

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



“EVALUACIÓN DEL EFECTO DE MEMORIA DE FORMA EN UN
MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE PMMA Y
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS 0D Y 1D DE Ag.”

TESIS QUE PRESENTA

Ing. Q. Benjamín Portillo Rodríguez.

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:

Dr. Gustavo López Telléz (CCIQS UAEM-UNAM)

ASESOR:

Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor (CCIQS UAEM-UNAM)

Toluca Estado de México, Septiembre 2018

AGRADECIMIENTOS.

ÍNDICE.

1	CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1	ANTECEDENTES	5
1.1.1	Nanociencia y Nanomateriales:.....	5
1.1.2	Elasticidad y Plasticidad:.....	5
1.1.3	Materiales con memoria de forma.	7
1.1.4	Nanopartículas y nanomateriales	11
1.1.5	Clasificación de nanopartículas por dimensiones	12
1.1.6	Nanopartículas de plata	15
1.1.7	Métodos de obtención de nanopartículas.	15
1.1.8	Propiedades térmicas de la Plata.	22
1.1.9	Metacrilato de metilo.	23
2.1.1	Nanopartículas metálicas con polimetilmetacrilato.	25
2.1.2	Evaluación memoria de forma.	28
1.2	HIPÓTESIS Y OBJETIVO.	30
2	CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	30
2.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	30
2.2.1	Equipo	32
2.2.2	Preparación de la muestra.....	32
2.3	Espectroscopia por dispersión de energía de Rayos-X (EDS).....	33
2.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	34
2.4.1	Equipo	35
2.4.2	Preparación de la muestra.....	36
2.5	Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM).....	37
2.5.1	Equipo para la realización de los ultracortes.	39
2.5.2	Preparación de la muestra.....	39
2.6	Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	41

2.6.1	Equipo.....	43
2.6.2	Preparación de la muestra.....	43
2.7	Espectroscopia Ultravioleta/Visible (UV/VIS)	44
2.7.1	Equipo.....	45
2.7.2	Preparación de la muestra.....	45
2.8	Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	45
2.8.1	Equipo.....	47
2.8.2	Preparación de la muestra.....	48
2.9	Calorimetría diferencial de barrido / Análisis termogravimétrico (DSC/TGA). 48	
2.9.1	Equipo.....	51
2.9.2	Preparación de la muestra.....	51
3	CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	52
3.1	Síntesis de Nanopartículas de Plata 0D (AgNp-0D).....	52
3.2	Síntesis de Nanopartículas de Plata 1D (AgNp-1D).....	54
3.3	Formación del compósito PMMA+AgNp.....	55
3.4	Formación de películas PMMA+AgNp.	56
3.5	Prueba de SME.....	57
4.	CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	58
4.1	AgNp-0D	58
4.1.1	UV-Vis.....	58
4.1.2	TEM	61
4.1.3	Compósito con AgNp-0D.....	66
4.1.4	SEM/EDS.	69
4.1.5	Formación de películas.....	77
4.1.6	SEM/EDS (Agitación Magnética).	80
4.1.7	DSC/TGA.....	81
4.1.8	SME.	85

4.1.9	XPS.....	88
4.1.10	FTIR.....	95
4.1.11	STEM.....	100
4.2	AgNp-1D.....	101
4.2.1	UV-Vis.....	101
4.2.2	TEM/SEM.....	103
4.2.3	Compósito con AgNp-1D.....	105
4.2.4	Formación de películas.....	106
4.2.5	SEM/EDS.....	107
4.2.6	DSC/TGA.....	108
4.2.7	SME.....	110
4.2.8	XPS.....	112
4.2.9	FTIR.....	117
4.2.10	STEM.....	120
5.	CONCLUSIONES.....	121
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	123
7.	PRODUCTOS GENERADOS.....	131

ABREVIATURAS.

%R	rendimiento	BES	Electrones retrodispersos
%w	Porcentaje en peso	BF	Campo claro
°C	Grados Celsius	C	Carbono
0D	dimensión 0	C=O	carbonilo
1D	Una dimensión	C ₃ H ₆ O	Acetona
2D	Dos dimensiones	C ₃ H ₈ O	Alcohol Isopropílico
3D	Tres dimensiones	CH ₂ OHCH ₂ OH	Etilenglicol
Å	Armstrong	CH ₃	metilo
Abs	Absorbancia	CH ₃ OH	Metanol
ADF	Anular de campo oscuro	CHCl ₃	Cloroformo
AFM	Microscopio de Fuerza Atómica	Cl	Cloro
Ag	Plata	cm	centímetro
AgNO ₃	Nitrato de plata	Cu	Cobre
AgNp	Nanopartículas de plata	D	Longitud del camino óptico
AgNp+PMMA	Compósito nanopartículas de plata + polimetacrilato	d.C.	después de Cristo
AgNp-0D	Nanopartículas de plata 0D	DSC	Calorimetría diferencial de barrido
AgNp-1D	Nanopartículas de plata 1D	DF	Campo oscuro
AgNrd	Nanorrodillo de plata	EDS	Espectroscopia de dispersión de energía
AgNw	Nanocable de plata	EG	Etilenglicol
AR	Alta resolución	ESCA	Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico
Au	Oro	et al	et alii "y otros"
AuNp+PMMA	Compósito nanopartículas de oro + polimetacrilato	etc	Etcétera
BE	Energía de enlace	Eu	Europio

eV	Electronvoltios		muestra antes del estiramiento
FCC	Cúbica centrada en caras	Lshr	longitud de la muestra
FeCl ₃	Cloruro férrico		después del encogimiento
FeO	Oxido de Hierro	Lstr	longitud de la muestra
FESEM	Microscopía Electrónica de Escaneo de Emisiones de Campo	m	Metro
FIR	Infrarrojo lejano	M	Mol
FTIR	Infrarrojo por Transformada de Fouier	m ² m ³	metro cuadrado metro cúbico
g	Gramos	Max	Máximo
GT	te verde	mg	Miligramos
H	Hidrogeno	min	Minutos
h	Hora	Min	Mínimo
H ₂ O	Agua	MIR	Infrarrojo medio
HAADF	Anular de campo oscuro de ángulo alto	mL MMA	Mililitros Metacrilato de metilo
He	Helio	mtorr	Militorr
hrs	horas	N ₂	Nitrógeno
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ NaBH ₄	Citrato de sodio Boro hidruro de sodio
IR	Infra rojo	NaCl	Cloruro de plata
K	Potasio	NaOH	Hidróxido de sodio
kg	kilogramo	NIR	Infrarrojo cercano
kV	Kilovoltios	nm	Nanómetro
L0	longitud inicial de la	NM	No mostrado

nms	Nanómetros	SMP	Polímeros con memoria de forma
NPs	Nanopartículas	sp ³	hibridación sp ³
NR	No reportado	st	estiramiento
O	Oxígeno	STEM	Microscopía electrónica de transmisión
Pa	Pascales		por barrido
PEG	Polyetilenglicol	STEM-BF	Microscopía electrónica de transmisión
PMMA	Polimetacrilato de metilo		por barrido (campo claro)
PVP	Polivinilpirrolidona	STEM-ADF	Microscopía electrónica de transmisión
rpm	revoluciones por minuto		por barrido (anular campo oscuro)
s	Segundos	T	Temperatura
S	Azufre	TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
SAED	Difracción de electrones de área selecta	Tg TGA	Temperatura transición vítrea Análisis termogravimétrico
SD	Desviación estándar	TLC	Temperatura de transición liquido-cristalino
SEI	Electrones secundarios	Tm	Temperatura de fusión
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido	Ttrans UV	Transición térmica Ultravioleta
SMA	Aleaciones con memoria de forma	UV-Vis XPS	Ultravioleta-visible Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
SMC	Compositos con memoria de forma	λ μL	Longitud de Onda Micro litros
SME	Efecto de memoria de forma	μM	Micro mol

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Diferencia entre elasticidad y plasticidad.	6
Figura 2. Cambio en la estructura cristalina de las AMF producido por el cambio de fase.	7
Figura 3. Esquema de fabricación.	9
Figura 4. Esquema de programación.	9
Figura 5. Aplicación de SME con perturbación eléctrica a), b) polidimetilsiloxano + carbono.	10
Figura 6 PMMA-PEG efecto de memoria de forma	11
Figura 7. Copa de Lycurgus.	12
Figura 8. Micrografías TEM de diferentes tipos de nanopartículas 0D. (A) Puntos cuánticos, (B) Cubos, (C) Nanopartículas Core-Shell (Núcleo-Coraza), (D) Matrices de nanopartículas, (E) Nanoesferas	13
Figura 9. Micrografías de SEM de diferentes tipos de nanopartículas 1D. (A) Nanoalambres, (B) Nanobarras, (C) Nanotubos, (D) Nanocinturones, (E) Nanocintas, (F) Nanoestructuras jerárquicas.	13
Figura 10. Micrografías de SEM y TEM de diferentes tipos de nanoestructuras de 2D. (A) Uniones (islas continuas), (B) Estructuras ramificadas, (C) Nanoplatos, (D) Nanolaminas, (E) Nanoparedes, (F) Nanodiscos.	14
Figura 11. Micrografías de SEM y TEM de diferentes tipos de nanoestructuras 3D. (A) Nanobolas (estructuras dendríticas), (B) Nanobobinas, (C) Nanoconos, (D) Nanopilares, (E) Nanoflores.	14
Figura 12. Enfoques de la Síntesis de Nanopartículas de plata.	16
Figura 13. Equipo de Molienda utilizado para la fabricación de nanopartículas.	17
Figura 14. Esquema de obtención de nanopartículas de plata por ablación láser	18
Figura 15. Esquema de formación de nanopartículas de plata a través de un método de obtención por síntesis química	19
Figura 16. Esquema de acción para la obtención de nanopartículas metálicas por un método biológico.	20
Figura 17. Conductividades termicas de distintos materiales.	22

Figura 18. Estructura del Ácido Acrílico el cual se utiliza para la producción de esteres acrílicos.	23
Figura 19. Estructuras derivadas del ácido acrílico como lo es el acrilato de metilo y el Metacrilato de Metilo.....	23
Figura 20. Polimerización por radicales libres de metacrilato de metilo para obtener polimetacrilato de metilo	24
Figura 21. Micro esferas AgNp + PMMA.	25
Figura 22. Película PMMA con AgNp agregadas por deposición in situ.....	26
Figura 23. SME de una muestra con SNW con ITO, realizada a 100 °C.....	27
Figura 24. Esquema general en la preparación de compósitos con AgNw.....	28
Figura 25. Películas de 1)AgNp+PMMA, 2) AuNp+PMMA	29
Figura 26. Esquema del SEM donde se muestra los componentes principales así como las principales interacciones de los electrones que interactúan al chocar con la muestra.	31
Figura 27. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV.....	32
Figura 28. Diagrama para la preparación de la muestra por medio de SEM.	33
Figura 29. Todas las posibles transiciones de electrones que dan lugar a los rayos X, K, L y M característicos. No todos estos rayos X son detectados por el EDS	34
Figura 30. Interacción del haz de electrones con la muestra, en un análisis de TEM.....	35
Figura 31. Fotografía del microscopio electrónico de transmisión JEOL-2100 de 200 kV con filamento de LaB ₆	36
Figura 32. Esquema de la preparación de las rejillas para ser utilizadas en el TEM.	37
Figura 33. Esquema General de la posición de los detectores en un equipo STEM.	38
Figura 34. Leica EM UC7.....	39
Figura 35. Corte y recogida de secciones en una rejilla.	40
Figura 36. Espectro XPS de alta resolución O _{1s} y Fe 2p _{3/2} obtenido en la superficie de un acero laminado en frío.....	42
Figura 37. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, JEOL JPS-9200.....	43
Figura 38. Esquema de la preparación de las muestras para ser utilizadas en el análisis de XPS.....	43
Figura 39. Efecto de la luz sobre las nanopartículas y el efecto que provocan las distintas morfologías de estas en el espectro de UV.	44
Figura 40. Espectrofotómetro UV-Vis/NIR, Cary 5000 Varian.	45

Figura 41. Algunas de las vibraciones producidas por la interacción de radiación infrarroja con una molécula.....	46
Figura 42. Ejemplo de un espectro de infrarrojo obtenido por FTIR.	47
Figura 43. Imagen del FTIR, Tensor 27, Bruker.....	47
Figura 44. Deposición de la muestra en el equipo de FTIR.	48
Figura 45. Termograma en un análisis DSC, con sus posibles picos positivos y negativos.	49
Figura 46. Termograma de un análisis de TGA.	50
Figura 47. Analizador térmico Netzsch.....	51
Figura 48. Capsula de alúmina para análisis DSC/TGA.....	51
Figura 49. Esquema de la síntesis de obtención de las AgNp-0D por el método de síntesis biológica.....	52
Figura 50. Esquema de la síntesis de obtención de las AgNp-0D por el método de síntesis química con PVP.....	53
Figura 51 Esquema de la síntesis de obtención de las AgNp-1D por el método de síntesis química con EG + PVP.....	54
Figura 52. Esquema para síntesis del material compuesto PMMA+AgNp.	55
Figura 53. Esquema para la preparación de las películas de material compuesto PMMA+AgNp.	56
Figura 54. Esquema para la evaluación de las primeras pruebas de SME, donde L_0 = longitud de la muestra recién fabricada, L_{str} = Es la muestra estirada a una distancia y una temperatura determinada para después ser enfriada sin dejar de aplicar el esfuerzo de deformación y L_{shr} = longitud de la muestra después de que se encogió.	57
Figura 55. Espectros de UV-Vis de las suspensiones de AgNp-0D, de las síntesis por método biológico de a) Te verde (GT) y b) Te verde concentrado (GT) concentrado.	58
Figura 56. Comparación de síntesis biológicas preparadas con sobre de té verde (verde claro) y concentrado de té verde (verde olivo).	59
Figura 57. Espectros de UV-Vis de la muestra con nanopartículas de Ag de la síntesis química con PVP.....	60
Figura 58. Espectros de UV-Vis de la muestra con nanopartículas de Ag de la síntesis química con NaBH_4	60
Figura 59. Comparación de los espectros de UV-Vis obtenidos de las diferentes técnicas de síntesis para la formación de las AgNp-0D A) PVP, B) NaBH_4 y C) GT.	61

Figura 60. a) Micrografías TEM a 100 nm de la síntesis de biológica con GT. b) Histograma de conteo de tamaños de las AgNp-0D y c) datos estadísticos.....	62
Figura 61. a) Patrón de difracción de área selecta y b) micrografía de alta resolución de las AgNp-0D obtenidas por la síntesis biológica con GT.	63
Figura 62. a) Micrografías TEM a 50 nm de la síntesis química con PVP. b) Histograma de conteo de tamaños de las AgNp-0D y c) datos estadísticos.....	63
Figura 63. a) Patrón de difracción de área selecta y b) micrografía de alta resolución de las AgNp-0D obtenidas por la síntesis química con PVP.....	64
Figura 64. a) Micrografías TEM a 50 nm de la síntesis química con NaBH ₄ . b) Histograma de conteo de tamaños de las AgNp-0D y c) datos estadísticos.....	65
Figura 65. a) Patrón de difracción de área selecta y b) micrografía de alta resolución de las AgNp-0D obtenidas por la síntesis química con NaBH ₄	66
Figura 66. Micrografías SEM a x8000 y análisis EDS de los compósitos PMMA+AgNp-0D y sin atmósfera de N ₂	70
Figura 67. Comparación de los mapeos químicos de los compósitos PMMA+AgNp-0D de la a) muestra B y b) la muestra C.	72
Figura 68. Esquema de la adición de las AgNp-0D por el método de polimerización por suspensión en el polímero PMMA.....	73
Figura 69. Micrografías SEM a x20,000 y análisis EDS del filtro utilizado en el compósito PMMA+AgNp-0D y con atmósfera de N ₂	75
Figura 70. Mapeo químico del filtro utilizado en el compósito PMMA+AgNp-0D y con atmósfera de N ₂	76
Figura 71. Formación de las películas de material compuesto PMMA+AgNp-0D de las muestras A, G e I, utilizando cloroformo como disolvente.....	79
Figura 72. Micrografías SEM a x8000 y análisis EDS del material compuesto PMMA+AgNp-0D de las muestras con agitación magnética recién formadas A, G, e I para a), b) y c) respectivamente y después de formar las películas A), B), y C) con sus porcentajes en peso correspondientes.	81
Figura 73. Termograma DSC de las muestras con agitación magnética (A, G, e I) recién fabricada (línea continua) y después de formar la película (línea punteada) así como la muestra F de agitación mecánica, para comparar la diferencia en la T _g con respecto a la cantidad de Ag agregada en el compósito.....	82

Figura 74. Termograma TGA de las muestras con agitación magnética (A, G, e I) recién fabricada (línea continua) y después de formar la película (línea punteada).	84
Figura 75. Esquema de los estiramientos para las pruebas de SME de las muestras de agitación magnética (A, G e I) junto con el blanco de PMMA, donde L_0 = longitud de la muestra recién fabricada, L_{str} = longitud máxima de estiramiento y L_{shr} = longitud de la muestra después de haberse encogido.....	86
Figura 76. Señales del análisis de XPS para la Plata (Ag 3d _{5/2}) de la muestra A e I en forma de película. Donde se muestra la interacción Ag-O y de Ag metálica.....	89
Figura 77. Señales del análisis de XPS para el Carbono (C _{1s}) para la muestra A e I en forma de película.	90
Figura 78. Señales del análisis de XPS para el Carbono (O _{1s}) para la muestra A e I en forma de película.	91
Figura 79. Señales de XPS para C _{1s} y O _{1s} reportadas para PMMA	94
Figura 80. Resultado de los espectros de FTIR en el intervalo de 3200 a 400 cm ⁻¹ de las películas de compósito A e I.....	95
Figura 81. Posible interacción de las AgNp-0D de gran tamaño, sintetizadas por el método biológico de té verde (GT).....	97
Figura 82. Posible mayor interacción de las AgNp-0D de menor tamaño, sintetizadas por el método químico con NaBH ₄	99
Figura 83 a) Micrografía BF-STEM de un ultracorte realizado por el ultramicrotomo a la muestra A donde se aprecia a las AgNp-0D dentro de la matriz de PMMA b) EDS realizado a la muestra A donde se demuestra la presencia de Ag en el compósito.....	100
Figura 84 a) Micrografía BF-STEM de un ultracorte realizado por el ultramicrotomo a la muestra I donde se aprecia a las AgNp-0D dentro de la matriz de PMMA b) EDS realizado a la muestra A donde se demuestra la presencia de Ag en el compósito.	101
Figura 85. Resultados del análisis de la suspensión de AgNp-1D, de la síntesis química utilizando Etilenglicol (EG) + Polivinilpirrolidona (PVP).....	102
Figura 86. Espectro de absorción tomado de la referencia para la elaboración de la suspensión de AgNp-1D.	102
Figura 87 Micrografías SEM a x8000 y análisis EDS de las primeras síntesis para la obtención de AgNp-1D sin control de relación PVP/AgNO ₃	103

Figura 88 Micrografías SEM A) x10000 y B) x300000 con análisis EDS de la síntesis utilizada para la obtención AgNp-1D controlando la relación PVP/AgNO ₃	104
Figura 89 Formación de las películas de material compuesto PMMA+AgNp-1D de la muestras SNW01 utilizando cloroformo como disolvente.....	106
Figura 90 Micrografías SEM a x8000 y análisis EDS del material compuesto PMMA+AgNp-1D de las muestras SNW01 en película.	107
Figura 91. Resultado de los análisis DSC de todas las películas obtenidas de los compósitos de nanopartículas de plata (A, G, I para AgNp-0D y SNW para AgNp-1D) junto el DSC del PMMA.....	108
Figura 92. Resultado de los análisis TGA de las películas obtenidas de los compósitos de nanopartículas de plata (I para AgNp-0D y SNW para AgNp-1D) junto el TGA del PMMA.	110
Figura 93. Señales del análisis de XPS para la Plata (Ag 3d _{5/2}) de la muestra I y SNW en forma de película. Donde se muestra la interacción Ag-O y de Ag metálica.....	112
Figura 94. Señales del análisis de XPS para el Carbono (C _{1s}) para la muestra I y SNW en forma de película.....	113
Figura 95. Señales del análisis de XPS para el Oxígeno (O _{1s}) para la muestra I y SNW en su forma de película.....	115
Figura 96. Resultado de los espectros de FTIR en el intervalo de 4000 a 650 cm ⁻¹ de las películas de compuesto A y SNW.....	117
Figura 97 Resultado de los espectros de FTIR en el intervalo de 4000 a 650 cm ⁻¹ de las películas de compuesto I y SNW.	118
Figura 98. Posible interacción de las AgNp-1D con el PMMA.	120

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Lista de algunas plantas utilizadas para la síntesis de nanopartículas metálicas a través de un método biológico.	21
Tabla 2. Cambio de la Tg con respecto a la cantidad de AgNp adicionadas.	26
Tabla 3. Resultado general de la distribución de tamaños de las diferentes síntesis de AgNp-0D.	66
Tabla 4. Condiciones de polimerización para la formación del compósito PMMA+AgNp-0D.	67
Tabla 5. Síntesis de material compuesto PMMA+AgNp-0D con agitación magnética.	68
Tabla 6. Pruebas de los diferentes disolventes utilizados para la fabricación de las películas del material compuesto PMMA+AgNp-0D.	78
Tabla 7. Resultado de las pruebas de SME con AgNp-0D.	87
Tabla 8. Señales obtenidas por el análisis de XPS para las muestras A, I y PMMA.	93
Tabla 9. Asignación de los principales picos obtenidos en el análisis de FTIR.	96
Tabla 10 Condiciones de polimerización para la formación del compósito PMMA+AgNp-1D.	105
Tabla 11. Resultado de las pruebas de SME para todos los compositos con AgNp.	111
Tabla 12. Señales obtenidas por el análisis de XPS para las muestras SNW, A, I y el blanco de PMMA.	116

RESUMEN

Los polímeros con memoria de forma (SMP) son aquellos capaces de recordar su forma original, volviendo a ella incluso después de haber sido deformados, debido a la acción de un estímulo externo. El estímulo utilizado en nuestro trabajo fue la temperatura, el cual se tiene reportado que para los SMP su mecanismo de acción depende en gran medida de una temperatura de transición vítrea (T_g), donde esta T_g puede ser modificada con la adición de nanopartículas metálicas.

Por lo cual nuestro trabajo se basó en la suposición de que al adicionar nanopartículas de plata (AgNp) en el polímero y modificar sus propiedades térmicas influir en el efecto de memoria de forma (SME).

Se tenía reportado que la cantidad adicionada de AgNp en el polímero cambiaba directamente la T_g , por lo que se decidió utilizar un método de adición *in situ*, polimerización por suspensión, el cual utiliza la tensión superficial de 2 medios insolubles esto junto con la agitación para crear pequeñas esferas de polímero y lograr que la menor energía de repulsión entre las AgNp y el polímero, para lograr una máxima adición de AgNp.

Esta técnica dio resultado ya que los porcentajes de plata (Ag) reportados en los análisis de EDS podían llegar hasta un 60% w. Pero los análisis térmicos de todas estas muestras demostraron que esta gran adición de AgNp aumentaba la T_g a la cual se presentaba normalmente en el polímero, debido a que las AgNp disipaban el calor en vez de ser transmitido en el polímero. Al seguir realizando pruebas encontramos que la cantidad de AgNp no influía en la SME, ya que en algunas de estas pruebas encontramos que la cantidad de Ag era de apenas detectada, pero presentaban el más alto SME por lo tanto la principal propiedad que afecta el SME es la interacción de las AgNps con las cadenas del polímero.

ABSTRACT

The shape memory polymers (SMPs) are those capable of remembering their original form, returning to it even after they have been deformed, due to the action of an external stimulus (temperature, electricity, pressure, solvents, light and others). The stimulus selected in this work was the temperature, which has been reported that for SMPs its mechanism of action depends to a great extent on a glass transition temperature (T_g), where this T_g can be modified with the addition of metallic nanoparticles. Therefore, our work was based on the assumption that adding silver nanoparticles (AgNp) in the polymer (PMMA) and modifying its thermal properties would influence directly the shape memory effect (SME). It was reported that the added amount of AgNp in the polymer directly changed the T_g , so it was decided to use an in situ addition method, suspension polymerization, which uses the interface formed between two insoluble media to induce the deposition of AgNp on the surface of polymer and together with an adequate stirring rate to obtain small polymer spheres and achieve the lowest repulsion energy between the AgNp and the polymer to achieve maximum AgNp addition. This method was successful as seen with EDS analysis, in which the percentages of silver could reach up to 60 % w, this percentages varied directly with the stirring rate, however, thermal analysis showed that the increase in AgNp, increased the T_g , this was explained because AgNp dissipated heat instead of being transmitted to the polymer.

Further testing showed that the amount of AgNps did not had a clear effect on SME since some tests were the amount of Ag was almost undetected had the highest SME, hence, the primary property affecting SME is the interaction between AgNps and polymer chains.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

Un compuesto o material compuesto, es un material que aprovecha las propiedades de dos o más materiales (cerámicos, metálicos y polímeros), que al combinarlos forman un nuevo material con propiedades diferentes de los utilizados inicialmente por separado. De esta manera podemos formar un nuevo material compuesto el cual puede ser “inteligente”, el cual tiene la capacidad de actuar, sentir o controlar.

En estos materiales inteligentes tenemos a los llamados compósitos de memoria de forma (SMC), los cuales son capaces de recordar su forma original volviendo a ella incluso después de haber sido deformados, debido a la acción de un estímulo externo.

El efecto de memoria de forma consiste en una relación causa-efecto entre la deformación (cambio de forma) y un estímulo externo, por ejemplo, cambio de temperatura, presión, vapor de solventes, campos eléctricos, luz, entre otros.

Los materiales con efecto de memoria de forma pueden ser: aleaciones (SMA), cerámicos, geles y polímeros (SMP).

Para el caso de los polímeros con memoria de forma en los últimos años han ido ganando mucha atención debido a su amplio campo de aplicación, como en el campo de la medicina: por su bio-compatibilidad, industria aeroespacial: poder ser confinados en un espacio reducido para su transporte y después ser regresados a su forma original que ocuparía una área mayor, para la industria electrónica: dispositivos electrónicos flexibles, así también por su procesabilidad: impresión 3D.

Para los SMP que tienen una respuesta a la perturbación de la temperatura, el cual se centró este trabajo, se presentan 3 pasos fundamentales, fabricación, programación y recuperación.

El paso de fabricación es importante, ya que las propiedades de un polímero están sujetas a varios factores como, el tamaño de la cadena del polímero, grado de entrecruzamiento o reticulados de estas, ya sean de forma física o química (cross-links), para lo que estas interacciones en el SME son los que mantienen la estabilidad de las dimensiones del polímero durante el proceso de deformación, estos segmentos son conocidos como rígidos o “net-points”. Ya que la interacción entre los net-points (intramolecular) es más fuerte que

la interacción entre moléculas (intermolecular) conocidos como “puntos suaves”, la energía que requieren estos puntos suaves para sufrir una deformación es menor, por lo que las propiedades físicas entre los puntos suaves pueden cambiar con respecto a la temperatura.

Estos cambios de propiedad se manifiestan en los cambios de transición térmica (T_{trans}) como la transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y temperatura de transición líquido-cristalino (T_{LC}).

El segundo paso, la programación, se lleva arriba de esta T_{trans} . Cuando el polímero es calentado por arriba de su T_{trans} , el polímero se puede deformar debido a que disminuye la interacción intermolecular y aplicando una fuerza externa el polímero se deforma. Después de deformar el polímero se deja enfriar por debajo de la temperatura de transición térmica, así cuando la temperatura del polímero baja de esta T_{trans} , se retira la fuerza aplicada para preservar la forma temporalmente deformada.

Para el último paso, el SMP programado se calienta por encima de T_{trans} , esto nuevamente disminuye la interacción intermolecular donde ahora sin una fuerza que lo mantenga en su posición deformada, las fuerzas de interacción de los net-points dominan en el polímero y se observa la recuperación de forma, esperando alcanzar su forma original en totalidad.

Teniendo en cuenta estos tres pasos, la forma que se decidió proceder para cambiar el SME de nuestro polímero, polimetilmetacrilato (PMMA), fue agregar a la matriz polimérica nanopartículas de Ag, debido a sus propiedades conductoras, especialmente la conducción térmica. Esto debido a que se ha reportado en la literatura, como en trabajos anteriores realizados por nuestro grupo de trabajo, que la adición de nanopartículas (grafeno, Fe, Au, Ag), produjo un cambio en la T_g de la matriz polimérica (PMMA) con la que se realizó el compuesto.

Por lo que nuestra hipótesis, es que la adición de nanopartículas de plata (AgNp) tendrá un efecto en la T_{trans} del compuesto y con esto modificar el SME así como la temperatura en que este ocurre.

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Nanociencia y Nanomateriales:

Nanociencia: área científica multidisciplinaria que se encarga del estudio de materiales con por lo menos una dimensión de 10^{-9} m. Para ser más precisos, el prefijo “nano” se refiere a la posibilidad de conocer los fundamentos y propiedades de objetos (Nanociencia) y diseñar objetos o dispositivos con funciones específicas (Nanotecnología) cuyas dimensiones son de unos pocos nanómetros. [1]

La **Nanotecnología** se basa en reconocer las partículas con las dimensiones de una milmillonésima parte de un metro, las cual les confieren nuevas propiedades y nuevos comportamientos a las nanoestructuras que con ellas se construyan. En la escala de nanómetros, los efectos de confinamiento cuántico dominan las propiedades electrónicas y ópticas de los sistemas bajo estudio. Esto, a su vez, permite estimular la respuesta de estos sistemas para aplicaciones específicas ya que la dependencia del comportamiento con el tamaño de la partícula permite diseñar sus propiedades. [2]

1.1.2 Elasticidad y Plasticidad:

Antes que podamos entender lo que es el proceso de memoria de forma, es necesario comprender el comportamiento de los materiales cuando los sometemos a una deformación.

Por ejemplo, teniendo un objeto sólido, como una barra de metal, el cual si no se le aplica ninguna fuerza tiende a permanecer en forma de una barra de metal, eso en esencia significa "sólido".

Siempre que una fuerza se aplique sobre un objeto, este siempre cambiará dependiendo del material del que está hecho el objeto. Ya que algunos materiales son quebradizos y no cambian de forma en absoluto, por ejemplo: si esta hecho de vidrio o madera y se dobla demasiado, se romperá en pedazos, pero si está hecho de goma y lo estiramos, este volverá a su forma original tan pronto como eliminemos la fuerza que se está aplicando.

A este comportamiento lo conocemos como **elasticidad**: si un objeto cambia de forma cuando se aplica una fuerza, pero vuelve a la forma cuando se elimina la fuerza, decimos que es **elástico**, y el proceso de estiramiento completamente reversible es una deformación elástica [3].

A menudo hablamos de "elástico" como si fuera un material en sí mismo, pero en realidad elástico habla de cualquier material que tenga elasticidad, incluso los metales, ya que son elásticos si no los estiras mucho, especialmente si tienen forma de resortes.

Ahora si hablamos de un plástico y este lo doblamos para que cambie permanentemente a una nueva forma. Cuando uno deja de aplicar la fuerza para deformarlo, encontramos que la cuchara permanece en esa nueva forma. A esto lo conocemos como **plasticidad**, esto explica el porqué de los plásticos reciben su nombre. Un plástico es una sustancia química hecha de moléculas largas (polímeros) que es fácil de moldear durante la fabricación (incluso después), porque las moléculas se pueden deslizar una sobre la otra muy fácilmente. Por lo general, los plásticos se preparan en plantas químicas como líquidos calientes, se moldean en forma y luego se dejan enfriar para que se endurezcan (fragüe). Pero, al igual que "elástico", el plástico realmente se refiere a cómo se comporta algo y no de qué está hecho. Muchos metales blandos son en realidad plásticos, en este sentido, porque puedes doblarlos hacia adelante y hacia atrás sin que vuelvan a la forma. Ese tipo de cambio de forma irreversible se llama **deformación plástica** [4].



Figura 1. Diferencia entre elasticidad y plasticidad.

1.1.3 Materiales con memoria de forma.

Los materiales con memoria de forma son aquellos capaces de recordar su forma original volviendo a ella incluso después de haber sido deformados debido a la acción de un estímulo externo [5, 6]. Lo cual los hace entrar en una nueva categoría, ya que pueden deformarse, permanecer en esa forma deformada (deformación plástica) y después de recibir el estímulo adecuado, regresar a su forma original (elasticidad).

El efecto de memoria de forma consiste en una relación causa-efecto entre la deformación (cambio de forma) y un estímulo externo, por ejemplo, cambio de temperatura, presión, vapor de solventes, campos eléctricos, luz, entre otros. [7-11].

Los materiales con efecto de memoria de forma pueden ser: aleaciones [7,9] (SMA), cerámicos [10,11], geles [12,13] y polímeros [14,15] (SMP) [12-18].

Uno de los más comunes están las aleaciones con memoria de forma (SMA), que pueden recuperar su forma o configuración original cuando se someten a un pequeño cambio de temperatura, el cual produce un cambio de fase de estado sólido (Figura 2). Esta aparece en dos fases, la martensita y la austenita. La martensita puede deformarse fácilmente, con lo cual una carga en la pieza con fase martensítica puede producir un cambio significativo en su forma, pero si la pieza se calienta por encima de la temperatura a la cual el material es completamente austenítico, ésta recupera su forma inicial, aun soportando la misma carga

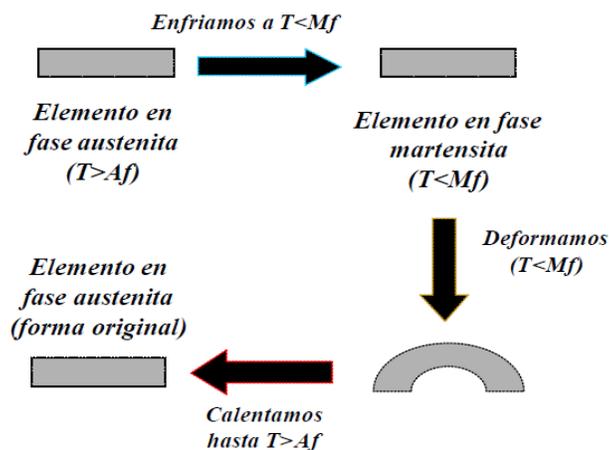


Figura 2. Cambio en la estructura cristalina de las AMF producido por el cambio de fase.

Los materiales electro y magnetoactivos cambian sus propiedades físicas cuando se someten a un campo eléctrico y magnético, respectivamente. Dentro de esta clasificación están los materiales piezoeléctricos, los materiales electro y magnetostrictivos, y los materiales electro y magnetoreológicos.

El efecto de memoria de forma en polímeros puede originarse combinando estructura de polímero y morfología mediante métodos de fabricación, programación y recuperación [19, 20].

El primer paso es la fabricación de los polímeros de memoria de forma en una forma original (Figura 3). Para que el SMP sea funcional, el material debe ser estable antes y después de la deformación en un rango de temperatura relevante para la aplicación particular. Un SMP puede obtener la función anterior mediante el uso de las cadenas de red como una especie de interruptor molecular (cross-link) y la flexibilidad de las cadenas debe responder a la temperatura superior a T_{trans} , donde los segmentos de la cadena se vuelven flexibles, mientras que debajo de la T_{trans} la flexibilidad de los segmentos de la cadena está limitada en cierta medida.

Para formar permanentemente las redes de memoria de forma, estas se estabilizan mediante puntos de red covalentes, mientras que las redes permanentes la forma de los termoplásticos con memoria de forma se fija por la fase con la temperatura más alta de transición T_{trans} [21,22]

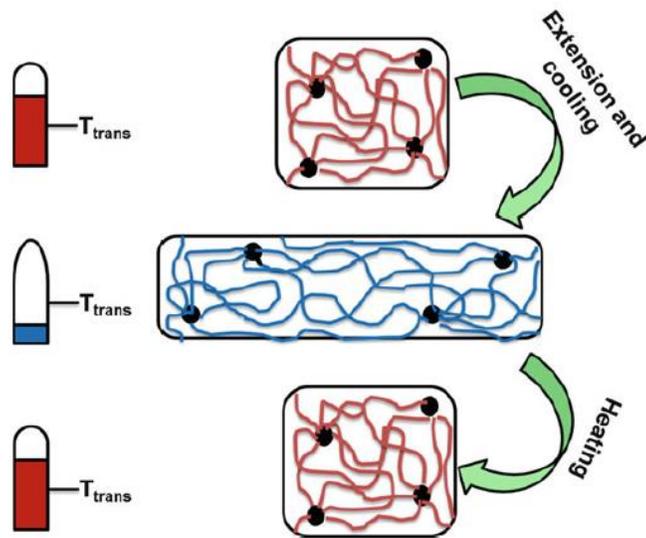


Figura 3. Esquema de fabricación [22].

En segundo lugar, el polímero se calienta por encima de la temperatura de transición térmica (T_{trans}) (esta temperatura puede ser la temperatura de fusión T_m o la temperatura de transición vítrea T_g). Cuando el polímero está en su T_{trans} , una fuerza externa aplicada lo deforma y se enfría por debajo de la temperatura de transición térmica. Cuando se enfría, se retira la fuerza aplicada para preservar la forma temporalmente predeformada (Figura 4). En el último paso, el polímero de memoria de forma pre deformado se calienta por encima de T_{trans} , y se observa la recuperación de forma, y SMP alcanza su forma original [23].

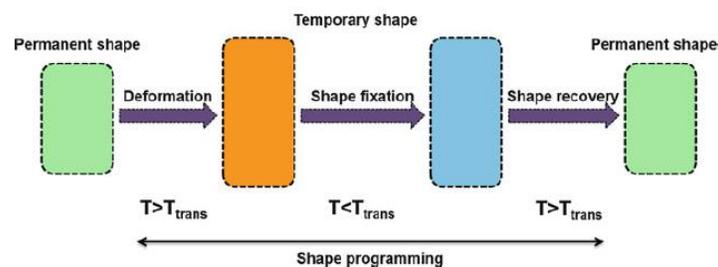


Figura 4. Esquema de programación.

Algunas de las propiedades únicas y las principales ventajas de los materiales SMP son:

- Dado que tienen una amplia gama de temperaturas de transición vítrea, su rigidez puede adaptarse. Además, los SMP pueden ser procesados fácilmente.

- Entre los estados vítreo y elástico de los SMPs, se pueden observar grandes cambios reversibles del módulo de elasticidad (hasta 500 veces).
- La mayoría de los SMP son materiales biocompatibles que les permiten ser usados en aplicaciones médicas potenciales.
- Los SMP son fáciles de procesar. Son aplicables al moldeo o/a la extrusión. Tienen bajo costo.

Algunos polímeros que presentan el efecto de memoria (Figura 5) de forma con sus perturbaciones son [19]:

- PCL - (Policaprolactona) - T, luz - actuadores
- PCO - (Policicloctano) - T - actuadores
- PTMEG - (Politetrametileno éter glicol) - T- actuadores
- PVDF - poly(vinylidene difluoride) con carbón - eléctrico

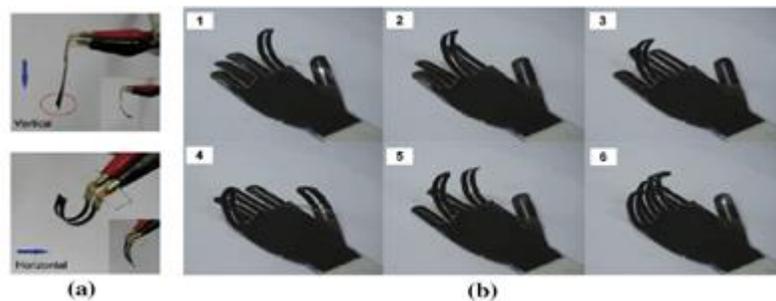


Figura 5. Aplicación de SME con perturbación eléctrica a), b) polidimetilsiloxano + carbono.

Para el caso del PMMA se tiene reportado que presenta SME en combinación con otros polímeros como por ejemplo: PMMA-PEG (Figura 6) el cual presento un SME con un porcentaje de recuperación de hasta un 91% a una $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7, 24].

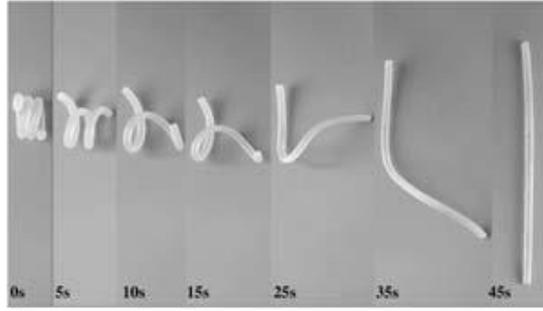


Figura 6 PMMA-PEG efecto de memoria de forma

1.1.4 Nanopartículas y nanomateriales

Nanopartículas (NPs): Partículas que cuentan con una o más dimensiones en el rango de 0.1 milésimas de milímetro (100 nanómetros) o menos.

Nanomateriales: Son una nueva clase de materiales (sean cerámicos, metales, semiconductores, polímeros, o bien, una combinación de estos), en donde por lo menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm. Son interesantes debido a que tienen propiedades fundamentalmente diferentes al material en escala mayor, debido a una mayor relación área de superficie/volumen [25].

Mientras que un material en el orden micrométrico aún presenta propiedades similares a las de un sólido volumétrico; en los nanomateriales, debido a que su tamaño se reduce a unos cuantos nanómetros, se modifican sus propiedades que finalmente difieren del mismo material con dimensiones de sólido volumétrico, de las moléculas y de los átomos.

Las nanopartículas metálicas se utilizan comúnmente en muchos campos como: productos industriales, maquinaria, áreas biomédicas y médicas, diagnósticos, biomarcadores, marcado de la célula, agentes antimicrobianos, administración de fármacos, control de la contaminación del ambiente, terapias contra el cáncer, biosensores. [26]

La síntesis de partículas de metales nobles con tamaño nanométrico es un campo de trabajo bien establecido, desde hace siglos. El primer ejemplo reconocido es la copa de bronce

Lycurgus del siglo IV d. C. (Figura 7) que posee vidrio coloreado cuya propiedad es dispersar la luz verde y transmitir la luz roja debido a que contiene nanopartículas metálicas de unos 70 nm las cuales son una aleación de plata (70%) y oro (30%).

Otro ejemplo curioso es el lustre, que es un tipo de decoración cerámica consistente en el empleo de nanopartículas de plata, entre otros metales, para producir un efecto de brillo metálico en la superficie de cerámicas ya cocidas. En España existen numerosos ejemplos de decoración cerámica de este tipo a partir del siglo XII. En el caso concreto del lustre dorado, éste se realizaba mediante una mezcla de almagre, óxido de cobre y monedas de plata.



Figura 7. Copa de Lycurgus.

1.1.5 Clasificación de nanopartículas por dimensiones

Como las propiedades de las nanoestructuras varían según su forma y tamaño, se han clasificado de acuerdo al número de dimensiones que se encuentren en el régimen nanométrico [27].

a) Materiales de dimensión cero (0D): las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico, como matrices de partículas uniformes (puntos cuánticos), matrices de partículas heterogéneas, partículas en forma de cebollas, esferas huecas y nanolentes. [28] (Figura 8).

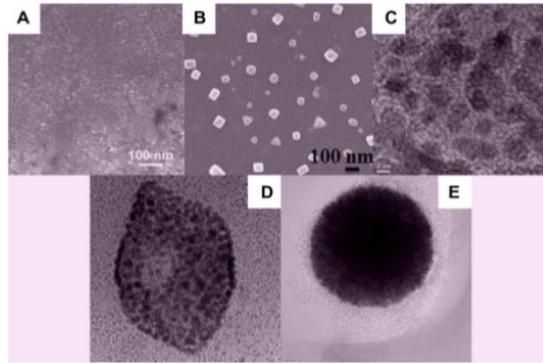


Figura 8. Micrografías TEM de diferentes tipos de nanopartículas 0D. (A) Puntos cuánticos, (B) Cubos, (C) Nanopartículas Core-Shell (Núcleo-Coraza), (D) Matrices de nanopartículas, (E) Nanoesferas [10]

b) **Materiales de una dimensión (1D):** teniendo una longitud variable, conservan dos dimensiones en el régimen de nanómetros, como es el caso de los nanoalambres y nanotubos. Los materiales en esta dimensión tienen un impacto profundo en la nanoelectrónica, nanodispositivos y en los sistemas, materiales nanocompuestos y fuentes alternativas de energía. [28] (Figura 9)

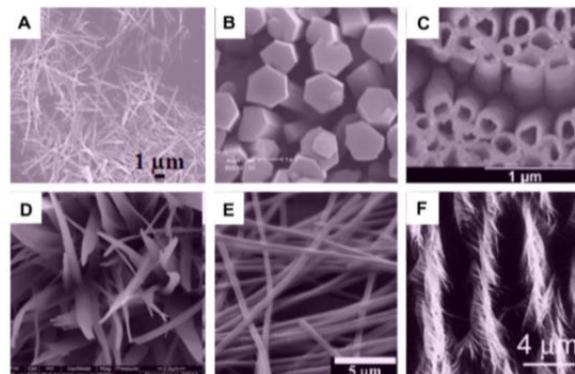


Figura 9. Micrografías de SEM de diferentes tipos de nanopartículas 1D. (A) Nanoalambres, (B) Nanobarras, (C) Nanotubos, (D) Nanocinturones, (E) Nanocintas, (F) Nanoestructuras jerárquicas. [28]

c) **Materiales de dos dimensiones (2D):** mantienen su espesor en el orden de 1 a 100 nm, como en el caso de películas delgadas. Estos materiales son particularmente interesantes no

solo para la comprensión básica de los mecanismos de crecimiento nanoestructurado sino también para la investigación y el desarrollo de nuevos sensores, foto catalizadores, nanocontenedores y nanoreactores [28]. (Figura 10)

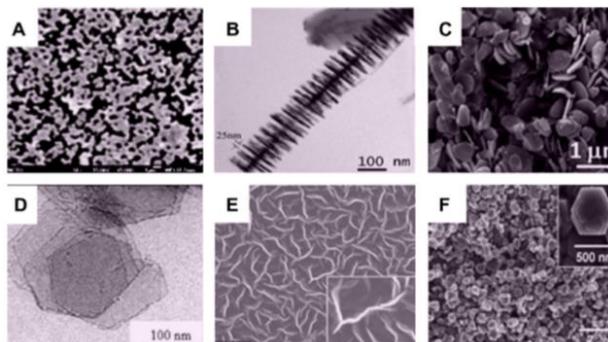


Figura 10. Micrografías de SEM y TEM de diferentes tipos de nanoestructuras de 2D. (A) Uniones (islas continuas), (B) Estructuras ramificadas, (C) Nanoplatos, (D) Nanolaminas, (E) Nanoparedes, (F) Nanodiscos.

d) Materiales de tres dimensiones (3D): en la que los sólidos tridimensionales están formados por unidades nanométricas. Estos materiales han tomado importancia debido a su amplia gama de aplicaciones en el área de la catálisis y materiales magnéticos. Tienen una mayor área de superficie. (Figura 11).

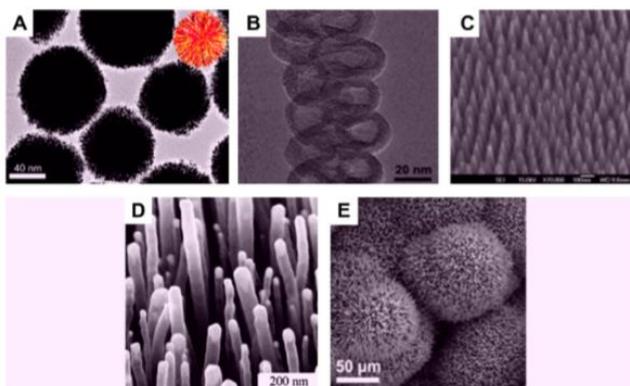


Figura 11. Micrografías de SEM y TEM de diferentes tipos de nanoestructuras 3D. (A) Nanobolas (estructuras dendríticas), (B) Nanobobinas, (C) Nanoconos, (D) Nanopilares, (E) Nanoflores.

1.1.6 Nanopartículas de plata

Las nanopartículas metálicas juegan un papel importante en muchas áreas diferentes. Ya que pueden servir como un sistema modelo para experimentalmente investigar sus propiedades electrónicas, magnéticas y otras propiedades relacionadas. También han sido ampliamente explotadas para uso en catálisis, etiquetado biológico, fotónica, optoelectrónica, almacenamiento de información, mejorado en superficies. En las propiedades intrínsecas de una nanopartícula de metal están determinados principalmente por su tamaño, forma, composición, cristalinidad y en su estructura [29].

En el caso de las nanopartículas de plata (AgNp) se han utilizado ampliamente como componentes fotosensibles, catalizadores y especialmente, como agente antimicrobiano y antifúngico, debido a su comparativamente alta seguridad, además de que la plata es un recurso mineral abundante para nuestro país por lo que es factible tenerlo a disposición como materia prima [30].

1.1.7 Métodos de obtención de nanopartículas.

Existen diversos métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas que en general entran dentro de 2 métodos;

- A. De arriba hacia abajo (Top to Bottom): el cual consiste en métodos mecánicos: molienda de gránulos, ataque químico, térmicos: ablación laser y pulverización catódica. (Figura 12)
- B. Y de abajo hacia arriba (Bottom to Up) que consiste en métodos químicos: precipitación electroquímica, deposición de vapor, condensación molecular, proceso sol-gel, pirólisis por aspersión, pirólisis laser, pirólisis de aerosol.

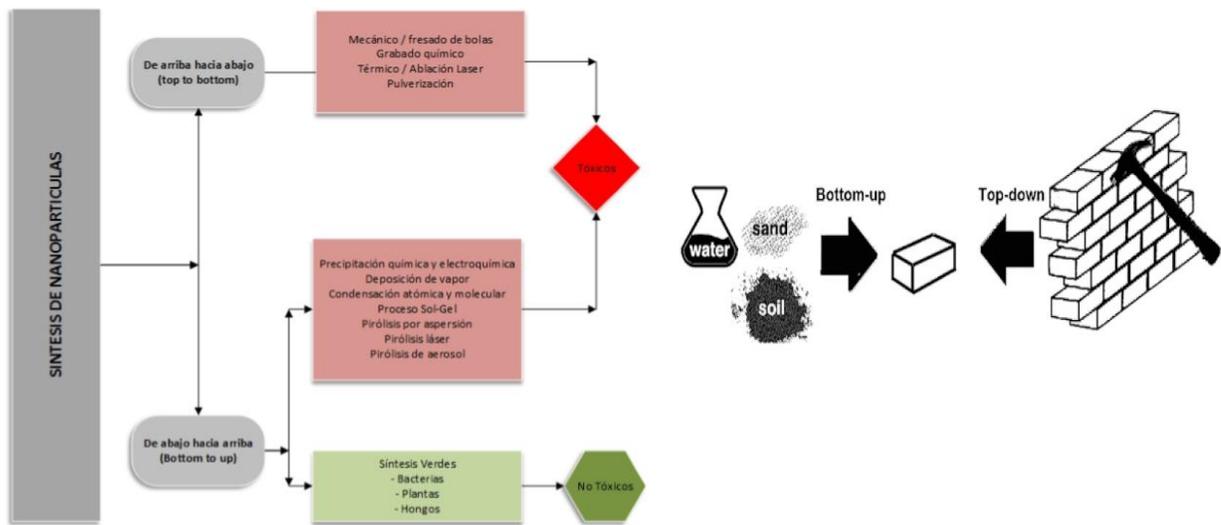


Figura 12. Enfoques de la Síntesis de Nanopartículas de plata.

MÉTODOS FÍSICOS.

Molienda: Ésta puede ser considerada como técnica pulvimetalúrgica. El método mediante el cual se elaboran las NPs se lleva a cabo colocando una mezcla de polvos elementales (o pre-aleados) junto con una o varias bolas (el material puede ser acero de alta dureza, acero inoxidable o cerámica) en un recipiente (fabricado con ágata para prevenir la contaminación proveniente de la molienda). El recipiente es sometido a agitación, consiguiendo que el polvo de las partículas quede atrapado entre las bolas que chocan entre sí, logrando la trituración de estos materiales. En todos los casos el principal evento que se produce es el choque bola-polvo-bola. La naturaleza de estos procesos depende del comportamiento mecánico de los componentes en polvo, de sus fases de equilibrio y de las tensiones inducidas por la molienda (Figura 13).

El proceso de molienda puede realizarse en seco o en húmedo, dependiendo de lo que se pretende obtener. La molienda en seco permite alear mecánicamente, así como el refinamiento de la partícula. La molienda en húmedo permite solo refinar el tamaño de la partícula. A pesar de que el método de molienda mecánica por bolas tiene algunas limitaciones relativas a la fabricación de nanoestructuras con tamaños de partículas

inferiores a 10 nm y un largo periodo de fabricación, la molienda tiene una enorme ventaja cuando se considera la posibilidad de la obtención de nuevos sistemas magnéticos nano cristalinos, en particular soluciones sólidas de elementos inmiscibles. La principal ventaja de la molienda mecánica es el bajo costo de producción de nanoestructuras [31].

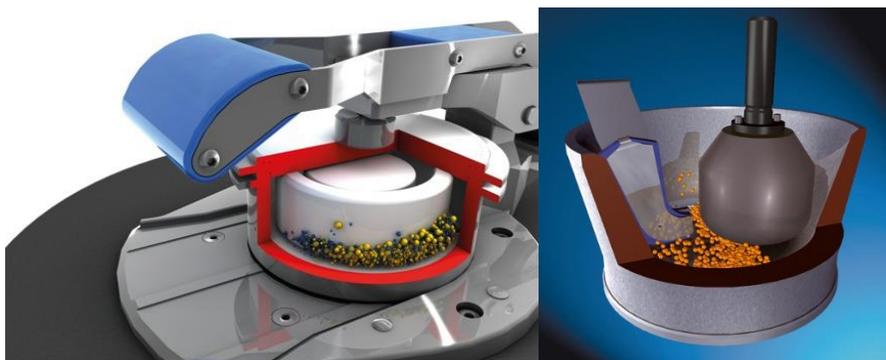


Figura 13. Equipo de Molienda utilizado para la fabricación de nanopartículas.

Ablación láser: Este método consiste en la ablación de un blanco (la mayoría sólidos) por una intensa radiación láser, llevando esto a la expulsión de sus constituyentes y la formación de nanoclusters y nanoestructuras. Una de las ventajas de este método es interferencia de iones extraños, como se observa con frecuencia en la metodología de reducción, se excluye en el estudio de las reacciones de la superficie de las partículas. Sin embargo, las nanopartículas formadas de esta manera usualmente sufren de tamaños de partícula no homogéneos con una aparente agregación en apariencia. Este fenómeno puede ser explicado por evidencias experimentales en nanopartículas metálicas inducidas por láser de fragmentación.

Se ha demostrado que la interacción entre el láser pulsado y las partículas de metal conducen a la agregación severa de partículas y una amplia distribución de tamaños a través de la fusión / fragmentación procesos (Figura 14). Esta morfología aparece fácilmente en solo 1 minuto de irradiación de partículas. Para obtener coloides dispersos usando el método de ablación por láser, utilizamos surfactantes para la preparación disminuyendo su agregación y mejorando la homogenización de las nanopartículas [32].

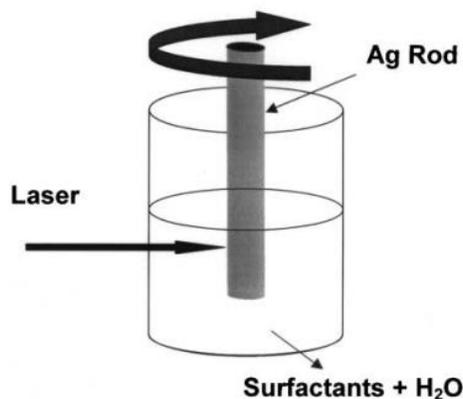


Figura 14. Esquema de obtención de nanopartículas de plata por ablación láser

MÉTODOS QUÍMICOS.

La síntesis química más utilizada consiste en el crecimiento de las nanopartículas en un medio líquido compuesto por varios reactantes. El crecimiento químico de los materiales de tamaño nanométrico involucra inevitablemente un proceso de precipitación de la fase sólida de una solución. Para un disolvente particular, hay una cierta solubilidad para un soluto, por lo que la adición en exceso de cualquier soluto dará lugar a la precipitación y la formación de nano cristales.

Desde un punto de vista químico, la síntesis de nanopartículas en disolución (disolución coloidal) requiere del empleo de métodos que permitan obtener un control preciso sobre el tamaño y la forma de las nanopartículas. En general, la síntesis de nanopartículas metálicas en disolución se lleva a cabo mediante el empleo de los siguientes componentes:

- Precursor metálico, (Usualmente una disolución salina)
- Agente reductor
- Agente estabilizante o pasivante

El mecanismo de formación de las disoluciones coloidales de nanopartículas a partir de la reducción de iones metálicos consta de dos etapas diferentes: nucleación y crecimiento (Figura 15).

El proceso de nucleación requiere una alta energía de activación mientras que el proceso de crecimiento requiere una baja energía de activación. El tamaño y la forma de las nanopartículas dependerán de las velocidades relativas de estos dos procesos, los cuales pueden ser controlados a través de la modificación de los parámetros de reacción. [33]

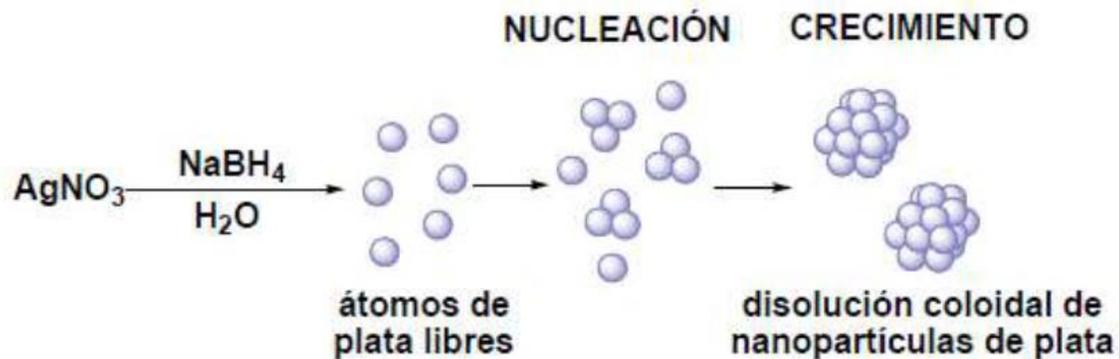


Figura 15. Esquema de formación de nanopartículas de plata a través de un método de obtención por síntesis química

MÉTODOS BIOLÓGICOS

Los métodos de síntesis verdes tienen ventajas que sobresalen a los métodos químicos o físicos ya que son: amigables con el ambiente, económicos, fácilmente escalables y no es necesario utilizar altas temperaturas, altas presiones, mucha energía ni químicos tóxicos.

Se ha discutido ampliamente la síntesis de nanopartículas metálicas en la literatura, debido a sus propiedades químicas y físicas distintivas, que tienen muchos efectos potenciales. La utilización de disolventes no tóxicos, materiales biodegradables y productos químicos verdes de bajo costo son fundamentales para la síntesis y procesamiento de recursos, teniendo en cuenta el método de reacción verde de estas estrategias. El estabilizador, medio de reacción, y el agente reductor verde son tres factores clave en la síntesis y estabilización de las nanopartículas metálicas [34].

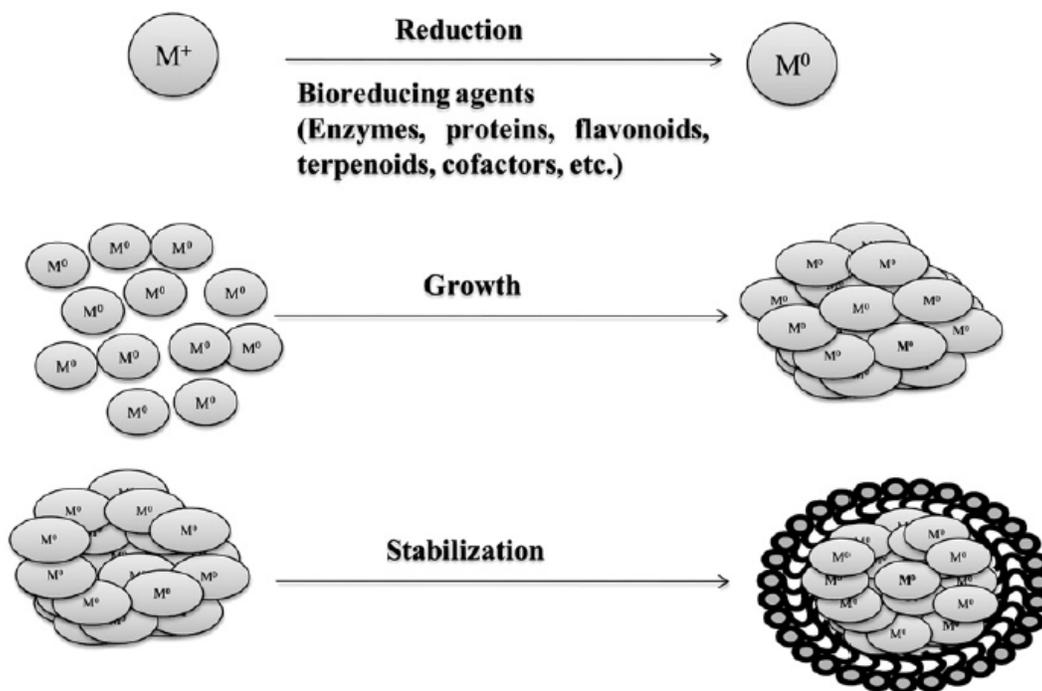


Figura 16. Esquema de acción para la obtención de nanopartículas metálicas por un método biológico.

Hay un gran número de nanopartículas sintetizadas utilizando extractos de plantas, en la (Tabla 1) se muestra una recopilación de plantas utilizadas para la formación de nanopartículas mayoritariamente de plata y oro, las formas que se obtienen y los tamaños.

Tabla 1. Lista de algunas plantas utilizadas para la síntesis de nanopartículas metálicas a través de un método biológico.

<i>Avena sativa</i>	Au	Tetraédrica, decaédrica, hexagonal, icosaédrica, múltiples, irregular, en forma de barra	5–20, 25–85	TEM	Armendariz <i>et al.</i> (2004) ⁹
<i>Brassica juncea</i>	Ag, Cu, Co, Zn, Ni	Esférica (Ag)	<100	TEM	Bali <i>et al.</i> (2006) ⁹
	Ag	NR	NR	TEM	Harris and Bali (2008) ⁹
	Au–Ag–Cu	NR	5–50	TEM	Haverkamp <i>et al.</i> (2007) ⁹
<i>Helianthus annuus</i>	Ag, Cu, Co, Zn, Ni	NR	NR	NR	Bali <i>et al.</i> (2006)b
<i>Aloe vera</i>	Au	Triangular	50–350	TEM, AFM	Chandran <i>et al.</i> (2006)
	Ag	Esférica	15	TEM	Chandran <i>et al.</i> (2006)
<i>Cinnamon camphora</i>	Au	Esférica, triangular	10–40, 15–25	TEM, AFM	Huang <i>et al.</i> (2007)
	Ag	Esférica	55–80	TEM	Huang <i>et al.</i> (2007)
<i>Sesbania drummondii</i>	Au	Esférica	6–20	TEM	Sharma <i>et al.</i> (2007) ⁹
<i>Capsicum annuum</i>	Ag	Esférica	10	TEM, HRTEM	Li <i>et al.</i> (2007)
<i>Camelia sinensis</i>	Au, Ag	Triangular, irregular, Esférica	40	TEM	Vilchis-Nestor <i>et al.</i> (2008)

Se ha demostrado que en algunos casos las plantas vivas tienen la habilidad de absorber metales desde el exterior y acumularlos en sus tejidos en forma de nanoestructuras, así también algunos autores han encontrado que la forma y el tamaño de las nanopartículas no se ven influenciados por el tiempo de reacción, temperatura o la concentración del extracto, sin embargo otros autores han encontrado diferentes formas y tamaños variando la cantidad de extracto [34,35]

1.1.8 Propiedades térmicas de la Plata.

La plata es el elemento químico con símbolo (Ag), número atómico 47 y masa atómica de 107.870. Es un metal lustroso de color blanco-grisáceo. Se halla en escasa proporción en la naturaleza, encontrándose en unos 0.1 mg/kg, tanto en forma nativa, como presente en algunos minerales (argentita) o más comúnmente asociada a sales de plomo, zinc, cobre y oro. Desde el punto de vista químico, es uno de los metales pesados y nobles; desde el punto de vista comercial, es un metal precioso para la mayor parte de sus aplicaciones, para lo que se alea con uno o más metales.

Pero para nuestro trabajo nos centramos en este material en especial, ya que presenta la más alta conductividades térmica de todos los metales (Figura 17), donde la conductividad térmica es una propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor. En otras palabras, la conductividad térmica es también la capacidad de una sustancia de transferir la energía cinética de sus moléculas a otras adyacentes o a sustancias con las que está en contacto.

Por lo que al combinarlas en nuestra matriz polimérica, podríamos modificar las propiedades térmicas de esta matriz polimérica [36].

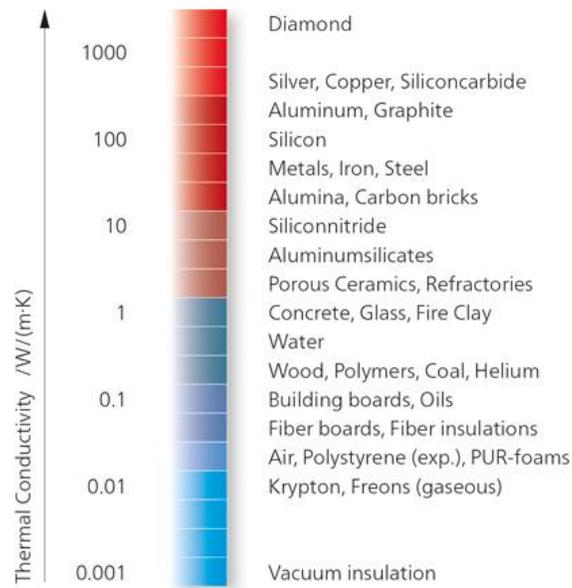


Figura 17. Conductividades térmicas de distintos materiales.

1.1.9 Metacrilato de metilo.

El polimetacrilato de metilo procede del ácido acrílico y de su polimerización. El ácido acrílico (Figura 18) se utiliza como materia prima en la producción de ésteres acrílicos y como monómero para ácidos y sales poliacrílicos. El polímero acrilato más simple es el poliácido acrílico, cuyo monómero es:

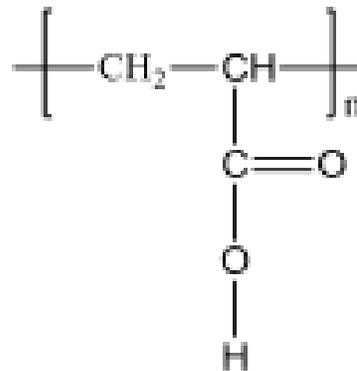


Figura 18. Estructura del Ácido Acrílico el cual se utiliza para la producción de esteres acrílicos.

Entre otros usos se utiliza como material absorbente en los pañales infantiles. El ácido acrílico da lugar, entre otros ésteres, al acrilato de metilo y al metacrilato de metilo (MMA) (Figura 19).

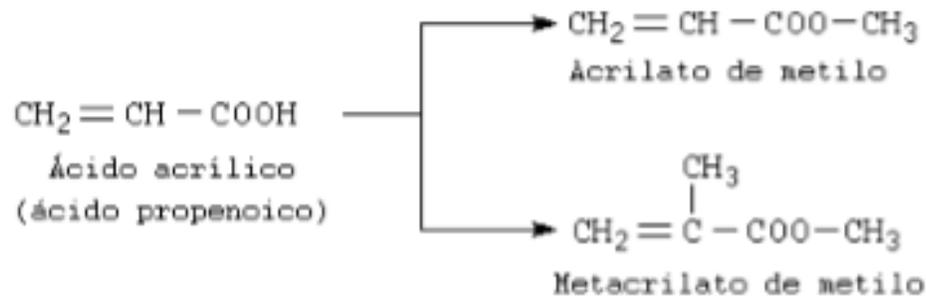


Figura 19. Estructuras derivadas del ácido acrílico como lo es el acrilato de metilo y el Metacrilato de Metilo

El Polimetacrilato de metilo (PMMA) o plexiglás es un polímero vinílico, formado por polimerización vinílica de radicales libres a partir del monómero metil-metacrilato (Figura 20).

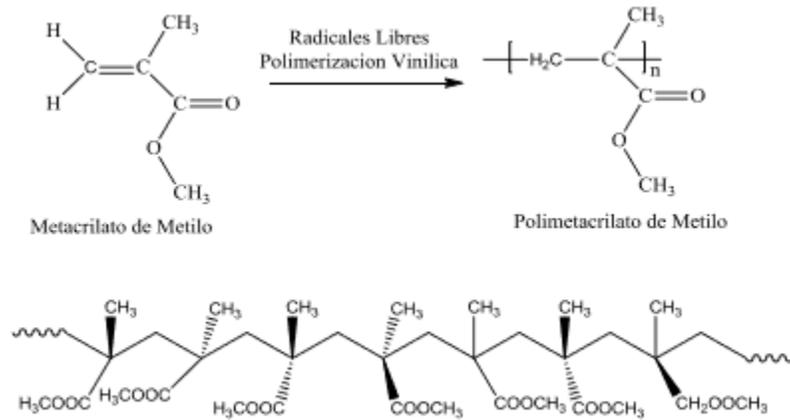


Figura 20. Polimerización por radicales libres de metacrilato de metilo para obtener polimetacrilato de metilo

Propiedades del metacrilato de metilo.

Es un plástico (Termoplástico) duro, resistente, transparente, de excelentes propiedades ópticas con alto índice de refracción, buena resistencia al envejecimiento y a la intemperie.

Su resistencia a la rotura es siete veces superior a la del cristal a igualdad de espesores, por lo que resulta más resistente a los golpes. En horticultura esto significa reducción de gastos por rotura y menores costes de mantenimiento en invernaderos.

Es un material ligero con una densidad de 1.19 kg/m³, presenta buena resistencia mecánica y estabilidad. A pesar de su ligereza puede soportar una sobrecarga de 70 kg/m², lo cual es importante para aquellas zonas con riesgo de nevadas.

La transparencia de este plástico está comprendida entre el 85 y el 92%, por lo que deja pasar casi todos los rayos UV y su poder de difusión es casi nulo.

Tiene una gran opacidad a las radiaciones nocturnas del suelo.

El coeficiente de conductividad térmica del polimetacrilato de metilo es 0,16 K Cal/m.h.°C mientras que el del vidrio es de 0,64 KCal/m.h.°C, lo que impide en el caso de los invernaderos su enfriamiento nocturno .Su duración es mayor que la del poliéster.

En cuanto a sus inconvenientes el principal de ellos es su elevado costo, que junto al tipo de estructura requerida hacen que las construcciones con este material sean de costos elevados. El metacrilato es fácil de rallar con cualquier instrumento, con lo que habrá que considerar este aspecto como factor negativo. [37]

2.1.1 Nanopartículas metálicas con polimetilmetacrilato.

En la literatura existen precedentes sobre la interacción de NPs metálicas junto con el PMMA, para la parte inicial de este trabajo, con las AgNp-0D, resaltamos 3 trabajos como precedente. 1° para la formación de un polímero de alto peso molecular en forma de micro esferas [38], utilizando el método de polimerización en solución, en el cual se logró obtener el polímero de alto peso molecular. Se resaltó este artículo ya que por este método de polimerización se muestra, las microesferas de PMMA pero las AgNp se encuentran en su interior (Figura 21), lo cual para nuestro propósito no era conveniente utilizar esta técnica de polimerización.

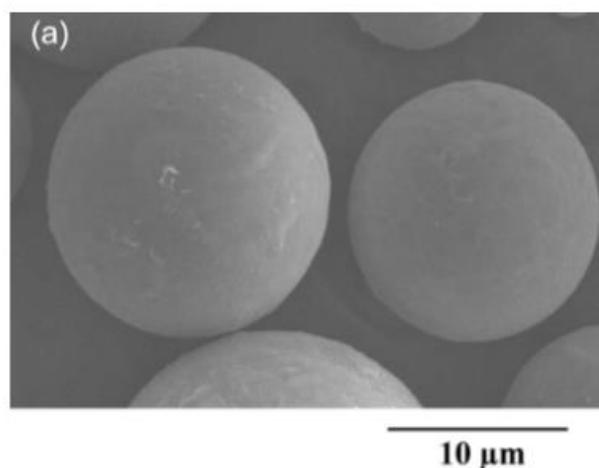


Figura 21. Micro esferas AgNp + PMMA.

2° la síntesis de un compuesto AgNp+PMMA para analizar el cambio de sus propiedades térmicas con la adición de las AgNp, con respecto al PMMA solo, en específico una propiedad térmica, la temperatura de transición vítrea (T_g) que en nuestro trabajo es un punto fundamental en el efecto de memoria de forma [38]. En este trabajo la técnica de adición de las AgNp consistió en mezclar directamente las AgNp con el PMMA, disolviendo este último en cloroformo y adicionando la solución de AgNp previamente preparada, mezclándola por un cierto tiempo y para finalizar dejando que el disolvente se evaporara obteniendo así el compuesto (Figura 22).

Al analizar los compositos por DSC encontraron que la adición de las AgNp la temperatura de transición vítrea T_g , tuvo un cambio significativo (Tabla 2) lo que para nuestro trabajo significo que estamos en la dirección correcta.

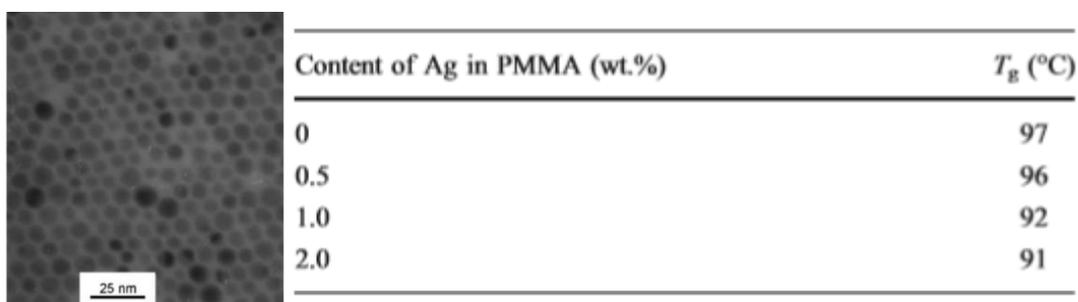


Figura 22. Película PMMA con AgNp agregadas por deposición in situ

Tabla 2. Cambio de la T_g con respecto a la cantidad de AgNp adicionadas.

Sabiendo que la adición de AgNp a la matriz de PMMA afecta la T_g del metacrilato y que entre más AgNp se depositen en el polímero el cambio de T_g ocurre en un rango mayor de temperatura Tabla2, así también que el método por solución estaba descartado ya que las AgNp quedaban dentro del material y que esto podría afectar al SME se tomó como referencia el trabajo 3, en el cual utiliza un método de polimerización por suspensión.

El método de polimerización por suspensión es una técnica bastante efectiva para la adición de NPs metálicas entre dos fases inmiscibles [39], ya que aprovecha la fuerza de repulsión entre las interfaces de los dos líquidos ayudando a la deposición de NPs entre estas interfases aumentando la cantidad de AgNp en nuestro compuesto, así también aprovecha

la formación de pequeñas esferas de metacrilato formadas por la agitación presente en la síntesis y de esta manera disminuyendo aún más la repulsión de las AgNp con el PMMA.

Para la parte de las AgNp-1D en la mayoría de la literatura solo encontramos que la adición de estos nanocables de plata (AgNw) solo eran agregadas a la matriz polimérica por deposición en la superficie ya sea por spincoating [40-42] o deposición en la superficie por goteo [43, 44], pero en la mayoría de los casos solo se buscaba mejorar sus propiedades optoelectrónicas, debido a que estos AgNw proporcionan compósitos flexibles, conductores y transparentes (Figura 23), además de que la mayoría de estos estudios no se enfocaron en la mejora de sus propiedades físicas, más sin embargo remarcaban que el uso de estas AgNp-1D mejoraban las propiedades de flexibilidad [45].



Figura 23. SME de una muestra con SNW con ITO, realizada a 100 °C

Como se puede apreciar en la (Figura 24) la adición de estas AgNp-1D mejora las propiedades del polímero ya que debido a las dimensiones de estas proporciona un refuerzo

mecánico, parecido a la adición de paja al barro, y debido a que genera puntos de interacción, para la conducción de corriente eléctrica, sus propiedades conductoras aumentan. Y en lo general no mencionan una mejora de las propiedades del polímero debido a la posible interacción de estos AgNw con él, pero si hacen referencia de una propiedad que resalta el SME pero no dan pruebas mecánicas que justifiquen este efecto.

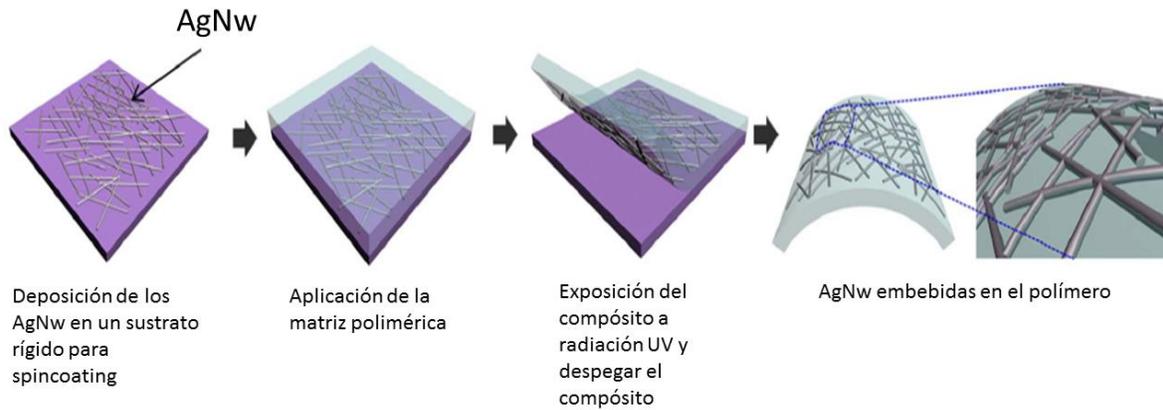


Figura 24. Esquema general en la preparación de compósitos con AgNw.

2.1.2 Evaluación memoria de forma.

Para las pruebas de SME primero se necesita preparar las muestras de compuesto en pequeñas tiras con las mismas dimensiones, esto fue realizado por una técnica que consistió en disolver nuestros compósitos en un disolvente para después ser vertidos en un cubre objetos y dejar que el disolvente se evaporara, dejando solamente el compuesto en forma de pequeñas láminas. Como se muestra en la (Figura 25) esta técnica fue comprobada por nuestro grupo de trabajo [46], por lo que se tuvo la certeza de que después de obtener los compósitos, se podría obtener las láminas de compuesto para las pruebas de SME.

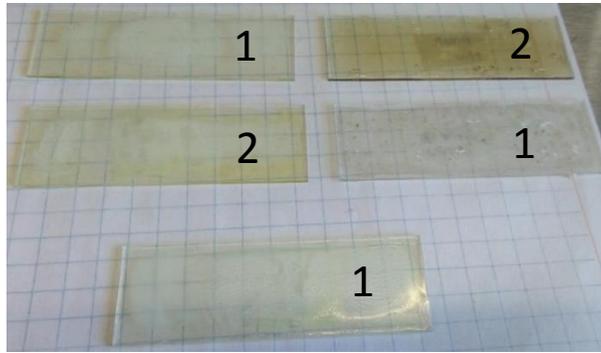


Figura 25. Películas de 1)AgNp+PMMA, 2) AuNp+PMMA

Por ser un tema relativamente nuevo no existe un método estandarizado para realizar estas pruebas. Mas sin embargo en la literatura toman como referencia tres tomas de medidas para esta prueba [47,48], la primera es la longitud inicial de la muestra antes del estiramiento (L_0), la segunda es la longitud de la muestra después del estiramiento (L_{str}) y por último la longitud de la muestra después del encogimiento (L_{shr}), las cuales al ser sustituidas en la ecuaciones 1,2 y 3, darán como resultado un valor numérico de la capacidad que tiene nuestro material de recobrar su forma.

$$\text{Ecuación 1} \quad \%S_h = \frac{L_{str} - L_{shr}}{L_{str}} * 100$$

$$\text{Ecuación 2} \quad \%S_{hmax} = \frac{L_{str} - L_0}{L_{str}} * 100$$

$$\text{Ecuación 3} \quad \%R = \frac{\%S_h}{\%S_{hmax}} * 100$$

1.2 HIPÓTESIS Y OBJETIVO.

HIPÓTESIS

La incorporación de nanopartículas 0D y 1D de Ag a la matriz de PMMA modificara su propiedad de efecto de memoria de forma.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto que tienen las Nanopartículas 0D y 1D de Ag sobre una matriz de PMMA en su efecto de memoria de forma.

2 CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de Barrido (SEM) por sus siglas en inglés (Figura 26), es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos.

Estas técnicas nos permiten observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales y de materiales biológicos. Otra característica es que es posible observar muestras en tres dimensiones en contraste con la microscopía electrónica de transmisión (TEM) en donde las muestras son observadas en dos dimensiones, lo cual representa una pérdida en información relacionada con el espesor. Además, para ésta última técnica la preparación de

la muestra debe ser lo suficientemente delgada como para ser transparente al haz de electrones. [49]

La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido se deriva en gran medida de la gran variedad de interacciones que sufre el haz de electrones con el espécimen. Las interacciones pueden dar información sobre la composición del espécimen, topografía, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local, etc. En el TEM como en el SEM las interacciones pueden ser divididas en dos clases.

a) Fenómenos de dispersión elástica: Son los que afectan las trayectorias del haz de electrones dentro del espécimen sin alterar la energía cinética de los electrones. La dispersión elástica es responsable del fenómeno de retrodispersión electrónica que es la responsable de la formación de algunas técnicas de observación en SEM.

b) Eventos de dispersión inelástica: Dan origen a diferentes tipos de señales como resultado de la pérdida de energía o transferencia de energía a los átomos del espécimen que conducen a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X característicos.

Los dos tipos de microscopía deben trabajar en un sistema de vacío que permita el viaje del haz de electrones a través de la columna. [50]

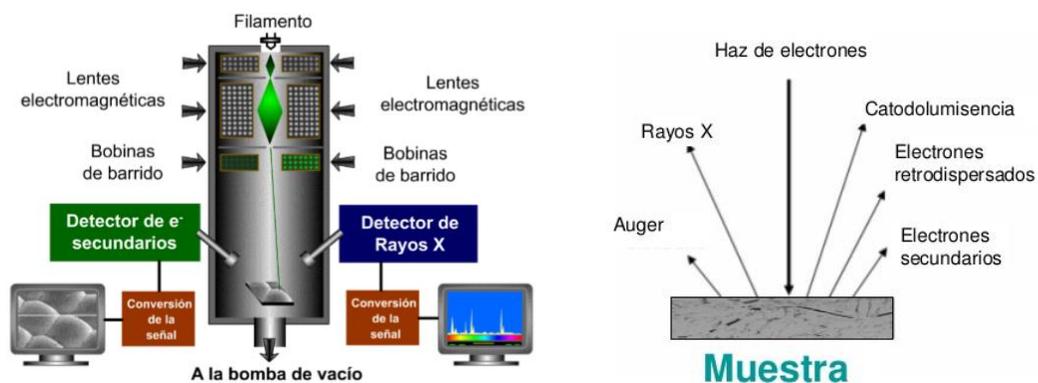


Figura 26. Esquema del SEM donde se muestra los componentes principales así como las principales interacciones de los electrones que interactúan al chocar con la muestra. [50]

2.2.1 Equipo

JEOL JSM-6510LV (Figura 27); voltaje de aceleración de 1 a 30 kV, filamento de tungsteno, cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodispersos, en modalidad de alto vacío; en modalidad de bajo vacío, cuenta con detector de electrones retrodispersos, resolución máxima de 5nm en modalidad de alto vacío y con electrones secundarios. Alcanza magnificaciones de 30x a 300,000x Acoplado a detector de rayos X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de Energía (EDS) marca BRUKER, con resolución de 137 eV.



Figura 27. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV.

2.2.2 Preparación de la muestra.

Ya fuera el caso en la que se encontraban nuestro compuesto, polvo o película, las muestras fueron depositadas en un cilindro para SEM con una pequeña parte de cinta carbón en la parte superior de este, al momento de ser depositadas las muestra fueron presionadas con una espátula de plástico para evitar contaminación por el metal de otro tipo espátula además de asegurar que la mayor parte del material quedara sujeto a la cinta carbón evitando contaminación al equipo (Figura 28).



Figura 28. Diagrama para la preparación de la muestra por medio de SEM.

2.3 Espectroscopia por dispersión de energía de Rayos-X (EDS).

El análisis EDS es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas específicas en una muestra. La muestra es bombardeada con electrones de un SEM y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X [51].

Cuando el haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas dejando vacancias. Con esto se tiene un átomo ionizado el cual regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos. Estas transiciones electrónicas en forma de fotones de rayos X corresponden a transiciones entre capas externas y la capa "K". Cada elemento tiene una energía y longitud de onda característica generadas por dichas transiciones por lo cual puede ser así identificado. [52]

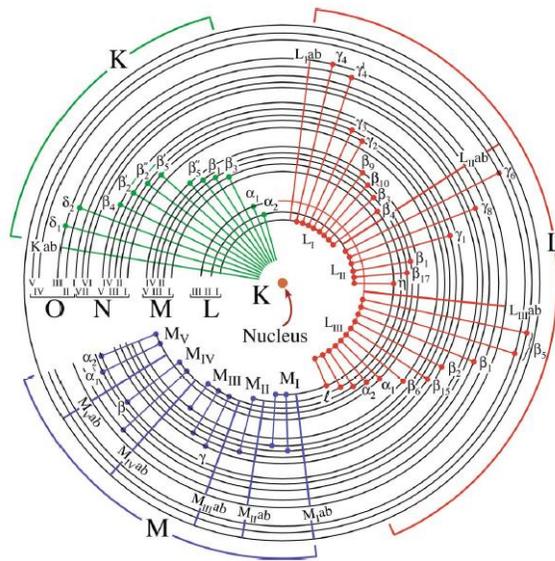


Figura 29. Todas las posibles transiciones de electrones que dan lugar a los rayos X, K, L y M característicos. No todos estos rayos X son detectados por el EDS [52].

2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La imagen que se forma en este microscopio, se debe por un haz de electrones que atraviesa una muestra (Figura 30). Por lo cual se pueden observar detalles de la microestructura interna: los contrastes de la imagen se consiguen por diferencias del haz difractado o dispersado por varios elementos de la microestructura. Teniendo en cuenta que los materiales sólidos absorben los haces de electrones, la muestra se debe preparar de forma muy delgada para asegurar así, la transmisión del haz incidente a través de ella. El haz transmitido se proyecta en una pantalla fluorescente o película fotográfica a fin de conseguir la imagen. Con el microscopio de transmisión, frecuentemente utilizado para el estudio de las dislocaciones, se logran aproximadamente 1 000 000 de aumentos [52].

La microscopía electrónica de transmisión sirve para estudiar todo tipo de materiales siempre y cuando cuenten con la preparación adecuada y tengan dimensiones dentro del rango nanométrico o incluso sub-micrométrico. Por sus características, es una herramienta importante para la caracterización estructural de materiales nanoestructurados, de los cuales se puede obtener no solo información morfológica, sino también cristalográfica y de

composición química con la ayuda de la espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS). En la modalidad de STEM es posible hacer estudios de dispersión de partículas y mapeos químicos. [52]

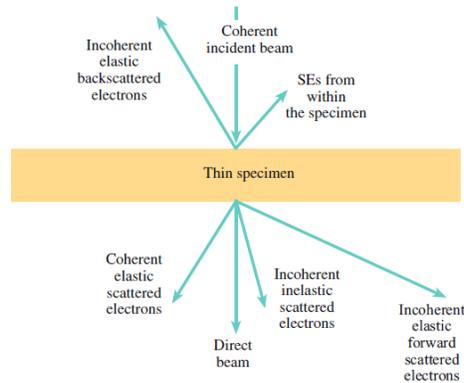


Figura 30. Interacción del haz de electrones con la muestra, en un análisis de TEM

2.4.1 Equipo

JEOL-2100 con aceleración de voltaje a 120 kV con filamento de LaB₆. Con una resolución de 0.23 nm punto a punto y 0.14 nm línea a línea (Figura 31). Alcanza magnificaciones de 2000 x a 1.5 M x, en modo normal, y de 50x a 6000x en modo de baja magnificación. La adquisición de las micrografías se lleva a cabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200. Está también equipado con dos detectores para STEM, de campo claro (BF-detector) y anular de campo oscuro (ADF-detector). La caracterización de elementos fue realizada utilizando el electroscopio de dispersión de energía (QUANTAX 200-STEM de Bruker) acoplado al TEM. Todas las micrografías fueron adquiridas y analizadas usando el software DigitalMicrograph™ de Gatan.



Figura 31. Fotografía del microscopio electrónico de transmisión JEOL-2100 de 200 kV con filamento de LaB_6 .

Para la preparación de las rejillas se cuenta con una cámara de sputtering marca DENTON Desk IV para recubrimiento de oro o grafito, con sistema de vacío de 30 a 1000 mtorr, con capacidad para 8 muestras.

A cada una de las síntesis de obtención de AgNp se les realizó un análisis de difracción de área selecta (SAED), micrografías de alta resolución y micrografías correspondientes, esto para analizar la estructura, morfología y la polidispersidad de las AgNp , todas las muestras se indexaron con la tabla JCPDS00-004-0783.

2.4.2 Preparación de la muestra.

Las soluciones de nanopartículas obtenidas, debido a que todas se encontraban en medio acuoso, cada una de ellas se centrifugaron a 10000rpm durante 5 minutos para eliminar posibles residuos. Posteriormente del sobrenadante se tomó una pequeña gota, las cuales se depositó en las rejillas previamente preparadas, con Formvar y recubiertas con carbón (Figura 32).

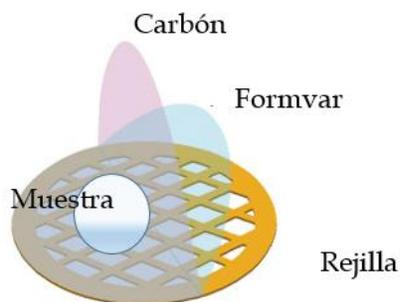


Figura 32. Esquema de la preparación de las rejillas para ser utilizadas en el TEM.

2.5 Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM).

En STEM, el microscopio de transmisión utiliza el pequeño haz de electrones convergentes en un área definida de la muestra. En cada punto, la señal generada es grabada simultáneamente por detectores seleccionados, construyendo una imagen. Además, dicho haz convergente se usa para obtener una señal altamente localizada de la muestra en TEM (por ejemplo, EDXS, EELS) y, por lo tanto, la combinación de STEM con métodos analíticos es una aplicación principal en el trabajo práctico.

Como la resolución de un STEM está limitada por el diámetro del haz de electrones, la corrección de la aberración esférica de la lente formadora de sonda conduce a mejoras sustanciales de las propiedades de formación de imagen y da acceso a poder analizar imágenes de un régimen más pequeño que en un análisis TEM normal.

Analizando estos electrones ya sean dispersados elásticamente: haces directos y difractados (BF / DF) o dispersión incoherente (contraste Z), tenemos diferentes técnicas de análisis que nos permiten analizar: áreas cristalinas, defectos, límites de grano, análisis de fase, tamaño de partícula y pequeños racimos o incluso átomos individuales de un metal pesado en una matriz de elementos ligeros (contraste Z), visualización directa de estructuras/defectos, respectivamente [53].

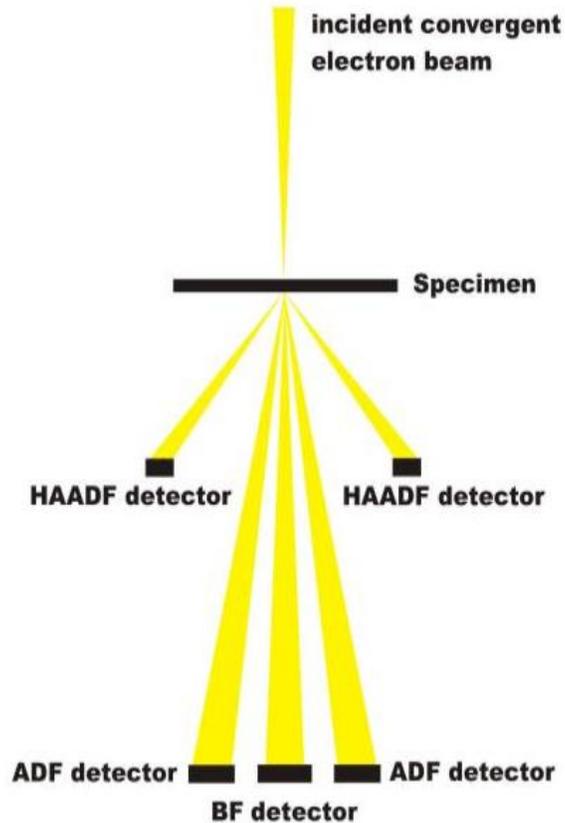


Figura 33. Esquema General de la posición de los detectores en un equipo STEM.

En la Figura 33 mostramos los detectores en un equipo STEM, donde el detector de campo claro (BF), se coloca en el mismo sitio que la apertura en BF-TEM y detecta la intensidad en el haz directo desde un punto en la muestra.

El detector de campo oscuro anular (ADF) es un disco con un agujero en el centro donde está instalado el detector BF. El detector ADF usa electrones dispersos para la formación de imágenes, similares al modo DF en TEM. El contraste medido resulta principalmente de electrones difractados en áreas cristalinas, pero se superpone a la dispersión incoherente.

Detector de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF) también es un disco con un orificio, pero el diámetro del disco y el orificio son mucho más grandes que en el detector de ADF. Por lo tanto, detecta electrones que se dispersan a ángulos más altos y casi solo la dispersión incoherente de Rutherford contribuye a la imagen. De ese modo, se logra el contraste Z[53].

2.5.1 Equipo para la realización de los ultracortes.

Ultramicrotomo Leica EM UC7 facilita la preparación de cortes semifinos y ultrafinos y obtiene superficies lisas y perfectas de muestras biológicas e industriales.



Figura 34. Leica EM UC7.

2.5.2 Preparación de la muestra.

Para observar con detalle las AgNp dispersas en el polímero se necesitó realizar secciones muy delgadas, del orden de nanómetros, denominadas ultracortes, y observarlas con el microscopio electrónico de transmisión. Para ello se depositó nuestra muestra en resina, generalmente de tipo epoxy, que una vez polimerizada resulta en un bloque de gran dureza. La obtención de los secciones ultracortes se lleva a cabo con un aparato denominado ultramicrotomo.

El ultramicrotomo tiene un diseño para cortar de un modo similar a un microtomo de parafina de rotación, pero mucho más preciso y sofisticado. Al realizar cortes muy delgados cualquier vibración o cambio de temperatura afecta la homogeneidad del grosor del corte, por tanto el ultramicrotomo debe situarse en una habitación donde no haya vibraciones y mantenerla a temperatura constante para evitar dilataciones del brazo que porta la muestra, dentro de lo posible. Además, estos aparatos se colocan sobre mesas especiales para disminuir las vibraciones. Todos los ultramicrotomos actuales tienen un

panel de control externo al aparato desde donde se controla electrónicamente el proceso de corte: inicio de corte, grosor de la sección, velocidad de corte, ventana de corte, iluminación de la muestra, etcétera.

Antes de realizar el primer ultracortes de la muestra, al igual que ocurría con los cortes de parafina, es necesario retallar y desbastar el bloque para crear una pirámide truncada. Aunque todo este proceso se puede hacer a mano con una cuchilla, se suele utilizar un aparato denominado piramidotomo con el que se liman y crean las caras de la pirámide con un dispositivo a modo de torno, además de producir el desbastado para obtener la superficie de corte. Hay que tener en cuenta que este proceso ha de ser preciso porque la superficie de corte debe ser muy pequeña, en torno a unos $0,5 \text{ mm}^2$. Los lados de la superficie de corte deben ser similares a los descritos para el corte en inclusiones de parafina, dos lados han de ser paralelos y uno más grande que el otro. Con esto nos aseguramos que una nueva sección empujará a la previa del borde de la cuchilla y que conseguiremos tiras rectas de secciones. Antes de hacer las secciones de los ultracortes se suele hacer una sección semifina, de $0,5$ o $1 \mu\text{m}$ para tener una imagen de la muestra al microscopio óptico [54].

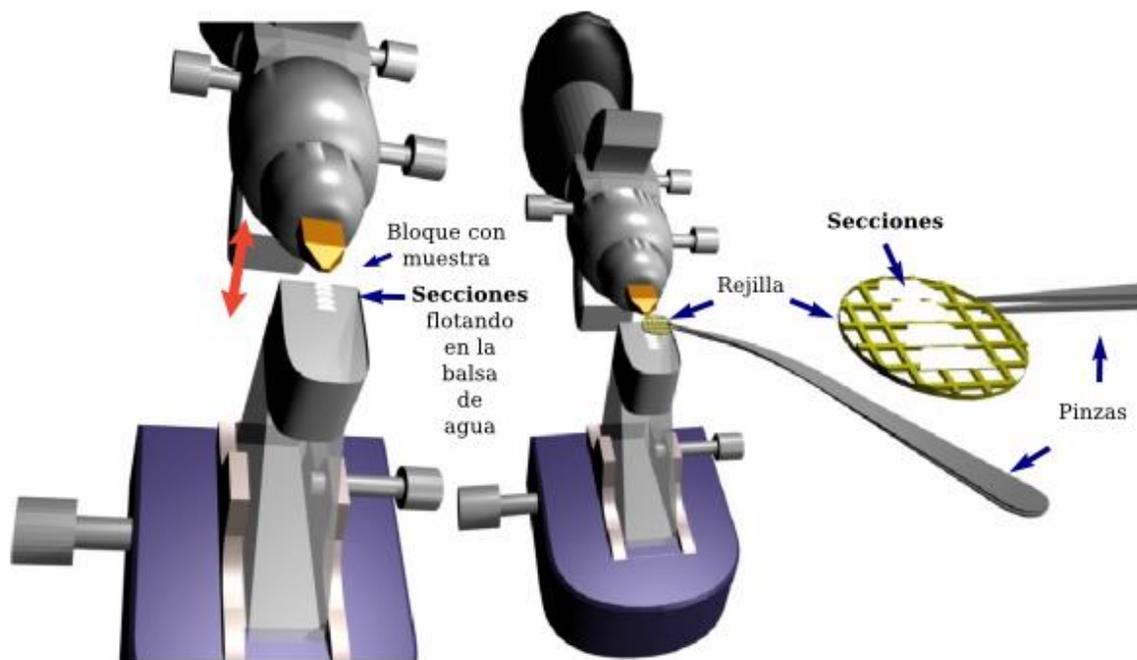


Figura 35. Corte y deposición de los ultracortes en la rejilla [54].

Los ultracortes recién obtenidas quedan flotando sobre una balsa de agua que posee la propia cuchilla y no se recogen sobre portaobjetos sino directamente sobre soportes de níquel o cobre denominados rejillas. Son discos circulares con un enrejado de hilos que dejan cavidades, las cuales son de distinto tamaño según el tipo de rejilla, normalmente desde 100 a varios cientos de μm cuadradas. Estas rejillas tienen la ventaja de permitir una gran nitidez de las imágenes del tejido que ofrece el microscopio electrónico puesto que los electrones sólo atraviesan la sección antes de incidir sobre la pantalla de visualización. Sin embargo, presentan el problema de que la porción de sección que caiga sobre el hilo de la rejilla quedará oculto. Por ello existen las "rejillas" de ojal, que tienen una sola cavidad y suficientemente grande como para que quepa un corte entero. Obviamente es necesario suministrar un soporte para que la sección no se cuele por la cavidad. Este soporte es normalmente una membrana muy fina hecha de una sustancia denominada formvar, (Figura 35), la cual deja pasar los electrones y sostiene a las secciones [54].

2.6 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS ó ESCA (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día.

La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras, se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopías electrónicas, denominadas de este modo porque se miden electrones.

El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. [55]

La técnica aprovecha la incidencia de un fotón de energía sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de

fotodectrones con una energía de ligadura, esta energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez emitido el fotodectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger). La energía de ligadura de los picos asociados a la emisión de fotodectrones está muy bien definida permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. Así, átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red) provocan un cambio apreciable (Figura 36).

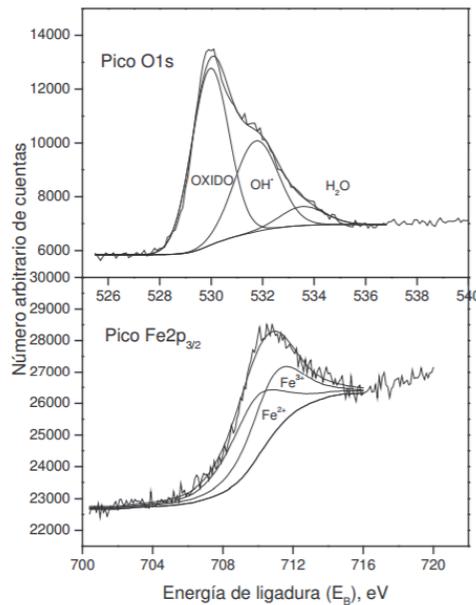


Figura 36. Espectro XPS de alta resolución O_{1s} y Fe 2p_{3/2} obtenido en la superficie de un acero laminado en frío.

La gran ventaja de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 5 nm de una superficie:

- a) Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- b) Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $\pm 10\%$).

- c) Información acerca del ambiente químico: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.

2.6.1 Equipo



Figura 37. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X, JEOL JPS-9200.

2.6.2 Preparación de la muestra.

Se utilizó para las muestras sólidas, polvo y películas, las cuales fueron depositadas en un pequeño trozo de cinta carbono la cual a su vez estaba colada en un pequeño trozo de papel aluminio. La muestra, la cinta y el papel aluminio fueron presionadas con una espátula de plástico para que estuvieran lo más liso posible, evitando pequeñas burbujas de aire y evitar que el equipo tuviera problemas de vacío.

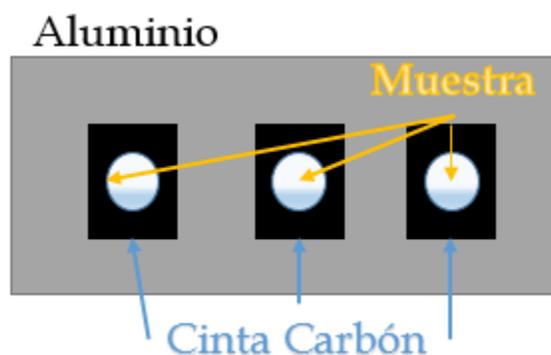


Figura 38. Esquema de la preparación de las muestras para ser utilizadas en el análisis de XPS.

2.7 Espectroscopia Ultravioleta/Visible (UV/VIS)

El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula (nuestro caso NP's), causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado. La longitud de onda comprende entre 160 y 780 nm (Figura 39).

La absorción de radiación UV-visible por una especie se da en 2 etapas:

- a) Excitación electrónica
- b) Relajación.

La excitación corresponde a los electrones de enlace del medio y/o la resonancia de los electrones presentes en la superficie de la NP's, al tener distintas morfologías o tamaños los picos de absorción pueden ser anchos, ya que se superponen transiciones vibracionales y electrónicas.

La relajación ocurre cuando pasan de estos estados de excitación a su estado estable, y cuando estas ocurren puede producir: emisión de calor, reacción fotoquímica y emisión de fluorescencia / fosforescencia, al ocurrir esta relajación en ciertas longitudes de onda marca la presencia de NPs. Por este motivo la espectroscopia UV-Vis es válida para identificar NPs y sus posibles estructuras. [56,57].

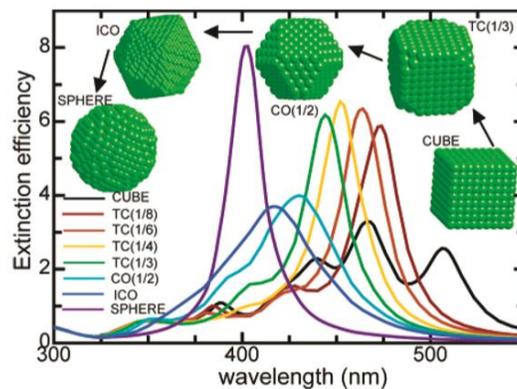


Figura 39. Efecto de la luz sobre las nanopartículas y el efecto que provocan las distintas morfologías de estas en el espectro de UV.

2.7.1 Equipo.



Figura 40. Espectrofotómetro UV-Vis/NIR, Cary 5000 Varian.

2.7.2 Preparación de la muestra.

Para hacer uso de las síntesis de las AgNp debido a que estaban muy concentradas, se diluyeron tomando aproximadamente 0.5 mL de la solución concentrada en 8.0 mL de agua.

2.8 Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja tradicional es una técnica que se emplea para identificar moléculas a través del análisis de sus enlaces químicos. Cada enlace químico en una molécula vibra a una frecuencia característica y generalmente esta frecuencia se encuentra dentro del intervalo de la radiación infrarroja. Cuando una molécula absorbe un fotón, salta de un estado fundamental a un estado excitado y da lugar a una vibración (Figura 41). [58]

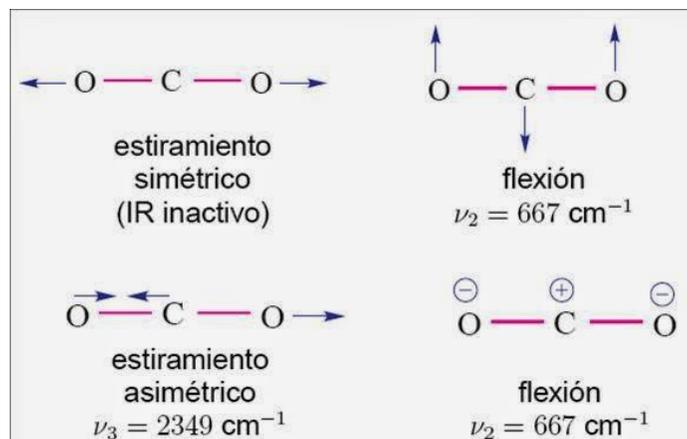


Figura 41. Algunas de las vibraciones producidas por la interacción de radiación infrarroja con una molécula.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una técnica de análisis utilizada para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. En lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz (con todas las longitudes de onda utilizada) a través de un interferómetro.

Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva). Los espectrofotómetros FTIR son más baratos que los convencionales, porque es más simple construir un interferómetro que un monocromador. Además, la medida de un solo espectro es mucho más rápida en esta técnica, debido a que la información de todas las frecuencias se toman al mismo tiempo (Figura 42). Esto permite hacer múltiples lecturas de una sola muestra y obtener un promedio, lo que aumenta la sensibilidad del análisis. [58]

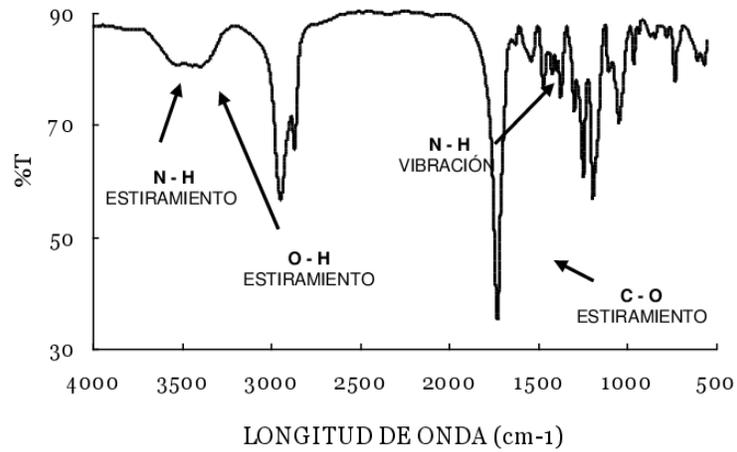


Figura 42. Ejemplo de un espectro de infrarrojo obtenido por FTIR.

2.8.1 Equipo

Espectrómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Tensor 27, Bruker (Figura 43), con una fuente MIR y con el accesorio de ATR modelo Platinum, Bruker con cristal de diamante.



Figura 43. Imagen del FTIR, Tensor 27, Bruker.

2.8.2 Preparación de la muestra.

Se tomaron los polvos resultantes de las síntesis y se colocó una pequeña cantidad en el Espectrómetro (Figura 44), suficiente para cubrir la ventana del espectrómetro. Para el caso de las películas se tomó un pequeño trozo de las películas, tomando cuidado de medir la parte que no estuvo en contacto con el portaobjetos.

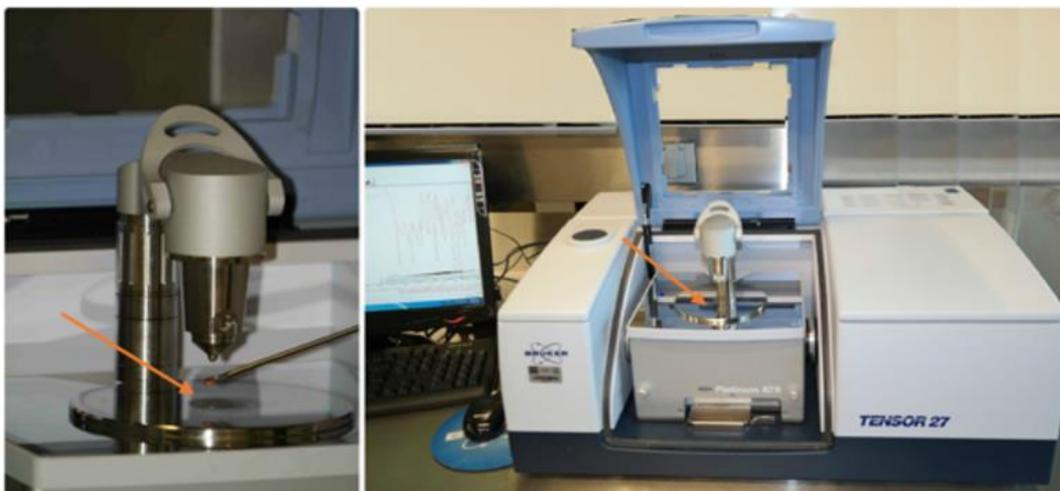


Figura 44. Deposición de la muestra en el equipo de FTIR.

2.9 Calorimetría diferencial de barrido / Análisis termogravimétrico (DSC/TGA)

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe (endotérmico) o libera (exotérmico) una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado (Figura 45), puede ser calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas.

La calorimetría diferencial de barrido se ha revelado como una técnica importante en el campo de la Ciencia de Materiales debido a su elevado grado de sensibilidad y a su rápida velocidad de análisis. Por otra parte, es bien sabido que el conocimiento de la estabilidad

térmica de un material, así como la completa caracterización de sus transiciones, es de primordial interés en los materiales con potenciales aplicaciones industriales. [59]

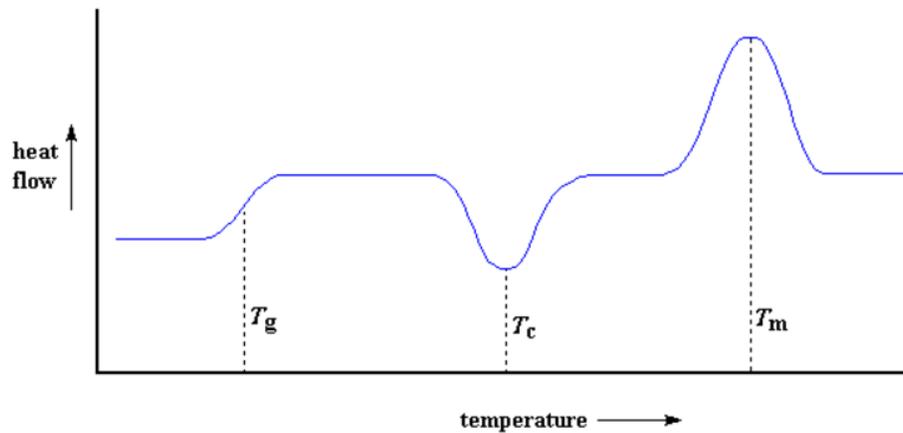


Figura 45. Termograma en un análisis DSC, con sus posibles picos positivos y negativos.

El análisis termogravimétrico (TGA) se realiza en un instrumento denominado analizador termogravimétrico. Un analizador termogravimétrico mide continuamente la masa mientras que la temperatura de una muestra cambia con el tiempo. La masa, la temperatura y el tiempo en el análisis termogravimétrico se consideran mediciones de base, mientras que muchas medidas adicionales pueden derivarse de estas tres mediciones de base.

Un analizador termogravimétrico típico consiste en un equilibrio de precisión con una bandeja de muestras ubicada dentro de un horno con una temperatura de control programable. La temperatura generalmente aumenta a velocidad constante (o para algunas aplicaciones la temperatura se controla para una pérdida de masa constante) para provocar una reacción térmica. La reacción térmica puede ocurrir bajo una variedad de atmósferas que incluyen: aire ambiente, vacío, gas inerte, gases oxidantes / reductores, gases corrosivos, gases de cementación, vapores de líquidos o "atmósfera autogenerada"; así como una variedad de presiones que incluyen: un alto vacío, alta presión, presión constante o una presión controlada.

Los datos termogravimétricos recopilados de una reacción térmica se compilan en una gráfica de masa o porcentaje de masa inicial en el eje y y en función de la temperatura o el tiempo en el eje x. Este diagrama, que a menudo se suaviza, se denomina curva TGA. La primera derivada de la curva TGA (la curva DTG) puede trazarse para determinar los puntos de inflexión útiles para interpretaciones en profundidad, así como para el análisis térmico diferencial.

Un TGA se puede utilizar para la caracterización de materiales mediante el análisis de patrones de descomposición característicos (Figura 46). Es una técnica especialmente útil para el estudio de materiales poliméricos, incluidos termoplásticos, termoestables, elastómeros, materiales compuestos, películas plásticas, fibras, recubrimientos, pinturas y combustibles.

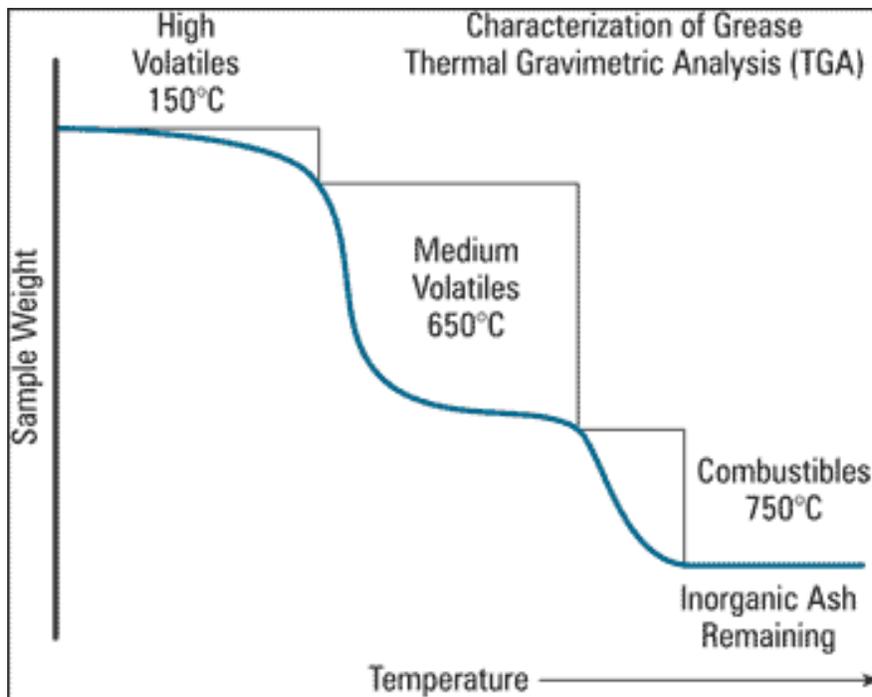


Figura 46. Termograma de un análisis de TGA.

2.9.1 Equipo

DSC/ TGA Analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Jupiter (Figura 47).



Figura 47. Analizador térmico Netzsch.

2.9.2 Preparación de la muestra.

Las muestras se colocaron en una cápsula de alúmina con una capacidad entre 10 – 50 μ L (Figura 48) una pequeña cantidad de nuestro compuesto, lo suficiente para que la capsula pueda ser sellada con una tapa del mismo material para impedir que por problemas de dilatación o descomposición de la muestra contamine el equipo.



Figura 48. Cápsula de alúmina para análisis DSC/TGA.

3 CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 Síntesis de Nanopartículas de Plata 0D (AgNp-0D).

Para la obtención de nuestras AgNp-0D utilizamos 2 técnicas de síntesis distintas, síntesis biológica [60] y síntesis química [61,62].

En la síntesis biológica se utilizó la técnica de té verde (GT), donde el GT sirve como reductor de los iones plata y estabilizante de las AgNp, al mismo tiempo [60]. Para la síntesis de AgNp-0D hervimos 100mL de agua desionizada, a la que le agregamos un sobre de (green tea), té verde. Posteriormente se dejó reposar el sobre en el agua durante 10 minutos para después ser filtrado al vacío. Del líquido filtrado se tomaron 15mL y se vertieron en un frasco ámbar de 100mL junto con 10mL de la solución de AgNO_3 [1×10^{-2} M] para posteriormente aforar hasta 50mL con agua desionizada. Para finalizar la solución se dejó en agitación magnética a temperatura ambiente durante 24hrs, obteniendo así nuestras AgNp-0D (Figura 49).

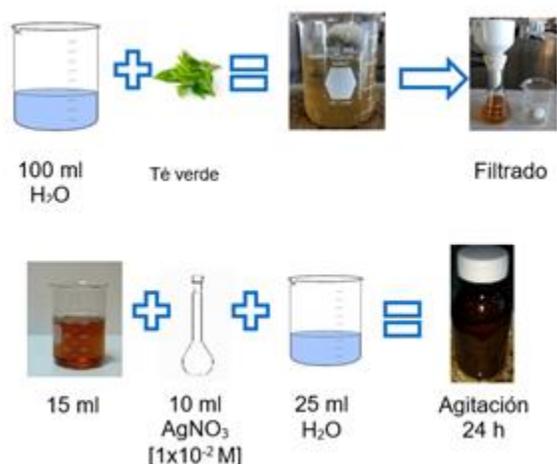


Figura 49. Esquema de la síntesis de obtención de las AgNp-0D por el método de síntesis biológica.

Como un cambio a la síntesis biológica utilizamos un concentrado de GT nice imperial MATCHA, Green tea, de la marca vive nice. Del cual se tomaron 2 g de este concentrado y se vertieron en los 100mL de agua desionizada y se repitieron los mismos pasos posteriores la síntesis biológica.

Para la síntesis química utilizamos 2 síntesis distintas, una utilizando Glucosa con Polivinilpirrolidona (PVP), sirviendo como agente reductor y estabilizante respectivamente. Y en la otra utilizando una solución Borohidruro de sodio (NaBH_4) como reductor, junto con Citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) como estabilizante, pero sin la adición de PVP.

En la síntesis con Glucosa + PVP, utilizando un matraz aforado de 100mL se agregaron 30mL de Glucosa [1×10^{-1} M] + 0.3g de PVP + 0.15g de NaOH en agitación con vórtice, se calentó entre $60^\circ - 80^\circ\text{C}$, manteniendo esta temperatura, se adiciona por goteo 10mL de AgNO_3 [1×10^{-2} M] a una velocidad de $10\mu\text{L}$ por minuto (Figura 50). Instantáneamente al agregar el AgNO_3 la solución se tornara de color oscuro, lo cual es un indicador de que las AgNp se están formando.



Figura 50. Esquema de la síntesis de obtención de las AgNp-0D por el método de síntesis química con PVP.

Para la segunda síntesis por método químico (Figura 50), se preparó una solución de 150mL de AgNp-0D en un matraz de 250mL donde primero se colocó 50mL de AgNO_3 [1×10^{-2} M] e inmediatamente se le añadieron 20mL de una solución de Citrato de sodio [1×10^{-2} M] y la cual se dejó agitar por 10 minutos. Al pasar este tiempo se le empezó agregar en forma de goteo 20mL de una solución de NaBH_4 [1×10^{-2} M] y que al terminar de agregar esta solución se aforo hasta los 150mL con agua destilada y que posteriormente se dejó en agitación continua durante una hora más, para así obtener las AgNp-0D.

3.2 Síntesis de Nanopartículas de Plata 1D (AgNp-1D).

Se probaron varias síntesis para la elaboración de las AgNp-1D, la que mejor resultado fue la síntesis química utilizando Etilenglicol (EG) + Polivinilpirrolidona (PVP), sirviendo como agente reductor y estabilizante respectivamente, además de que se le añadió CuCl_2 el cual ayuda a la formación de las estructuras 1D [63, 64].

En esta síntesis, utilizamos un matraz de bola 50mL, en el cual se agregaron 5mL de EG que se calentó hasta una temperatura de 151°C con agitación magnética de 800 rpm. Cuando la temperatura del EG se estabilizó por completo a los 151°C , se le agregaron $40\ \mu\text{L}$ de CuCl_2 [$4 \times 10^{-3}\ \text{M}$] y nuevamente se dejó la solución a que la temperatura se estabilizara a 151°C (15 minutos aprox.). Al ver que la temperatura no variaba, se empezó la adición simultánea por goteo de 2 mL de AgNO_3 [$1 \times 10^{-2}\ \text{M}$] y 2 mL de PVP [$2 \times 10^{-2}\ \text{M}$] a una velocidad de $10\ \mu\text{L}$ por minuto (Figura 51). A la mitad del goteo se puede apreciar un cambio en la tonalidad de la solución, de ser transparente pasa a una tonalidad naranja y al finalizar el goteo y dejando que la reacción continúe, esta se vuelve a una tonalidad blanca lechosa, lo cual es un indicador que en la solución tenemos presentes AgNp-1D [65-67].

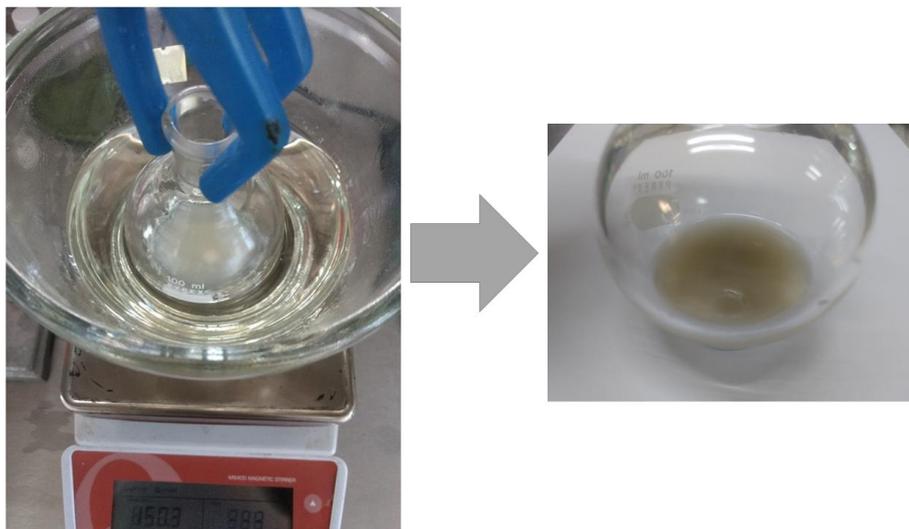


Figura 51 Esquema de la síntesis de obtención de las AgNp-1D por el método de síntesis química con EG + PVP.

3.3 Formación del compuesto PMMA+AgNp.

Una reacción típica para la obtención de nuestro compuesto PMMA + AgNp-0D consistía en: realizar una polimerización en suspensión con la solución de AgNp, anteriormente explicadas, "in situ" [39]. Tomando 9mL de MMA en un embudo de separación al cual se le aplicaron 5 lavados con NaOH 0.15M + uno de H₂O desionizada, de 10mL cada uno, para eliminar el inhibidor (Paramethoxyphenol). Luego en un vaso de precipitado de 100mL depositamos 50mL de la solución con AgNp + 0.5g de peróxido de benzoílo como iniciador + el MMA previamente lavado, todo se calentó a una temperatura ~80°C durante 1hr a 1300rpm en una parrilla magnética para calentar y un agitador eléctrico para mezclar. Después de la hora se retiro la temperatura y se dejó a agitar por 24hrs a temperatura ambiente. La solución final se filtró y el polvo resultante se dejó secar en una estufa a 60°C durante 24hr.

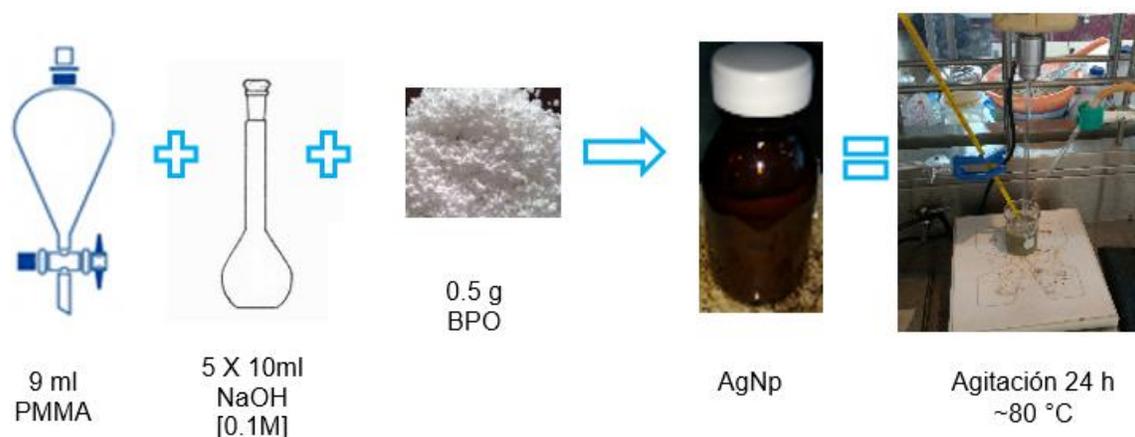


Figura 52. Esquema para síntesis del material compuesto PMMA+AgNp.

Para la obtención del compuesto PMMA + AgNp-1D también consistía en una polimerización en suspensión "in situ" [39]. Ahora tomando 5mL de MMA en un embudo de separación al cual se le aplicaron 5 lavados con NaOH 0.15M + uno de H₂O desionizada, de 6mL cada uno, para eliminar el inhibidor. Luego en un vaso de precipitado de 50mL depositamos 5mL de la solución con AgNp-1D + 0.25g de peróxido de benzoílo como iniciador + el MMA previamente lavado. Todo se calentó a una temperatura 80°C durante

1hr a 700 rpm en una parrilla magnética para calentar y un agitador eléctrico para mezclar. Después de la hora se retiró la temperatura y se dejó a agitar por 24hrs a temperatura ambiente. La solución final se filtró y el polvo resultante se dejó secar en una estufa a 60°C durante 24hr.

3.4 Formación de películas PMMA+AgNp.

Para la formación de las películas de nuestros compósitos se realizó una disolución del material compuesto en un disolvente, como se muestra en la (Figura 53) se realizó en 3 pasos: 1) se tomó en proporción 1gramo de material compuesto por 2ml de disolvente, para tener una relación (1g/2mL) en todas nuestras películas, 2) la disolución se dejó en agitación magnética durante 15 minutos, resaltando que el recipiente se debía mantener cerrado para evitar que el solvente se evaporara y 3) al terminar la agitación se depositó la disolución en toda la superficie de un porta objetos mediante goteo para así posteriormente dejar secar a temperatura ambiente y poder hacer uso de ellas.

PMMA+AgNp - 1g

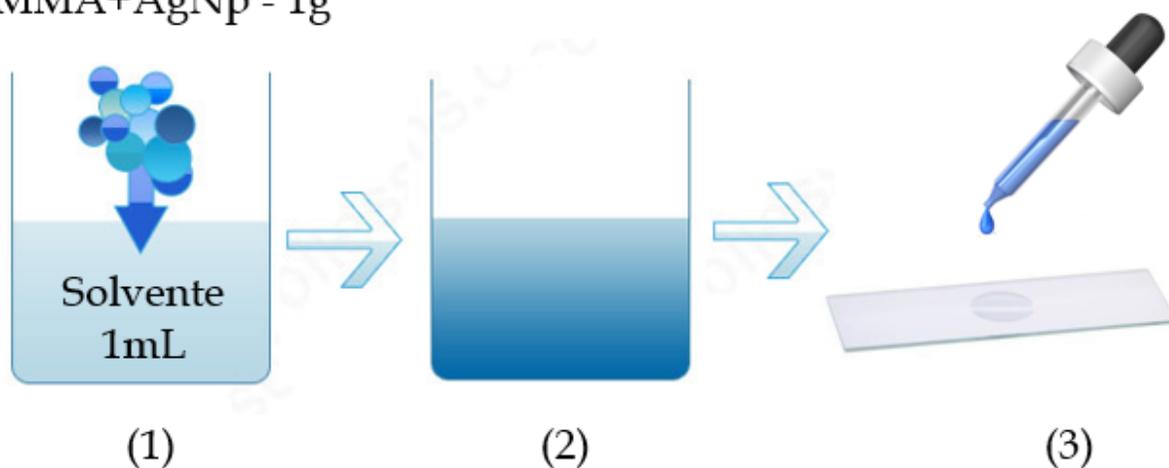


Figura 53. Esquema para la preparación de las películas de material compuesto PMMA+AgNp.

3.5 Prueba de SME.

Las pruebas de SME consistieron en 3 pasos principales (Figura 54):

- 1) tomar las películas previamente fabricadas y se recortaron de distintos largos, 1.0, 1.5, 2.0 y 2.5 cm pero manteniendo un ancho aproximado de 0.2 cm, con esto tener la primer medición requerida, la longitud inicial de la muestra (L_0), para las pruebas de SME para el compuesto con AgNp-1D solo se utilizó el largo de 2.0 cm con el mismo ancho.
- 2) Al tener las tiras de película se realizó la programación de estas, lo cual consiste en calentar las películas hasta una temperatura de 50 °C y después ser estiradas hasta una distancia máxima de estiramiento, obteniendo la segunda medición requerida para la prueba (L_{str}). En este punto de máximo estiramiento se retiraron de la parrilla para que se enfriaran a temperatura ambiente, cabe mencionar que en el proceso de enfriamiento no se dejó de aplicar la fuerza con la que se estiraron para evitar que se contrajeran las muestras.
- 3) Por último, teniendo las muestras programadas y medidas se volvieron a depositar en la parrilla que se encuentra a 50°C de temperatura durante un periodo de 30 segundos, para esperar que se contraiga y posteriormente medir la muestra encogida (L_{shr}), obteniendo nuestra última medición.

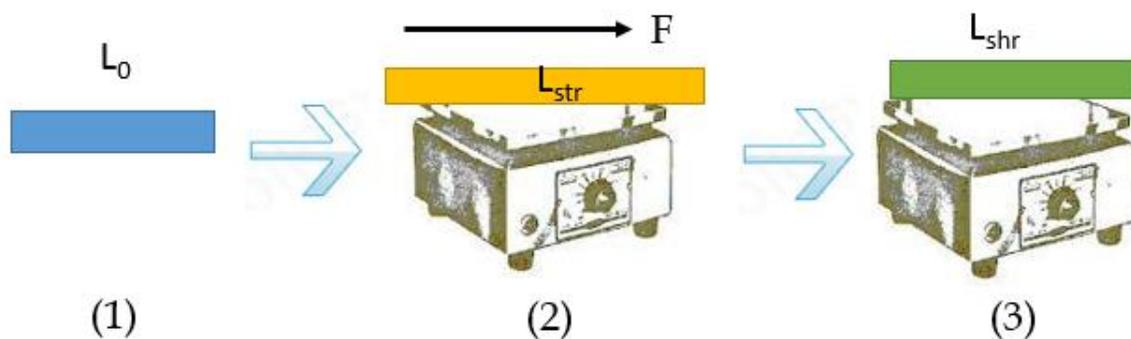


Figura 54. Esquema para la evaluación de las primeras pruebas de SME, donde L_0 = longitud de la muestra recién fabricada, L_{str} = Es la muestra estirada a una distancia y una temperatura determinada para después ser enfriada sin dejar de aplicar el esfuerzo de deformación y L_{shr} = longitud de la muestra después de que se encogió.

4. CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 AgNp-0D

4.1.1 UV-Vis

En nuestro primer caso de síntesis biológicas (Figura 55), se muestra el caso de la síntesis con GT de sobre, la cual nos muestra una señal con un pico no muy definido que empieza a partir de los 350nm hasta los 500nm, esto causo una interrogante sobre el tamaño que estábamos obteniendo con esta técnica de síntesis, ya que con lo reportado en la literatura, para las AgNp-0D con morfología de tipo esféricas y que se encuentran en el régimen nanométrico, el pico del plasmón superficial debe ser agudo y estar en los 400nm [36].

En trabajos anteriores realizados en nuestro grupo de trabajo, sabíamos que con esta técnica de síntesis, las dimensiones de las AgNp-0D podían llegar a tener entre 40 y 60nm de diámetro [60], pero en el trabajo anterior, las relaciones en volumen de GT con respecto al AgNO_3 fueron de 2/1 respectivamente, es decir 10mL de GT/5mL de AgNO_3 , con una cantidad de plata total de 0.54 mg. En cambio para nuestra síntesis, la cantidad de plata utilizada fue de 20 veces mayor, es decir que la concentración total de plata fue de 10.8mg, pero teniendo una relación similar en volumen de GT/ AgNO_3 de 1.5/1. Este cambio de concentraciones se tomó para tener una mayor cantidad de AgNp-0D, lo que no se esperaba fuera que el cambio de tamaños fuera tan significativo.

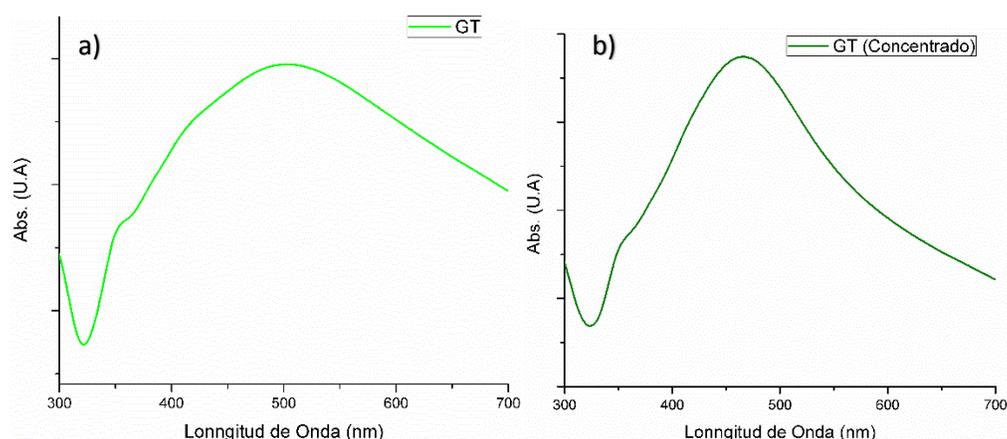


Figura 55. Espectros de UV-Vis de las suspensiones de AgNp-0D, de las síntesis por método biológico de a) Te verde (GT) y b) Te verde concentrado (GT) concentrado.

Para el caso de la síntesis utilizando el GT concentrado en la (Figura 55), se aprecia el UV-Vis donde se aprecia una similitud al compararla con la gráfica de GT de sobre, solo que en la gráfica de GT concentrado, el ancho de la gráfica se ve disminuido, por lo que se puede asumir que tienen una menor polidispersidad, pero ya que el pico resalta entre los 400nm y 500nm es posible que también las dimensiones no estuvieran adecuadas para nuestro objetivo.

En la literatura se tiene reportado que el aumento de la concentración del bioreductor no provoca un cambio significativo hablando del tamaño de las AgNp-0D. Al comparar las 2 síntesis biológicas como se muestra en la (Figura 56), esto se corroboró. Para el caso del GT concentrado no especificaba la relación con respecto a un sobre de té convencional, sin embargo, la concentración era notable al momento de diluirlo en el agua al momento de empezar la reacción y también al meter las muestras al equipo de UV-Vis, ya que en el concentrado se debían de diluir más que la de sobre. Al comparar los espectros del sobre y concentrado se decidió utilizar la síntesis con sobre para mantener los costos, además de ser mucho más práctico.

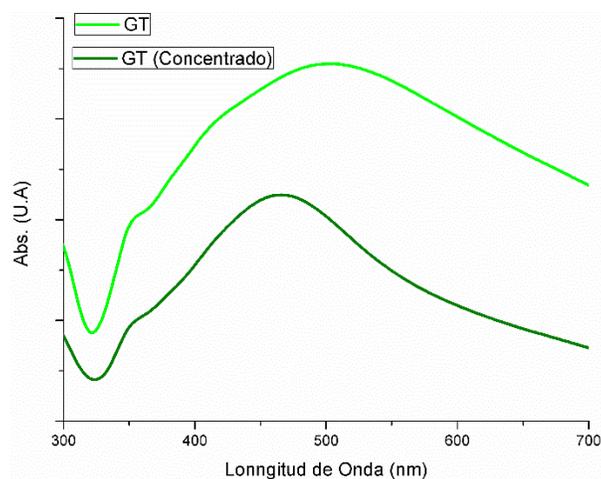


Figura 56. Comparación de síntesis biológicas preparadas con sobre de té verde (verde claro) y concentrado de té verde (verde olivo).

Para el caso de las síntesis químicas, el resultado fue bastante notable en comparación con las síntesis biológicas. La (Figura 57), muestra el espectro para la síntesis utilizando PVP-Glucosa, en la cual se puede apreciar que el pico es definido y que resalta dentro de los 400nm, donde se tiene reportado que en esta longitud de onda las AgNp-0D se encuentran

en el régimen nanométrico, por lo cual fue un gran indicio para poder ser utilizadas para la primer parte de nuestro trabajo.

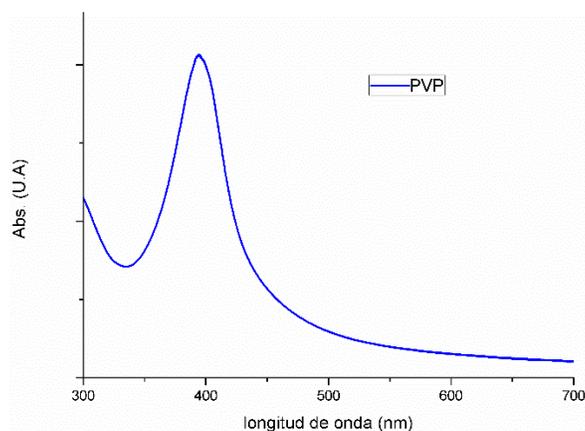


Figura 57. Espectros de UV-Vis de la muestra con nanopartículas de Ag de la síntesis química con PVP.

Posteriormente en la (Figura 58), se muestra el espectro UV-Vis de la síntesis química realizada con NaBH_4 , donde se puede apreciar que dio un espectro similar a la síntesis de PVP-Glucosa, donde también el pico máximo resaltaba en los 400nm en la longitud de onda, pero en comparación con el anterior espectro, el pico resulto ser más agudo, esto podría ser un indicio de que la polidispersidad era menor para esta síntesis química y comparando estas 2 técnicas químicas, posiblemente las AgNp de ambas síntesis tengan tamaños similares.

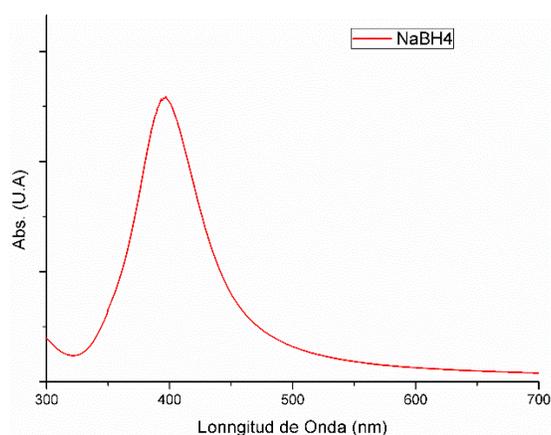


Figura 58. Espectros de UV-Vis de la muestra con nanopartículas de Ag de la síntesis química con NaBH_4 .

Comparando las 3 técnicas de síntesis para la formación de AgNp-0D, como se muestra en la (Figura 59), se puede decir que el método de obtención más sencillo sería la técnica de bio-reducción con GT y la mejor técnica de síntesis si se desean AgNp-0D de tamaños menores a 20 nm los resultados de UV/Vis indican que la mejor opción es la síntesis con NaBH₄, a continuación se presentan los resultados TEM donde fue posible obtener directamente los tamaños y la dispersión de los mismos.

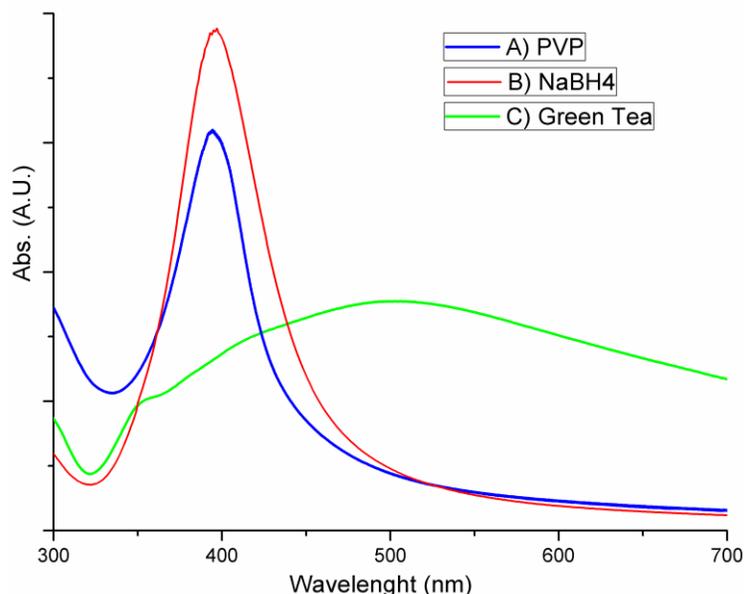


Figura 59. Comparación de los espectros de UV-Vis obtenidos de las diferentes técnicas de síntesis para la formación de las AgNp-0D A) PVP, B) NaBH₄ y C) GT.

4.1.2 TEM

En la (Figura 60), mostramos la micrografía y el conteo de tamaños para la síntesis de GT, la cual con un conteo de 177 nanopartículas, mostró que las AgNp tenían un tamaño de 76.53 ± 37.7 nm y una polidispersidad 55%. También cabe resaltar que como lo habíamos mencionado en la parte del análisis de UV-Vis, estas AgNp tendrían una polidispersidad alta, así como una morfología no tan definida. Esto comprobó lo reportado en la literatura, ya que el análisis del conteo de dimensiones concordó con el espectro UV-Vis, previamente mostrado, como se muestra en la Figura 60 a). El análisis TEM también demostró que las

dimensiones de las AgNp-0D estaban dentro de las dimensiones requeridas para poder ser utilizadas en la siguiente parte del trabajo, la formación del compósito.

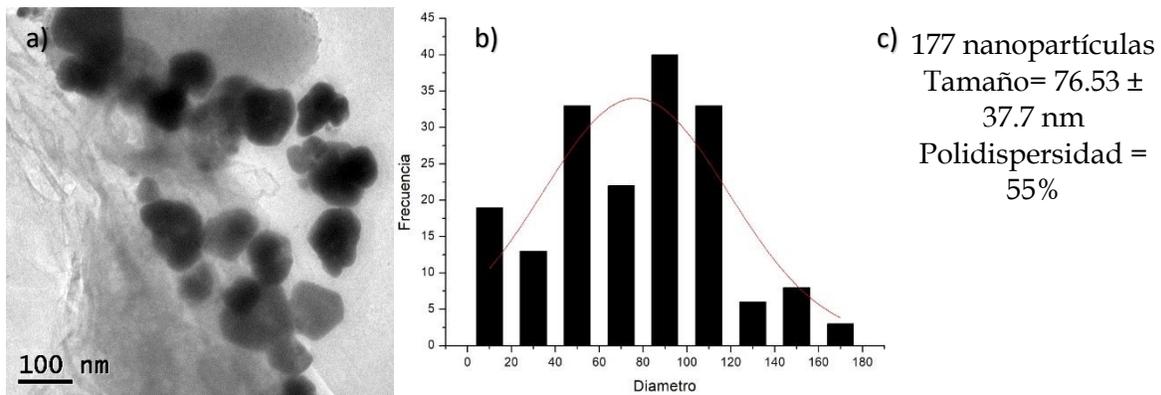


Figura 60. a) Micrografías TEM a 100 nm de la síntesis de biológica con GT. b) Histograma de conteo de tamaños de las AgNp-0D y c) datos estadísticos.

A continuación en la (Figura 61), se muestra el SAED y la micrografía de alta resolución de la síntesis con GT. Al ser indexadas dio como resultado a la familia de planos principales {111}, {220} y {311} los cuales para plata están presentes en un empaquetamiento cúbico centrada en caras (FCC), además que el patrón concuerda con la morfología presente en las AgNp, ya que esta distribución corresponde para AgNp-0D de forma triangular a hexagonal, como la que se presenta.

Para corroborar la familia de planos reportados en el análisis SAED se analizó la micrografía de alta resolución, pero debido al grosor de la muestra, atribuido a la preparación de la muestra, solo se pudo hacer posible encontrar y medir una sola dirección en los planos, cuya longitud fue de 0.239 nm lo cual concuerda para la familia de planos {111}.

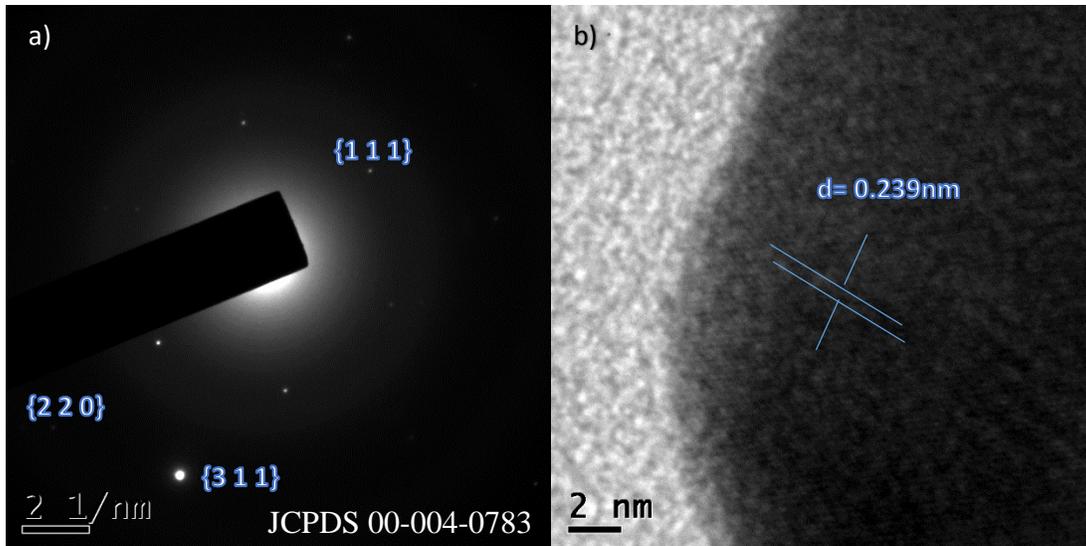


Figura 61. a) Patrón de difracción de área selecta y b) micrografía de alta resolución de las AgNp-0D obtenidas por la síntesis biológica con GT.

Para las síntesis químicas, se les realizaron las mismas técnicas de caracterización, en la (Figura 62), se muestra la micrografía y el conteo de tamaños para la síntesis de PVP-Glucosa, la cual con un conteo de 550 nanopartículas, mostró que las AgNp-0D tienen un tamaño de $12.64 \pm 4.3\text{nm}$ y una polidispersidad del 34%

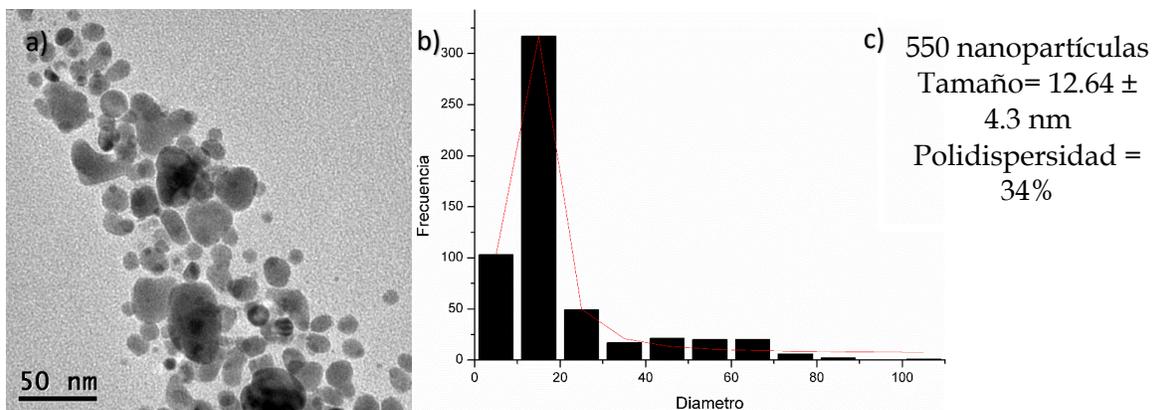


Figura 62. a) Micrografías TEM a 50 nm de la síntesis química con PVP. b) Histograma de conteo de tamaños de las AgNp-0D y c) datos estadísticos.

El indexado para SAED (Figura 63) dio como resultado a la familia de planos principales a $\{111\}$, $\{220\}$ y $\{200\}$, con la que nuevamente estos planos corresponden a un empaquetamiento cúbico centrada en caras (FCC), además de proporcionar que efectivamente la morfología es irregular como en el caso de la síntesis de GT, pero claramente el diámetro es mucho menor, esto debido a la PVP presente a la solución que estabiliza a las AgNp-0D en un cierto diámetro.

Al realizar el análisis de la micrografía de alta resolución, nuevamente por la preparación de la muestra, se midió una sola dirección en los planos, cuya longitud fue de 0.232nm lo cual concuerda para la familia de planos $\{200\}$.

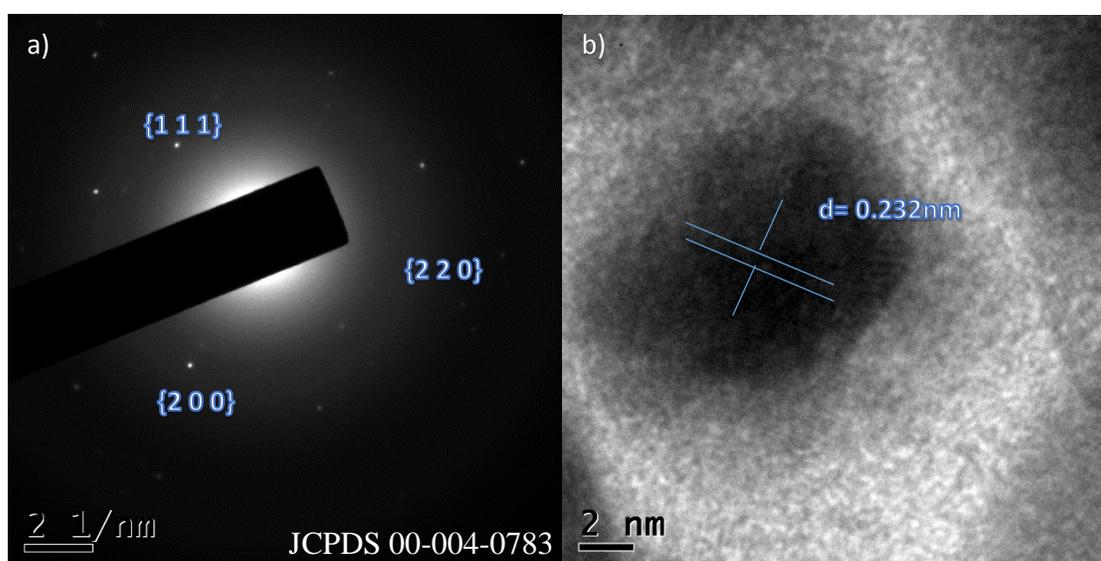


Figura 63. a) Patrón de difracción de área selecta y b) micrografía de alta resolución de las AgNp-0D obtenidas por la síntesis química con PVP.

En la síntesis química con NaBH_4 , la cual con un conteo de 774 nanopartículas y con un tamaño de AgNp de $12.39 \pm 4.8\text{nm}$ y una polidispersidad del 39% (Figura 64). Esta síntesis dio un valor más alto en la polidispersidad en comparación con la otra síntesis química, debido a que existían una gran cantidad de AgNp-0D muy pequeñas en comparación de la síntesis anterior. Pero efectivamente ahora podemos decir que en promedio las dimensiones entre estas 2 técnicas como lo decíamos en la parte de UV-Vis, fueron acertadas.

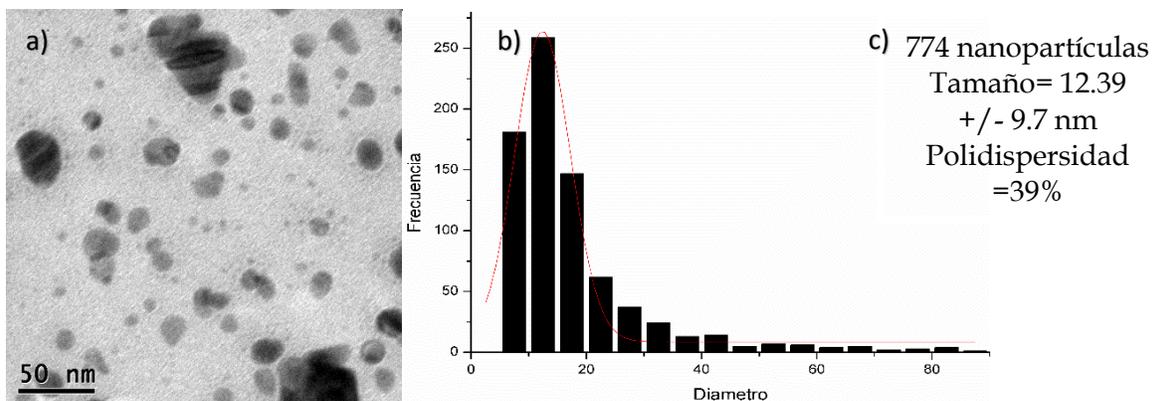


Figura 64. a) Micrografías TEM a 50 nm de la síntesis química con NaBH_4 . b) Histograma de conteo de tamaños de las AgNp-0D y c) datos estadísticos.

En la (Figura 65), se muestra el análisis de SAED y la micrografía de alta resolución para la síntesis de NaBH_4 , donde al ser indexados dio como familia de planos principales a $\{200\}$ y $\{311\}$, en este caso no se pudo obtener más de 2 familias de planos para el análisis de SAED, pero se encontró que estos planos también corresponden a un empaquetamiento cúbico centrada en caras (FCC).

La preparación de las muestras fue un factor muy importante ya que en las muestras anteriores, pero en especial en esta, no se resaltó con claridad la mayoría de los planos presentes y nuevamente solo se midió una sola dirección en los planos en el análisis de la micrografía de alta resolución. La cual su longitud fue de 0.204nm y concuerda para la familia de planos $\{200\}$.

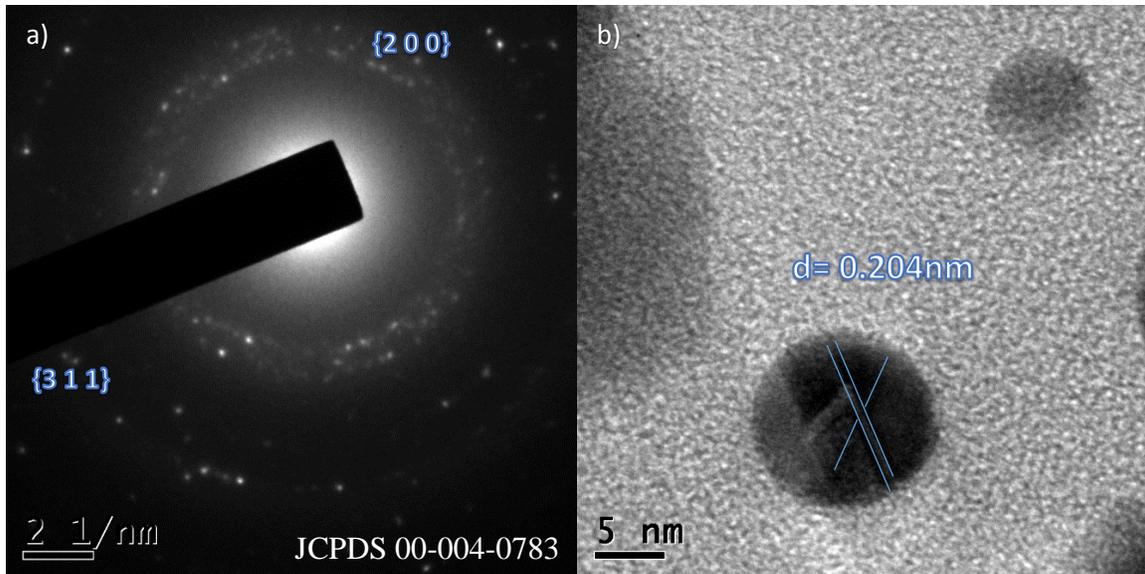


Figura 65. a) Patrón de difracción de área selecta y b) micrografía de alta resolución de las AgNp-0D obtenidas por la síntesis química con NaBH_4 .

Tomando en cuenta los resultados, las AgNp-0D como se muestra en la (Tabla 3), las síntesis que tuvieron una mejor morfología y menor polidispersidad, fue la síntesis química de PVP-Glucosa. Esto como lo veremos más adelante fue un factor importante para las pruebas de SME.

Tabla 3. Resultado general de la distribución de tamaños de las diferentes síntesis de AgNp-0D.

Síntesis	Diámetro [nm]	Polidispersidad[%]
GT	76.53 +/- 37.7	55
PVP-Glucosa	12.64 +/- 4.3	34
NaBH_4	12.39 +/- 4.8	39

4.1.3 Compósito con AgNp-0D.

Para las síntesis del compósito y del blanco de PMMA, como se muestra en la (Tabla 4), se realizaron varias polimerizaciones manteniendo constante la temperatura de polimerización de 80°C y variando: el medio en el que se encuentran las AgNp-0D y en el que se realizaron las polimerizaciones (GT sobre y concentrada, PVP-Glucosa, NaBH_4), la cantidad de iniciador, el número de rpm utilizadas en la agitación, la concentración de AgNp

presente en el medio, la atmósfera presente y el rendimiento de la polimerización como se muestra en la (ecuación 4), donde se tomó como densidad del MMA de (0.940 g/mL) [39].

Tabla 4. Condiciones de polimerización para la formación del compuesto PMMA+AgNp-0D.

Muestra	Medio	Iniciador [g]	Agitación [rpm]	AgNp [M]	Atm.	Rendimiento [%]
A	GT (S)	0.5	Baja	1x10 ⁻²	Amb.	71.21
B	GT (C)	0.5	2000	1x10 ⁻²	Amb.	3.49
C	GT(S)	0.5	2000	1x10 ⁻²	Amb.	4.37
D	PVP	0.5	1300	1x10 ⁻²	Amb.	4.41
E	GT(S)	0.5	1300	1x10 ⁻²	Amb.	4.91
F	GT (S)	0.6	1300	1x10 ⁻²	Amb.	4.14
G	GT (S)	0.5	1200	5.6x10 ⁻³	Amb.	12.96
H	NaBH ₄	0.5	2000	5.6x10 ⁻³	Amb.	4.34
I	NaBH ₄	0.5	700	1x10 ⁻²	Amb.	26.26
AN1	GT (S)	0.5	1300	1x10 ⁻²	N ₂	5.60
AN2	GT (S)	0.56	1300	1x10 ⁻²	N ₂	4.91
AN3	GT (S)	0.58	1300	1x10 ⁻²	N ₂	6.86
PMMA ₁	X	0.5	1300	X	Amb.	5.35
PMMA ₂	X	0.5	650	X	Amb.	14.18
PMMA ₃	X	0.5	500	X	Amb.	23.65

$$\frac{g_{\text{compósito}}}{(mL_{\text{monomero}} * \rho_{\text{monomero}})} * 100 = \%R$$

Ecuación 4

Como se puede apreciar, en la mayoría de las polimerizaciones se obtuvieron rendimientos bastante bajos a diferencia de las marcadas en azul. Al comparar las muestras no marcadas en azul, no había una variación considerable al tomar en cuenta las variables de la polimerización. Solamente al compararlas con las muestras en azul, se identificó que las muestras fueron agitadas de manera mecánica y las muestras en azul de manera magnética.

En este punto encontramos que la agitación es un factor importante en la formación del compuesto, ya que al utilizar la agitación mecánica el vórtice de agitación era notablemente mayor. Si comparamos solo las muestras del blanco (PMMA), las síntesis PMMA₁ y PMMA₂, donde solo hay un cambio en la agitación de 1300 a 650rpm con agitación mecánica, mejoró el rendimiento de 5.35% hasta 14.18% y la polimerización con agitación magnética, la síntesis PMMA₃ tuvo un rendimiento del 23.65% un cambio bastante significativo.

Posteriormente tomando las muestras que fueron realizadas con agitación magnética, como se muestra en la (Tabla 5), hay un cambio bastante amplio entre la síntesis A y las demás. En la síntesis A utilizamos un matraz en vez de un vaso de precipitados, esto generó que con un menor vórtice de agitación, una mayor cantidad de cadenas de monómero reaccionaran y formaran más cantidad de polímero, mencionamos que se cometió en el primer experimento (muestra A) la falla al no anotar el número de las rpm utilizadas ya que en definitiva, la agitación es un factor importante para la formación de nuestro compuesto.

Tabla 5. Síntesis de material compuesto PMMA+AgNp-0D con agitación magnética.

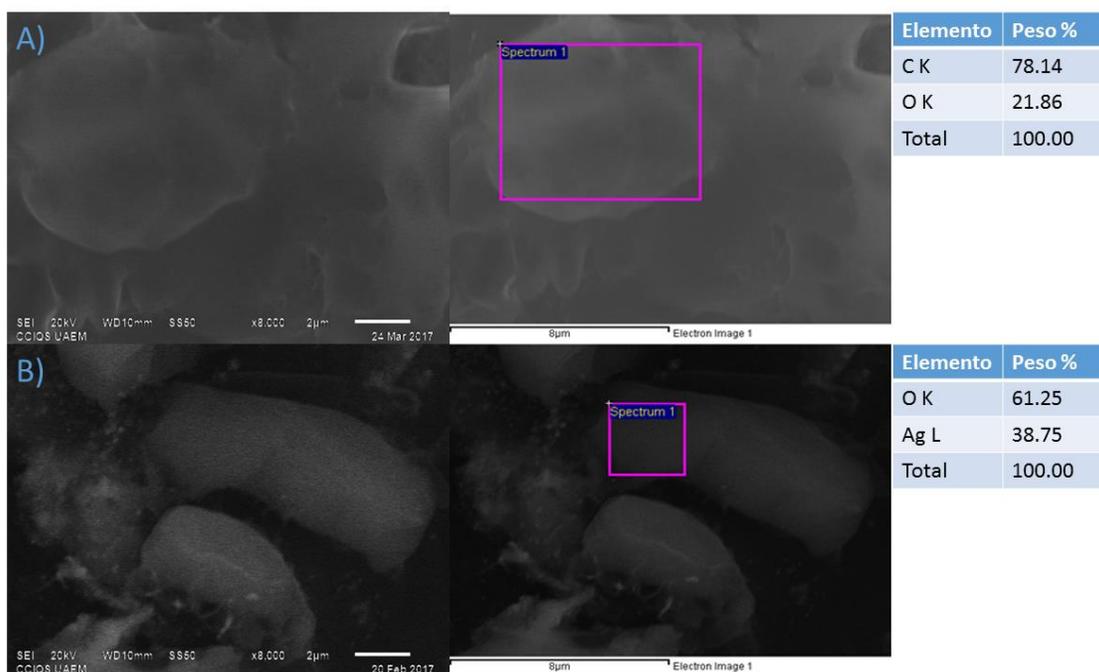
Muestra	Medio	Agitación [rpm]	AgNp [M]	Rendimiento [%]
A	GT (S)	Baja	1×10^{-2}	72.03
G	GT (S)	1200	5.6×10^{-3}	12.96
I	NaBH ₄	700	1×10^{-2}	26.26
PMMA ₃	X	500	X	23.65

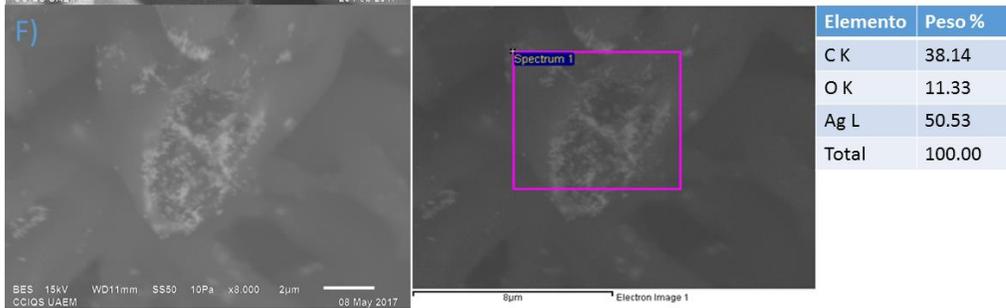
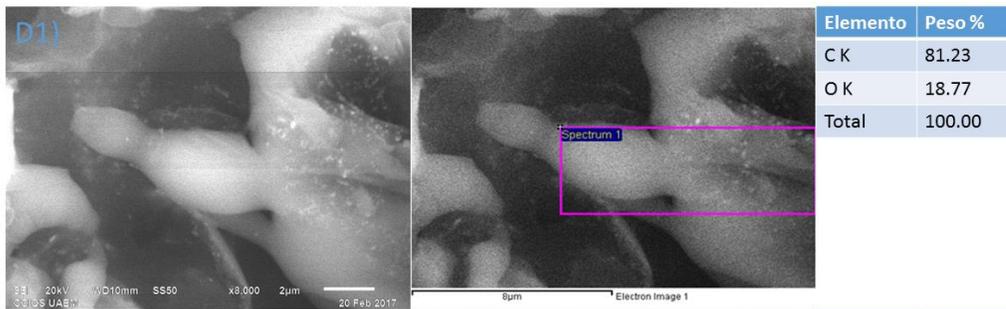
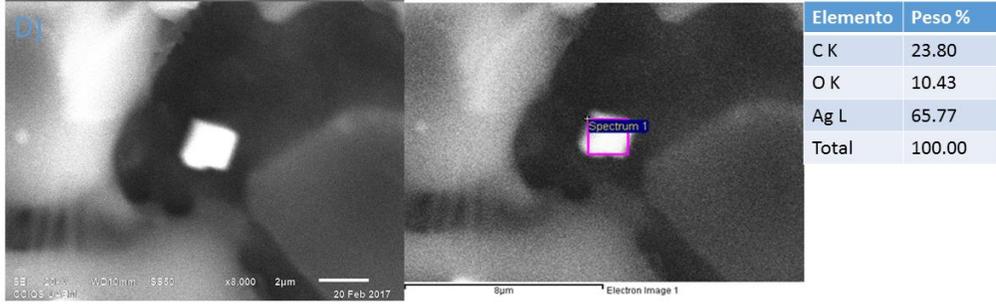
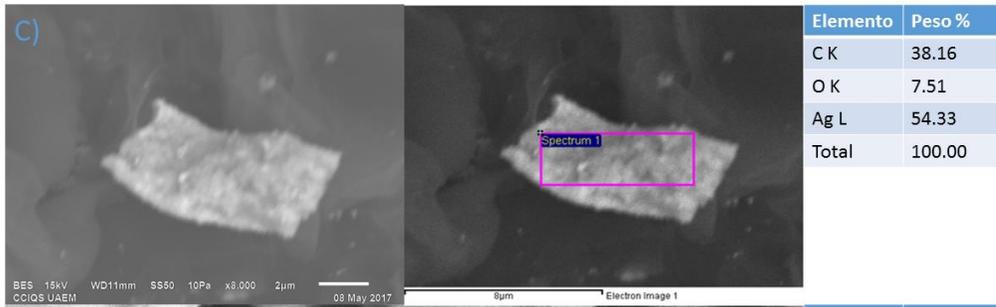
Otro aspecto importante a resaltar entre estas síntesis con agitación mecánica y agitación magnética, es que para la síntesis con agitación mecánica el compuesto tenía un aspecto pulverulento y la de agitación magnética un aspecto plástico.

4.1.4 SEM/EDS.

Los compósitos se metieron a analizar en el microscopio SEM junto con el análisis de EDS, donde todas las muestras se midieron a una magnificación 8000x con electrones secundarios (SEI) y solo algunas muestras se pudieron medir con electrones retrodispersos (BES) debido al mantenimiento del equipo. El voltaje de operación se manejó de entre 15kV y 20kV esto porque algunas de nuestras muestras se deformaban demasiado debido al calor, como lo explicaremos más adelante.

A continuación mostramos las imágenes de SEM y los resultados de EDS para las muestras realizadas sin nitrógeno presente en el medio:





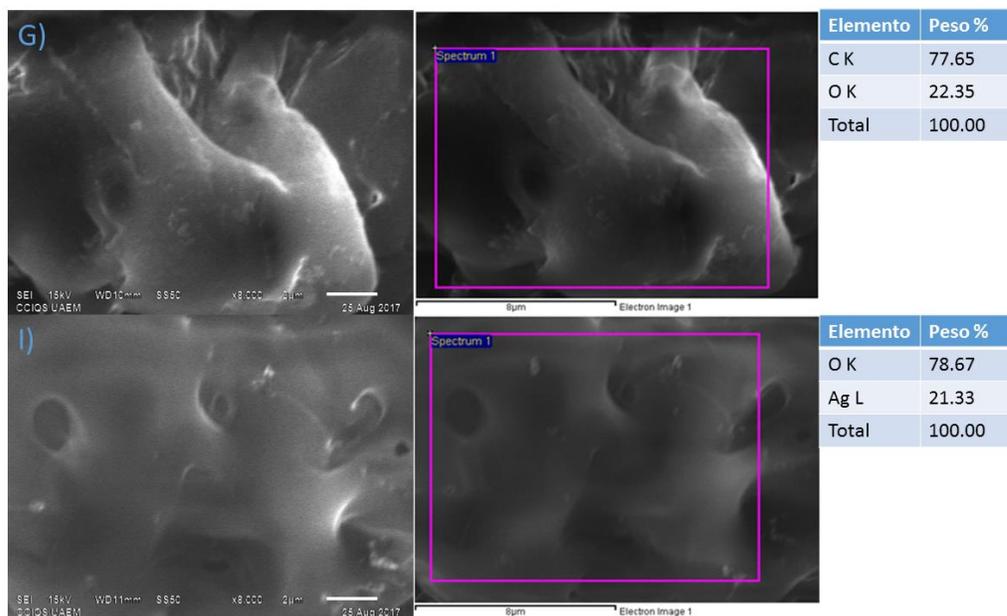


Figura 66. Micrografías SEM a x8000 y análisis EDS de los compósitos PMMA+AgNp-0D y sin atmósfera de N₂ que aparecen en la Tabla 4 con excepción de las muestras E y H.

Analizando las muestras con agitación mecánica (B, C, D, F), como se muestra en la (Figura 66), podemos apreciar que los valores de Ag van desde 38% hasta 65%, aunque este primer valor corresponde para la muestra B, donde al momento de realizar el análisis tuvimos un pequeño problema con el microscopio y no marco la cantidad presente de carbono en la muestra, por lo cual este valor podría ser aún más bajo.

Para solucionar esto, se comparó la intensidad de la señal del EDS en la muestra B, que era la muestra preparada con el concentrado de GT, con las demás muestras preparadas con GT y agitación mecánica. Junto con esta comparación realizamos otra, utilizando mapeo químico de la muestra B y la muestra C, (Figura 67), la cual marcó una amplia diferencia entre estas 2. En ambos casos de comparación, la cantidad de Ag en la muestra B era menor con respecto a las demás síntesis, por lo que la decisión de eliminar esta síntesis desde la elaboración de las AgNp-0D debido a los costos, se reafirmó.

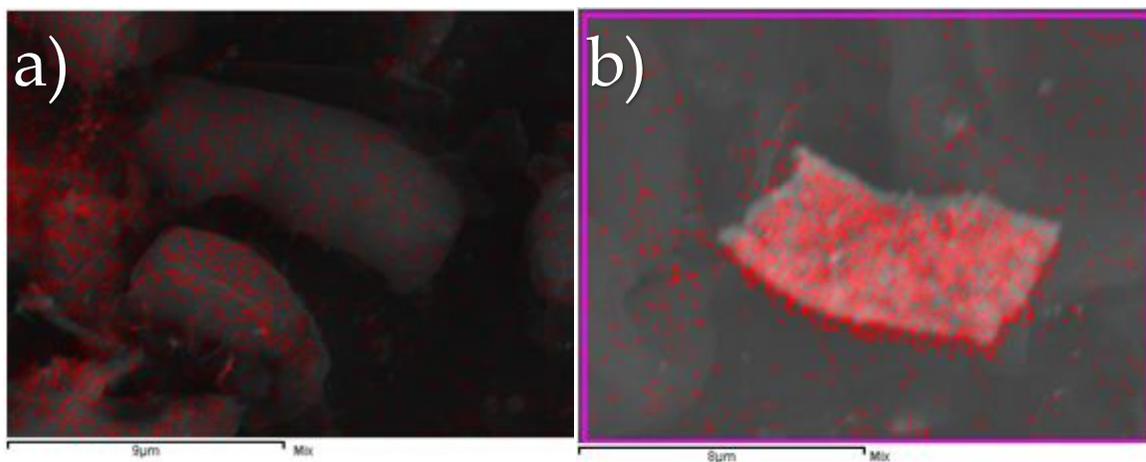


Figura 67. Comparación de los mapeos químicos de los compósitos PMMA+AgNp-0D de la a) muestra B y b) la muestra C.

Algo curioso con este resultado, fue que la síntesis B tuvo el menor rendimiento dentro de nuestro proceso de experimentación, lo que nos dice que además de la agitación, el medio también podría influir en la polimerización, debido a la concentración de GT utilizado en la síntesis de las AgNp-0D, este resultado fue sorpresa ya que no teníamos contemplado esta variable en nuestro proceso de polimerización, puesto que esta síntesis solo se realizó para ver si la concentración en el GT provocaría una mayor adición de AgNp al polímero.

Otra muestra que causo interés dentro de estas muestras con agitación mecánica, fue la muestra D, la cual corrobora lo dicho anteriormente. Esto ya que como se puede apreciar en la (Figura 66 D1) no hay presencia de plata en la zona de análisis, esto ocurrió en varias zonas hasta que llegamos a encontrar una pequeña acumulación de Ag (Figura 66 D), Al revisar la literatura [37], encontramos que el PVP y el PMMA no son afines entre sí. Eso nos dice que el medio en donde tenemos las AgNp-0D efectivamente afecta directamente en la adición de estas así como el rendimiento de la polimerización. A lo que en este punto, se decidió eliminar la muestra D para los pasos siguientes del trabajo.

Por lo que para toda las demás muestras con agitación mecánica y sin nitrógeno en el medio (C y F) se les llevo al siguiente paso en la experimentación.

Esta separación de análisis en las muestras con agitación mecánica y agitación magnética, fue debido a que encontramos que solo había presencia de Ag en las síntesis realizadas con agitación mecánica y había una ausencia de Ag en las síntesis con agitación magnética (A, G, I).

Esto podría haber sido un inconveniente para hacer uso de estas muestras con agitación magnética en los pasos siguientes del trabajo, pero nos dio como resultado que la agitación además de influir en el rendimiento, afecta directamente en la adición de AgNp.

Para corroborar este resultado, descubrimos que en la literatura donde nos basamos para proponer esta técnica de síntesis, reporta que el objetivo de la agitación es crear pequeñas esferas de monómero [39] (Figura 68), de tal manera que las AgNp fueran más propensas a depositarse en la superficie del monómero por haber una disminución en la energía libre entre estas 2 esferas (MMA-AgNp) además de que esta deposición es ayudada por la energía de repulsión interfacial de los medios. Así que por lo tanto al aumentar las revoluciones obtenemos un diámetro menor en las esferas de MMA, aumentando la adición de AgNp. Esto influye en el rendimiento, debido a que al confinar al monómero, con AgNp, la cadena se ve interrumpida y no se lleva más acabo la reacción y si a esto le sumamos los posibles contaminantes del medio, como radicales libres externos u otras biomoléculas que se encuentran en el medio de la reacción, la cual contiene las AgNp-0D, en efecto el rendimiento se ve afectado.

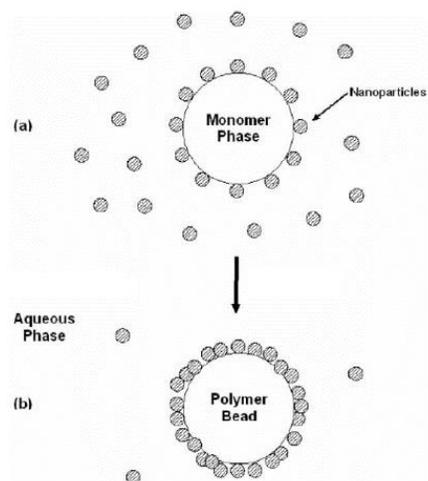


Figura 68. Esquema de la adición de las AgNp-0D por el método de polimerización por suspensión en el polímero PMMA [39].

Esto nos condujo a 2 preguntas: 1) si las AgNp estaban conteniendo el monómero, pero aun así seguía la reacción, es posible que tuviéramos pequeñas cantidades de polímero que eliminábamos con el filtrado y 2) ¿Porqué para las muestras con agitación magnética no había indicios de Ag en los análisis EDS?, si la interacción del GT aumentó el rendimiento y este medio era el que contenía a las AgNp-0D, en especial para la muestra A ya que fue la muestra con mayor rendimiento.

Para resolver la primer pregunta se decidió atacarlo de 2 maneras distintas, la primera seria utilizar un filtro mucho más pequeño al que estábamos utilizando y la segunda, después de la polimerización dejar que se evaporara por completo la solución y medir el peso final del vaso de precipitado junto el contenido de la reacción.

La muestras que se utilizaron para resolver estas preguntas fueron la muestra AN2 y AN3 debido a que la polimerización anterior fue ver el efecto de la atmósfera de N₂ en la reacción, pero al no haber un cambio considerable decidimos utilizar el equipo montado con el suministro de nitrógeno presente y realizar las 2 nuevas variantes en el método, un filtro más pequeño (AN2) y evaporación de la solución completa sin filtrar (AN3), todos los demás pasos expuestos para la polimerización se mantuvieron iguales.

Como resultados para la primera pregunta: la muestra AN2, como se aprecia en la (Figura 69), en efecto tenemos microcompósito formado atrapado dentro de nuestro filtro. Para corroborar que posiblemente tuviéramos cantidades más pequeñas de este microcompósito le aplicamos un mapeo químico.

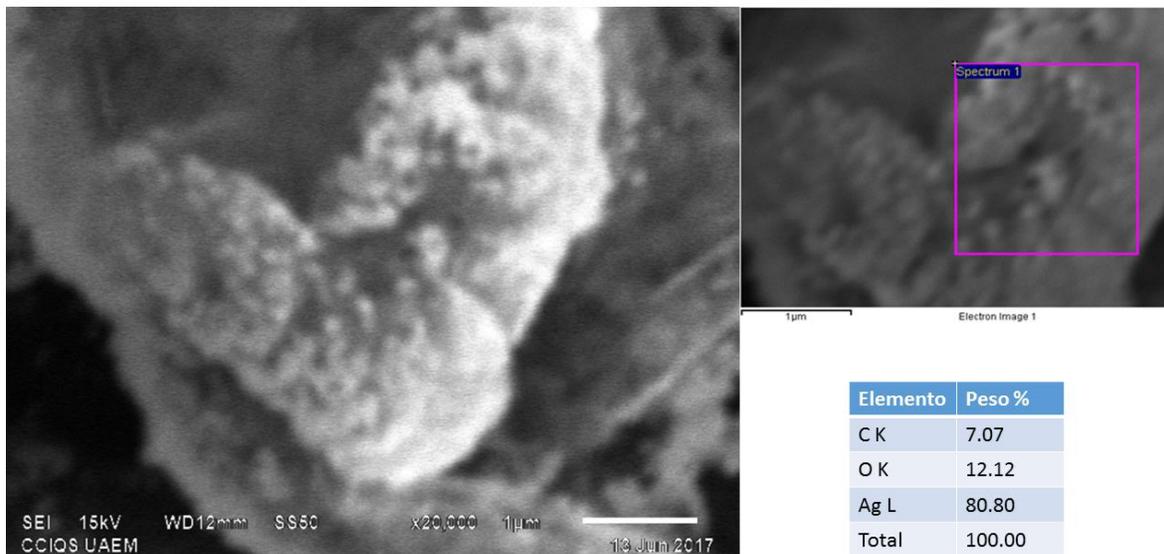


Figura 69. Micrografías SEM a x20,000 y análisis EDS del filtro utilizado en el compuesto PMMA+AgNp-0D y con atmósfera de N₂

En la (Figura 70), donde se nota la presencia de Ag en todo el filtro, lo que nos demuestra que estamos obteniendo compuesto de dimensiones menores a las que podemos analizar con SEM.

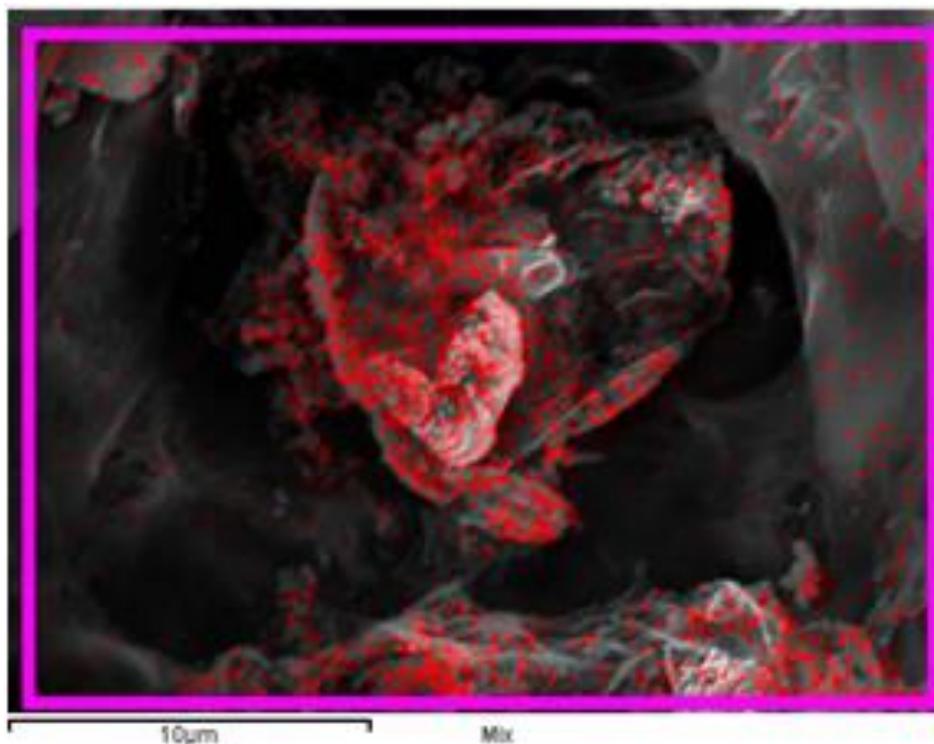


Figura 70. Mapeo químico del filtro utilizado en el compuesto PMMA+AgNp-0D y con atmósfera de N₂

Para corroborar lo dicho anteriormente utilizamos el método de evaporación del medio en donde se realizó la síntesis de polimerización donde: primero se pesó el vaso totalmente seco y después se dispuso de el para la polimerización. Al momento de haber terminado la polimerización, colocamos el vaso de precipitado con el contenido de la reacción en una estufa durante 36 horas, la cual se mantuvo a una temperatura de 60°C. Terminando las 36h notamos que la muestra se había depositado y adherido en el fondo del vaso de precipitado, esto no fue un inconveniente al inicio, ya que se pesaría por completo el vaso y el compuesto. Al pesar el vaso efectivamente notamos que había un pequeño aumento en el rendimiento, la diferencia de la muestra AN3 fue de 0.17g con respecto a la muestra AN2, lo cual equivale en un aumento de casi el 2% en el rendimiento. Esto aún seguía siendo demasiado bajo, pero recordemos que estas muestras también fueron realizadas con agitación mecánica y que responde la primer pregunta, en las síntesis con agitación mecánica, si se estaba obteniendo una cantidad de micro o casi nanocompuesto en la polimerización y que al momento de

filtrar el compósito estábamos perdiendo una cantidad de este. Confirmando que la agitación con la que realizamos el compósito determina la cantidad de AgNp-0D depositadas en nuestro compósito y que entre mayor sea la cantidad que adicionamos, menor será el rendimiento.

Para la segunda pregunta descubrimos que en efecto la interacción del medio con el MMA y la baja agitación aumentaba el rendimiento, pero al no tener una señal de Ag por medio del EDS, decidimos basarnos en la teoría de que la plata había sido embebida al momento de la polimerización y que las AgNp-0D habían sido cubiertas en totalidad, por lo que las señales para la detección del EDS eran obstruidas y evitaran que fueran medidas por el equipo o que estuvieran bajo el límite de detección. Por lo cual aun sin responder esta pregunta, se decidió proceder en el siguiente paso de la experimentación con las muestras de agitación magnética y corroborar esta teoría, ya que si la muestra quedaría lisa al momento de formar la película, sería más posible que las señales se detectaran por el equipo.

4.1.5 Formación de películas.

Para la realización de las películas, tomamos la relación de 1g de compósito con 2mL de disolvente, cabe mencionar que debido a los rendimientos de algunas síntesis, esta relación se ajustó pero manteniendo esta proporción [68].

Al inicio de la experimentación se propuso utilizar acetona como disolvente, la cual se tenía reportado que era un buen disolvente para el PMMA. Pero al momento de utilizar este disolvente en los compósitos y en el blanco de PMMA, notamos que el compósito no se disolvía en su totalidad y que el PMMA se tardaba bastante en disolver, por lo que decidimos probar otros disolventes (Acetona, Cloroformo y Tolueno) para realizar la formación de las películas.

Como se muestra en la (Tabla 6), algunas muestras se les sometieron a distintos disolventes, pero por el rendimiento de estas, nos limitamos a una sola prueba en el disolvente escogido. Esto no fue problema para la reproducibilidad de nuestro experimento ya que como lo

vimos en la parte de los resultados de SEM, las muestras con agitación mecánica y las de agitación magnética tuvieron cantidades de plata parecidas entre sí.

Tabla 6. Pruebas de los diferentes disolventes utilizados para la fabricación de las películas del material compuesto PMMA+AgNp-0D.

Muestra	Acetona	Cloroformo	Tolueno
A	-	O	-
C	X	X	
E	X	-	-
F	-	X	-
G	-	O	-
H	-	X	-
I	X	O	-
AN3	-	-	X
PMMA	-	O	-

En la (Tabla 6), las pruebas marcadas con una X, son aquellas que al momento de tratar de disponer de estas disoluciones y depositarlas en el portaobjetos para que se evaporaran y formaran las películas, el compuesto tomaba forma de pequeños cristales parecidos a vidrios rotos y no una película uniforme.

Notamos esta tendencia desde la prueba AN3, donde solo se utilizó el disolvente (tolueno) para tratar de despegar la muestra del fondo del vaso de precipitado y formar la película, donde la muestra volvía a formar estos pequeños cristales por separado en el portaobjetos.

Todas estas pruebas donde se formaban estos cristales eran aquellas que se habían realizado con agitación mecánica y tenían un alto contenido de Ag en el análisis EDS.

Esta gran cantidad de Ag era la causante de este problema, debido a que la Ag evitaba que el compuesto se disolviera por completo y que para la parte de compuesto que se lograba disolver, al momento de que la solución secaba, el compuesto se recristalizaba. Esta recristalización evito que las muestras con agitación mecánica pudieran ser utilizadas en las pruebas de SME debido a que no teníamos una película que manipular.

En caso contrario, las muestras con agitación magnética, todas ellas se pudieron formar en película, como se muestra en la (Figura 71), pero en estas muestras aún quedaba la duda si había presente Ag, ya que en las pruebas anteriores para el análisis EDS de estas muestras en su forma recién obtenida (después de la polimerización), no había indicios de Ag, por lo que las muestras se llevaron nuevamente al SEM para analizar en su forma de película y corroborar si de esta forma encontrábamos rastros de Ag en ellas.

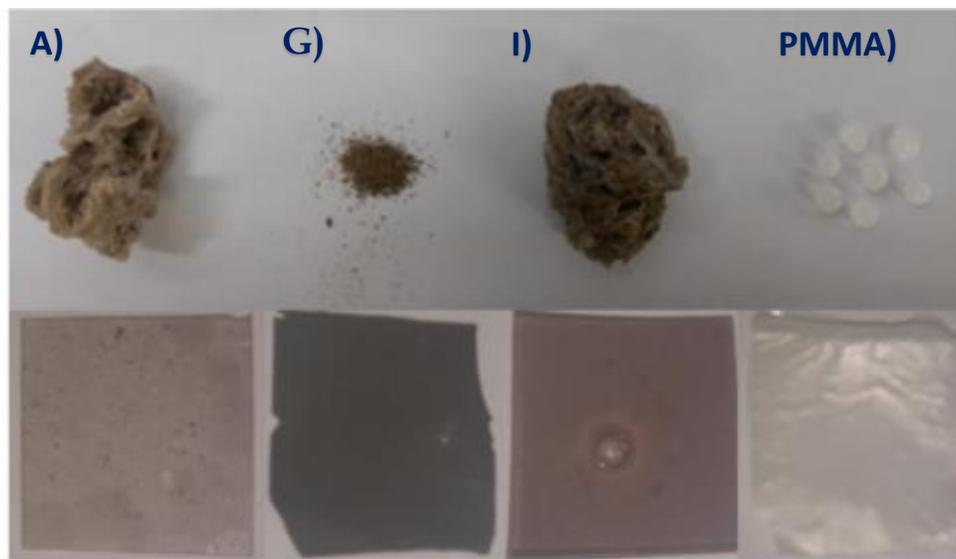


Figura 71. Formación de las películas de material compuesto PMMA+AgNp-0D de las muestras A, G e I, utilizando cloroformo como disolvente.

4.1.6 SEM/EDS (Agitación Magnética).

Como se muestra en la (Figura 72), al comparar los análisis de EDS de las muestras con agitación magnética recién polimerizada (A, G, I) y después de haber sido formada en película, claramente resaltan las señales con la presencia de Ag, donde las cantidades en porcentaje en peso (%w) fueron de 0.74, 0.51 y 0.27 respectivamente. Esta cantidad con respecto a las demás polimerizaciones es bastante considerable, pero responde la última pregunta planteada. Ya que en efecto hay plata presente en las muestras con agitación mecánica, pero debido a que esta es embebida al momento de la polimerización, estas AgNp-0D son atrapadas por el PMMA y las señales no pueden ser detectadas por el equipo, esta respuesta también fue comprobada de manera visible, ya que al momento de realizar la disolución de la muestra en el disolvente, ciertas acumulaciones parecidos a pequeños granos de arena quedaron depositados en el fondo del vaso donde se realizó la disolución. Esto debido a que si la AgNp-0D no interactuó con el PMMA al momento de que el disolvente la libero de este embebido la plata solo se depositó al final del matraz.

Pero nuevamente en este punto nos causó una interrogante, si la muestra A y la G tuvieron condiciones similares en el proceso de polimerización, con la excepción de que la concentración de Ag en la muestra G era menor que en la muestra A. Este cambio debió generar una rendimiento mayor en la polimerización para el caso de la muestra G en comparación de la muestra A (26% contra 72%) en rendimiento. Pero como esto no fue así, para corregir este bajo rendimiento, la Ag presente en la muestra G debería ser mayor, lo cual tampoco resulto de esa manera (0.51%w contra 0.74%w). Que era lo que estaba generando este cambio de resultados con lo antes dicho. Nota, la señal presente de cloro (Cl) en las películas es debido al cloroformo utilizado en la fabricación de estas.

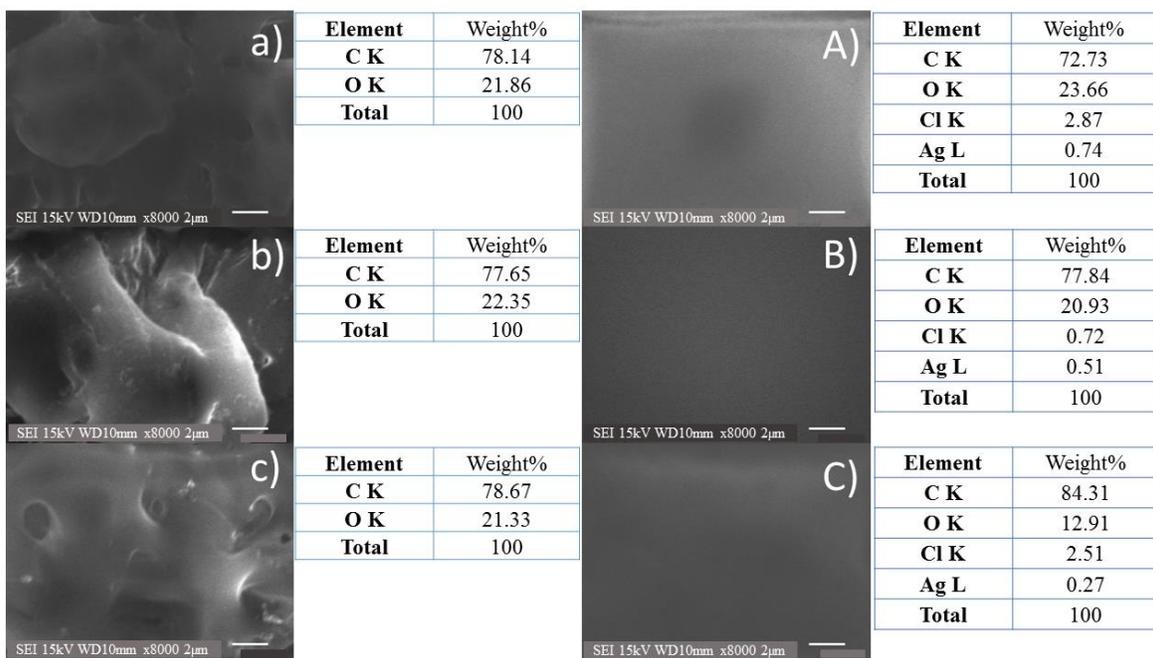


Figura 72. Micrografías SEM a x8000 y análisis EDS del material compuesto PMMA+AgNp-0D de las muestras con agitación magnética recién formadas A, G, e I para a), b) y c) respectivamente y después de formar las películas A), B), y C) con sus porcentajes en peso correspondientes.

4.1.7 DSC/TGA.

Como lo mencionamos con anterioridad, la temperatura de transición vítrea T_g nos indica en que punto de temperatura el material manifiesta la propiedad de SME, por lo que si la adición de las AgNp-0D modificaba esta temperatura, queda comprobado nuestra hipótesis, pero aún queda la pregunta si esta adición desplaza esta T_g hacia temperaturas menores o mayores de lo que se tiene reportado para el PMMA. En la literatura nos marca que para el PMMA está T_g está dentro de los 105-110°C [69], pero para no tener duda de esto junto con nuestros compósitos analizamos nuestro polímero.

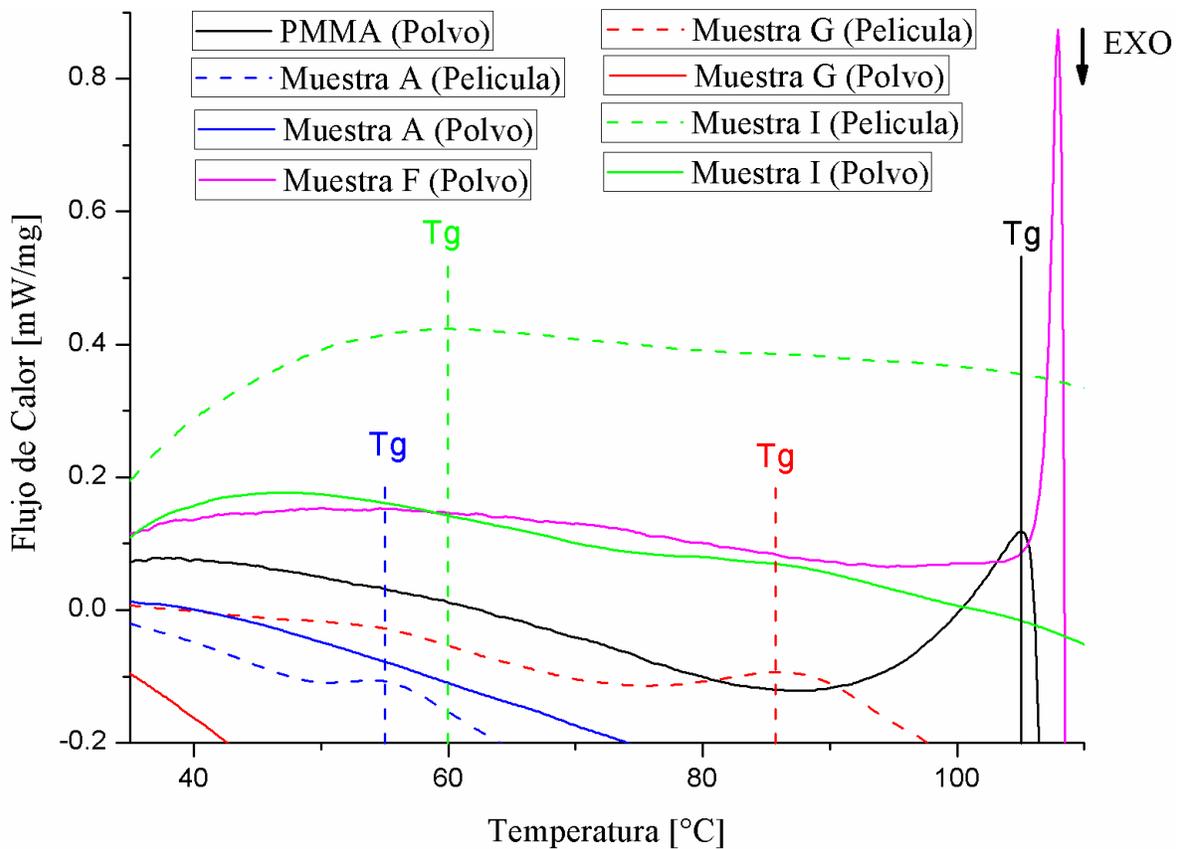


Figura 73. Termograma DSC de las muestras con agitación magnética (A, G, e I) recién fabricada (línea continua) y después de formar la película (línea punteada) así como la muestra F de agitación mecánica, para comparar la diferencia en la T_g con respecto a la cantidad de Ag agregada en el compuesto.

Como se aprecia en la (Figura 73), encontramos que la T_g para nuestro PMMA está en los 105°C. Además comprobamos que nuestra hipótesis es acertada, ya que la adición de AgNp-0D desplazo la T_g en ambos sentidos en el eje de la temperatura.

En la (Figura 73), en la muestra F se puede apreciar que la gran adición de AgNp (50%W) aumenta la temperatura a la que la T_g del polímero de 105°C a casi 108°C este desplazamiento a temperaturas mayores es debido a que la gran cantidad de AgNp tiende a disipar la mayoría del calor suministrado, lo cual para que la T_g ocurra se requiere de una mayor temperatura. También debido de que estas AgNp-0D en su mayoría se encontraron en la superficie del compuesto esta disipación de calor fue más notable.

Para las muestras restantes resalta el hecho de que en su forma de compósito recién fabricado no hay la presencia de esta T_g , mas sin embargo en la forma de película la presencia de esta transición vítrea es notable. Este cambio de entre polvo (como nombramos al compósito recién fabricado) y película, se debió al embebido de las AgNp en el polvo, al llegar a temperaturas cercanas a la T_g del PMMA solo, las AgNp-0D actuaran de una manera y evitaran ver este cambio de transición.

Las muestras A, G e I en su forma de película, se puede apreciar claramente que el desplazamiento se lleva a menores temperaturas 55, 86 y 60°C respectivamente. Pero este cambio no correspondía directamente a la cantidad de Ag en %w encontrada por el análisis de EDS de 0.74, 0.51 y 0.27%w respectivamente. Para las 2 primeras muestras esta respuesta térmica resulta algo evidente, ya que la muestra A contenía mas Ag que la muestra G, pero la muestra I, la cantidad de Ag era menor en comparación de las otras 2 pero aun así su desplazamiento de T_g se podría comparar con la de la muestra A, pero la cantidad presente en esta es de casi 3 veces más que en la muestra I.

Este cambio de T_g con respecto a diferentes contenidos de Ag no se tenía reportado, ya que se decía que la adición directa de más AgNp-0D modificaba directamente el SME, pero en este punto quedaba en duda esta afirmación.

Con este análisis de DSC marcamos como temperatura de trabajo para nuestras pruebas la temperatura de 50°C ya que posiblemente a temperaturas cercanas de los 60°C, (Figura 73), las películas serian difíciles de manipular al momento de realizar los estiramientos debidos para las pruebas.

Para obtener mayor información sobre lo que estaba posiblemente ocurriendo con este cambio en la T_g , se procedió a realizar un análisis de TGA, donde se muestra los cambios de descomposición en el compósito, (Figura 74), principalmente en la cadena polimérica de este, lo cual nos daría una aproximación de lo que estuviese ocurriendo y lo cual llevaba a este cambio de T_g sin tener que ver directamente en la cantidad de Ag adicionada.

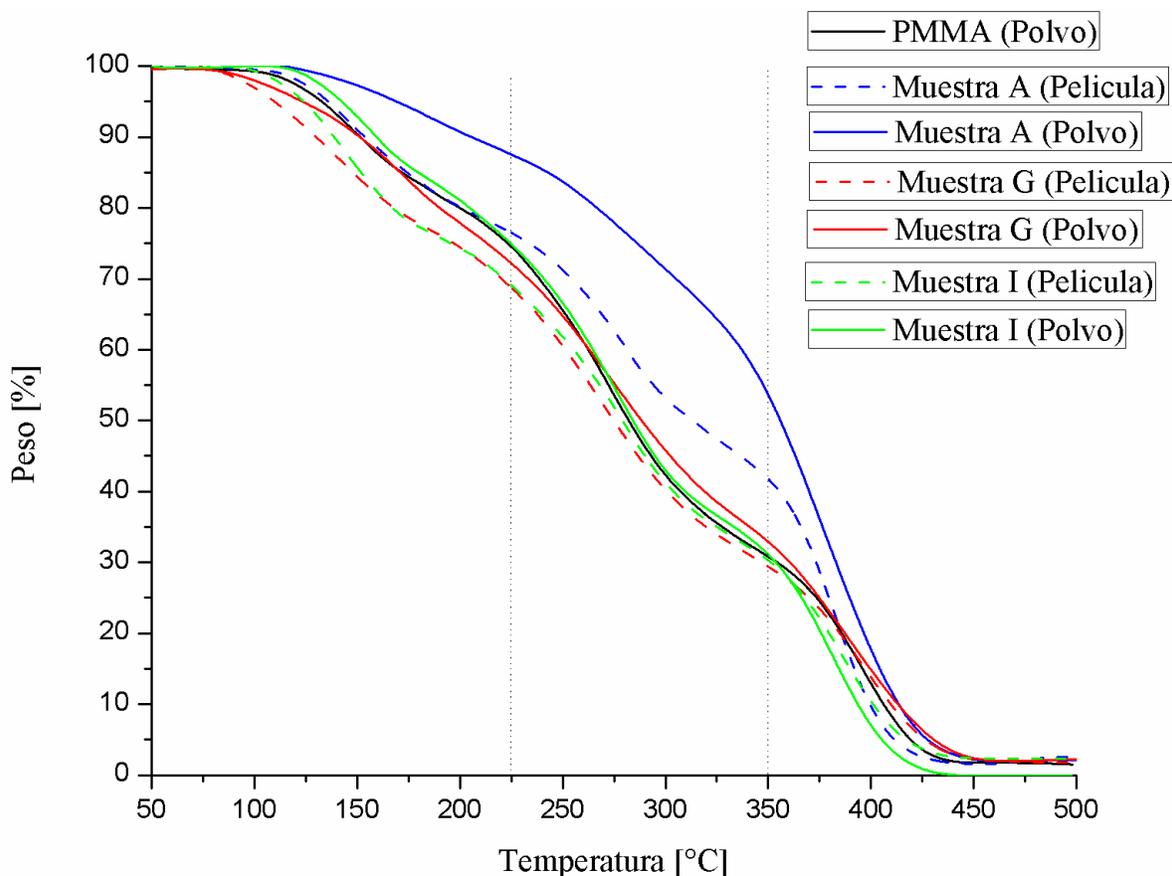


Figura 74. Termograma TGA de las muestras con agitación magnética (A, G, e I) recién fabricada (línea continua) y después de formar la película (línea punteada).

Las muestras presentaron 3 escalones principales en su degradación (Figura 74), se marcó como límites las temperaturas de 225 y 350°C, debido que para el PMMA la primer degradación ocurre por la dislocación de las interacciones intermoleculares cabeza-cabeza de los (H-H) que se lleva entre los 100 y 225°C, el segundo escalón ocurre después y se atribuye a las separaciones en los extremos de las cadenas de polímero por los grupos vinilo entre los 225 y 350°C, por último se lleva la degradación de la columna vertebral de la cadena polimérica a partir de los 350°C [70,71].

En el caso de los compósitos G e I en su forma pulverizada, el comportamiento fue muy similar al del PMMA, esto debido a que la mayoría de las AgNp-0D estaban embebidas y la cantidad en peso era relativamente pequeña, lo que hacía difícil que las AgNp-0D

transmitieran la temperatura por todo el compuesto y por eso no había un cambio considerable entre estas degradaciones.

Por lo mismo la muestra A en polvo, con esta diferencia de Ag de casi 25 y 50%w con las muestras G e I respectivamente y de también tener estas AgNp-0D embebidas, esta mayoría provocó una disipación de calor, lo que provoco que la primer degradación se llevara a una mayor temperatura pero al momento de que estas AgNp-0D se encontraran más libres en el compuesto por así decirlo, la conducción de calor fue mayor y redujo la temperatura a la que ocurría el segundo escalón de degradación. Incluso estos pequeños cambios se pueden apreciar también para las muestras G e I en polvo.

Ahora, al formar la película de estas síntesis, claramente se encuentra una disminución de la temperatura a la que ocurren las degradaciones. Esto se debe a que al tener las AgNp-0D más expuestas y mejor distribuidas en el material, debido a que al disolver el polímero excedente y dejar expuestas a estas AgNp-0D en todo el compuesto, la conducción de calor se lleva de una manera más súbita. Pero nuevamente aparece el hecho de que la proporción en peso de la cantidad de Ag no es un factor para una mayor conducción de temperatura en el material, ya que la muestra G e I para el primer escalón de degradación, están a una menor temperatura que la muestra A, así también para el segundo escalón. Lo cual nos indica que hay otro factor que influye en la transferencia térmica en el material y que por ende influye en el SME.

4.1.8 SME.

Al inicio de las pruebas se decidió probar una temperatura de trabajo para estas pruebas que estuviera en promedio dentro de las 3 T_g (55, 86 y 60°C) de las 3 muestras a trabajar (muestra A, G e I). Esta primera temperatura de trabajo o de programación fue de 65°C la cual al momento de colocar las películas, el material tendía a pegarse en la parrilla y evitaba la manipulación de estas. Este problema fue bastante notable para las muestras que contenían las AgNp-0D.

Esta temperatura se ajustó hasta los 50°C y 30 segundos de exposición, en la cual los compósitos así como el PMMA tomaba una textura viscoelástica y relativamente fácil de manipular, por lo que en este punto de temperatura se trabajó (Figura 75).

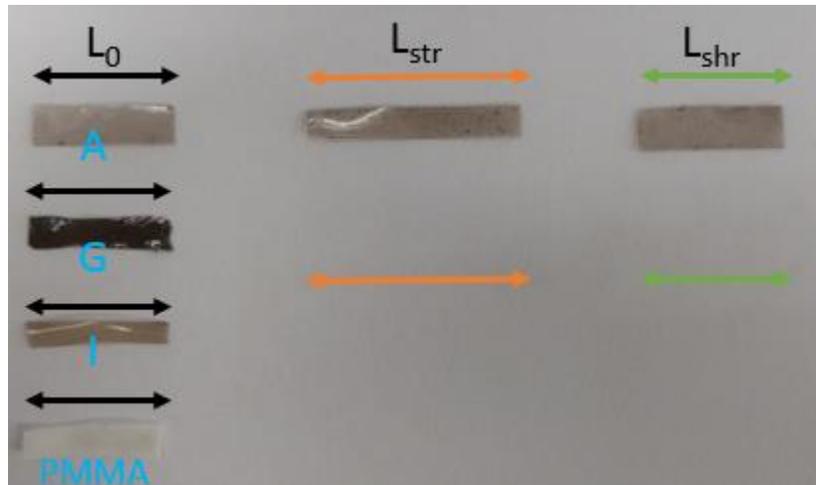


Figura 75. Esquema de los estiramientos para las pruebas de SME de las muestras de agitación magnética (A, G e I) junto con el blanco de PMMA, donde L_0 = longitud de la muestra recién fabricada, L_{str} = longitud máxima de estiramiento y L_{shr} = longitud de la muestra después de haberse encogido.

Otro punto de trabajo que se tuvo que ajustar en las pruebas fue el estiramiento máximo a la que se someterían las muestras, esto ya que se notó que si este estiramiento al momento de su programación excedía más de 50% de la longitud inicial de la muestra, al momento de exponer nuevamente la muestra a la temperatura de trabajo y medir su longitud después de ocurrir la contracción, los resultados no tenían una reproducibilidad entre sí. Esto se debía a que al exceder este límite de estiramiento, deformábamos o modificábamos las cadenas de polímero como inicialmente estaban ordenadas y al momento de tratar de que estas regresaran a su posición inicial, esta nueva configuración de cadena evitaba que regresaran a la forma con la cual iniciábamos.

Con lo antes dicho todas las películas se trabajaron a 50°C y los estiramientos de programación se realizaron hasta este punto máximo de deformación, es decir si la muestra media de longitud 1.0cm se estiraría hasta 1.5cm, 2.5cm se estiraría 3.75cm y así

respectivamente. En la (Tabla 7), se muestran los resultados obtenidos para todas las muestras realizadas a estas condiciones de trabajo.

Tabla 7. Resultado de las pruebas de SME con AgNp-0D.

Muestra	Temp. (°C)	%Sh	%Sh Max	%R
PMMA	50	0.16	0.29	57.96
A	50	0.19	0.29	65.37
G	50	0.21	0.26	81.41
I	50	0.27	0.29	91.64

Con estos resultados se comprobó que en efecto hay un cambio en el SME del PMMA en comparación del SME de los compósitos con las AgNp-0D, es decir que la adición de estas provoca que el SME se vea afectado. Pero cabe resaltar el hecho de que la muestra que mejor SME presenta, es la muestra I, pero que esta muestra era la que contenía menor cantidad de Ag. Además de que el SME iba siendo más notable cuando la cantidad de Ag presente en estos compósitos iba disminuyendo en el compósito.

Resultado parecido con los análisis de DSC/TGA, lo que nos indicaba que las AgNp-0D estaban interactuando de otra manera con el PMMA, lo que provocaba esta mejora en el cambio de SME y que no estaban relacionados con la cantidad de Ag en el compósito, si no tal vez la interacción de estas AgNp-0D con el PMMA.

Para comprobar estas posibles interacciones entre el PMMA y las AgNp-0D, utilizamos 2 técnicas de caracterización, el análisis XPS y de FTIR. El primero nos diría en que grupos funcionales del PMMA están ocurriendo estas interacciones y en el segundo corroboraría estas interacciones aunque no de una manera tan exacta como el XPS.

4.1.9 XPS.

Al inicio de las pruebas decidimos utilizar las muestras en polvo, suponiendo que el equipo sería capaz de detectarlas, pero por desgracia, al igual que en el análisis de SEM/EDS no se encontró presencia de Ag por el equipo. Debido a esto decidimos utilizar nuevamente las muestras en su forma de película.

Al encontrar presencia de Ag en la superficie de película, concluimos que la Ag presente en los compósitos con AgNp-0D, era debido a que estas se embebían en el material y que al manipular el compósito, disolverlo en cloroformo y hacerlo película, estas AgNp-0D se distribuían en la superficie del material haciendo detectable la Ag. Y por ello para todas las muestras (A, G e I) se decidió solo analizarlas en su forma de película para este análisis.

Cabe mencionar que para la muestra G, no se presentó una señal clara de plata y si una notoria cantidad de señales de ruido, por lo cual solo se pudo comparar en esta parte del trabajo las muestras A e I.

En las (Figuras 76, 77 y 78), se muestran los resultados para la muestra A y la muestra I en forma de película, obtenidos por el equipo y que fueron analizadas para las señales de plata (Ag 3d_{5/2}), carbono (C_{1s}) y oxígeno (O_{1s})

En la (Figura 76) se comparan las señales de Ag 3d_{5/2} donde se puede apreciar la diferencia entre las 2 síntesis para la preparación de AgNp-0D.

Al utilizar la síntesis biológica (Figura 76 A) la cantidad de plata metálica (368.19 eV) es menor que en la síntesis química (Figura 76 I) (367.41 eV), esto debido a que las biomoléculas en la síntesis biológica producen una menor estabilización en las AgNp-0D y aún puede haber algunas partes de las AgNp-0D que no se han estabilizado y esa es la razón de que siga apareciendo la señal de Ag-O, y para el caso de la síntesis química, la presencia de esta señal (369.01 eV) se debe a la presencia de Ag metálica de las AgNp-0D.

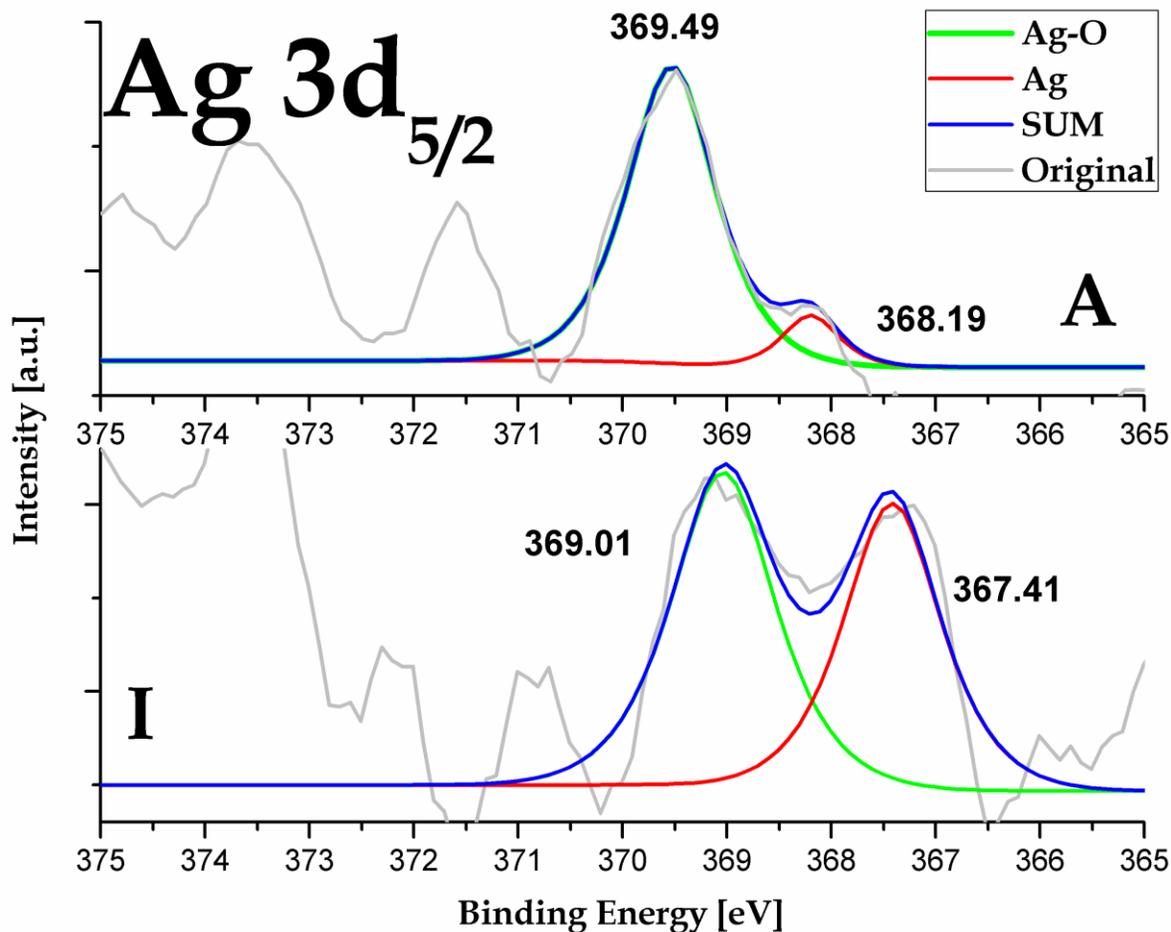


Figura 76. Señales del análisis de XPS para la Plata ($\text{Ag } 3d_{5/2}$) de la muestra A e I en forma de película. Donde se muestra la interacción Ag-O y de Ag metálica.

Las señales de C_{1s} y O_{1s} de las (Figuras 77 y 78) para nuestro análisis de XPS fueron comparadas con las señales de PMMA reportadas por [72-75] como se muestra en la Tabla 8 y comparadas con la (Figura 79), donde en esta última figura se muestra las señales estándar del PMMA utilizadas para calibrar el equipo de análisis.

Esto fue una ventaja ya que pudimos notar directamente que teníamos varias interacciones no reportadas para las señales de C_{1s} y O_{1s} .

Para la señal de C_{1s} , notamos que para la muestra A no había ninguna señal distinta a las reportadas para el PMMA pero si había una disminución en la señal correspondiente al carbono del carboxilo (Figura 77 A) 289.09 eV, lo que en este punto nos indicaba que en este

grupo funcional estaba ocurriendo una posible interacción, la cual se vio corroborado con la señal de C_{1s} 284.01 eV de la muestra I y la que reportamos como Ag-O-C, en la (Figura 77 I) podemos apreciar que tenemos no solo la disminución de la señal del carboxilo, sino también en la señal correspondiente a C-O de una señal fuerte a media, para el caso del PMMA y la muestra A, correspondientemente, a débil para el caso de la muestra I lo que efectivamente nos dice que en este grupo funcional se está llevando la interacción de la Ag con el PMMA.

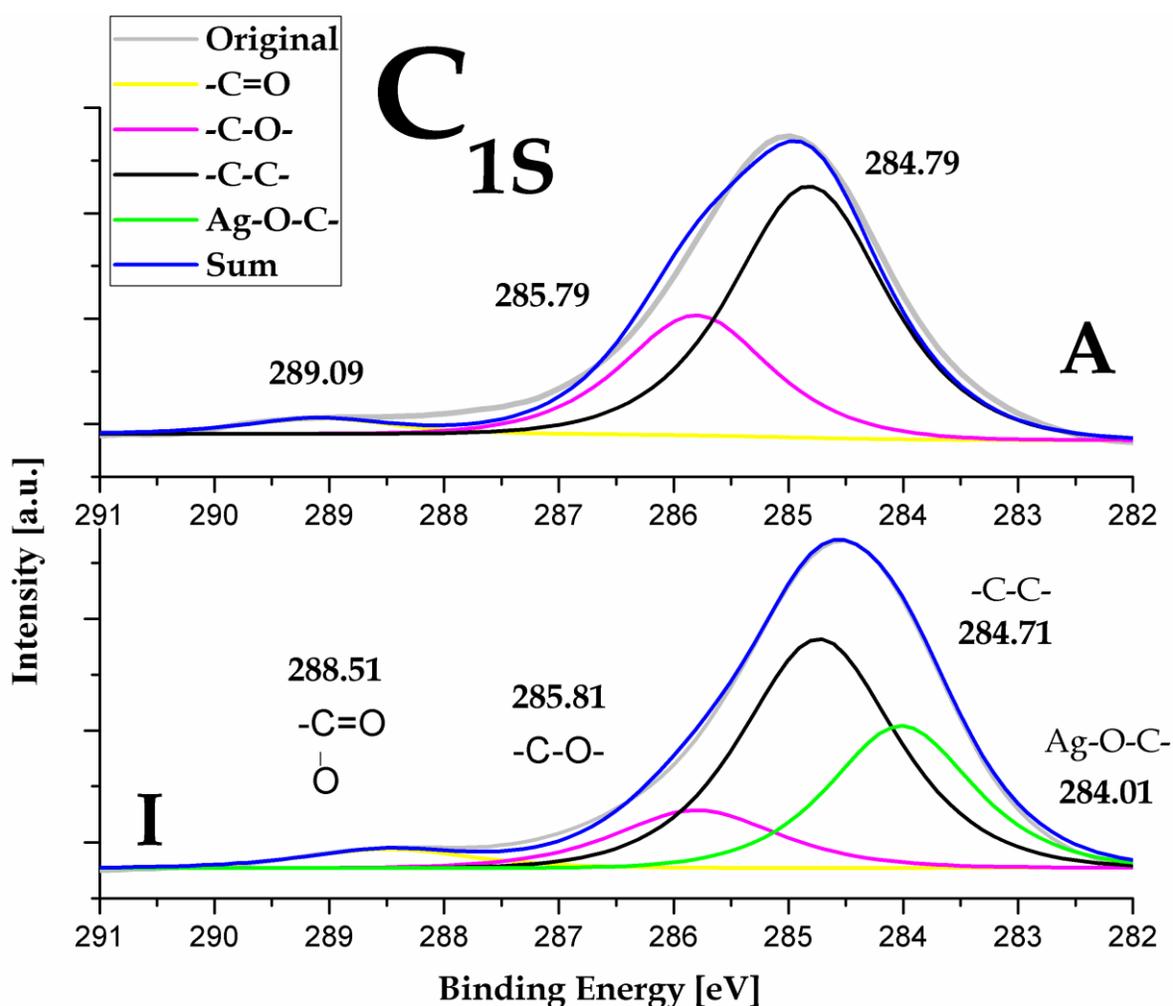


Figura 77. Señales del análisis de XPS para el Carbono (C_{1s}) para la muestra A e I en forma de película.

Esta interacción de Ag con PMMA marcó una pregunta directa, si la interacción se llevaba en el grupo funcional carboxilo ¿en cuál de los oxígenos se llevaba esta interacción? Ya que como sabemos el PMMA tiene a disposición 2 oxígenos en los cuales se puede llevar esta

interacción, en el grupo metoxi (-C-O-) o carbonilo (-C=O), en la literatura se reporta que la interacción más notable para la interacción de la Ag e iones (Ag^+) en PMMA se presentaba en el grupo carbonilo [76-77].

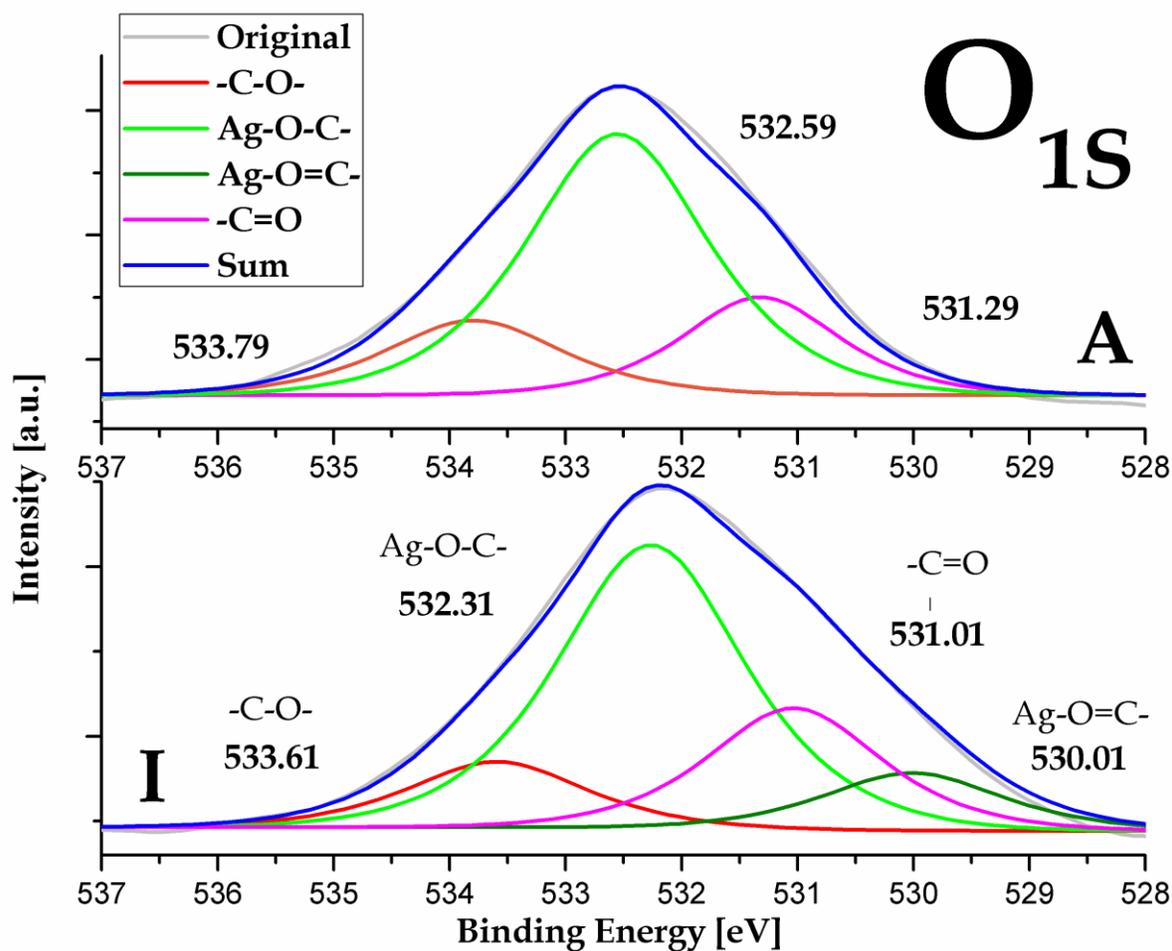


Figura 78. Señales del análisis de XPS para el Carbono (O_{1s}) para la muestra A e I en forma de película.

Pero cabe mencionar que los iones son más pequeños que una AgNp por lo que el impedimento estérico es difícil que ocurra como en caso de las AgNp.

Al comparar todas las señales obtenidas por el equipo y compararlas con las reportadas con la literatura, encontramos que la interacción efectivamente se encontraba en los Oxígenos

del PMMA, primero; en las señales correspondientes de $-C-C-$ (Figura 77) que corresponden al esqueleto del PMMA 284.80 eV prácticamente permanecieron sin ser modificadas, lo que indica que no intervienen en la interacción de las AgNp-0D con PMMA y solo deja a los oxígenos presentes.

Segundo; para ambas muestras hay interacción en el oxígeno del grupo metoxi directamente, ya que al comparar la señal del grupo éster para la señal de oxígeno O_{1s} reportado de (534.20 eV) notamos que en ambas muestras había una disminución de 0.21 a 0.59 eV, para las muestras A e I respectivamente, lo que nos indica que cuesta menos energía desprender un electrón de este enlace. Además que si comparamos la forma de nuestras señales con lo reportado, se puede apreciar que la intensidad del grupo éster de las referencias en comparación con las nuestras, la señal que obtuvimos es casi nula, lo que representa que hay una menor fuerza de interacción del carbono presente en el éster, lo que indica que la polaridad es más fuerte en alguno de los componentes de este grupo funcional, por lo que su intensidad disminuye al momento de realizar el análisis.

Otro punto crucial, en la (Figura 77) para la muestra I notamos una señal de C_{1s} 284.01 eV que no aparece en la muestra A, la cual reportamos como una interacción de Ag-O-C en el oxígeno del grupo metoxi, esta señal que no aparece en la muestra A, posiblemente es debido a que las AgNp-0D utilizadas en la muestra I, son de menor tamaño, así como una mayor interacción del medio que suspende a las AgNp hacia el PMMA ($NaBH_4$). Esto marca que hay una mayor interacción de estas AgNp-0D con el oxígeno y que también se ve reflejada en la intensidad de la señal de $-C-O-$ 286.60 eV de media para la referencia y la muestra A y débil para la muestra I.

Tercero; al comparar las señales de O_{1s} notamos la presencia de una señal que no aparece en la muestra A, la que reportamos como la interacción de plata con el oxígeno en el carbonilo ($Ag-O=C$) esta señal al igual que la de 284.01 eV es debida a la interacción del medio que mantiene suspendidas a las AgNp-0D, pero estas al ser de menores dimensiones, pudieron interactuar con este grupo funcional.

Hasta este punto llegamos a la conclusión de que las AgNp-0D sintetizadas con GT al ser de mayor tamaño, solo interaccionaban en mayor parte con el oxígeno del grupo metoxi y

que las AgNp-0D sintetizadas con NaBH₄ interaccionaban con los 2 oxígenos presentes en el PMMA del grupo metoxi y carbonilo.

Para corroborar esta afirmación se decidió utilizar el análisis por FTIR ya que como se ha reportado, estas interacciones de Ag se pueden observar por este análisis.

Tabla 8. Señales obtenidas por el análisis de XPS para las muestras A, I y PMMA.

Muestra	Señal	B.E	Intensidad	Interacción
PMMA	O _{1s}	534.20	Fuerte	-C-O-
A	O _{1s}	533.79	Media	-C-O-
I	O _{1s}	533.61	Media	-C-O-
A	O _{1s}	532.59	Fuerte	Ag-O-C
I	O _{1s}	532.31	Fuerte	Ag-O-C
PMMA	O _{1s}	531.80	Fuerte	-C=O
A	O _{1s}	531.29	Media	-C=O
I	O _{1s}	531.01	Media/ Fuerte	-C=O
I	O _{1s}	530.01	Media/Débil	Ag-O=C
A	Ag3d _{5/2}	369.49	Fuerte	Ag-O
I	Ag3d _{5/2}	369.01	Fuerte	Ag-O
A	Ag3d _{5/2}	368.19	Débil	Ag ⁰
I	Ag3d _{5/2}	367.41	Fuerte	Ag ⁰
A	C _{1s}	289.09	Débil	-C=O
PMMA	C _{1s}	288.90	Media	-C=O
I	C _{1s}	288.51	Débil	-C=O
PMMA	C _{1s}	286.60	Media	-C-O-
I	C _{1s}	285.81	Media/Débil	-C-O-
A	C _{1s}	285.79	Media	-C-O-
PMMA	C _{1s}	284.80	Fuerte	-C-C-
A	C _{1s}	284.79	Fuerte	-C-C-
I	C _{1s}	284.71	Fuerte	-C-C-
I	C _{1s}	284.01	Media/Fuerte	Ag-O-C

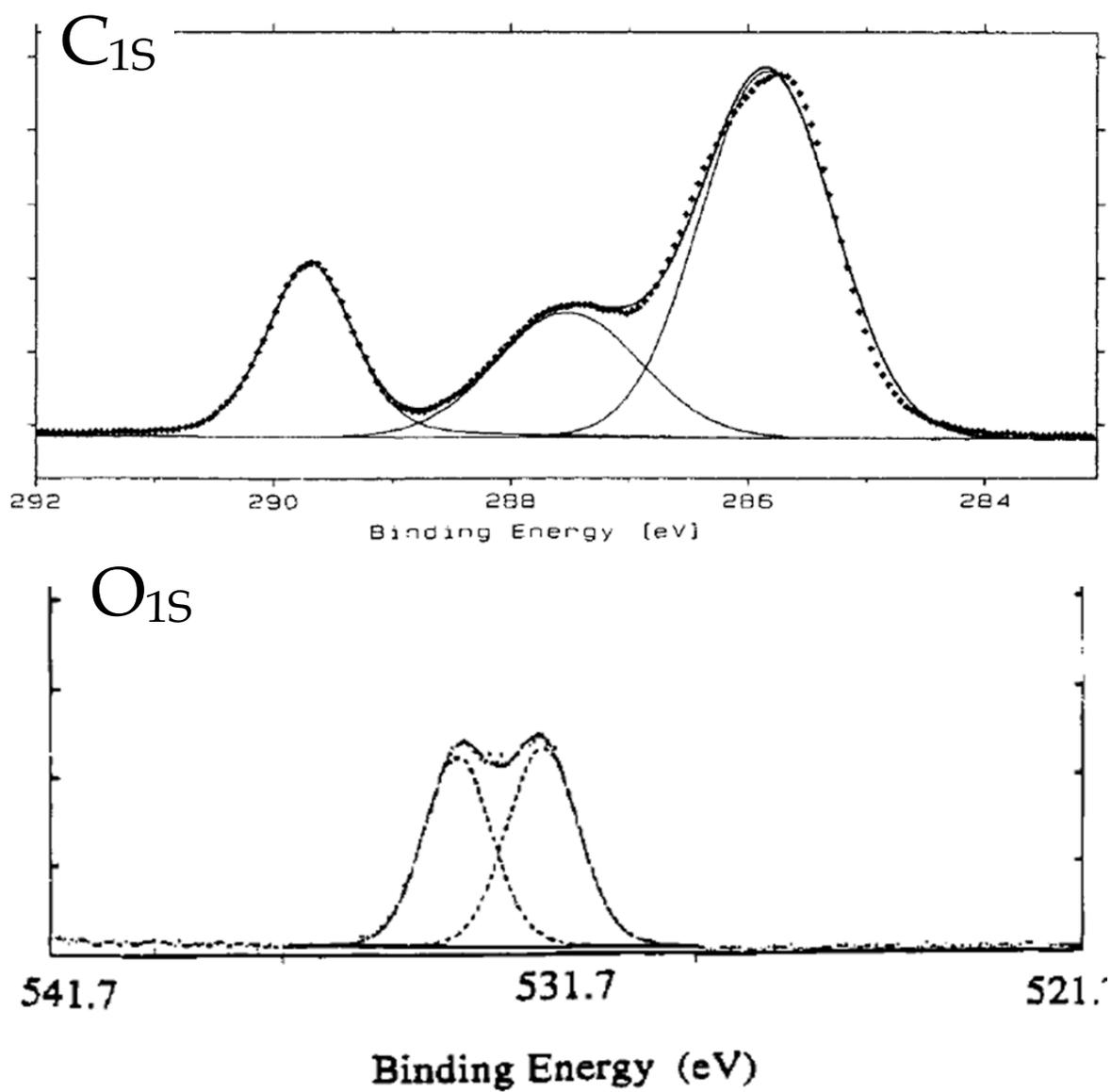


Figura 79. Señales de XPS para C_{1s} y O_{1s} reportadas para PMMA [72].

4.1.10 FTIR.

Las muestras que se utilizaron para las pruebas de FTIR fueron la muestra A y la muestra I, esto debido a que fueron las que presentaron los mejores resultados en este análisis, pero fueron suficientes para corroborar las diferencias que producía utilizar distintas formas de síntesis de AgNp-0D y la interacción de estas sobre el PMMA.

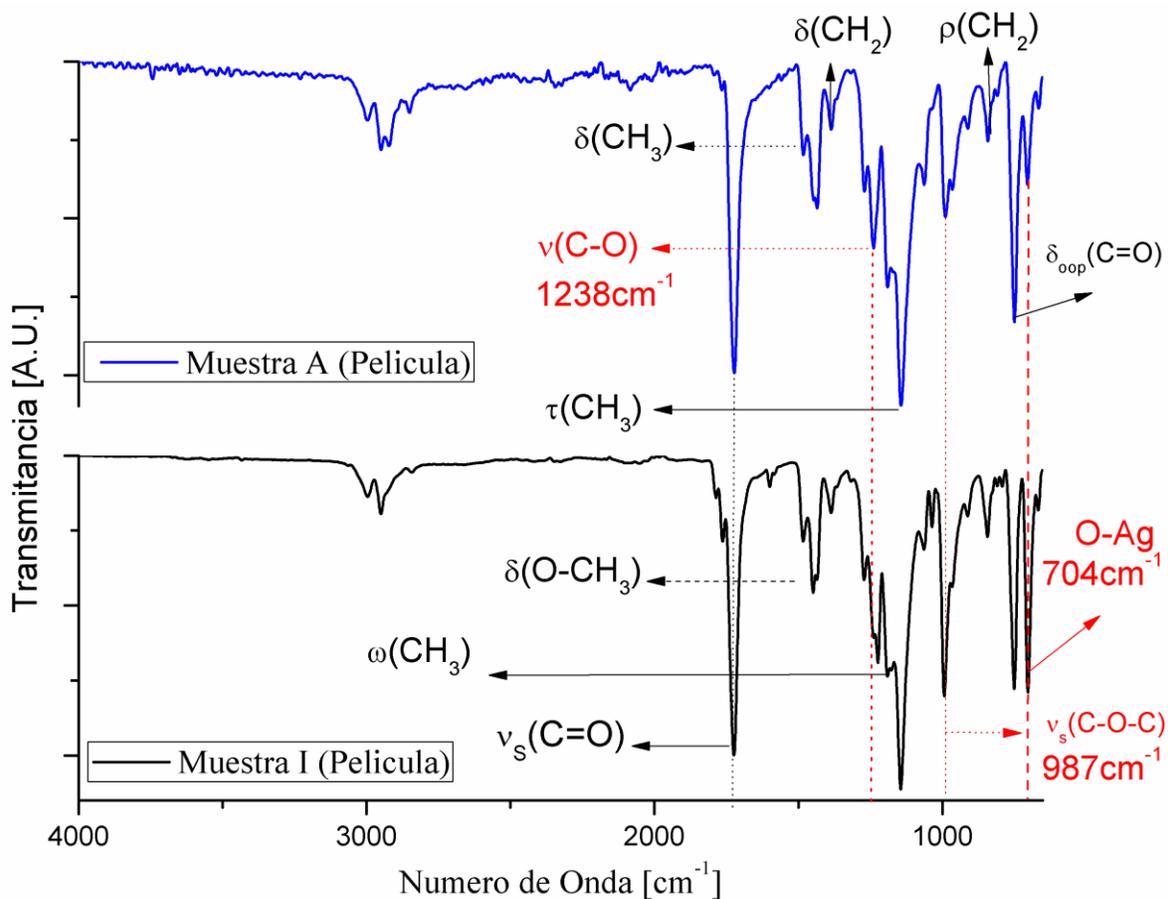


Figura 80. Resultado de los espectros de FTIR en el intervalo de 3200 a 400 cm^{-1} de las películas de compuesto A e I.

En la (Figura 80), se muestran los resultados FTIR de las 2 muestras utilizadas en esta parte del análisis. Estos valores de FTIR, fueron comparados con las longitudes de onda reportadas en la literatura para PMMA [78,79]. Al llevar a cabo el análisis, nos centramos en

los puntos posibles de interacción, en donde se encuentran las vibraciones de oxígeno, carbonilo y metoxilo.

Tabla 9. Asignación de los principales picos obtenidos en el análisis de FTIR.

Asignación	Longitud de onda [cm ⁻¹]	Comentarios
C-H ν	3100-2800	Intensidad variable
-C-O-C-Ag-C-O-C-	1760	Media a Fuerte
C=O ν_s	1765-1720	Fuerte
O-CH ₃ δ	1435	Media
C-O-C ν_s	987	Media a Débil
C=O δ_{oop}	751	Media a Débil
Ag-O-C-	704	Media a Débil

En la (Tabla 9), se muestran las interacciones que notamos principales en la interacción de las AgNp-0D y el PMMA.

Al iniciar el análisis de las muestras, empezando con la muestra A comparándola con lo reportado, donde notamos que en la vibración carbono-hidrógeno (3100-2800 cm⁻¹) los cuales representan a la cadena estructural del polímero, no había una variación con lo reportado, esto no fue sorpresa ya que en la cadena de PMMA es donde menos interacciones puede ocurrir.

Pero al analizar la interacción del grupo carbonilo referente a las vibraciones de estiramiento simétrico (1724 cm⁻¹) notamos que tampoco existía una variación considerable con lo reportado. Esto fue una sorpresa ya que se tenía reportado que la mayor interacción posible estaría en el oxígeno presente en el grupo carbonilo. Pero al analizar todo el espectro correspondiente a la muestra A, notamos que el único cambio de señal con respecto al blanco, se encontraba en la señal de (704 cm⁻¹) a la cual asociamos a la interacción de Ag-O, pero sin aun especificar en cual oxígeno de la molécula se presentaba la interacción.

Lo que podemos deducir con esto, es que debido al tamaño de las AgNp-0D de GT solo algunas nanopartículas pudieron interactuar con algunos oxígenos y otras solo fueron embebidas por el polímero como se muestra en la (Figura 81).

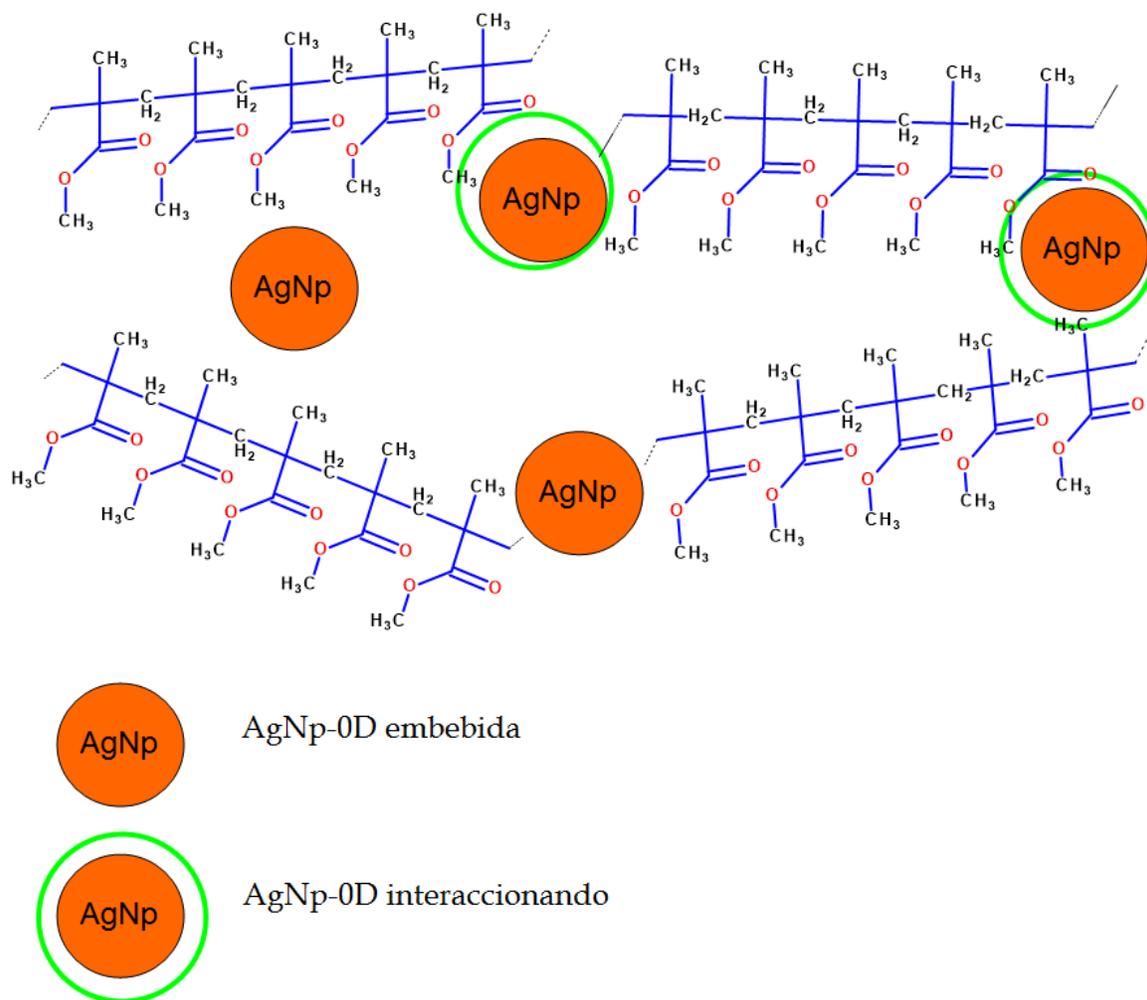


Figura 81. Posible interacción de las AgNp-0D de gran tamaño, sintetizadas por el método biológico de té verde (GT).

Al seguir nuestro análisis con la muestra I, notamos diferencias notables: Primero en las vibraciones carbono-hidrógeno ($3100-2800\text{ cm}^{-1}$) se aprecia que algunas de estas señales en comparación con la muestra A ya no aparecen, estas señales desaparecidas corresponden a las vibraciones asimétricas de los grupos C-H, lo que nos indica que hay una posible interacción entre cadenas.

Esto se corrobora también con los análisis de TGA ya que en esta muestra I (Figura 74), la degradación correspondiente a la separación de la interacción intermolecular cabeza a cabeza de las cadenas del PMMA se reduce la temperatura a la que esta degradación ocurre.

Al seguir con la señal de interacción del grupo carbonilo (1724 cm^{-1}) resalta que nuevamente no tenemos una variación en la intensidad, ni en la posición de esta, pero la forma del pico que presenta es totalmente distinta en comparación con el blanco y la muestra A. Esto se encuentra reportado [78,79] que para este tipo de picos hay una posible interacción -C-O-C-Ag-C-O-C- (interacción de los grupos carboxilo de una cadena - Ag - carboxilo de otra cadena) lo cual nos da una afirmación que el medio que contiene las AgNp-0D influye en la interacción con el polímero. Esto lo vimos cuando utilizamos la polimerización con PVP donde las AgNp-0D no se dispersaban en el PMMA. Pero en el caso de la muestra I donde se utilizó el método de síntesis NaBH_4 para la síntesis de las AgNp-0D, presento una mayor afinidad al polímero.

Esto lo corroboramos con la señal perteneciente a la vibración correspondiente Ag-O (704 cm^{-1}) ya que esta señal aumento de manera considerable, lo que nos indica que la cantidad de interacciones aumentó.

Pero la señal que nos marcó el camino de decir en que oxígeno del PMMA se llevaba la mayor interacción de nuestras AgNp-0D fue la señal perteneciente a la interacción de estiramiento simétrico C-O-C (987 cm^{-1}) es decir el grupo éter. Esto ya que esta señal en comparación con la muestra A, la interacción pasó de media a fuerte, debido a que hay un posible impedimento estérico y que el oxígeno con mayor posibilidad de interactuar con las AgNp-0D es el que se encuentra presente en el grupo funcional éter.

Junto con el análisis de XPS pudimos concluir que para las AgNp-0D de mayor tamaño solo interactuaban en la parte de Carboxilo, en el caso de la muestra A y que para las AgNp-0D de menor tamaño, muestra I, interactuaban con los 2 oxígenos presentes en el PMMA con lo que aumentaban estas interacciones.

Estos resultados nos indican que el SME se afecta de mayor manera con la cantidad de AgNp-0D que están interactuando con el polímero y no con la cantidad que se deposite estas, debido a que las AgNp-0D funcionan como net-points, que refuerzan el compósito y

a su vez brindan movilidad a las cadenas al momento de ser calentadas y el SME es más notable, además que estas mismas le dan un mayor rigidez al polímero.

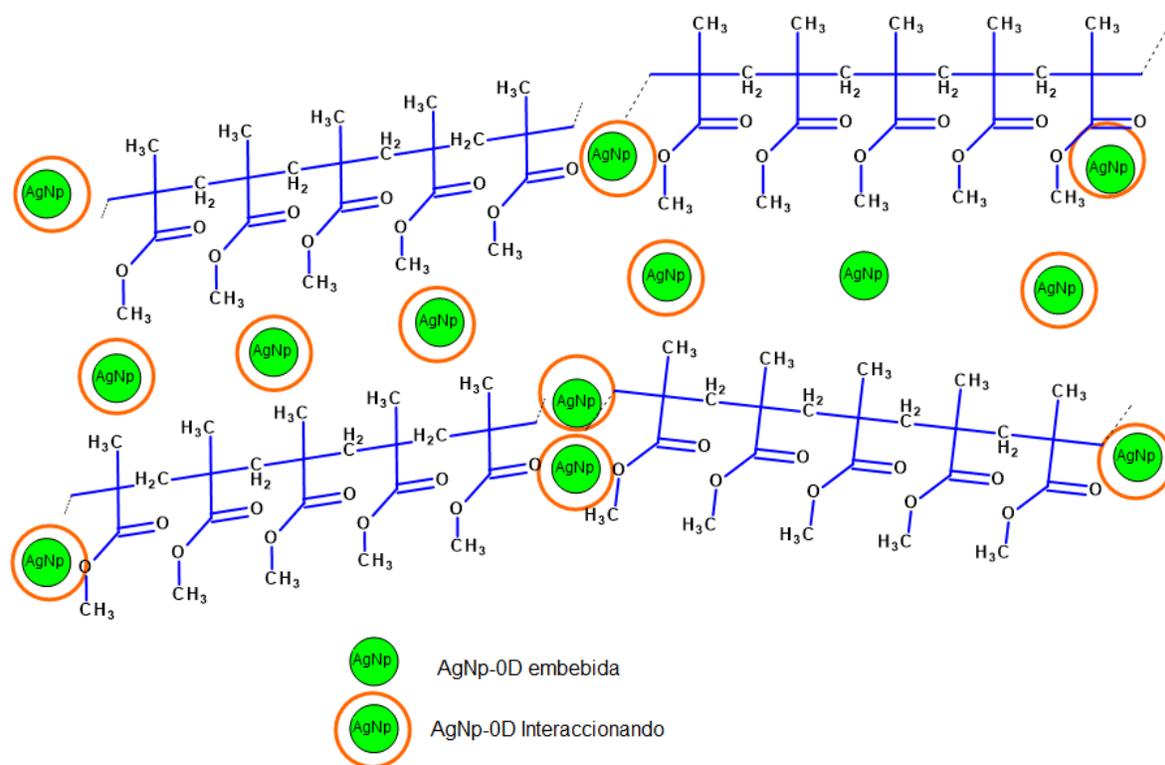


Figura 82. Posible mayor interacción de las AgNp-0D de menor tamaño, sintetizadas por el método químico con NaBH_4 .

Esto también se vio en la muestra G, aunque no se pudo medir en este análisis, la cantidad de Ag encontrada por EDS en esta muestra era menor que en la muestra A, por lo que también al haber menos AgNp-0D y de menor dimensión, es más posible que estas interactúen con el polímero, esto posiblemente por una mejor distribución de estas entre las cadenas de polímero.

4.1.11 STEM.

Todas estas interacciones las pudimos corroborar con los análisis de XPS y FTIR, pero además como se muestra en las (Figuras 83 y 84), donde aparecen las micrografías realizadas por BF-STEM de los ultracortes a los compósitos de la muestra A y muestra I respectivamente y donde se puede apreciar que si las AgNp son de mayor tamaño, interactúan en menor forma que las de menor tamaño, corroborando lo antes dicho. Por lo cual entre mayor afinidad y de menor tamaño sean nuestras AgNp para el caso de las 0D, estas Modificarán el SME.

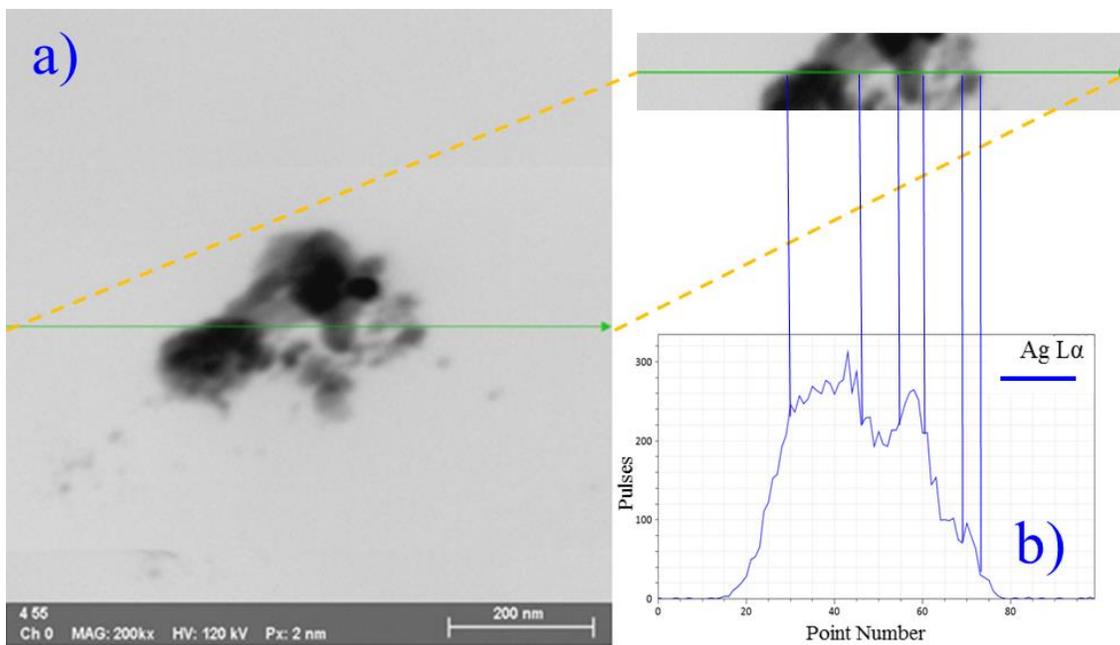


Figura 83 a) Micrografía BF-STEM de un ultracorte realizado por el ultramicrotomo a la muestra A donde se aprecia a las AgNp-0D dentro de la matriz de PMMA b) EDS realizado a la muestra A donde se demuestra la presencia de Ag en el compuesto

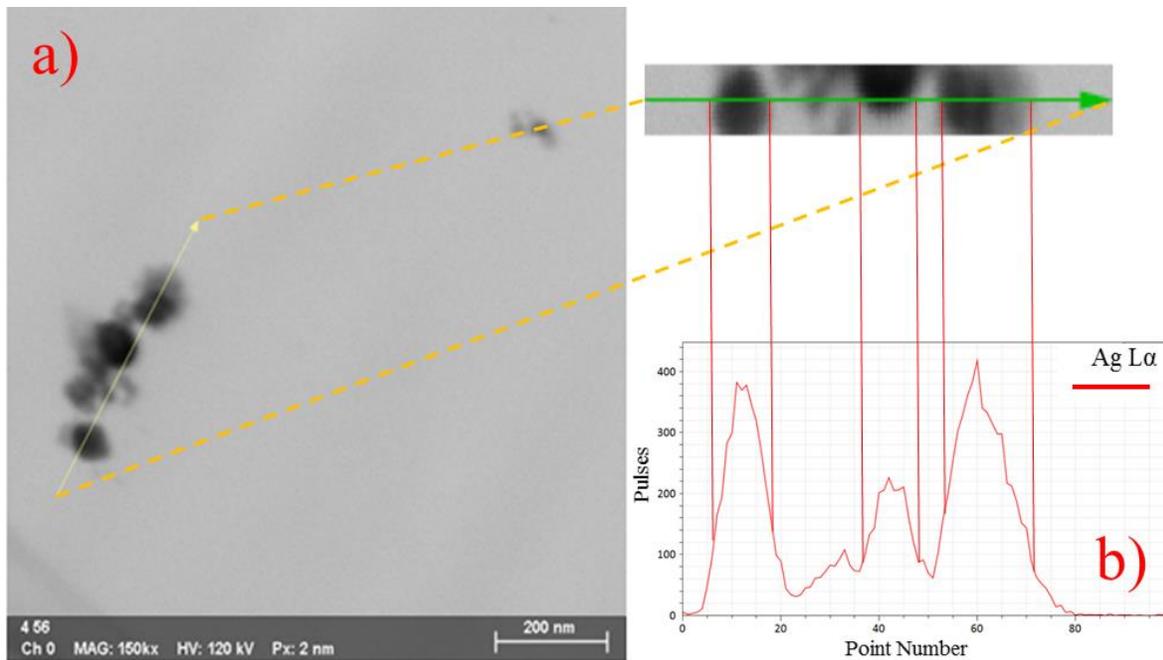


Figura 84 a) Micrografía BF-STEM de un ultracorte realizado por el ultramicrotomo a la muestra I donde se aprecia a las AgNp-0D dentro de la matriz de PMMA b) EDS realizado a la muestra A donde se demuestra la presencia de Ag en el compuesto.

4.2 AgNp-1D

4.2.1 UV-Vis.

En la (Figura 85) podemos observar el espectro de UV/Vis de nuestra suspensión de AgNp-1D obtenida por el método químico, donde se tiene reportado en la literatura que la suspensión en un principio debe tener una coloración blanca-lechosa, la cual se obtuvo, para que esta suspensión contenga en mayor cantidad estructuras 1D de Ag.

Pero este resultado no lo pudimos corroborar en su totalidad con este análisis, ya que si lo comparamos con los espectros de UV/Vis reportados en la literatura, (Figura 86), nuestro espectro tiene una similitud al espectro reportado, pero hay un pequeño desplazamiento en los picos más altos en las longitudes de onda reportadas, esto quizá porque nuestras estructura 1D son de un tamaño mayor a las que se reportan en la literatura o incluso que tenemos otras nanopartículas de diferentes dimensiones en nuestra suspensión.

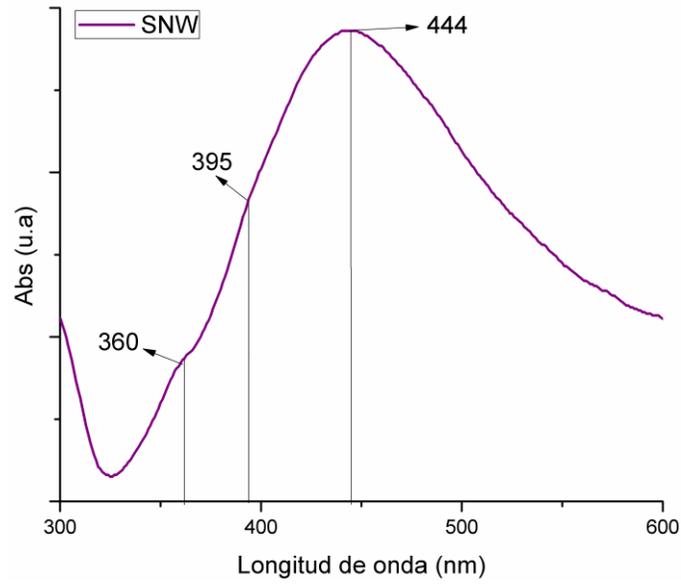


Figura 85. Resultados del análisis de la suspensión de AgNp-1D, de la síntesis química utilizando Etilenglicol (EG) + Polivinilpirrolidona (PVP).

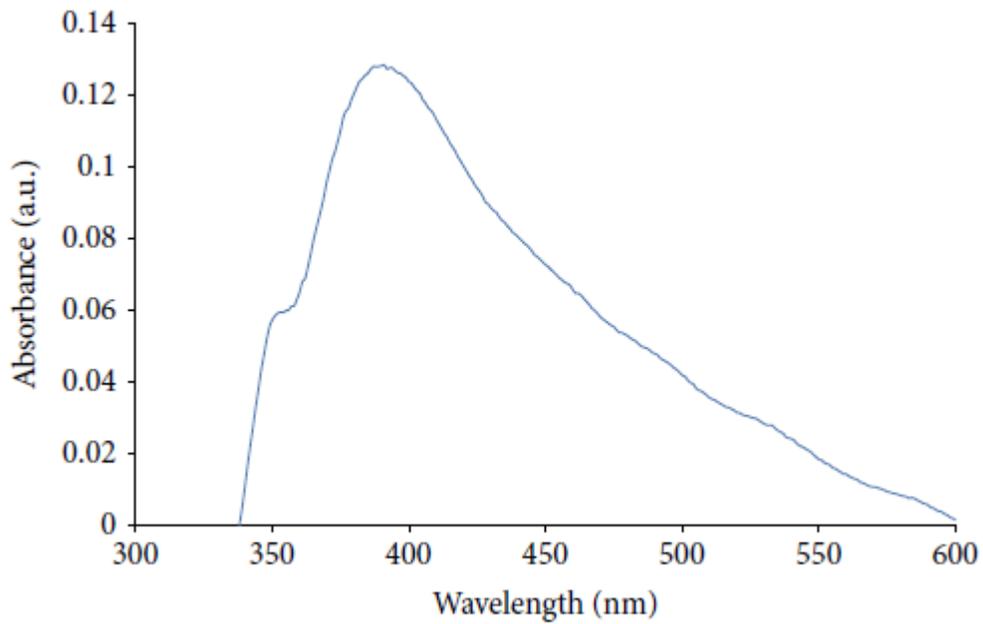


Figura 86. Espectro de absorción tomado de la referencia para la elaboración de la suspensión de AgNp-1D. [65]

4.2.2 TEM/SEM.

Debido a que las estructuras de Ag superan en una de sus dimensiones la escala nanométrica en una de sus dimensiones (1D) es posible observarlas con la resolución de un SEM con fuente emisión termoiónica. Por lo que antes de poner las muestras en TEM utilizamos el análisis SEM para corroborar la presencia de Ag y por lo tanto la presencia de las AgNp-1D. En nuestros experimentos corroboramos que la relación de PVP con respecto al AgNO_3 es crucial para la formación de estas AgNp-1D, ya que si no se controla, obtenemos estructuras 1D mas la combinación de distintas estructuras que no necesitamos, como se muestra en la (Figura 87).

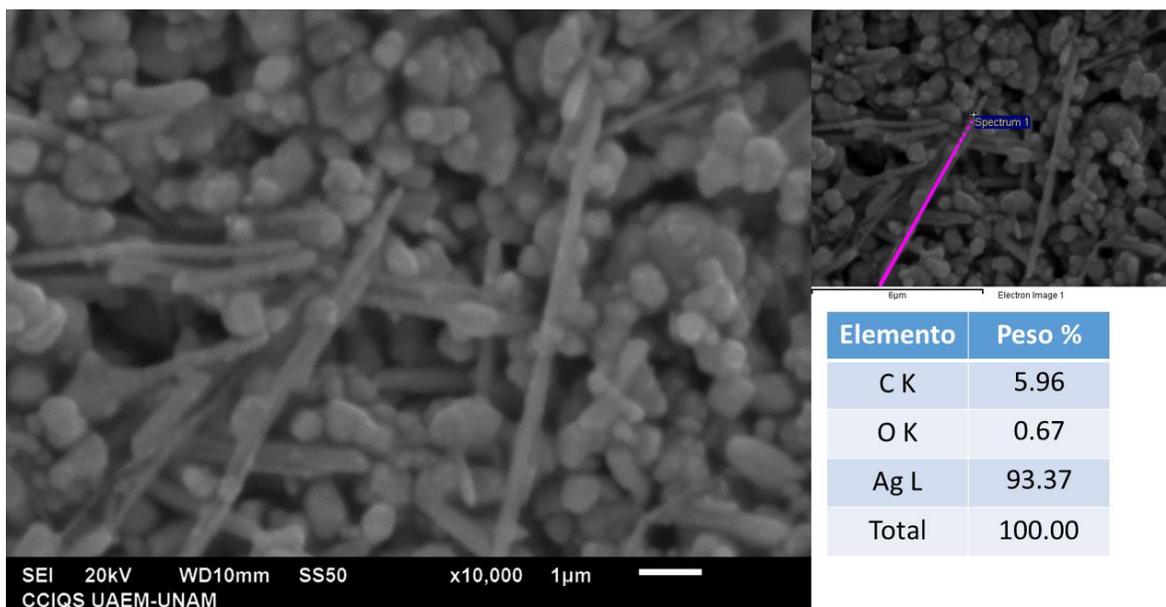


Figura 87 Micrografías SEM a x8000 y análisis EDS de las primeras síntesis para la obtención de AgNp-1D sin control de relación PVP/AgNO₃

Al controlar esta relación PVP/AgNO₃ (2/1 Molar) como se tiene reportado en la literatura, para el peso molecular de nuestro PVP [66], logramos disminuir las dimensiones de estos supuestos nanocables de plata (AgNw) obteniendo a lo que se asemejan pequeños rodillos de plata (AgNrd) (Figura 88), pero también encontramos que las dimensiones de estos

AgNrd no eran totalmente homogéneos, esto explicaría el comportamiento de la curva de plasmon superficial en el análisis UV/Vis, pero esto no lo podríamos confirmar hasta haber realizado los análisis TEM, pero desde este punto esta síntesis prometió grandes resultados ya que de todas, fue la única que presentó este tipo de estructuras sin exceder los límites nanométricos en más de una dimensión.



Figura 88 Micrografías SEM A) $\times 10000$ y B) $\times 300000$ con análisis EDS de la síntesis utilizada para la obtención AgNp-1D controlando la relación PVP/AgNO₃

Por desgracia por falla del equipo para TEM y debido a que las AgNp-1D se sintetizaron casi al final del tiempo planeado para los estudios de la maestría, se hizo imposible realizar los análisis de TEM para esta muestra. Pero con los resultados a continuación presentados, pudimos concluir que en efecto estábamos hablando de estructuras 1D de Ag.

4.2.3 Compósito con AgNp-1D.

Para las síntesis del compósito con AgNp-1D, tomamos como referencia lo aprendido en la formación de los compósitos PMMA + AgNp-0D, por ello solo utilizamos agitación magnética y una temperatura de polimerización de ~80 °C. En la (Tabla 10) presentamos las condiciones de polimerización, donde la concentración de AgNp (de 1×10^{-2} a 2.2×10^{-3} M) y el volumen (de 50 mL a 25 mL) que se manejó en esta polimerización se modificaron ya que disponíamos de una menor cantidad de solución de las AgNp-1D y con un volumen menor a 25mL se dificultaba realizar esta polimerización y por lo mismo de la cantidad de la solución de AgNp solo se pudo realizar solo una polimerización de estas .

Tabla 10 Condiciones de polimerización para la formación del compósito PMMA+AgNp-1D.

Muestra	Medio	Iniciador [g]	Agitación [rpm]	AgNp [M]	Atm.	Rendimiento [%]
SNW01	EG-PVP	0.25	700	2.22×10^{-3}	Amb.	50.00

Al analizar la Tabla 10 notamos que directamente hay un gran aumento en el rendimiento de la polimerización en comparación con las síntesis de los compósitos anteriores, principalmente con la **muestra I**, ya que la polimerización PMMA+AgNp-1D se realizó a las mismas condiciones, excepto la concentración de AgNp.

A pesar de tener menos cantidad de AgNp-1D (215 $\mu\text{g}/\text{mL}$ y 48 $\mu\text{g}/\text{mL}$ para AgNp-0D y AgNp-1D respectivamente) y que esto ayuda al aumento de rendimiento debido a que hay menos AgNp que estorben en la interface del polímero al momento de la polimerización, también tenemos presente en el medio PVP que anteriormente demostramos que no es afín al PMMA y esto afecta el rendimiento. Es difícil que estas AgNp-1D se depositen en la interface del polímero, como en el caso de las AgNp-0D y que las AgNp-1D solo o la mayoría

de las que se encuentren en el polímero serán debido a que estas fueron embebidas al momento de llevarse la polimerización.

4.2.4 Formación de películas.

Para la realización de las películas, tomamos nuevamente la relación de 1g de compuesto con 2mL de disolvente, debido a que los experimentos anteriores esta relación nos dio los mejores resultados, así como el mejor disolvente para su fabricación el cloroformo, con lo cual no nos dio ningún problema en la fabricación de estas.

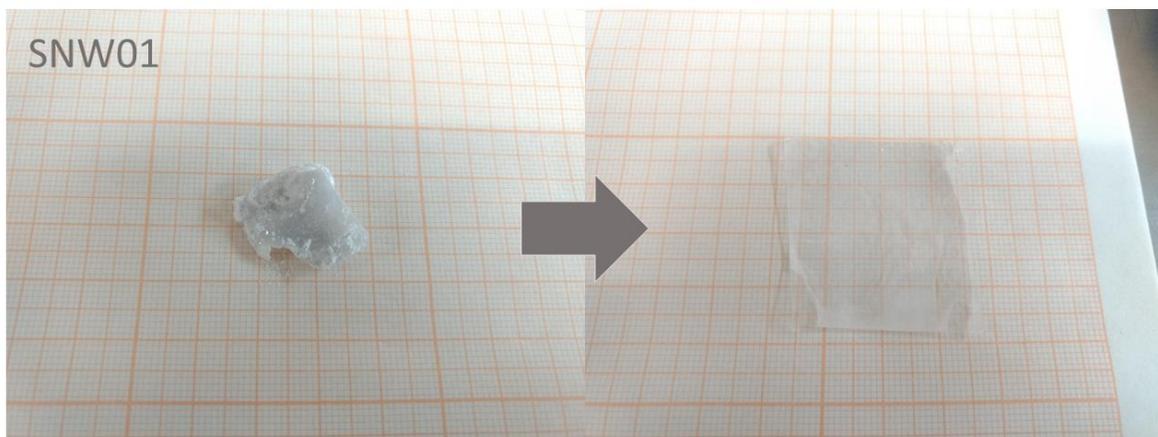


Figura 89 Formación de las películas de material compuesto PMMA+AgNp-1D de la muestras SNW01 utilizando cloroformo como disolvente.

Lo que se puede apreciar en la (Figura 89) al momento de fabricar nuestra película, esta no presenta ningún color, es casi transparente, con excepción de unas cuantas partes blancas en comparación con las películas anteriores. Otra característica fue que presentaba mayor flexibilidad, esto a pesar de que no teníamos AgNp-1D en su totalidad en nuestra suspensión de AgNp. Estos datos concuerdan con lo que se ha reportado en la literatura sobre algunas de las propiedades que otorgan esta AgNp-1D, ya que al utilizar estas AgNp

se espera una mejor respuesta eléctrica con materiales transparentes y flexibles aunque en nuestro estudio no necesitamos estas respuestas[80].

4.2.5 SEM/EDS.

Tomando como referencia lo aprendido en análisis anteriores (SEM/EDS PMMA+AgNp-0D) decidimos no medir las muestras del compuesto PMMA+AgNp-1D recién fabricado, si no ya en su forma de película. Esta decisión también se tomó, ya que si utilizamos una cantidad menor en la concentración final de la solución de AgNp, era posible que menor cantidad de estas se encontraran en el material.

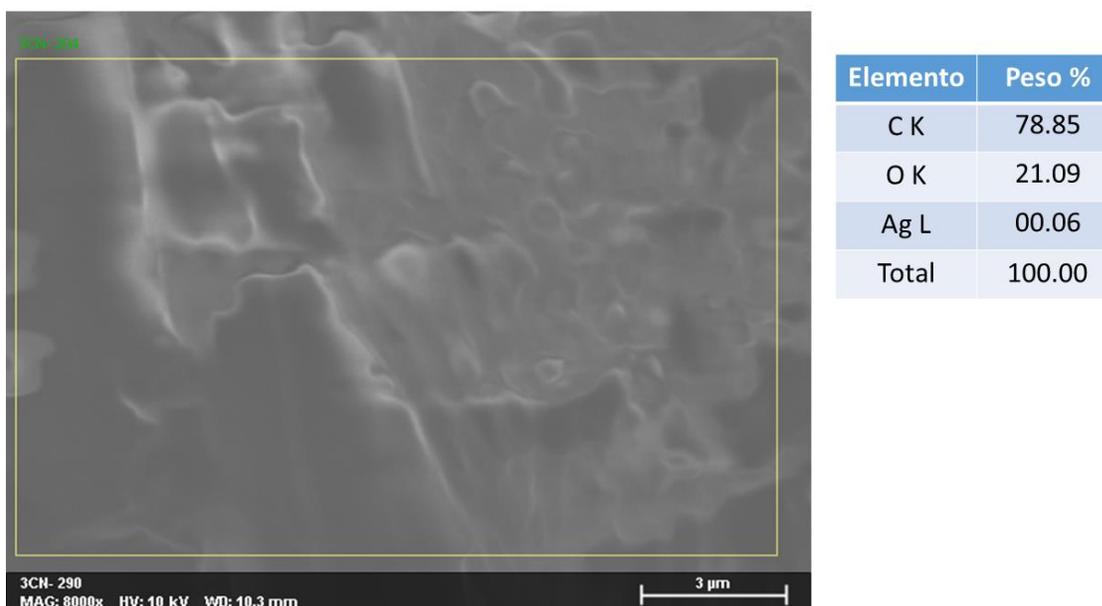


Figura 90 Micrografías SEM a x8000 y análisis EDS del material compuesto PMMA+AgNp-1D de las muestras SNW01 en película.

Esta decisión fue acertada ya que al ver la (Figura 90) nos percatamos que en efecto la cantidad de Ag que se encontró en el compuesto PMMA+AgNp-1D fue apenas detectable, 0.06%W, en comparación con los demás análisis EDS realizados a los otros compósitos, la cantidad es mucho menor, casi al punto de que en algunas ocasiones al momento de realizar los análisis de EDS la Ag no era detectada, ya que estaba por debajo de los límites de

detección del equipo. Pero aun así logramos demostrar que había Ag presente en nuestro compuesto y que a pesar de estar en menor cantidad de Ag que los demás compósitos con AgNp-0D, este compuesto ya presentaba unas cualidades especiales.

4.2.6 DSC/TGA.

Debido a que solo pudimos realizar una prueba del compuesto con las AgNp-1D, decidimos comparar los resultados de los análisis térmicos con los compósitos con AgNp-0D en su forma de película y así notar la diferencia entre el uso de estos 2 tipos de nanopartículas.

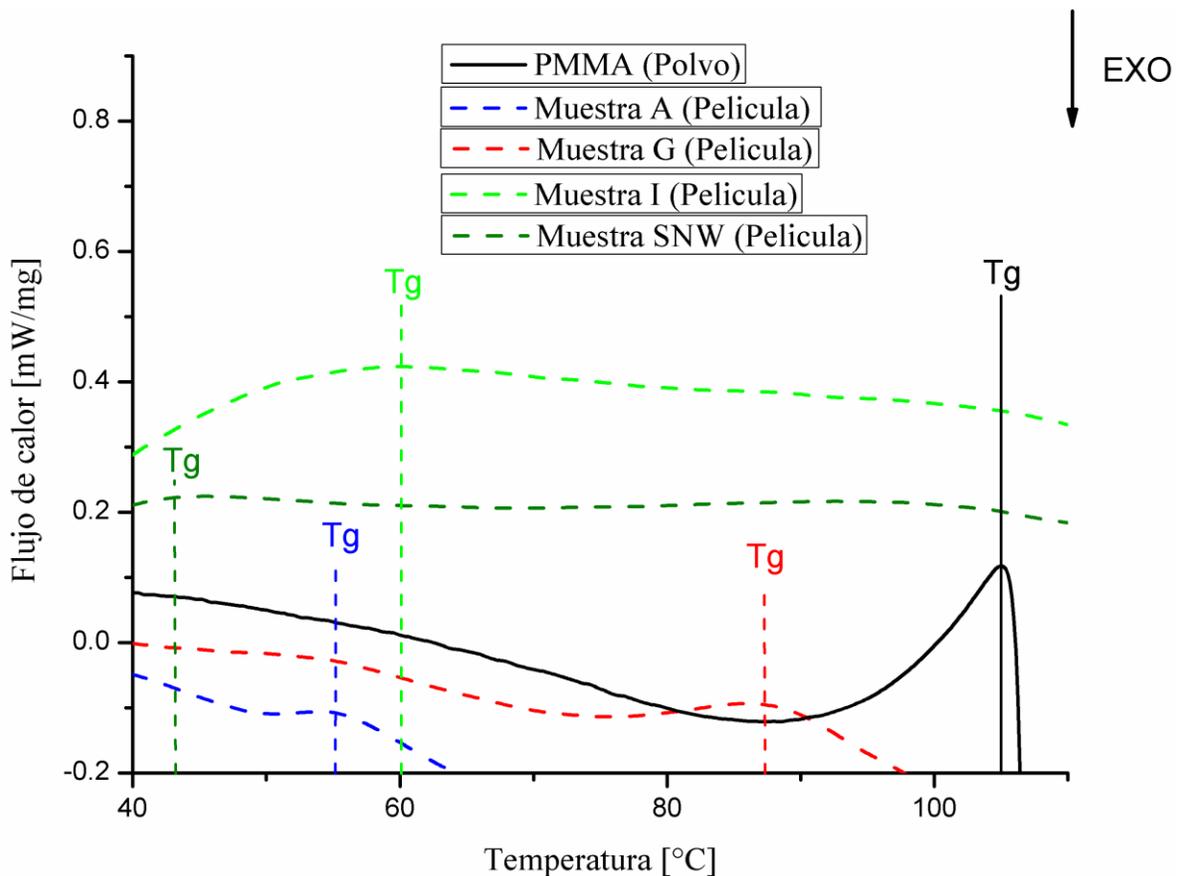


Figura 91. Resultado de los análisis DSC de todas las películas obtenidas de los compósitos de nanopartículas de plata (A, G, I para AgNp-0D y SNW para AgNp-1D) junto el DSC del PMMA.

En la (Figura 91), podemos apreciar que el uso de los AgNp-1D en la muestra SNW presentaron un comportamiento similar al que se nota en la muestra I, pero con una gran disminución en la Tg (60 a 42°C) y si comparamos con el resto es una disminución en la Tg bastante amplia (105 a 42 °C para PMMA y muestra SNW respectivamente). Esto es un gran indicador de que las AgNp-1D están interaccionando en la muestra SNW, ya que la cantidad de Ag presente en la muestra SNW era bastante menor que en el compósito I (0.06% y 0.27%W respectivamente) pero presentan las cualidades reportadas que poseen los polímeros al adicionar estos AgNp-1D, además también podemos apreciar que entre estas 2 muestras (I y SNW) presentan condiciones parecidas de estabilidad térmica y por lo cual, nuevamente tenemos una confirmación de las cualidades que estas AgNp-1D otorgan a los polímeros.

Tomando en cuenta que las muestras I y SNW tenían un comportamiento térmico similar, decidimos solo presentar el TGA de estas muestras para facilitar el análisis. Como se puede apreciar en la (Figura 92) en efecto tenemos un comportamiento similar en la parte de las degradaciones térmicas, las muestras presentaron los mismos 3 escalones principales en su degradación, tomando también los límites de temperatura de 225 y 350°C.

Podemos apreciar que para el primer escalón de la descomposición de las interacciones intermoleculares cabeza-cabeza de los (H-H) hay un aumento en la temperatura que esta ocurre en comparación con la muestra I y que para el segundo y tercer escalón tienen comportamientos similares. Esto nos dice con lo aprendido de las interacciones en los compósitos anteriores, que la mayoría de las interacciones se están dando entre las partes finales de la cadena del polímero, así como también pueden existir en la parte de los carboxilos presentes en la cadena.

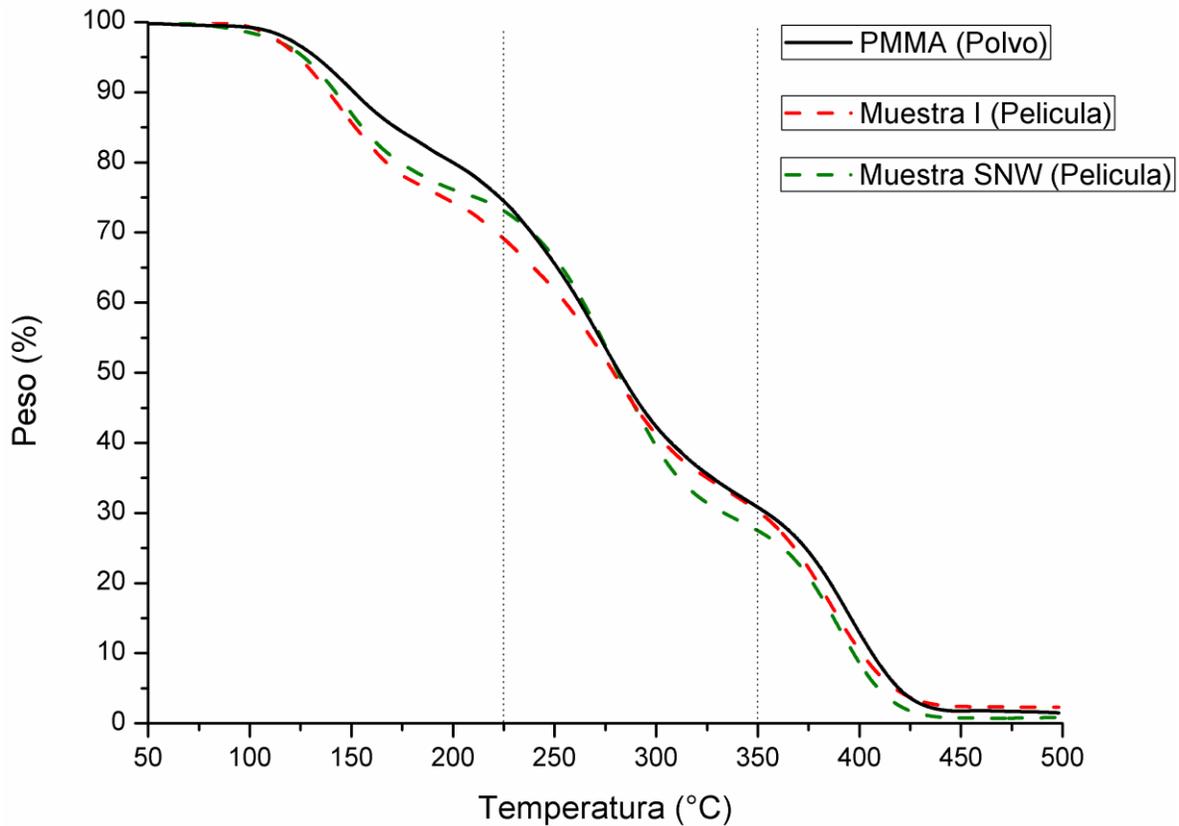


Figura 92. Resultado de los análisis TGA de las películas obtenidas de los compósitos de nanopartículas de plata (I para AgNp-0D y SNW para AgNp-1D) junto el TGA del PMMA.

4.2.7 SME.

Tomando lo aprendido de las pruebas anteriores y para no tener diferencias en las pruebas entre una y otra, decidimos utilizar la misma técnica de exponer las muestras a los mismos 50 °C (para la recuperación y la programación) y 30 segundos de exposición (para la recuperación de forma). Pero desde un inicio de las pruebas nos percatamos que a diferencia de los compósitos con AgNp-0D, las muestras con AgNp-1D tardaban más en obtener una textura viscoelástica para poder realizar las pruebas, lo que nos indicó una mayor estabilidad térmica del compósito.

En el punto de trabajo sobre el estiramiento máximo a la que se sometieron las muestras, se tomó de igual manera el 50% de la longitud inicial de la muestra, para evitar problemas de reproducibilidad y no exceder este límite de estiramiento como lo planteamos antes.

Tabla 11. Resultado de las pruebas de SME para todos los compositos con AgNp.

Muestra	Temp. (°C)	%Sh	%Sh Max	%R
PMMA	50	0.16	0.29	57.96
A	50	0.19	0.29	65.37
G	50	0.21	0.26	81.41
I	50	0.27	0.29	91.64
SNW	50	0.29	0.32	93.33

Como se puede apreciar en la Tabla 11 el compósito con mejor resultado en el SME resulto ser la muestra SNW con las AgNp-1D. Esto es bastante interesante ya que como se muestra en los análisis de EDS, esta muestra apenas era detectable la Ag, pero marca una tendencia en el comportamiento del SME, ya que el SME con la adición de estas AgNp se ve claramente modificado, pero este cambio no está relacionado con respecto a la cantidad de Ag que se encuentra en el material, si no que las que tienen menor cantidad de Ag presente en el compósito presentan mejor SME.

Ahora comparando la muestra I con la SNW, podemos percatar que las pruebas de SME resultaron ser similares, pero nuevamente el factor que resalta es la diferencia en la cantidad de Ag presente, lo que nos indica que posiblemente hay una mayor interacción de estas AgNp-1D con el PMMA y eso aumenta este SME.

Esto también se puede corroborar en el análisis de DSC/TGA, ya que esta interacción provoca una mayor estabilidad térmica como en el caso de la muestra I, y si esta interacción aumenta es posible mejorar la propiedad de SME del PMMA.

Para probar esta interacción, nuevamente utilizamos el análisis XPS y FTIR para corroborar lo antes dicho y dar un resultado conciso.

4.2.8 XPS.

En la (Figura 93, 94 y 95), se muestran los resultados para la muestra I y la muestra SNW en forma de película, obtenidos por el equipo y que fueron analizadas para las señales de plata ($\text{Ag } 3d_{5/2}$), carbono (C_{1s}) y oxígeno (O_{1s}).

Esto se hizo para tener una comparación de nuestra mejor muestra de AgNp-0D (muestra I) y con el compuesto con AgNp-1D (muestra SNW) y notar directamente las diferencias entre el uso de estas en el PMMA.

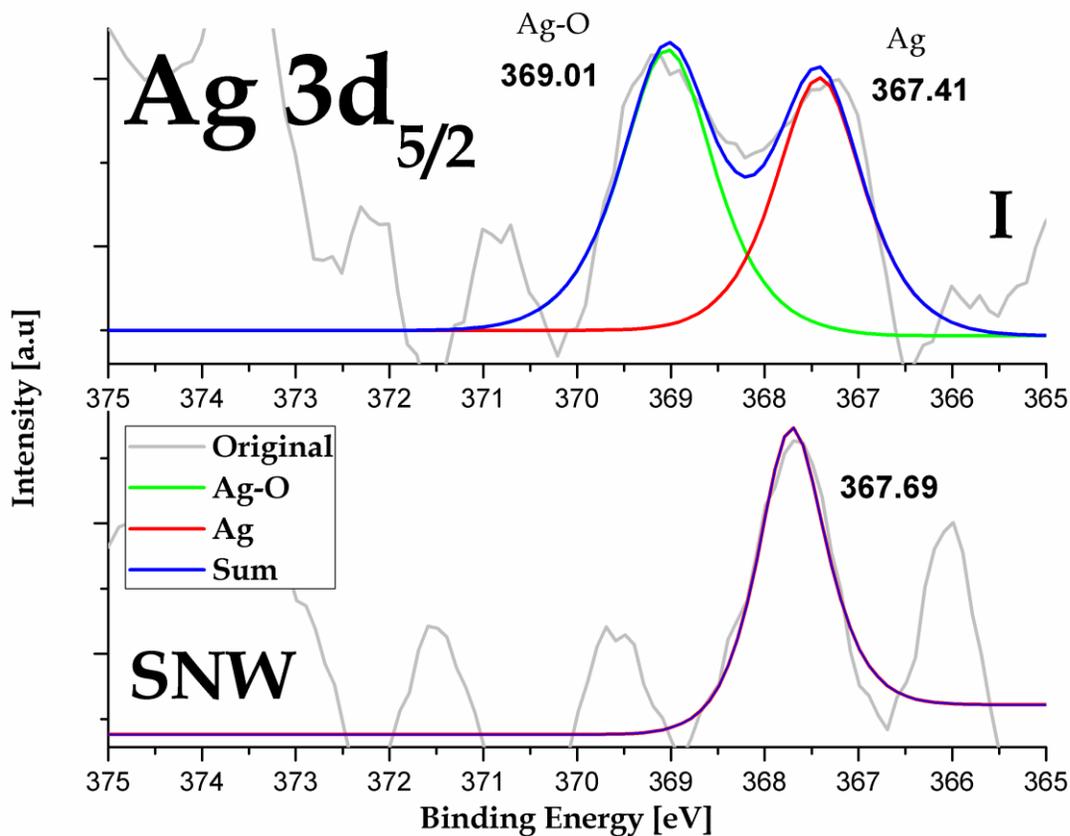


Figura 93. Señales del análisis de XPS para la Plata ($\text{Ag } 3d_{5/2}$) de la muestra I y SNW en forma de película. Donde se muestra la interacción Ag-O y de Ag metálica.

Directamente al comparar las señales de XPS para las señales de $\text{Ag } 3d_{5/2}$ notamos que para la muestra SNW solo aparece un pico, esto puede indicar 2 casos posibles. Primero: que en la superficie de nuestro compuesto, la AgNp-1D está completamente embebida y que las AgNp-1D están interaccionando completamente con el PMMA y por ello no aparecen en

esta región de análisis. Segundo: existe la posibilidad de que al momento de realizar la síntesis para la elaboración de las AgNp-1D, estas se hayan completamente reducido y estabilizadas por el PVP utilizada en la síntesis y este material al no ser afín con el PMMA las AgNp-1D no tendrían interacciones directas con los oxígenos del PMMA, aunque estarían embebidas en el polímero, por lo cual no tenemos la señal de -Ag-O en el análisis de XPS para la muestra SNW.

Ahora si analizamos la (Figura 94) donde están los espectros XPS para señales de C_{1s} , notamos que son similares entre ambas señales.

Pero para la muestra SNW todas las señales tienen un aumento directo en el B.E. de los grupos funcionales representados en la figura, lo que nos indica que la interacción que se está llevando a cabo en la muestra SNW es más fuerte que en el caso de la muestra I con AgNp-0D y por lo tanto la energía que se requiere para liberar el foto electrón es mayor.

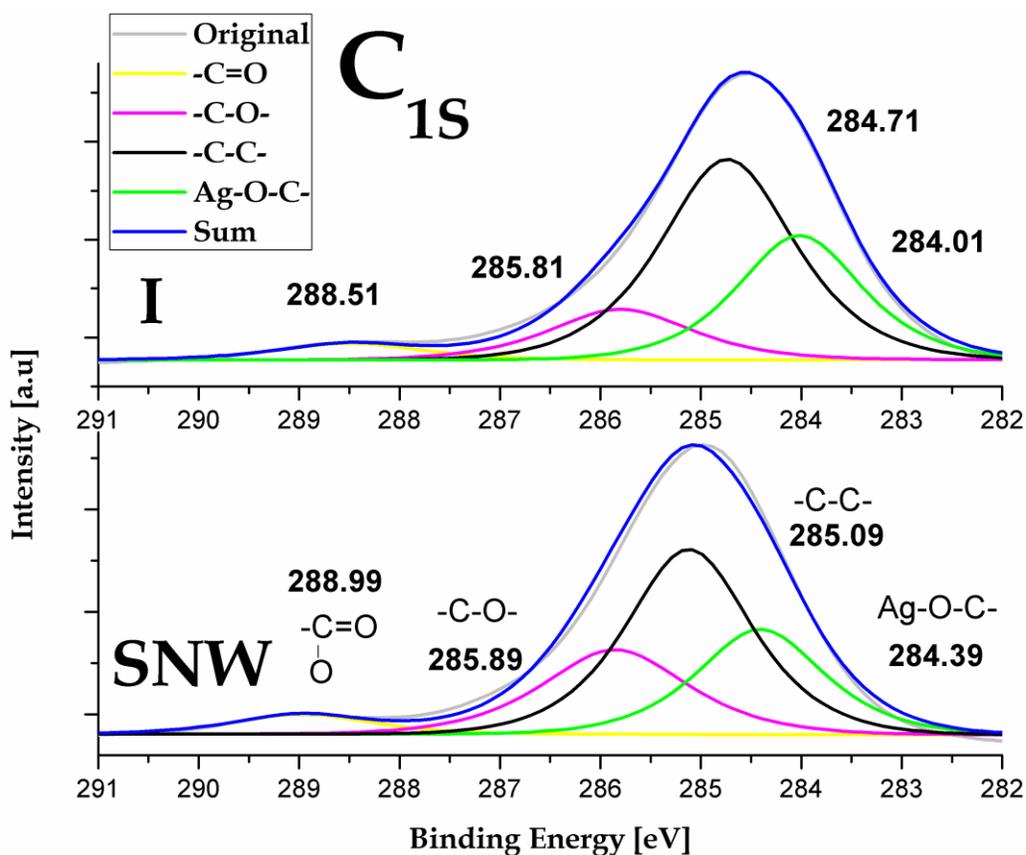


Figura 94. Señales del análisis de XPS para el Carbono (C_{1s}) para la muestra I y SNW en forma de película.

Este efecto se repite incluso en las señales de O_{1s} , que se muestran en la (Figura 95) donde las señales presentan este aumento en su B.E. debido a que las AgNp-1D al estar estabilizados con PVP (que no es afín al PMMA), estarían embebidos a lo largo del polímero, los grupos funcionales electronegativos de la PVP como nitrógeno y oxígeno que están a lo largo de la superficie de las AgNp-1D y son los que provocarían que a los carbonos de las cadenas de PMMA sea más difícil quitarles un electrón al ser ligeramente más difícil, lo cual provoca que las señales se desplacen a mayores energías, este pequeño desplazamiento indica que la interacción es mayor que con las AgNp-0D.

Algo que también resalta entre estos espectros es que en la intensidad de la señal en algunos puntos es aumentada de manera considerable, esto remarca que la presencia de estas interacciones esta mayormente presente en la muestra SNW, por ejemplo en la (Figura 94) la señal correspondiente a $-C-O-$ (rosa) una intensidad media-baja, para muestra I, paso a media-fuerte para la muestra SNW y casi equipararse con la intensidad de la señal que reportamos para Ag-O-C (verde). Lo que en esencia indica un mayor aumento de interacciones de Ag con el PMMA.

Incluso en la (Figura 95) este aumento en las interacciones se ve reflejado, ya que la señal reportada para la interacción $C=O$ (rosa) paso nuevamente a estar casi en las mismas magnitudes que la señal de Ag-O-C (verde) para este caso. Incluso para la señal de Ag-O=C- que reportamos para la interacción de Ag carbonilo es más notoria para la muestra SNW.

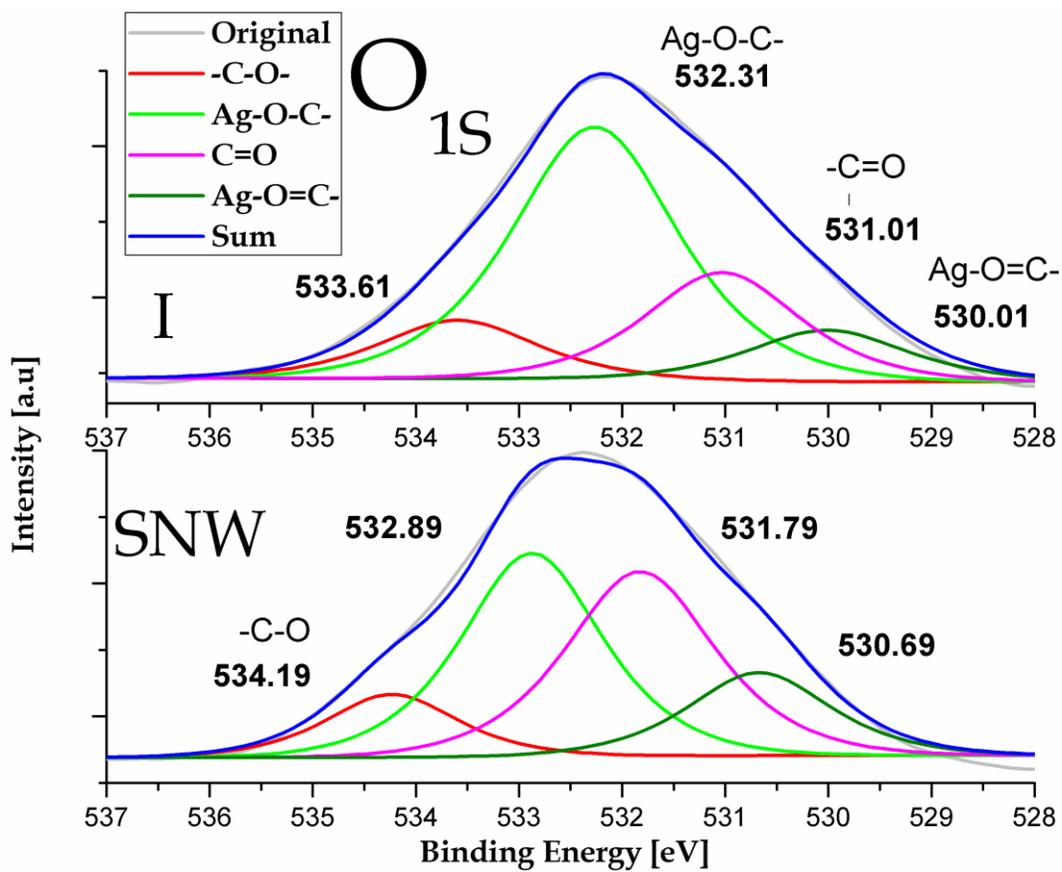


Figura 95. Señales del análisis de XPS para el Oxígeno (O_{1s}) para la muestra I y SNW en su forma de película.

En la Tabla 12 anotamos todas las interacciones reportadas en esta parte del análisis y comparadas con las señales características de XPS para el PMMA donde podemos apreciar algo que no se notaba solo al comparar los espectros XPS que la energía que se requiere para separar el foto electrón es mayor en casi todos los casos para la muestra SNW, lo que indica que la fuerza con la que interaccionan AgNp-1D con el PMMA es ligeramente mayor y junto el aumento en la intensidad en las señales, nos indica que hay un mayor número de interacciones de AgNp-1D con el PMMA, por lo tanto corroboramos lo antes dicho en la sección para las AgNp-0D, no es la cantidad de Ag que se deposita en el PMMA, sino la forma en que interacciona.

Tabla 12. Señales obtenidas por el análisis de XPS para las muestras SNW, A, I y el blanco de PMMA.

Muestra	Señal	B.E	Intensidad	Interacción
PMMA	O _{1s}	534.20	Fuerte	-C-O-
SNW	O _{1s}	534.19	Media	-C-O-
A	O _{1s}	533.79	Media	-C-O-
I	O _{1s}	533.61	Media	-C-O-
SNW	O _{1s}	532.89	Fuerte	Ag-O-C
A	O _{1s}	532.59	Fuerte	Ag-O-C
I	O _{1s}	532.31	Fuerte	Ag-O-C
PMMA	O _{1s}	531.80	Fuerte	-C=O
SNW	O _{1s}	531.79	Fuerte	-C=O
A	O _{1s}	531.29	Media	-C=O
I	O _{1s}	531.01	Media/Fuerte	-C=O
SNW	O _{1s}	530.69	Media	Ag-O=C-
I	O _{1s}	530.01	Media/Débil	Ag-O=C-
A	Ag3d _{5/2}	369.49	Fuerte	Ag-O
I	Ag3d _{5/2}	369.01	Fuerte	Ag-O
A	Ag3d _{5/2}	368.19	Débil	Ag ⁰
SNW	Ag3d _{5/2}	367.69	Fuerte	Ag ⁰
I	Ag3d _{5/2}	367.41	Fuerte	Ag ⁰
A	C _{1s}	289.09	Débil	-C=O
SNW	C _{1s}	288.99	Débil	-C=O
PMMA	C _{1s}	288.90	Media	-C=O
I	C _{1s}	288.51	Débil	-C=O
PMMA	C _{1s}	286.60	Media	-C-O-
SNW	C _{1s}	285.89	Débil	-C-O-
I	C _{1s}	285.81	Media	-C-O-
A	C _{1s}	285.79	Media	-C-O-
SNW	C _{1s}	285.09	Media	-C-C-
PMMA	C _{1s}	284.80	Fuerte	-C-C-
A	C _{1s}	284.79	Fuerte	-C-C-
I	C _{1s}	284.71	Fuerte	-C-C-
SNW	C _{1s}	284.39	Media	Ag-O-C-
I	C _{1s}	284.01	Media/Fuerte	Ag-O-C-

Para corroborar que en efecto en la muestra SNW tenemos las interacciones de PMMA con las AgNp-1D procedimos nuevamente al análisis por FTIR de esta muestra.

4.2.9 FTIR.

En este análisis utilizamos la muestra SNW y la comparamos con las muestras A e I que tenían las AgNp-0D con menor y mayor interacción con el PMMA respectivamente para poder tener una mejor referencia de estas interacciones, ya que como lo mencionamos en la sección anterior no pudimos obtener el espectro FTIR del PMMA solo.

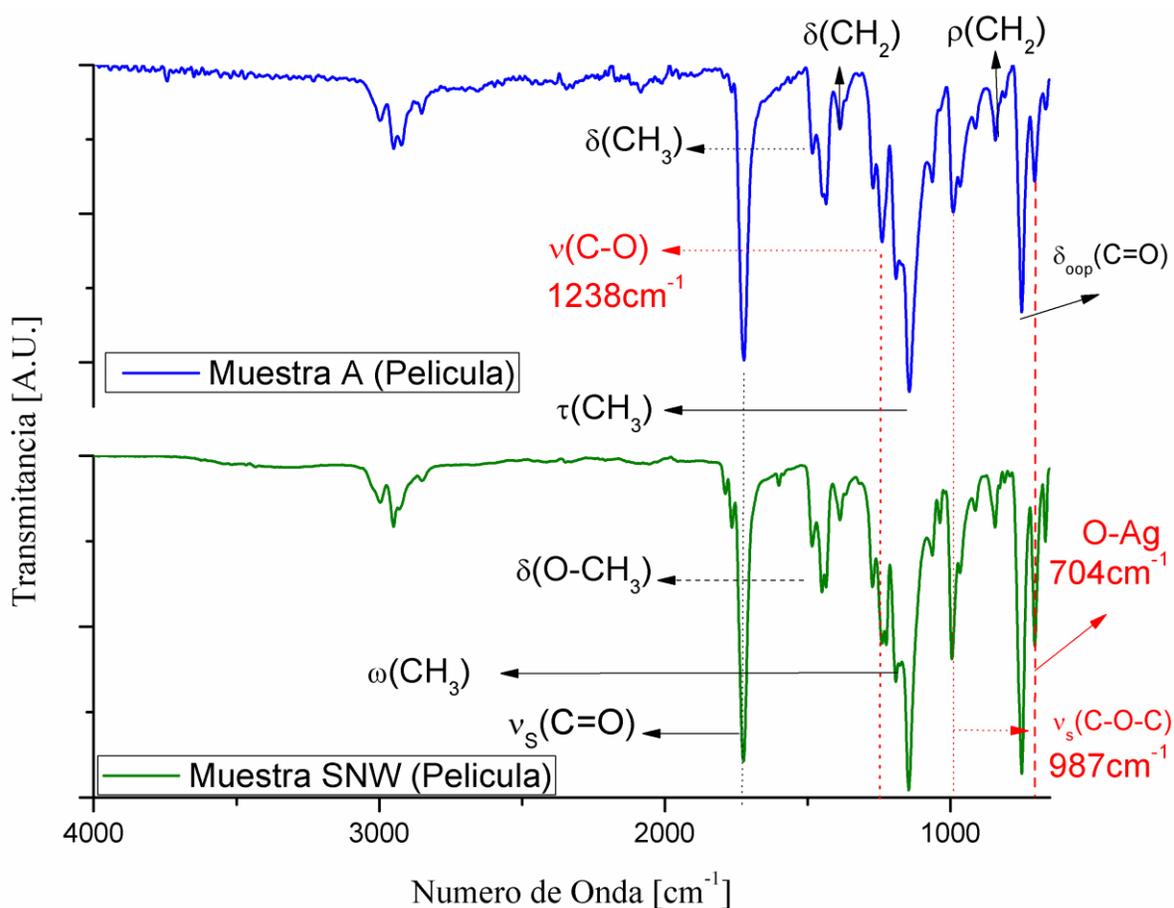


Figura 96. Resultado de los espectros de FTIR en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} de las películas de compuesto A y SNW.

En la (Figura 96 Y 97), se muestran los resultados FTIR de las 2 muestras AgNp-0D (A e I) con la muestra SNW utilizada en esta parte del trabajo. Al llevar acabo el análisis, nos volvimos a centrar en los puntos posibles de interacción, en las vibraciones de oxígeno, carbonilo y metoxilo. Tomando nuevamente la Tabla 9 donde anotamos los números de onda de estos grupos funcionales y ahora compararlos con la muestra SNW.

Al comparar la muestra SNW con la muestra A (Figura 96) notamos que en efecto notamos que hay cambios en la intensidad de cada una de las señales reportadas para los grupos funcionales que se nos hicieron relevantes. Por lo que decidimos brincar a la comparación de la muestra I en donde al ser la muestra con mayor interacción nos daría una mejor noción de que interacciones varían con respecto al uso de AgNp-0D y AgNp-1D.

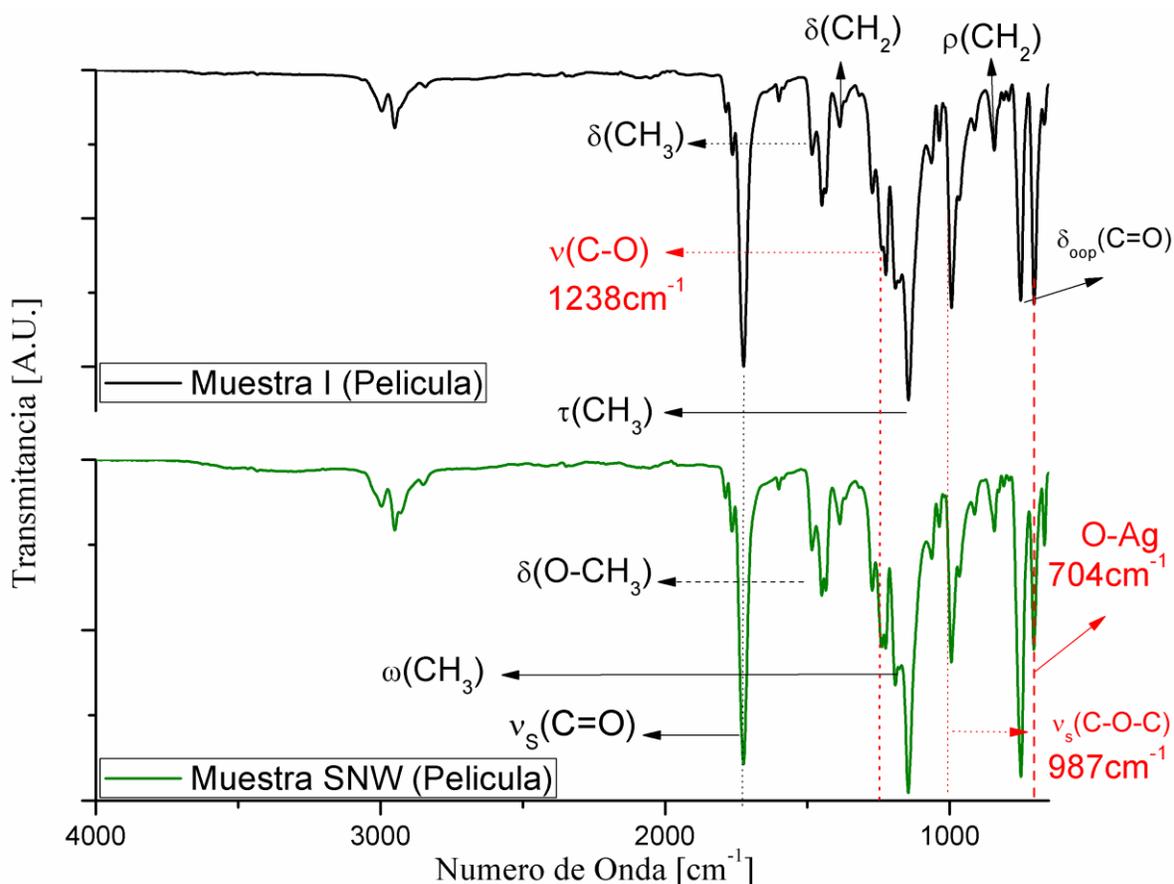


Figura 97 Resultado de los espectros de FTIR en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} de las películas de compuesto I y SNW.

Al hacer esta comparación notamos que la semejanza es notable pero que resaltan 2 señales que se distinguen entre estas 2, en la señal de vibración simétrica de C-O-C 987cm^{-1} para la muestra SNW hay una ligera baja en la intensidad que esta presenta en comparación con la muestra I (Figura 97), esta señal corresponde a la interacción en el grupo éster, lo que este resultado refuerza lo expuesto en la parte de XPS, ya que hay menos interacciones entre la Ag y el grupo éster porque no es la plata la que está interaccionando sino la PVP que las rodea.

Para la señal que reportamos con la interacción Ag-O en ambos caso parece ser de la misma intensidad, así que como lo habíamos notado en el análisis XPS previo, hay una interacción notable de Ag-O en todo el AgNrd y por ello no se ve disminuida esta señal.

Pero la señal que más resalta en esta parte, es la correspondiente para la señal de deformación fuera del plano para el carbonilo a los 751cm^{-1} , pasando de una intensidad media a una fuerte, esto nos indica que en este grupo funcional hubo un aumento en las interacciones en comparación con la muestra I.

Al comparar los resultados de XPS y FTIR para la muestra SMW nos indica claramente que las interacciones de las AgNp-1D con el PMMA pueden ser de menor intensidad pero son en mayor cantidad por así decirlo, esto favorece en gran medida al SME.

Al hacer nuestro análisis de todos estos resultados llegamos a la conclusión de que las AgNp-1D debido a su tamaño no podían tener una interacción tan directa como las AgNp-0D (grupo funcional-AgNp) pero al momento de que los compósitos se llevaron por una polimerización por suspensión, estas AgNp-1D fueron embebidas por completo y la interacción que estas podían tener en el PMMA era mínimo. Pero debido a que el número de interacciones se llevaba a cabo a lo largo de toda la superficie longitudinal de las AgNp-1D, estas interacciones fueron de una manera agregativa, algo así como una interacción intermolecular, pequeño gran número de interacciones electroestáticas que al final formaron una gran interacción en toda la cadena de polímero y las AgNp-1D (Figura 98).

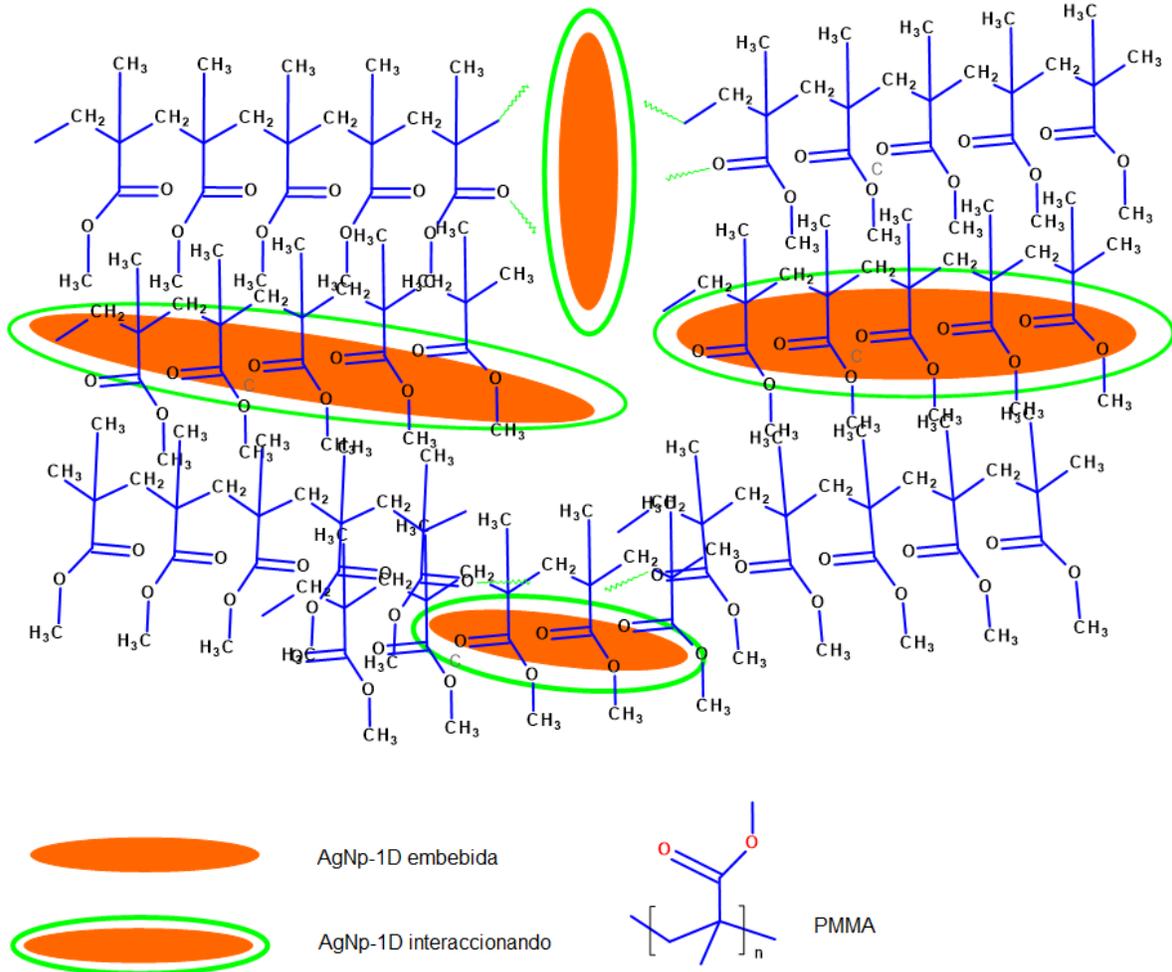


Figura 98. Posible interacción de las AgNp-1D con el PMMA.

4.2.10 STEM.

Para el caso de las AgNp-1D no pudimos realizar este análisis para poder corroborar todas las afirmaciones en este trabajo, pero al comparar los datos de estas AgNp-1D con las AgNp-0D concluimos que deben estar nuestras estructuras 1D en el PMMA y por ello nuestro SME en este compuesto se ve mayormente afectado.

5. CONCLUSIONES.

Al inicio del trabajo se planteaba que al poder agregar una mayor cantidad de AgNp y que estas se depositaran en mayor parte en la superficie del PMMA, como en la mayoría de los trabajos reportados, estas AgNp reaccionarían al estímulo de temperatura y por lo tanto el SME se vería modificado en mayor proporción. Pero a lo largo del trabajo encontramos varios factores que afectan este SME y que además para llegar a esta formación de compuestos de AgNp+PMMA, encontramos también otros factores no reportados.

1. Nuestro trabajo en comparación a los trabajos de síntesis de compósitos de PMMA+AgNp realizados en nuestro grupo de trabajo fue la posibilidad de utilizar una concentración mayor en la suspensión de AgNp-0D, en promedio entre 20 veces más la concentración de Ag en relación a los trabajos anteriores que manejaban una concentración de [1.88mg de Ag], con excepción de las AgNp-1D las cuales se manejaron a la misma concentración.
2. Al hacer estos cambios de concentración nos percatamos que la concentración no era realmente un factor importante en la adición de las AgNp a la matriz polimérica. Si no que los factores que influían directamente en la adición de estas AgNp al PMMA se debía en gran medida a la velocidad de agitación (rpm) con la que se realizaban la síntesis de polimerización y el medio donde estaban suspendidas las AgNp.
3. Al aumentar la cantidad de AgNp que se depositaban en el PMMA hacían imposible la formación de las películas para las pruebas de SME, esto debido a que al lograr depositar las AgNp en todo el material el solvente no lograba disolver la matriz de polímero impidiendo la formación de estas películas.
4. La cantidad de AgNp que se depositaban en el PMMA afectaban sus propiedades térmicas de manera directa, ya que entre más cantidad de AgNp estuvieran en el material, estas disipaban el calor en mayor cantidad, haciéndolo más termoestable. Pero este aumento en la deposición de AgNp no era proporcional al aumento en el SME.
5. Otro punto importante fue la temperatura requerida para obtener el SME, ya que fue reducida considerablemente de más de 100°C a solo 50°C, y para las 1D inclusive menor (43°C)

6. El compósito con AgNp-1D presentó mejoras mecánicas en comparación a los demás compósitos con AgNp-0D (mayor flexibilidad y transparencia), que aunque no se pudieron medir por análisis TEM también nos proporcionó una afirmación de que teníamos estructuras 1D en nuestra síntesis de formación de las AgNp-1D.
7. El SME no se ve afectado directamente por la cantidad de AgNp que se estén depositando en el material, sino la forma en que las AgNp interaccionan con el polímero.
8. Al utilizar AgNp-1D estas interacciones se vuelven un poco más débiles en comparación con las AgNp-0D pero hay más en cantidad, por lo que forman una mayor interacción entre el PMMA y por lo tanto un mejor SME. Ya que estas AgNp-1D fueron las que tuvieron el mejor SME de todas nuestras muestras.

Este resultado lo corroboramos con lo dicho por Li Xiangjian et. al. donde demuestran que al tener una mayor interacción entre cadenas (soft points) con estructuras que le den rigidez y a la vez movilidad (cross links) [81] en nuestro caso las AgNp, el SME será modificado de manera considerable.

6. BIBLIOGRAFÍA.

1. Domingo, P. A. S. Nanociencia y Nanotecnología: Aspectos generales. *Encuentros multidisciplinares*, **2002**, 4(12).
2. López, J. L. M.; López, J. L. R. Los materiales Nanoestructurados: *Sus propiedades y aplicaciones en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI*. 1ª Edición; Fondo de Cultura Económica, D.F., México, 2012, p. 151.
3. Treloar, L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity*. 3ra Edición, Oxford University Press, New York, USA, 2005, pp 1-20.
4. Fleck, N. A.; Muller, G. M.; Ashby, M. F.; Hutchinson, J. W. Strain gradient plasticity: Theory and Experiment. *Acta. Metall. Mater.* **1994**, 42, 475-487.
5. De la Flor, S.; Urbina, C.; Ferrando, F. Constitutive model of shape memory alloys: theoretical formulation and experimental validation. *Mater. Sci. Eng. A.* **2006**, 427, 112-122.
6. Hu, J.; Zhu, S.; Young, R. J.; Cai, Z.; Li, L.; Han, J.; Pan, N. Stress Memory Materials and Their Fundamental Platform. *J. Mater. Chem. A.* **2017**, 5, 503-511.
7. Yang, L.; Zhang, G.; Zheng, N.; Zhao, Q.; Xie, T. A Metallosupramolecular Shape-Memory Polymer with Gradient Thermal Plasticity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 12599-12602.
8. Si, Y.; Wang, L.; Wang, X.; Tang, N.; Yu, J.; Ding, B. Ultrahigh-Water-Content, Superelastic, and Shape-Memory Nanofiber-Assembled Hydrogels Exhibiting Pressure-Responsive Conductivity. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1700339.
9. Fang, Y.; Ni, Y.; Choi, B.; Leo, S.-Y.; Gao, J.; Ge, B.; Taylor, C.; Basile, V.; Jiang, P. Chromogenic Photonic Crystals Enabled by Novel Vapor-Responsive Shape-Memory Polymers. *Adv. Mater.* **2017**, 27, 3696-3704.
10. Fina, I.; Quintana, A.; Pantoja, J. P.; Marti, X.; Macià, F.; Sanchez, F.; Foerster, M.; Aballe, L.; Fontcuberta, J.; Sort, J. Electric-Field Adjustable Time-Dependent Magnetoelectric Response in Martensitic FeRh Alloy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 15577-15582.

11. Liu, Y.; Wu, W.; Wei, J.; Yu, Y. Visible Light Responsive Liquid Crystal Polymers Containing Reactive Moieties with Good Processability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 782-789.
12. Paranjape, H. M.; Paul, P. P.; Sharma, H.; Kenesei, P.; Park, J.-S.; Duerig, T. W.; Brinson, L. S.; Stebner, A. P. Influences of Granular Constraints and Surface Effects on the Heterogeneity of Elastic, Superelastic, and Plastic Responses of Polycrystalline Shape Memory Alloys. *J. Mech. Phys. Solids* **2017**, *102*, 46-66.
13. Zeng, X. M.; Du, Z.; Tamura, N.; Liu, Q.; Schuh, C. A.; Gan, C. L. In-situ studies on martensitic transformation and high-temperature shape memory in small volume zirconia. *Acta Mater.* **2017**, *134*, 257-266.
14. Rusinov, P.; Blednova, Z. Perspectives of composition "Base - material with SME - ceramic material" for the formation of multipurpose surface layers on engineering products. *Mater. Today-Proc.* **2017**, *4*, 4658-4663.
15. Ma, C.; Li, T.; Zhao, Q.; Yang, X.; Wu, J.; Luo, Y.; Xie, T. Supramolecular Lego Assembly Towards Three-Dimensional Multi-Responsive Hydrogels. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5665-5669.
16. Salvekar, A. V.; Huang, W. M.; Xiao, R.; Wong, Y. S.; Venkatraman, S. S.; Tay, K. H.; Shen, Z. X. Water-Responsive Shape Recovery Induced Buckling in Biodegradable Photo-Cross-Linked Poly(ethylene glycol) (PEG) Hydrogel. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 141-150.
17. Jaunich, M. Shape memory polymers. *Polym. Test.* **2017**, *62*, A1.
18. Lu, H.; Liu, Y.; Huang, W. M.; Wang, C.; Hui, D.; Fu, Y. Q. Controlled evolution of surface patterns for ZnO coated on stretched PMMA upon thermal and solvent treatments. *Composites Part B* **2017**, *132*, 1-9.
19. Pilate, F.; Toncheva, A.; Dubois, P.; Raquez, J.-M. Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world. *Eur. Polym. J.* **2016**, *80*, 268-294.
20. Zhang, X.; Geven, M. A.; Grijpma, D.; Peijs, T.; Gautrot, J. E. Tunable and processable shape memory composites based on degradable polymers. *Polymer* **2017**, *122*, 323-331.
21. Chatterjee, T.; Naskar, K. Polymer Nanocomposites for Shape-Memory Applications. En *Properties and Applications of Polymer Nanocomposites: Clay and*

- Carbon Based Polymer Nanocomposites*; Tripathy, D. K., Sahoo, B. P., Eds.; Springer: Berlin, 2017; pp 205-222.
22. Hornat, C. C.; Yang, Y.; Urban, M. W. Quantitative Predictions of Shape-Memory Effects in Polymers. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1603334.
 23. Erkeçođlu, S.; Sezer, A. D.; Bucak, S. Smart Delivery Systems with Shape Memory and Self-Folding Polymers. En *Smart Drug Delivery System*, Sezer, A. D., Eds.: IntechOpen, 2016, p. 30.
 24. Li, G.; Ding, X.; Cao, Y.; Zheng, Z.; Peng, Y. Novel Shape-Memory Polymer with Two Transition Temperatures. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 649-652.
 25. Gutiérrez, C. E. W. Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial ¿Por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen? *Contacto Nucl.* **2005**, *26*, 24-29.
 26. Cicek, S.; Gungor, A. A.; Adiguzel, A.; Nadaroglu, H. Biochemical evaluation and green synthesis of nano silver using peroxidase from Euphorbia (*Euphorbia amygdaloides*) and its antibacterial activity. *J. Chem.* **2015**, *7* (2015).
 27. Monge, M. Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *Investig. Quim.* **2009**, *105*, 33-41.
 28. Tiwari, J. N.; Tiwari, R. N.; Kim, K. S. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 724-803.
 29. Sun, Y.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* **2002**, *298*, 2176-2179.
 30. Liu, H.; Bai, J.; Wang, S.; Li, C.; Guo, L.; Liang, H.; Xu, T.; Sun, W.; Li H. The preparation of silver nanoparticles/carbon nanofibers as catalyst in the styrene epoxidation; *Colloids and Surfaces* **2014**, *448*, 154-159.
 31. Santana, N. C. Síntesis Y Caracterización De Nanopartículas De Metal. *Revista Iberoamericana de Polímeros* **2010**, *11*, 457-470.
 32. Mendivil, M. I. Síntesis de nanopartículas de ag y nanocristales de sb producidos mediante ablación por láser pulsado en un medio líquido (PLALM). **2011**.
 33. Khan, Z.; Al-Thabaiti, A.; Obaid, A. Y.; Al-Youbi, A. O. Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Colloids and Surfaces* **2011**, *82*, 513-517.

34. Mittal, A. K.; Chisti, Y.; Banerjee, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnol. Adv.* **2013**, 31, 346-356.
35. López-Téllez, G.; Luckie, R. A. L.; Olea-Mejía, O. F.; Sánchez-Mendieta, V.; Trujillo-Reyes, J.; Varela-Guerrero, V.; Vilchis-Néstor, A. R. Nanoestructuras Metálicas: síntesis, caracterización y aplicaciones. Primera Edición, Editorial Reverté, D.F., México, 2013, Vol. 1, p 207.
36. Callister, W. D. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Tercera Edición, Editorial Reverté, New York, U.S.A., 2007, Vol. 1, p 524.
37. Emac Complementos S. L. Ficha técnica: Metacrilato de Metilo (PMMA). El toque final **2010**
38. Vodnik, V. V.; Vuković, J. V.; Nedeljković, J. M. Synthesis and characterization of silver--poly(methylmethacrylate) nanocomposites. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, 287, 847-851.
39. Hasell, T.; Yang, J.; Wang, W.; Li, J.; Brown, P. D.; Poliakoff, M.; Lester, E.; Howdle, S. M. Preparation of polymer-nanoparticle composite beads by a nanoparticle-stabilised suspension polymerisation. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4382-4386.
40. Alami, A. H.; Hajjar J. E.; Qadri, L. E.; Alhammadi, A. Enhancement of Transparent Conductive Electrodes for Third Generation Photovoltaics. *Energy Procedia.* **2017**, 119, 891-897.
41. Martinez, E. D.; Flores A. F.G.; Pastoriza, H.; Urnano, R. R.; Retton, C. Electrothermal silver nanowire thin films for In-Situ observation of thermally-driven chemical processes. *Sens. Actuator B-Chem.* **2018**, 259, 475-483.
42. Akimov, A. V.; Mukherjee, A.; Yu, C. L.; Chang, D. E.; Zibrov, A. S.; Hemmer, P. R.; Park, H.; Lukin, M. D. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature* **2007**, 450, 402-406.
43. Luo, H.; Li, Z.; Yi, G.; Zu, X.; Wang, H.; Wang, Y.; Huang, H.; Hu, J.; Liang, Z.; Zhong, B. Electro-responsive silver nanowire-shape memory polymer composites. *Matter. Lett.* **2014**, 134, 172-175.
44. Li, J.; Tao, Y.; Chen, S.; Li, H.; Chen, P.; Wei, M.; Wang, H.; Li, K.; Mazzeo, M.; Duan, Y. A flexible plasma-treated silver-nanowire electrode for organic light-emitting devices. *Scientific Reports* **2017**, 7, 16468.

45. Nam, S.; Song, M.; Kim, D.; Cho, B.; Lee, H. M.; Kwon, J. D.; Park, S. G.; Nam, K. S.; Jeong, Y.; Kwon, S.-H.; Park, Y. C.; Jin, S.-H.; Kang, J.-W.; Jo, S.; Kim, C. S. Ultrasmooth, extremely deformable and shape recoverable Ag nanowire embedded transparent electrode. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 4788.
46. Iglesias, B. B. Obtención de películas delgadas de polimetacrilato de metilo con Nps de oro y plata, y estudio de la incorporación de grafeno. *Memoria de Estadía para obtener el Título de Técnico Superior Universitario*. **2016**.
47. Gopi, M.; Kumar, P. R.; Sravanth, P.; Aravind, S. SHAPE MEMORY POLYMERS. **2006**.
48. Maciejewska, M.; Krzywania-Kaliszewska, A. Thermo-Shrinkable Elastomers. In *Advanced Elastomers - Technology, Properties and Applications*; Boczkowska, A., Eds.; InTech: Lodz, 2012, Edited Volume, pp 181-200.
49. Hafner, B. Scanning Electron Microscopy Primer. *Characterization Facility, University of Minnesota* **2007**.
50. JEOL. Scanning Electron Microscope A to Z: Basic Knowledge for Using SEM. *JEOL Ltd.* **2018**, 1101B972C.
51. Wang, Z. L. T. Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 1153-1175.
52. Goldstein, J.; Newbury, D.E.; Joy, D.C.; Lyman, C.E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J.R. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Third Edition; Springer, New York, USA, 2003, p. 689.
53. Feliu, S. Caracterización Química de Nanosuperficies, Introducción a la Espectroscopia de Rayos X (XPS); Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Madrid, Spain, **2010**.
54. Skoog A.; West, D. Analisis Instrumental. Cap. 7. Editorial: McGraw-Hill. 7a Edición 2001 pp 1064-1086.
55. Barriga-Castro, E. D. Síntesis y Caracterización de Nanoalambres con Composiciones y Propiedades Microestructurales y Magnéticas Diseñadas, Para obtener el título de Doctor en Ciencias en Ingeniería Física Industrial. Universidad Autónoma de Nuevo León. San Nicolás de los Garza, N.L. Diciembre **2014**.

56. Universidad de Vigo, España. Atlas de histología Vegetal y Animal, 4. Ultramicrotomo (Obtenido en Septiembre 2018) <https://mmegias.webs.uvigo.es/6-tecnicas/4-ultramicrotomos.php>
57. Olea-Mejia, O.; Fernandez-Mondragon, M.; Rodriguez-de la Concha, G.; Camacho-Lopez, M. SERS-active Ag, Au and Ag-Au alloy nanoparticles obtained by laser ablation in liquids for sensing methylene blue. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 348, 66–70.
58. K. Chrissafis, K.; E. Roumeli, E.; Paraskevopoulos, K. M.; Nianias, N.; Bikiaris, D. N. Effect of different nanoparticles on thermal decomposition of poly(propylene sebacate)/nanocomposites: Evaluation of mechanisms using TGA and TG-FTIR-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2012**, 96, 92-99.
59. S. Suriñach, S.; Baro, M. D.; Bordas, S.; Clavaguera, N.; Clavaguera-Mora, M. T. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales; BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR. **1992**, 31, 11-17.
60. Vilchis-Nestor, Alfredo R.; Sánchez-Mendieta, V.; Camacho-López, Marco A.; Gómez-Espinosa, R. M.; Camacho-López, Miguel A.; Arenas-Alatorre, J. A. Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract. *Mater. Lett.* **2008**, 62, 3103-3105.
61. Pacioni, N. L.; Borsarelli, C. D.; Rey, V.; Vegilia, A. V. Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. In *Silver Nanoparticle Applications*; Alarcon, E. I., Griffith, M., Udekwu, K. I., Eds.; Springer: Cham, 2015, Vol. 1, pp 13-46.
62. Wang, H.; Qiao, X.; Chen, J.; Wang, X.; Ding, S. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 94, 449-453.
63. Korte, K. E.; Skrabalak, S. E.; Xia, Y. Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl₂-mediated polyol process. *J. Mater. Chem.* **2008**, 4, 18, 437-441.
64. Tang, X.; Tsuji, M. Syntheses of Silver Nanowires in Liquid Phase. In *Nanowires Science and Technology*; Lupu, N., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2010; pp. 25–42, ISBN 9789537619343.
65. Johan, M. R.; Aznan, N. A. K.; Yee, S. T.; Ho, I. H.; Ooi, S. W.; Singho, N. D.; Aplop, F. Synthesis and Growth Mechanism of Silver Nanowires through Different Mediated Agents (CuCl₂ and NaCl) Polyol Process. *Journal of Nanomaterials*, **2014**, 2014, 2014.

66. Pei Zhang, P.; Wymand, I.; Hu, J.; Lin, S.; Zhong, Z.; Tu, Y.; Huang, Z.; Wei, Y. Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications. *Mater. Sci. Eng., B.* **2017**, *223*, 1-23.
67. Wiley, B.; Sun, Y.; Xia, Y. Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Control of Product Morphology with Fe(II) or Fe(III) Species. *Langmuir*, **2005**, *21*, 8077-8080.
68. Iglesias, B. B.; Telléz Gustavo-Lopez. Obtención de películas delgadas de polimetacrilato de metilo con nps de oro y plata, y estudio de la incorporación de grafeno. **2016**, Memoria de estadía, UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE ZINACANTEPEC.
69. Ferriol, M.; Gentilhomme, A.; Cochez, M.; Oget, N.; Mieloszynski, J. L. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *79*, 271-281.
70. Guan, X.; Ma, X.; Zhou, H.; Chen, F.; Li, Z. Synthesis and thermal decomposition kinetics of poly(methyl methacrylate)-b-poly(styrene) block copolymers. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2015**, *30*, 691-706.
71. Beamson, G.; Bunn, A.; Birggs, D. High-resolution Monochromated XPS of Poly(methyl methacrylate) Thin Films on a Conducting Substrate. *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 105-115.
72. Beamson, G.; Bunn, A.; Birggs, D. High-resolution Monochromated XPS of Poly(methyl methacrylate) Thin Films on a Conducting Substrate. *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 105-115.
73. Lhoest, J.-B.; Bertrand, P.; Weng, L. T.; Dewez, J.-L. Combined Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Surface Segregation of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) in Bisphenol A Polycarbonate/PMMA Blends. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4631-4637.
74. Wang, Y.; Li, Y.; Yang, S.; Zhang, G.; An, D.; Wang, C.; Yang, Q.; Chen, X.; Jing, X.; Wei, Y. A convenient route to polyvinyl pyrrolidone/silver nanocomposite by electrospinning. *Nanotech.* **2006**, *17*, 3304-3307
75. Jang, J.; Kong, H. One-step fabrication of silver nanoparticle embedded polymer nanofibers by radical-mediated dispersion polymerization. *Chem. Commun.* **2006**, 3010-3012.

76. Konradi, R.; Rhe, J. Interaction of Poly(methacrylic acid) Brushes with Metal Ions: An Infrared Investigation. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6954-6961.
77. Tolstov, A. L.; Lebedev, E. V. Features of the Stabilization of Silver Nanoparticles by Carbonyl-Containing Polymers. *Theor. Exp. Chem.* **2012**, *48*, 213-226.
78. Salim, Y. S.; Zainudin, N. A.; Chan, C. H.; Chan, K. W. Correlation Between the Storage Time of the NRL and the Efficiency of PMMA Grafting to NR. In *Key Elements in Polymers for Engineers and Chemists*; Berlin, A. A., Kablov, V. F., Pimerzin, A. A., Zlotsky, S. S., Eds.; Apple Academic Press: Oakville, 2014, Vol. 1, pp 371-383.
79. Singhal, A.; Dubey, K. A.; Bhardwaj, Y. K.; Jain, D.; Choudhury, S.; Tyagi, A. K. UV-shielding transparent PMMA/In₂O₃ nanocomposite films based on In₂O₃ nanoparticles. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 20913-20921.
80. Lee, D.; Lee, H.-, Ahn, Y.; Jeong, Y.; Lee, Dae-Young.; Lee, Y. Highly stable and flexible silver nanowire-graphene hybrid transparent conducting electrodes for emerging optoelectronic devices. *Nanoscale* **2013**, *5*, 7750-7755.
81. Li, X.; Pan, Y.; Zheng, Z.; Ding, X. A Facile and General Approach to Recoverable High-Strain Multishape Shape Memory Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700613.

7. PRODUCTOS GENERADOS.

Artículos, Constancias, Congresos y Cursos	Fecha
Curso: Biomateriales, dentro de la XV Escuela En Ciencia e Ingeniería de Materiales. UNAM.	Junio 2017
Curso: Fundamentos de electroquímica y aplicaciones en ciencia de materiales, dentro de la XV Escuela En Ciencia e Ingeniería de Materiales. UNAM.	Junio 2017
Curso: Celdas solares orgánicas y de perovskita. Conceptos para la Conversión de Energía Solar, dentro de la XV Escuela En Ciencia e Ingeniería de Materiales. UNAM.	Junio 2017
Curso: Espectroscopia Infrarrojo: Fundamentos e Interpretación, dentro del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.	Septiembre 2017
Curso: Difracción de Rayos X, dentro del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.	Octubre 2017
Simposio Interno del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.	Enero 2018
2° Lugar en modalidad poster en el 1er Simposium Interdisciplinario en Ciencia de Materiales, realizado en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.	Abril 2018
Estancia de investigación en el Laboratorio de Polímeros Avanzados y Materiales Optimizados (LAPOM).	Junio 2018
Participación en modalidad poster en el XXVII Congreso Internacional de Investigación de Materiales, realizado en Cancún, México.	Agosto 2018