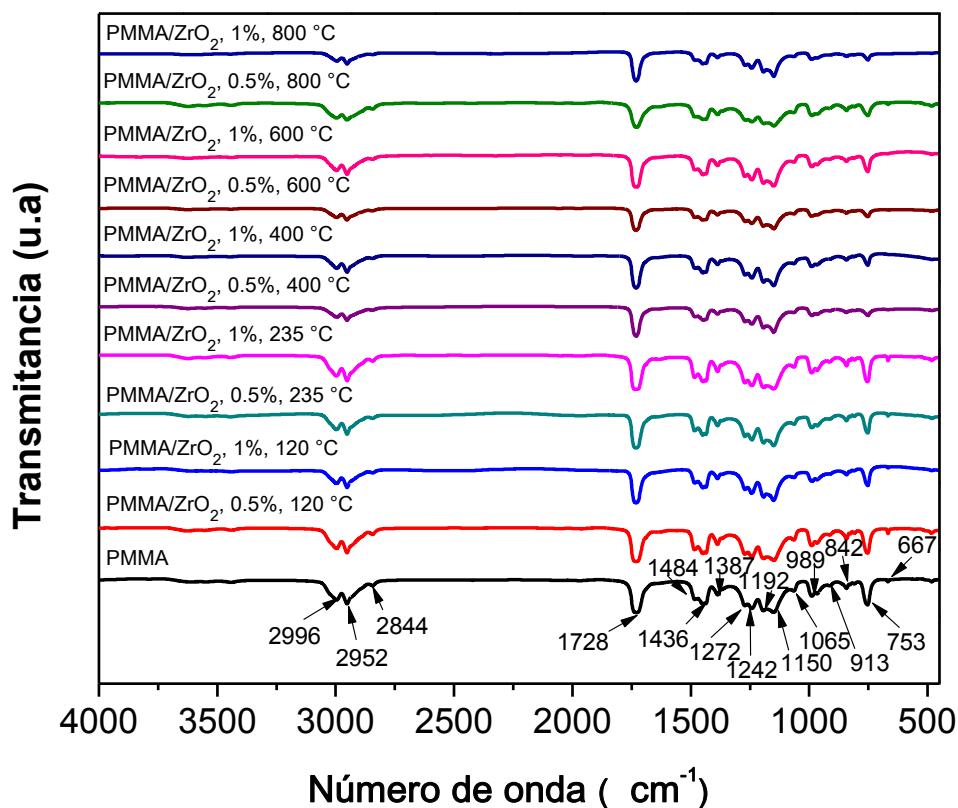
Otras bandas de absorción son observadas a  $1026\text{ cm}^{-1}$  y  $617\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de estiramiento C-O y a la flexión fuera de plano C-OH del isopropanol que fue utilizado como disolvente durante la síntesis. Además, alrededor de  $2948\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de tensión C-H ( $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ) y entre  $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  las deformaciones correspondientes (flexiones), estas bandas son atribuidas a la presencia de radicales propilo del precursor propóxido de zirconio. Lo anterior confirma la existencia de residuos de

materia orgánica y alcohol en los óxidos tratados a bajas temperaturas; sin embargo, a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento, la formación de estas bandas disminuye gradualmente hasta desaparecer. Mohammadi y col. [109] indican que la banda de absorción del grupo (OR) del propóxido de zirconio se encuentra en el intervalo de 1085-1050  $\text{cm}^{-1}$ . En este caso no fue detectada ninguna banda de absorción dentro de este intervalo en los diferentes espectros del  $\text{ZrO}_2$  probablemente debido a que los cuatro grupos (OR) del propóxido de zirconio fueron sustituidos por grupos OH.

El PMMA y los diferentes sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$  obtenidos mediante extrusión también fueron analizados por FT-IR con el objetivo de identificar los principales grupos funcionales presentes en el PMMA y bandas de absorción relacionadas con el grupo éster del PMMA sindiotáctico (s-PMMA), así como estudiar la interacción química entre el  $\text{ZrO}_2$  y la matriz de PMMA. En la Figura 4.10, se muestran los espectros FT-IR obtenidos para el PMMA puro y los sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$  con 0.5 y 1% en peso de  $\text{ZrO}_2$  tratado térmicamente a las distintas temperaturas. En el espectro del PMMA puro, se observan bandas alrededor de 2996, 2952 (asimétrica) y 2844  $\text{cm}^{-1}$  (simétrica) que son asignadas a las vibraciones de estiramiento C-H. Las bandas de vibración de flexión del grupo metilo (- $\text{CH}_3$ ) aparecen a 1484 y 1436  $\text{cm}^{-1}$ , mientras el modo de deformación del grupo metileno (- $\text{CH}_2$ -) aparece alrededor de 1387  $\text{cm}^{-1}$ . Además, la banda de absorción intensa y aguda a 1728  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (C=O). La bandas a 753 y 842  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a la vibración de flexión fuera de plano del grupo C=O y a la deformación de las vibraciones O-C-O del PMMA, respectivamente.

Diferentes autores han realizado asignaciones particulares a las bandas de absorción del PMMA en el espectro de infrarrojo. En particular, es generalmente aceptado que en el intervalo de 1050-1300  $\text{cm}^{-1}$  existen por lo menos cinco bandas de absorción asociadas con el grupo éster para el s-PMMA [110]. Las diferentes posibilidades de posiciones rotacionales (conformaciones de PMMA) del grupo éster parecen producir diferentes constantes de fuerza por lo que las variaciones de absorción de las bandas deben estar relacionadas con las diferentes conformaciones de PMMA. Entre ellas, se observa la vibración C-C-O acoplada con la vibración C-O a 1272 y 1242  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$  y  $\nu_2$ ) asociadas

con las conformaciones *cis* y *trans* del grupo éster, respectivamente [111]. Las bandas a 1192 y 1150  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$  y  $\nu_4$ ) son asignadas al estiramiento de la cadena principal acoplada con deformaciones internas C-H. Finalmente, la banda a 1065  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_5$ ) es atribuida al arreglo zig-zag en el plano de los átomos de carbono de la cadena principal [112]. Con base a lo anterior, se confirma que el PMMA utilizado en esta investigación presenta principalmente configuración sindiotáctica. Es bien conocido, que la estabilidad térmica del PMMA cambia de acuerdo al peso molecular y tacticidad: en una atmósfera inerte, la forma sindiotáctica del PMMA muestra una temperatura de degradación mayor que la forma isotáctica, lo cual es atribuido a que la primera presenta una movilidad de las cadenas mucho más lenta [113].



**Figura 4.10.** Espectros FT-IR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

Por otro lado, al adicionar el ZrO<sub>2</sub> tratado a las diferentes temperaturas (120-800°C) dentro del PMMA (Figura 4.10), no se observaron desplazamientos en las bandas de absorción con respecto al PMMA puro, además de que no se logró la detección de un nuevo enlace debido

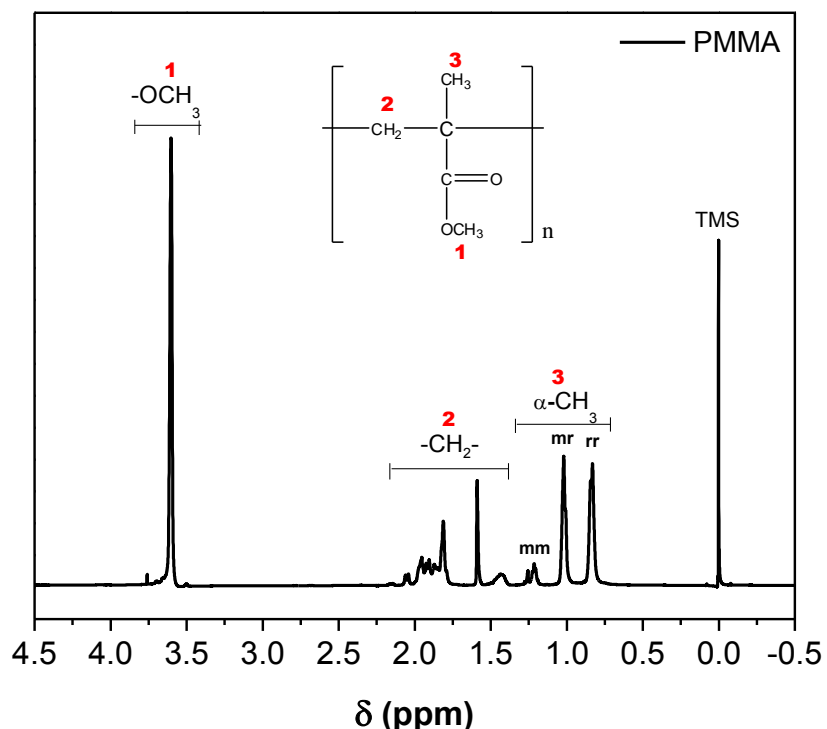
a la influencia del ZrO<sub>2</sub>. Lo anterior puede deberse a que con la adición del ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 120 y 235 °C, las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento y flexión C-H, se traslapan con las presentes en el PMMA puro. Con respecto a la adición del ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 400, 600 y 800 °C, estos óxidos no presentan bandas de absorción características, por lo tanto no existe ninguna banda de absorción que se suma a las presentes en el PMMA puro. Sin embargo, se observa una reducción en la intensidad de la banda del grupo C=O a 1735 cm<sup>-1</sup>, lo cual es característico de una interacción débil entre el ZrO<sub>2</sub> y el PMMA con la adsorción del polímero sobre la superficie inorgánica vía grupo metoxicarbonil (-C(O)OCH<sub>3</sub>), específicamente del grupo carbonilo [44, 114].

#### 4.1.6 Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

El PMMA y los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> obtenidos mediante extrusión fueron caracterizados por <sup>1</sup>H-NMR y <sup>13</sup>C-NMR para determinar el porcentaje de sindiotacticidad y confirmar la formación de enlaces y/o interacciones secundarias entre los grupos presentes en el PMMA y el ZrO<sub>2</sub>. Es bien conocido que tanto el ordenamiento espacial de la estructura química en macromoléculas (tacticidad), como la presencia de enlaces primarios y uniones secundarias influye en las propiedades físicas de los polímeros. En la Figura 4.11, se muestra el espectro <sup>1</sup>H-NMR del PMMA puro, donde los protones metoxi (-OCH<sub>3</sub>) presentes en el PMMA presentan una señal simple intensa a 3.60 ppm, mientras los protones de metileno (-CH<sub>2</sub>-) muestran una señal múltiple en el intervalo de 2.2-1.5 ppm. Además, las señales a 1.22, 1.01 y 0.83 ppm están relacionadas a las configuraciones isotáctica (mm), atáctica (mr) y sindiotáctica (rr) de los protones α-metilo (α-CH<sub>3</sub>), respectivamente. Por otro lado, se determinó la tacticidad mediante la integración de las señales de los espectros <sup>1</sup>H-NMR correspondiente a cada configuración (sindiotáctica, atáctica e isotáctica) presente en el PMMA puro. El cálculo del porcentaje de sindiotacticidad (r) se realizó de acuerdo a Frisch y col. [115] aplicando la ecuación 4.4.

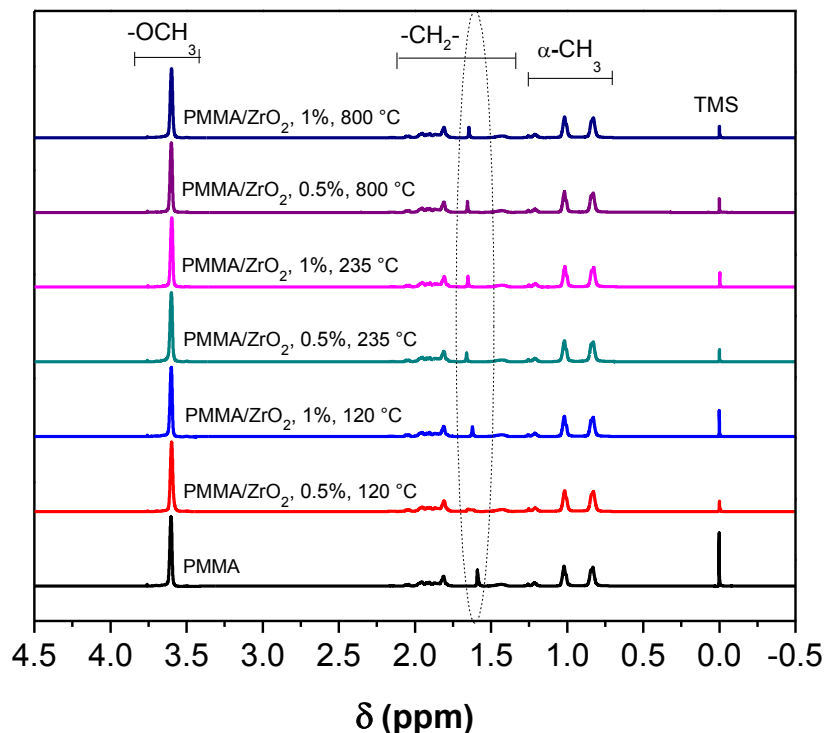
$$\% \text{ Sindiotacticidad} = (r) = \frac{A_{(rr)} + \frac{1}{2} A_{(mr)}}{A_T} \times 100 \quad (4.4)$$

Donde  $A_{(rr)}$  y  $A_{(mr)}$  son las áreas de las señales correspondientes a la configuración sindiotáctica y atáctica, respectivamente.  $A_T$  es la suma de todas las áreas que conforman la tacticidad del PMMA ( $A_{(rr)} + A_{(mr)} + A_{(mm)}$ ). Las proporciones de tacticidad del PMMA puro a nivel de triadas basada en las áreas de los protones  $\alpha$ -metilo fue de 0.48, 0.41 y 0.10 para sindiotático, atáctico e isotático, respectivamente, obteniéndose así un porcentaje de sindiotacticidad para el PMMA puro del 69%. Este resultado confirma la presencia de s-PMMA observado mediante FT-IR.



**Figura 4.11.** Espectro  $^1\text{H-NMR}$  del PMMA puro (750 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

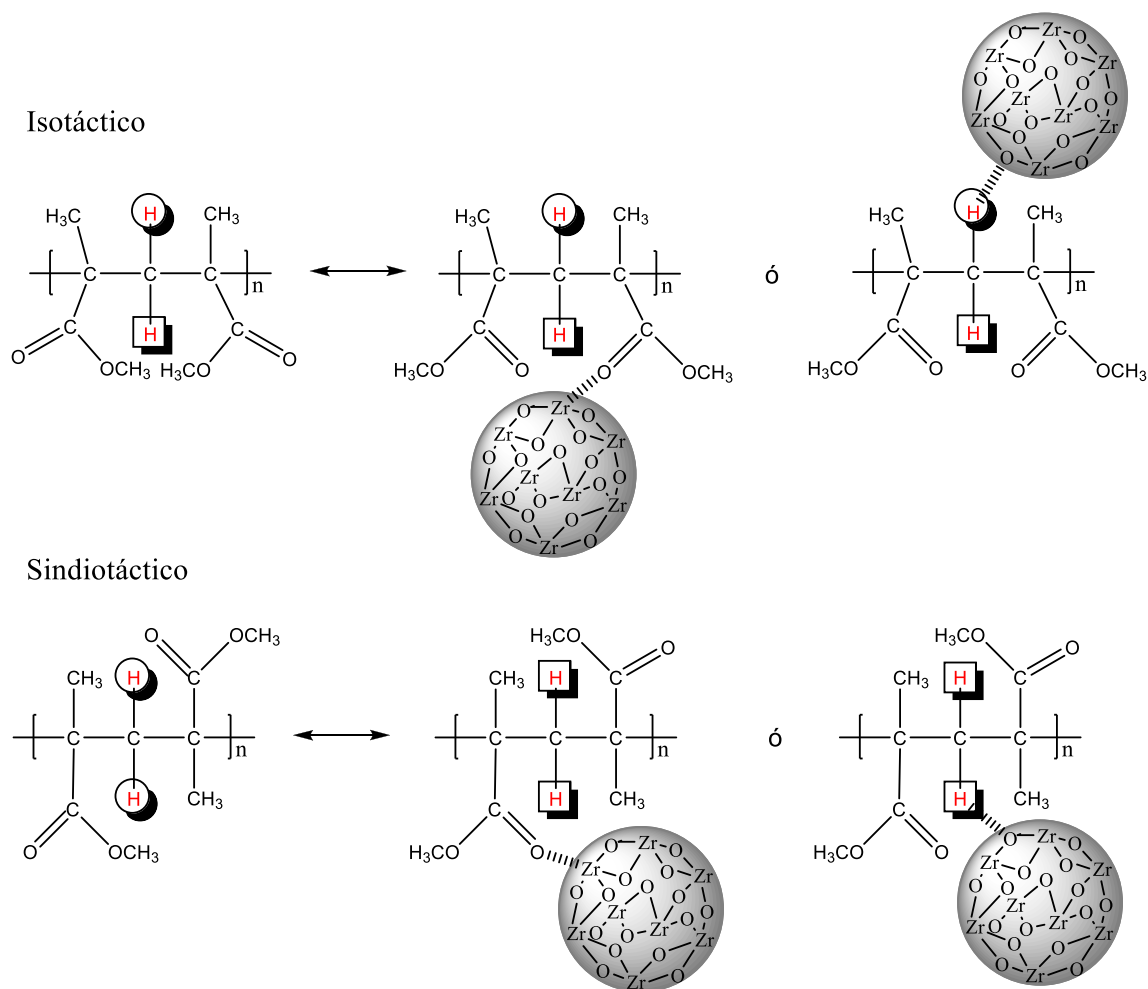
Los espectros  $^1\text{H-NMR}$  de los sistemas PMMA/ $\text{ZrO}_2$  con 0.5 y 1% en peso de  $\text{ZrO}_2$  fueron analizados y comparados con las señales obtenidas en los espectros de referencia del PMMA puro para poder confirmar la existencia de interacciones químicas entre el refuerzo y la matriz polimérica. De acuerdo con la Figura 4.12, se puede observar que los espectros de los sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$  presentan el mismo patrón de señales, sin cambios significativos en los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ , con respecto al PMMA puro, que demuestran la existencia de alguna interacción química entre ambos componentes.



**Figura 4.12.** Espectro  $^1\text{H-NMR}$  del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$  (750 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Sin embargo, la señal correspondiente a los protones de metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) muestra un ligero desplazamiento (0.03-0.07 ppm) con la adición de 0.5 y 1% en peso de  $\text{ZrO}_2$  tratado a distintas temperaturas. Estos ligeros cambios sugieren la existencia de interacciones electrostáticas entre la estructura del  $\text{ZrO}_2$  y el PMMA vía grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) ó interacciones de las partículas inorgánicas directamente con los protones de metileno, como es propuesto en la Figura 4.13. Se muestran las diferentes interacciones tanto para la parte isotáctica como sindiotáctica de PMMA, sin embargo, el polímero utilizado presenta mayor cantidad de fracciones sindiotácticas. Cabe mencionar que la presencia de interacciones secundarias entre el PMMA y el  $\text{ZrO}_2$  es determinante para la mejora de las propiedades térmicas y mecánicas finales de los sistemas híbridos. Asimismo, en los sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$  se observa un mayor desplazamiento químico hacia campos más bajos en  $^1\text{H}$  de los grupos  $-\text{CH}_2-$  conforme se incrementa la temperatura de tratamiento del  $\text{ZrO}_2$  como resultado del incremento del tamaño de los aglomerados de  $\text{ZrO}_2$  y debido a que el enlace hidrógeno es sensible a los efectos estéricos.





**Figura 4.13.** Interacción electrostática entre el PMMA y la superficie del  $ZrO_2$ .

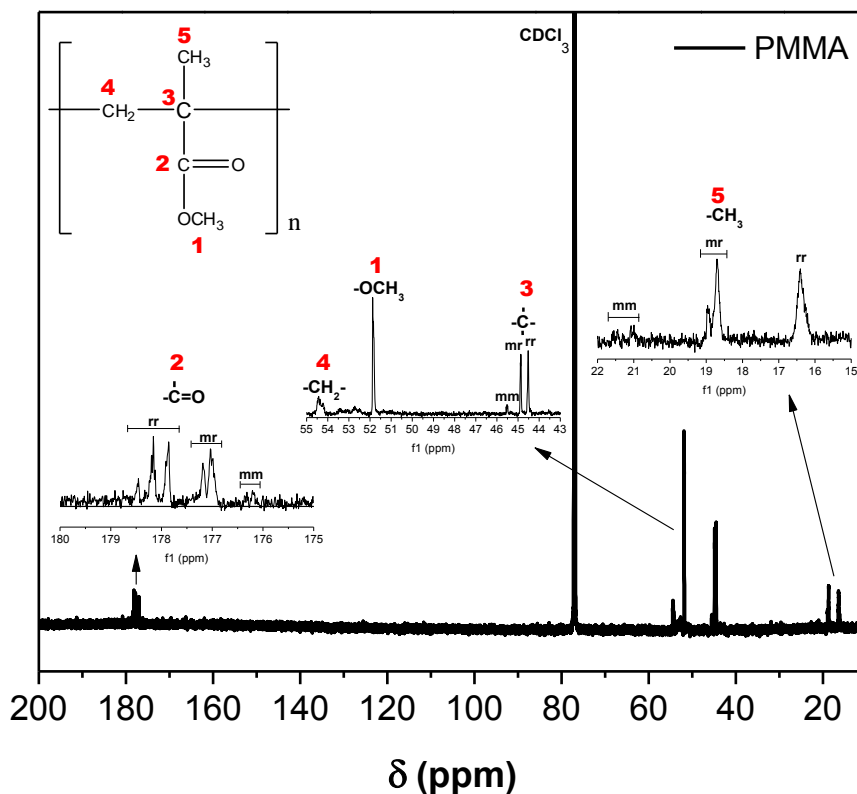
Por otro lado, pueden observarse patrones similares de tacticidad (mm, mr y rr); predominando en todos los sistemas, la configuración sindiotáctica. Al igual que en el PMMA puro, se determinó la tacticidad a nivel de triadas mediante la integración de las señales con configuración mm, mr y rr de los protones  $\alpha$ -metilo presentes en los sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ . Considerando la señal  $\alpha$ -metilo de los sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$  con partículas tratadas a diferentes temperaturas, la proporción de sindiotacticidad fue de 0.47 a 0.48 (Tabla 4.1), representando de acuerdo a la ecuación 4.4, un porcentaje de sindiotacticidad entre el 68 y 69%. Los polímeros isotáticos y sindiotáticos tienen regularidad estructural; esta propiedad se ve reflejada en su mayor resistencia mecánica y más alta temperatura de fusión.



**Tabla 4.1.** Valores de tacticidad del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> determinados por <sup>1</sup>H-NMR.

Muestra	$\alpha$ -metilo		
	rr	mr	mm
PMMA	0.48	0.41	0.10
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 120 °C	0.47	0.41	0.10
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 120 °C	0.48	0.41	0.09
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 235 °C	0.48	0.41	0.09
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 235 °C	0.48	0.41	0.09
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 800 °C	0.48	0.41	0.09
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 800 °C	0.48	0.41	0.09

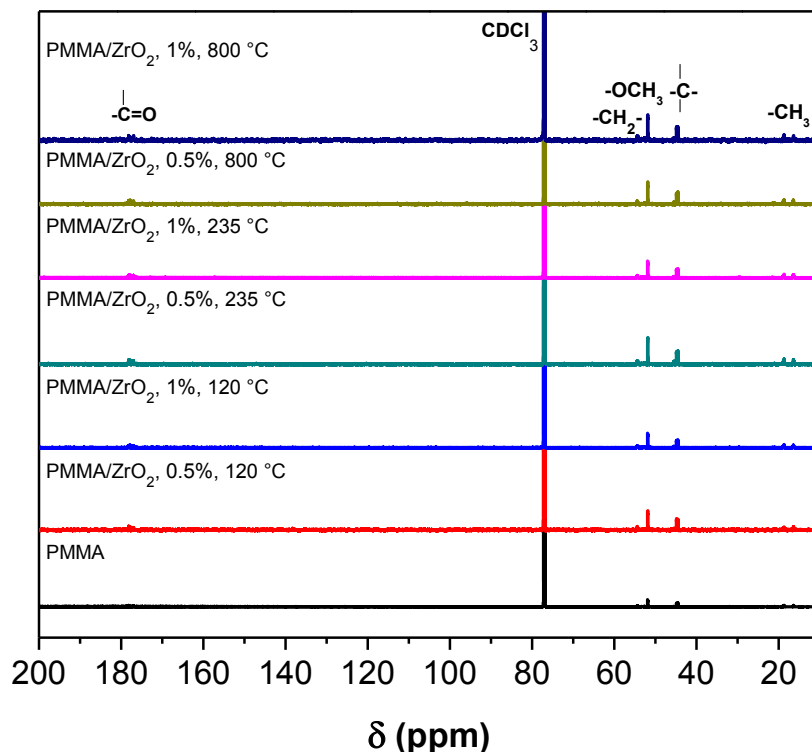
En Figura 4.14, se muestra el espectro <sup>13</sup>C-NMR del PMMA puro, donde se observan entre 176 y 179 ppm las señales correspondientes al grupo carbonilo (C=O); en 54.43 ppm aparece la señal correspondiente al átomo de <sup>13</sup>C del grupo metileno (-CH<sub>2</sub>-); en 51.87 ppm se observa la señal atribuida al <sup>13</sup>C presente en el grupo metoxilo (-OCH<sub>3</sub>); entre 44-45 ppm se observan las señales correspondientes al carbono cuaternario y finalmente se observa la tercera región que se compone de las señales del grupo  $\alpha$ -metilo entre 22-16 ppm.

**Figura 4.14.** Espectro <sup>13</sup>C-NMR del PMMA puro (750 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

La tacticidad del PMMA también se evaluó mediante los espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR. Para ello, el espectro se analizó en tres regiones: la primera cubre las señales correspondientes al grupo carbonilo, la segunda corresponde a las señales pertenecientes al carbono cuaternario y la tercera región que se compone de las señales del grupo  $\alpha$ -metilo. El área bajo la curva en estas regiones fueron calculadas conforme a la asignación de las señales en carbono trece para las triadas mm, rm y rr según ha sido reportado previamente [116-117]. Los valores de áreas encontrados en las regiones analizadas del PMMA mantienen una proporción de sindiotacticidad de entre 0.49-0.52, los cuales representan, según la ecuación 4.4, un total de 73 a 74% de la configuración sindiotáctica. Lo anterior confirma la presencia de materiales con una alta estabilidad térmica debido a que la configuración sindiotáctica restringe el movimiento de las cadenas moleculares.

Por otro lado, en la Figura 4.15 se observa que todos los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 120, 235 y 800 °C, no presentaron cambios en los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$ -NMR. Los desplazamientos químicos dependen de la densidad electrónica local, por lo tanto, a diferencia del análisis de  $^1\text{H}$ -NMR, los átomos de C de los grupos presentes en el PMMA mantuvieron un ambiente químico similar, es decir, no se presentó la formación de enlaces de hidrógeno u otro tipo de interacciones intra o intermoleculares que propiciaran la donación o atracción de electrones a los átomos de carbono.

Asimismo, se determinó la tacticidad de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> mediante los espectros  $^{13}\text{C}$ -NMR. Con base a las triadas del grupo carbonilo, carbono cuaternario y  $\alpha$ -metilo, los valores de áreas encontrados para todas las muestras mantienen una proporción de tacticidad de entre 0.01-0.11 de PMMA mm; de 0.38-0.50 de PMMA rm y de 0.44-0.54 de PMMA rr (Tabla 4.2). El análisis de las señales del carbonilo, carbono cuaternario y  $\alpha$ -metilo de los espectros  $^{13}\text{C}$ -NMR da como resultado valores de polímero sindiotáctico entre 65-76% (Tabla 4.3); el intervalo de error en las mediciones por NMR es de alrededor de 3 al 4% [118], por consiguiente se puede considerar que éstos son valores similares a los obtenidos mediante el análisis de  $^1\text{H}$ -NMR de 68-69%.



**Figura 4.15.** Espectro  $^{13}\text{C}$ -NMR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$  (750 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

La adición del  $\text{ZrO}_2$  tratado térmicamente a diferentes temperaturas no parece ser un factor importante para modificar la sindiotacticidad del PMMA. El porcentaje promedio de sindiotacticidad para todos los sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$  fue del 70% aproximadamente, indicando la presencia de materiales con alta resistencia mecánica y térmica.

**Tabla 4.2.** Valores de tacticidad del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$  determinados por  $^{13}\text{C}$ -NMR.

Muestra	Carbonilo			Carbono cuaternario			$\alpha$ -metilo		
	rr	mr	mm	rr	mr	mm	rr	mr	mm
PMMA	0.52	0.39	0.07	0.51	0.43	0.04	0.49	0.46	0.03
PMMA/ $\text{ZrO}_2$ , 0.5% , 120 °C	0.46	0.50	0.03	0.45	0.50	0.04	0.40	0.49	0.10
PMMA/ $\text{ZrO}_2$ , 1%, 120 °C	0.52	0.42	0.10	0.49	0.43	0.06	0.50	0.49	0.01
PMMA/ $\text{ZrO}_2$ , 0.5%, 235 °C	0.54	0.38	0.06	0.46	0.41	0.12	0.50	0.43	0.06
PMMA/ $\text{ZrO}_2$ , 1%, 235 °C	0.48	0.44	0.07	0.48	0.45	0.05	0.48	0.49	0.01
PMMA/ $\text{ZrO}_2$ , 0.5%, 800 °C	0.51	0.44	0.04	0.51	0.41	0.07	0.44	0.44	0.11
PMMA/ $\text{ZrO}_2$ , 1%, 800 °C	0.54	0.42	0.03	0.44	0.45	0.09	0.49	0.46	0.04

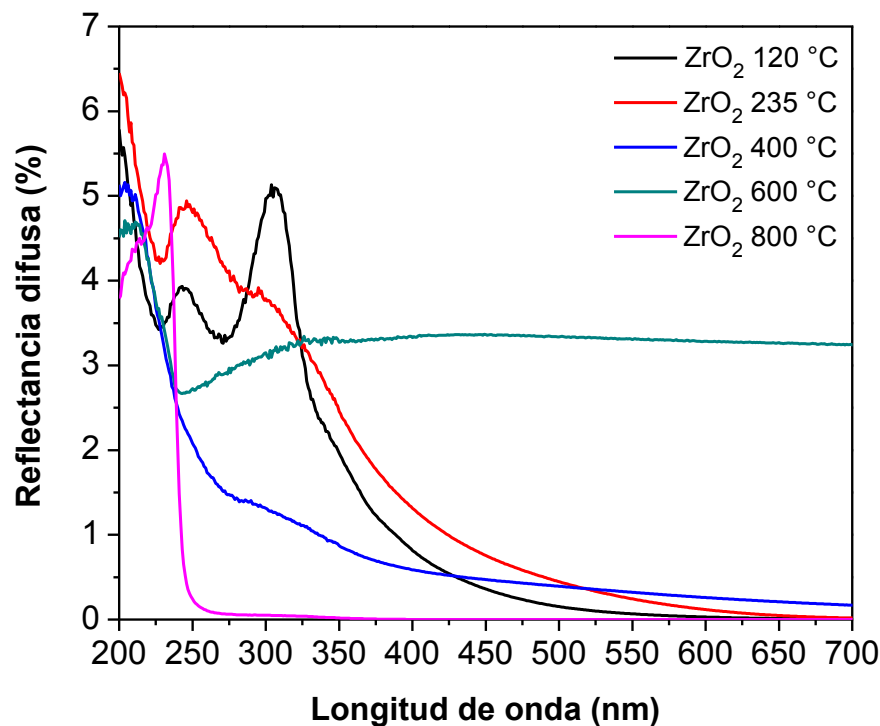
**Tabla 4.3.** Porcentajes de sindiotacticidad del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> obtenidos mediante el análisis de <sup>1</sup>H-NMR y <sup>13</sup>C-NMR.

Muestra	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>13</sup> C	<sup>13</sup> C	Promedio
	$\alpha$ -metilo	Carbonilo	Carbono cuaternario	$\alpha$ -metilo	
PMMA	69	73	74	73	72.2
PMMA/ ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 120 °C	68	72	71	65	69.0
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1% , 120 °C	69	70	72	75	71.5
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5% , 235 °C	69	74	67	72	70.5
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1% , 235 °C	69	71	72	74	71.5
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5% , 800 °C	69	74	72	67	70.5
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 800 °C	69	76	68	73	71.5

#### 4.1.7 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

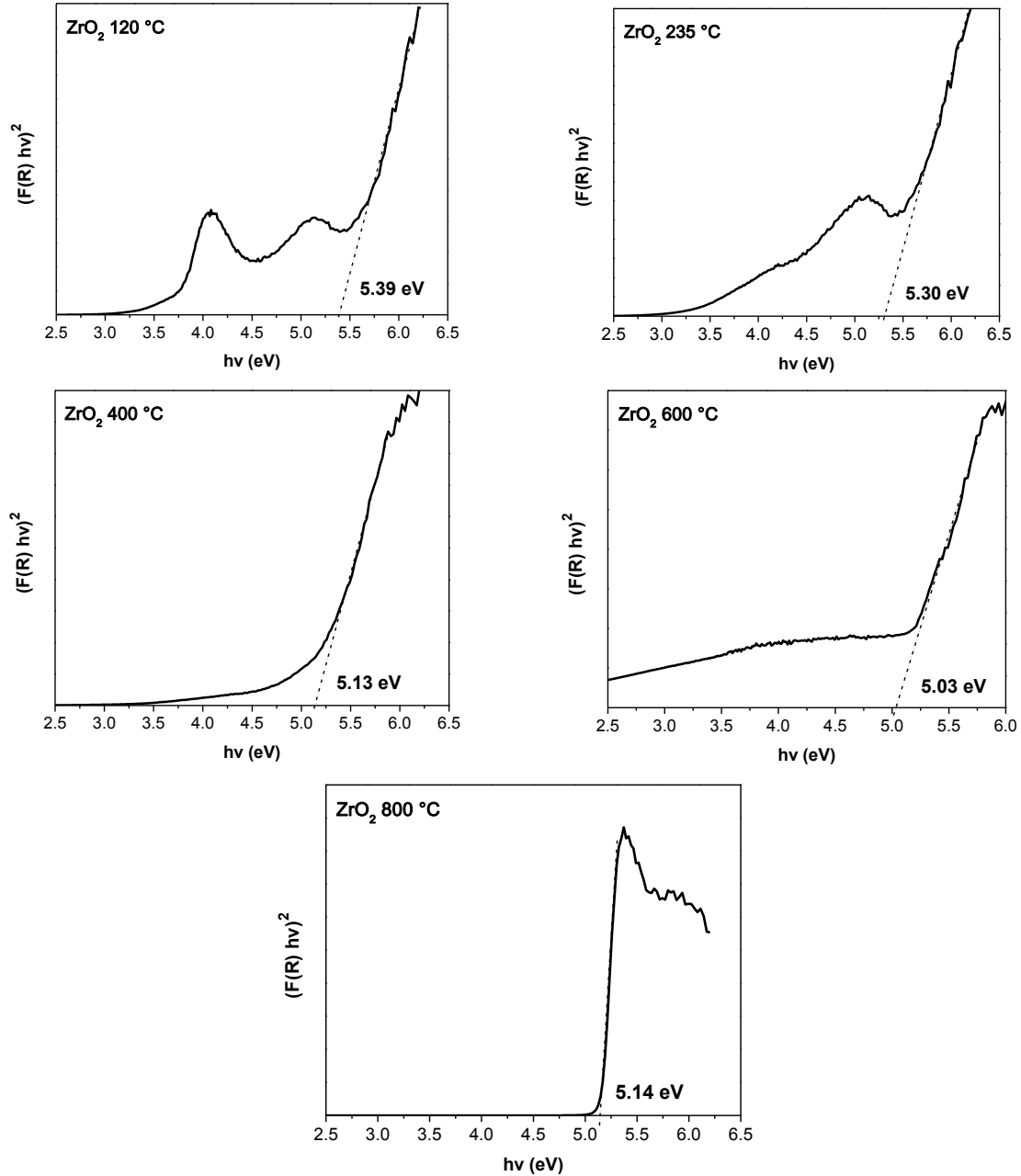
El uso frecuente de la espectroscopia de reflectancia difusa para la determinación de las transiciones electrónicas en los materiales sólidos es altamente justificado debido a que la excitación óptica de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es evidenciada por un incremento en la absorbancia a cierta longitud de onda (energía band gap). Las propiedades de absorción de las partículas de ZrO<sub>2</sub> fueron determinadas por reflectancia difusa (DR). La Figura 4.16 muestra los espectros de reflectancia difusa de las partículas de ZrO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. En general, todas las muestras revelan gran absorción tanto en la región ultravioleta como en la región visible. Por lo tanto, las partículas de ZrO<sub>2</sub> pueden ser utilizadas en polímeros con aplicación en exteriores bajo luz ultravioleta. Esta región es responsable de modificar la estructura de las cadenas poliméricas reflejado directamente con pérdida de color y propiedades mecánicas. En general, las partículas presentan valores de reflectancia difusa por debajo del 7%, presentando ligeras variaciones con la temperatura de tratamiento térmico como resultado de la variación de la forma y tamaño de las partículas.

Entre los óxidos metálicos, el ZrO<sub>2</sub> es un absorbedor de fotones con un ancho de energía de banda prohibida (band gap). Presenta dos bandas directas a transiciones de banda a 5.2 y 5.79 eV. Los defectos de red generalmente introducen niveles de energía extrínseca entre las bandas que disminuyen el band gap [119].



**Figura 4.16.** Espectros de reflectancia difusa del ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

La Figura 4.17 muestra las curvas  $(F(R_{\infty})hv)^2$  vs energía ( $hv$ ) correspondientes al ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas. Los valores de band gap de los polvos de ZrO<sub>2</sub> tratados a 120, 235, 400, 600 y 800 °C fueron 5.39, 5.30, 5.13, 5.03 y 5.14 eV, respectivamente. Se observa una ligera disminución del band gap con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico probablemente debido al incremento del tamaño de cristal del ZrO<sub>2</sub> por la presencia de defectos como las vacancias de oxígeno [120]. La configuración electrónica del ion Zr<sup>+4</sup> es d<sup>0</sup>, esto significa que no hay señales características correspondientes a la transición d-d que pudieran encontrarse en la región visible. La banda presente en el intervalo 200 a 250 nm es debido a la transición de transferencia de carga de O<sup>-2</sup> → Zr<sup>+4</sup> correspondiente a la excitación del electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.



**Figura 4.17.** Espectro Kubelka-Munk de  $ZrO_2$  tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

Además, de acuerdo a Mansur y col., la relación entre el tamaño de partícula y el ancho de banda prohibida debido a confinamientos tridimensionales es predicha por el siguiente modelo [121]:

$$E_g = E_{bulto} + \frac{h^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon R} \quad (4.5)$$

Donde  $E_{bulto}$  es el ancho de banda prohibida del semiconductor en bulto,  $R$  es el radio de la partícula,  $m_e^*$  es la masa efectiva del electrón,  $m_h^*$  es la masa efectiva del hueco,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del semiconductor y  $e$  es la carga electrónica. En esta ecuación, el segundo término representa la energía cinética y el tercer término representa la energía de Coulomb. Finalmente, esta ecuación revela que conforme la dimensión de la partícula disminuye, la energía incrementa.

Por otra parte, la Figura 4.18, muestra los espectros UV-Vis de la matriz polimérica pura y los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas. De estos espectros se observa que la transparencia de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> es menor a la que presenta el PMMA puro en la región visible, como resultado de la fuerte absorción que presentan las partículas en esta región. Además, la transmitancia de los sistemas híbridos disminuye fuertemente conforme incrementa el contenido inorgánico y conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico del ZrO<sub>2</sub>.

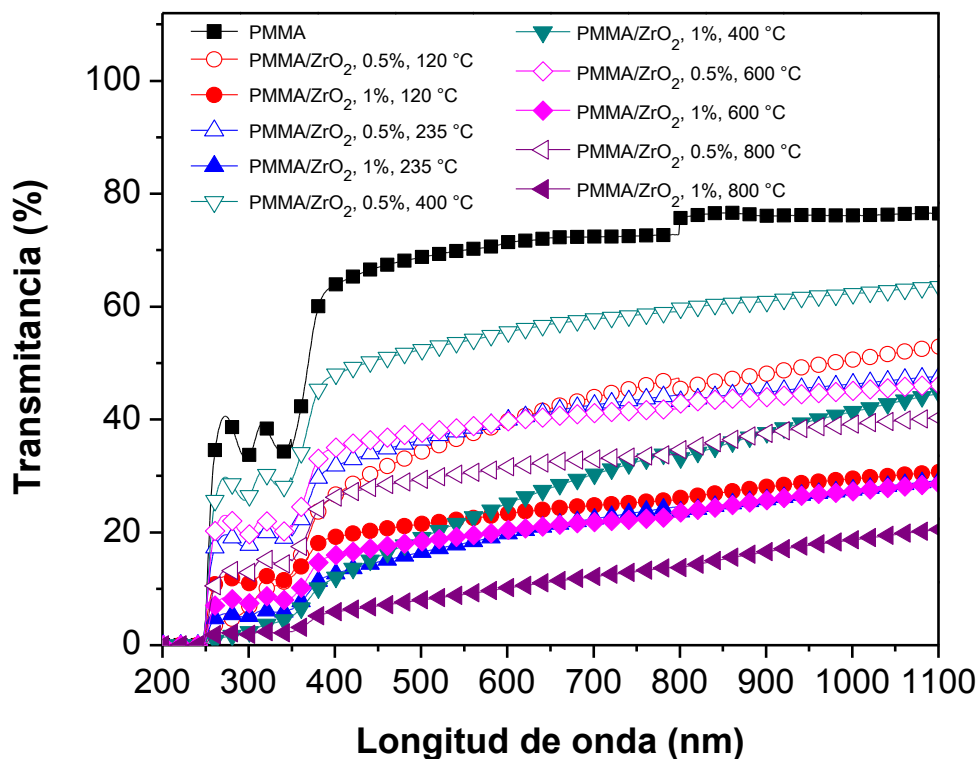


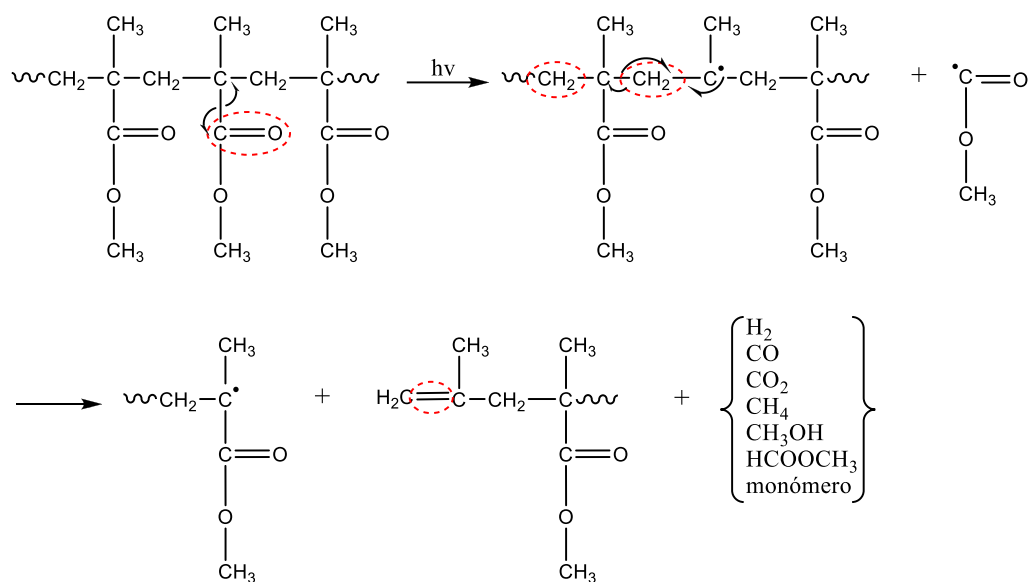
Figura 4.18. Espectro UV-Vis del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

Cabe hacer mención que el sistema híbrido que presentó mayor transparencia fue el de PMMA con 0.5% en peso de  $ZrO_2$  tratado térmicamente a 400 °C con una reducción de transmitancia a 600 nm de aproximadamente 30% comparada con el PMMA puro, mientras con 1% en peso presentó una reducción de transmitancia del 41%. Los sistemas con  $ZrO_2$  tratado a 800 °C mostraron el porcentaje de transmitancia más bajo. Esta disminución de transparencia se atribuye a la presencia de nanopartículas de  $ZrO_2$  aglomeradas, debido a que pueden actuar como un fuerte centro de dispersión [122], y causar neblina o turbidez en el material. Por lógica, al aumentar el porcentaje de nanopartículas aumenta la presencia de aglomerados y la transparencia en el material es afectada. De hecho estudios previos han demostrado que el tamaño, estructura cristalina y distribución de partículas inorgánicas tienen un efecto crítico sobre la transparencia de compuestos polímero/partículas inorgánicas [123-124]. Además, las formaciones de pequeños dominios cristalinos impartidos por las partículas y embebidos en la matriz amorfa de PMMA, también contribuyen a la reducción del porcentaje de transmitancia en la región visible.

La fotodegradación oxidativa es un proceso de descomposición del material por la acción de la luz y es considerada como una de las principales fuentes de daños ejercidas sobre polímeros en condiciones ambientales. La mayoría de los polímeros sintéticos son susceptibles a la degradación iniciada por la luz visible y UV [125], sin embargo, se ha reportado que la fotodegradación del PMMA toma lugar por irradiación en el intervalo de 260-300 nm y no bajo irradiación con longitudes de onda superiores a 320 nm. Lo anterior promueve una mayor fotoestabilidad de los polímeros metacrílicos y acrílico alifático comparada con poliolefinas [126]. En Figura 4.18 se observa que los sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$  presentan una mayor absorción en la región UV-cercano (200 - 400 nm) sugiriendo una propiedad de protección UV y confirmando que el  $ZrO_2$  puede ser utilizado como una alternativa para proteger al PMMA de la degradación UV debido a que las radiaciones UV-cercano (290-400 nm) determinan el tiempo de vida de materiales poliméricos con aplicaciones en exteriores [127]. La degradación de polímeros por fotoirradiación se produce principalmente en los segmentos o enlaces débiles como los grupos éster alifáticos, aldehídos, formiato y fragmentos alquilo [128]. Además, las radiaciones UV tienen la energía suficiente para romper el enlace C-C [129]. De acuerdo a Chiantore y



col. [126], los espectros UV de PMMA difieren substancialmente de un caso a otro, algunos muestran una absorción a 285 nm, que se amplía hasta 360 nm, y otros presentan un pico máximo a 277 nm desplazándose durante la irradiación hasta 267 nm. Sin embargo, las bandas de absorción aproximadamente en 272 y 315 nm que absorbe el PMMA puro y los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> son atribuidas a las transiciones n-π\* del grupo C=O presente en el PMMA. Por lo tanto, la longitud de onda UV más dañina para un plástico depende de los enlaces de grupos presentes, de forma que la degradación máxima se produce a diferentes longitudes de onda dependiendo del tipo de plástico. Finalmente, cabe mencionar que la fotodegradación cambia las propiedades ópticas y físicas de plásticos. Los efectos más perjudiciales son el efecto visual (amarillamiento), pérdida de propiedades mecánicas, cambios en el peso molecular y la distribución del peso molecular [130-131]. El mecanismo general de fotodegradación ( $h\nu$ ) del PMMA se resume en la Figura 4.19.



**Figura 4.19.** Mecanismo de la fotodegradación del PMMA.

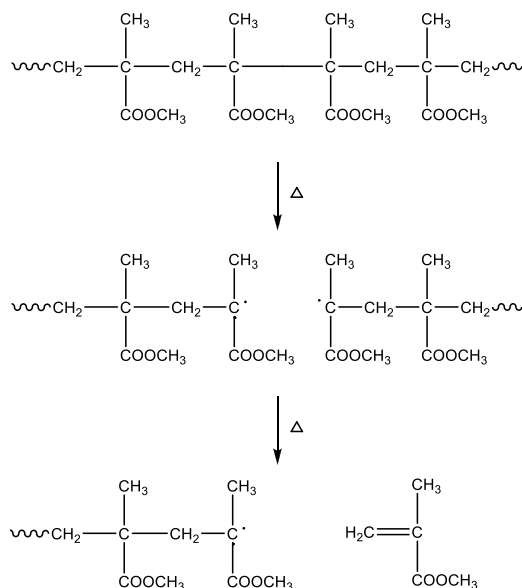
En estudios diversos, la iniciación se atribuye al grupo carbonilo del éster (-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Esto resulta de la escisión del grupo lateral éster, dejando expuestos a los grupos metileno (-CH<sub>2</sub>-). La pérdida del grupo éster aumenta significativamente el volumen libre en el PMMA (que permite el envejecimiento físico), y también inhibe el modo de relajación β. Una vez liberado, el grupo éster se puede descomponer en diferentes grupos funcionales

como metanol o formiato de metilo. En aire, se producen especies de productos volátiles adicionales, entre ellos incluye el hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano [132]. En general, como se mencionó anteriormente, el proceso de degradación afecta la estabilidad térmica y cristalinidad impactando fuertemente en la interfase amorfo/cristalino.

#### **4.1.8 Análisis Termogravimétrico-Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC)**

Las etapas de degradación térmica del PMMA han sido ampliamente estudiadas. Sin embargo, los estudios recientes permiten una buena interpretación de los fenómenos observados. De acuerdo a Kashiwagi y col. [133], la energía de disociación de los enlaces H-H es menor a la presente en el enlace C-C de la cadena principal, debido al impedimento estérico y al efecto inductivo de los grupos éster vecinos.

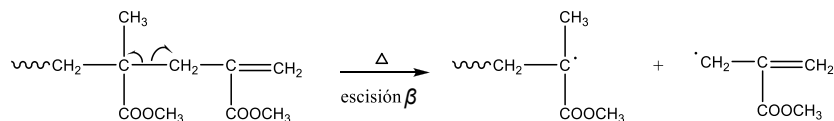
La primera etapa de degradación (155-220 °C) es iniciada por la ruptura de los enlaces H-H. Asimismo, es bien sabido que las cadenas de PMMA presentan grupos finales insaturados que son menos estables térmicamente que los grupos saturados. Por lo tanto, la segunda etapa (230-300 °C) es iniciada por la ruptura de insaturaciones finales (resultado de terminación por desproporción) que involucran la ruptura hemolítica  $\beta$  del grupo vinil. Finalmente, la tercera etapa ( $> 300$  °C) es iniciada por la ruptura aleatoria dentro de la cadena principal. Además, en otro estudio realizado por Manring y col. [134], se confirma que el PMMA polimerizado por radicales libres se degrada térmicamente en dos o tres etapas distintas. Las secciones menos estables que contienen enlaces cabeza-cabeza dentro de la cadena principal o doble enlace en el grupo terminal. Cabe mencionar que las secciones con enlaces cabeza-cabeza son menos estables que las secciones con grupos terminales insaturados. En la Figura 4.20 se muestra el mecanismo de degradación del PMMA considerando que la unión cabeza-cabeza es un enlace débil [134]. Por otra parte, las cadenas con grupos terminales vinilo se degradan térmicamente a temperaturas más bajas que el PMMA saturado. Por ejemplo, cuando el PMMA es calentado a 10 °C/min, la porción insaturada se degrada entre 230 y 300 °C, mientras que la porción saturada se degrada entre 300 y 400 °C.



**Figura 4.20.** Mecanismo de la degradación térmica del PMMA con presencia de enlace cabeza-cabeza.

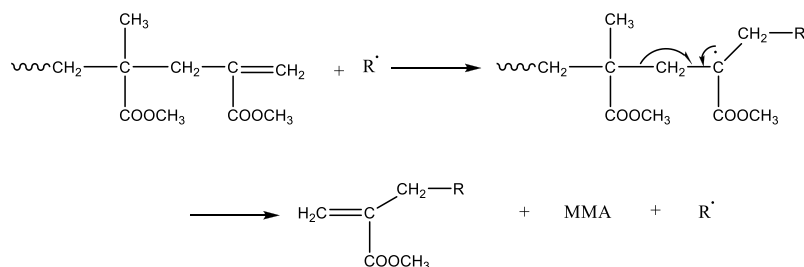
Las cadenas con terminaciones insaturadas son menos estables debido a la fácil escisión hemolítica  $\beta$  del enlace C-C unido al grupo vinilo. De acuerdo a la Figura 4.21 y en diferentes estudios realizados a oligómeros de PMMA se ha confirmado que la baja temperatura de degradación es independiente del peso molecular [135].

Además, en la Figura 4.22, se presenta el mecanismo de degradación de secciones de PMMA con grupos terminales insaturados involucrando la transferencia de radical eficiente a la cadena vinílica.



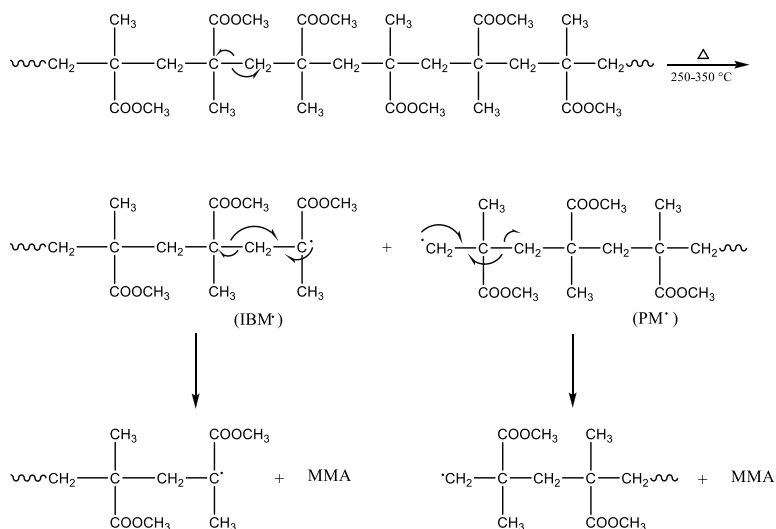
**Figura 4.21.** Mecanismo de la degradación térmica del PMMA con presencia de grupos terminales insaturados.

Cualquier reacción que genere un radical  $R\cdot$  (incluyendo la escisión  $\beta$  si es que ocurre) degradará un gran número de cadenas poliméricas por el proceso de transferencia de cadena [135].



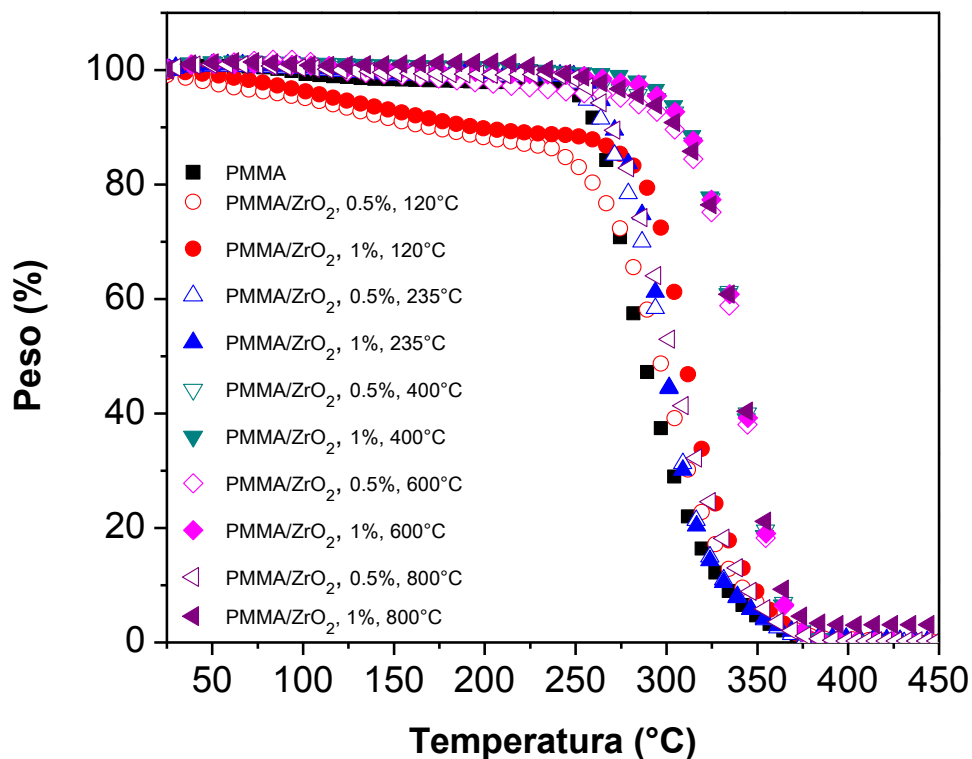
**Figura 4.22.** Mecanismo de la degradación térmica del PMMA por transferencia de radicales.

En la Figura 4.23, se presenta el mecanismo de degradación térmica mediante la escisión de la cadena principal al azar, donde los macro-radicales isobutiril (IBM $\cdot$ ) y radical primario (PM $\cdot$ ) formados, se despolimerizan para dar MMA [136].



**Figura 4.23.** Mecanismo de la degradación térmica del PMMA mediante la escisión de la cadena principal al azar.

En la Figura 4.24 se muestran las curvas TGA del PMMA puro y los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>. De acuerdo con los resultados obtenidos, el PMMA presenta dos etapas de descomposición térmica. La primera etapa de descomposición (252 °C) es consecuencia de la ruptura de cadena por los centros estéricamente más impedidos formados a partir de uniones cabeza-cabeza en el proceso de polimerización y a la descomposición de los grupos vinilidenos finales formados por desproporción. La segunda etapa (>300 °C) es debido a la escisión aleatoria de la cadena que produce la despolimerización de los polímeros acrílicos.



**Figura 4.24.** Curvas TGA del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

Al adicionar al PMMA el 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 120 °C, se observa una disminución considerable de la estabilidad térmica con respecto al PMMA puro, registrando una temperatura de inicio de degradación alrededor de los 100 °C debido a la presencia de humedad y materia orgánica (precursor) presente de acuerdo a los resultados obtenidos mediante FT-IR. Asimismo, la temperatura de descomposición térmica máxima de los sistemas híbridos con 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 235 °C, es prácticamente similar a la que presenta el PMMA puro. Sin embargo, al adicionar 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 400, 600 y 800 °C, respectivamente, se observa un incremento en la temperatura de descomposición térmica máxima en la primera etapa de aproximadamente 50 °C por arriba de la que presenta el PMMA puro.

La Tabla 4.4 indica el efecto de la cantidad y tratamiento térmico de las partículas de ZrO<sub>2</sub> sobre la temperatura de descomposición térmica a 10 y 50% en peso de los sistemas

híbridos. El PMMA puro presenta una temperatura de descomposición térmica de 261 y 287 °C a 10 y 50% en pérdida de peso, respectivamente. Mientras que las mayores temperaturas de descomposición térmica por pérdida de 10 y 50% en peso en los sistemas híbridos fueron 311 y 339 °C, respectivamente con 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 400 °C, resultando 50 °C más estable que el PMMA puro. Resultados prácticamente similares se obtuvieron con la incorporación de 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 600 y 800 °C. En general se logra un aumento en la estabilidad térmica del PMMA con la adición de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a temperaturas superiores a los 235°C. Estos resultados coinciden con los reportados por Wang y col. [43] quienes atribuyen el aumento en la estabilidad térmica de nanocompuestos PMMA/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> a la formación de redes entre el polímero y las fracciones inorgánicas, que conduce a un movimiento restringido de los radicales libres generados por la descomposición térmica del PMMA.

**Tabla 4.4.** Temperatura y diferencia de temperaturas (°C) a 10 y 50% en pérdida de peso del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

	T <sub>0.1</sub>	ΔT <sub>0.1</sub>	T <sub>0.5</sub>	ΔT <sub>0.5</sub>
PMMA	261	-	287	-
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 120 °C	170	-91	295	8
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 120 °C	195	-66	310	23
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 235 °C	265	4	298	11
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 235 °C	270	9	299	12
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 400 °C	309	48	340	53
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 400 °C	311	50	339	52
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 600 °C	303	42	339	52
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 600 °C	310	49	339	52
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 800 °C	270	9	303	16
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 800 °C	306	45	339	52

Por otra parte, el aumento en la estabilidad térmica de nanocompuestos poliméricos depende de la dispersión de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica y del número de sitios activos en las nanopartículas que puedan atrapar radicales libres [39]. En estudios previos como el de García y col. [39], explican el aumento en la estabilidad térmica debido a la restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas como resultado del impedimento estérico ocasionado por la presencia de nanopartículas inorgánicas.

En la Figura 4.25, se observan los termogramas de calentamiento obtenidos para el PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas. De acuerdo a lo reportado en la literatura el PMMA presenta una temperatura de transición vítrea de 105 °C, así como una temperatura de fusión de 200 °C [137]; sin embargo, en estos intervalos de temperatura no se observa la presencia de alguna transición térmica. Lo anterior está relacionado con la velocidad de calentamiento utilizada, probablemente para detectar estas transiciones se deberá proceder a disminuir la velocidad de calentamiento para aumentar la resolución del equipo.

El PMMA presenta una transición de descomposición térmica en aproximadamente 250 °C, que corresponde a la despolimerización iniciada por el vinilideno insaturado de la cadena final y una transición a 288 °C perteneciente a la despolimerización iniciada por la escisión aleatoria de la cadena principal [138].

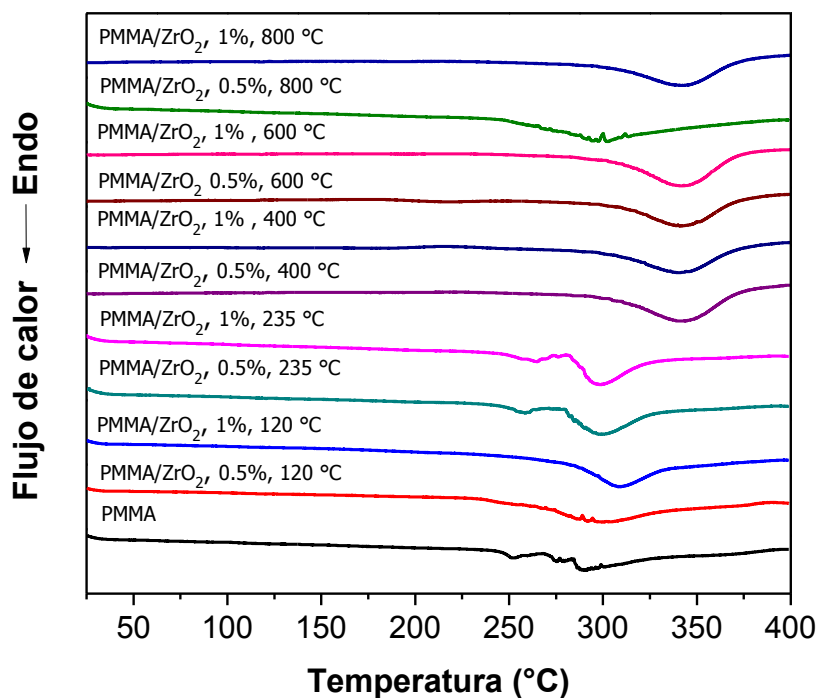


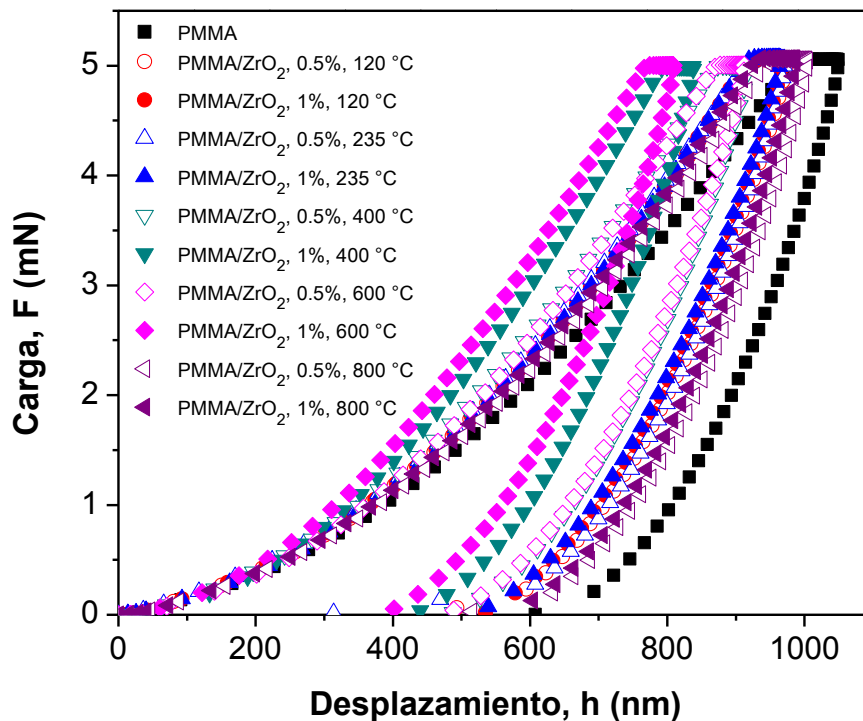
Figura 4.25. Termogramas DSC del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

En general, se observa un desplazamiento a temperaturas mayores de descomposición térmica con la adición de  $ZrO_2$  tratado a las diferentes temperaturas, presentando un desplazamiento significativo con la adición de 0.5 y 1% en peso de  $ZrO_2$  tratado térmicamente a 400, 600 y 800 °C. La resistencia térmica de los sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$  es resultado de la dispersión uniforme de aglomerados de nanopartículas dentro del PMMA incrementando el número de sitios activos y a su vez la temperatura de descomposición.

#### **4.1.9 Nanoindentación**

La Figura 4.26, muestra las curvas carga-desplazamiento de indentador del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$  con 0.5 y 1% en peso de  $ZrO_2$  tratado térmicamente a 120, 235, 400, 600 y 800 °C, donde se observa que la incorporación de  $ZrO_2$ , conduce al incremento en la resistencia a la penetración del indentador, comparado con el PMMA puro. Es importante mencionar que el aumento en la resistencia a la penetración es proporcional a la cantidad adicionada y además dependiente de la temperatura de tratamiento térmico. Por ejemplo, en el PMMA puro, la profundidad de penetración a la carga máxima fue de 1049 nm, sin embargo, cuando se adicionó 0.5 y 1 % en peso de  $ZrO_2$  tratado a 120 °C se obtuvo como resultado una profundidad máxima de penetración de 974 y 967 nm, respectivamente. Asimismo, al adicionar 0.5 y 1% en peso de  $ZrO_2$  tratado a 235 °C se obtienen profundidades de penetración de 971 y 964 nm. Una mayor disminución en la profundidad de penetración es observada con la adición de 1% en peso de  $ZrO_2$  tratado a 400 y 600 °C, resultando en valores de hasta 838 y 809 nm, respectivamente. Lo anterior como resultado del aumento en la cristalinidad de la fase t- $ZrO_2$  a temperaturas altas, obteniéndose una mayor reducción de la penetración cercana al 23% comparada con el PMMA puro. Con lo anterior se confirma que el aumento en el grado de cristalinidad y tamaño de cristal tienen un efecto significativo en la dureza de los materiales híbridos PMMA/t- $ZrO_2$ . Asimismo, el refuerzo mecánico del PMMA con la adición de  $ZrO_2$  también está relacionado con la interacción electrostática presente entre las partículas y la matriz polimérica.

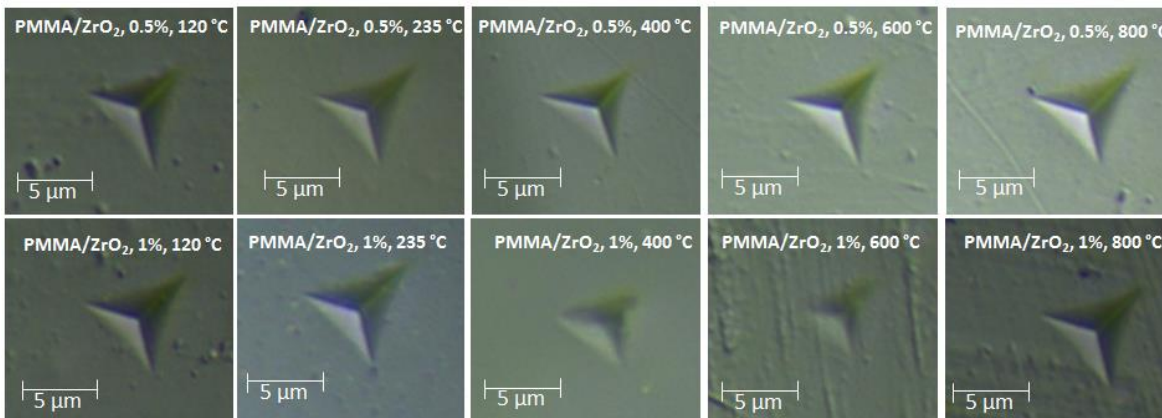




**Figura 4.26.** Curvas carga-desplazamiento de indentación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

Finalmente, la adición de 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado a 800 °C resulta en una penetración de aproximadamente 1004 y 986 nm, respectivamente. Cabe mencionar que las profundidades de penetración son superiores a las obtenidas con la adición de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a temperaturas inferiores debido a la transformación de los cristales de ZrO<sub>2</sub> de la fase tetragonal a la fase más débil, la monoclinica.

En la Figura 4.27 se presenta una galería de imágenes de las impresiones residuales realizadas con una punta Berkovich en los diferentes sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>. Se observa claramente que al adicionar 1% de ZrO<sub>2</sub> tratado a 400 y 600 °C, el tamaño de las impresiones residuales disminuye notablemente, debido a la obtención de materiales con una mayor resistencia mecánica. El mejoramiento en las propiedades mecánicas es principalmente dependiente de la naturaleza del refuerzo y de la dispersión e interacción con la matriz. Por lo tanto, el aumento en las propiedades mecánicas de los materiales híbridos es resultado de la dispersión homogénea observada por CLSM y de la interacción presente entre el PMMA y las partículas de ZrO<sub>2</sub> confirmada mediante <sup>1</sup>H-NMR.



**Figura 4.27.** Galería de imágenes de las impresiones residuales obtenidas en los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

En Tabla 4.5, se presentan los valores de dureza ( $H_{IT}$ ), dureza Vickers ( $(HV_{IT})$ ), módulo elástico ( $E_{IT}$ ) y % de desplazamiento de indentación ( $C_{IT}$ ) obtenidos para el PMMA con 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 120, 235, 400, 600 y 800 °C. El PMMA puro presentó un valor de dureza de 254 MPa; con la incorporación de las partículas se observa un aumento en función de la cantidad adicionada y el aumento en la cristalinidad de la fase t-ZrO<sub>2</sub>. Por ejemplo, con la adición de 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado a 600 °C se observó un incremento de hasta 74% con respecto al PMMA puro, lo que indica que la presencia de ZrO<sub>2</sub> implica una mayor resistencia a la penetración. Cabe mencionar que las mediciones de dureza son importantes, debido a que en la mayoría de los casos se relaciona con la resistencia a la fractura que presenta el material [94].

Por otra parte, es bien sabido que las propiedades mecánicas de un material polimérico pueden ser modificadas al cambiar la nanoestructura interna presente [139]. Como se observó en las curvas carga-desplazamiento, la adición de partículas de ZrO<sub>2</sub> con fase monoclinica (m-ZrO<sub>2</sub>) incrementa la dureza del PMMA, sin embargo, los valores obtenidos son inferiores a los presentes en los sistemas híbridos con t-ZrO<sub>2</sub>. Asimismo, se observa que los valores de módulo elástico aumentaron ligeramente en todas las muestras de PMMA con la incorporación de ZrO<sub>2</sub>, excepto el sistema híbrido PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 0.5% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado a 120 °C que presentó un valor similar al PMMA puro. Estos resultados son evidencia de que se obtuvieron materiales con una rigidez ligeramente mayor atribuida a la presencia de partículas rígidas. El material que presentó mayor módulo

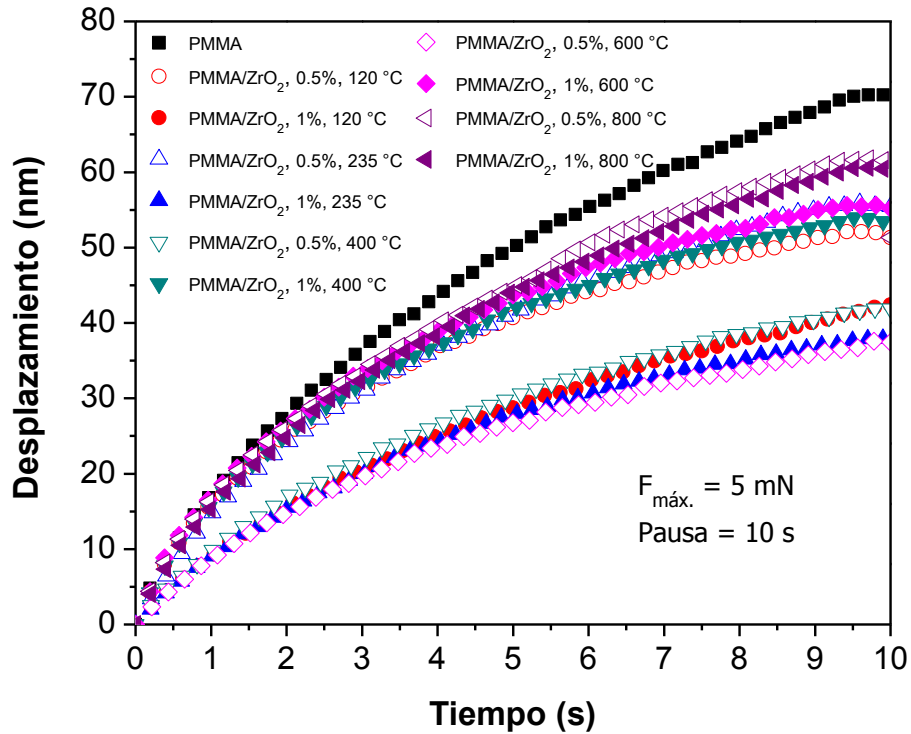
elástico fue el sistema híbrido con 1% de ZrO<sub>2</sub> tratado a 600 °C, presentando un valor de aproximadamente 27% superior al PMMA puro.

**Tabla 4.5.** Propiedades mecánicas del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

Muestra	$H_{IT}$ (MPa)	$HV_{IT}$ (Vickers)	$E_{IT}$ (GPa)	$C_{IT}$ (%)
PMMA	254 ± 4	23.5 ± 0.4	4.10 ± 0.03	6.97 ± 0.06
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 120°C	319 ± 9	29.5 ± 0.1	4.10 ± 0.02	5.68 ± 0.06
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 120°C	324 ± 6	30.0 ± 0.9	4.13 ± 0.09	5.57 ± 0.09
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 235°C	312 ± 7	28.9 ± 0.6	4.22 ± 0.05	6.31 ± 0.08
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 235°C	333 ± 5	30.8 ± 0.8	4.25 ± 0.06	5.28 ± 0.09
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 400°C	333 ± 9	30.9 ± 0.9	4.68 ± 0.09	5.63 ± 0.05
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 400°C	373 ± 8	34.5 ± 0.7	5.36 ± 0.04	5.79 ± 0.06
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 600°C	336 ± 3	31.1 ± 0.8	4.65 ± 0.06	5.21 ± 0.04
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 600°C	443 ± 6	41.1 ± 0.5	5.59 ± 0.02	5.82 ± 0.08
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 800°C	287 ± 9	26.6 ± 0.7	4.17 ± 0.04	6.47 ± 0.07
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 800°C	297 ± 9	27.5 ± 0.9	4.33 ± 0.09	6.39 ± 0.06

Por otra parte, el % de desplazamiento de indentación se utiliza generalmente para describir el retardo de respuesta a una tensión o deformación aplicada, que puede ser el resultado de una deformación viscoelástica o viscoplástica del material [140]. De acuerdo a la Tabla 4.5, el % de desplazamiento de indentación disminuyó en todas las muestras con la adición de ZrO<sub>2</sub>, manteniendo una carga máxima de 5 mN y en una pausa de 10 s, lo que indica que estas muestras ofrecen una mayor resistencia a ser penetradas por el indentador, sugiriendo además, una menor deformación plástica [141]. Lo anterior puede ser observado más claramente en la Figura 4.28.

Como conclusión del estudio de nanoindentación, se puede decir que la dureza y módulo elástico de los materiales híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> incrementa conforme aumenta la cristalinidad y el tamaño de cristal del t-ZrO<sub>2</sub>. El ZrO<sub>2</sub> en fase monoclinica también incrementa las propiedades mecánicas del PMMA, sin embargo, en menor cantidad comparado con la fase tetragonal. Por lo tanto, se confirma que para obtener una buena transferencia de esfuerzos e incrementar la dureza y módulo elástico de los materiales no es necesario utilizar un tratamiento térmico de 800 °C debido a que los materiales con ZrO<sub>2</sub> tratado a 600 °C fueron los que presentaron mejores propiedades por nanoindentación.



**Figura 4.28.** Curva de desplazamiento del indentador del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> en función del tiempo a una carga constante de 5mN.

#### 4.1.10 Ensayo de tracción

Los plásticos se encuentran sometidos a diferentes estados de carga en distintas aplicaciones, por lo que la selección del material adecuado para cada una de ellas se basa, entre otras consideraciones, en sus propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen, fundamentalmente, de su composición, estructura y condiciones de procesado. En la Figura 4.29 se muestran las curvas esfuerzo-deformación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>. A partir de estas curvas, se obtuvieron los valores de esfuerzo a la tracción, módulo de Young y porcentaje de deformación (Tabla 4.6). Se observa que la incorporación de ZrO<sub>2</sub> tratado a 120, 235, 400 y 600 °C aumenta la resistencia a la tracción del PMMA. En el caso de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de partículas tratadas a 120 °C, se observa la obtención de materiales más rígidos y quebradizos comparados con el PMMA.

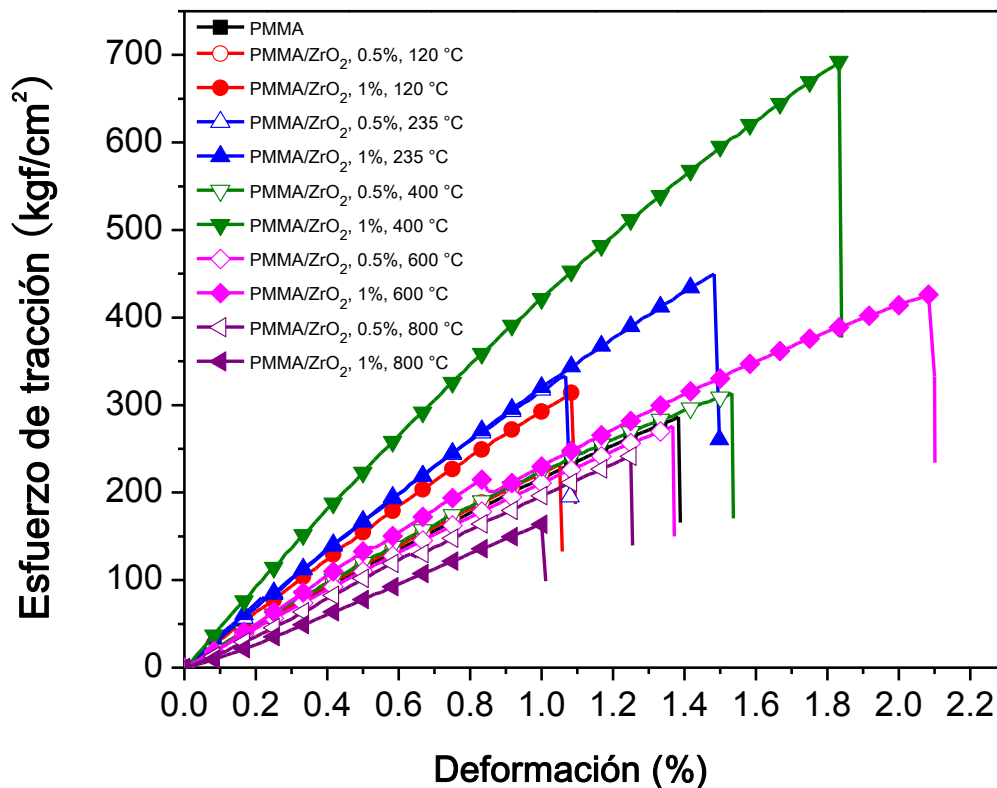


Figura 4.29. Curvas esfuerzo-deformación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

De igual forma, la adición de 0.5% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado a 235 °C genera un material híbrido más rígido y quebradizo, cuando se aumenta el porcentaje a 1% en peso, se incrementa aún más el módulo de Young. Por su parte, los materiales híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 1 % en peso de partículas tratadas a 400 °C presentan un mayor esfuerzo a la tracción y rigidez generando materiales más duros y resistentes con una mayor tenacidad. La presencia de la fase tetragonal del ZrO<sub>2</sub> tratado a 400 °C parece beneficiar las propiedades mecánicas del PMMA. Es bien sabido que el aumento en las propiedades mecánicas de materiales híbridos orgánico/inorgánico está en función de la dispersión de los refuerzos con dimensiones a nivel nanométrico presentando una mayor relación aspecto y rigidez. Las partículas de ZrO<sub>2</sub> tratadas a 400 °C presentan un tamaño de cristal de aproximadamente 1.03 nm y aglomerados de nanopartículas de 109 nm. De acuerdo a los resultados obtenidos por CLSM, los aglomerados de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> presentan una distribución homogénea, además de interactuar electrostáticamente con la matriz

polimérica. Estas características derivan en la formación de materiales híbridos con propiedades mecánicas superiores.

**Tabla 4.6.** Propiedades de tracción del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

	Esfuerzo de tracción		Módulo de Young		Deformación
	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(MPa)	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(MPa)	(%)
PMMA	248 ± 34	24 ± 3	22829 ± 1862	2239 ± 183	1.3 ± 0.4
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 120 °C	201 ± 22	20 ± 2	23701 ± 1388	2324 ± 136	1.0 ± 0.3
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 120 °C	290 ± 15	28 ± 1	35501 ± 1183	3481 ± 116	1.0 ± 0.5
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 235 °C	349 ± 43	34 ± 4	36587 ± 1447	3588 ± 142	1.0 ± 0.2
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 235 °C	436 ± 34	43 ± 4	38359 ± 1028	3762 ± 101	1.6 ± 0.8
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 400 °C	344 ± 17	34 ± 2	22962 ± 1225	2203 ± 120	1.8 ± 0.5
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 400 °C	667 ± 27	65 ± 3	43671 ± 1212	4283 ± 119	2.1 ± 0.6
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 600 °C	313 ± 50	31 ± 5	22264 ± 1521	2183 ± 149	1.5 ± 0.5
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 600 °C	446 ± 29	44 ± 3	24497 ± 1262	2402 ± 124	1.8 ± 0.5
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 800 °C	258 ± 39	25 ± 4	21179 ± 1518	2077 ± 149	1.4 ± 0.4
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 800 °C	125 ± 27	12 ± 3	17957 ± 1603	1761 ± 157	1.2 ± 0.4

Cuando se adiciona 1% de ZrO<sub>2</sub> tratado a 600 °C también se obtiene un material ligeramente más rígido con una mayor resistencia a la tracción que el PMMA, pero menor comparado con los resultados obtenidos con 1% de ZrO<sub>2</sub> tratado a 400 °C. Estos resultados se derivan del aumento tanto en el tamaño de cristal (17.1 nm) como de los aglomerados de nanopartículas (537 nm) de ZrO<sub>2</sub> tratado a 600 °C. Por el contrario, el sistema híbrido con 0.5% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado a 800 °C presenta una disminución en el esfuerzo a la tracción y módulo de Young con respecto al PMMA. Cuando el contenido de partículas es del 1% en peso, las propiedades disminuyen aún más generando materiales híbridos débiles y menos rígidos que el PMMA puro. Lo anterior como resultado de la fase monoclinica presente en el ZrO<sub>2</sub>, así como del aumento en el tamaño de los aglomerados (845 nm). En general, la adición de partículas inorgánicas de ZrO<sub>2</sub> a la matriz PMMA no modifica de forma significativa el porcentaje de deformación. Asimismo, se concluye que todos los sistemas híbridos, el sistema PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 1% en peso de partículas tratadas a 400 °C es el que presenta una mayor rigidez y resistencia a la tracción.

## 4.2 SISTEMAS HÍBRIDOS PMMA/ZnO

### 4.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los polvos de ZnO obtenidos por sol-gel fueron analizados por XRD para corroborar la formación de cristales pertenecientes al ZnO, así como su estructura y tamaño. En la Figura 4.30 se muestran los difractogramas del ZnO tratado térmicamente a 120, 235, 400, 600 y 800 °C. El ZnO tratado a 120 y 235 °C muestra las señales correspondientes a la fase monoclinica (ICDD 01-0089) y tetragonal (ICDD 21-1467), respectivamente, del acetato de zinc utilizado como precursor, además de señales de baja intensidad correspondientes a la fase wurtzita hexagonal del ZnO de acuerdo a la carta ICDD 89-0510. Con lo anterior se confirma la presencia de materia orgánica en el ZnO tratado a bajas temperaturas.

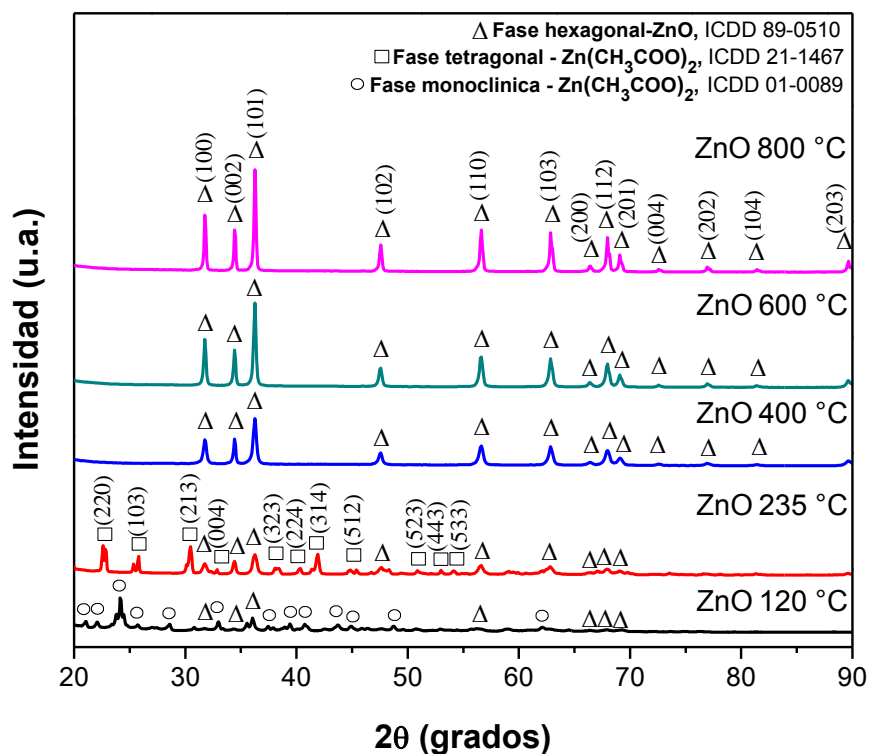
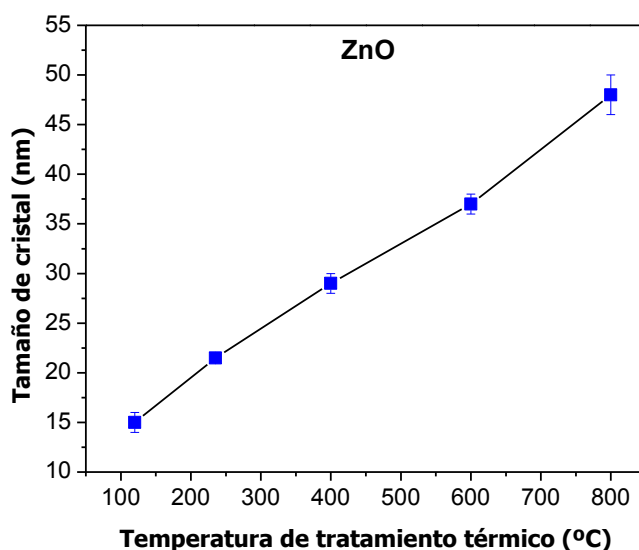


Figura 4.30. Difractogramas del ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

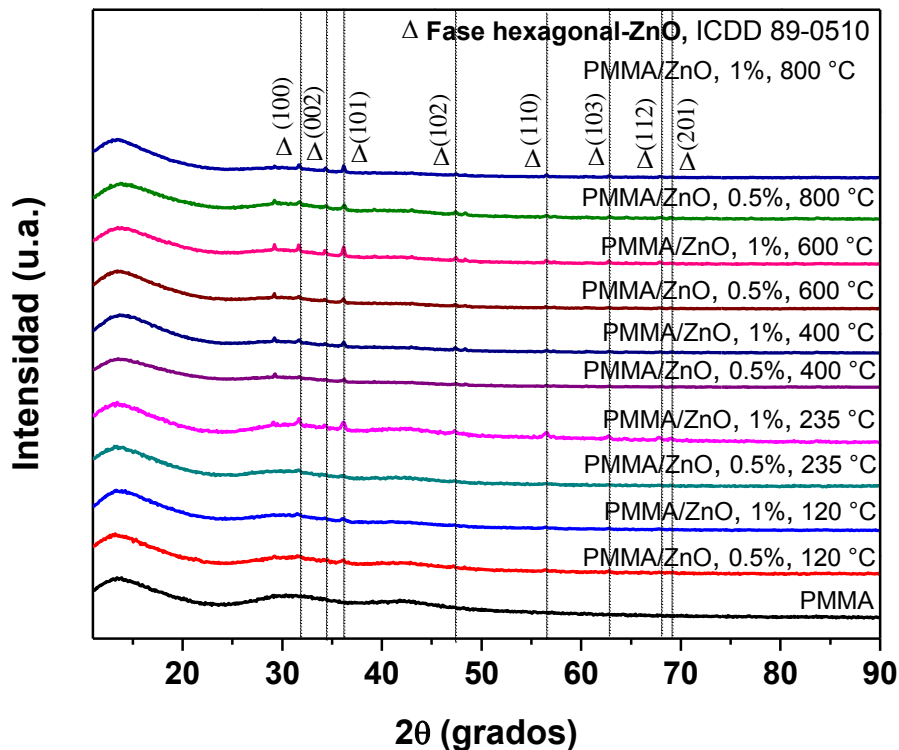
En los difractogramas del ZnO tratado a 400 °C, se observan reflexiones de mayor intensidad de los planos de difracción (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) pertenecientes a la estructura hexagonal pura del ZnO. Asimismo, se observa un aumento en la intensidad de las mismas conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico a 600 y 800 °C. Las señales agudas y con una mayor intensidad, indican la presencia de ZnO con alta cristalinidad [142]. El tamaño de cristal fue calculado por la ecuación de Debye Scherrer (4.1), obteniéndose tamaños de cristal de  $15\pm 1$ ,  $22\pm 1$ ,  $29\pm 1$ ,  $37\pm 1$  y  $48\pm 2$  nm para las partículas de ZnO tratadas a 120, 235, 400, 600 y 800 °C, respectivamente (Figura 4.31). Se observa un incremento en el tamaño de cristal debido a la coalescencia de los nanocristales conforme se incrementa la temperatura de tratamiento [143].



**Figura 4.31.** Crecimiento del tamaño de cristal del ZnO con respecto a la temperatura de tratamiento térmico.

En la Figura 4.32, se muestran los difractogramas obtenidos de los sistemas híbridos PMMA/ZnO conteniendo 0.5 y 1% en peso de ZnO tratado térmicamente a las diferentes temperaturas. En estos difractogramas se observan las señales características del PMMA amorfo, además de la presencia de señales de muy baja intensidad, las que destacan corresponden a los planos cristalográficos (100) y (101), los más intensos de la fase hexagonal, de acuerdo al patrón ICDD 89-0510.





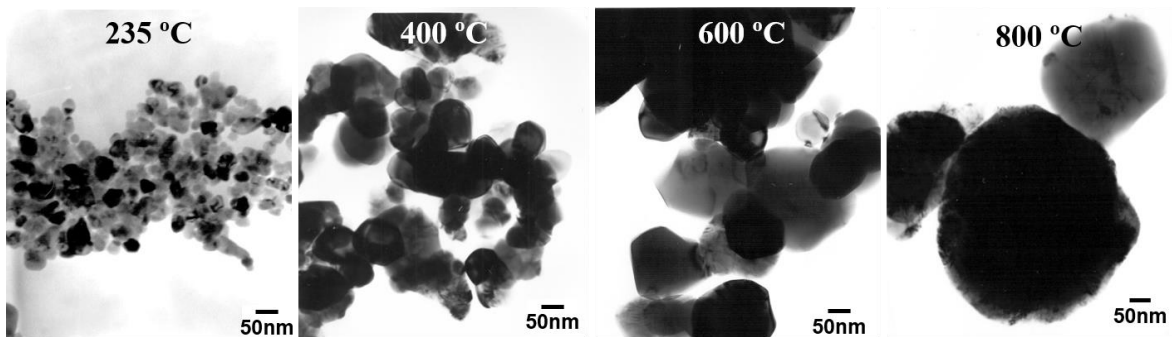
**Figura 4.32.** Difractogramas del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO.

Cabe mencionar que aun cuando el ZnO tratado térmicamente a 120 y 235 °C es adicionado a la matriz polimérica en la fase monoclinica y tetragonal del acetato de zinc, respectivamente, en combinación con la fase hexagonal del ZnO, en los sistemas híbridos PMMA/ZnO solo se logra observar la presencia del plano (100) y (101) pertenecientes a la fase hexagonal. Por lo tanto, probablemente la temperatura, presión y tensiones de esfuerzos ejercidos durante el proceso de extrusión favorecen la transformación de la fase monoclinica y tetragonal del acetato de zinc a la fase hexagonal del ZnO.

De igual forma, en los sistemas híbridos PMMA/ZnO con 1% en peso de ZnO tratado a 400, 600 y 800 °C, se observa la presencia de bandas características del PMMA amorfo, además de reflexiones de baja intensidad pertenecientes a la fase hexagonal del ZnO (ICDD 89-0510). Asimismo, se observa que la intensidad de las señales aumenta conforme incrementa la temperatura de tratamiento térmico.

#### 4.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 4.33 se muestra las imágenes de TEM en campo claro del ZnO tratado térmicamente a 235, 400, 600 y 800 °C. El ZnO tratado a 235 °C presenta partículas con tamaños entre 14 y 56 nm. Al incrementar la temperatura a 400 °C el tamaño de las partículas incrementa, variando entre 22 y 100 nm, además se observa la generación de aglomerados. Por su parte, el ZnO tratado a 600 °C presenta partículas que varían entre 77 y 150 nm con formación de aglomerados de mayor tamaño. Por último, en el ZnO tratado a 800 °C se observan de partículas de 243 y 453 nm.

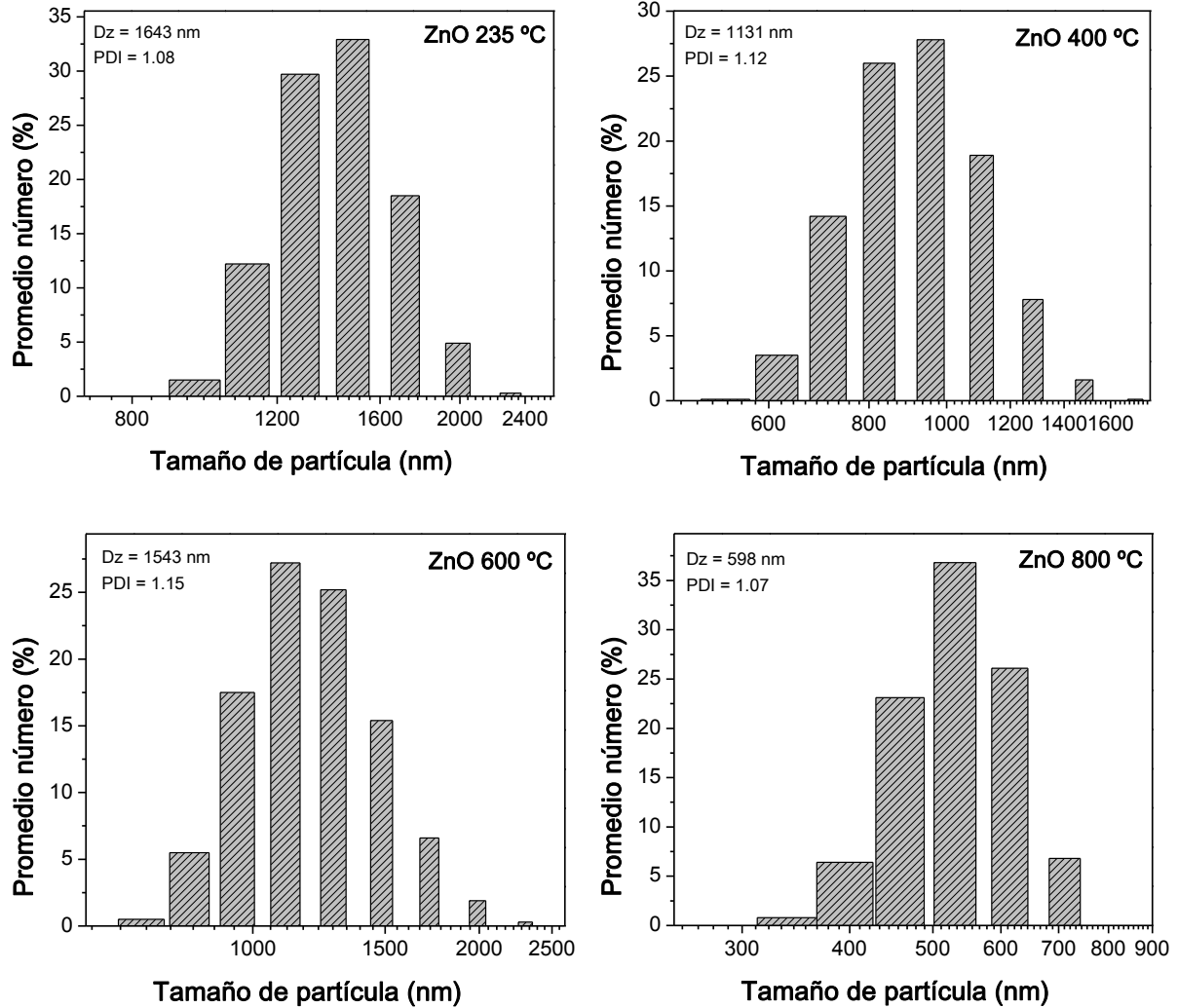


**Figura 4.33** Imágenes de TEM del ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

En general, se observa un incremento en el tamaño de partícula al aumentar la temperatura de tratamiento térmico con la generación de aglomerados. De acuerdo a los resultados obtenidos por XRD, los tamaños de partícula obtenidos a 235 °C podrían ser considerados asimismo como tamaño de cristal.

#### 4.2.3 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

En la Figura 4.34 se presenta la distribución de tamaños de aglomerados, el diámetro de partícula hidrodinámico e índice de polidispersidad del ZnO tratado térmicamente a distintas temperaturas. Puede observarse que el ZnO tratado térmicamente a 235 °C presenta una distribución de tamaños de aglomerados en el intervalo de 955 a 2305 nm con presencia de mayor número de aglomerados de aproximadamente 1484 nm.



**Figura 4.34.** Distribución de tamaños de partícula del ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

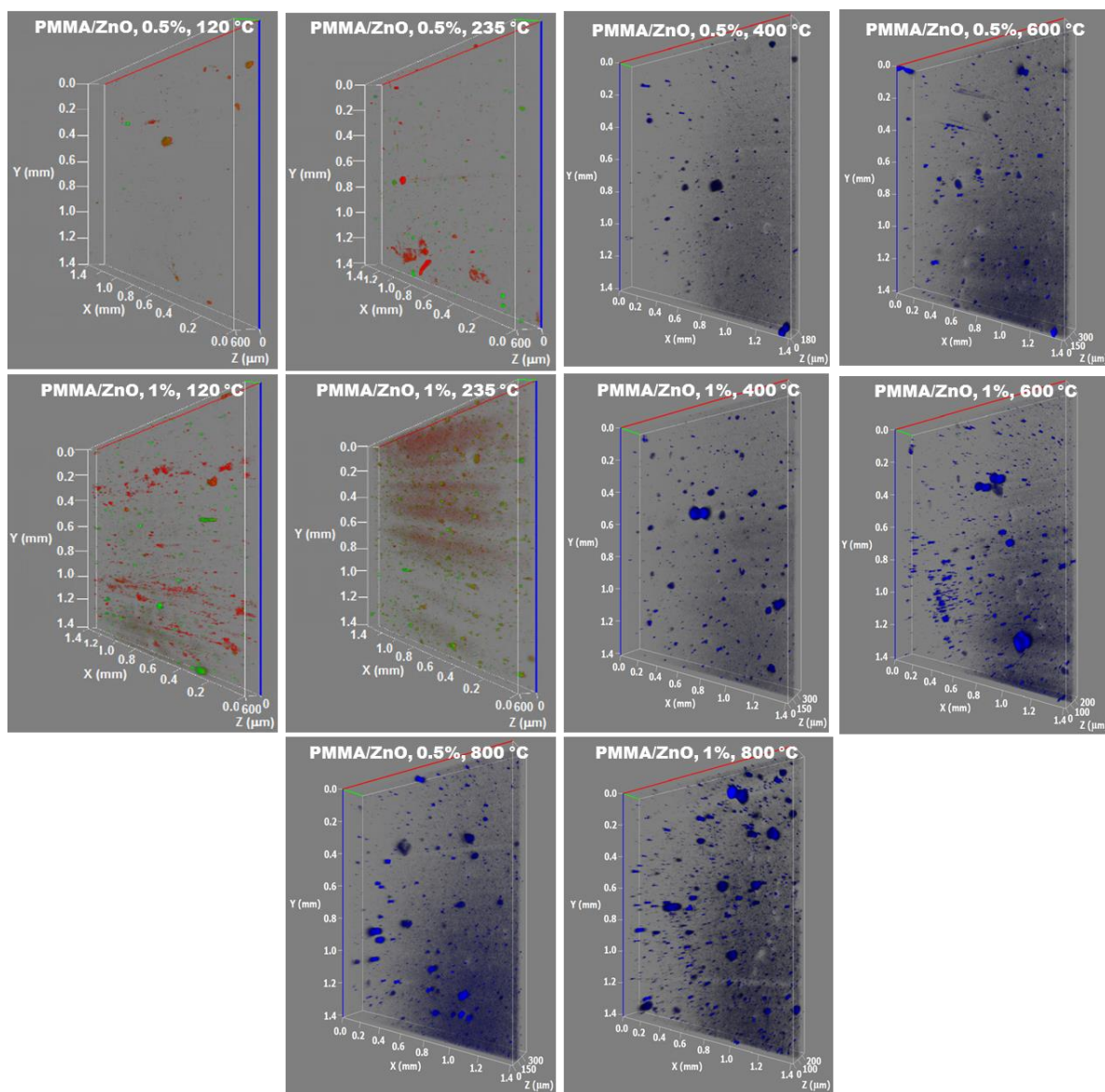
Cuando se incrementa la temperatura de tratamiento térmico a 400 °C se observan tamaños más pequeños dentro del intervalo de 531 a 1718 nm con mayor número de aglomerados de ZnO de alrededor de 955 nm. No obstante, al incrementar la temperatura de tratamiento a 600 °C se observa un incremento en los tamaños de los aglomerados en el intervalo de 712 a 2305 nm con mayor número de aglomerados de cerca de 1106 nm. Posteriormente, se observa una disminución de los tamaños de los aglomerados con el tratamiento a 800 °C en un intervalo de 342 a 712 nm con mayor número de aglomerados de aproximadamente 531 nm.

Asimismo, se puede observar que cuando se incrementa la temperatura de tratamiento térmico de 235 a 400 °C, el tamaño de partícula hidrodinámico del ZnO disminuye de 1643 a 1131 nm. Posteriormente, el tamaño incrementa a 1543 nm con el tratamiento a 600 °C seguido de una disminución del tamaño de partícula hidrodinámico (598 nm) a 800 °C. Los altos tamaños observados a 235 °C pueden estar relacionados con la presencia del precursor utilizado durante la síntesis, debido a que éste pudiera estar contribuyendo a la generación de aglomerados. Además, se puede observar que en todos los casos se tienen índices de polidispersidad mayores a uno, lo que significa que las partículas de ZnO son polidispersas, es decir, las partículas presentan tamaños diferentes.

#### **4.2.4 Microscopía Confocal de Barrido Láser (CLSM)**

En la Figura 4.35, se muestran las imágenes CLSM para los sistemas híbridos PMMA/ZnO con 0.5 y 1% en peso de ZnO tratado a diferentes temperaturas. A diferencia del ZrO<sub>2</sub>, las partículas de ZnO tratadas térmicamente a 120 °C presentan una menor intensidad de fluorescencia, lográndose observar intensidad mayor cuando se aumenta la temperatura de tratamiento a 235 °C. Como fue observado por XRD, los polvos sintetizados a 120 y 235 °C presentan ZnO en su fase hexagonal y además, acetato de zinc en sus fases monoclinica y tetragonal, respectivamente. Por lo tanto, la presencia de acetatos pudiera estar afectando la intensidad de fluorescencia de las partículas de ZnO. En los sistemas híbridos PMMA con 0.5% en peso de ZnO tratado a 120 °C se observa muy poca cantidad de partículas debido a su baja intensidad de fluorescencia; sin embargo, cuando se incrementa su contenido a 1% se logra observar la presencia de partículas aglomeradas de ZnO con una morfología irregular, observándose lo mismo con las partículas de ZnO tratadas a 235 °C.

Asimismo, los sistemas híbridos PMMA/ZnO con partículas de ZnO tratadas a 400, 600 y 800 °C presentan aglomerados de morfología y tamaños irregulares. Se observa que conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico el tamaño de los aglomerados incrementa, lográndose observar en los sistemas con ZnO tratado a 800 °C mayor cantidad de partículas.



**Figura 4.35.** Imágenes 3D de CLSM de los sistemas híbridos PMMA/ZnO.

En la mayoría de los casos, la aglomeración de nanopartículas conduce a una homogeneidad insuficiente y a pobres propiedades mecánicas como baja rigidez y resistencia al impacto debido a que actúan como sitios de iniciación de fractura bajo condiciones de carga dinámica. De acuerdo con la Figura 4.35, el sistema híbrido PMMA/ZnO con 1% en peso de ZnO tratado térmicamente a 235 °C, presenta menor cantidad de aglomerados con una dispersión homogénea dentro de la matriz de PMMA, generando así mayor número de sitios activos e indicativo de una mayor resistencia a la degradación térmica.

#### 4.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Los polvos de ZnO obtenidos por el proceso sol-gel y tratados térmicamente a 120, 235, 400, 600 y 800 °C fueron analizados por FT-IR para estudiar el cambio en su estructura y composición química, los espectros obtenidos se muestran en la Figura 4.36.

En el ZnO tratado a 120 °C se observan bandas de absorción bastante amplias alrededor de  $3125\text{ cm}^{-1}$  y  $1562\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a la existencia de grupos hidroxilo en la superficie de las muestras. Además, se observa una banda de absorción a  $1444\text{ cm}^{-1}$ , indicando claramente la presencia del ligando  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  en el xerogel. De igual forma, estas bandas están presentes en el ZnO tratado a temperaturas superiores pero con una intensidad mucho menor hasta prácticamente desaparecer a 800 °C. La banda localizada entre  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  es característica de la fase hexagonal wurtzita del Zn-O puro [144]. De acuerdo a Music y col. [145], la forma geométrica y tamaño de las partículas de ZnO influyen generalmente en el espectro IR.

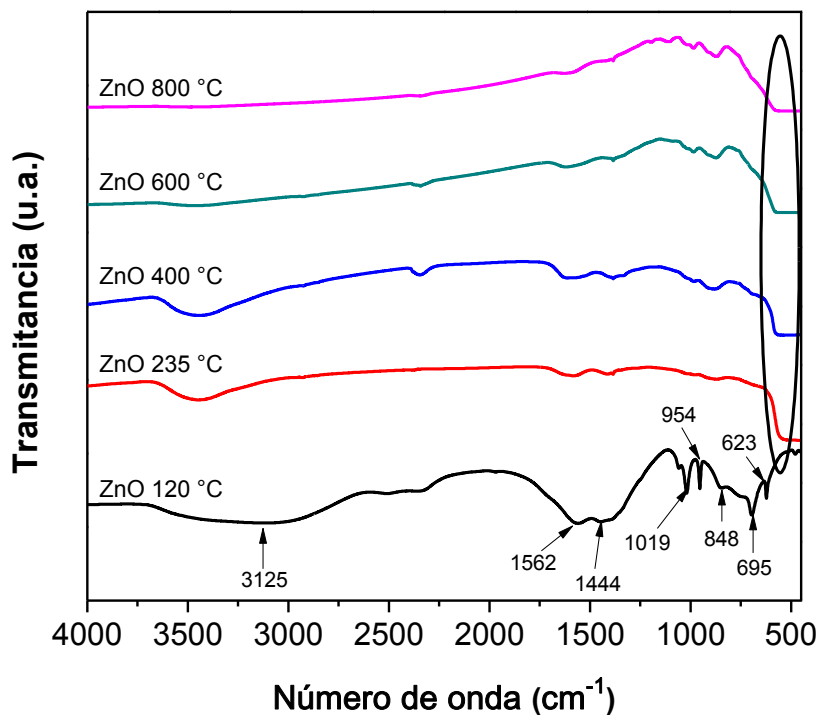


Figura 4.36. Espectros FT-IR de ZnO a diferentes temperaturas.

Los sistemas híbridos PMMA/ZnO con 0.5 y 1% en peso de ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas, fueron analizados por FT-IR para la detección de los grupos funcionales presentes en el PMMA y estudiar los cambios en su composición química por efecto de las partículas de ZnO. En la Figura 4.37, se observa que los sistemas híbridos PMMA/ZnO no presentaron cambios significativos con respecto al PMMA puro, obteniéndose las mismas bandas de absorción características del PMMA sin algún cambio en su posición y sin la presencia de señales atribuidas a las absorciones presentadas por el ZnO. Lo anterior puede ser atribuido al bajo porcentaje en peso de partículas inorgánicas adicionadas al PMMA. En general, los resultados obtenidos por esta técnica revelan la ausencia de interacciones atractivas específicas entre el grupo metoxilo y las partículas de ZnO, debido a que no se detectó la presencia de bandas que puedan atribuirse a la formación de nuevos enlaces; o bien, la existencia de desplazamientos significativos, en especial de la banda de absorción del grupo C=O, que es susceptible a la presencia de interacciones intermoleculares.

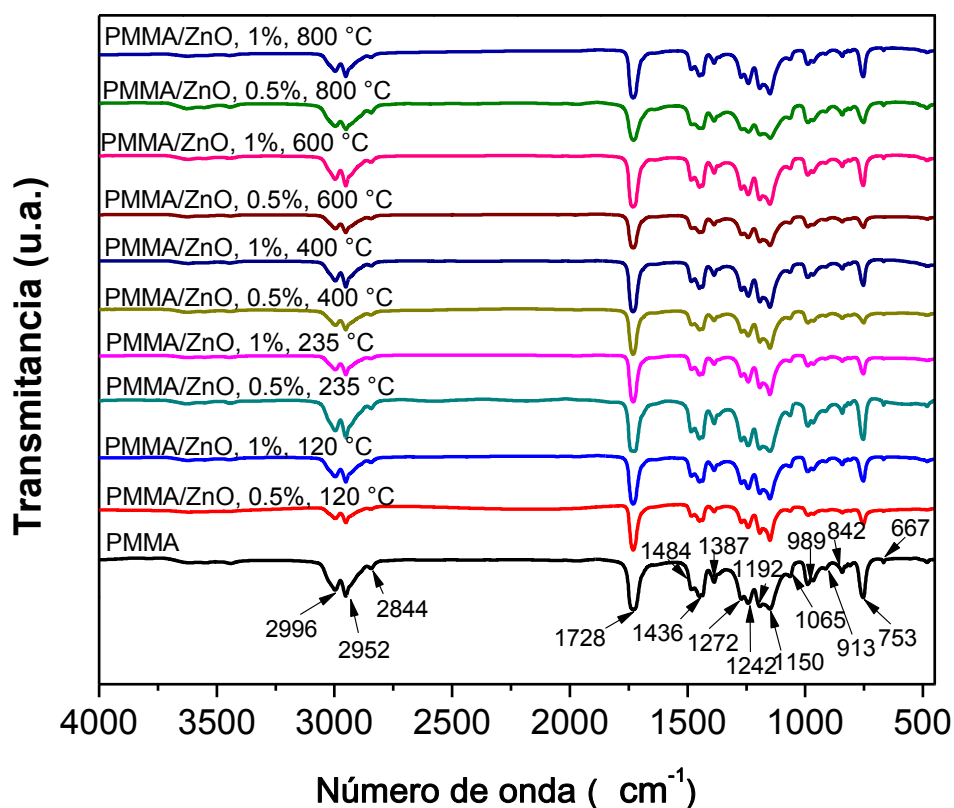
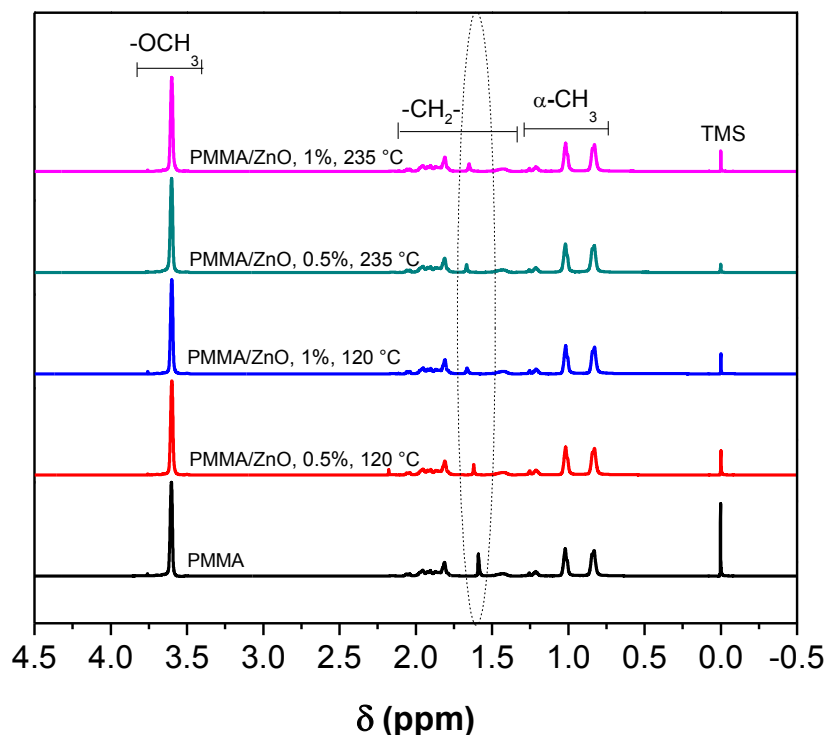


Figura 4.37. Espectros FT-IR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO.



#### 4.2.6 Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

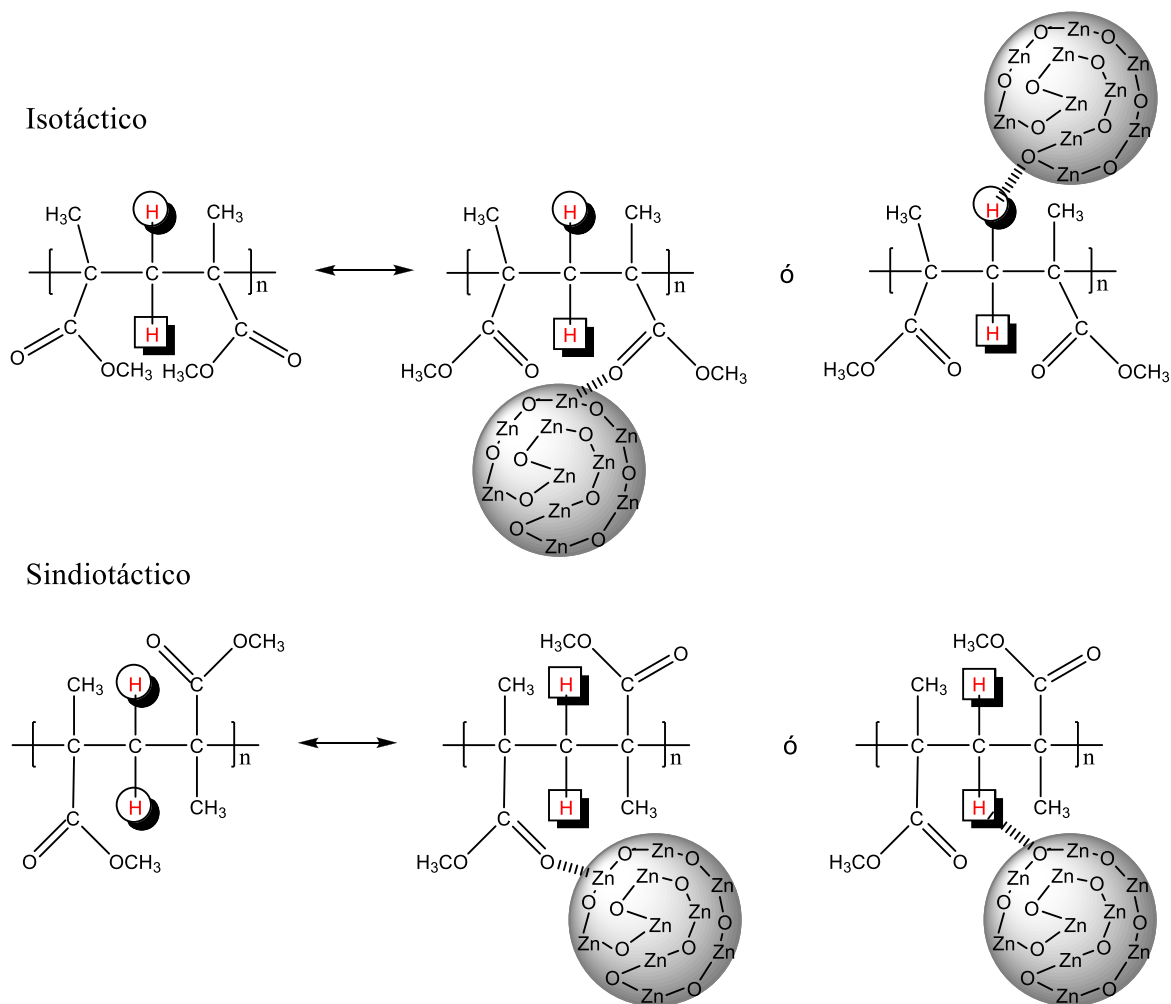
Determinar la formación de enlaces químicos o interacciones secundarias en los sistemas híbridos PMMA/ZnO es de gran importancia para explicar el cambio en las propiedades térmicas y mecánicas con respecto al PMMA. En la Figura 4.38, se muestran los espectros  $^1\text{H}$ -NMR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO con la adición de 0.5 y 1% en peso de ZnO tratado a 120 y 235 °C. Al igual que en los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, se observan ligeros desplazamientos que van desde 0.03 a 0.07 ppm en los protones de metileno (1.59 ppm) sugiriendo la existencia de pequeños cambios en el entorno químico del  $^1\text{H}$  dentro de la molécula de PMMA. Además, es observado que el desplazamiento hacia campos bajos es aún mayor al incrementar la temperatura de tratamiento del ZnO de 120 a 235 °C, debido a que incrementa el tamaño de las partículas de ZnO y genera a su vez un mayor impedimento estérico.



**Figura 4.38.** Espectro  $^1\text{H}$ -NMR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO (750 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).



De acuerdo a los desplazamientos obtenidos, se propone que entre la estructura del PMMA y las partículas de ZnO se presentan interacciones electrostáticas vía grupos carbonilo y protones de metileno presentes en PMMA isotáctico y sindiotáctico (Figura 4.39).



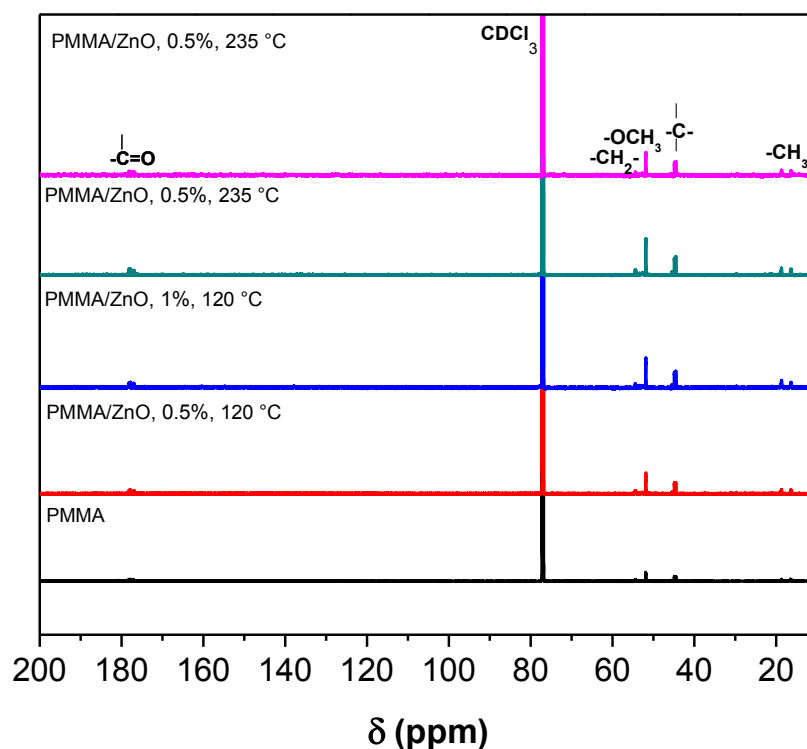
**Figura 4.39.** Interacción electrostática entre el PMMA y la superficie del ZnO.

Además, se determinó la tacticidad a nivel de triadas mediante la integración de las señales con configuración mm, mr y rr presentes en los sistemas híbridos PMMA/ZnO. La proporción de sindiotacticidad obtenida por la integración de estas señales en todos los sistemas fue de 0.48 a 0.49 (Tabla 4.7), lo que representa, aplicando la ecuación 4.4, que el porcentaje de sindiotacticidad está alrededor del 68 al 70%.

**Tabla 4.7.** Valores de tacticidad de PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO determinados por  $^1\text{H-NMR}$ .

Muestra	rr	mr	mm
PMMA	0.48	0.41	0.10
PMMA/ZnO, 0.5%, 120 °C	0.48	0.40	0.10
PMMA/ZnO, 1%, 120 °C	0.49	0.41	0.09
PMMA/ZnO, 0.5%, 235 °C	0.48	0.41	0.09
PMMA/ZnO, 1%, 235 °C	0.48	0.41	0.09

Por otra parte, en la Figura 4.40, se muestran los espectros  $^{13}\text{C-NMR}$  para los sistemas híbridos PMMA/ZnO con 0.5 y 1% en peso de ZnO tratado a 120 y 235 °C, no observándose desplazamientos en el entorno químico de  $^{13}\text{C-NMR}$  dentro de la estructura del PMMA.

**Figura 4.40.** Espectro  $^{13}\text{C-NMR}$  del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO (750 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Se determinó el porcentaje de sindiotacticidad utilizando los espectros  $^{13}\text{C}$ . La Tabla 4.8 muestra los valores de tacticidad de los diferentes sistemas híbridos PMMA/ZnO en donde se presentan valores de sindiotacticidad de entre 0.02-0.08 de PMMA mm; de 0.39-0.49 de

PMMA *rr* y de 0.46-0.56 de PMMA *rr*, estos últimos representan, según la ecuación 4.4, un total de 69 a 77% de la configuración sindiotáctica (Tabla 4.9).

**Tabla 4.8.** Valores de tacticidad de PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO determinados por  $^{13}\text{C}$ -NMR.

Muestra	Carbonilo			Carbono cuaternario			$\alpha$ -metilo		
	<i>rr</i>	<i>mr</i>	<i>mm</i>	<i>rr</i>	<i>mr</i>	<i>mm</i>	<i>rr</i>	<i>mr</i>	<i>mm</i>
PMMA	0.52	0.39	0.07	0.51	0.43	0.04	0.49	0.46	0.03
PMMA/ZnO, 0.5%, 120 °C	0.46	0.44	0.08	0.50	0.45	0.04	0.47	0.48	0.03
PMMA/ZnO, 1%, 120 °C	0.51	0.46	0.02	0.53	0.45	0.04	0.45	0.49	0.04
PMMA/ZnO, 0.5%, 235 °C	0.50	0.42	0.07	0.49	0.43	0.06	0.48	0.48	0.03
PMMA/ZnO, 1%, 235 °C	0.51	0.45	0.02	0.52	0.44	0.02	0.56	0.40	0.03

De acuerdo a los valores promedio de sindiotacticidad obtenidos mediante las diferentes señales presentes en los sistemas híbridos PMMA/ZnO, se concluye que tanto el porcentaje adicionado de ZnO, así como su temperatura de tratamiento térmico no modifican la sindiotacticidad del PMMA.

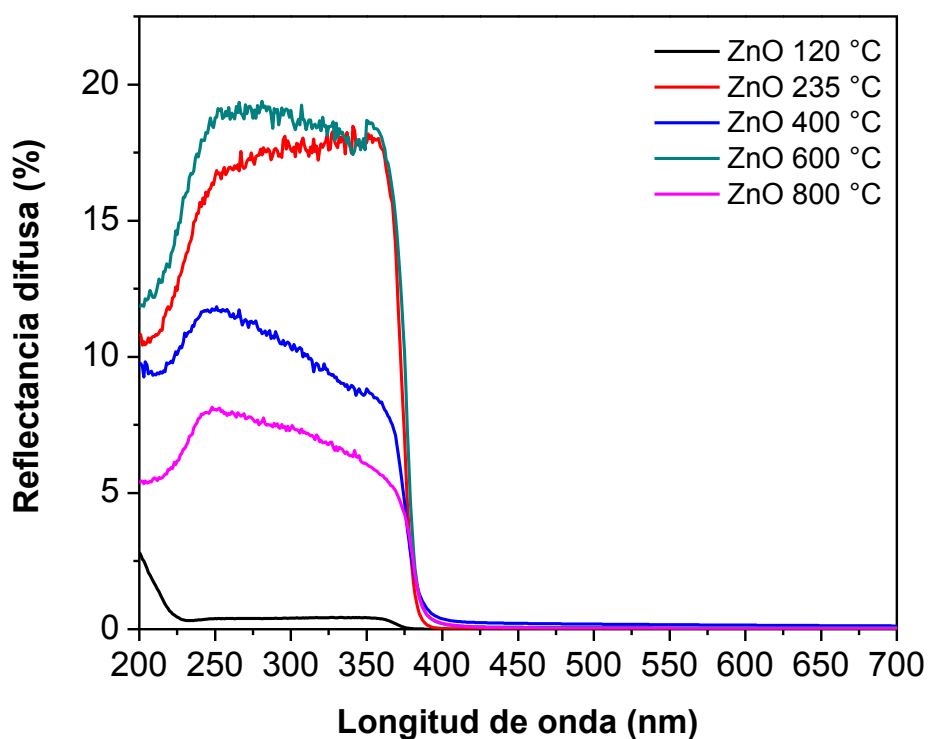
**Tabla 4.9.** Porcentajes de sindiotacticidad del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO obtenidos mediante el análisis de  $^1\text{H}$ -NMR y  $^{13}\text{C}$ -NMR.

Muestra	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}$	Promedio
	$\alpha$ -metilo	Carbonilo	Carbono cuaternario	$\alpha$ -metilo	
PMMA	69	73	74	73	72.2
PMMA/ZnO, 0.5%, 120 °C	68	69	73	72	70.5
PMMA/ZnO, 1%, 120 °C	70	75	74	71	72.5
PMMA/ZnO, 0.5%, 235 °C	69	72	72	73	71.5
PMMA/ZnO, 1%, 235 °C	69	75	76	77	74.2

En general, el alto porcentaje de sindiotacticidad del PMMA se puede explicar debido al espacio restringido en el que se lleva a cabo el crecimiento de las cadenas [146]. Además, cabe mencionar que de acuerdo a Chen y col. [113], en una atmósfera inerte el PMMA sindiotáctico muestra una temperatura de degradación superior al PMMA isotáctico debido a que el primero presenta una movilidad de las cadenas mucho más lenta. En resumen, se tiene una matriz de PMMA y sistemas híbridos PMMA/ZnO con un alto porcentaje de sindiotacticidad (~70%) lo que indica que se tienen materiales con una elevada estabilidad térmica.

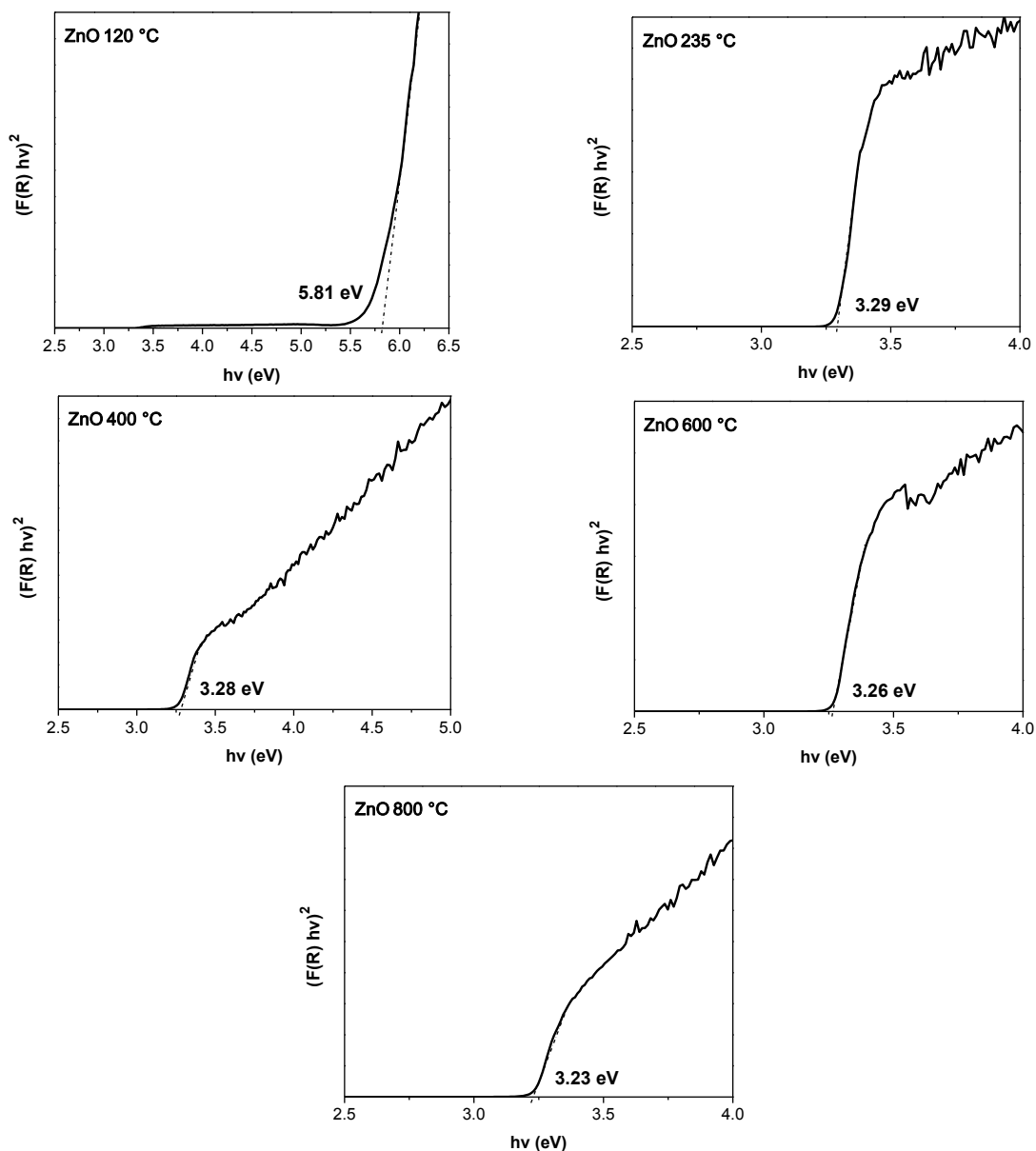
#### 4.2.7 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Las propiedades de absorción de las partículas de ZnO fueron evaluadas mediante reflectancia difusa, los resultados se muestran en la Figura 4.41. Se observa claramente que las partículas de ZnO presentan un porcentaje de reflectancia difusa prácticamente de cero en la región visible con valores por debajo del 20% en la región ultravioleta indicando una alta absorción y en consecuencia puede ser utilizado en polímeros con el objetivo de retardar el proceso de degradación por efectos de la radiación ultravioleta.



**Figura 4.41.** Espectros de reflectancia difusa del ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

El ZnO convencional presenta un gran número de vacancias de oxígeno e intersticios de Zn y un band gap de aproximadamente 3.37 eV [147]. La Figura 4.42 muestra las curvas  $(F(R_{\infty})h\nu)^2$  vs energía ( $h\nu$ ) correspondientes al ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas.



**Figura 4.42.** Espectro Kubelka-Munk de ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

Los valores obtenidos de band gap correspondientes al ZnO tratado a 120, 235, 400, 600 y 800 °C son 5.81 eV, 3.29 eV, 3.28 eV, 3.26 eV y 3.23 eV, respectivamente. Las energías de band gap muestran un incremento con la disminución de la temperatura de tratamiento. Estos resultados indican que las partículas de ZnO tratadas a 120 °C presentan un band gap superior comparado con los cristales de ZnO de mayor tamaño obtenidos a temperaturas superiores a los 235 °C. Esto puede ser explicado por las características de los materiales a escala nanométrica. Se sabe que en nanoescala, existe un aumento en la presión que resulta

de grandes fuerzas hacia el interior de los cristales y como consecuencia, el espaciamiento de la red del ZnO disminuye. Rusdi y col. [148], proponen que el band gap es afectado debido a las fuerzas internas y a que los electrones que participan en la transición de la banda de valencia a la banda de conducción necesitan mayor energía para ejecutar el salto. Con lo anterior se justifica el band gap superior obtenido en las partículas tratadas a bajas temperaturas. Además de lo anterior, la presencia del precursor (acetato de zinc) utilizado para la síntesis del ZnO pudiera estar aumentando el ancho de banda prohibida.

La Figura 4.43, muestra los espectros UV-Vis de la matriz polimérica pura y los sistemas híbridos PMMA/ZnO con 0.5 y 1% en peso de partículas tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

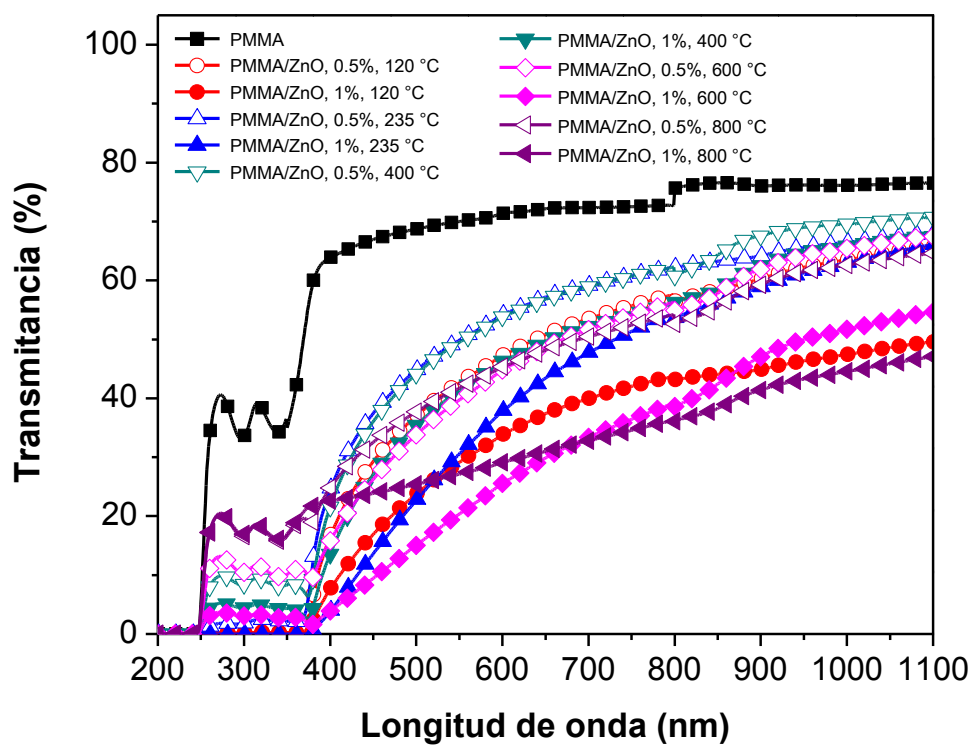


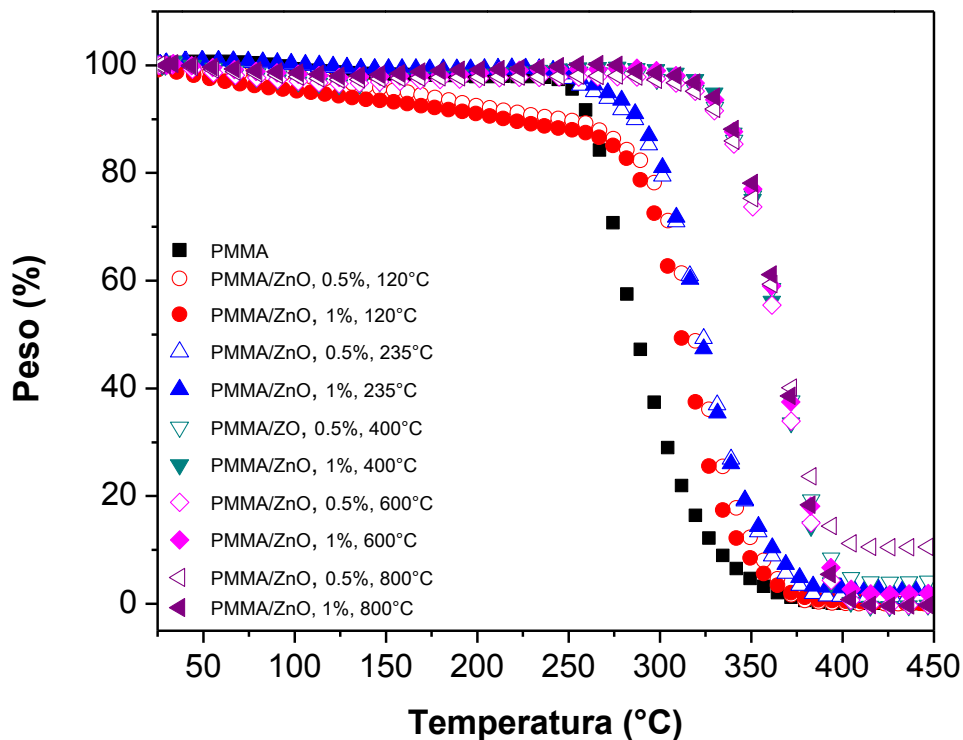
Figura 4.43. Espectro UV-Vis del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO.

En general, los resultados muestran que la incorporación de ZnO disminuye la transparencia del PMMA debido a que las partículas absorben en la región visible y ultravioleta, así como también a la fase cristalina impartida por las partículas de ZnO. Al

igual que con la adición de  $ZrO_2$ , se observa una disminución de la transparencia conforme se incrementa el porcentaje añadido. Adicionalmente, puede observarse una mayor disminución del porcentaje de transmitancia con la incorporación del ZnO tratado a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  comparado con el ZnO tratado a  $235\text{ }^\circ\text{C}$  lo cual pudiera estar relacionado con la presencia de mayor cantidad de acetato de zinc como fue observado por FT-IR y XRD; sin embargo, la reducción de la transparencia en la región visible comparada con los sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$  con partículas tratadas a altas temperaturas ( $600$  y  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) es mucho menor. Los sistemas híbridos que presentaron una mayor transparencia fueron con  $0.5\%$  en peso de ZnO tratado térmicamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con aproximadamente una reducción de transmitancia a  $600\text{ nm}$  del  $32\%$  comparada con el PMMA puro. Al incrementar la cantidad a  $1\%$  en peso del mismo, el porcentaje de transmitancia en el material compuesto se reduce en un  $41\%$ . De igual manera, en los sistemas híbridos con  $1\%$  en peso de ZnO ( $120 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ ) se observa un porcentaje de transmitancia prácticamente de cero en la región UV-cercano, por lo que se confirma que las partículas de ZnO también podrían ser una alternativa para retardar el proceso de fotodegradación del PMMA.

#### **4.2.8 Análisis Termogravimétrico-Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC)**

En la Figura 4.44, se muestran las curvas TGA de los sistemas híbridos de PMMA con  $0.5$  y  $1\%$  en peso de ZnO tratado térmicamente a diferentes temperaturas, donde se observa que la adición de ZnO tratado a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  provocó una disminución en la estabilidad térmica con respecto al PMMA puro; esto se atribuye a la baja temperatura de tratamiento de las partículas de ZnO que implica la presencia de precursor (acetato de zinc), de acuerdo con los resultados obtenidos por FTIR. No obstante, se observa que los sistemas híbridos PMMA/ZnO con  $0.5$  y  $1\%$  en peso de ZnO tratado a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  presentan una mayor estabilidad térmica en la región de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , debido a que por encima de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  se logra eliminar la materia orgánica, interviniendo solamente el efecto de las partículas de ZnO. Asimismo, de acuerdo a la Figura 4.44, los sistemas híbridos de PMMA con  $0.5$  y  $1\%$  en peso de ZnO tratado a  $235\text{ }^\circ\text{C}$  muestran un comportamiento similar al PMMA puro en el intervalo de  $25-250\text{ }^\circ\text{C}$ , sin embargo, por arriba de esta temperatura se observa una mayor estabilidad térmica atribuida al efecto del ZnO.



**Figura 4.44.** Curvas TGA del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO.

Por otra parte, al adicionar partículas de ZnO tratadas térmicamente a 400, 600 y 800 °C se obtiene una mayor estabilidad térmica del material híbrido comparado con el PMMA puro, sin embargo, entre estos materiales híbridos no se observan cambios significativos por lo que se concluye que no es necesario realizar un tratamiento térmico a una temperatura superior a los 400 °C para aumentar la estabilidad térmica del PMMA. Para complementar este análisis, en la Tabla 4.10, se muestra el efecto del contenido de ZnO sobre la temperatura de descomposición térmica a 10 y 50% en pérdida de peso de los sistemas híbridos. De acuerdo a estos resultados, puede observarse que con la incorporación de ZnO tratado térmicamente a 120 °C se disminuye considerablemente la estabilidad del PMMA debido a la presencia del acetato de zinc utilizado como precursor, lo cual fue confirmado por difracción de rayos X. Por el contrario, con la adición de 0.5 y 1% en peso de ZnO tratado térmicamente a 235 °C, la temperatura de degradación a 10% en pérdida de peso es de aproximadamente 60° C mayor que la del PMMA puro. Asimismo, al adicionar partículas tratadas térmicamente a 400, 600 y 800 °C en 0.5 y 1% en peso se obtiene una pérdida de peso del 10% aproximadamente en 333 y 336 °C, respectivamente, siendo 72 y



75 °C mayor que el polímero puro. En general, se observa un ligero incremento de la temperatura de degradación cuando se aumenta de 0.5 a 1% en peso de ZnO.

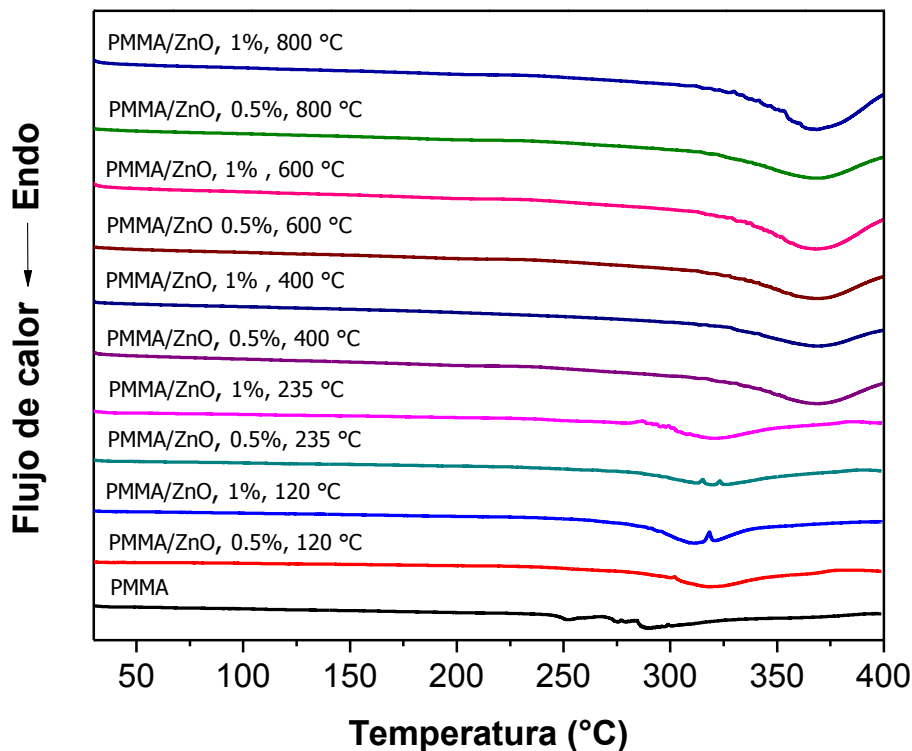
**Tabla 4.10.** Temperatura y diferencia de temperaturas (°C) a 10 y 50% en pérdida de peso del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO.

	T <sub>0.1</sub>	ΔT <sub>0.1</sub>	T <sub>0.5</sub>	ΔT <sub>0.5</sub>
PMMA	261	-	287	-
PMMA/ZnO, 0.5%, 120 °C	246	-15	318	31
PMMA/ZnO, 1%, 120 °C	215	-46	311	24
PMMA/ZnO, 0.5%, 235 °C	323	62	285	-2
PMMA/ZnO, 1%, 235 °C	322	61	288	1
PMMA/ZnO, 0.5%, 400 °C	335	74	365	78
PMMA/ZnO, 1%, 400 °C	336	75	364	77
PMMA/ZnO, 0.5%, 600 °C	333	72	364	77
PMMA/ZnO, 1%, 600 °C	336	75	365	78
PMMA/ZnO, 0.5%, 800 °C	334	73	366	79
PMMA/ZnO, 1%, 800 °C	337	76	365	78

Al igual que con las partículas de ZrO<sub>2</sub>, el mejoramiento en la estabilidad térmica del PMMA en presencia de ZnO puede ser explicado por la restricción en la movilidad de las cadenas del polímero, de hecho es bien conocido que la superficie de refuerzos tiene un marcado efecto sobre la movilidad molecular en un polímero reforzado [149], el efecto de atrapar radicales libres por parte de las partículas de ZnO, y a la adsorción del PMMA sobre la superficie de las partículas vía grupo metoxicarbonilo [150].

En la Figura 4.45, se comparan los termogramas obtenidos para cada uno de los sistemas híbridos PMMA/ZnO con 0.5 y 1% en peso de partículas tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, con respecto al PMMA puro. Debido a la incorporación de partículas de ZnO, se observó un desplazamiento hacia mayores temperaturas de transición de la temperatura de descomposición, confirmándose que la pérdida de peso observada con la adición de ZnO tratado a 120 °C, se debe a la materia orgánica presente en las mismas y no específicamente por el ZnO adicionado. De acuerdo a los termogramas obtenidos, el PMMA presenta una temperatura de degradación de 290 °C, mientras que los materiales híbridos PMMA/ZnO con partículas tratadas a 120 y 235 °C, presentan una temperatura de descomposición de 319 °C, 29 °C superior al PMMA. Por otra parte, los materiales híbridos con ZnO tratado a

400, 600 y 800 °C, presentan una temperatura de descomposición de aproximadamente 369 °C, que corresponde a 79 °C mayor al PMMA puro.

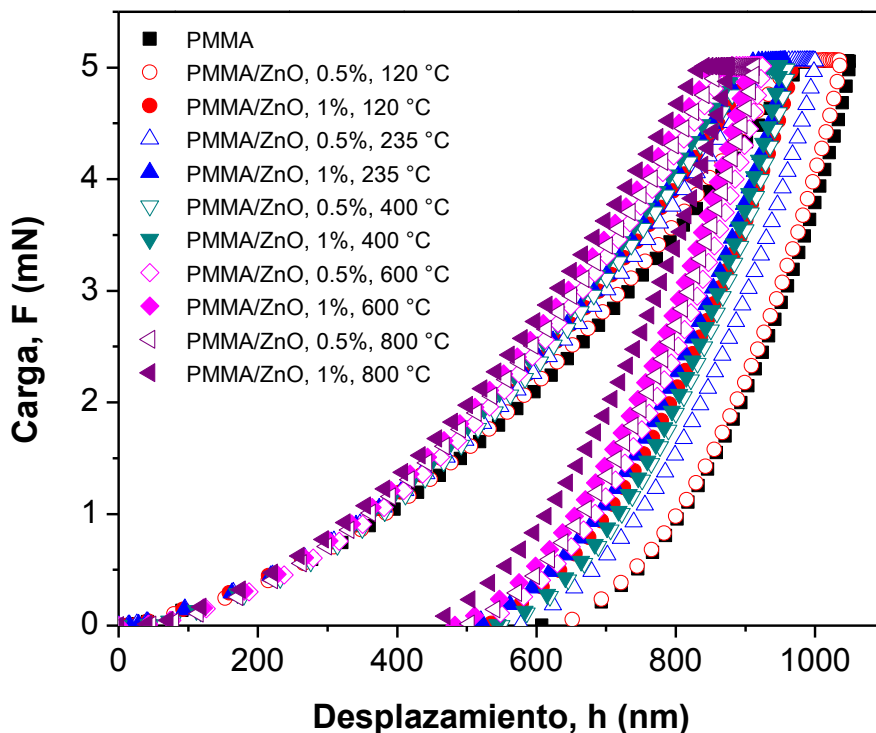


**Figura 4.45.** Termogramas DSC del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO.

#### 4.2.9 Nanoindentación

En la Figura 4.46, se presentan las curvas de carga-desplazamiento obtenidos en el análisis de nanoindentación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO con 0.5 y 1% en peso de partículas de ZnO tratadas térmicamente a diferentes temperaturas. Se observa que la adición al PMMA de 0.5% en peso de ZnO tratado a 120 °C, da como resultado un cambio poco significativo; mostrando una curva con comportamiento similar al del PMMA puro. No obstante, con la adición de 0.5% en peso de ZnO tratado a 235 °C, se observa una ligera disminución en los valores de profundidad máxima alcanzada por el indentador, registrando un desplazamiento de 1000 nm, en comparación con el desplazamiento de 1052 nm mostrado por el PMMA puro. Por otra parte, con la adición de 1% de ZnO tratado a 120 y

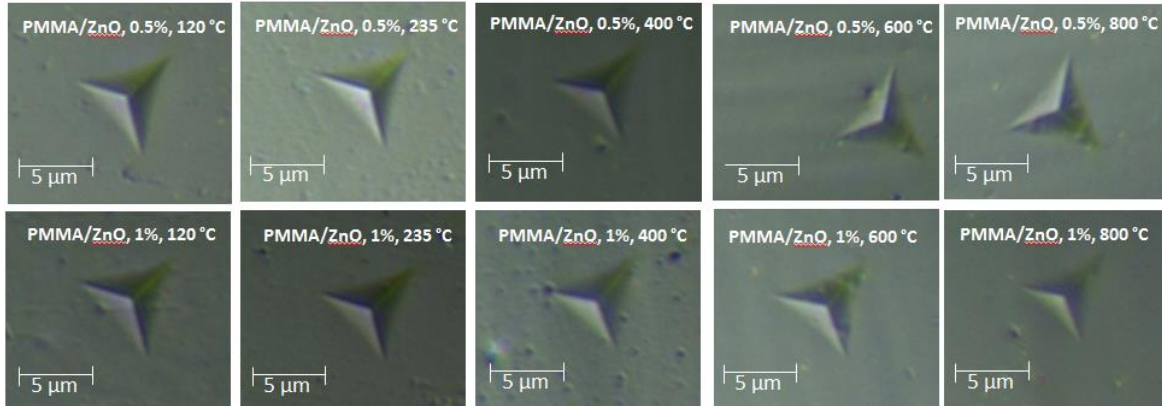
235 °C, la profundidad máxima promedio fue de aproximadamente 967 y 957 nm, respectivamente, una reducción cercana al 8 y 9% comparada con el PMMA puro.



**Figura 4.46.** Curvas carga-desplazamiento de indentación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO.

Al incorporar partículas tratadas a 400, 600 y 800 °C se observa una mayor resistencia a la penetración como resultado de la presencia de partículas de ZnO con fase hexagonal pura y una mayor cristalinidad. De igual forma, al incrementar el porcentaje en peso de 0.5 a 1, se observa una mayor resistencia de los sistemas híbridos PMMA/ZnO a ser penetrados por el indentador. Por lo tanto, la mayor resistencia a la penetración la presenta el sistema híbrido PMMA/ZnO con 1% en peso de partículas de ZnO tratadas a 800 °C, con una profundidad máxima de penetración de aproximadamente 876 nm. En general, puede observarse mayor resistencia a la penetración del indentador debido a la presencia de partículas de ZnO. De acuerdo a Rodríguez y col. [151], los resultados obtenidos de estudios de nanoindentación son un buen acercamiento a las propiedades mecánicas obtenidas mediante métodos macroscópicos estándar. En la Figura 4.47 se presenta una galería de imágenes de las impresiones residuales realizadas con una punta Berkovich en los diferentes sistemas

híbridos PMMA/ZnO. De estas imágenes es observada una disminución de las impresiones residuales de los sistemas con ZnO tratado a 400, 600 y 800 °C generando materiales con una mayor resistencia mecánica derivado de la presencia de los nanocristales que interaccionan electrostáticamente con la matriz polimérica impartándole rigidez.



**Figura 4.47.** Galería de imágenes de las impresiones residuales obtenidas en los sistemas híbridos PMMA/ZnO.

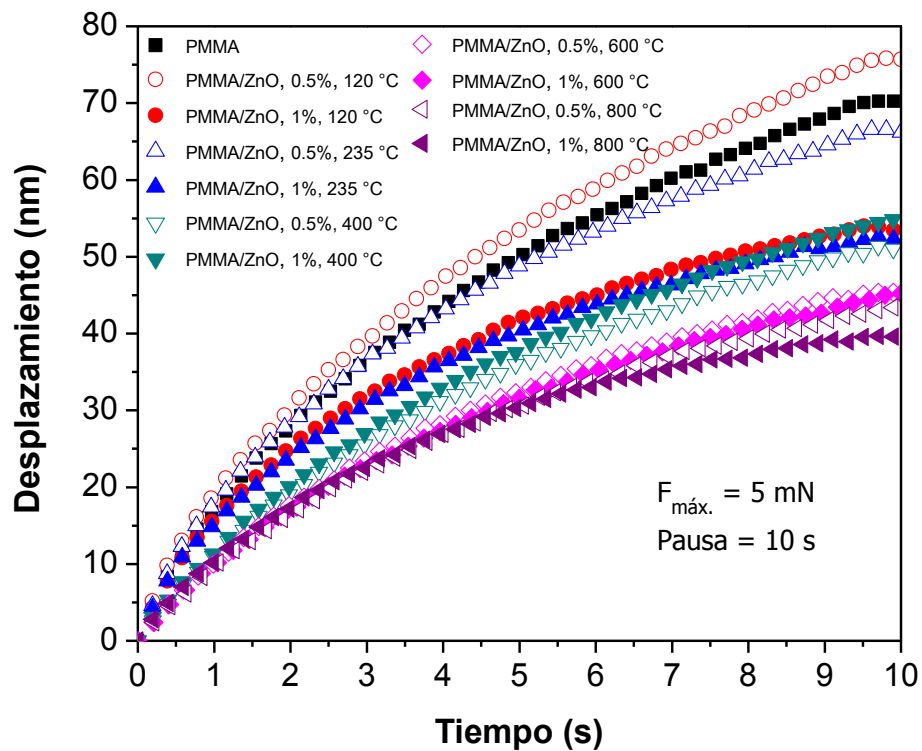
De igual forma, en la Tabla 4.11, se reportan los valores obtenidos de dureza, módulo elástico y % de desplazamiento de indentación de sistemas híbridos PMMA/ZnO con 0.5 y 1% en peso de partículas tratadas a diferentes temperaturas.

**Tabla 4.11.** Valores de dureza, módulo elástico y % de desplazamiento de indentación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO.

Muestra	$H_{IT}$ (MPa)	$HV_{IT}$ (Vickers)	$E_{IT}$ (GPa)	$C_{IT}$ (%)
PMMA	$254 \pm 4$	$23.5 \pm 0.4$	$4.10 \pm 0.03$	$6.97 \pm 0.06$
PMMA/ZnO, 0.5% ,120°C	$257 \pm 8$	$23.8 \pm 0.8$	$4.12 \pm 0.05$	$7.36 \pm 0.05$
PMMA/ZnO, 1%, 120°C	$325 \pm 2$	$30.0 \pm 0.3$	$4.39 \pm 0.07$	$5.63 \pm 0.07$
PMMA/ZnO, 0.5%, 235°C	$289 \pm 4$	$26.7 \pm 0.4$	$4.22 \pm 0.02$	$6.67 \pm 0.09$
PMMA/ZnO, 1%, 235°C	$329 \pm 9$	$30.5 \pm 0.8$	$4.23 \pm 0.07$	$5.54 \pm 0.03$
PMMA/ZnO, 0.5% ,400°C	$310 \pm 5$	$28.7 \pm 0.3$	$4.94 \pm 0.08$	$6.59 \pm 0.09$
PMMA/ZnO, 1%, 400°C	$310 \pm 6$	$28.7 \pm 0.9$	$5.15 \pm 0.03$	$6.89 \pm 0.06$
PMMA/ZnO, 0.5%, 600°C	$322 \pm 8$	$29.9 \pm 0.5$	$5.00 \pm 0.03$	$5.91 \pm 0.07$
PMMA/ZnO, 1%, 600°C	$351 \pm 5$	$32.5 \pm 0.9$	$5.14 \pm 0.05$	$6.18 \pm 0.04$
PMMA/ZnO, 0.5%, 800°C	$360 \pm 7$	$33.4 \pm 0.6$	$5.10 \pm 0.06$	$6.08 \pm 0.04$
PMMA/ZnO, 1%, 800°C	$386 \pm 8$	$35.7 \pm 0.5$	$4.87 \pm 0.04$	$5.34 \pm 0.05$

La incorporación de 0.5% en peso de ZnO tratado a 120 °C no presenta un cambio significativo en comparación con el PMMA puro. Sin embargo, en general se obtuvo un

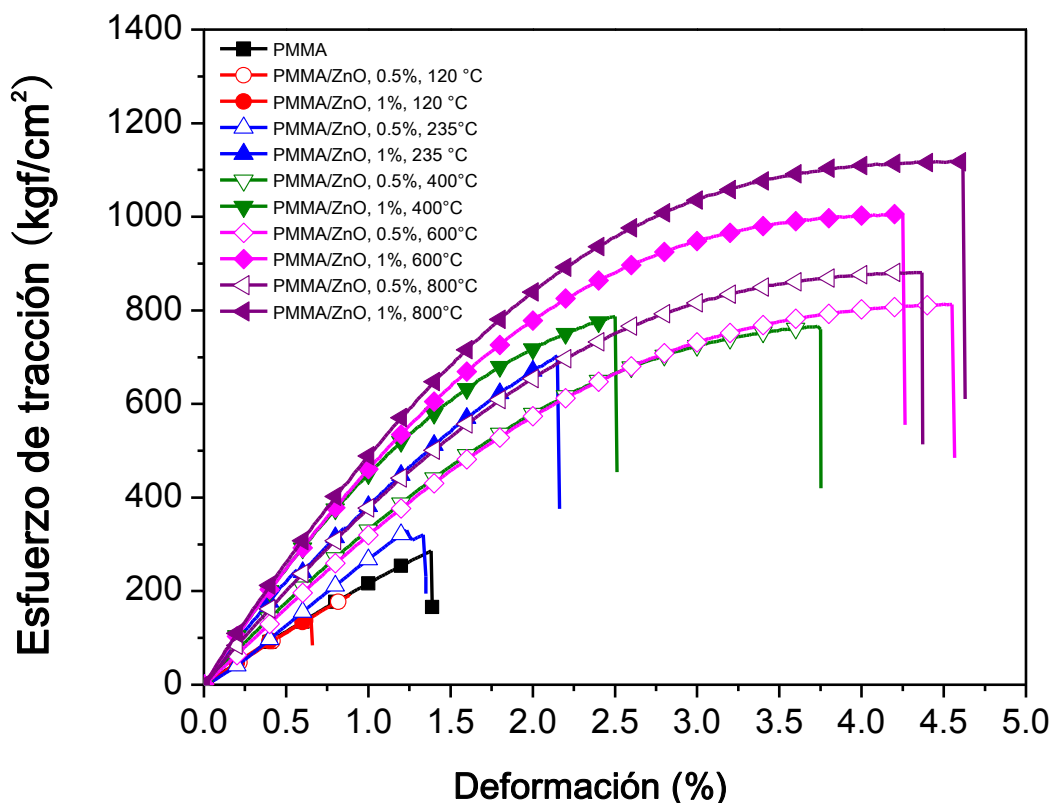
aumento en los valores de dureza, especialmente en la muestra de PMMA con 1% en peso de ZnO tratado a 800 °C, con un aumento del 51% (386 MPa) con respecto al PMMA puro (254 MPa). Cabe mencionar que una alta dureza generalmente corresponde a una alta resistencia al desgaste abrasivo [94]. Por otro lado, los valores de módulo elástico obtenidos para todos los sistemas híbridos PMMA/ZnO fueron superiores al del PMMA puro (4.10 GPa), lo que se traduce en un aumento en la rigidez. Estos sistemas híbridos también presentaron una disminución en el % de desplazamiento de indentación, es decir una mayor resistencia a la penetración del indentador debido a la rigidez impartida por las partículas inorgánicas. Asimismo, en la Figura 4.48 se puede observar el desplazamiento del indentador a carga constante con respecto al tiempo. Los resultados revelan que el desplazamiento de indentación es altamente influenciado por el porcentaje en peso de partículas de ZnO adicionadas, disminuyendo cuando se incrementa de 0.5% a 1% en peso y cuando se incrementa la temperatura de tratamiento térmico debido al aumento en la cristalinidad del ZnO.



**Figura 4.48.** Curva de desplazamiento del indentador del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO en función del tiempo a una carga constante de 5mN.

#### 4.2.10 Ensayo de tracción

En la Figura 4.49 se muestran las curvas esfuerzo-deformación obtenidas del ensayo de tracción para el PMMA puro y los sistemas híbridos PMMA/ZnO. Asimismo, en la Tabla 4.12 se presentan los valores de esfuerzo a la tracción, módulo de Young y porcentaje de deformación obtenidos a partir de las curvas.



**Figura 4.49.** Curvas esfuerzo-deformación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO.

Es evidente que la incorporación de 0.5 y 1% en peso de partículas de ZnO tratadas a 120 °C prácticamente no modifica la rigidez del PMMA pero si disminuye la resistencia a la tracción. Esto atribuido a una menor transferencia de esfuerzos entre las partículas y el PMMA derivado tanto de la presencia de acetato de zinc como a los tamaños de aglomerados de nanopartículas. Cabe mencionar que por medio de dispersión dinámica de luz no fue posible determinar los tamaños de las partículas tratadas a 120 °C debido a que éstas excedían el límite máximo medido por el equipo, es decir, mayor a 10  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 4.12.** Propiedades de tracción del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ZnO.

	Esfuerzo de tracción		Módulo de Young		Deformación
	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(MPa)	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(MPa)	(%)
PMMA	248 ± 34	24 ± 3	22829 ± 1862	2239 ± 183	1.3 ± 0.4
PMMA/ZnO, 0.5%, 120 °C	191 ± 50	19 ± 5	23470 ± 1744	2302 ± 171	1.1 ± 0.3
PMMA/ZnO, 1%, 120 °C	160 ± 56	16 ± 5	23969 ± 1950	2351 ± 191	0.8 ± 0.3
PMMA/ZnO, 0.5%, 235 °C	263 ± 17	26 ± 2	27542 ± 1937	2701 ± 190	1.3 ± 0.6
PMMA/ZnO, 1%, 235 °C	640 ± 57	63 ± 6	41419 ± 1644	4062 ± 161	1.9 ± 0.4
PMMA/ZnO, 0.5%, 400 °C	756 ± 55	74 ± 5	38030 ± 1220	4062 ± 120	3.5 ± 0.2
PMMA/ZnO, 1%, 400 °C	772 ± 64	76 ± 6	48819 ± 1282	4788 ± 126	2.4 ± 0.5
PMMA/ZnO, 0.5%, 600 °C	758 ± 49	74 ± 5	37245 ± 1029	3652 ± 101	3.9 ± 0.8
PMMA/ZnO, 1%, 600 °C	984 ± 29	96 ± 3	50122 ± 1173	4915 ± 115	4.7 ± 0.9
PMMA/ZnO, 0.5%, 800 °C	801 ± 44	79 ± 4	42076 ± 1142	4126 ± 112	4.7 ± 0.8
PMMA/ZnO, 1%, 800 °C	1049 ± 58	103 ± 6	51963 ± 1958	5096 ± 192	4.5 ± 0.2

Por otro lado, la adición de ZnO tratado a 235 °C con tamaños de cristal y de aglomerados de aproximadamente 21.5 y 1643 nm, respectivamente, aumenta la resistencia a la tracción y módulo de Young del PMMA, este aumento es proporcional al porcentaje en peso adicionado. Al adicionar partículas tratadas a 400 °C con tamaños de aglomerados de cerca de 1131 nm, se obtiene una mayor resistencia a la tracción y rigidez, estas propiedades incrementan al aumentar el porcentaje de 0.5 a 1% en peso, no obstante, se observa el efecto contrario con el porcentaje de deformación. Cuando se adicionan las partículas de ZnO tratadas a 600 °C, se observa claramente el aumento en la resistencia a la tracción y rigidez, siendo estas propiedades proporcionales al porcentaje en peso adicionado. En cuanto a la deformación se observa un aumento del 3% aproximadamente con respecto al PMMA puro.

Finalmente, al incorporar ZnO tratado a 800 °C se obtienen materiales con propiedades tensiles superiores a los sistemas con partículas tratadas a temperaturas inferiores, generando materiales híbridos con una mayor resistencia, rigidez y tenacidad derivado de un menor tamaño de aglomerados de ZnO (598 nm) y por lo tanto presentado mayor área de contacto con la matriz polimérica. Se confirma el aumento en la rigidez obtenido por nanoindentación en los sistemas híbridos PMMA/ZnO como resultado de la transferencia de esfuerzos entre las partículas inorgánicas y la matriz polimérica.

### 4.3 SISTEMAS HÍBRIDOS PMMA/CeO<sub>2</sub>

#### 4.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

En la Figura 4.50, se muestran los resultados de los estudios de difracción de rayos X realizados al CeO<sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas. Los resultados de los patrones de difracción indican que las partículas de CeO<sub>2</sub> tratadas a 120 °C son cristalinas revelando señales de difracción en  $2\theta = 28.5, 33.0, 47.4$  y  $56.3^\circ$  que corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311) de la estructura fluorita cúbica del CeO<sub>2</sub>. Las intensidades y posiciones de las reflexiones concuerdan con la literatura (ICDD 81-0792).

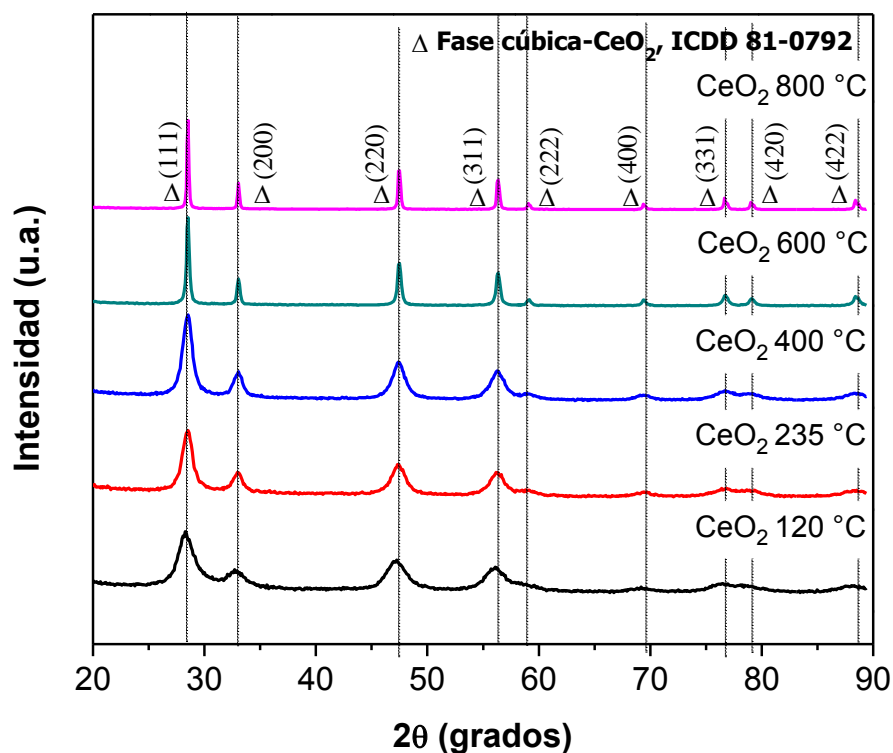
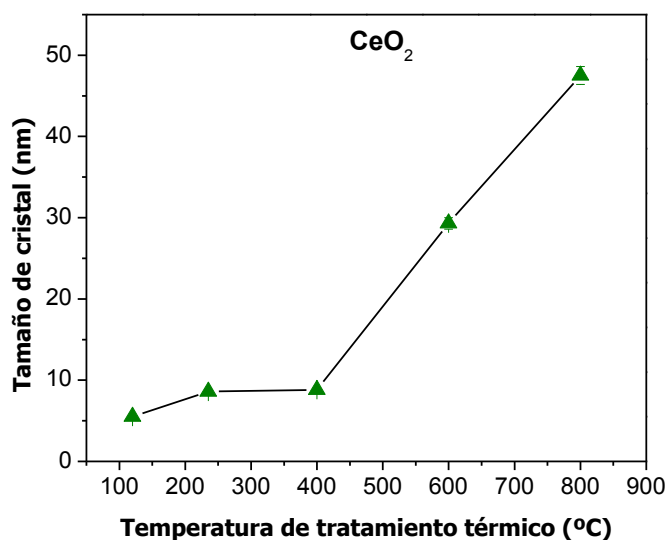


Figura 4.50. Difractogramas de CeO<sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

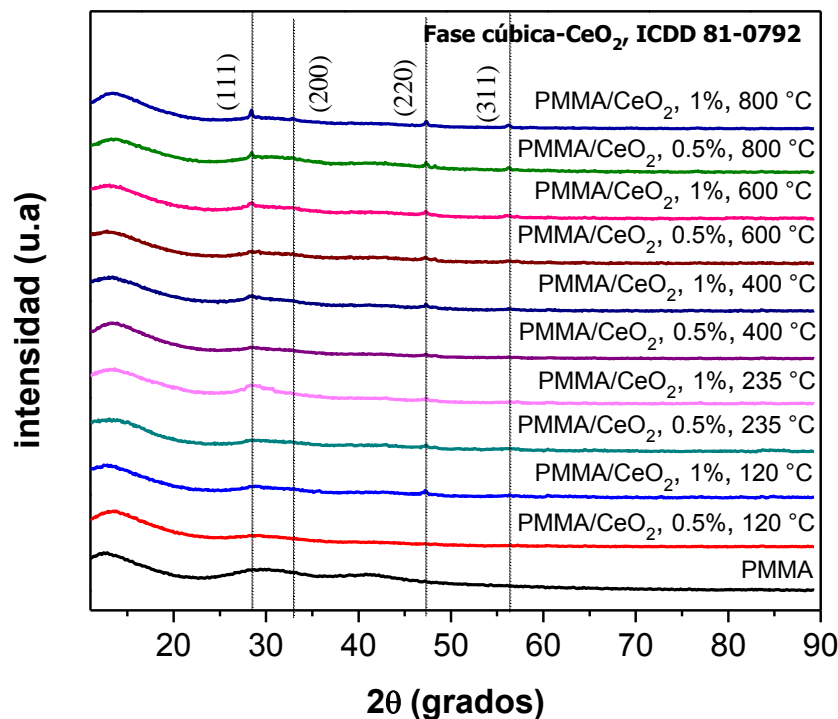


Asimismo, es claramente observado que estas señales son más agudas e intensas conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico hasta 800 °C, indicando el incremento del tamaño de cristal y el mejoramiento de la cristalinidad de las partículas. Además, puede ser observado el surgimiento de señales a 59.0° (222), 69.3° (400), 76.6° (331), 79.0° (420) y 88.4 (422) confirmando la presencia de la fase cúbica. Por otra parte, a partir de los patrones de XRD se determinó el tamaño de cristal del CeO<sub>2</sub> utilizando la señal correspondiente al plano (111) y la ecuación de Scherrer (ec. 4.1). Como es bien sabido, el ensanchamiento de señales de difracción es una característica típica de cristales con dimensiones nanométricas [152]. El tamaño promedio de cristal para el CeO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 120, 235, 400, 600 y 800 °C fue  $5.5 \pm 0.1$ ,  $8.6 \pm 0.2$ ,  $8.8 \pm 0.1$ ,  $29.3 \pm 0.7$  y  $47.5 \pm 1.1$  nm, respectivamente (Figura 4.51). Como puede observarse, el tamaño de cristal aumenta conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico.



**Figura 4.51.** Crecimiento del tamaño de cristal del CeO<sub>2</sub> con respecto a la temperatura de tratamiento térmico.

Los patrones de difracción del PMMA puro y los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 4.52. Como puede ser observado, los sistemas híbridos presentan las dos señales características del PMMA amorfo a 14.5 y 30.7°, indicando que ni la presencia de partículas de CeO<sub>2</sub> ni el proceso de preparación modifica la orientación de las cadenas del PMMA.

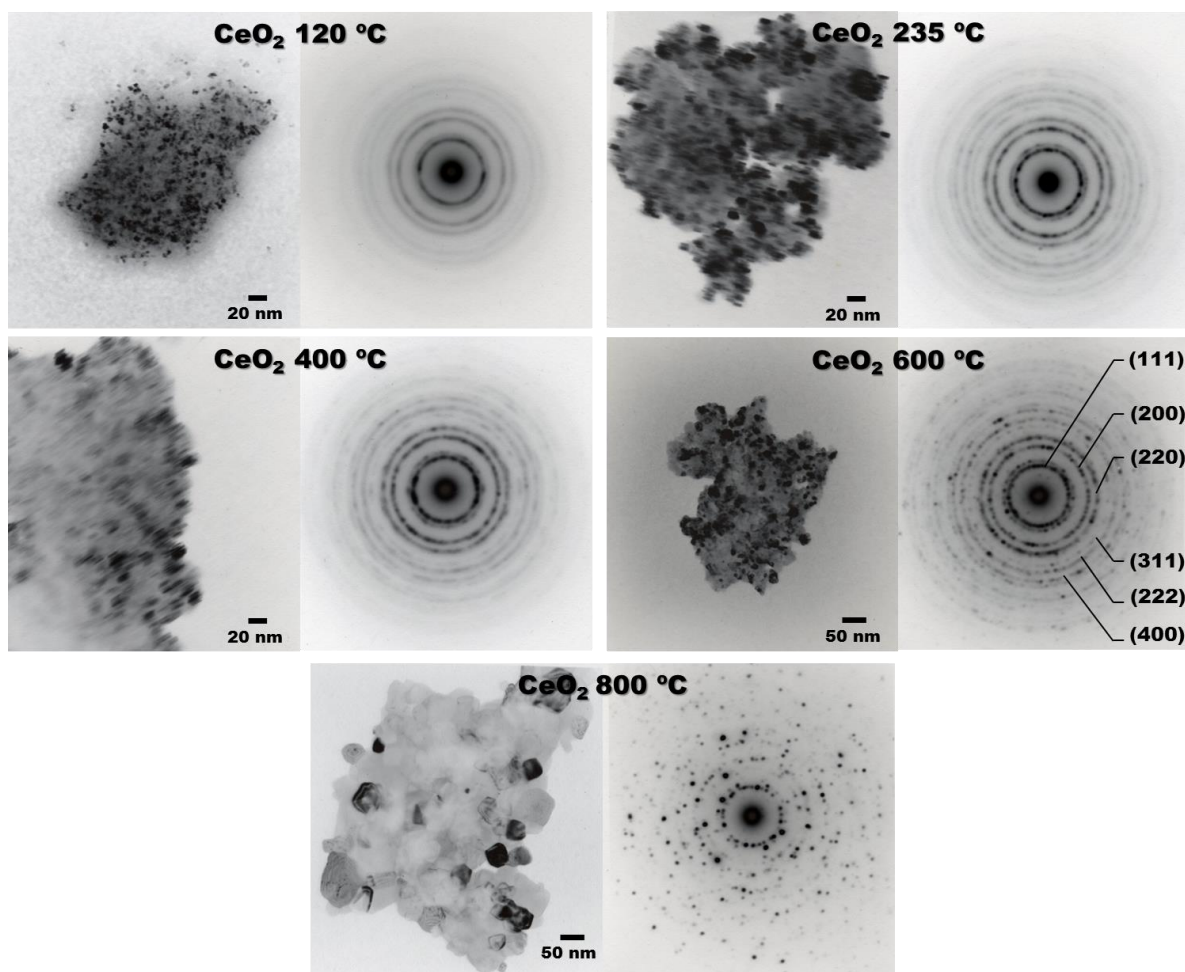


**Figura 4.52.** Difractogramas del PMMA puro y materiales compuestos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

Los sistemas híbridos de PMMA con CeO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 600 °C (1% en peso) y a 800 °C (0.5 y 1% en peso) revelan una fuerte tendencia a una estructura amorfa con señales de baja intensidad alrededor de 28.5°, 33.0°, 47.4° y 56.3° que corresponden a la fase cúbica centrada en las caras (fluorita) del CeO<sub>2</sub>.

### 4.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Figura 4.53 muestra las imágenes de TEM de las partículas de CeO<sub>2</sub> en campo claro con su correspondiente patrón de difracción de área selecta. Las micrografías muestran que los polvos de CeO<sub>2</sub> presentan un tamaño heterogéneo y forma no uniforme con un alto grado de aglomeración. Los polvos tratados térmicamente a 120 °C están constituidos de aglomerados de entre 100 y 200 nm con cristales de aproximadamente 1-5 nm de diámetro, mientras el CeO<sub>2</sub> tratado a 235 °C, muestra aglomerados entre 200-300 nm con cristales irregulares más pequeños de cerca de 4 a 12 nm. Asimismo, el CeO<sub>2</sub> tratado a 400 °C, consiste de aglomerados formados por nanocristales con tamaño promedio entre 5 y 13 nm.



**Figura 4.53.** Imágenes de TEM y patrones de difracción de área selecta (SAEDP) del  $\text{CeO}_2$  tratado a diferentes temperaturas.

Cuando la temperatura de tratamiento se incrementa a 600 °C, las muestras resultan en aglomerados de entre 450 y 350 nm con nanocristales semiesféricos de aproximadamente 4-22 nm. Asimismo, el  $\text{CeO}_2$  tratado a 800 °C muestra aglomerados de entre 520 y 750 nm y constituido por nanocristales con tamaños de entre 20-80 nm. Los tamaños promedio de cristal obtenidos para todas las muestras de  $\text{CeO}_2$  fueron cercanos a los obtenidos por XRD. Los SAEDP fueron indexados de acuerdo a la carta de la fase cúbica centrada en las caras del  $\text{CeO}_2$  coincidiendo los anillos de difracción con las señales de los planos obtenidos por XRD.

### 4.3.3 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

Las distribuciones de los tamaños de aglomerados de CeO<sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas, así como su diámetro de partícula hidrodinámico e índice de polidispersidad calculados mediante la ecuación 3.5 y 3.6 se muestran en la Figura 4.54. Puede observarse que los polvos de CeO<sub>2</sub> tratados a 120 °C presentan aglomerados que varían desde 68 a 396 nm con mayor número de aglomerados de 122 nm. En el CeO<sub>2</sub> tratado a 235 °C se presenta una distribución de aglomerados con tamaños que varían desde 190 a 459 nm con mayor número de aglomerados en un tamaño aproximado de 295 nm. Al incrementar la temperatura de tratamiento a 400 °C se observan tamaños de aglomerados que varían entre 220 y 825 nm, sin embargo, el mayor porcentaje de aglomerados presentan un tamaño aproximado de 342 nm. El CeO<sub>2</sub> tratado a 600 °C muestra una distribución de tamaños entre 190 y 615 nm con mayor cantidad de aglomerados de tamaño cercano a 255 nm, mientras que el CeO<sub>2</sub> tratado a 800 °C presenta tamaños que varían entre 142 y 295 nm teniendo mayor porcentaje de aglomerados con un tamaño cercano a los 164 nm. Además, puede ser observado que existe un incremento en el tamaño de partícula hidrodinámico conforme se incrementa la temperatura de tratamiento desde 120 °C hasta 400 °C, obteniéndose tamaños de aproximadamente 212, 369 y 635 nm para el CeO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 120, 235 y 400 °C. Este incremento en el tamaño coincide con lo reportado en la literatura debido al efecto de difusión. Sin embargo, a partir de esta temperatura se presenta una disminución del mismo, obteniéndose a 600 y 800 °C tamaños de 393 y 243 nm.

La obtención de partículas de mayor tamaño a bajas temperaturas pudiera estar relacionada a la aglomeración de las mismas por la presencia del nitrato de cerio utilizado como precursor durante la síntesis. Además, todas las muestras de CeO<sub>2</sub> presentan índices de polidispersidad mayores a uno, lo que significa que las partículas son polidispersas, es decir, las partículas presentan una distribución de tamaños amplia.

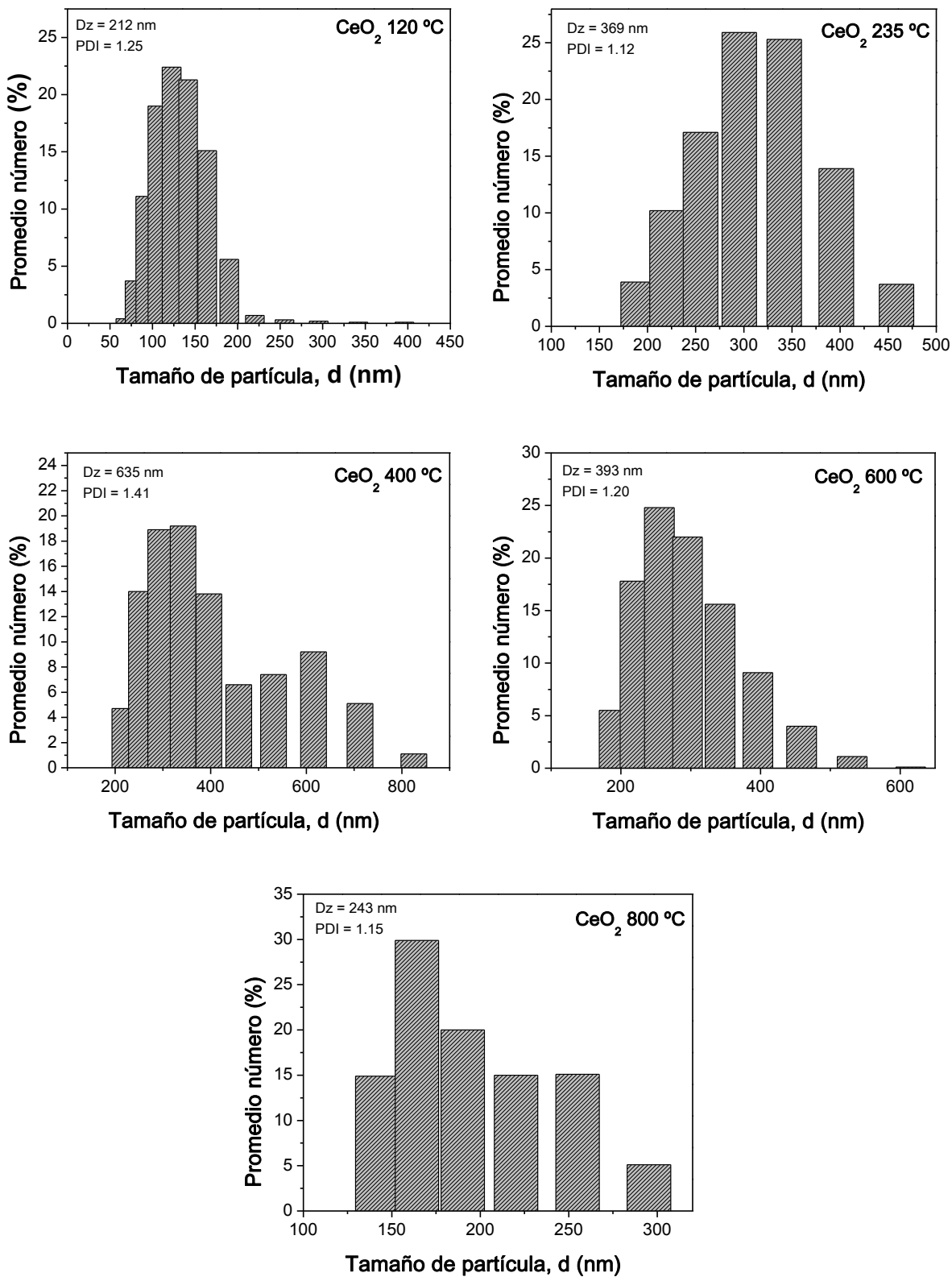


Figura 4.54. Distribución de tamaños de partícula del CeO<sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

#### 4.3.4 Microscopía Confocal de Barrido Láser (CLSM)

El estado de dispersión de las partículas y la naturaleza de la intercara/interfase con la matriz polimérica son dos de los principales factores a considerar para la interacción entre el refuerzo y la matriz, y a su vez, compromete el desempeño de los sistemas híbridos. En Figura 4.55, se muestran las imágenes CLSM de los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de partículas tratadas a las diferentes temperaturas.

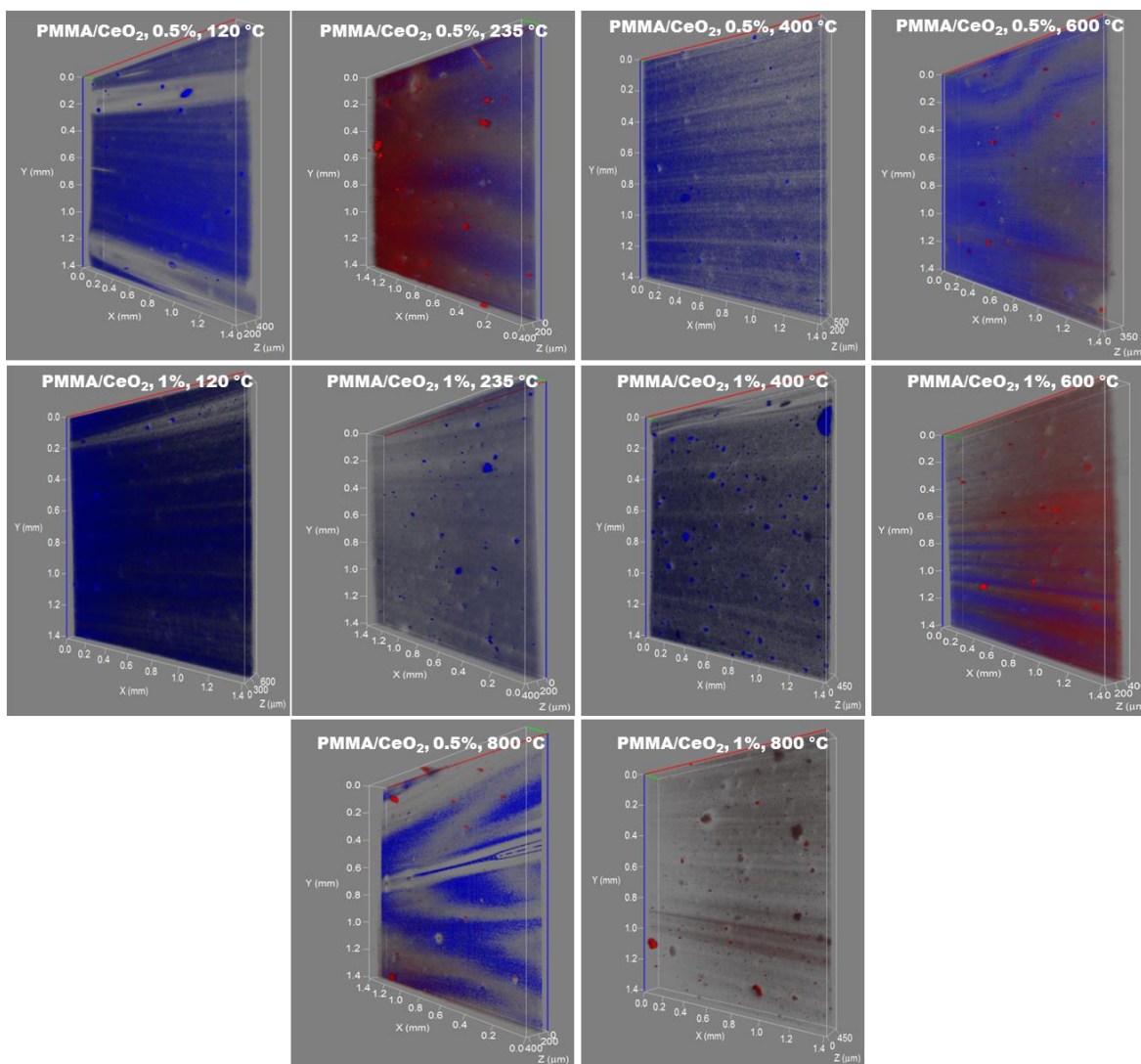


Figura 4.55. Imágenes 3D de CLSM de los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.



En los sistemas con 0.5 y 1% en peso de ZnO tratado térmicamente a 120 °C, se observa que las partículas inducen a una mayor fluorescencia de la matriz polimérica debido a que las partículas que se encuentran embebidas dentro de la misma presentan materia orgánica. Sin embargo, se logra observar la presencia de partículas aglomeradas de diferentes tamaños y morfología irregular en ambos materiales. La cantidad de partículas que se logran observar es menor a las presentes en los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, este comportamiento es similar al del ZnO debido a que la intensidad de fluorescencia de ambas partículas (ZnO y CeO<sub>2</sub>) es menor a la del ZrO<sub>2</sub>. Asimismo, en los sistemas híbridos con 0.5 y 1% en peso de partículas tratadas a 235 °C se logra observar mayor cantidad de partículas debido a que se elimina parte de la materia orgánica en las mismas, se observan partículas de diferentes tamaños y aglomerados de morfología irregular.

En los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> con las partículas tratadas a 235 °C se observan aglomerados; sin embargo, su distribución es homogénea en toda la matriz polimérica. Al aumentar la temperatura de tratamiento de las partículas de CeO<sub>2</sub>, disminuye su intensidad de fluorescencia por el aumento en el tamaño de cristal y por lo tanto no se logran observar todas las partículas. En general, las partículas de CeO<sub>2</sub> tratadas a 600 y 800 °C muestran una dispersión adecuada dentro de la matriz polimérica con la formación de pequeños aglomerados. Aun cuando las partículas se encuentran aglomeradas dentro de la matriz polimérica, éstas pueden actuar como formadores de redes y, por lo tanto, restringen el movimiento de las cadenas moleculares del polímero orgánico, requiriendo de mayor energía para descomponer las cadenas del mismo. No obstante, es bien conocido que partículas con morfología esférica, tamaño nanométrico y homogéneo mejoran las propiedades mecánicas de matrices poliméricas.

#### **4.3.5 Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)**

Al igual que en las partículas de ZrO<sub>2</sub> y ZnO, el CeO<sub>2</sub> fue analizado por FT-IR con el propósito de identificar la presencia de enlaces, grupos funcionales y materia orgánica. En la Figura 4.56, se muestran los espectros FT-IR obtenidos para las partículas de CeO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a 120, 235, 400, 600 y 800 °C. Las partículas de CeO<sub>2</sub> tratadas a 120

°C, muestran una banda de absorción intensa y ancha en la región de 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde la vibración de estiramiento -OH del etanol utilizado y/o a la humedad presente en el nitrato de cerio utilizado como precursor. La banda de absorción intensa que se encuentra a 1384  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico N-O debido a la presencia de nitrato. A 1040  $\text{cm}^{-1}$  se presenta la banda de absorción que corresponde a la vibración de estiramiento C-O del alcohol. Además se observa que al incrementar la temperatura de tratamiento térmico las bandas de absorción antes mencionadas disminuyen gradualmente hasta desaparecer en las partículas tratadas a 600 y 800 °C. Por otra parte, en todas las muestras se observa una banda de absorción a 550  $\text{cm}^{-1}$  que representa la vibración de estiramiento M-O [153].

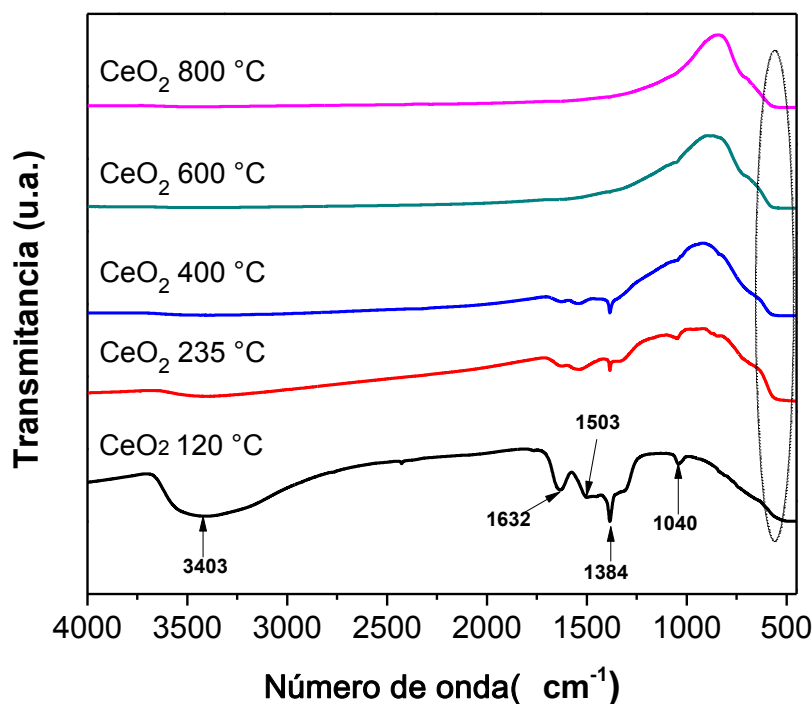


Figura 4.56. Espectros FT-IR del CeO<sub>2</sub> tratado a diferentes temperaturas.

Asimismo, los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> fueron caracterizados mediante FT-IR con el objetivo de detectar la formación de nuevos enlaces y/o desplazamiento de los principales grupos funcionales presentes en el PMMA. La Figura 4.57 muestra los espectros FT-IR del PMMA puro y los diferentes sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>. De



acuerdo a los resultados obtenidos los sistemas híbridos muestran las mismas bandas de absorción relacionadas con el PMMA puro indicando una débil interacción entre el PMMA y las partículas de CeO<sub>2</sub>. Además, las bandas correspondientes a la absorción de vibración de las partículas de CeO<sub>2</sub> no son observadas debido a la incorporación de bajo porcentaje de partículas inorgánicas.

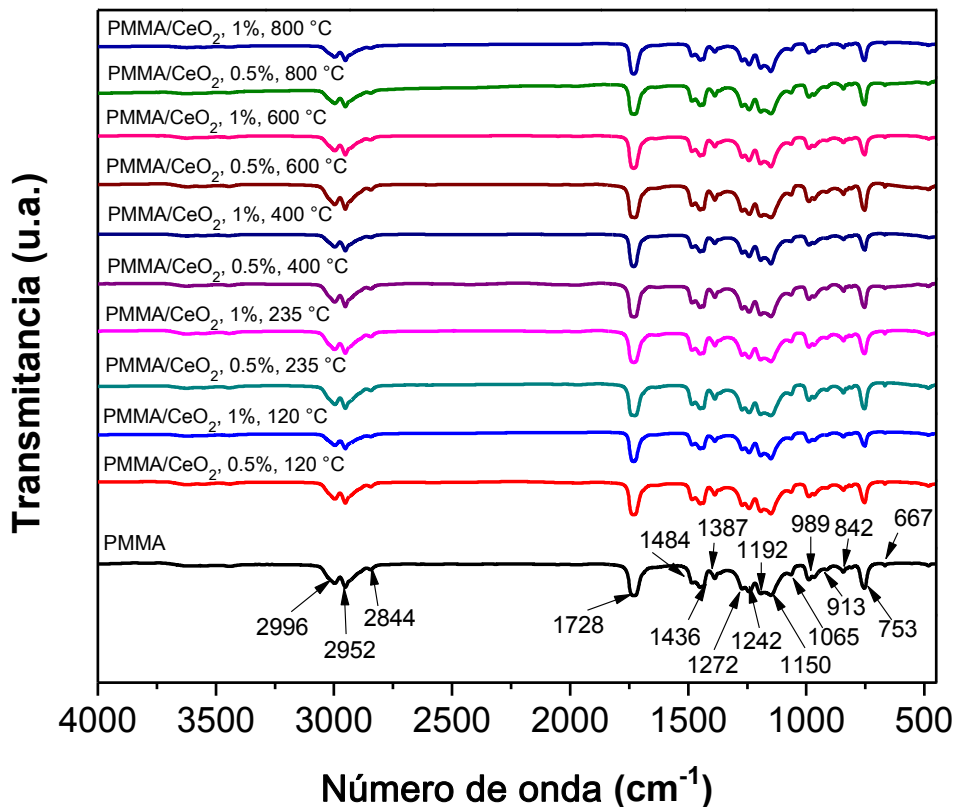
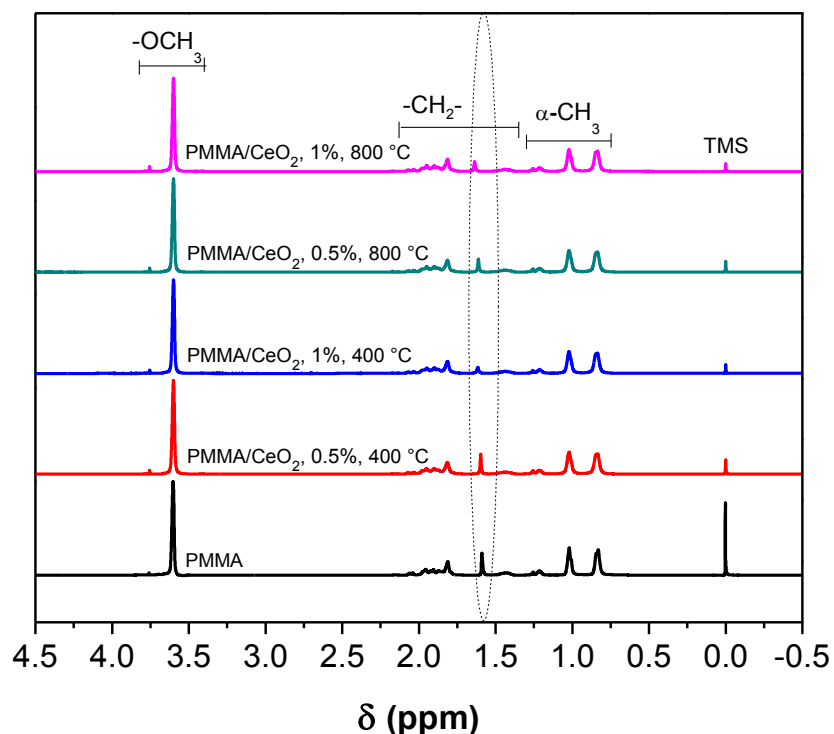


Figura 4.57. Espectros FT-IR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

#### 4.3.6 Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

Las matrices poliméricas y los refuerzos presentan estructuras químicas y físicas diferentes. Por lo tanto, pueden interactuar entre ellas de dos formas: fuerzas primarias (enlace covalente), el cual es poco común que se forme, pero puede ser formado al someter los refuerzos (nanopartículas inorgánicas) a tratamientos superficiales especiales o en su caso unirse mediante fuerzas secundarias. En la Figura 4.58 se muestran los espectros de <sup>1</sup>H-

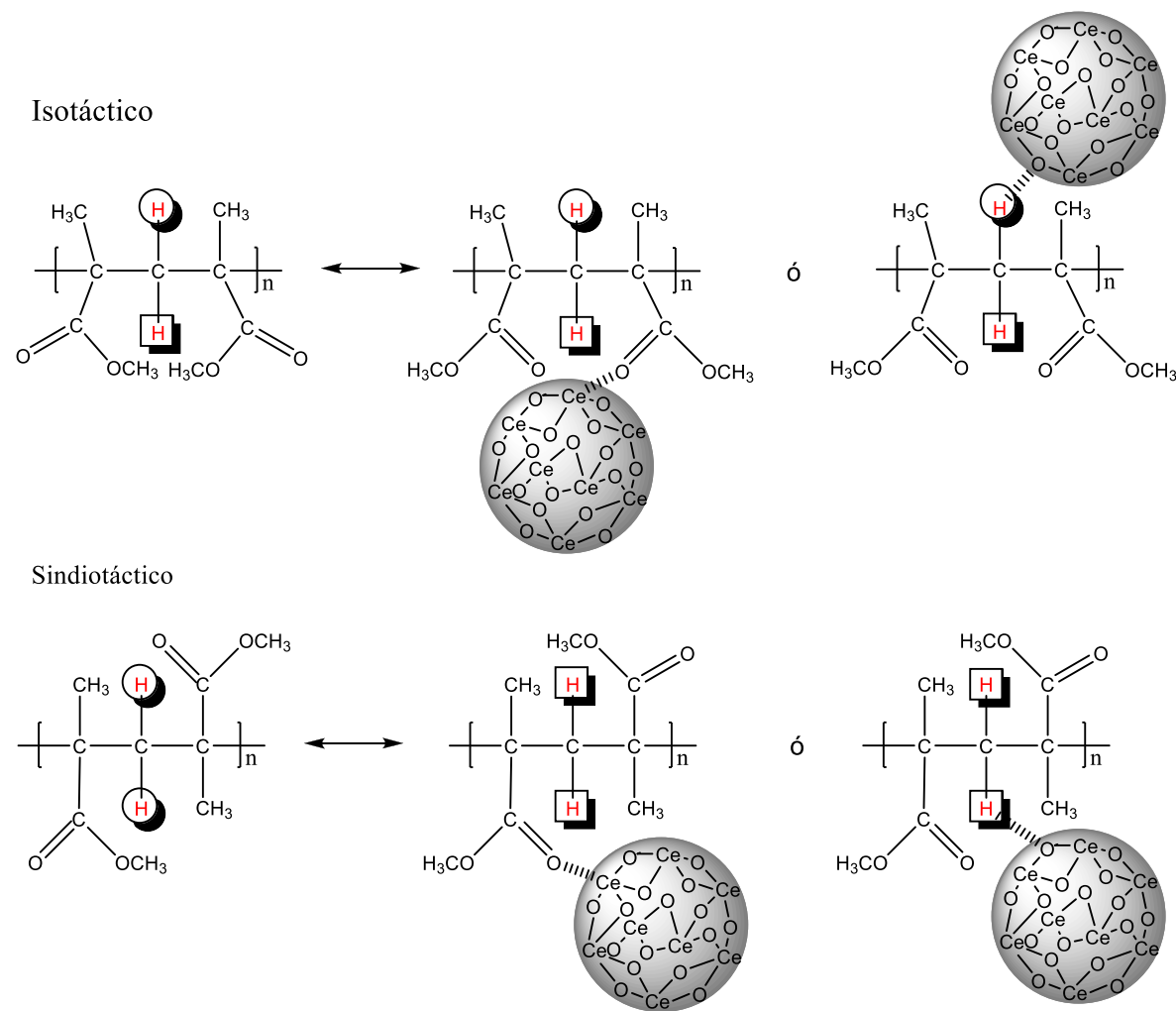
NMR para los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado a 400 y 800 °C. Al igual que en los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> y PMMA/ZnO, los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> no presentan desplazamientos significativos que demuestren la existencia de alguna interacción química entre el PMMA y las partículas de CeO<sub>2</sub>. Sin embargo, se observa claramente un pequeño desplazamiento (0.007 - 0.04 ppm) hacia campos bajos de la señal correspondiente a los protones de metileno (-CH<sub>2</sub>-) para los cuatro sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>. Asimismo, se puede observar que existe un mayor desplazamiento de esta señal hacia campos más bajos cuando se incrementa la cantidad adicionada de 0.5 a 1% en peso así como al incrementar la temperatura de tratamiento térmico de las partículas de CeO<sub>2</sub>.



**Figura 4.58.** Espectro <sup>1</sup>H-NMR del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> (750 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Como se mencionó en los sistemas híbridos anteriores, este desplazamiento es atribuido a la presencia de interacciones físicas, como efectos estéricos o interacciones electrostáticas entre el PMMA (grupo carbonilo, protones de metileno) y el CeO<sub>2</sub> (Figura 4.59). Por lo tanto, se puede concluir que el desplazamiento hacia campos más bajos conforme se

aumenta la temperatura de tratamiento térmico de las partículas está relacionado con el incremento en el tamaño de cristal como fue observado por XRD generando un mayor impedimento estérico al interactuar con la matriz polimérica.



**Figura 4.59.** Interacción electrostática entre el PMMA y la superficie del  $\text{CeO}_2$ .

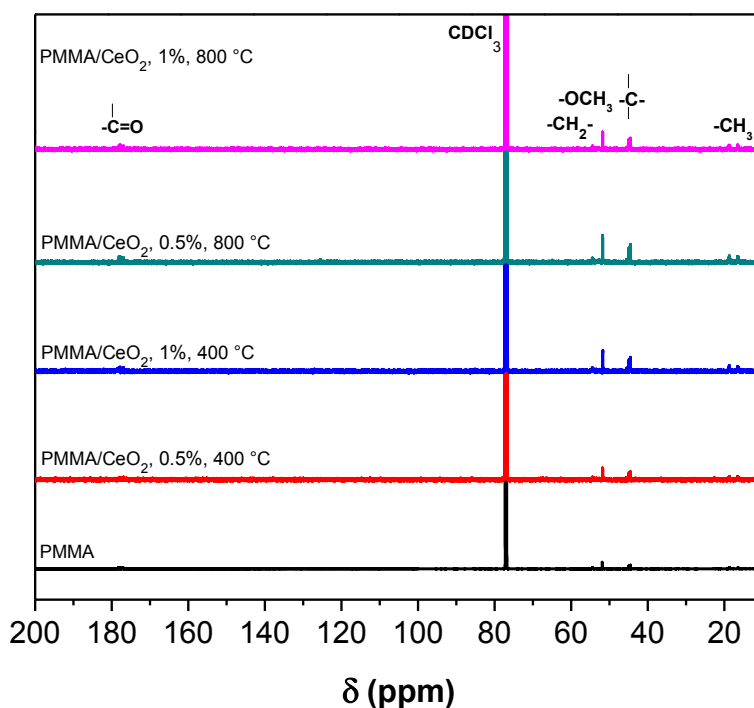
Asimismo, pueden observarse patrones similares de tacticidad (mm, mr y rr) predominando en todos los casos, la configuración sindiotáctica. Para los sistemas híbridos PMMA/ $\text{CeO}_2$  también se determinó la tacticidad a nivel de triadas mediante la integración de las señales con configuración mm, mr y rr de los protones  $\alpha$ -metilo. La proporción de sindiotacticidad en los sistemas híbridos PMMA/ $\text{CeO}_2$  fue de 0.47 a 0.48 (Tabla 4.13) lo que representa un

porcentaje de sindiotacticidad entre el 68 y 69%, valores prácticamente similares a los obtenidos en  $^1\text{H-NMR}$  de los sistemas híbridos PMMA/ $\text{ZrO}_2$  y PMMA/ $\text{ZnO}$  por lo que se concluye que la adición de estas partículas inorgánicas no modifica la tacticidad del polímero.

**Tabla 4.13.** Valores de tacticidad de PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $\text{CeO}_2$  determinados por  $^1\text{H-NMR}$ .

Muestra	rr	mr	mm
PMMA	0.48	0.41	0.10
PMMA/ $\text{CeO}_2$ , 0.5%, 400 °C	0.47	0.41	0.10
PMMA/ $\text{CeO}_2$ , 1%, 400 °C	0.48	0.41	0.10
PMMA/ $\text{CeO}_2$ , 0.5%, 800 °C	0.48	0.41	0.10
PMMA/ $\text{CeO}_2$ , 1%, 800 °C	0.47	0.41	0.11

De igual forma, se realizó el análisis  $^{13}\text{C-NMR}$  para los sistemas híbridos PMMA/ $\text{CeO}_2$  con 0.5 y 1% en peso de  $\text{ZrO}_2$  tratado a 400 y 800 °C. En los espectros obtenidos se observan las mismas señales correspondientes al PMMA puro sin ningún desplazamiento químico, lo que indica la ausencia de enlaces químicos presentes entre los átomos de  $^{13}\text{C}$  del PMMA y las partículas de  $\text{CeO}_2$ .



**Figura 4.60.** Espectro  $^{13}\text{C-NMR}$  del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $\text{CeO}_2$  (750 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

En la Tabla 4.14 se muestran los valores de tacticidad de los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> obtenidos de <sup>13</sup>C-NMR del grupo carbonilo, carbono cuaternario y grupo α-metilo. Los valores de áreas encontrados para todos los sistemas híbridos mantienen una proporción de tacticidad entre 0.02-0.12 de PMMA mm; de 0.35-0.52 de PMMA mr y de 0.43-0.54 de PMMA rr obteniéndose con base a la ecuación 4.4, 68 a 69% de la configuración sindiotáctica.

**Tabla 4.14.** Valores de tacticidad de PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> determinados por <sup>13</sup>C-NMR.

Muestra	Carbonilo			Carbono cuaternario			α-metilo		
	Rr	mr	mm	rr	mr	mm	rr	mr	mm
PMMA	0.52	0.39	0.07	0.51	0.43	0.04	0.49	0.46	0.03
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5% , 400 °C	0.45	0.52	0.02	0.43	0.49	0.06	0.47	0.47	0.04
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1% , 400 °C	0.47	0.49	0.04	0.50	0.40	0.09	0.48	0.41	0.09
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5% , 800 °C	0.50	0.40	0.09	0.45	0.43	0.10	0.46	0.46	0.07
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1% , 800 °C	0.54	0.35	0.09	0.47	0.46	0.05	0.46	0.41	0.12

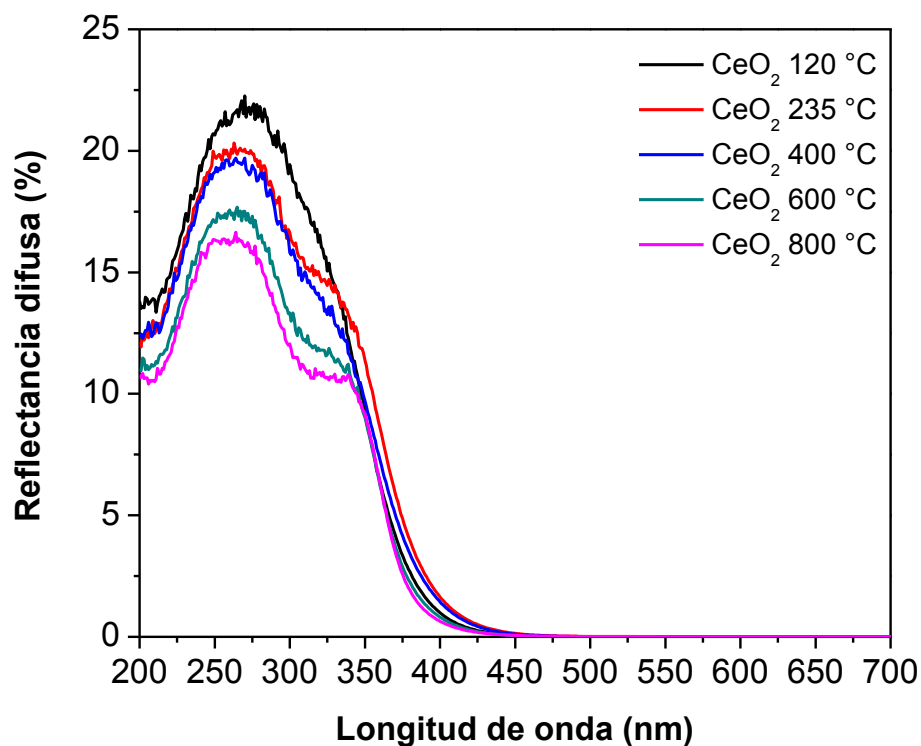
El análisis de las señales del carbonilo, carbono cuaternario y α-metilo de los espectros <sup>13</sup>C-NMR da como resultado valores de polímero sindiotáctico entre 67-74%, prácticamente similares a los porcentajes obtenidos mediante <sup>1</sup>H-NMR. Asimismo, se determinó un promedio de los porcentajes de sindiotacticidad obtenidos mediante <sup>1</sup>H-NMR- y <sup>13</sup>C-NMR de cada uno de los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> (Tabla 4.15), sin obtener cambios significativos respecto al PMMA puro. En resumen, se confirma la presencia de aproximadamente 70 % de PMMA sindiotáctico en todos los materiales híbridos al igual que en el PMMA puro, que como se mencionó anteriormente, es importante para la obtención de materiales con una alta estabilidad térmica.

**Tabla 4.15.** Porcentajes de sindiotacticidad del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> obtenidos mediante el análisis de <sup>1</sup>H-NMR y <sup>13</sup>C-NMR.

Muestra	<sup>1</sup> H	<sup>13</sup> C	<sup>13</sup> C	<sup>13</sup> C	Promedio
	α-metilo	Carbonilo	Carbono cuaternario	α-metilo	
PMMA	69	73	74	73	72.2
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5% , 400 °C	69	72	69	72	70.5
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1% , 400 °C	69	72	71	70	73.2
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5% , 800 °C	69	71	68	70	69.5
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1% , 800 °C	68	73	71	67	69.7

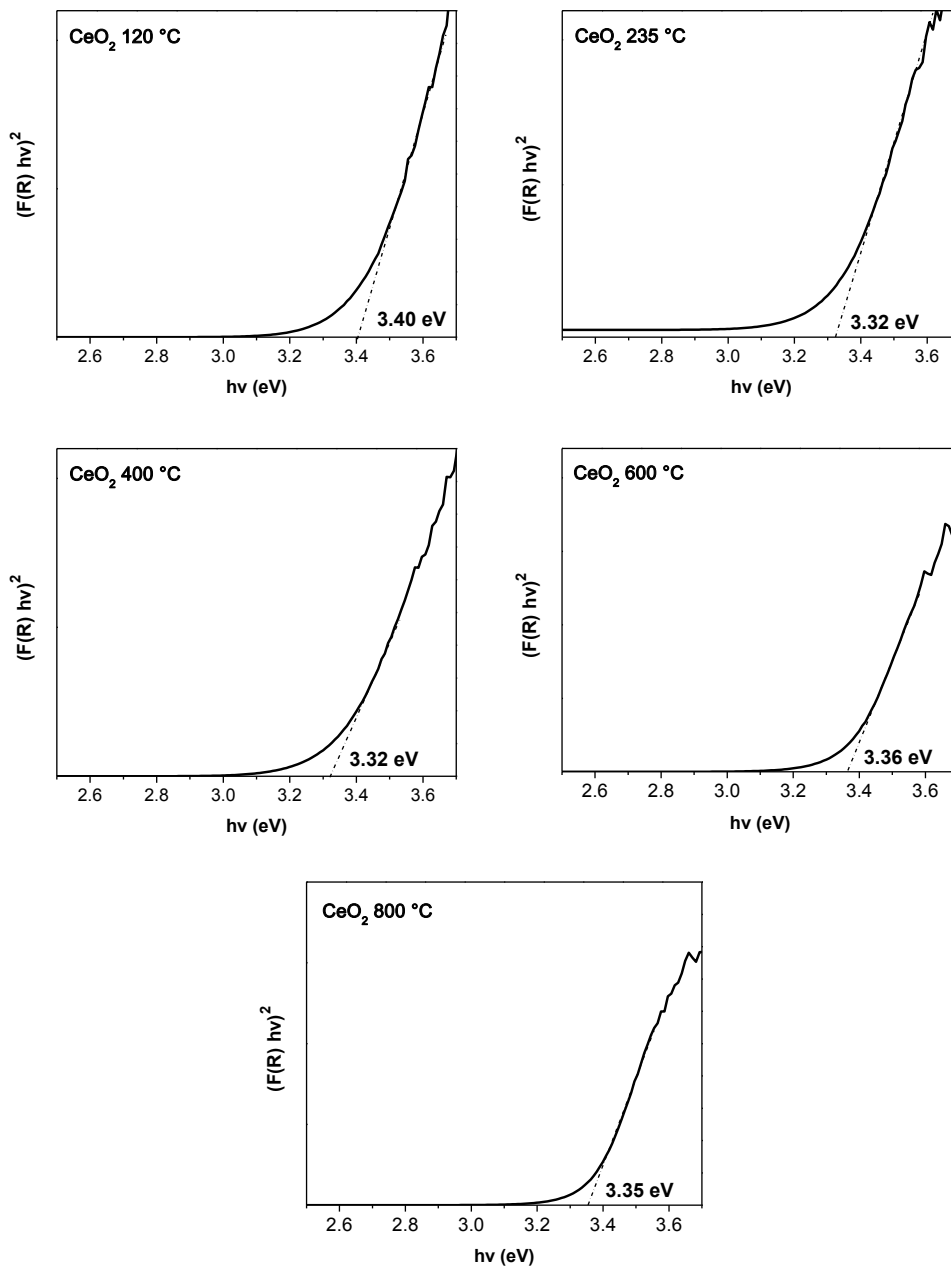
#### 4.3.7 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La absorción de las partículas de  $\text{CeO}_2$  tratadas térmicamente a las diferentes temperaturas fue determinada por reflectancia difusa, los resultados se muestran en la Figura 4.61. Todas las muestras presentan una reflectancia difusa prácticamente de cero en la región visible, indicando una alta absorción del  $\text{CeO}_2$  independientemente de la temperatura de tratamiento térmico aplicada, no obstante, en la región ultravioleta presenta porcentajes de reflectancia difusa por debajo del 25% disminuyendo conforme se incrementa la temperatura y por lo tanto presentando una mayor absorción a 800 °C. Con base a estos resultados se puede inferir que las partículas de  $\text{CeO}_2$  pueden actuar como absorbentes UV en polímeros con el propósito de retardar la degradación del plástico por efecto de los rayos ultravioleta, al absorberlos y evitar el rompimiento de los enlaces. Está reportado que el  $\text{CeO}_2$  presenta una banda de absorción entre 210 y 350 nm originada de la transferencia de carga entre los estados 2p del oxígeno y 4f del cerio en  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Ce}^{4+}$  [154].



**Figura 4.61.** Espectros de reflectancia difusa del  $\text{CeO}_2$  tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

Las curvas  $(F(R_{\infty})/hv)^2$  vs energía  $hv$  correspondientes al  $\text{CeO}_2$  tratado térmicamente a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 4.62.



**Figura 4.62.** Espectro Kubelka-Munk de  $\text{CeO}_2$  tratado térmicamente a diferentes temperaturas.

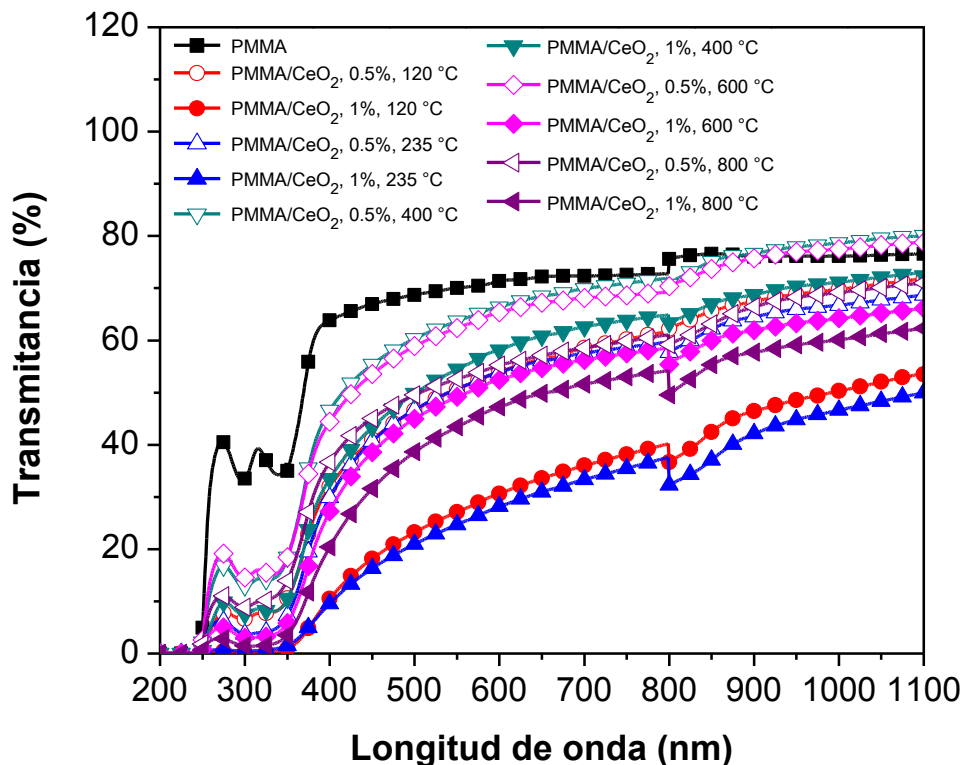
El band gap de los polvos de  $\text{CeO}_2$  fue obtenido de la intersección de la porción lineal extrapolada resultando valores de 3.40, 3.32, 3.32, 3.36 y 3.35 para el  $\text{CeO}_2$  tratado térmicamente a 120, 235, 400, 600 y 800 °C, respectivamente. Lo anterior revela que el

band gap disminuye con el incremento en la temperatura de tratamiento térmico hasta 400 °C y posteriormente aumenta ligeramente al someterse a tratamientos de 600 y 800 °C. Por lo tanto, de acuerdo a los tamaños de partícula obtenidos mediante dispersión dinámica de luz, estos resultados también muestran que el band gap es inversamente proporcional al tamaño de partícula.

En la Figura 4.63 se muestran los espectros de transmisión en la región UV-Vis para el PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de CeO<sub>2</sub> a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Puede ser visto que la absorción UV-Vis de los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> incrementa con la cantidad de partículas de CeO<sub>2</sub> presente en el compuesto final.

Los sistemas híbridos con partículas tratadas a 120 y 235 °C muestran un comportamiento similar con una disminución en la transmitancia a 600 nm de aproximadamente 24 y 61% (0.5 y 1% en peso) comparado con el PMMA puro. Esta fuerte disminución es primeramente atribuida a la materia orgánica presente en el CeO<sub>2</sub> como es observado mediante FT-IR como resultado de las bajas temperaturas de tratamiento térmico. Sin embargo, los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 400 °C muestran una reducción de la transmitancia a 600 nm de aproximadamente 7 y 18%, respectivamente, comparado con el PMMA puro. Puede ser visto que de todos los sistemas híbridos, este último es el que presenta mayor porcentaje de transmitancia mientras el PMMA con 1% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado a temperaturas superiores (600 y 800 °C), mostraron valores más bajos comparado con los sistemas híbridos con CeO<sub>2</sub> tratado a 400 °C. Lo anterior es relacionado con la formación de pequeños dominios cristalinos embebidos en el PMMA amorfo como fue observado por XRD, así como al crecimiento del tamaño de cristal y a la presencia de aglomerados de CeO<sub>2</sub> que actúan como fuertes centros de dispersión. Asimismo, con la incorporación del CeO<sub>2</sub> se observa que la banda de absorción del grupo carbonilo presente en el PMMA (272 nm) es atenuada como resultado de la absorción por parte de las partículas.





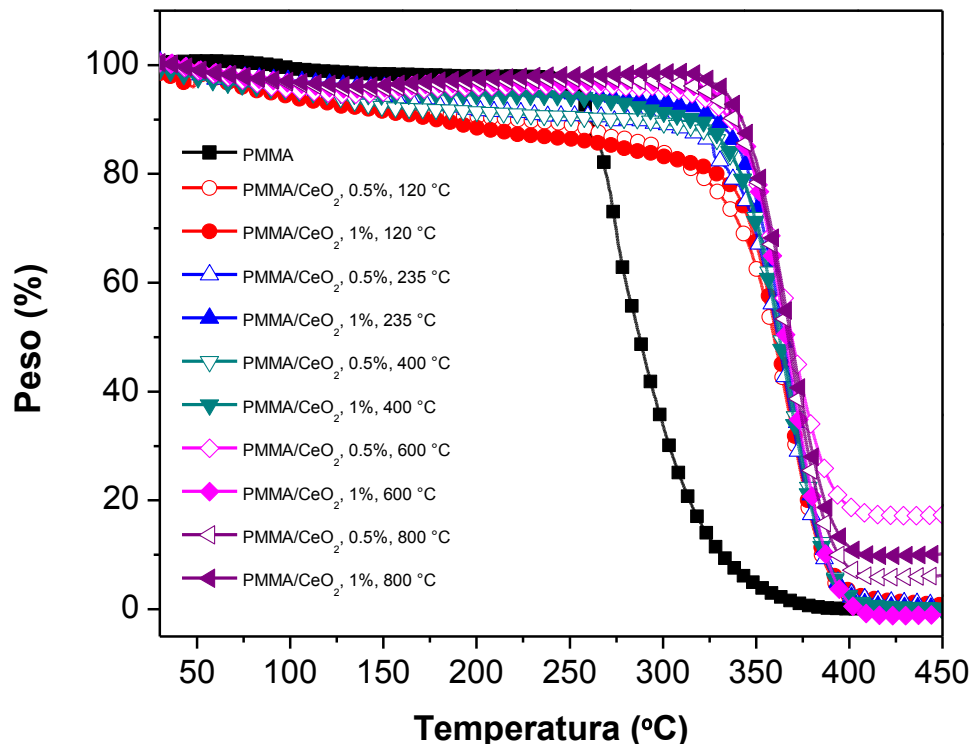
**Figura 4.63.** Espectro UV-Vis del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

Como es conocido, los polímeros sintéticos son susceptibles a la degradación por UV y luz visible, además de que la fotodegradación del PMMA es iniciada principalmente por irradiación de entre 290 y 350 nm aproximadamente. La eficiencia de transmitancia de los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> en la región UV y hasta 350 nm es cercano a cero, demostrando que los sistemas híbridos son una buena opción para aplicaciones en exteriores.

#### 4.3.8 Análisis Termogravimétrico-Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC)

Las curvas TGA de los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> degradados bajo atmósfera de argón son mostrados en la Figura 4.64. De acuerdo a los resultados obtenidos, todos los sistemas híbridos muestran una pérdida de peso considerable hasta 320 °C, mientras que en el PMMA puro se presenta a 240 °C. Además, se observa una amplia pérdida de peso que

se extiende desde 320 hasta 450 °C que corresponde a la degradación de los enlaces saturados C-C de la cadena principal del PMMA.



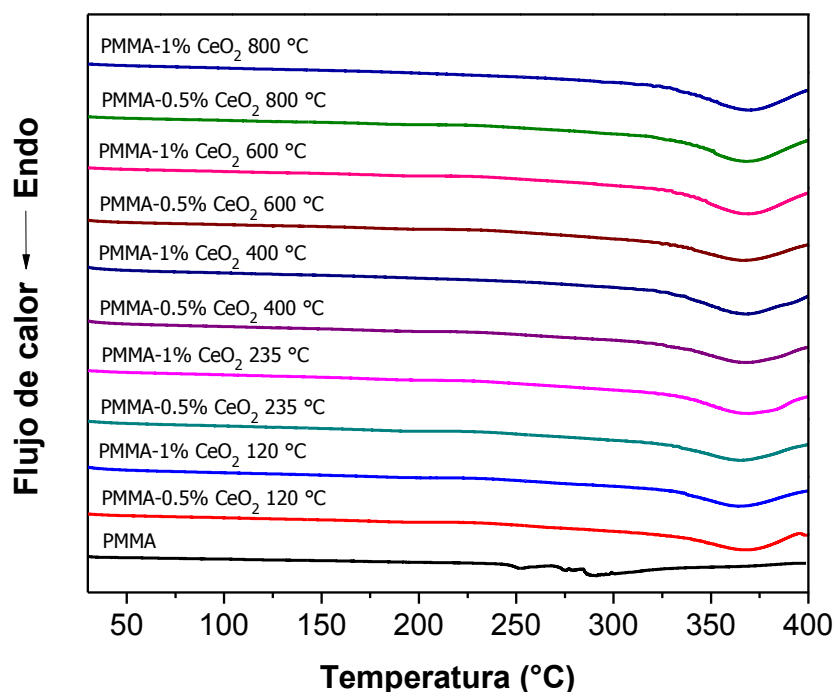
**Figura 4.64.** Curvas TGA del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

En la Tabla 4.16 se muestran las temperaturas en las que ocurre una degradación de 10 y 50% en peso y la diferencia de temperatura entre los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> y el PMMA. El mayor aumento en la temperatura a 10% en pérdida de peso se obtuvo con 1% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado a 800 °C, siendo 81 °C superior al PMMA puro. Evidentemente, la temperatura de degradación de los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> se desplaza a mayores temperaturas comparada con el PMMA puro e independientemente de la temperatura de tratamiento térmico y contenido, indicando que el CeO<sub>2</sub> puede mejorar significativamente la estabilidad térmica del PMMA.

**Tabla 4.16.** Temperatura y diferencia de temperaturas (°C) a 10 y 50% en pérdida de peso del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

	T <sub>0.1</sub>	ΔT <sub>0.1</sub>	T <sub>0.5</sub>	ΔT <sub>0.5</sub>
PMMA	261	-	287	-
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 120 °C	222	-39	360	73
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 120 °C	178	-83	361	74
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 235 °C	277	16	362	75
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 235 °C	328	67	365	78
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 400 °C	291	30	364	77
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 400 °C	316	55	362	75
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 600 °C	337	76	369	82
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 600 °C	339	78	366	79
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 800 °C	338	77	367	80
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 800 °C	342	81	369	82

Los termogramas DSC para los sistemas híbridos de PMMA/CeO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de partículas tratadas térmicamente a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 4.65.



**Figura 4.65.** Termogramas DSC del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

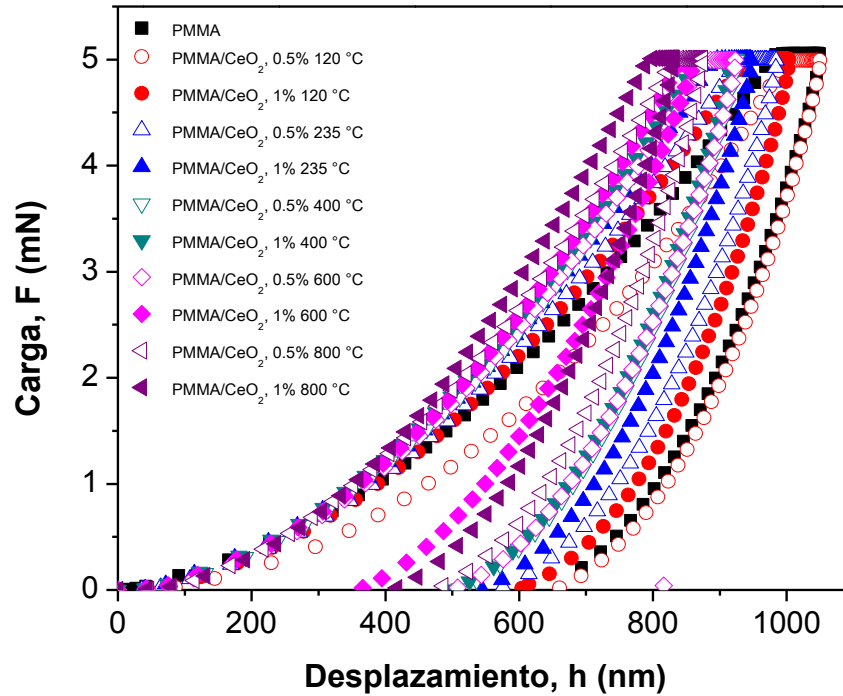
Con estos termogramas se confirma el incremento en la temperatura de descomposición del PMMA observado por el análisis termogravimétrico debido a la incorporación de partículas de CeO<sub>2</sub> e independientemente de la cantidad y temperatura de tratamiento térmico

realizado a las partículas. Como se mencionó anteriormente el PMMA presenta una temperatura de descomposición de 290 °C, sin embargo, los materiales híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> presentaron una temperatura de descomposición de aproximadamente 368 °C que corresponden a 78 °C superior al PMMA puro. Aunque las partículas de CeO<sub>2</sub> se encuentran aglomeradas dentro del PMMA, su presencia juega un papel importante en el aumento de la estabilidad térmica del PMMA como resultado de la restricción de movilidad de las cadenas poliméricas debido al impedimento estérico y a que las partículas obstaculizan la liberación de productos volátiles [155].

#### **4.3.9 Nanoindentación**

La Figura 4.66, muestra las curvas carga-desplazamiento de indentación para los materiales híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de partículas inorgánicas tratadas a las diferentes temperaturas, así como la curva del PMMA puro. De los datos obtenidos experimentalmente se observa que la incorporación del CeO<sub>2</sub> dentro de la matriz de PMMA imparte un incremento significativo en su resistencia a la penetración del indentador comparada con el PMMA puro.

Como se mencionó anteriormente, para el PMMA puro, la máxima profundidad de indentación con una carga de 5 mN fue de 1049 nm; cuando se agregó 0.5% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado a 120 °C, la profundidad máxima de penetración fue la misma que presenta el PMMA puro, sin embargo, cuando la cantidad adicionada se incrementa a 1% en peso la profundidad disminuye a 984 nm, como resultado del efecto acumulativo de las propiedades mecánicas. Al adicionar partículas de CeO<sub>2</sub> tratadas a mayor temperatura disminuye aún más la profundidad de penetración, por ejemplo con 0.5 y 1% en peso de las partículas de CeO<sub>2</sub> tratadas a 235 °C la profundidad de penetración fue de 984 y 947 nm, respectivamente. Asimismo, con 1% en peso de las partículas de CeO<sub>2</sub> tratadas a 400 °C y 600 °C se obtienen profundidades de penetración de 918 y 862 nm, respectivamente.

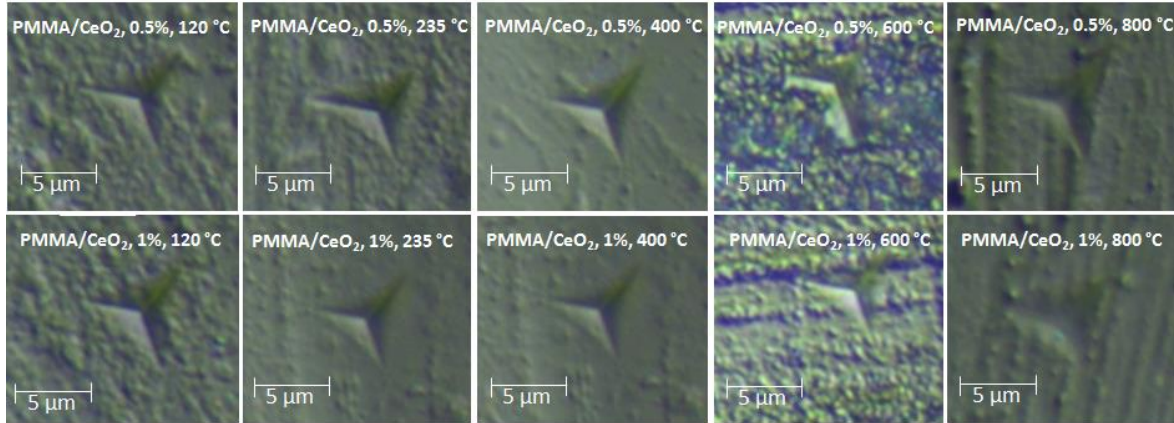


**Figura 4.66.** Curvas carga-desplazamiento de indentación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

Finalmente, se logra obtener una menor profundidad de penetración con 0.5 y 1% en peso de las partículas tratadas a 800 °C con valores de 874 y 831 nm, respectivamente. Lo anterior como resultado del aumento de dureza en el material debido a la interacción electrostática entre PMMA y las partículas, que aun cuando estas últimas se encuentran en forma de aglomerados, juegan un papel fundamental en las propiedades de los sistemas híbridos, actuando como un reforzamiento mecánico.

En la Figura 4.67 se presenta una galería de imágenes de las impresiones residuales realizadas con una punta Berkovich en los diferentes sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>. En estas imágenes se observa una disminución del tamaño de las impresiones residuales cuando se incrementa el porcentaje de 0.5 a 1% en peso, así como también al incrementar el tratamiento térmico de las partículas de CeO<sub>2</sub> adicionadas. Por lo tanto, se obtiene una menor impresión residual en los materiales híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> con 1% en peso de partículas tratadas a 800 °C como resultado del aumento en la cristalinidad del material. En general, se puede decir, que aun cuando las partículas se encuentran presentes en forma de

aglomerados, estas, se encuentran bien dispersas dentro de la matriz polimérica, además existe una interacción electrostática que permite una efectiva transferencia de esfuerzos mejorando así las propiedades mecánicas del compuesto final.



**Figura 4.67.** Galería de imágenes de las impresiones residuales obtenidas en los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

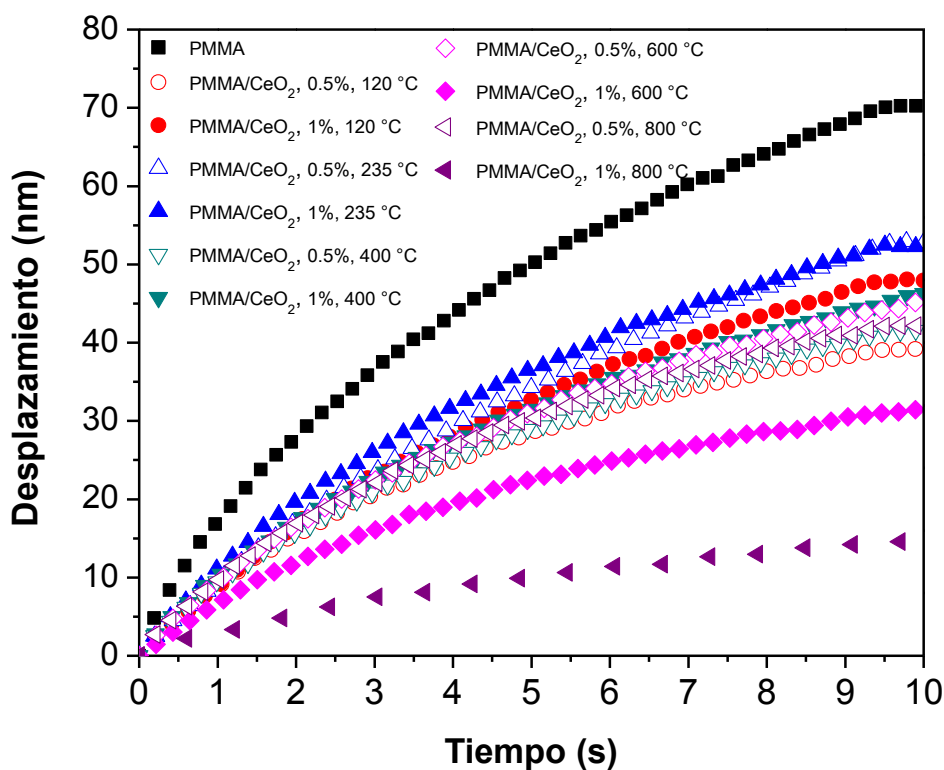
En Tabla 4.17, se presentan los valores de dureza, módulo elástico y % de desplazamiento de indentación obtenidos para el PMMA con 0.5 y 1% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado térmicamente a 120, 235, 400, 600 y 800 °C. En general, todos los materiales híbridos presentan valores de dureza y módulo elástico más altos con respecto al PMMA puro.

**Tabla 4.17.** Propiedades mecánicas del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

Muestra	$H_{IT}$ (MPa)	$HV_{IT}$ (Vickers)	$E_{IT}$ (GPa)	$C_{IT}$ (%)
PMMA	254 ± 4	23.5 ± 0.4	4.10 ± 0.03	6.97 ± 0.06
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 120°C	246 ± 4	22.8 ± 0.6	4.70 ± 0.05	5.46 ± 0.08
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 120°C	277 ± 5	25.7 ± 0.3	5.02 ± 0.03	6.48 ± 0.09
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 235°C	288 ± 3	26.7 ± 0.5	4.87 ± 0.06	6.65 ± 0.06
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 235°C	307 ± 6	28.4 ± 0.8	5.09 ± 0.06	6.78 ± 0.05
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 400°C	332 ± 5	30.7 ± 0.6	5.08 ± 0.04	5.64 ± 0.08
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 400°C	334 ± 7	30.9 ± 0.9	5.04 ± 0.08	6.31 ± 0.07
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 600°C	350 ± 3	32.4 ± 0.7	4.99 ± 0.09	5.92 ± 0.04
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 600°C	439 ± 9	40.7 ± 0.6	5.44 ± 0.05	4.97 ± 0.09
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 800°C	395 ± 3	36.6 ± 0.3	5.73 ± 0.09	5.82 ± 0.05
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 800°C	466 ± 8	43.2 ± 0.4	4.21 ± 0.07	2.46 ± 0.09

El material compuesto que presentó mayor dureza fue el PMMA/CeO<sub>2</sub> con 1% en peso de partículas tratadas a 800 °C, resultando en un 83% superior a la que presenta el PMMA puro. Sin embargo, el material que presentó un mayor módulo elástico fue el que contiene

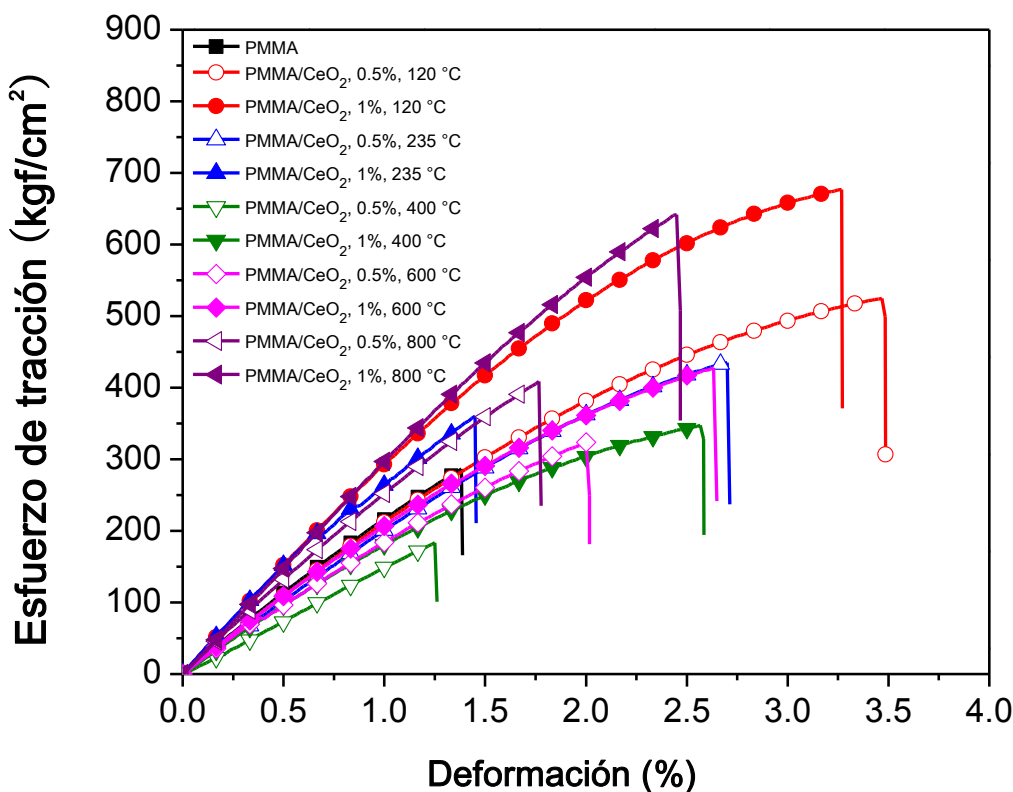
0.5% en peso de  $\text{CeO}_2$  tratado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que significa que con tan solo bajo contenido de partículas se pueden obtener materiales con un mayor grado de rigidez. El porcentaje de indentación es inversamente proporcional a la dureza y módulo elástico y es determinado a partir de las curvas de indentación. Todos los materiales híbridos PMMA/ $\text{CeO}_2$  presentaron un porcentaje de indentación a carga constante menor a la que presenta el PMMA puro como se puede observar en la Figura 4.68. Cabe mencionar que en el desplazamiento a carga constante no se observa un comportamiento proporcional a la temperatura de tratamiento térmico del  $\text{CeO}_2$ , lo cual puede ser atribuido a la presencia de aglomerados de nanopartículas. En general, se confirma el aumento en la rigidez de los materiales híbridos PMMA/ $\text{CeO}_2$  con una mayor resistencia a la penetración del indentador en comparación con el PMMA puro, presentando un menor desplazamiento a carga constante.



**Figura 4.68.** Curva de desplazamiento del indentador del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/ $\text{CeO}_2$  en función del tiempo a una carga constante de 5mN.

#### 4.3.10 Ensayo de tracción

En la Figura 4.69 se muestran las curvas esfuerzo-deformación de los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>. Asimismo, de estas curvas son obtenidos los valores de esfuerzo a la tracción, módulo de Young y porcentaje de deformación mostrados en la Tabla 4.18. La incorporación de partículas de CeO<sub>2</sub> tratadas a 120 °C (212 nm) al PMMA resulta en un aumento en la resistencia a la tracción del PMMA, generando materiales más tenaces con un aumento de aproximadamente 2% en deformación. Con 0.5% en peso prácticamente mantiene la misma rigidez, no obstante, cuando se incrementa el porcentaje a 1% en peso aumenta el módulo de Young.



**Figura 4.69.** Curvas esfuerzo-deformación del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

Los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> con partículas tratadas a 235 °C presentan de igual forma una mayor rigidez que el PMMA puro incrementado al aumentar el porcentaje adicionado de 0.5 a 1% en peso. Asimismo, puede observarse que al aumentar el porcentaje



disminuye la resistencia a la tracción. Estos sistemas híbridos presentan propiedades inferiores a las obtenidas con partículas tratadas a 120 °C debido probablemente al aumento en el tamaño de los aglomerados (369 nm). Por otro lado, la incorporación de 0.5% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado a 400 °C al PMMA resulta en una disminución de las propiedades tensiles, no obstante al aumentar el porcentaje a 1% en peso presenta un aumento en la resistencia a la tracción. Cabe mencionar que a esta temperatura el tamaño de los aglomerados de nanopartículas incrementa a 635 nm. El sistema híbrido PMMA/CeO<sub>2</sub> con 0.5% en peso de partículas tratadas a 600 °C también presenta una ligera disminución de la rigidez, lográndose recuperar con 1% en peso. La adición de ambos porcentajes en peso se deriva en un aumento en la resistencia a la tracción y un cambio poco significativo en el porcentaje de deformación.

**Tabla 4.18.** Propiedades de tracción del PMMA puro y sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub>.

	Esfuerzo de tracción		Módulo de Young		Deformación (%)
	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(MPa)	(kgf/cm <sup>2</sup> )	(MPa)	
PMMA	248 ± 34	24 ± 3	22829 ± 1862	2239 ± 183	1.3 ± 0.4
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 120 °C	543 ± 33	53 ± 3	23587 ± 1522	2313 ± 149	3.3 ± 0.4
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 120 °C	692 ± 46	68 ± 5	35983 ± 1590	3529 ± 156	3.0 ± 0.4
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 235 °C	404 ± 53	40 ± 5	22695 ± 1021	2226 ± 100	2.3 ± 0.6
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 235 °C	346 ± 22	34 ± 2	30375 ± 1339	2979 ± 131	1.7 ± 0.5
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 400 °C	219 ± 75	21 ± 7	19059 ± 1034	1869 ± 101	1.4 ± 0.6
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 400 °C	355 ± 27	35 ± 3	20496 ± 1220	2010 ± 120	2.0 ± 0.7
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 600 °C	317 ± 30	31 ± 3	21248 ± 1095	2084 ± 107	1.7 ± 0.5
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 600 °C	410 ± 45	40 ± 4	22982 ± 1522	2254 ± 149	2.4 ± 0.4
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 800 °C	398 ± 27	39 ± 3	29886 ± 1986	2931 ± 195	2.0 ± 0.7
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 800 °C	617 ± 31	61 ± 3	36396 ± 1153	3569 ± 113	2.8 ± 0.6

Finalmente, se observa un claro aumento en la rigidez y esfuerzo a la tracción de los materiales híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> con partículas tratadas a 800 °C obteniendo materiales más resistentes. En general, todos los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> presentaron una variación en el porcentaje de deformación poco significativa. El mayor aumento en las propiedades tensiles de los sistemas PMMA/CeO<sub>2</sub> con partículas tratadas a 120 y 800 °C, está relacionado con la buena transferencia de esfuerzos e interacción entre las partículas de CeO<sub>2</sub> y la matriz de PMMA aunado a un menor tamaño de los aglomerados, 212 y 243 nm, respectivamente, generando una mayor área de contacto entre las partículas y la matriz polimérica.

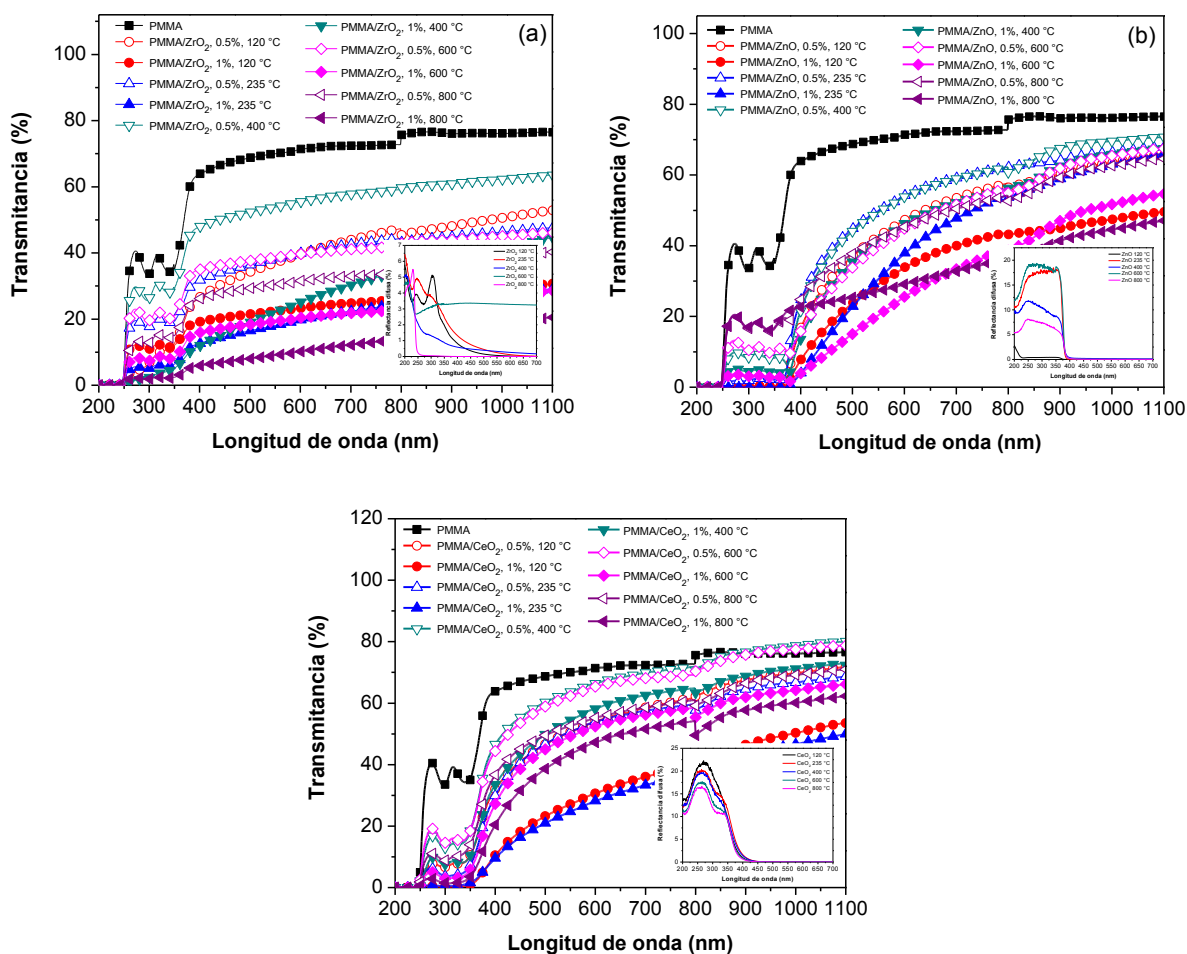
A continuación se realiza un análisis comparativo con respecto a las propiedades ópticas, térmicas y mecánicas entre los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub>. En la Tabla 4.19 se muestran la estructura, el tamaño de cristal y de aglomerados de nanopartículas de los tres óxidos. Se observa que a bajas temperaturas (120 y 235 °C) el ZrO<sub>2</sub> presenta una fase amorfa, mientras que a 400 y 600 °C presenta la fase tetragonal y por último a 800 °C la fase monoclinica. Los polvos de ZnO tratados a 120 y 235 °C presentan la fase monoclinica y tetragonal del acetato de zinc, respectivamente, en combinación con la fase hexagonal, que es obtenida finalmente pura a 400, 600 y 800 °C. Por su parte el CeO<sub>2</sub> presenta la fase cúbica desde 120 hasta 800 °C. Además el ZrO<sub>2</sub> presenta tamaños de cristal que varían desde 1.03 hasta 26.4 nm aproximadamente. En el ZnO los tamaños de cristal varían desde 15 hasta 48 nm. Por último, el CeO<sub>2</sub> presenta tamaños que varían desde 5.5 hasta 47.5 nm. En resumen, el tamaño de cristal de los tres óxidos incrementa al aumentar la temperatura de tratamiento térmico obteniéndose mayores tamaños de cristal en el ZnO, seguido por el CeO<sub>2</sub> y por último el ZrO<sub>2</sub>.

**Tabla 4.19.** Estructura cristalina, tamaño de cristal y tamaño de partícula hidrodinámico del ZrO<sub>2</sub>, ZnO y CeO<sub>2</sub> tratados térmicamente a diferentes temperaturas.

		ZrO <sub>2</sub>	ZnO	CeO <sub>2</sub>
XRD (Estructura cristalina, tamaño cristal)	120 °C	Amorfo	Monoclinica [Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]	Cúbica, <b>5.5 ± 0.1</b> nm
	235 °C	Amorfo	Hexagonal, <b>15 ± 1</b> nm Tetragonal [Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]	Cúbica, <b>8.6 ± 0.2</b> nm
	400 °C	Tetragonal, <b>1.03 ± 0.05</b> nm	Hexagonal, <b>21.5 ± 0.3</b> nm Hexagonal, <b>29 ± 1</b> nm	Cúbica, <b>8.8 ± 0.1</b> nm
	600 °C	Tetragonal, <b>17.1 ± 0.4</b> nm	Hexagonal, <b>37 ± 1</b> nm	Cúbica, <b>29.3 ± 0.7</b> nm
	800 °C	Monoclinica, <b>26.4 ± 0.9</b> nm	Hexagonal, <b>48 ± 2</b> nm	Cúbica, <b>47.5 ± 1.1</b> nm
DLS (Dz)	120 °C	<b>693</b> nm	-	<b>212</b> nm
	235 °C	<b>972</b> nm	<b>1643</b> nm	<b>369</b> nm
	400 °C	<b>109</b> nm	<b>1131</b> nm	<b>635</b> nm
	600 °C	<b>537</b> nm	<b>1543</b> nm	<b>393</b> nm
	800 °C	<b>845</b> nm	<b>598</b> nm	<b>243</b> nm

Con respecto al tamaño partícula hidrodinámico, el ZrO<sub>2</sub> presenta aglomerados con tamaños que varían de 109 hasta 972 nm, por su parte el ZnO presenta tamaños desde 598 hasta 1643 nm y finalmente el CeO<sub>2</sub> presenta aglomerados a partir de 212 hasta 635 nm, es decir, el ZnO es el que presenta aglomerados de nanopartículas de mayor tamaño, seguido por el ZrO<sub>2</sub> y finalmente el CeO<sub>2</sub>. Además, no se observa una relación de los tamaños de

aglomerados de nanopartículas con respecto a la temperatura de tratamiento térmico. En la Figura 4.70, se observa que la adición de partículas inorgánicas de  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$  produce una disminución del porcentaje de transmitancia del PMMA debido a que las partículas absorben tanto en la región visible como en el ultravioleta, siendo confirmado por el análisis de reflectancia difusa.



**Figura 4.70.** Espectro UV-Vis de sistemas híbridos (a) PMMA/ $ZrO_2$ , (b) PMMA/ $ZnO$  y (c) PMMA/ $CeO_2$ .

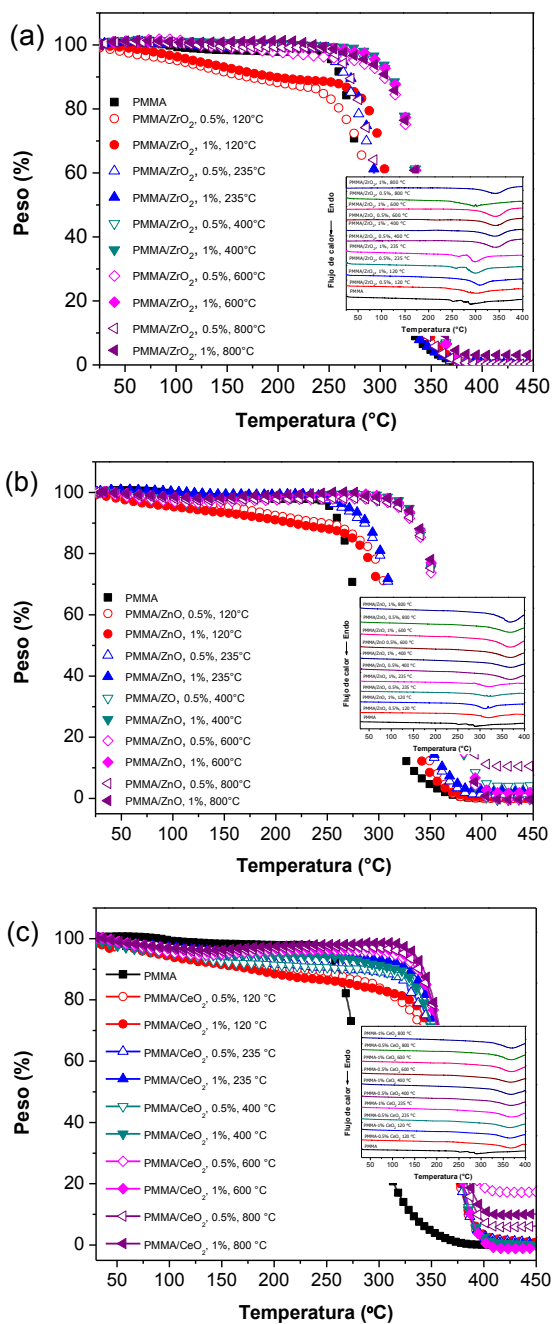
Los absorbentes de luz ultravioleta se utilizan para retardar la degradación del plástico por efecto de los rayos ultravioleta (UV), al absorberlos y evitar el rompimiento de los enlaces C-C, C-H, C=O y C-halógenos. Los agentes más utilizados son: hidroxibenzofenonas sustituidas (para poliolefinas), hidroxibenzotiazoles sustituidos (para PVC), acrilonitrilos sustituidos, silicatos, monobenzoatos, dióxido de titanio y negro de humo. Algunos de los

materiales que absorben UV se reconocen como fotoestabilizantes, absorbentes o apantallantes UV; estos desactivadores de estados excitados y los fotoantioxidantes se basan en aminas impedidas, Hals. La mayoría de los polímeros sintéticos son susceptibles a la degradación iniciada por la luz visible y UV, por consiguiente el  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$  también pueden ser utilizados para retardar el proceso de fotodegradación de polímeros. La disminución de la transparencia de los tres sistemas híbridos está en función del porcentaje adicionado y de la temperatura de tratamiento térmico que modifica la estructura, tamaño de cristal y de partícula. Cabe mencionar que no se ha reportado la incorporación de partículas inorgánicas estudiando su estructura y tamaño de cristal sobre las propiedades ópticas del PMMA. Dentro de los trabajos más a fines con esta investigación se encuentra el de Hu y col. [38] quienes reportan la preparación de nanocompuestos PMMA/ $ZrO_2$  obtenidos por polimerización *in situ* en masa de metacrilato de metilo (MMA)/dispersiones de  $ZrO_2$  obteniendo a 550 nm y con 7% en peso de  $ZrO_2$  un porcentaje de transmitancia por arriba del 80%. Sin embargo, obtienen una ligera reducción de la transparencia al aumentar el contenido de  $ZrO_2$  que atribuyen a la existencia de aglomerados de  $ZrO_2$ . Además observan una reducción evidente de la transmitancia en la región UV en las muestras con alto contenido de  $ZrO_2$ , lo que les sugiere una buena propiedad de protección UV de los nanocompuestos PMMA/ $ZrO_2$ . Comparando con los resultados obtenidos en esta investigación, ellos obtienen nanocompuestos con mayor transparencia debido a que incorporan nanopartículas de  $ZrO_2$  de aproximadamente 4 nm de diámetro corroborando por TEM su dispersión homogénea dentro de la matriz de PMMA que es responsable de la alta transparencia de los nanocompuestos. Por otra parte, en el presente estudio todos los sistemas híbridos el porcentaje de transmitancia disminuye al incrementar el porcentaje del óxido de 0.5 a 1% en peso, obteniéndose una menor reducción de la transparencia en la región visible y mayor absorción en el ultravioleta con partículas de  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$  tratadas a 400 °C. Las partículas tratadas térmicamente a temperaturas más bajas (120 y 235 °C) presentan materia orgánica generando turbidez en el material. También, las partículas tratadas a altas temperaturas (600 y 800 °C) presentan un tamaño de cristal mayor conduciendo a la formación de dominios cristalinos embebidos en la matriz amorfa de PMMA modificando su transparencia. Realizando una comparación con los sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ , PMMA/ $ZnO$  y PMMA/ $CeO_2$  con partículas tratadas a 400 °C se

observa una mayor transmitancia en la región visible del sistema PMMA/CeO<sub>2</sub>, seguido por el sistema PMMA/ZnO y finalmente el sistema PMMA/ZrO<sub>2</sub>. Al relacionar estos resultados con el tamaño de cristal y de los aglomerados de nanopartículas tratadas a 400 °C se observa una mayor transparencia con el CeO<sub>2</sub> aun cuando presenta tamaños de cristal y de aglomerados de 8.8 y 635 nm, respectivamente. En resumen, el sistema híbrido que presentó mejores propiedades ópticas con una mayor transparencia en la región visible y mayor absorción en el ultravioleta fue el PMMA/CeO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de partículas tratadas a 400 °C, presentando una reducción del 7 y 18% de transmitancia a 600 nm con respecto al PMMA puro, además de presentar un % de transmitancia del 13 y 8%, respectivamente, a 300 nm. Lo anterior está de acuerdo con lo presente en la literatura, por ejemplo, Hu y col. [52] reportan la formación de microesferas de polisiloxano@CeO<sub>2</sub>-PMMA por el método de mezclado en solución obteniendo con 8% en peso de polisiloxano@CeO<sub>2</sub> una reducción de la transmitancia a 600 nm de aproximadamente 15% con respecto al PMMA puro aunado a una alta absorción en la región UV con alrededor de 5% de transmitancia. En otro trabajo, Zhang y col. [156] reportan la preparación de películas de ZnO@PMMA por mezclado en solución obteniendo películas con una eficiencia de transmisión de luz visible a 600 nm de aproximadamente 10% menor a la presente en el PMMA puro, además de obtener una eficiencia de transmisión en la región UV (340 nm) de aproximadamente cero, demostrando que la películas presenta un excelente rendimiento de protección UV. Estos resultados son prácticamente similares a los obtenidos en la presente investigación con los sistemas híbridos PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub> conteniendo partículas tratadas a 400 °C.

En la Figura 4.71 se muestra el análisis termogravimétrico de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub>. Se observa un aumento de la estabilidad térmica del PMMA con la adición de los tres óxidos, respectivamente, tratados a partir de 235 hasta 800 °C. Con la incorporación de óxidos tratados a 120 °C se observa una disminución de la estabilidad térmica de los sistemas híbridos con respecto al PMMA puro como resultado de la presencia de materia orgánica debido a la baja temperatura de tratamiento térmico, lo anterior fue confirmado por FT-IR. Las curvas TGA muestran

claramente que la presencia de partículas inorgánicas tratadas a partir de 235 °C aumenta la estabilidad térmica del PMMA, siendo también confirmado por DSC.



	$T_{0.1}$	$\Delta T_{0.1}$	$T_{0.5}$	$\Delta T_{0.5}$
PMMA	261	-	287	-
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 120 °C	170	-91	295	8
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 120 °C	195	-66	310	23
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 235 °C	265	4	298	11
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 235 °C	270	9	299	12
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 400 °C	309	48	340	53
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 400 °C	311	50	339	52
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 600 °C	303	42	339	52
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 600 °C	310	49	339	52
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 800 °C	270	9	303	16
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 800 °C	306	45	339	52

	$T_{0.1}$	$\Delta T_{0.1}$	$T_{0.5}$	$\Delta T_{0.5}$
PMMA	261	-	287	-
PMMA/ZnO, 0.5%, 120 °C	246	-15	318	31
PMMA/ZnO, 1%, 120 °C	215	-46	311	24
PMMA/ZnO, 0.5%, 235 °C	323	62	285	-2
PMMA/ZnO, 1%, 235 °C	322	61	288	1
PMMA/ZnO, 0.5%, 400 °C	335	74	365	78
PMMA/ZnO, 1%, 400 °C	336	75	364	77
PMMA/ZnO, 0.5%, 600 °C	333	72	364	77
PMMA/ZnO, 1%, 600 °C	336	75	365	78
PMMA/ZnO, 0.5%, 800 °C	334	73	366	79
PMMA/ZnO, 1%, 800 °C	337	76	365	78

	$T_{0.1}$	$\Delta T_{0.1}$	$T_{0.5}$	$\Delta T_{0.5}$
PMMA	261	-	287	-
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 120 °C	222	-39	360	73
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 120 °C	178	-83	361	74
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 235 °C	277	16	362	75
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 235 °C	328	67	365	78
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 400 °C	291	30	364	77
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 400 °C	316	55	362	75
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 600 °C	337	76	369	82
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 600 °C	339	78	366	79
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 800 °C	338	77	367	80
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 800 °C	342	81	369	82

Figura 4.71. Curvas TGA y temperaturas a 10 y 50% en pérdida de peso de los sistemas híbridos (a) PMMA/ZrO<sub>2</sub>, (b) PMMA/ZnO y (c) PMMA/CeO<sub>2</sub>.

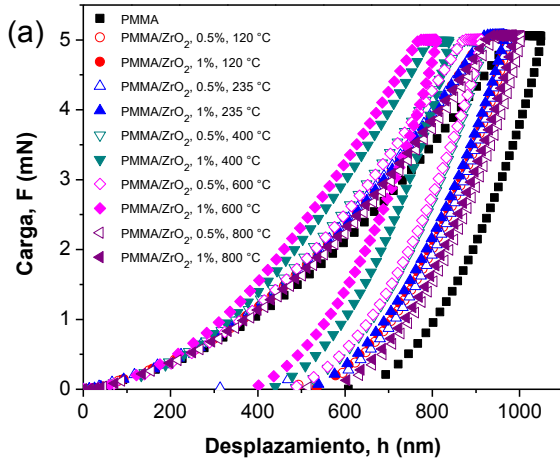
Realizando una comparación a 10% en pérdida de peso del PMMA con la adición de los tres tipos de partículas inorgánicas tratadas a altas temperaturas (400, 600 y 800 °C) se concluye que la estabilidad térmica aumenta cuando el porcentaje adicionado se incrementa de 0.5 a 1% en peso y además con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico. Para los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>. Con adición de 0.5 y 1% en peso ZrO<sub>2</sub> tratado a 235 °C se presenta un aumento de la estabilidad térmica de 4 a 9 °C, respectivamente, con respecto al PMMA puro. No obstante, al incorporar partículas tratadas a temperaturas de 400, 600 y 800 °C se obtiene un aumento de la estabilidad térmica del PMMA de hasta 49 °C. Hu y col. [38], reportan un incremento en la temperatura de degradación de nanocompuestos PMMA/ZrO<sub>2</sub> obtenidos por polimerización *in situ* en masa de metacrilato de metilo (MMA)/dispersiones de ZrO<sub>2</sub>. La temperatura aumenta de manera constante siendo 12, 31 y 57 °C superior con un contenido de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> de 0.8, 3 y 7% en peso, respectivamente, lo que indica una mejor estabilidad térmica de la cadena principal del PMMA atribuidas a la presencia de nanopartículas. Por lo tanto, presentan una mayor estabilidad térmica comparada con los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> obtenidos en esta investigación pero utilizando porcentajes en peso de nanopartículas más altos (7% en peso). El aumento en la estabilidad térmica del PMMA también se ha reportado para nanocompuestos PMMA/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> por Wang y col. [43]; quienes atribuyeron el aumento en la estabilidad térmica de los nanocompuestos a la formación de redes entre el polímero y las fracciones inorgánicas, que condujo al movimiento restringido de los radicales libres generados por la descomposición térmica de la matriz de PMMA. Por otra parte, con la adición de partículas de ZnO tratadas a 235, 400, 600 y 800 °C se obtiene un aumento en la estabilidad de los sistemas híbridos PMMA/ZnO de 61 hasta 76 °C en comparación con el PMMA puro. En un trabajo previo Laachachi y col. [157], adicionan 10% en peso de partículas de ZnO a la matriz polimérica de PMMA por el proceso de extrusión de doble husillo obteniendo un incremento en la estabilidad térmica del PMMA de aproximadamente 13 °C generando un efecto estabilizante. En comparación con los sistemas híbridos PMMA/ZnO obtenidos en esta investigación se observa que obtienen un menor aumento en la estabilidad térmica aun cuando incorporan mayor porcentaje en peso de ZnO. Los mismos resultados fueron observados por Liufu y col. [158] en un sistema poliacrilato-ZnO donde los autores, por comparación de las curvas DSC, revelaron que los nanocompuestos



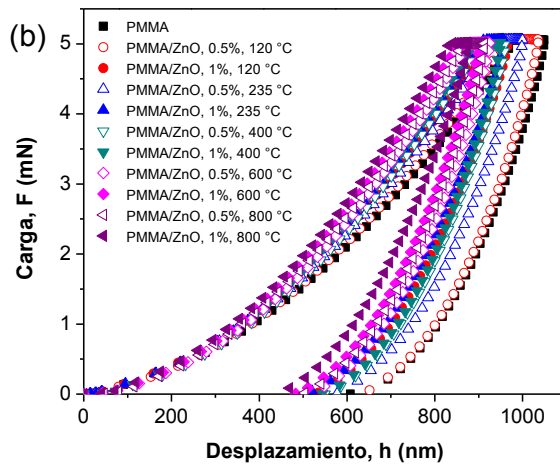
con alta concentración de nanopartículas de ZnO pueden aumentar significativamente la degradación por escisión de la cadena principal del polímero. Por último, con la incorporación de partículas de CeO<sub>2</sub> tratadas a partir de 235 °C y hasta 800 °C se observa un incremento en la estabilidad térmica desde 16 hasta 81 °C superior en referencia al PMMA puro, obteniendo una mayor estabilidad térmica con 1% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado a 800 °C. En un trabajo realizado por Hu y col. [53], se reporta el estudio de materiales híbridos PMMA-CeO<sub>2</sub> preparados por un nuevo método con reacciones simultáneas obteniendo un aumento en la temperatura de descomposición. A 10% en pérdida de peso el PMMA presenta una temperatura de descomposición de 265 °C y esta incrementa a 269 °C con 5% en peso de CeO<sub>2</sub>, es decir, obtienen un incremento de tan solo 4 °C, menor al incremento obtenido en la presente investigación. Finalmente, al realizar un análisis de la incorporación de los tres óxidos (ZrO<sub>2</sub>, ZnO y CeO<sub>2</sub>) y su temperatura de tratamiento térmico se observa que el óxido que aumenta considerablemente la estabilidad térmica del PMMA (~75 °C) sin necesidad de realizar tratamiento térmico a altas temperaturas es el ZnO tratado a 400 °C con un tamaño de cristal de 29 nm y aglomerados de nanopartículas de aproximadamente 1131 nm, seguido por las partículas de CeO<sub>2</sub> y por último el ZrO<sub>2</sub>, como resultado del mayor tamaño de cristal del ZnO, seguido por el CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> como puede observarse en la Tabla 4.19. Es bien conocido que las partículas con una estructura cristalina presentan propiedades térmicas superiores a las de estructuras amorfas. En conclusión, el mejoramiento en la estabilidad térmica del PMMA en presencia de ZrO<sub>2</sub>, ZnO y CeO<sub>2</sub> puede ser explicado por la restricción en la movilidad de las cadenas del polímero, el efecto de atrapar radicales libres por parte de las partículas inorgánicas y a la interacción electrostática entre el PMMA y los óxidos vía grupos metilenos y/o grupos carbonilo como fue confirmado por NMR. Aun cuando las partículas inorgánicas se encuentran aglomeradas, éstas presentan una buena distribución dentro de la matriz polimérica (observado por CLSM), generando mayor número de sitios activos que impiden la movilidad de las cadenas poliméricas.

En la Figura 4.72 se presentan las curvas carga-desplazamiento de indentación y propiedades mecánicas de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub>.

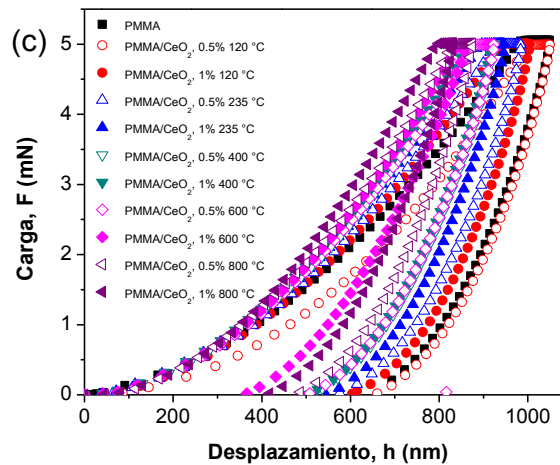




Muestra	$H_{IT}$ (MPa)	$HV_{IT}$ (Vickers)	$E_{IT}$ (GPa)
PMMA	254 ± 4	23.5 ± 0.4	4.10 ± 0.03
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 120°C	319 ± 9	29.5 ± 0.1	4.10 ± 0.02
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 120°C	324 ± 6	30.0 ± 0.9	4.13 ± 0.09
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 235°C	312 ± 7	28.9 ± 0.6	4.22 ± 0.05
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 235°C	333 ± 5	30.8 ± 0.8	4.25 ± 0.06
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 400°C	333 ± 9	30.9 ± 0.9	4.68 ± 0.09
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 400°C	373 ± 8	34.5 ± 0.7	5.36 ± 0.04
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 600°C	336 ± 3	31.1 ± 0.8	4.65 ± 0.06
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 600°C	443 ± 6	41.1 ± 0.5	5.59 ± 0.02
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 800°C	287 ± 9	26.6 ± 0.7	4.17 ± 0.04
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 800°C	297 ± 9	27.5 ± 0.9	4.33 ± 0.09



Muestra	$H_{IT}$ (MPa)	$HV_{IT}$ (Vickers)	$E_{IT}$ (GPa)
PMMA	254 ± 4	23.5 ± 0.4	4.10 ± 0.03
PMMA/ZnO, 0.5%, 120°C	257 ± 8	23.8 ± 0.8	4.12 ± 0.05
PMMA/ZnO, 1%, 120°C	325 ± 2	30.0 ± 0.3	4.39 ± 0.07
PMMA/ZnO, 0.5%, 235°C	289 ± 4	26.7 ± 0.4	4.22 ± 0.02
PMMA/ZnO, 1%, 235°C	329 ± 9	30.5 ± 0.8	4.23 ± 0.07
PMMA/ZnO, 0.5%, 400°C	310 ± 5	28.7 ± 0.3	4.94 ± 0.08
PMMA/ZnO, 1%, 400°C	310 ± 6	28.7 ± 0.9	5.15 ± 0.03
PMMA/ZnO, 0.5%, 600°C	322 ± 8	29.9 ± 0.5	5.00 ± 0.03
PMMA/ZnO, 1%, 600°C	351 ± 5	32.5 ± 0.9	5.14 ± 0.05
PMMA/ZnO, 0.5%, 800°C	360 ± 7	33.4 ± 0.6	5.10 ± 0.06
PMMA/ZnO, 1%, 800°C	386 ± 8	35.7 ± 0.5	4.87 ± 0.04



Muestra	$H_{IT}$ (MPa)	$HV_{IT}$ (Vickers)	$E_{IT}$ (GPa)
PMMA	254 ± 4	23.5 ± 0.4	4.10 ± 0.03
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 120°C	246 ± 4	22.8 ± 0.6	4.70 ± 0.05
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 120°C	277 ± 5	25.7 ± 0.3	5.02 ± 0.03
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 235°C	288 ± 3	26.7 ± 0.5	4.87 ± 0.06
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 235°C	307 ± 6	28.4 ± 0.8	5.09 ± 0.06
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 400°C	332 ± 5	30.7 ± 0.6	5.08 ± 0.04
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 400°C	334 ± 7	30.9 ± 0.9	5.04 ± 0.08
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 600°C	350 ± 3	32.4 ± 0.7	4.99 ± 0.09
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 600°C	439 ± 9	40.7 ± 0.6	5.44 ± 0.05
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 800°C	395 ± 3	36.6 ± 0.3	5.73 ± 0.09
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 800°C	466 ± 8	43.2 ± 0.4	4.21 ± 0.07

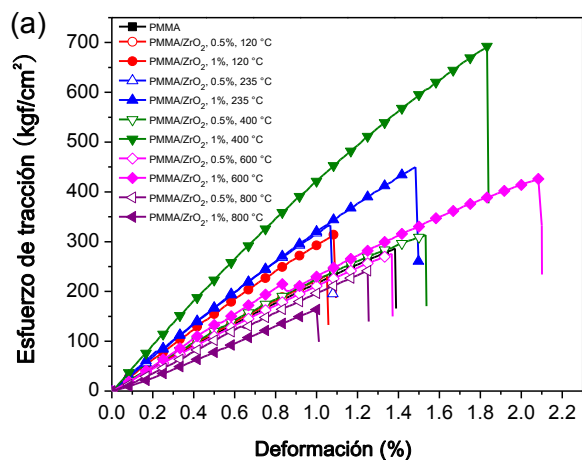
Figura 4.72. Curvas carga-desplazamiento de indentación y propiedades mecánicas de los sistemas híbridos (a) PMMA/ZrO<sub>2</sub>, (b) PMMA/ZnO y (c) PMMA/CeO<sub>2</sub>.

La incorporación de partículas inorgánicas incrementa las propiedades mecánicas del PMMA. De las curvas carga-desplazamiento puede ser observado un aumento de la resistencia a la penetración por el indentador de los tres sistemas híbridos conforme se incrementa el porcentaje en peso y temperatura de tratamiento térmico de los óxidos debido al aumento de la cristalinidad de las partículas, con excepción del sistema PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso partículas tratadas a 800 °C, debido a la transformación de la fase tetragonal a una fase más débil, la monoclinica, no obstante presenta propiedades superiores comparado con el PMMA puro. El mayor incremento en la dureza y módulo elástico de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> se obtiene con 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado a 600 °C, siendo 74 y 36% superior a los valores presentes en el PMMA puro. Hu y col. [9], reportan que la incorporación de 5 y 15% en peso partículas de ZrO<sub>2</sub> al PMMA utilizando polimerización *in situ* en masa genera un incremento en la dureza de indentación del 10 y 106%, respectivamente, con respecto al PMMA puro. Asimismo estos materiales presentan un incremento en el módulo elástico del 10 y 32%, respectivamente. Tanto la dureza como el módulo elástico demuestran el papel de reforzamiento de las nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> sobre el PMMA. Por lo tanto, logran obtener un mayor aumento en dureza y módulo elástico del PMMA con la incorporación de ZrO<sub>2</sub> comparado con las propiedades obtenidas en esta investigación pero solo con un alto porcentaje de nanopartículas (15% en peso). En los sistemas PMMA/ZnO se obtiene el mayor incremento en dureza y módulo elástico con 1% en peso de ZnO tratado a 800 °C de 51 y 2%, respectivamente, con base al PMMA puro. Este ZnO presenta tamaños de cristal de cerca de 48 nm con tamaños de aglomerados de nanopartículas de 598 nm. Resultados similares fueron obtenidos por Chakraborty y col. [159] quienes confirman el aumento de dureza y módulo elástico al adicionar 0.25 y 0.5% en peso de partículas de ZnO, sin embargo, cuando incrementaron el porcentaje a 1% en peso resultó una disminución de las propiedades derivado de la aglomeración de partículas. Por último, comparando los tres sistemas híbridos se observa que el mayor incremento en dureza y módulo elástico se obtiene para los sistemas híbridos PMMA/CeO<sub>2</sub> con 1% en peso de nanopartículas tratadas a 800 °C con un tamaño de cristal de 47.5 nm y aglomerados de nanopartículas de aproximadamente 243 nm. El aumento en la dureza y módulo elástico es atribuido a la incorporación de partículas rígidas que aun cuando están aglomeradas se encuentran dispersas e interaccionan electrostáticamente con la matriz

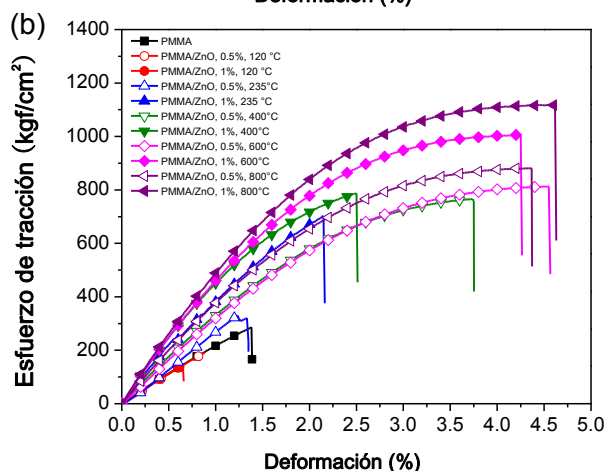
polimérica permitiendo una efectiva transferencia de esfuerzos y mejorando las propiedades mecánicas de los sistemas híbridos.

En la Figura 4.73 se muestran las curvas esfuerzo-deformación y las propiedades tensiles de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub>. Para el caso de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 0.5% en peso de partículas tratadas a 120 °C se observa una disminución en la resistencia a la tracción, no obstante, cuando el porcentaje de partículas se aumenta a 1% en peso se genera un aumento en la rigidez del material y resistencia a la tracción. La incorporación de 1% en peso de partículas de ZrO<sub>2</sub> tratadas a 235, 400 y 600 °C resulta en un aumento en la resistencia a la tracción y rigidez de los materiales. Resultados contrarios se obtienen al incorporar ZrO<sub>2</sub> tratado a 800 °C obteniéndose una reducción tanto en el módulo de Young como en el esfuerzo a la tracción derivado de la transformación de la fase tetragonal a la fase monoclinica. La adición de ZrO<sub>2</sub> tratado térmicamente a diferentes temperaturas no modifica significativamente el porcentaje de deformación. Hu y col. [38] reportan un aumento en la resistencia a la tracción de aproximadamente 8 y 5 MPa con 5 y 7% en peso de ZrO<sub>2</sub>, respectivamente, junto con una reducción del 4 y 2 % en deformación de nanocompuestos PMMA/ZrO<sub>2</sub>. Cabe mencionar que obtienen las partículas de ZrO<sub>2</sub> por el método solvotermal y son incorporadas a la matriz polimérica por polimerización *in situ* en masa. En la presente investigación respecto a los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub> se logra obtener un mayor aumento con respecto al PMMA puro de hasta 41 MPa con 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado a 400 °C, este presenta fase tetragonal, tamaño de cristal de 1.03 nm y aglomerados de nanopartículas de 109 nm. Como es bien sabido el método de preparación tanto de las partículas como de los nanocompuestos juega un papel importante en las propiedades finales. La incorporación de partículas de ZnO tratadas a 235, 400, 600 y 800 °C genera un aumento en la pendiente de las curvas esfuerzo-deformación resultando materiales híbridos con una mayor rigidez y resistencia a la tracción. Caso contrario se observa con la incorporación de partículas de ZnO tratadas a 120 °C como resultado de una alta aglomeración de partículas por la presencia de acetato de zinc. De todos los sistemas híbridos PMMA/ZnO, el sistema con 1% en peso de ZnO tratado a 800 °C es el que

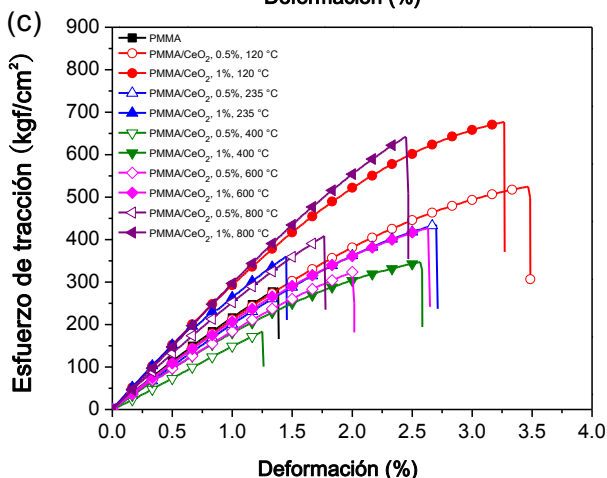
presenta mejores propiedades tensiles derivadas de la presencia de tamaños de aglomerados de nanopartículas más pequeños (598 nm) respecto al ZnO tratado a bajas temperaturas.



	Esfuerzo de tracción (kgf/cm <sup>2</sup> )	Módulo de Young (kgf/cm <sup>2</sup> )
PMMA	248 ± 34	22829 ± 1862
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 120 °C	201 ± 22	23701 ± 1388
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 120 °C	290 ± 15	35501 ± 1183
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 235 °C	349 ± 43	36587 ± 1447
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 235 °C	436 ± 34	38359 ± 1028
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 400 °C	344 ± 17	22962 ± 1225
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 400 °C	667 ± 27	43671 ± 1212
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 600 °C	313 ± 50	22264 ± 1521
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 600 °C	446 ± 29	24497 ± 1262
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 0.5%, 800 °C	258 ± 39	21179 ± 1518
PMMA/ZrO <sub>2</sub> , 1%, 800 °C	125 ± 27	17957 ± 1603



	Esfuerzo de tracción (kgf/cm <sup>2</sup> )	Módulo de Young (kgf/cm <sup>2</sup> )
PMMA	248 ± 34	22829 ± 1862
PMMA/ZnO, 0.5%, 120 °C	191 ± 50	23470 ± 1744
PMMA/ZnO, 1%, 120 °C	160 ± 56	23969 ± 1950
PMMA/ZnO, 0.5%, 235 °C	263 ± 17	27542 ± 1937
PMMA/ZnO, 1%, 235 °C	640 ± 57	41419 ± 1644
PMMA/ZnO, 0.5%, 400 °C	756 ± 55	38030 ± 1220
PMMA/ZnO, 1%, 400 °C	772 ± 64	48819 ± 1282
PMMA/ZnO, 0.5%, 600 °C	758 ± 49	37245 ± 1029
PMMA/ZnO, 1%, 600 °C	984 ± 29	50122 ± 1173
PMMA/ZnO, 0.5%, 800 °C	801 ± 44	42076 ± 1142
PMMA/ZnO, 1%, 800 °C	1049 ± 58	51963 ± 1958



	Esfuerzo de tracción (kgf/cm <sup>2</sup> )	Módulo de Young (kgf/cm <sup>2</sup> )
PMMA	248 ± 34	22829 ± 1862
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 120 °C	543 ± 33	23587 ± 1522
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 120 °C	692 ± 46	35983 ± 1590
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 235 °C	404 ± 53	22695 ± 1021
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 235 °C	346 ± 22	30375 ± 1339
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 400 °C	219 ± 75	19059 ± 1034
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 400 °C	355 ± 27	20496 ± 1220
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 600 °C	317 ± 30	21248 ± 1095
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 600 °C	410 ± 45	22982 ± 1522
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 0.5%, 800 °C	398 ± 27	29886 ± 1986
PMMA/CeO <sub>2</sub> , 1%, 800 °C	617 ± 31	36396 ± 1153

Figura 4.73. Curvas esfuerzo-deformación y propiedades tensiles de los sistemas híbridos (a) PMMA/ZrO<sub>2</sub>, (b) PMMA/ZnO y (c) PMMA/CeO<sub>2</sub>.

En la literatura no se encuentra reportado el estudio de las propiedades mecánicas de nanocompuestos PMMA/ZnO, sin embargo, el ZnO se ha incorporado a otras matrices poliméricas como poliuretano generando un aumento en la resistencia a la tracción y disminución de la deformación con 0.5 y 1% en peso de ZnO, además, por arriba de estos porcentajes reportan una disminución de la resistencia a la tracción [160]. Finalmente, la incorporación de 0.5 y 1% en peso de partículas de CeO<sub>2</sub> tratadas a 120, 235, 600 y 800 °C genera materiales híbridos con una mayor resistencia a la tracción. Los sistemas con 0.5% en peso de partículas tratadas a 400 °C resulta en una disminución de la resistencia a la tracción y rigidez, sin embargo, cuando el porcentaje adicionado se incrementa a 1% en peso, sus propiedades son superiores a la del PMMA puro. Por su parte, 0.5% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado a 120 y 235 °C no modifica significativamente la rigidez del PMMA aunque al incrementar el porcentaje a 1% en peso se logra un aumento. Por último, la adición de 0.5 y 1% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado a 800 °C aumenta la rigidez del PMMA. El mayor aumento en la propiedades tensiles de los sistemas PMMA/CeO<sub>2</sub> se obtiene con 1% en peso de partículas tratadas a 120 °C con tamaños de cristal de 5.5 nm y aglomerados de nanopartículas de 212 nm. Cabe mencionar que no se ha reportado estudio de propiedades tensiles de nanocompuestos PMMA/CeO<sub>2</sub>. En resumen, comparando las propiedades mecánicas de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub>, se tiene un mayor aumento en la rigidez y resistencia a la tracción en el sistema PMMA/ZnO con 1% en peso de ZnO tratado a 800 °C. Considerando un balance entre las propiedades ópticas, térmicas y mecánicas finales de los sistemas PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub> se concluye que el sistema que presentó un mejor desempeño fue el sistema PMMA/CeO<sub>2</sub> con 1% en peso de partículas tratadas a 400 °C con una menor reducción de la transparencia y logrando incrementar la absorción de radiación ultravioleta, la estabilidad térmica y propiedades mecánicas con respecto al PMMA puro.

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron partículas de  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$  por el proceso sol-gel y se prepararon los sistemas híbridos PMMA/ $ZrO_2$ , PMMA/ $ZnO$  y PMMA/ $CeO_2$  por el método de mezclado en fundido (extrusión monohusillo) para evaluar sobre las propiedades finales de los sistemas híbridos, el efecto de la adición (0.5 y 1% en peso) y temperatura de tratamiento térmico (120, 235, 400, 600 y 800 °C) de los diferentes óxidos.

Con base a los resultados obtenidos, a continuación se enlistan las principales conclusiones de esta investigación, agrupadas por su temática particular.

### a) Estructura, tamaño y dispersión de las partículas de $ZrO_2$ , $ZnO$ y $CeO_2$

- De acuerdo a los resultados obtenidos mediante XRD, las partículas de  $ZrO_2$  presentaron una fase amorfa a 120 y 235 °C pasando a la fase tetragonal a 400 y 600 °C hasta llegar a la fase monoclinica a una temperatura de 800 °C. Por su parte, a 120 °C, el  $ZnO$  presentó una combinación de fases: la fase monoclinica del acetato de zinc utilizado como precursor y la fase hexagonal del  $ZnO$ , al incrementar la temperatura a 235 °C también se observó la presencia de dos fases: la fase tetragonal del precursor y la fase hexagonal correspondiente al  $ZnO$ , asimismo, a temperaturas superiores (400, 600 y 800 °C) se obtuvo la fase hexagonal pura. Finalmente, el  $CeO_2$  presentó la fase cúbica en todas las temperaturas de tratamiento térmico aplicadas (120, 235, 400, 600 y 800 °C).
- En general, para las partículas de  $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$  se observó mediante XRD un aumento del tamaño de cristal conforme se incrementó la temperatura de tratamiento térmico. Para el  $CeO_2$  se confirmó mediante TEM el tamaño de cristal obtenido mediante XRD, además de observarse aglomerados formados por pequeños cristales para los tres óxidos.
- Finalmente, los estudios de CLSM confirmaron una buena distribución y dispersión de las partículas ( $ZrO_2$ ,  $ZnO$  y  $CeO_2$ ) dentro de la matriz polimérica aun con la presencia de aglomerados de tamaños diferentes y morfología irregular.

**b) Interacción entre el PMMA y partículas inorgánicas**

- Los espectros de infrarrojo de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub> presentaron las mismas bandas de absorción que el PMMA puro con una mínima variación en forma y posición, lo anterior es atribuido a la baja concentración de partículas presentes y una interacción débil entre polímero-partícula inorgánica.
- Los espectros <sup>13</sup>C-NMR confirman la ausencia de una interacción química entre el PMMA y las partículas de ZrO<sub>2</sub>, ZnO y CeO<sub>2</sub> debido a que no se presentaron desplazamientos químicos en las señales correspondientes a los carbonos de los diferentes grupos funcionales presentes en el PMMA. No obstante los espectros <sup>1</sup>H-NMR de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO, PMMA/CeO<sub>2</sub> presentan un pequeño desplazamiento hacia campos más bajos del grupo metileno (-CH<sub>2</sub>-) con respecto al PMMA puro confirmando la existencia de interacciones electrostáticas entre la estructura del PMMA y cada una de las partículas vía grupos carbonilo y/o protones de metilenos. Asimismo, en todos los sistemas híbridos se observa un mayor desplazamiento del grupo -CH<sub>2</sub>- hacia campos más bajos conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico de las partículas (ZrO<sub>2</sub>, ZnO y CeO<sub>2</sub>).

**c) Propiedades ópticas**

- A partir del análisis UV-vis se encontró que las partículas de ZrO<sub>2</sub>, ZnO y CeO<sub>2</sub> presentan una alta absorción tanto en la región ultravioleta como en el visible. Este resultado confirma que las partículas pueden ser una alternativa para retardar el proceso de fotodegradación de matrices poliméricas.
- Todos los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub> presentaron menor porcentaje de transmitancia en la región visible siendo disminuida gradualmente conforme se incrementa el porcentaje en peso adicionado de 0.5 a 1% en peso y conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico de las partículas. La disminución de la transparencia de los sistemas en comparación con el PMMA se atribuye a la presencia de partículas aglomeradas, debido a que éstas pueden actuar como un fuerte centro de dispersión y causar neblina o turbidez en el material. Asimismo, las formaciones de pequeños dominios cristalinos impartidos por



las partículas y embebidos en la matriz amorfa de PMMA, también contribuyen a la reducción del porcentaje de transmitancia en la región visible.

- La temperatura óptima de tratamiento térmico para los tres tipos de óxidos fue 400 °C debido a que disminuyeron en menor porcentaje la transparencia de los sistemas híbridos. Sin embargo, realizando una comparación sobre la transparencia en región visible y absorción en la región UV-cercano, el sistema PMMA/CeO<sub>2</sub> es el que presenta un mejor comportamiento seguido por el sistema PMMA/ZnO y finalmente el sistema PMMA/ZrO<sub>2</sub>.

#### **d) Propiedades térmicas**

- La incorporación de los tres tipos de partículas inorgánicas (ZrO<sub>2</sub>, ZnO y CeO<sub>2</sub>) tratadas térmicamente a 120 °C genera una disminución de la estabilidad térmica del polímero debido a la descomposición de materia orgánica, alcohol y agua presente en el xerogel. Mientras la adición de partículas tratadas a mayores temperaturas (235, 400, 600 y 800 °C) mostraron incremento en la estabilidad térmica de los sistemas híbridos comparada con el PMMA puro. La estabilidad térmica es mayor conforme se incrementa la cantidad adicionada de 0.5 a 1% en peso. Entre los materiales con mejor comportamiento destacan: el sistema híbrido PMMA/ZrO<sub>2</sub> y PMMA/ZnO con 1% de partículas tratadas a 400 °C incrementando la estabilidad 50 y 75 °C superior con respecto al PMMA puro; mientras que el sistema PMMA/CeO<sub>2</sub> presentó una mayor estabilidad térmica con 1% de las partículas tratadas a 800 °C.
- El aumento en la estabilidad térmica de los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub> se relaciona con la efectiva dispersión de partículas dentro del PMMA, aún con la presencia de aglomerados debido al aumento de sitios activos que pueden atrapar radicales libres generados a altas temperaturas, así como la restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas como resultado del impedimento estérico ocasionado por la presencia de partículas inorgánicas.



### **e) Propiedades mecánicas**

#### Nanoindentación

- En general, los sistemas híbridos PMMA/ZrO<sub>2</sub>, PMMA/ZnO y PMMA/CeO<sub>2</sub>, muestran una mayor resistencia a la penetración del indentador debido a la presencia de partículas rígidas, confirmando que éstas actúan como reforzamiento mecánico dentro de la matriz polimérica de PMMA.
- La dureza y módulo elástico de los materiales híbridos se incrementa conforme aumenta la cristalinidad y el tamaño de cristal de las partículas.
- El ZrO<sub>2</sub> en fase monoclinica incrementa las propiedades mecánicas del PMMA; sin embargo, en menor cantidad comparada con la fase tetragonal debido a que es una fase débil. De aquí que el sistema híbrido PMMA/ZrO<sub>2</sub> presentó mejores propiedades mecánicas con 1% en peso de partículas tratadas térmicamente a 600 °C.
- De los sistemas PMMA/ZnO, el sistema con 1% en peso de ZnO tratado a 800 °C es el que presentó una mayor dureza y módulo elástico.
- De los tres sistemas híbridos, el sistema PMMA/CeO<sub>2</sub> con 1% en peso de CeO<sub>2</sub> tratado a 800 °C fue el que presentó mejores propiedades mecánicas por nanoindentación.

#### Ensayo de tracción

- La incorporación de 0.5% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado a 120 °C genera una disminución de propiedades mecánicas con respecto al PMMA puro, incrementando sus propiedades al aumentar el porcentaje a 1% en peso. Los sistemas PMMA/ZrO<sub>2</sub> con 0.5 y 1% en peso de ZrO<sub>2</sub> tratado a 235, 400 y 600 °C genera un aumento en la rigidez y resistencia a la tracción de los materiales. Sin embargo, a 800 °C se obtiene una reducción de ambas propiedades como resultado de la transformación de la fase tetragonal a monoclinica.
- La presencia de acetato de zinc en los polvos de ZnO tratados a 120 °C afecta las propiedades mecánicas de los sistemas PMMA/ZnO. No obstante, la incorporación de 0.5 y 1% en peso del ZnO tratado a 235, 400, 600 y 800 °C aumenta la resistencia a la tracción y rigidez del PMMA.

- En general, la incorporación de 0.5 y 1% en peso de CeO<sub>2</sub> aumenta las propiedades mecánicas del PMMA, excepto en el sistema PMMA/CeO<sub>2</sub> con 0.5% de CeO<sub>2</sub> tratado a 400 °C.
- De los tres sistemas híbridos, se obtuvo un mayor aumento en la rigidez y resistencia a la tracción en el sistema PMMA/ZnO con 1% en peso de ZnO tratado a 800 °C.
- Las partículas de ZrO<sub>2</sub>, ZnO y CeO<sub>2</sub> aumentan las propiedades mecánicas de los materiales híbridos como resultado de la dispersión homogénea y de la interacción electrostática presente entre el PMMA y las partículas inorgánicas que permite la transferencia de esfuerzos mecánicos entre ambos componentes.

Finalmente se concluye que el sistema híbrido obtenido con un mayor balance entre propiedades ópticas, térmicas y mecánicas fue el PMMA/CeO<sub>2</sub> con 1% en peso de las partículas tratadas a 400 °C. Este material puede ser utilizado principalmente en el sector de la construcción para aplicaciones en exteriores donde se requiere de materiales que presenten mayor estabilidad frente a la fotodegradación y resistencia mecánica, así como en dispositivos electrónicos donde es indispensable una alta estabilidad térmica.

## RECOMENDACIONES

- Sintetizar sistemas híbridos con partículas tratadas térmicamente a temperaturas de entre 300 y 500 °C y estudiar su efecto en las propiedades ópticas, térmicas y mecánicas.
- Preparar sistemas híbridos con porcentajes de entre 0.5 y 1% en peso y estudiar su comportamiento en propiedades finales.
- Realizar un estudio de la variación de pH de los soles y encontrar el óptimo para obtener tamaños de partícula más bajos.
- Estudiar la resistencia al impacto de los materiales híbridos y comparar con respecto al PMMA puro.
- Realizar pruebas de intemperismo acelerado de los sistemas híbridos y comparar con respecto al PMMA puro.
- Utilizar agentes acoplantes que permitan una mayor interacción entre las partículas inorgánicas y el PMMA.
- Probar la incorporación de otro tipo de nanopartículas inorgánicas.

## ANEXO 1

### PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

- Noviembre 2012** **XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México**  
Ponencia: Preparación y propiedades de nanocompuestos de PMMA/partículas inorgánicas sintetizadas por el proceso sol-gel.
- Mayo 2013** **25° Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México**  
Ponencia: Preparación y caracterización de nanocompuestos PMMA-ZrO<sub>2</sub> y PMMA-ZnO.
- Agosto 2013** **XXII International Materials Research Congress**  
Poster: Characterization of PMMA/zinc oxide nanocomposites prepared by melt mixing.
- Diciembre 2013** **2° Coloquio de Ciencia y Tecnología**  
Poster: Estudio del sistema PMMA-nanopartículas inorgánicas. Efecto del ZrO<sub>2</sub> y ZnO sobre las propiedades del sistema.
- Julio 2014** **21<sup>st</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials**  
Poster: The influence of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and thermal treatment on the properties of PMMA/ZrO<sub>2</sub> composites.
- Octubre 2014** **International Congress on Applications of Nanotechnology 2014, IPN**  
Poster: Preparation and properties of polymethylmethacrylate/cerium dioxide system obtained by melt compounding method.

### ARTÍCULO PUBLICADO

M.A. Reyes-Acosta, A.M. Torres-Huerta, M.A. Domínguez-Crespo, A.I. Flores-Vela, H.J. Dorantes-Rosales, E. Ramírez-Meneses. Influence of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and thermal treatment on the properties of PMMA/ZrO<sub>2</sub> hybrid coatings. *Journal of Alloys and Compounds* 643 (2015) S150-S158.




La Sociedad Polimérica de México, A.C.  
otorga la presente:


# Constancia

a:

**María Angélica Reyes Acosta, Aidé Minerva Torres  
Huerta, Abelardo I. Flores Vela, Miguel Antonio  
Domínguez Crespo**

por su ponencia  
"PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE NANOCOMPUESTOS DE PMMA/ PARTÍCULAS  
INORGÁNICAS SINTETIZADAS POR EL PROCESO SOL-GEL",  
presentado en el **XXV Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México**,  
llevado a cabo del 7 al 10 de noviembre.

  
Dr. Pedro Jesús Herrera Franco  
Comité Organizador

  
Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega  
Presidente SPM

Mérida, Yuc., noviembre de 2012.





emplearon levaduras del tipo *Saccharomyces Cerevisiae*, dando lugar a la transformación de la glucosa a alcohol, finalizando con la destilación del fermentado utilizando un rota vapor integrado con bomba de vacío, llegando a la etapa de identificación del tipo de alcohol que se obtuvo con diferentes técnicas cualitativas y cuantitativas. Los resultados de las técnicas cualitativas mostraron que las variables experimentales que determinan el rendimiento de la obtención de alcohol son la etapa de hidrólisis y la efectiva neutralización del proceso, así como la presencia e identificación de un alcohol primario. La técnica cuantitativa de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), corroboró la obtención de etanol y la concentración del mismo. Por lo tanto los resultados del rendimiento de obtención de alcohol muestran la factibilidad de este estudio en comparación con otras técnicas que son más complejas, costosas y su producción de etanol es relativamente baja. Confirmando que la variación de biomasa y los volúmenes de reactivos no influyen en el mecanismo de reacción, pero el registro de las condiciones de la hidrólisis muestran un efecto directo en el proceso.

#### QUIM-07

### RECUBRIMIENTOS BIOCAMPATIBLES OBTENIDOS POR CONVERSIÓN QUÍMICA SOBRE LA ALEACION MgAZ31

<sup>1</sup>Muñoz Hernández Iván Alejandro, <sup>1</sup>Onofre Bustamante Edgar, <sup>1</sup>Torres Huerta Aidé Minerva, <sup>2</sup>García Alonso María Cristina, <sup>2</sup>Escudero Rincón María Lorenza  
<sup>1</sup>CICATA Unidad Altamira, <sup>2</sup>Centro Nacional de Investigación Metalúrgicas  
 \*imunozh1200@alumno.ipn.mx

Las aleaciones de magnesio en la última década han despertado gran interés como implantes o biomateriales debido a sus propiedades mecánicas, de biodegradabilidad y biocompatibilidad. Sin embargo, debido a la alta reactividad del magnesio, estos materiales al estar en contacto con fluidos biológicos agresivos, tales como la sangre, desencadenan procesos de corrosión, liberando iones metálicos que tienen como principal consecuencia la disminución del tiempo de vida útil del implante. En este trabajo se plantea generar recubrimientos biodegradables y biocompatibles mediante tratamientos de conversión química (TCQ) para extender el tiempo de uso de estos materiales. Adicionalmente para disminuir la reactividad de la aleación en este estudio se realizó un anodizado para favorecer la formación de una película de  $Mg(OH)_2$ . Posteriormente se aplicaron los TCQ mediante inmersión del sustrato en una solución de  $CeCl_3$  para promover la formación de  $CeO_2$  a partir de reacciones óxido-reducción sobre la superficie del material anodizado previamente. De igual forma, se comprobó la composición de las películas de  $Mg(OH)_2$  y de  $CeO_2$  mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Los recubrimientos obtenidos se evaluaron mediante técnicas electroquímicas como potencial de circuito abierto, curvas de polarización, extrapolación Tafel e impedancia electroquímica, en una solución que simula los fluidos biológicos para determinar los procesos y la velocidad de corrosión. De acuerdo a los resultados preliminares el rango de potencial en el cual es posible la formación del  $Mg(OH)_2$  es de -750 mV hasta -520 mV. Mientras que la concentración de las sales de cerio no debe pasar de 0.1M. Los resultados de DRX muestran las señales del magnesio y con poca intensidad las del hidróxido de magnesio, esto se debe probablemente a que el espesor de la película es muy delgado, por lo que se deben buscar las condiciones necesarias para aumentar el espesor, así como también el de las películas de  $CeO_2$ .

#### QUIM-08

### PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS PMMA-ZrO<sub>2</sub> Y PMMA-ZnO

<sup>1</sup>Reyes Acosta María Angélica, <sup>1</sup>Torres Huerta Aidé Minerva, <sup>2</sup>Flores Vela Abelardo Irineo, <sup>1</sup>Domínguez Crespo Miguel Antonio, <sup>1</sup>Onofre Bustamante Edgar  
<sup>1</sup>CICATA Unidad Altamira, <sup>2</sup>Centro Nanociencias y Micro y Nanotecnologías  
 \*atorresh@ipn.mx

En años recientes, el uso de nanopartículas inorgánicas como aditivos para mejorar el desempeño de un polímero ha recibido especial atención académica e industrial. Las propiedades de los





nanocompuestos están fuertemente ligadas a las propiedades "moleculares", y en particular con la dimensión, naturaleza y mecanismos de interacción entre la interfase orgánico-inorgánico. Entre los materiales compuestos más ampliamente estudiados por sus propiedades mecánicas y ópticas se encuentra el polimetilmetacrilato (PMMA)-sílice (SiO<sub>2</sub>). En este trabajo, se sintetizaron nanopartículas inorgánicas de zirconia (ZrO<sub>2</sub>) y óxido de zinc (ZnO) por la técnica sol-gel, se realizó tratamiento térmico a 235, 400, 600 y 800°C a las partículas obtenidas, posteriormente fueron adicionadas como componente inorgánico dentro de la matriz de PMMA mediante el proceso de extrusión en 1 y 0.5% en peso; el objetivo principal es estudiar el efecto en la estructura, propiedades mecánicas y térmicas del polímero, además de evaluar el efecto del tipo y tamaño de partícula y la absorción de radiación UV. Los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido - Análisis Termogravimétrico (DSC-TGA), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis), Elipsometría Espectroscópica (SE) y Nanoindentación. En los resultados FTIR de los nanocompuestos se observan las mismas bandas de absorción que en la matriz PMMA pura con una mínima variación en forma y posición debido a la baja concentración de nanopartículas presente. Mediante UV-Vis se observó que los nanocompuestos presentan mayor absorción de 200 a 400 cm<sup>-1</sup>. Mediante DRX se observó la cristalización de las nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> y ZnO dentro de la matriz presentando fase tetragonal y monoclinica en el ZrO<sub>2</sub> y hexagonal en el ZnO; además se evaluó el tamaño de partícula de ambos óxidos mediante la ecuación de Sherrer, obteniéndose tamaños nanométricos. Con los materiales compuestos obtenidos, se ha podido disponer de un amplio rango de características con solo pequeñas variaciones de contenido de ZrO<sub>2</sub> y ZnO en la matriz PMMA.

#### QUIM-09

### ESTUDIO FUNDAMENTAL DE LA REDUCCIÓN DIRECTA DE LINDANO POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

<sup>1</sup>Sánchez González Laura Nohemí, <sup>1</sup>Gallardo Rivas Nohra Violeta, <sup>1</sup>Reyes de la Torre Adriana Isabel, <sup>1</sup>García Alamilla Ricardo, <sup>1</sup>Sandoval Robles José Guillermo, <sup>1</sup>Páramo García Ulises  
<sup>1</sup>División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero  
 \*uparamo@itcm.edu.mx

En este trabajo se presentará el estudio fundamental de la reducción electroquímica de Lindano de manera directa e indirecta, utilizando un mediador redox (CoSalen). Las electrólisis de transformación se efectúan aplicando diversos potenciales de reducción por un tiempo determinado. Los estudios fundamentales de la reducción de Lindano en medio orgánico y acuo-orgánico presentan 2 y 3 procesos de deshalogenación y estos dependen del medio de reacción (presencia de agua). La determinación de los productos generados durante la conversión se efectuó utilizando la Voltamperometría de Onda Cuadrada (VOC) y la Voltamperometría de Diferencial de Pulso (VDP). Las respuestas obtenidas del Lindano en presencia del catalizador de CoSalen indican que existe una ganancia en potencial de 90 mV para el pico más anódico y una ganancia de 430 mV para el pico más negativo (desplazamiento de -1.7 V a -1.27 V). La corriente aumenta de manera considerable, lo que pone en evidencia las propiedades electrocatalíticas del complejo de CoSalen utilizado, para este sistema. La determinación de los productos generados durante la conversión se efectuó utilizando la Voltamperometría de Onda Cuadrada (VOC) y la Voltamperometría de Diferencial de Pulso (VDP). Al comparar las metodologías de caracterización se concluye que la VOC permite una mejor identificación de los compuestos y esto se observa en las corrientes que se generan a las distintas concentraciones de Lindano Sin embargo, mediante esta metodología no se logró caracterizar los productos de reducción del Lindano, por lo que el seguimiento se centra en la desaparición de la señal atribuida al Lindano.



August 2013

**TO WHOM IT MAY CONCERN**  
P r e s e n t

This is to certify that *María Angélica Reyes Acosta, Abelardo Irineo Flores Vela, Aidé Minerva Torres Huerta, Miguel Antonio Domínguez Crespo, Edgar Onofre Bustamante* presented the contribution: **CHARACTERIZATION OF PMMA/ZINC OXIDE NANOCOMPOSITES PREPARED BY MELT MIXING**, in the Nanostructured Materials and Nanotechnology Symposium at the XXII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 11th to 15th, 2013.

Sincerely,



Armando Salinas Rodríguez  
President





## Instituto Politécnico Nacional

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología  
Avanzada Unidad Altamira



Otorga la presente

*Constancia*

A: María Angélica Reyes Acosta, Aidé Minerva Torres  
Huerta, Abelardo Flores Vela

Por su participación en el 2° COLOQUIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA, presentando el trabajo:

**“Estudio del sistema PMMA-nanopartículas inorgánicas. Efecto del  $ZrO_2$  y  $ZnO$  sobre las propiedades del sistema.”**

Altamira, Tamaulipas, a 9 de diciembre del 2013.

CICATA Altamira

“La Técnica al Servicio de la Patria”

Dra. Aidé Minerva Torres Huerta  
Directora Interina



Dr. Fabio Felipe Chalé Lara  
Subdirector Académico

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA  
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
DEL I.P.N.  
UNIDAD ALTAMIRA



21st International Symposium on  
**Metastable, Amorphous and  
Nanostructured Materials**

# Certificate of Attendance

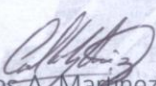
This certificate declares that

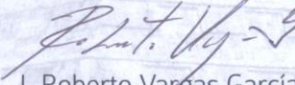
María Angélica Reyes Acosta, Aidé Minerva Torres Huerta, Abelardo Irineo Flores Vela and Miguel Antonio Domínguez Crespo.

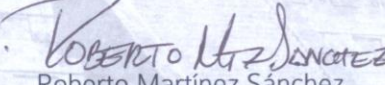
"The influence of  $ZrO_2$  nanoparticles and thermal treatment on the properties of PMMA/ $ZrO_2$  composites"

participated in the 21st International Symposium on Metastable,  
Amorphous and Nanostructured Materials held in Cancun,  
Mexico, from June 29 to July 4.

Conference chairs

  
Carlos A. Martínez Pérez

  
J. Roberto Vargas García

  
Roberto Martínez Sánchez





SEP  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional  
"La Técnica al Servicio de la Patria"



# ICANano 2014

## International Congress on Applications of Nanotechnology

Instituto Politécnico Nacional, Ciudad de México

6to Encuentro de la Red de Nanociencia y Micro-Nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional

The National Polytechnic Institute and the Organizing Committee of the ICANano 2014 Acknowledges to

**M. A. Reyes-Acosta, A. M. Torres-Huerta, M. A. Domínguez-Crespo, A. I. Flores-Vela**

for the poster

Preparation and properties of polymethylmethacrylate/ cerium dioxide system obtained by melt compounding method

The International Congress on Applications of Nanotechnology 2014 and the 6<sup>th</sup> Annual Meeting of the Nanoscience and Micro-Nanotechnology Network of the National Polytechnic Institute that was held from September 29<sup>th</sup> to October 2<sup>nd</sup>, 2014 in Mexico City, Mexico.



**Edilio Reguera Ruiz**  
President of the Organizing Committee



**Heberto Balmori Ramírez**  
Director of the CNMN



**RNMM**  
Red de Nanociencia y Micro-Nanotecnología

Mexico City, September 29<sup>th</sup> to October 2<sup>nd</sup>, 2014



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jalcom](http://www.elsevier.com/locate/jalcom)

## Influence of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles and thermal treatment on the properties of PMMA/ZrO<sub>2</sub> hybrid coatings



M.A. Reyes-Acosta<sup>a,b</sup>, A.M. Torres-Huerta<sup>b,\*</sup>, M.A. Domínguez-Crespo<sup>b</sup>, A.I. Flores-Vela<sup>c</sup>, H.J. Dorantes-Rosales<sup>d</sup>, E. Ramírez-Meneses<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, CIAMS, Mexico

<sup>b</sup> Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, C.P. 89600 Altamira, Tamps., Mexico

<sup>c</sup> Instituto Politécnico Nacional, CMP+L, Av. Acueducto s/n, Barrio La Laguna, Col. Ticomán, C.P. 07340 México D.F., Mexico

<sup>d</sup> Instituto Politécnico Nacional, SEPI-ESIQIE, Departamento de Metalurgia, C.P. 07738 México D.F., Mexico

<sup>e</sup> Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas, Universidad Iberoamericana, Prolongación Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe, Distrito Federal C.P. 01219, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 16 October 2014

#### Keywords:

PMMA  
ZrO<sub>2</sub>  
Nanoparticles  
Polymer nanocomposites  
UV radiation resistance

### ABSTRACT

In this work, ZrO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by the sol-gel method, treated thermally at different temperatures (400, 600 and 800 °C), and added to a polymer matrix in two different weight percentages (0.5 and 1) by single screw extrusion in order to determine the influence of these parameters on the thermal stability and UV radiation resistance of PMMA/ZrO<sub>2</sub> composites. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), confocal laser scanning microscopy (CLSM), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), thermogravimetric analysis (TGA) and nanoindentation techniques were used to evaluate the structural, morphological, optical, thermal and mechanical properties of as-prepared composites. The average crystallite sizes for ZrO<sub>2</sub> sintered at 600 and 800 °C were about 17 and 26 nm, respectively. It was found that the incorporation of a low percentage of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles increased the thermal properties of PMMA as well as its hardness and elastic modulus. The degradation temperature at 10 wt.% loss of the PMMA/ZrO<sub>2</sub> (0.5 wt.%, 400 °C) nanocomposite was approximately 48 °C higher than that of pure PMMA. The absorption in the UV region was increased according to the ZrO<sub>2</sub> heat treatment temperature and amount added to the polymer matrix.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Poly (methyl methacrylate) (PMMA), an important thermoplastic polymer, displays excellent properties such as transparency, lightness, hardness and high elastic modulus [1,2]. Furthermore, it is a common substitute for inorganic glass due to its higher impact strength and fracture behavior (ductile rather than brittle fracture prone) [3]. It is widely used in many optical, automotive and consumer applications. Nevertheless, it is limited in many applications including computer/electronics, aerospace industry and architectonic materials due to its low thermal stability and poor resistance to UV radiation. A possible alternative to improve these properties is to combine it with different inorganic nanoparticles to obtain hybrid polymers or polymer nanocomposites. These materials, also known as inorganic-organic hybrids, constitute a multicomponent system in which the major constituent is a

polymer or blend, whereas the minor constituent is at least one dimension below 100 nm [4]. Recently, polymer/inorganic particle nanocomposites have garnered considerable interest since they can improve properties such as optical, thermal, mechanical, and chemical, as a result of the inorganic contribution to the polymer matrix [5–8]. Thus, the final properties of these nanocomposites depend on several factors including: composition, particle size, surfactant, dispersion of particles in the polymer matrix, thermal properties of inorganic particles, polymer-particle interface, and the fabrication method [9,10]. Among the fillers, SiO<sub>2</sub> is one of the most widely used in PMMA nanocomposites due to the fact that it has demonstrated its ability to enhance the mechanical properties of PMMA [11–13]. Other possible materials with excellent properties like chemical resistance, good mechanical strength and good thermal stability, which can be used to reinforce the polymeric matrix, are the ZrO<sub>2</sub> nanostructures [14]. A few reports are related to the addition of ZrO<sub>2</sub> to the PMMA matrix and, as a consequence, the interaction between the organic and inorganic parts is still far from being fully understood [15,16]. The

\* Corresponding author.

E-mail address: [atorresh@ipn.mx](mailto:atorresh@ipn.mx) (A.M. Torres-Huerta).

## REFERENCIAS

- 
- [1] Chen, J.-H., Dai, C.-A., Chen, H.-J., Chien P.-C., Chiu, W.-Y. (2007). Synthesis of nano-sized TiO<sub>2</sub>/poly(AA-co-MMA) composites by heterocoagulation and blending with PET. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308, 81–92.
- [2] Xi, G.X., Song, S.L., Liu. (2005). Catalytic effects sulfates on thermal degradation of waste poly(methyl methacrylate). *Thermochimica acta*, 435, 64-67.
- [3] Ayandele, E., Sarkar, B., Alexandridis, P. (2012). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites. *Nanomaterials*, 2 (4), 445-475.
- [4] Demir, M.M., Memesa, M., Castignolles, P., Wegner, G. (2006). PMMA/zinc oxide nanocomposites prepared by *in situ* bulk polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, 27 (10), 763-770.
- [5] Lü, C., Yang, B. (2009). High refractive index organic-inorganic nanocomposites: design, synthesis and application. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 2884-2901.
- [6] Elim, H.I., Ji, W. (2003). Ultrafast optical nonlinearity in poly(methylmethacrylate)/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 82, 2691-2693.
- [7] Yang, F., Nelson, GL. (2004). PMMA/silica nanocomposites studies: Synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer*, 91(6), 3844-3850.
- [8] Muhammad, A.Z., Mohammad, A.W., Hilal, N. (2006), Preparation and characterization of novel porous PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid membranes, *Desalination*, 192, 262-270.
- [9] Hu, Y., Zhou, S., Wu, L. (2009). Surface mechanical properties of transparent poly(methyl methacrylate)/zirconia nanocomposites prepared by *in situ* bulk polymerization. *Polymer*, 50, 3609-3616.
- [10] McNally, T., Murphy, W.R., Lew, C.Y., Turner, R.J., Brennan, G.P. (2003). Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending. *Polymer*, 44, 2761-2772.
- [11] Work, W.J., Horie, K., Hess, M., Stepto, R.F.T. (2004). Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. *Pure and Applied Chemistry*, 76, 1985-2007.
- [12] Gross, S., Camozzo, D., Noto, V.D., Armelao, L., Tondello, E. (2007). PMMA: A key macromolecular component for dielectric low-κ hybrid inorganic-organic polymer films. *European Polymer Journal*, 43, 673-696.
- [13] Callister, W.D. (2007). *Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales*. Barcelona: Editorial Reverté.
- [14] Besednjak, A. (2005). *Materiales compuestos*. Catalunya, SL: UPC Ediciones.
- [15] Salán, M.N. (2005). *Tecnología de proceso y transformación de materiales*. Barcelona: Ediciones de la Universidad de Catalunya.
- [16] Morales Méndez, J.E. (2010). *Introducción a la ciencia y tecnología de los plásticos*. México: Trillas.
- [17] Miravete, A., Larrodé, E., Clemente, R., Jiménez, M.A., Lizaranzu, M., Cuartero, J. *et al.* (2007). *Materiales compuestos I* (pp. 100). Barcelona: Editorial Reverté.
- [18] Friedrich, K., Fakirov, S. & Zhang Z. (2005). *Polymer composites*. New York, NY: Springer.
- [19] Rosales, C., Perera, R., Matos, M., Poirier, T., Rojas, H., Palacios, J. *et al.* (2006). Influencia de la morfología sobre las propiedades mecánicas de nanocompuestos y mezclas de polímeros. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 26(1), 3-19.
-



- [20] Velasco, J.I., Realinho, V., Sánchez, M. & Martínez, A.B. (2005). Refuerzo de la tenacidad a la fractura de polímeros amorfos por incorporación de nanopartículas laminares de hidróxidos dobles. *Análisis de Mecánica de la Fractura*, 22, 224-230.
- [21] Xanthos, M. (2010). *Functional Fillers for Plastics*. USA: Wiley-VCH.
- [22] Chazeau, L., Gauthier, C., Vigier, G. & Cavaillé, J.Y. (2003). *Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites*. San Diego, CA: Naiwa HS.
- [23] Lin, O.H., Ishak, Z.A.M., Akil, HM. (2009). Preparation and properties of nanosilica-filled polypropylene composites with PP-methyl POSS as compatibiliser. *Materials and Design*, 30, 748-751.
- [24] Chrissafis, K., Bikiaris, D. (2011). Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica*, 523, 1-24.
- [25] Judeinstein, P., Sanchez, C. (1996). Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. *Journal of Materials Chemistry*, 6, 511-525.
- [26] Salas, G., Costo, R., Del Puerto, M. (2012). Synthesis of Inorganic Nanoparticles. En De la Fuente, J.M., Grazu V. (Eds.), *Nanobiotechnology: Inorganic Nanoparticles vs Organic Nanoparticles* (pp. 35-79). Oxford, UK.
- [27] Fonseca, J., Figueredo, R., Serra, O.A. (2012). Transparent UV-absorbers thin films of zinc oxide: Ceria system synthesized via sol-gel process. *Optical Materials*, 35, 56-60.
- [28] Pelagia, I. (2010). *Nanomaterials for chemical sensors and biotechnology*. Danvers, MA: Pan Stanford Publishing.
- [29] Schubert, U., Hüsing, N. (2012). *Synthesis of inorganic materials*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- [30] Brinker, C.J., Scherer, G.W. (1990). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, CA: Academic Press.
- [31] Flory, J.P. (1979). *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press.
- [32] Wan, W.A., Wan, W.N. (2011). Preparation and characterization of a new sol-gel hybrid based tetraethoxysilane-polydimethylsiloxane as a stir bar extraction sorbent materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 58, 602-611.
- [33] Rojas, M.L. (2012). *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel*. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- [34] Brunette, D.M., Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P. (2001). *Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications*. New York: Springer.
- [35] Cruz, V.J, Ávila, C.A., Pérez, O., García, M., Comparán, V.E., Medellín, F.J. (2011). Funcionalización de nanotubos de carbono para la preparación de nanocompuestos poliméricos. *Ide@s CONCYTEG*, 6 (72), 675-692.
- [36] Hernández, H., Martínez, V.M., Arrazola, F., Moreyra, J.M., Hernández, S. (2010) *Transformación y reciclado de polímeros*. México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional.
- [37] Wang, H., Xu, P., Meng, S., Zhong, W., Du, W. y Du, Q. (2006). Poly (methyl methacrylate)/silica/titania ternary nanocomposites with greatly improved thermal and ultraviolet shielding properties. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1455-1461.
- [38] Hu, Y. Gu, G., Zhou, S., y Wu L. (2011). Preparation and properties of transparent PMMA/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites using 2-hydroxyethyl methacrylate as a coupling agent. *Polymer*, 52, 122-129.
- [39] Hu, Y.-H., Chen, C.-Y., Wang, C.-C. (2004). Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 84, 545-553.
- [40] Saladino, M.L., Motaung, T.E., Luyt, A.S, Spinella, A., Nasillo, G. y Caponetti, E. (2012). The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 452-459.
- [41] Ling, Z., Zhongshi, L., Wenjun, F., Tianyou, P. (2006). A novel polymethyl methacrylate (PMMA)-TiO<sub>2</sub> nanocomposite and its thermal and photic stability. *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 11, 415-418.

- [42] Motaung, T.E., Luyt, A.S., Bondioli, F., Messori, M., Saladino, M.L., Spinella, A. et al. (2012). PMMA-titania nanocomposites: Properties and thermal degradation behavior. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1325-1333.
- [43] Wang, H., Xu, P., Zhong, W., Shen, L., Du, Q. (2005). Transparent poly(methyl methacrylate)/silica/zirconia nanocomposites with excellent thermal stabilities. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 319-327.
- [44] Laachachi, A., Ferriol, M., Cochez, M., Lopez, J.-M. y Ruch, D. (2009). A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1373-1378.
- [45] Nogueira, T., Botan, R., Wypych, F. y Lona, L. (2011). Study of thermal and mechanical properties of PMMA/LDHs nanocomposites obtained by *in situ* bulk polymerization. *Composites, Part A*, 42, 1025-1030.
- [46] Kulyk, B., Kapustianyk, V., Tsybulskyy, V., Krupka, O., Sahraoui, B. (2010). Optical properties of ZnO/PMMA nanocomposite films. *Journal of Alloys and Compounds*, 502, 24-27.
- [47] Viratyaporn, W., Lehman, R.L. (2011). Effect of nanoparticles on the thermal stability of PMMA nanocomposites prepared by *in situ* bulk polymerization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103, 267-273.
- [48] Soumya, S., Mohamed, A.P., Paul, L., Mohan, K., Ananthakumar, S. (2014). Near IR reflectance characteristics of PMMA/ZnO nanocomposites for solar thermal control interface films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 125, 102-112.
- [49] Chaieb, A., Chari, A., Sahraoui, B. (2014). Optical properties of ZnO nanocrystals embedded in PMMA. *Optical and Quantum Electronics*, 46, 39-46.
- [50] Dai Pré, M., Martucci, A., Martin, D.J., Lavina, S., Noto, V.D. (2015). Structural features, properties, and relaxations of PMMA-ZnO nanocomposite. *Journal of Materials Science*, 50 (5), 2218-2228.
- [51] Parlak, O., Demir, M.M. (2011). Toward transparent nanocomposites based on polystyrene matrix and PMMA-grafted CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Applied Materials & Interfaces*, 3, 4306-4314.
- [52] Hu, J., Zhou, Y., He, M., Yang, X. (2013). Novel multifunctional microspheres of polysiloxane@CeO<sub>2</sub>-PMMA: optical properties and their application in optical diffusers. *Optical Materials*, 36, 271-277.
- [53] Hu, J., Zhou, Y., He, M., Yang, X. (2014). Novel polysiloxane@CeO<sub>2</sub>-PMMA hybrid materials for mechanical application. *Materials Letters*, 116, 150-153.
- [54] Chen, Y., Li, Z., Miao, N. (2015). Polymethylmethacrylate (PMMA)/CeO<sub>2</sub> hybrid particles for enhanced chemical mechanical polishing performance. *Tribology International*, 82, 211-217.
- [55] Gooch, J.W. (2007). *Encyclopedic Dictionary of Polymers*. Atlanta: Springer.
- [56] Gitierrez, M.P., Zohdi, T.I. (2014). Effective reflectivity and heat generation in sucrose and PMMA mixtures. *Energy and Buildings*, 71, 95-103.
- [57] Hoja de datos técnicos (TDS). (2009). *Altuglas International Arkema Group*. <http://www.plexiglas.com/export/sites/plexiglas/.content/medias/downloads/resins-docs/plexiglas-v825.pdf>
- [58] Sreethawong, T., Ngamsinlapasathian, S., Yoshikawa, S. (2013). Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO<sub>2</sub> nanoparticles via a facile surfactant-aided sol-gel process and their photocatalytic dye degradation activity. *Chemical Engineering Journal*, 228, 256-262.
- [59] Zakeri, M., Razavi, M., Rahimpour, M.R., Jamal, B. (2014). Effect of ball to powder ratio on the ZrO<sub>2</sub> phase transformations during milling. *Physica B: Condensed Matter*, 444, 49-53.
- [60] Stefanc, II., Music, S., Stefanic, G., Gajovic, A. (1999). Thermal behavior of ZrO<sub>2</sub> precursors obtained by sol-gel processing. *Journal of Molecular Structure*, 480-481, 621-625.
- [61] Li, C., Li, K., Li, H., Zhang, Y., Ouyang, H., Liu, L., Sun, C. (2013). Effect of reaction temperature on crystallization of nanocrystalline zirconia synthesized by microwave-hydrothermal process. *Journal of Alloys and Compounds*, 561, 23-27.

- [62] Liang, L., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y. (2009). A simple sol-gel route to ZrO<sub>2</sub> films with high optical performances. *Materials Chemistry and Physics*, 114, 252-256.
- [63] Gu, J., Ma, L., Gan, M., Zhang, F., Li, W., Huang, C. Preparation and thermal properties of poly(2,3-dimethylaniline)/ZrO<sub>2</sub> composite. *Thermochimica Acta*, 549, 13-16.
- [64] Fangqiang, F., Zhengbin, X., Qingying, L., Zhong, L., Huanqin, C. (2013). ZrO<sub>2</sub> /PMMA nanocomposites: preparation and its dispersion in polymer matrix. *Material and Product Engineering*, 21(2), 113-120.
- [65] Martin, J.W. (2007). *Concise Encyclopedia of the Structure of Materials*. Oxford, UK: Elsevier.
- [66] Raoufi, D., Raoufi, T. (2009). The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 255, 5812-5817.
- [67] Ivanov, V.K., Shapov, A.S., Kiryukhin, D.P., Bol'shakov, A.I., Gil, D.O. (2010). Synthesis of polymer composites based on nanocrystalline ZnO and CeO<sub>2</sub>. *Doklady Chemistry*, 431, 630-633.
- [68] Hong, R.Y., Qian, J.Z., Cao, J.X. (2006). Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles. *Powder Technology*, 163, 160-168.
- [69] Raoufi, D. (2013). Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. *Renewable Energy*, 50, 932-937.
- [70] Zhang, X.G. (1996). *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York, Plenum Press.
- [71] Liu, K.-Q., Kuang, C.-X., Zhong, M.-Q., Shi, Y.-Q., Chen, F. (2013). Synthesis, characterization and UV-shielding property of polystyrene-embedded CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *Optical Materials*, 35, 2710-2715.
- [72] Aklalouch, M., Calleja, A., Granados, X., Ricart, S., Boffa, V., Ricci, F., Puing, T., Obradors X. (2014). *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 120, 175-182.
- [73] Shackelford, J.F., Alexander, W. (2001). *Materials Science and Engineering Handbook*, Thermal Properties of Materials. Boca Raton: CRC Press LLC.
- [74] Atkins, P., Jones, L. (2006). *Principios de Química. Los caminos del descubrimiento*. Madrid: Editorial Medica Panamericana.
- [75] Cullity, B.D. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction*. New Jersey: Prentice Hall.
- [76] Sampedro, A., De los Toyos, J.R., Martínez, A. (1995). Técnicas de Fluorescencia en Microscopía y Citometría. Servicio de publicaciones: Universidad de Oviedo.
- [77] Stermitz, W. (1988). Química Orgánica. Barcelona: Editorial Reverté.
- [78] Buquet, A. (2006). *La ciencia y la investigación de la prueba*. México: Siglo XXI.
- [79] Olsen, E.D. (1990). *Métodos Ópticos de Análisis*. Barcelona: Editorial Reverté.
- [80] Jelle, B.P., Nilsen, T.-N. (2011). Comparison of accelerated climate ageing methods of polymer building materials by attenuated total reflectance Fourier transform infrared radiation spectroscopy. *Construction and Building Materials*, 25, 2122-2132.
- [81] Gauglitz, G., Vo-Dinh, T. (2003). *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- [82] Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S. (2001). *Introduction to Spectroscopy*. USA: Thomson Learning.
- [83] Field, L.D., Sternhell, S., Kalman, J.R. (2008). *Organic Structures from Spectra*. Chichester: Wiley.
- [84] Primo, E. (2007). *Química Orgánica Básica y Aplicada. De la molécula a la industria*. Barcelona: Editorial Reverté.
- [85] Chithambararaj, A., Chandra Bose, A. (2011). Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (31), 8105-8110.
- [86] Pickering, W.F. (1980). *Química Analítica Moderna*. Barcelona: Editorial Reverté.
- [87] Skoog, D.A., James, F., Nieman, T.A. (1998). *Principios de Análisis Instrumental*. España: Mc Graw Hill.



- [88] Mark, H.F. (2005). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Thermal Analysis of Polymer*. John Wiley & Sons Inc.
- [89] Brower, D.A. (2002). *An introduction to polymer physics*. New York: Cambridge University Press.
- [90] Ebenstein, D.M., Pruitt, L.A. (2006). Nanoindentation of biological materials. *Nanotoday*, 1, 26-33.
- [91] Lucca, D.A., Herrmann, K., Klopstein, M.J. (2010). Nanoindentation: Measuring methods and applications. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 59, 803-819.
- [92] Oliver, W.C., Pharr G.M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6), 1564-1583.
- [93] Oliver, W.C., Pharr G.M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(1), 3-10.
- [94] Fischer-Cripps, A. C. (2011). *Nanoindentation*, "Nanoindentation Testing", *Mechanical Engineering Series 1*, Springer Science.
- [95] Ebenstein, D.M., Pruitt, L.A. (2006). Nanoindentation of biological materials. *Nanotoday*, 1(3), 26-33.
- [96] Beltrán Rico, M., Marcilla Gomis, A. (2012). *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*. Universidad de Alicante.
- [97] Jin, L., Ni, L., Yu, Q., Rauf, A., Zhou, C. (2012). Theoretical calculations of thermodynamic properties of tetragonal ZrO<sub>2</sub>. *Computational Materials Science*, 65, 170-174.
- [98] Aguilar, D.H., Torres, L.C., Torres, L.M. (2000). A study of the crystallization of ZrO<sub>2</sub> in the sol-gel system: ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 158, 349-357.
- [99] Shackelford, J.F., Doremus, R.H. (2008). *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*. New York: Springer Science+Business Media, LLC.
- [100] Bhadra, S., Khastgir, D. (2008). Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder X-ray diffraction analysis. *Polymer Testing*, 27, 851-857.
- [101] Suwanboon, S., Amornpitoksuk. (2011). Preparation and characterization of nanocrystalline La-doped ZnO powders through a mechanical milling and their optical properties. *Ceramics International*, 37 (8), 3515-3521.
- [102] Hradil, J., Pisarev, A., Babic, Horák, D. (2007). Dextran-modified iron oxide nanoparticles. *China Particuology*, 5, 162-168.
- [103] Dhawan, A., Sharma, V. (2010). Toxicity assessment of nanomaterials: methods and challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398, 589-605.
- [104] Tata, BVR., B., Raj. (1998). Confocal laser scanning microscopy: Applications in material science and technology. *Indian Academy of Sciences*, 21 (4), 263-278.
- [105] Savina, I.N., Tuncel, M., Tuncel, A., Galaev, I.Y., Mattiasson, B. (2007). Analysis of polymer grafted inside the porous hydrogel using confocal laser scanning microscopy, *Express Polymer Letters*, 1 189-196.
- [106] West, D.M., Crouch, S. (2005). *Fundamentos de química analítica*, 8va ed., México, D.F: Ed. Thomson.
- [107] Bangi, U.K.H., Park, C.-S., Baek, S., Park, H.-H. (2013). Sol-gel synthesis of high surface area nanostructures zirconia powder by surface chemical modification. *Powder Technology*, 239, 314-318.
- [108] Santos, V., Zeni, M., Bergmann, C.P., Hohemberger, J.M. (2008). Correlation between thermal treatment and tetragonal/monoclinic nanostructured zirconia powder obtained by sol-gel process. *Reviews on Advanced Materials Science*, 17, 62-70.
- [109] Mohammadi, M.R., Fray, D.J. (2010). Nanostructures TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides by an aqueous sol-gel process: Effect of Ce:Ti molar ratio on physical and sensing properties. *Sensors and Actuators B*, 150, 631-640.
- [110] Havriliak, S., Roman, N. (1966). The infra-red absorption characteristics of syndiotactic poly(methyl methacrylate) from 1050 cm<sup>-1</sup> to 1300 cm<sup>-1</sup>. *Polymer*, 7(8), 387-400.

- [111] Baker, B.L., Orgill, M. Owen, N.L., Stephenson, E.H., Williams, G.A., Macdonald, J.N., Boggs, J.E. (1995). The molecular conformation of methyl methacrylate- an infrared and ab initio study. *Journal of Molecular Structure*, 356, 95-104.
- [112] González, B., González, G. (2008). Interfacial conformations and molecular structure of PMMA in PMMA/silica nanocomposites. Effect of high-energy ball milling. *Macromolecules*, 41, 4777-4785.
- [113] Chen, K., Harris, K., Vyazovkin, S. (2007). Tacticity as a factor contributing to the thermal stability of polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208, 2525-2532.
- [114] Singhal, A., Dubey, K.A., Bhardwaj, Y.K., Jain, D., Choudhury, S., Tyagi, A.K. (2013). UV-shielding transparent PMMA/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Journal The Royal Society of Chemistry*, 3, 20913-20921.
- [115] Frisch, H. Mallows, C.L., Bovey, F.A. (1966). On the stereoregularity of vinyl polymer chains. *The Journal of Chemical Physics*, 45, 1565-1577.
- [116] Ferguson, R.C., Ovenall, D.W. (1987). High resolution NMR analysis of the stereochemistry of poly(methyl methacrylate). *Macromolecules*, 20, 1245-1248.
- [117] Brar, A.S., Singh, G., Shankar, R. (2004). Structural investigations of poly(methyl methacrylate) by two-dimensional NMR. *Journal of Molecular Structure*, 703, 69-81.
- [118] Chujo, R., Hatada, K., Kitamura, R., Kitayama, T., Sato, H., Tanaka, Y. (1987). NMR measurement of identical polymer samples by round robin method. I. Reliability of chemical shift and signal intensity measurements. *Journal of Polymers*, 19, 413-424.
- [119] John Berlin, I., Sujatha lekshmy, S., Ganesan, V., Thomas, P.V., Joy, K. (2014). Effect of Mn doping on the structural and optical properties of ZrO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 550, 199-205.
- [120] Kumar, S., Bhunia, S., Ojha, A.K. (2015). Effect of calcination temperature on phase transformation, structural and optical properties of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> nanostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 66, 74-80.
- [121] Mansur, H.S. (2010). Quantum dots and nanocomposites. *Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2, 113-129.
- [122] Lee, S., Shin, H.-J., Yoon, S.-M., Yi, D.K., Choi, J.-Y., Paik, U. (2008). Refractive index engineering of transparent ZrO<sub>2</sub>-polydimethylsiloxane nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 18, 1751-1755.
- [123] Caseri, W. (2000). Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 705-722.
- [124] Althues, H., Palkovits, R., Ruplecker, A., Simon, P., Sigle, W., Bredol, M., Kynast, U., Kaskel, S. (2006). Synthesis and characterization of transparent luminescent ZnS:Mn/PMMA nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 18, 1068-1072.
- [125] Singh, B., Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 561-584.
- [126] Chiantore, O., Trossarelli, L., Lazzari, M. (2000). Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers. *Polymer*, 41, 1657-1668.
- [127] Ranby B. (1989). Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 15, 237-247.
- [128] Nagai, Y., Nakamura, D., Ueno, H., Matsumoto, N., Ohishi, F. (2005). Photodegradation mechanisms in poly(2,6-butylenenaphthalate-co-tetramethyleneglycol) (PBN-PTMG). II: wavelength sensitivity of the photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 88, 256-260.
- [129] Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G. (1986). *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2 ed. Vol. 4. New York: Wiley Interscience Publication.
- [130] Ghaffar, A., Scott, A., Scott, G. (1975). The chemical and physical changes occurring during U.V. degradation of high impact polystyrene. *European Polymer Journal*, 11, 271-275.

- [131] Martin, J.W., Chin, J.W., Nguyen, T. (2003). Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review. *Progress in Organic Coatings*, 47, 292-311.
- [132] Miller, D.C., Kurtz, S.R. (2011). Durability of Fresnel lenses: A review specific to the concentrating photovoltaic application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (8), 2037-2068.
- [133] Kashiwagi, T., Inaba, A., Brown, J.E., Hatada, K., Kitayama, T., Masuda, E. (1986). Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules*, 19, 2160-2168.
- [134] Manring, L.E., Sogah, D.Y., Cohen, G.M. (1989). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. *Macromolecules*, 22, 4652-4654.
- [135] Manring, L.E. (1989). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-Terminated Polymer. *Macromolecules*, 22, 2673-2677.
- [136] Manring, L.E. (1991). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission. *Macromolecules*, 24, 3304-3309.
- [137] Groover, M.P. (1997). *Fundamentos de Manufactura Moderna. Materiales, procesos y sistemas*. México: Pearson Prentice Hall.
- [138] Dzunuzovic, E., Marinovic-Cincovic, M., Vukovic, J., Jeremic, K., Nedeljkovic, J.M. (2009). Thermal properties of PMMA/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by *in situ* bulk polymerization. *Polymer Composites*, 737-742.
- [139] Díez-Pascual, A.M., Gómez-Fatou, M.A., Ania, F., Flores, A. (2015). Nanoindentation in polymer nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 1-94.
- [140] Fischer-Cripps, A. C. (2004). A simple phenomenological approach to nanoindentation creep. *Materials Science and Engineering A*, 385, 74-82.
- [141] Shen, L. I., Phang, Y., Chen, L., Liu, T., Zeng, K. (2004). Nanoindentation and morphological studies on nylon 66 nanocomposites. I. Effect of clay loading. *Polymer*, 45, 3341-3349.
- [142] Chen, B.J., Sun, X.W., Xu, C.X., Tay, B.K. (2004). Growth and characterization of zinc oxide nano/micro-fibers by thermal chemical reactions and vapor transport deposition in air. *Physica E*, 21, 103-107.
- [143] Islam, R., Rahman, M.O., Hakim, M.A., Saha, D.K., Noor, S.S., Al-Mamun, M. (2012). Effect of sintering temperature on structural and magnetic properties of Ni<sub>0.55</sub>Zn<sub>0.45</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites. *Materials Sciences and Applications*, 3, 326-331.
- [144] Sornalatha, D.J., Murugakoothan, P. (2014). Characterization of hexagonal ZnO nanostructures prepared by hexamethylenetetramine (HMTA) assisted wet chemical method. *Materials Letters*, 124, 219-222.
- [145] Music, S., Dragcevic, D., Popovic, S. (2007). Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies. *Journal of Alloys and Compounds*, 429, 242-249.
- [146] Pilcher, S.C., Ford, W.T. (1998). Structures and properties of poly(methyl methacrylate) latexes formed in microemulsiones. *Macromolecules*, 31, 3454-3460.
- [147] Jeong, Y.-E., Park, S. (2014). Thermal stress induced band gap variation of ZnO thin films. *Current Applied Physics*, 14, 30-33.
- [148] Rusdi, R., Rahman, A.A., Mohamed, N.S., Kamarudin, N., Kamarulzaman, N. (2011). Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures. *Powder Technology*, 210, 18-22.
- [149] Lipatov, Y.S., Rosovitskii, V.F., Babich, V.F. (1975). Effect of filler on relaxation-time spectra of filled polymers. *Mechanics of Composite Materials*, 11, 933-936.
- [150] Laachachi, A., Ferriol, M., Cochez, M., Lopez Cuesta, J.-M., Ruch, D. (2009). A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1373-1378.
- [151] Rodríguez, J.C., Salmerón, M., Gómez, J.L., Monleón, M. (2007). Polymer-silica nanocomposites prepared by sol-gel technique: Nanoindentation and tapping mode AFM studies. *European Polymer Journal*, 43, 2775-2783.

- [152] Ansari, A.A., Solanki, P.R., Malhotra, B.D. (2009). Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized nanostructured cerium oxide film. *Journal of Biotechnology*, 142, 179-184.
- [153] Chelliah, M., Rayappan, J.B.B., Krishnan. (2012). Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles by hydroxide mediated approach. *Journal of Applied Sciences*, 12, 1734-1737.
- [154] Huang, Y., Cai, Y., Qiao, D., Liu, H. (2011). Morphology-controllable synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanocrystals. *Particuology*, 9, 170-173.
- [155] Zhao, Q., Samulski, E.T. (2006). A comparative study of poly(methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared in supercritical carbon dioxide. *Polymer*, 47, 663-671.
- [156] Zhang, Y., Zhuang, S., Xu, X., Hu, J. (2013). Transparent and UV-shielding ZnO@PMMA nanocomposite films. *Optical materials*, 36, 169-172.
- [157] Laachachi, A., Ruch, D., Addiego, F., Ferriol, M., Cochez, M., Lopez Cuesta, J.-M. (2009). Effect of ZnO and degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 670-678.
- [158] Liufu, S.-C., Xiao, H.-N., Li, Y.-P. (2005). Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 103-110.
- [159] Chakraborty, H., Sinha, A., Mukherjee, N., Ray, D., Chattopadhyay, P.P. (2013). A study on nanoindentation and tribological behaviour of multifunctional ZnO/PMMA nanocomposite. *Materials Letters*, 93, 137-140.
- [160] Ma, X.-Y., Zhang, W.-D. (2009). Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1103-1109.