

Síntesis de un compuesto de polimetacrilato de metilo con nanotubos de carbono de pared múltiple a escala de laboratorio

Synthesis of a Poly (Methyl Methacrylate)-Multi-Walled Carbon Nanotube Composite

41
técnica

Recibido 21 de agosto de 2009, modificado 9 de diciembre 2009, aprobado 9 de junio de 2009.

Yuly Méndez

Ingeniero químico, Grupo de Nuevos Materiales: Fullerenos y Nanotubos de Carbono. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Colombia.

yulypaolam@gmail.com ✉

Camilo Zúñiga

Ingeniero químico. Grupo de Nuevos Materiales: Fullerenos y Nanotubos de Carbono. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Colombia. Estudiante de Maestría en Alta Especialización en Plásticos y Cauchos, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y Universidad Internacional Menéndez Pelayo. Madrid, España.

czuniga@uamerica.edu.co ✉

Fernando Gómez-Baquero

M.Sc. en Nanoscale Engineering. Grupo de Nuevos Materiales: Fullerenos y Nanotubos de Carbono. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Colombia. Asistente de investigación de postgrado, Estudiante doctoral, College of Nanoscale Science and Engineering, University at Albany SUNY. Albany, NY, USA.

FGomezBaquero@uamail.albany.edu ✉

Álvaro Duarte Ruiz

Ph.D. Profesor Asociado, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Grupo de Nuevos Materiales: Fullerenos y Nanotubos de Carbono. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C., Colombia.

aduarter@unal.edu.co ✉

PALABRAS CLAVES

Nanocompuestos, nanotubos de carbono, polimerización en masa, Polimetilmetacrilato.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es la síntesis y caracterización térmica de un compuesto de polimetacrilato de metilo (PMMA) con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) a escala de laboratorio. El compuesto de PMMA con MWNTs fue producido por polimerización in-situ en masa, usando como iniciador Peróxido de Benzoilo (BPO). Previamente a la polimerización, se realizó una reacción entre los MWNT y el BPO para propiciar la formación de radicales libres en la superficie de los MWNT. La concentración de MWNTs fue variada para producir muestras con 0%, 0,1% y 0,5% en peso de MWNT. El compuesto obtenido presenta una adecuada dispersión en la matriz polimérica y propiedades térmicas diferentes a la del PMMA blanco, lo que evidencia la transferencia de propiedades por parte de los MWNTs. El método propuesto es sencillo y de bajo costo, y puede ser usado en una gran variedad de aplicaciones industriales.

KEY WORDS

Bulk polymerization, carbon nanotubes, nanocomposites, Poly(methyl methacrylate)

ABSTRACT

The purpose of the current work was the lab-scale synthesis and thermal characterization of a Poly(methyl methacrylate)-Multi-walled Carbon Nanotube (PMMA-MWNTs) composite. The PMMA-MWNTs composite was produced by mass in-situ polymerization, using Benzoyl Peroxide (BPO) as initiator. As a previous step to the polymerization, a BPO-MWNTs reaction was performed to trigger the formation of free radicals in the surface of the MWNTs. The MWNT concentration in the composite was varied to produce samples of 0%, 0.1% and 0.5% w/w of MWNTs in PMMA. The produced composites show an adequate dispersion and different thermal properties than the PMMA blank, suggesting a property transfer from the nanoparticles. The proposed production method is simple, of relatively low cost and easily applicable in a variety of industrial applications.

INTRODUCCIÓN

MARCO TEÓRICO

La producción de novedosos materiales compuestos es de gran interés en la actualidad, debido a la creciente demanda de materiales más eficientes que puedan ser utilizados en aplicaciones comerciales. Mejores materiales son fundamentales para la creación de nuevos productos y procesos que le permitan a las empresas incrementar su competitividad y generar valor en sus mercados correspondientes. Especialmente en los últimos años, nuevos compuestos desarrollados al unir materiales tradicionales con nanopartículas han obtenido un gran interés tanto en la comunidad científica como en la comunidad industrial. Algunos de estos materiales compuestos han demostrado propiedades mejoradas y están generando un renovado interés en los campos de ciencia e ingeniería de materiales. A manera de ejemplo, en la última década se han publicado una gran variedad de artículos en el campo de polímeros compuestos con rellenos particulados nanométricos. Algunas de las nanopartículas utilizadas han sido arcillas, grafito, nanotubos de carbono, partículas orgánicas e inorgánicas, entre otras [1]. Para objeto de este trabajo, nos centraremos en el estudio de compuestos poliméricos.

Dentro de la gran variedad de nanopartículas que pueden ser utilizadas para preparar compuestos, una ha sido particularmente destacada y extensivamente estudiada por la comunidad científica: los nanotubos de carbono (CNTs). Gracias a sus extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas [2, 3], los CNTs podrían actuar como excelentes rellenos en matrices poliméricas. A escala de laboratorio, se han producido compuestos poliméricos con CNTs por diversos métodos, como lo son: extrusión [4], inyección [5], polimerización [6], mezclado a temperatura superior al punto de fusión [7], mezclado de solución [8] y por otros métodos derivados de combinaciones de las técnicas anteriormente mencionadas.

Diversos estudios han centrado sus esfuerzos en producir compuestos con CNTs (también conocidos

como nanocompuestos) que tengan una dispersión homogénea, una alineación controlada de las nanopartículas y una alta transferencia efectiva de carga entre la matriz y los CNTs. Para lograr una dispersión homogénea en la matriz, se han empleado surfactantes [9], nanotubos de carbono previamente funcionalizados [10] y se han realizado diversos tratamientos por ultrasonido [11]. Para lograr una alineación deseada de los CNTs se han usado técnicas de extrusión [12], estiramiento mecánico [13], aplicación de campos magnéticos [14] o eléctricos [15], y se han realizado compuestos con CNTs pre-alineados [16].

Polímeros compuestos con CNTs han sido desarrollados y probados en diversas aplicaciones, tales como: sensores de gases [17], dispositivos fotovoltaicos [18], barreras de interferencia electromagnética (EMI) [19], recubrimientos [20], disipadores de calor [21], compuestos con una elevada resistencia mecánica [22] y biocatalizadores [23]. Algunos de estos nanocompuestos también han mostrado propiedades similares a los de los polímeros conductores [24] y a los de los polímeros antiestáticos [25]. Debido a estos estudios, se ha especulado que estos nanocompuestos poliméricos también podrían ser utilizados en aplicaciones relacionadas a empaques, embalajes, aplicaciones en optoelectrónica y hasta para el almacenamiento de hidrógeno [24].

El presente trabajo tiene el propósito de establecer un proceso de obtención de Polimetil Metacrilato (PMMA) reforzado con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTs) a escala de laboratorio. Uno de los principales retos en la fabricación de nuestro compuesto es la obtención de una buena dispersión de los MWNTs en el PMMA, pues una adecuada dispersión es de fundamental importancia para lograr muestras reproducibles del compuesto. Con el fin de obtener esta característica en nuestro proceso, el nanocompuesto fue sintetizado vía polimerización en masa implementando una reacción previa de

los MWNTs con el iniciador Peróxido de Benzoilo (BPO). Una extensiva revisión bibliográfica realizada por el grupo no encontró reportes anteriores sobre la utilización de este tratamiento previo. La reacción fue seguida por un tratamiento por ultrasonido con el propósito de mejorar aún más la dispersión y posiblemente ayudar a la funcionalización química de los MWNTs con el polímero.

POSIBLES APLICACIONES DEL NANOCOMPUESTO

PMMA-MWNTs

El PMMA es un polímero con una gran versatilidad. La adición de nanopartículas para la formación de compuestos, como el PMMA-MWNTs, añade versatilidad y abre la posibilidad a nuevas aplicaciones en diversas áreas industriales. A manera de ejemplo, en el área de la electrónica, el compuesto PMMA-MWNTs puede ser de utilidad en sensores para monitorear el estado de estructuras. Películas de este nanocompuesto pueden ser altamente conductoras, gracias a la presencia de MWNTs, y pueden funcionar de manera análoga a materiales piezoresistivos [26]. El compuesto también puede ser de utilidad en aplicaciones que requieran de ciertos rangos de conductividad eléctrica. Estudios recientes han evaluado la factibilidad de reemplazar el óxido estánico de indio por láminas de PMMA-MWNTs, dado que se puede alcanzar el umbral de percolación con bajas concentraciones de MWNTs [27]. La versatilidad del compuesto también presenta la oportunidad de innovación en sectores industriales que soportan el área de la electrónica. Un ejemplo es su posible uso en litografía, un proceso industrial fundamental en la producción de circuitos integrados; ya que el PMMA es comúnmente utilizado en litografía como material principal de fabricación de máscaras. Adicionalmente, se podrían combinar CNTs alineados con sustratos del polímero (PMMA) en procesos no tradicionales de litografía, para producir dispositivos eléctricos de alto rendimiento [28].

El compuesto PMMA-MWNT también puede abrir las puertas a un nuevo grupo de aplicaciones que usen tanto sus propiedades eléctricas como sus propieda-

des químicas. Estudios en el área de la electroquímica han reportado la fabricación de un electrodo para un microchip capilar electroforético basado en PMMA-CNTs, que es capaz de separar y detectar contaminantes fenólicos y purinas gracias a la habilidad de los CNTs para promover reacciones de transferencia de electrones [29]. También se han reportado sensores de vapores orgánicos producidos con láminas de PMMA con MWNTs funcionalizados. La funcionalización de los MWNTs ha sido selectiva para la detección de algunos vapores como tolueno, cloroformo, acetona, metanol, entre otros [17]. Otros estudios también han anotado la posibilidad de usar dicho compuesto en aplicaciones que usen tanto sus propiedades electroquímicas como su compatibilidad biológica. Estudios en el área biomédica han sugerido el uso de fibras del nanocompuesto como sensores continuos de tensión (resistencia eléctrica), que pueden utilizarse en sistemas neuronales artificiales y circuitos simples [26].

Otras aplicaciones generales incluyen el uso del mismo nanocompuesto en filtros, ropa para uso militar, dispositivos nanoelectrónicos, refuerzos combinados en otros polímeros como en fluoruro de polivinilideno (PVDF) y en implementos deportivos [30].

SECCIÓN EXPERIMENTAL

MATERIALES

Los MWNTs utilizados fueron comprados a la empresa Cheap Tubes Inc., localizada en Brattleboro, VT, Estados Unidos. De acuerdo con la ficha técnica del proveedor, los MWNTs fueron sintetizados por Deposición Química de Vapor (CVD), poseen una pureza mayor al 95% y dimensiones entre 20-30 nm de diámetro y entre 10-30 μm de longitud. Los nanotubos fueron utilizados tal y como fueron recibidos del proveedor.

El monómero Metil Metacrilato (MMA), con 45-65 p.p.m de inhibidor (Hidroquinona) al 99% de pureza, fue comprado a UNICOR S.A. en Bogotá, Colombia. Previamente a la polimerización, el MMA fue some-

tido a un tratamiento de purificación para retirar la hidroquinona presente que podía retardar o inhibir la reacción [31]. Dicho tratamiento consistió en lavar el monómero con una solución alcalina de NaOH, separar la mezcla mediante decantación, posteriormente retirar la humedad presente mediante Na_2SO_4 anhidro y finalmente filtrar para retirar los residuos.

El iniciador utilizado, Peróxido de Benzoilo (BPO) al 97-99%, fue adquirido en ELECTROQUÍMICA S.A en Medellín, a través de L.A. TEJADA & CIA. Ltda. en Bogotá. Éste se empleó tal como se recibió por parte del proveedor.

Como desmoldante interno se utilizó ácido esteárico en forma de hojuelas, comprado a RODAQUÍMICOS Ltda. en Bogotá D.C. El desmoldante se utilizó tal como se recibió.

TRATAMIENTO PREVIO DE LOS MWNTS

Los MWNTs fueron mezclados con el BPO en una relación uno a uno. Luego, la mezcla fue sometida a una temperatura de 90°C por un minuto, con el propósito de propiciar la descomposición del iniciador y su posterior unión a la superficie de los MWNTs [32]. Este tratamiento abre los enlaces π de los MWNTs y propicia su funcionalización química mediante la formación de radicales libres en su superficie. Esta funcionalización previa permite que, en el posterior contacto entre los MWNTs y el monómero, se puedan formar más fácilmente enlaces C-C con las cadenas de polímero (PMMA) [32, 33]. En este método, los nanotubos de carbono participan activamente (mediante su funcionalización química) en la reacción de polimerización, lo cual podría conllevar a una mejor dispersión y posiblemente a una mejorada transferencia de carga.

Aunque en las reacciones antes reportadas [33, 34] los MWNTs eventualmente entran en contacto con el iniciador al ser adicionados durante el transcurso de la reacción de polimerización, nuestro trabajo hace énfasis en la importancia de la reacción previa a la polimerización. En la reacción previa no se dan las reacciones de competencia que se presentan durante

la polimerización cuando el BPO reacciona tanto con el MMA como con los MWNTs. Dicha competencia puede ocasionar una menor proporción de MWNTs funcionalizados.

POLIMERIZACIÓN IN-SITU EN MASA

El proceso de polimerización se llevó a cabo siguiendo las normas generales encontradas en la literatura [29, 31, 32], pero no necesariamente usando los mismos valores. La mezcla MWNTs-BPO fue agregada al MMA y agitada magnéticamente a 500 r.p.m. por 10 minutos para facilitar la labor de dispersión por ultrasonido. Después, la mezcla fue introducida en un baño ultrasónico con una frecuencia nominal de 35 kHz a temperatura ambiente por 5 horas, tiempo en el cual se alcanzó una temperatura de 45°C, se presentó el efecto gel y se concluyó la etapa de prepolimerización (Figura 1a). A continuación, se enfrió la reacción hasta 25°C y se agregó ácido esteárico, agitando magnéticamente a 100 r.p.m. por una hora.

Tras la disolución del ácido esteárico, se llevó a cabo la etapa de polimerización calentando el polímero a 40°C hasta la formación de un estado semisólido. La etapa de polimerización requirió de refrigeración con el fin de que el calor generado por la reacción exotérmica no aumentara la temperatura del polímero.

Por último, se llevó a cabo la etapa de curado, calentando el polímero en etapas: una hora a 50°C, una hora a 60°C, una hora a 70°C, una hora a 80°C y, al final, último dos horas a 110°C. El curado se realiza con el fin de solidificar completamente el polímero alcanzando la mayor conversión posible (Figura 1b). Todas las etapas anteriormente mencionadas se efectuaron en atmósfera inerte de nitrógeno, para evitar que el oxígeno terminara de manera anticipada la propagación de las cadenas de PMMA. El mismo procedimiento fue utilizado para producir muestras con 0,1% y 0,5% en peso de MWNTs en PMMA.

Por criterios comparativos y como base de control, se produjo PMMA puro (0% en peso de MWNT) por el mismo procedimiento pero realizando la etapa de prepolimerización a 80°C por una hora bajo agitación

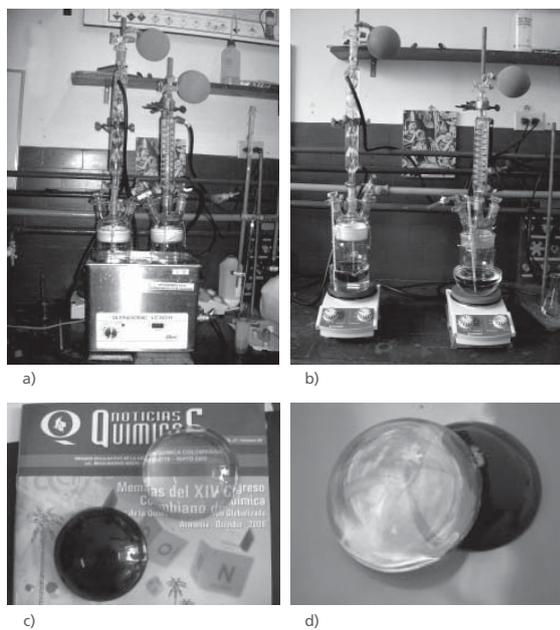


Figura 1. Montajes experimentales. a) prepolimerización; b) reacción y curado; comparación de muestras del PMMA blanco y PMMA con c) 0,1% y d) 0,5% en peso de MWNTs.

magnética y sin tratamiento mediante ultrasonido, debido a que no había presencia de MWNTs (Figuras 1c y 1d).

CARACTERIZACIÓN

Los compuestos obtenidos fueron analizados por Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Una muestra especial preparada de PMMA con 1% en peso de MWNTs fue caracterizada con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para observar la dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica.

RESULTADOS

El análisis por TEM muestra que las muestras preparadas poseen una adecuada dispersión de MWNTs en la matriz polimérica. Aunque la dispersión no es perfectamente homogénea, a lo largo del compuesto se observa una dispersión similar con zonas de buena dispersión de MWNTs (Figura 2a) y zonas con aglomeraciones de MWNTs. (Figura 2b). Es importante

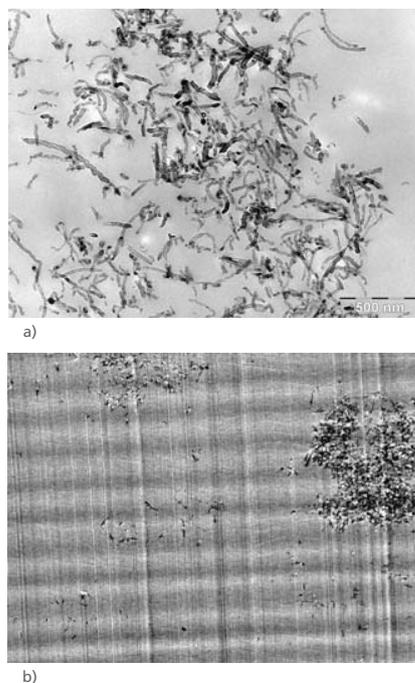


Figura 2. Imágenes de TEM del compuesto PMMA-MWNTs con 1% en peso de MWNTs, donde se aprecia a) una adecuada dispersión y b) algunas aglomeraciones de MWNTs.

anotar que las aglomeraciones observadas no son cúmulos (en inglés conocidos como *bundles*) lo cual demuestra la efectividad del método en separar los cúmulos que tienden a formar los CNTs. El tratamiento previo con BPO parece haber reducido la longitud de los MWNT a menos de 500nm, lo cual pudo haber facilitado el rompimiento de los cúmulos.

Los análisis de TGA y DSC se usaron para obtener información acerca de las propiedades térmicas del compuesto PMMA-MWNTs. La temperatura de transición vítrea (T_g) del PMMA puro y con MWNT se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Como se puede observar en la Figura 3a, el PMMA presenta una T_g de 93°C, mientras que para el polímero reforzado con 0,5% de MWNT, la T_g es de 117°C.

Adicionalmente, en la Figura 3b, se puede observar que los picos de los termogramas están asociados con la temperatura de degradación (T_d) de las muestras. La T_d de los nanocompuestos (independientemente

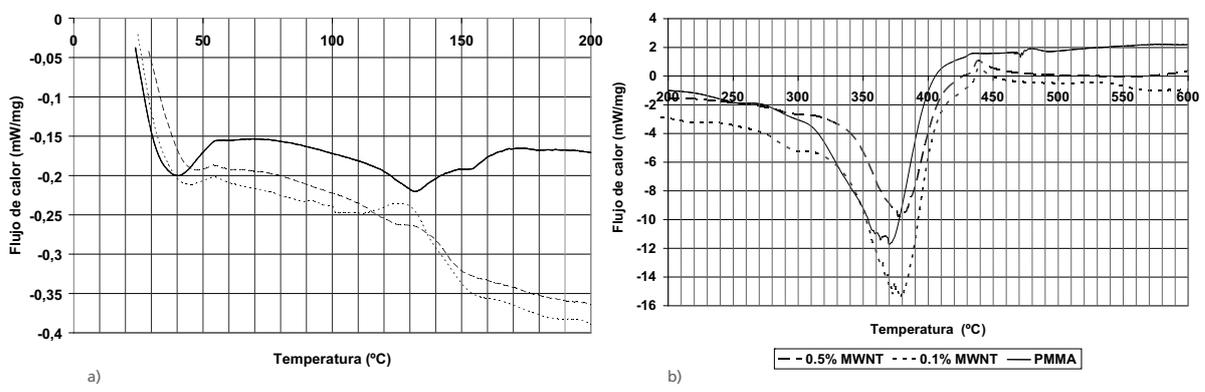


Figura 3. Termograma de DSC para el PMMA puro y reforzado con MWNT. a) 25-200°C y b) 200-600°C

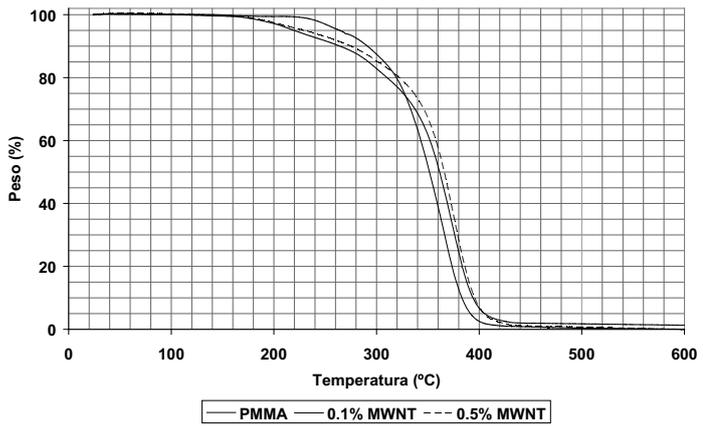


Figura 4. Análisis termogravimétrico para PMMA blanco y con MWNTs.

de la concentración de MWNT) aumentó alrededor de 10°C en comparación con el PMMA puro.

El análisis por TGA determinó que el PMMA blanco comienza a perder peso a una temperatura de 230°C para descomponerse casi por completo a 490°C; mientras que las muestras de PMMA con 0,1% y 0,5% en peso de MWNT empiezan a perder peso aproximadamente a 171°C y 178°C respectivamente. Finalmente, ambos compuestos de PMMA-MWNT se descomponen en su totalidad a una temperatura mayor que la del PMMA puro. Cabe resaltar que el corte de la curva del PMMA con respecto a las otras dos sugiere que los nanotubos de carbono hacen que el polímero alcance la fase plástica a una menor temperatura y la mantenga durante un mayor rango de temperaturas (Figura 4).

Aunque estudios con una mayor variedad de concentraciones del compuesto PMMA-MWNTs son necesarios para una conclusión definitiva, los análisis realizados sugieren la posibilidad de que la variación de las propiedades del polímero sea proporcional a la concentración de MWNTs empleada.

VENTAJAS DEL MÉTODO DE SÍNTESIS

El compuesto obtenido por el método propuesto puede ser utilizado para aplicaciones en las cuales sea necesaria una buena dispersión con una baja conductividad eléctrica. Por ejemplo, el método puede ser implementado para la producción de barreras de interferencia electromagnética (EMI) en el proceso de empaque de circuitos integrados [19]. El método es

aplicable ya que utiliza materiales y reacciones actualmente utilizadas en el proceso de producción de semiconductores. Las reacciones propuestas en éste método son rápidas, sencillas, poco peligrosas y de bajo costo.

El método también podría ser utilizado en el campo de la ingeniería química para la producción de láminas para sensores de vapores orgánicos [17]. El tratamiento previo con BPO puede liberar los enlaces π no sólo para mejorar la dispersión de los MWNTs, sino también para favorecer la funcionalización selectiva de los MWNTs con los marcadores correspondientes a los compuestos que se quieren sensar. El bajo costo del proceso y la posibilidad de fabricar láminas delgadas en grandes cantidades son también factores importantes que pueden favorecer este método a otros utilizados.

CONCLUSIÓN

En el presente trabajo, se fabricó un nanocompuesto PMMA-MWNTs por polimerización in situ en masa, incorporando un tratamiento previo a la reacción con el propósito de funcionalizar los MWNTs con el PMMA. A partir de los resultados obtenidos, se pudo establecer que el tratamiento MWNTs-BPO influye en la dispersión de los MWNTs y favorece la unión de los mismos al polímero. El método propuesto produce un compuesto aceptablemente homogéneo. Los resultados de dispersión son prometedores en vista de que la dispersión obtenida es comparable a las reportadas como homogéneas en la literatura. Una extensiva revisión bibliográfica realizada por el grupo no encontró literatura previa que estudie en detalle la dispersión de nanotubos de carbonos a lo largo de grandes volúmenes (mayores a $1\mu\text{m}^3$) de un nanocompuesto.

El nanocompuesto producido presenta propiedades térmicas diferentes a la del PMMA blanco, con un aumento en peso insignificante. El incremento en la Tg del nanocompuesto con respecto a la del políme-

ro blanco se puede relacionar al movimiento generalizado de las cadenas poliméricas. La presencia de nanotubos de carbono disminuye el volumen libre de las cadenas de PMMA y crea una restricción de movimiento que se transforma en un aumento de la Tg.

El método propuesto puede ser utilizado para aplicaciones en las que sea necesaria una buena dispersión con una baja conductividad eléctrica y se trabaje a temperaturas moderadas. El método es sencillo, de bajo costo y contiene reacciones fácilmente replicables. En el futuro, se podría explorar la utilización del método para producir nanocompuestos de PMMA-MWNTs de una diversa gama de concentraciones, para estudios más detallados de la incidencia de los MWNTs en la matriz polimérica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado en parte por la Universidad Nacional de Colombia (DIB 83148). Los autores agradecen al Laboratorio de Fullerenos de la Facultad de Química de la Universidad Nacional de Colombia y al Grupo de Nuevos Materiales: Fullerenos y Nanotubos de Carbono de la Universidad Nacional de Colombia, por su colaboración y apoyo durante la fase de preparación y síntesis de los compuestos. Los autores agradecen especialmente al Profesor Juan P. Hinestroza del Human Ecology College en Cornell University, por la obtención de las imágenes de TEM.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **T. Ramanathan, H. Liu and L. C. Brinson.**
“Functionalized SWNT/polymer nanocomposites for dramatic property improvement”. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Vol. 43, No. 17, May 2005, pp. 2269–2279.
- [2] **M. Terrones.**
“Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties and Applications of Carbon Nanotubes”. *Annu. Rev. Mater. Res.* Vol. 33, Aug. 2003, pp. 419–501.

- [3] **M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and A. Jorio.**
“Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes”.
Annu. Rev. Mater. Res. Vol. 34, Aug. 2004, pp. 247–278.
- [4] **R. E. Gorga and R. E. Cohen.**
“Toughness enhancements in poly(methyl methacrylate)
by addition of oriented multiwall carbon nanotubes”.
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. Vol. 42,
No. 14, March 2004, pp. 2690–2702.
- [5] **W-J. Lee, S-E Lee and C-G H. Kim.**
“The mechanical properties of MWNT/PMMA
nanocomposites fabricated by modified injection molding”.
Composite Structure. Vol. 76, No. 4, December 2006,
pp. 406-410.
- [6] **Hailin Zeng, Chao Gao, Yanping Wang, Watts Paul
C. P., Hao Kong, Xiaowen, Deyue Yan.**
“In situ polymerization approach to multiwalled carbon
nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: mechanical
properties and crystallization behavior”. *Polymer.* Vol. 47,
No. 1, January 2006, pp. 113–122.
- [7] **T.D. Fornes, J.W. Baur, Y. Sabba and E.L. Thomas.**
“Morphology and properties of melt-spun polycarbonate
fibers containing single and multi-wall carbon nanotubes”.
Polymer. Vol. 47, No. 5, February 2006, pp. 1704–1714.
- [8] **Bin Zhanga, Ruo Wen Fua, Ming Qiu Zhanga, Xian
Ming Donga, Pei Liang Lana and Jie Shan Qiub.**
“Preparation and characterization of gas-sensitive
composites from multi-walled carbon nanotubes/
polystyrene”. *Sensors and Actuators B: Chemical.* Vol. 109,
No. 2, September 2005, pp. 323–328.
- [9] **H. J. Barraza, F. Pompeo, E.A. O’Rear and D.E.
Resasco.**
“SWNT-Filled Thermoplastic and Elastomeric Composites
Prepared by Miniemulsion Polymerization”. *Nanoletters.*
Vol. 2, Vol. 2, June 2002, pp. 797–802.
- [10] **C. Velasco-Santos et al.**
“Improvement of Thermal and Mechanical Properties
of Carbon Nanotube Composites through Chemical
Functionalization”. *Chem. Mater.* Vol. 15, Aug. 2003, pp.
4470–4475.
- [11] **Ch. Park, Z. Ounaies, K. A. Watson, R. E. Crooks,
J. Jr. Smith, S. E. Lowther, J. W. Connell, E. J. Sio-
chi, J. S. Harrison, T. St. Clair.**
“Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ
polymerization under sonication”. *Chemical Physics Letters.*
Vol. 364, No. 3-4, October 2002, pp. 303–368.
- [12] **W. Feng, X.D. Baib, Y.Q. Liana, J. Liangb, X.G.
Wanga and K. Yoshinoc.**
“Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite
films grown by in-situ aniline polymerization”. *Carbon.*
Vol. 41, No. 8, February 2003, pp. 1551–1557.
- [13] **L. Jin, C. Bower and O. Zhou.**
“Alignment of carbon nanotubes in polymer matrix by
mechanical stretching”. *Applied Physics Letters.* Vol. 73,
No. 9, August 1998, pp. 1197–1199.
- [14] **T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M.
Kyotani And M. Yumura.**
“Polymer composites of carbon nanotubes aligned by
a magnetic field”. *Advanced Materials.* Vol. 14, No. 19,
October 2002, pp. 1380–1383.
- [15] **J.J. Ge, Haoqing Hou, Qing Li, M.J. Graham, A.
Greiner, D.H. Reneker, F.W. Harris, S.Z. Cheng.**
“Assembly of Well-Aligned Multiwalled Carbon
Nanotubes in Confined Polyacrylonitrile Environments:
Electrospun Composite Nanofiber Sheets”. *Journal of
American Chemical Society.* Vol. 126, No. 48, October 2004,
pp. 15754–15761.
- [16] **N. R. Raravikar, L. S. Schadler, A. Vijayaraghavan,
Yiping Zhao, Bingqing Wei and P.M. Ajayan.**
“Synthesis and Characterization of Thickness-Aligned
Carbon Nanotube-Polymer Composite Films”. *Chem.
Mater.* Vol. 17, No. 5, 2005, pp. 974–983.

- [17] **B. Philip, J.K Abraham, A. Chandrasekhar and V. K. Varadan.**
 “Carbon nanotube/PMMA composite thin films for gas-sensing applications”. *Smart. Mater. Struct.* Vol. 12, No. 6, December 2003, pp. 935–939.
- [18] **E. Kymakis and G.A.J. Amaratunga.**
 “Photovoltaic cells based on dye-sensitisation of single-wall carbon nanotubes in a polymer matrix”. *Solar Energy Materials & Solar Cells.* Vol. 80, No. 4, December 2003, pp. 465–472.
- [19] **H. M. Kim, K. Kim, S. J. Lee, J. Joo, H. S. Yoon, S. J. Cho, S. C. Lyu, C. J. Lee.**
 “Charge transport properties of composites of multiwalled carbon nanotube with metal catalyst and polymer: application to electromagnetic interface shielding”. *Current Applied Physics.* Vol. 4, April 2004, pp. 577–580.
- [20] **O. Breuer and U. Sundararaj.**
 “Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites”. *Polymer Composites.* Vol. 25, No. 6, Dec. 2004, pp. 630–645.
- [21] **P.C. Song, C.H. Liu and S.S. Fan.**
 “Improving the thermal conductivity of nanocomposites by increasing the length efficiency of loading carbon nanotubes”. *Applied Physics Letters.* Vol. 88, No. 16, April 2006, pp. 153111.
- [22] **D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell.**
 “Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites”. *Applied Physics Letters,* Vol. 76, No. 20, May 2000, pp. 2868–2870.
- [23] **A. Maiti, J. Wescott, and P. Kung.**
 “Nanotube–polymer composites: insights from Flory–Huggins”. *Molecular Simulation.* Vol. 31, No. 2-3, February–March 2005, pp. 143–149.
- [24] **M. Olek.**
Carbon nanotube composites –mechanical, electrical, and optical properties. Dr. Rer. Nat. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn. Bonn, 2006.
- [25] **S.J. Park, M.S. Cho, S.T. Lim, H.J. Choi and M.S. Jhon.**
 “Electrorheology of multiwalled carbon nanotube/Poly(methyl methacrylate) nanocomposites”. *Macromol. Rapid Commun.* Vol. 26, No. 19, August 2005, pp. 1563–1566.
- [26] **I. Kang, M. J Schulz, J.H. Kim, V. Shanov and D. Shi.**
 “A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring”. *Smart. Mater. Struct.* Vol. 15, 2006, pp. 737–748.
- [27] **R. H. Schmidt, I. A. Kinloch, A. N. Burgess and A. H. Windle.**
 “The Effect of Aggregation on the Electrical Conductivity of Spin-Coated Polymer/Carbon Nanotube Composite Films”. *Langmuir.* Vol. 23, No. 10, February 2007, pp. 5707–5712.
- [28] **E. O. Sunden.**
Carbon nanotube synthesis for microsystems applications. Master of Science in Mechanical Engineering. Georgia Institute of Technology, Georgia, 2006.
- [29] **Xiao Yao, Huixia Wu, J. Wang, Song Qu, Gang Chen.**
 “Carbon nanotube/Poly(methyl methacrylate) (CNT/PMMA) composite electrode fabricated by in situ polymerization for microchip capillary electrophoresis”. *Chem. Eur. J.* Vol. 13, No. 3, January 2007, pp. 846–853.
- [30] **B. Sundaray, V. Subramanian, T. S. Natarajan and K. Krishnamurthy.**
 “Electrical conductivity of a single electrospun fiber of poly(methyl methacrylate) and multi wall carbon nanotube nanocomposite”. *Applied Physics Letters.* Vol. 88, April 2006. pp. 143114.
- [31] **P. Nising, T. Meyer, R. Carloff, and M. Wicker.**
 “Thermal Initiation of MMA in High Temperature Radical Polymerizations”. *Macromol. Mater. Eng.* Vol. 290, No. 4, 2005, pp. 311–318.

[32] **Seung June Park, Min Seong Cho, Sung Taek Lim, Hyoung Jin Choi and Jhon Myung.**

“Synthesis and dispersion Characteristics of Multi-Walled Carbon nanotube with poly(methyl methacrylate) by in-situ bulk polymerization”. *Macromol. Rapid. Commun.* Vol. 24, No. 18, October 2003, pp. 1070–1073.

[33] **Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu and S. Zhu.**

“Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composite”. *Material Science and engineering A.* Vol. 271, No. 1, May 1999, pp. 395–400.

[34] **Zhi Yanga, Bin Donga, Yi Huang, Liang Liub, Feng-Yuan Yanb and Hu-Lin Li.**

“A study on carbon nanotubes reinforced poly(methyl methacrylate) nanocomposites”. *Material Letters.* Vol. 59, No. 17, July 2005, pp. 2128–2132.