



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y PUESTA EN MARCHA
DE UN EQUIPO DE ELECTROHILADO: ELABORACIÓN
Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRAS DE
PMMA/MWCNT’s.”**

TESIS

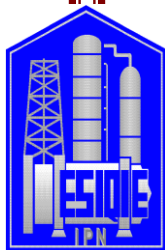
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

P R E S E N T A

ALFONSO HERNÁNDEZ MATA

ASESOR:

DRA. CARMEN MAGDALENA REZA SAN GERMÁN



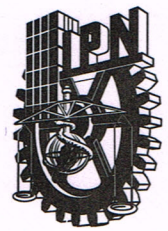
MÉXICO D.F.,

2014



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-092-14

México, D. F., 14 de agosto del 2014.

Al C. Pasante:
ALFONSO HERNÁNDEZ MATA

Boleta:
2008320200

Carrera:
IQI

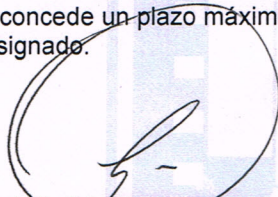
Generación:
2008-2012


Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la **C. Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán**, sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:


***"Diseño, construcción y puesta en marcha de un equipo de electrohilado:
Elaboración y caracterización de nanofibras de PMMA/MWCNT's".***

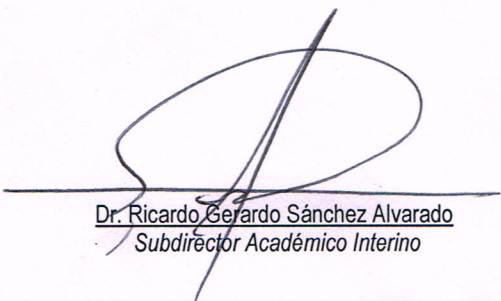
- Resumen.
- Introducción.
- I.- Generalidades.
- II.- Electrohilado.
- III.- Propiedades de la materia prima.
- IV.- Diseño, construcción de un equipo de electrohilado para la obtención de fibras.
- V.- Discusión de resultados.
- Conclusiones.
- Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Ing. Antonio Salvador Pérez Cárdenas
 Presidente de la Academia de
 Físicoquímica.


Dra. Carmen Magdalena Reza San German
 Directora de Tesis
 Ced. Prof. 2727878

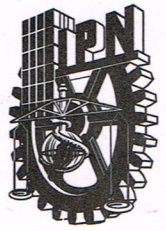

Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
 Jefe del Departamento de Evaluación y
 Seguimiento Académico


Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado
 Subdirector Académico Interino



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-092-14

México, D. F., 19 de septiembre del 2014.

Al C. Pasante:
ALFONSO HERNÁNDEZ MATA
PRESENTE

Boleta:
2008320200

Carrera:
IQI

Generación:
2008-2012

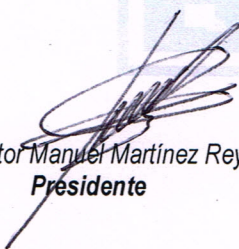
Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:


**“Diseño, construcción y puesta en marcha de un equipo de electrohilado:
Elaboración y caracterización de nanofibras de PMMA/MWCNT’s.”**

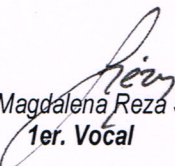
encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

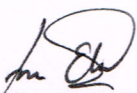
Atentamente

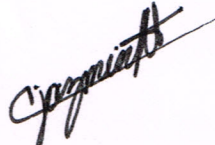
JURADO


IQI. Víctor Manuel Martínez Reyes
Presidente


Ing. Ana Rosalba Leal Zavaleta
Secretaria


Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán
1er. Vocal


Dra. María Elena Manríquez Ramírez
2º Vocal


M. en C. Claudia Jazmín Ramos Torres
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
GATA/rcr

"La vida es lo que sucede mientras estás ocupado haciendo otros planes."

Jonh Lennon

"La ausencia de prueba, no es prueba de ausencia."

Carl Sagan

"Dios no sólo juega a los dados: a veces los tira donde no podemos verlos."

Stephen Hawking,

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

AL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.

Mi Alma Máter, por haber compartido su esencia de coraje, dedicación y superación.

A la ESCUELA SUPERIOR DE INGENTERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS.

Porque en ella obtuve los conocimientos que día con día son útiles para lograr el éxito profesional en este camino tan difícil que aún me falta por recorrer.

AL CENTRO DE NANOCIENCIAS Y MICRO Y NANOTECNOLOGÍAS DEL IPN.

Por todo el apoyo brindado, en particular a: la M. en C. Claudia Jazmín Ramos Torres; al Dr. Hugo Martínez Gutiérrez, al M. en C. Luis Alberto Moreno Ruíz; a la Dra. María de Jesús Perea Flores; al Ing. Alberto Peña Barrientos; al Dr. Juan Vicente Méndez Méndez a todos y cada uno de ellos gracias por la atención, paciencia y entrega.

AGRADECIMIENTOS

Dedico esta tesis con profundo respeto y cariño:

A mi PAPÁ, aunque ya no está conmigo físicamente fue mi motivación para seguir adelante aún en los momentos difíciles.

A mi MAMÁ, por su apoyo amor y confianza en todo momento

A mis hermanos, ROGELIO, VICTORIA, RAÚL, RUBÉN, CARLOS, por su apoyo incondicional gracias.

A ADRIANA y VÍCTOR, que no tengo palabras suficientes para agradecerles todo el apoyo brindado en esta etapa.

A mi tía CIRILA, por su confianza y apoyo incondicional.

A TODA MI FAMILIA, gracias por todo el cariño brindado, por su confianza y apoyo.

A ANA LAURA, por estar conmigo en momentos de alegría y tristeza por impulsarme a culminar este trabajo, por todos tus consejos. Gracias por ser parte de mi vida y amor.

A la Familia Carrión Sánchez, que me alentaron e impulsaron en toda la carrera, con el único interés de verme convertido en un profesionalista.

A Claribel, por su amistad, por soportarme durante toda la carrera, por todo eso y por muchas cosas más.

A mis amigos ANDREA, CINTYA, GUADALUPE, SHEILA, OCTAVIO, CLAUDIA, RAQUEL, YOLI, EMIKO, PACKO, NAYELI, NALLELY, YUNUHAN, DEISY. Quienes durante años han sido mis amigos, confidentes, hermanos y gran apoyo mutuo en todo momento.

A Miriam por sus consejos, por su ayuda y por brindarme su amistad.

Y finalmente, pero no menos importante, a mi directora de tesis, a la DRA. CARMEN REZA SAN GERMAN, por confiar en mí, por su paciencia, por compartir todos sus conocimientos, por dejarme ser su alumno pero sobre todo por brindarme su amistad.

"La imaginación es más importante que el conocimiento".

"Locura es hacer la misma cosa una y otra vez esperando obtener diferentes resultados".

"Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad".

Albert Einstein.

ÍNDICE

CONTENIDO	PÁGINA
Índice de figuras.	iv
Índice de tablas.	vii
Nomenclatura y abreviaciones.	Viii
Resumen.	x
Introducción.	1
Capítulo 1 Generalidades.	
1.1 Fibras y nanofibras.	5
1.2 Métodos de obtención de nanofibras.	6
1.2.1 Ddrawing.	6
1.2.2 Síntesis por plantilla.	7
1.2.3 Separación de fases.	8
1.2.4 Autoensamblaje.	9
1.2.5 Electrospinning.	10
Capítulo 2 Electrospinning.	
2.1 Electrospinning.	12
2.2 Parámetros de Síntesis.	14
2.2.1 Concentración de la solución polimérica.	14
2.2.2 Tensión superficial.	14
2.2.3 Conductividad de la solución.	15
2.2.4 Voltaje.	15
2.2.5 Flujo de salida.	16
2.2.6 Distancia entre la aguja y el colector.	16
2.2.7 Parámetros ambientales.	16
2.3 Nanofibras obtenidas por electrospinning.	18
2.4 Aplicaciones de las fibras por electrospinning.	20
Capítulo 3 Propiedades de la materia prima.	

CONTENIDO	PÁGINA
3.1 Nanotubos de Carbono.	23
3.2 Propiedades fisicoquímicas de los CNT's.	24
3.2.1 Propiedades eléctricas.	24
3.2.2 Propiedades mecánicas.	24
3.2.3 Propiedades térmicas.	25
3.3 Polimetilmetacrilato (PMMA).	25
3.3.1 Propiedades fisicoquímicas del PMMA.	26
3.4 Propiedades de nanofibras reforzadas con nanotubos de carbono.	28
3.4.1 Propiedades mecánicas.	28
3.4.2 Propiedades físicas.	29
Capítulo 4 Diseño, construcción y uso de un equipo de electrospinning para la obtención de fibras.	
4.1 Diseño y construcción del equipo de electrospinning.	31
4.1.1 Inyector.	31
4.1.2 Generador de alta tensión.	32
4.1.3 Colector.	33
4.1.4 Caja protectora o aislante.	34
4.1.5 Jeringa, tubo de conexión y aguja.	36
4.2 Funcionamiento del equipo.	37
4.3 Caracterización de las fibras obtenidas.	38
4.3.1 Espectroscopía Infrarroja (IR).	38
4.3.2 Espectroscopía Raman.	39
4.3.2.1 Bandas Raman características de los MWCNT's.	39
4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	40
4.3.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM).	42
4.3.4.1 Topografía.	42
4.3.4.2 Propiedades mecánicas.	43

CONTENIDO	PÁGINA
4.3.5 Elipsometría Espectroscópica (EE).	44
4.3.5.1 Propiedades ópticas de las fibras obtenidas por elipsometría.	45
4.3.5.2 Índice de refracción negativo.	46
Capítulo 5 Discusión de resultados.	
5.1 Espectroscopía Infrarroja (IR).	49
5.2 Espectroscopía Raman.	55
5.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	61
5.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).	73
5.4.1 Topografía.	
5.4.2 Propiedades mecánicas.	
5.5 Elipsometría Espectroscópica (EE).	78
5.5.1 Espesor de las matrices de las fibras obtenidas.	
5.5.2 Propiedades ópticas de las fibras, obtenidas por elipsometría.	
Conclusiones.	99
Bibliografía.	103
Anexos.	108

ÍNDICE DE FIGURAS.

CONTENIDO.	PÁGINA.
Fig. 1.1 Proceso de elaboración de nanofibras por “drawing”.	7
Fig. 1.2 Proceso de obtención de nanofibras por síntesis de plantilla.	8
Fig. 1.3 Representación de la técnica de separación de fases.	9
Fig. 2.1 Diagrama de la formación de las fibras.	12
Fig. 2.2 Esquema del proceso de electrospinning.	13
Fig. 2.3 Aplicaciones potenciales de las fibras de polímeros para electrospinning.	21
Fig. 3.1 Representación 3D de los Nanotubos de Carbono.	23
Fig. 3.2 Representación 3D molecular del PMMA.	25
Fig. 3.3 Polimerización vía radicales libres del metilmetacrilato para obtener el PMMA.	26
Fig. 4.1 Inyector neumático PVS ST100S.	32
Fig. 4.2 Generador de alto voltaje serie ES, Gamma High Voltage Research.	32
Fig. 4.3 Colector.	34
Fig. 4.4 Equipo de electrospinning.	35
Fig. 4.5 Jeringa y aguja.	36
Fig. 4.6 Espectroscopio Perkin Elmer FTIR.	39
Fig. 4.7 Espectroscopio Raman marca Horiba Jobin Yvon.	41
Fig. 4.8 SEM Marca JEOL 7800.	42
Fig. 4.9 Forma de hacer una indentación.	44
Fig. 4.10 AFM Bruker y microscopio Carl Zeiss.	44
Fig. 4.11 Elipsómetro Espectroscópico Horiba Jobin Yvon.	47
Fig. 5.1 Espectros IR de las fibras obtenidas a diferentes voltajes.	52
Fig. 5.2 Espectros IR de las fibras a diferentes cambios de voltaje.	54
Fig. 5.3 Espectros Raman de las fibras a los diferentes voltajes a que fueron elaboradas.	57
Fig. 5.4 Espectros Raman de las fibras a las diferentes concentraciones de PMMA a que fueron elaboradas.	60

CONTENIDO.	PÁGINA.
Fig. 5.5 Micrografías obtenidas a 100 X por SEM de las fibras elaboradas a 15 KVA.	62
Fig. 5.6 Micrografías obtenidas a 5000 X por SEM de las fibras elaboradas a 15 KVA.	64
Fig. 5.7 Micrografías obtenidas a 100 X por SEM de las fibras elaboradas a 20 KVA.	66
Fig. 5.8 Micrografías obtenidas a 5000 X por SEM de las fibras elaboradas a 20 KVA.	68
Fig. 5.9 Micrografías obtenidas a 100 X por SEM de las fibras elaboradas a 25 KVA.	70
Fig. 5.10 Micrografías obtenidas a 5000 X por SEM de las fibras elaboradas a 25 KVA.	72
Fig. 5.11 Imagen 3D de las fibras por AFM.	74
Fig. 5.12 Ejemplo de curva de fuerza con sus zonas características.	75
Fig. 5.13 Curva de fuerza de la muestra 100% PMMA a 15 KVA.	76
Fig. 5.14 Parte superior de las muestras donde se efectuó el análisis.	78
Fig. 5.15 Estructura del sustrato.	78
Fig. 5.16 Índice de refracción obtenido por EE.	82
Fig. 5.17 Coeficiente de extinción obtenido por EE.	83
Fig. 5.18 Permitividad real obtenida por EE.	85
Fig. 5.19 Permitividad imaginaria obtenida por EE:	86
Fig. 5.20 Permitividad total.	89
Fig. 5.21 Diagrama permitividad VS permeabilidad	88
Fig. 5.22 Coeficiente de reflexión de las fibras.	90
Fig. 5.23 Índice de refracción (cambio de concentración).	92
Fig. 5.24 Coeficiente de extinción (cambio de concentración).	93
Fig. 5.25 Permitividad real (cambio de concentración).	94

CONTENIDO.	PÁGINA.
Fig. 5.26 Permitividad imaginaria (cambio de concentración).	95
Fig. 5.27 Permitividad total (cambio de concentración).	96
Fig. 5.28 Coeficiente de reflexión de las fibras (cambio de concentración).	97
Fig. A 6.1 Módulo de Young de las fibras elaboradas de PMMA a los diferentes voltajes.	108
Fig. A 6.2 Módulo de Young de las fibras elaboradas de PMMA con 20 % de MWCNT's a los diferentes voltajes.	109
Fig. A 6.3 Módulo de Young de las fibras elaboradas de PMMA con 50 % de MWCNT's a los diferentes voltajes.	110
Fig. A 6.4 Módulo de Young de las fibras elaboradas de PMMA con 80 % de MWCNT's a los diferentes voltajes.	111

ÍNDICE DE TABLAS.

CONTENIDO	PÁGINA
Tabla 2.1 Parámetros con sus respectivas características.	17
Tabla 2.2. Tipos de fibras obtenidas por medio de electrospinning.	19
Tabla 4.1 Experimentos realizados.	37
Tabla 5.1 Posiciones de vibraciones y estructuras presentes.	50
Tabla 5.2 Posiciones de vibraciones y estructuras presentes.	56
Tabla 5.3 Mapas topográficos de las fibras obtenidas por AFM.	73
Tabla 5.4 Valor medio del módulo de Young y desviación estándar.	73
Tabla 5.5 Espesores de las matrices.	77

NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS.

%W/V.: Por ciento Peso/Volumen (por sus siglas en ingles Weight/Volumen)

μ.: permeabilidad magnética

μm.: Micrómetros.

A/cm².: Amper por centímetro cuadrado.

AFM.: Microscopia de fuerza atómica (por sus siglas en inglés Atomic Force Microscopy).

cc.: Centímetro(s) cúbico(s).

cm.: Centímetros.

CNT's.: Nanotubos de carbono (por sus siglas en inglés Carbon Nanotubes).

EE.: Elipsometría espectroscópica

IR.: Espectroscopia infrarroja (Por sus siglas en ingles Infrared).

k.: En AFM Spring constant.

k.: En EE Coeficiente de extinción

KV.: Kilo Volts.

KVA.: Kilo Volts Amper.

m.: metro.

mg.: Miligramos.

mL.: Mililitros.

mL. /h.: Mililitro por hora

mm.: Milímetros

mW.: Mili Watts.

MWCNT's.: Nanotubos de Carbono de pared múltiple. (Por sus siglas en inglés Multi Walled Carbon Nanotubes).

N.: (En AFM) Newton.

N.: (En EE.) Índice de refracción complejo.

n.: Índice de refracción

nm.: Nanómetros.

PMMA.: Polimetilmetacrilato.

SEM.: Microscopía electrónica de barrido (Por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy).

SWCNT's.: Nanotubos de Carbono de Pared Simple. (Por sus siglas en inglés Single Walled Carbon Nanotubes).

Tg.: Temperatura de transición vítrea.

TPa.: Tera Pascales.

W/mK.: Watts por mili Kelvin.

ϵ .: Constante dieléctrica o permitividad.

ϵ_i .: Constante dieléctrica imaginaria o permitividad imaginaria.

ϵ_R .: Constante dieléctrica real o permitividad real.

δ .: (en IR) Vibración de deformación.

δ .: (En polímeros) Parámetro de solubilidad

ν .: Vibración de tensión.

RESUMEN.

En este trabajo se presenta el diseño, construcción y puesta en marcha de un equipo de electrospinning. La puesta en marcha de este equipo se hizo con la síntesis de nanofibras poliméricas de PMMA dopadas con nanotubos de carbono multipared.

Las variables que cambiaron en el proceso de síntesis de las nanofibras fueron, el voltaje y la relación de porcentaje de PMMA con respecto a los Nanotubos de carbono.

La caracterización de las nanofibras se llevó a cabo en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Espectroscopía Infrarroja (IR), Espectroscopia Raman, Elipsometría Espectroscópica (EE) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), con las cuales se pudo observar la morfología, propiedades ópticas y propiedades mecánicas de las diferentes nanofibras sintetizadas a los diferentes voltajes y cambios de concentración.

Una vez obtenidos los resultados de caracterización se llegó a diferentes conclusiones, siendo la principal: se logró diseñar y construir un equipo de electrospinning con las características suficientes y necesarias para sintetizar micro y nanofibras poliméricas, así como fibras de composites; se hace especial hincapié en que no es un equipo con grandes capacidades como los que existen en el mercado, pero ha sido posible electrohilar diferentes polímeros puros y dopados, variando las condiciones de síntesis (voltaje, velocidad de inyección, tiempo de corrida y tipo de superficie de depósito utilizado).

INTRODUCCIÓN.

Nanotecnología, es un término que se ha utilizado ampliamente en estos últimos años en todos los campos de la ciencia, la ingeniería y hasta en las rutinas diarias de cualquier persona. En la actualidad el mundo se está inclinando al estudio, desarrollo y aplicación de los nanomateriales. Cada día son distintos los nanomateriales que son descubiertos, y aunado a esto sus aplicaciones van en constante desarrollo y crecimiento, consiguiéndose cada vez por ejemplo productos finales más livianos, resistentes, versátiles y de menor costo [1].

Dentro de los nanomateriales hay una gran clasificación y dentro ella se encuentra los nanocompositos, que son, materiales compuestos en parte o en su totalidad por polímeros y diferentes nanopartículas o nanofases. De esta combinación de materiales, se obtienen otros con nuevas propiedades mecánicas, menor coeficiente de fricción, elasticidad u otro tipo de propiedades que también pueden ser añadidas o mejoradas; por ejemplo, las propiedades ópticas, las eléctricas y/o las magnéticas [2].

Los polímeros son considerados como buenas matrices para compositos ya que pueden diseñarse fácilmente a la medida, dando como resultado a una gran variedad de propiedades físicas. Asimismo, poseen por lo general una estabilidad a largo plazo y buena procesabilidad [3]. Las partículas inorgánicas, por su parte, tienen propiedades ópticas, catalíticas, electrónicas y magnéticas sobresalientes. Al combinar las atractivas funcionalidades de ambos componentes, se espera que los nanocompositos derivados exhiban propiedades sinérgicas mejoradas [4].

En los últimos años, la técnica de electrospinning ha sido muy utilizada para la producción de fibras poliméricas con diámetros de escala nanométrica a micrométrica. Este tamaño de diámetro permite obtener materiales con gran área superficial [5]

La clave del proceso es conseguir una estabilidad en el flujo que, partiendo de la boquilla electrificada, llegue al colector en forma de una acumulación de

fibras relativamente homogéneas en lo que a diámetro se refiere. Para ello se deben dar diversas condiciones; la primera, es asegurar un cierto equilibrio entre el caudal de la disolución cargada eléctricamente y la atracción de esa disolución por el colector. En ese equilibrio entra también en juego la tensión superficial de la gota que se va formando en el extremo de la boquilla o jeringa. Esa condición de equilibrio se alcanza cuando la salida de la disolución se produce continuamente en forma del llamado cono de Taylor, que asegura un flujo continuo de disolución que, posteriormente “vuela” hacia el colector en un proceso de latiguo o “Whapping”, luego las fibras llegan al colector, libres y secas [5].

Debido a la cantidad de polímeros que es posible “electrohilar” con diferentes arquitecturas, se han realizado investigaciones para utilizar nanofibras en medicina regenerativa (nervios, tejido conectivo, tendones, inserción de tendones con hueso, etcétera). También se han empleado en la liberación controlada de medicamentos que permiten disminuir dosis y aumentar eficacia del compuesto activo, así como en la de compuestos bioactivos como: hormonas, proteínas, enzimas, sustancias con propiedades de resistencia a la insulina y otros más. Asimismo, se realizó otra investigación, con el propósito de usar estas membranas poliméricas como andamios o soportes para el crecimiento de células y tejidos. La incorporación de antibióticos o ciertas nanopartículas metálicas de plata, cobre o zinc ha permitido la preparación de membranas electrohiladas con propiedades antimicrobianas que evitan o impiden el crecimiento de microorganismos [5,7].

Este trabajo tiene como objetivo principal diseñar, construir y poner en marcha un equipo de electrospinning y con ello llevar a cabo la elaboración de nanofibras poliméricas, que en este caso serán de PMMA/MWCNT's y una vez elaboradas llevar a cabo una caracterización por diferentes técnicas y así poder conocer su morfología, propiedades ópticas, mecánicas (físicas y químicas).

La tesis está estructurada como sigue: en el capítulo I muestra las generalidades en cuanto a diferencias entre fibras y nanofibras; así como algunos procesos de obtención de nanofibras. En el capítulo II describe el proceso de

electrospinning y las fibras obtenidas por este método. En el capítulo III menciona las propiedades fisicoquímicas de los materiales empleados polimetilmetacrilato (PMMA) y nanotubos de carbono multipared (MWCNT's). El capítulo IV presenta el diseño, la construcción y puesta en marcha del equipo de electrospinning; se muestra también la elaboración de las nanofibras por este método. El capítulo V se establece un análisis estructural por medio de los métodos de Microscopía Electrónica de Barrido, (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopia Infrarroja (IR), Espectroscopia Raman y Elipsometría Espectroscópica (EE). En este capítulo se establece la discusión de resultados estableciendo argumentos de acuerdo a los resultados de los análisis pertinentes en cada una de las muestras obtenidas y analizadas. Y finalmente se encuentran las conclusiones sobre a los objetivos-resultados esperados.

CAPÍTULO 1

Generalidades.

En este primer capítulo se presentan las generalidades tomando como punto de partida las definiciones y diferencias entre fibras y nanofibras, así como los métodos de producción de las nanofibras.

Existen materiales poliméricos que pueden ser sintetizados con diferentes formas, tamaños y texturas. Es de nuestro interés realizar la síntesis de este tipo de materiales en forma de fibras, para tal caso, iniciaremos definiéndolas.

1.1. Fibras y nanofibras.

Una fibra puede ser definida como un material alargado que tiene un diámetro más o menos uniforme o un espesor de menos de 250 μm y una relación de aspecto (relación de longitud a diámetro de una fibra) mayor a 100 [6].

En la literatura científica se define como nanofibra aquellas fibras con diámetros menores a los 100 nanómetros. Sin embargo el sector comercial es más flexible en este aspecto aceptando como nanofibras aquellas con diámetros hasta de 300 a 500 nm. [7].

Las fibras se caracterizan particularmente por una gran resistencia a la tracción a lo largo de ellas que puede ser enorme, algunas fibras compiten con el acero además de poseer excelentes propiedades mecánicas [7].

Las ventajas que presentan las nanofibras frente a sus equivalentes de mayor tamaño como las microfibras, se traducen en mejoras sobre ciertas propiedades asociadas a su morfología, estructura molecular y propiedades mecánicas y químicas, como su alto potencial biomimético para el crecimiento de células biológicas, ofreciendo la posibilidad de obtener materiales con alto valor en sectores como: biomedicina, bioingeniería, farmacología y filtración, etc. [6]

Comúnmente se puede decir que las fibras son estructuras unidimensionales, sumamente largas y muy delgadas, pueden doblarse con gran facilidad y suelen utilizarse para la elaboración materiales entramados [6].

Como ya se comentó, las fibras tienen una longitud muy superior a su diámetro (no mayor 0.05 cm), y se encuentran con una orientación a lo largo de un solo eje. Tienen gran capacidad de cohesión molecular, haciéndolas más fuertes que los plásticos. La T_g y el punto de fusión de las fibras son muy importantes,

siendo entonces que una Tg demasiado alta dificulta el estiramiento, y por lo tanto, la orientación de la fibra, y si es demasiado baja, la orientación no se mantiene a temperatura ambiente [6, 7].

Las fibras pueden dividirse en tres clases: naturales, celulósicas y no celulósicas. Aunado a esto pueden entrar en la clasificación los materiales poliméricos, ya que aquellos que tienen un alto grado de cristalinidad y fuerte interacción de cadenas adyacentes, pueden ser destinados para su uso en fibras, ya que la orientación de las cadenas incrementa la fuerza de tensión [6].

1.2. Métodos de obtención de nanofibras.

La fabricación de fibras poliméricas con diámetros que van desde escalas micro a nanométricas ha generado un interés significativo debido a sus aplicaciones; siendo las más comunes electrónica y sensores ópticos. Estas aplicaciones requieren la fabricación de materiales unidimensionales 2D y 3D, en donde tengan como base principal grupos de nanofibras. Los métodos de síntesis recientemente empleados para la producción de fibras son el “drawing”, síntesis por moldeo, por separación de fases, autoensamblaje y electrospinning [5,8].

1.2.1. Drawing.

En el proceso drawing las fibras se fabrican poniendo en contacto una sonda de punta afilada con una gota de solución de un polímero; la sonda con un diámetro de pocos micrómetros y usando un micromanipulador se retira poco a poco formando una fibra del líquido polimérico tal como se muestra en la figura 1.1, luego la fibra se solidifica por evaporación rápida del disolvente [8, 9]. La sonda es retirada del líquido y movida a una velocidad de $1 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ aproximadamente, dando como resultado unas fibras cuyo diámetro se encuentra en el orden nanométrico. La fibra estirada se conecta entonces a otra gotita de solución de polímero depositada previamente, formando así una fibra suspendida. En ésta técnica existe un tiempo en el que las fibras se pueden extraer como la viscosidad ya que aumenta continuamente con el tiempo debido a la evaporación

del disolvente de la gota depositada, produciendo defectos del diámetro de la fibra estirada limitando el dibujo continuo de fibras [8,9].

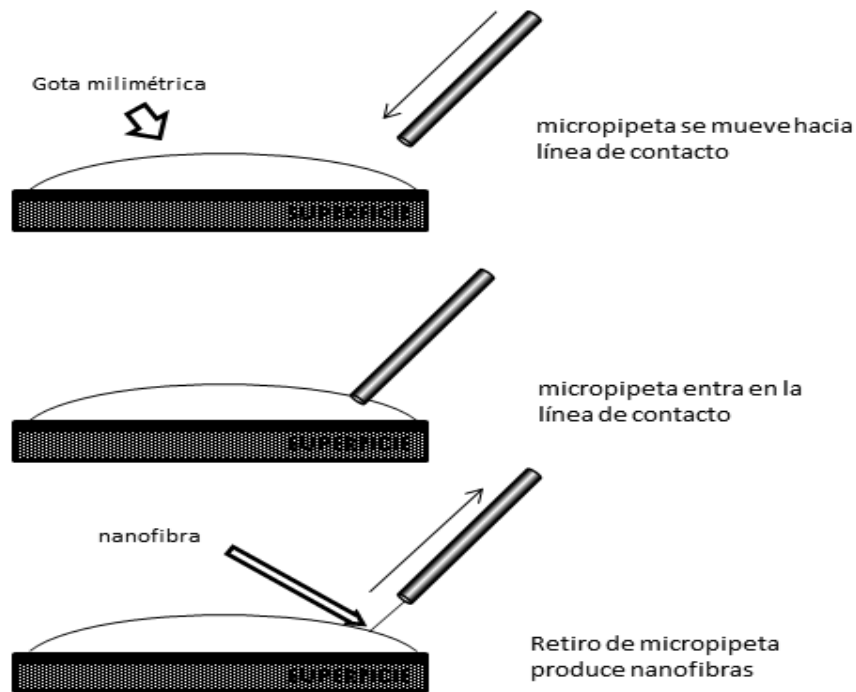


Fig. 1.1 Proceso de elaboración de nanofibras por “drawing”

1.2.2. Síntesis por moldeo.

Este método implica el uso de un molde o plantilla para obtener un material con una estructura deseada; habitualmente se utiliza una membrana de óxido metálico o un material flexible poroso. El diámetro de los poros se encuentra generalmente en el rango nanométrico (fig. 1.2). El método también llamado de laminación implica la aplicación de presión a un fluido el cual transmite la presión al material que está siendo moldeado o unido. La presión del fluido se aplica por lo general por medio de aire, vapor, agua o vacío. La presión aplicada sobre un lado de la membrana causa extrusión o moldeamiento del polímero, el cual, da origen a las nanofibras cuyos diámetros están determinados por el tamaño de los poros de la membrana [8].

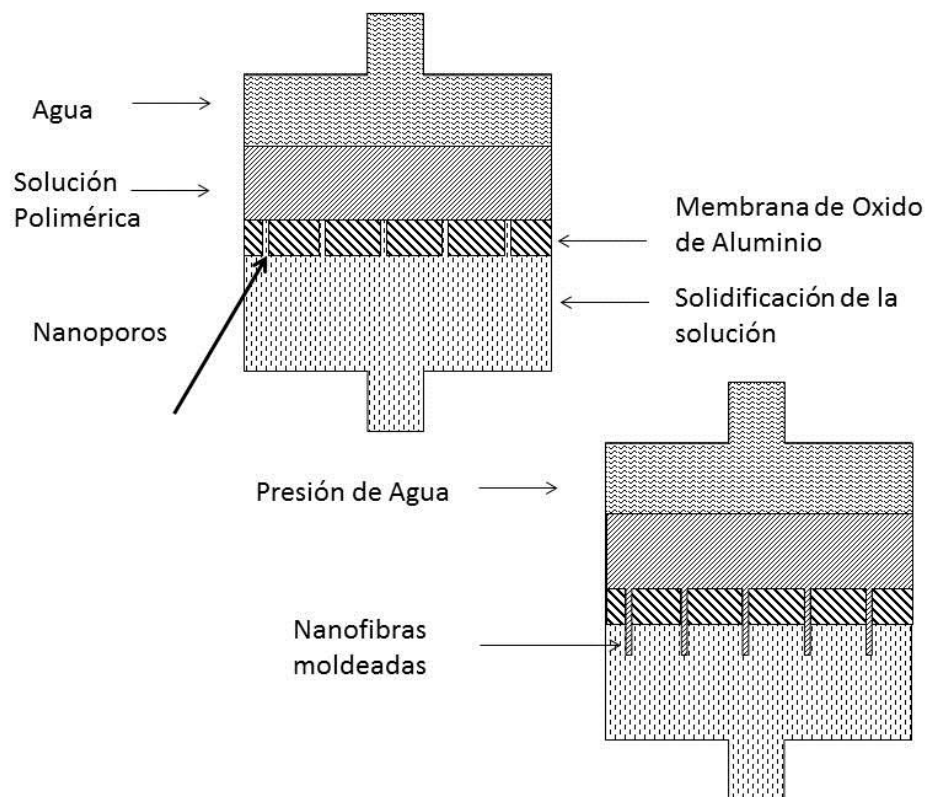


Fig. 1.2 Proceso de obtención de nanofibras por síntesis de plantilla

1.2.3. Separación de fases.

La mayoría de las membranas o fibras poliméricas se preparan por el método de separación de fase controlada en donde se proponen soluciones de polímero en dos fases: una de ellas con una alta concentración de polímero, y la otra con una baja concentración de polímero [8]. La fase concentrada solidifica poco después de la separación de fases y forma la membrana o las fibras. El rendimiento de esta muestra depende fuertemente de la morfología la cual es formada durante la separación de fases y la posterior (o casi simultánea) solidificación [8]. Así también en esta técnica el polímero es mezclado con un solvente antes de que experimente la gelificación (fig. 1.3). El principal mecanismo de este proceso es como su nombre lo sugiere, la separación de fase debido a la incompatibilidad física. El solvente es extraído dejando la otra fase restante. El procedimiento consiste principalmente en las siguientes etapas [8]:

(i) Disolución del polímero, (ii) Gelificación y (iii) Extracción del solvente.

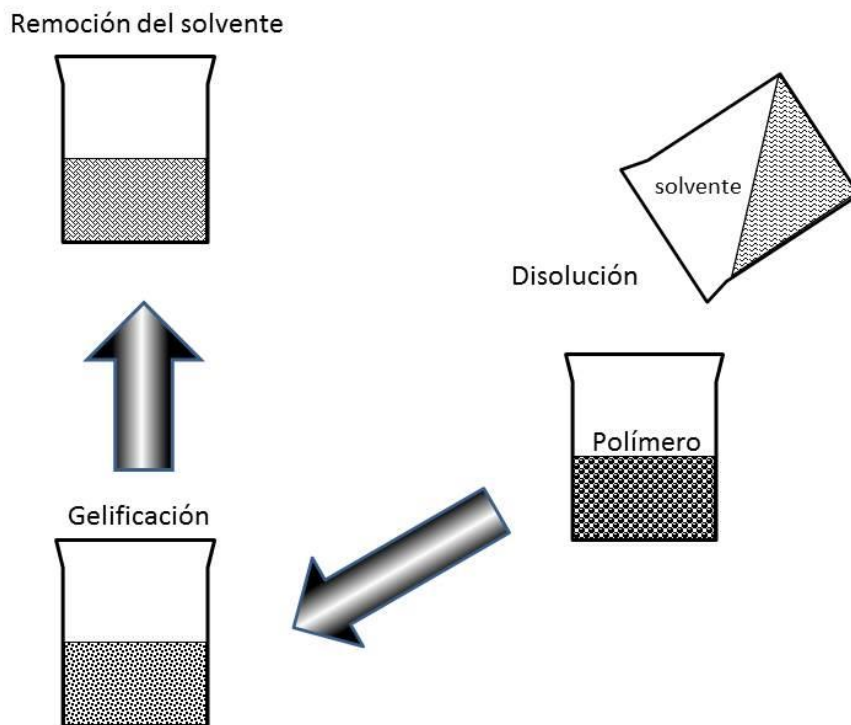


Fig.1.3 Representación de la técnica de separación de fases

1.2.4. Autoensamblaje.

El autoensamblaje es uno de los mecanismos más importantes que la naturaleza explota para construir una estructura compleja. La organización espontánea a menudo se produce de una manera jerárquica en una amplia gama de escalas de longitud, creando una estructura de orden superior que se construye a partir de una estructura ensamblada previamente en forma escalonada [8].

Durante este proceso, el sustrato preformado a menudo proporciona señales que facilitan un paso al siguiente enlace. Estas señales se componen de restricción geométrica local y algunas interacciones no covalentes principalmente como enlaces de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas o electrostáticas. Sin embargo, el control de ubicación y dirección de las nanoestructuras sobre el sustrato para crear un patrón de nanoescala de una dimensión definida, ha sido sumamente difícil. Puede ser referido clásicamente a la construcción de nanofibras

usando moléculas pequeñas como componente básico. El principal mecanismo para un auto ensamblaje son las fuerzas intermoleculares que mantienen juntas las pequeñas unidades [8].

1.2.5. Electrospinning.

El término Electrospinning es derivado técnicamente de “Electrostatic Spinning” que significa “hilado electrostático”, en el que las cargas eléctricas son empleadas en el proceso para producir fibras [5, 8].

El electrospinning es reconocido como un proceso fácil y rápido para fabricar fibras continuas de tamaño micro y nanométrico, comparado con otros métodos convencionales tales como “drawing”, la síntesis por molde, la separación de fase y el auto ensamblaje, descritos anteriormente. El proceso “drawing” requiere un material viscoelástico que es útil para altas tensiones y deformaciones durante el jalado en una sola hebra larga [5, 7]. En la síntesis por molde, una membrana nanoporosa es utilizada como una plantilla para hacer nanofibras en cualquiera de las formas, ya sea tubular (hueca), o fibrilla (sólida). Sin embargo, este método de fabricación no puede producir fibras continuas en forma de una sola hebra. La separación de fase, toma un largo periodo de tiempo para obtener fibras nanoporosas ya que este involucra muchos pasos como disolución, gelación, extracción, refrigeración y secado para completar el proceso. Similarmente el autoensamblaje, es una técnica que requiere tiempo en procesar nanofibras. [5, 8].

CAPÍTULO 2

Electrospinning.

En este capítulo se abarcan de forma breve algunos aspectos históricos, así como las características del equipo de electrospinning, además hablaremos de forma breve de todo lo referente a las nanofibras producidas por este y los parámetros que se requieren para la operación del electrospinning y la producción de nanofibras.

2.1. ELECTROSPINNING.

El Electrospinning es el proceso que consiste en el dibujo de nanofibras ya sea en forma de solución o líquido fundido mediante la aplicación de alta tensión. Este proceso fue patentado por Formhals en 1934. Es una técnica muy utilizada para la producción de fibras poliméricas con diámetros a escala nanométrica y micrométrica [5, 8, 10].

El proceso de electrospinning, en su forma más simple consistía en una pipeta para mantener la solución de polímero, dos electrodos y una tensión continua de alimentación en el rango de KV [8].

En el electrospinning se aplica un alto voltaje a un fluido polimérico de tal manera que las cargas son inducidas dentro del fluido. Cuando las cargas dentro del fluido llegan a una cantidad crítica, un chorro de fluido brotará de una gota en la punta de la aguja, dando como resultado la formación de un cono de Taylor (Fig. 2.1). El chorro se desplazará hacia la región de menor potencial, que en la mayoría de los casos, es un colector a tierra. Hay muchos parámetros que influirán en la morfología, características dimensionales, de textura y de manipulación, entre otras, de las fibras resultantes. (Fig.2. 2) [5, 8, 10].

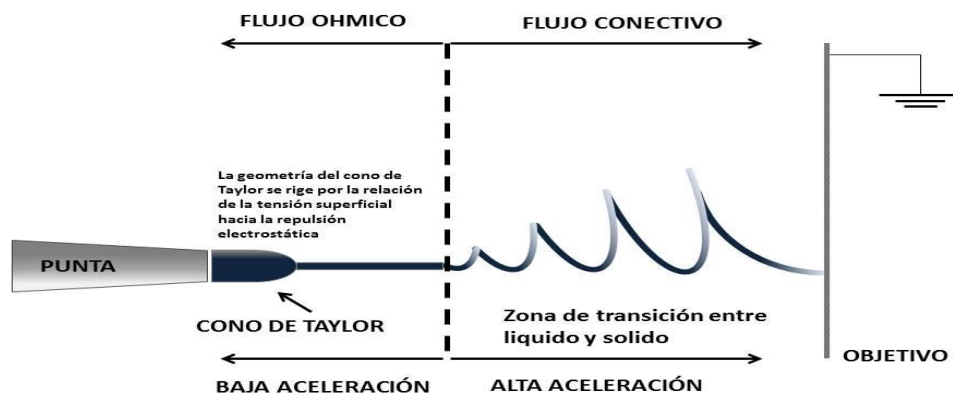


Fig. 2.1 Diagrama de la formación de las fibras.

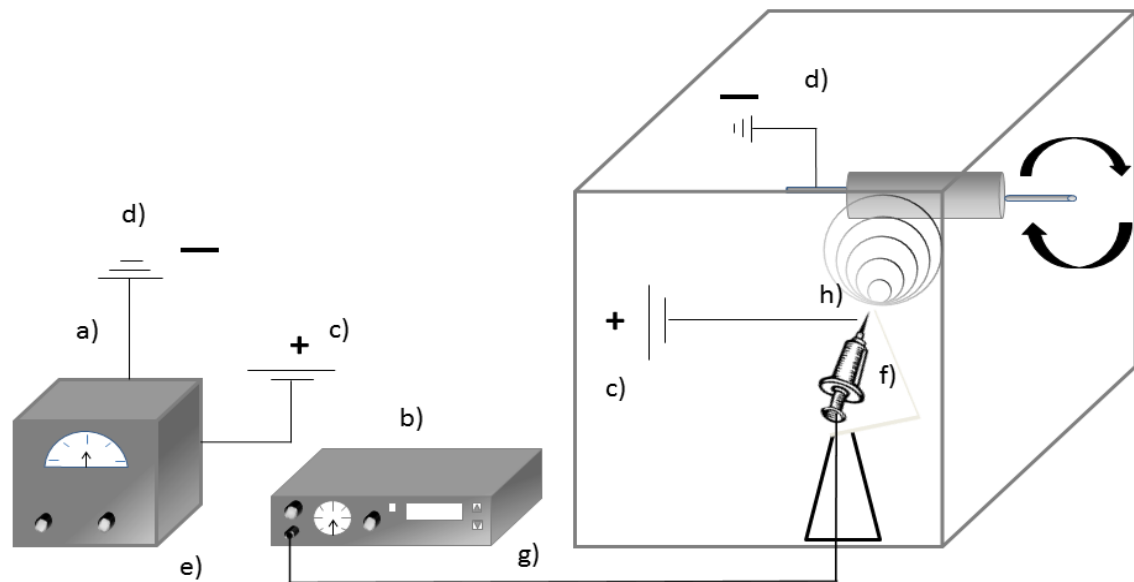


Fig. 2.2 Esquema del proceso de electrospinning. (a) Suministro de alta tensión ;(b) dispositivo de carga; (c) electrodo de alto potencial; (d) electrodo colector; (e) dispositivo de medición de corriente; (f) colector; (g) flujo de control de la frecuencia; h) como .

Los parámetros que afectan al electrospinning y a la producción de fibras se pueden clasificar en: parámetros de la solución de polímero (viscosidad, concentración), condiciones de procesamiento que incluyen el voltaje aplicado, la temperatura, efecto de colector, las condiciones ambientales así como la volatilidad del solvente. Con la comprensión de estos parámetros, es posible salir con configuraciones para producir fibras con estructuras de diversas formas y arreglos [5, 8, 10].

Uno de los problemas más comunes durante el proceso de electrospinning es la formación de formas semiesféricas llamadas cuentas que se observan intercaladas a lo largo de las fibras. Dado que estas formaciones dependen de varios factores tales como las propiedades reológicas del polímero y el incremento excesivo del voltaje, es necesario adecuar el sistema hasta obtener líneas

continuas, para lograr matrices homogéneas. Siendo esto un ejemplo de la importancia que tiene el control de las variables en este proceso [5, 8].

2.2. PARÁMETROS DE SÍNTESIS.

Existen diversos parámetros que están íntimamente relacionados con las propiedades y características de las fibras obtenidas por medio del método de electrospinning por lo que su control durante la ejecución del proceso es indispensable [5, 8, 10].

2.2.1. Concentración de la solución polimérica.

La concentración de la solución polimérica es uno de los parámetros determinantes del tamaño y la morfología de las fibras. La concentración de polímero en la solución, influye tanto en la viscosidad como en la tensión superficial de esta; la viscosidad de una solución de polímero está relacionada con el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas; si las cadenas son menos entrecruzadas, la solución tendrá una viscosidad baja y viceversa [5, 8, 10].

El diámetro de las fibras tiende a aumentar con la viscosidad si la solución está muy diluida las fibras de polímero se rompen en gotas antes de llegar al plato colector debido al efecto de la tensión superficial; de igual forma, si la solución está muy concentrada, entonces las fibras no se podrán formar debido a la alta viscosidad, lo que dificulta el paso de la solución a través de la aguja. [5, 8, 10].

2.2.2. Tensión superficial.

En 1995 Doshi y Reneker concluyeron que reduciendo la tensión superficial de una solución de polímero podrían obtenerse fibras sin presencia de gránulos [11]. La tensión superficial intenta reducir el área superficial por unidad de masa, cambiando los chorros (jets) por esferas, al aplicar el alto voltaje se busca aumentar la superficie oponiéndose a la formación de gránulos y favoreciendo la formación de chorros más delgados; en este caso es la fuerza viscoelástica la que se resiste a cambios rápidos en la forma [11].

El coeficiente de tensión superficial depende del polímero y el disolvente, la adición de disolventes como el etanol a una solución con baja tensión superficial, podría contribuir a la obtención de fibras lisas [11].

2.2.3. Conductividad de la solución.

Soluciones con alta conductividad tendrán mayor capacidad de transportar las cargas de la solución que aquellas con baja conductividad. La adición de sales a la solución incrementa la conductividad y por consiguiente la fuerza eléctrica para el estiramiento del chorro, lo que promueve una reducción en el diámetro de las fibras. Se ha encontrado que con el aumento de la conductividad eléctrica de la solución hay una disminución significativa en el diámetro de las fibras; mientras que cuando la conductividad es baja se observa un alargamiento insuficiente del chorro lo que impide la producción de fibras uniformes [5, 8]

Generalmente la conductividad de los solventes esta entre 10^{-3} a 10^{-9} $\text{ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$ ya que contienen muy pocos iones libres; si los hay, son los responsables de la conductividad eléctrica de la solución [5, 7, 10].

2.2.4. Voltaje.

El voltaje es uno de los parámetros más importantes dentro del proceso de electrospinning. Algunos autores afirman que aplicar voltajes altos hace que más fluido se transporte en el chorro lo que resulta en fibras con mayores diámetros. Otros afirman que un incremento en la aplicación del voltaje decrece el diámetro de las nanofibras y aumenta la probabilidad de obtener fibras con defectos (*gránulos*). En la mayoría de los casos un voltaje alto permite un mayor estiramiento de la solución debido a la presencia de mayor fuerza de coulomb en el chorro y un fuerte campo eléctrico [5, 7, 10]. Todos estos factores promueven una reducción en el diámetro de las fibras. La influencia del voltaje depende además de las propiedades viscoelásticas del material base, por ello es importante analizar el comportamiento para cada polímero con su respectivo disolvente [5, 7, 10].

2.2.5. Flujo de salida.

Un flujo de salida menor podría ser benéfico ya que el disolvente tendría más tiempo para evaporarse evitando la formación de defectos en las fibras. Cuando el flujo de salida se incrementa ocurre un incremento en el diámetro de las fibras y posiblemente en el tamaño de los defectos. Un mínimo valor de volumen de solución a la salida del capilar debería ser mantenido para obtener un cono de *Taylor* estable, el flujo de salida determina la cantidad de solución disponible para el proceso de electrospinning [5, 7, 10].

2.2.6. Distancia entre la aguja y el colector.

Dependiendo de las propiedades de la solución el efecto de la variación de la distancia, puede o no tener efecto en la morfología de las fibras. Al trabajar con distancia muy grandes las fibras “electrohiladas” podrían romperse debido a su propio peso, especialmente si las fibras son de diámetro pequeño. Una mínima distancia es requerida para dar a las fibras el tiempo suficiente para que el disolvente se evapore antes de alcanzar el plato colector, con distancias muy grandes o demasiado pequeñas se ha observado la aparición de gránulos o fibras húmedas que promueven la obtención de fibras aplanadas o con forma de cintas. La mayoría de los autores coinciden en que con mayores distancias la solución tendrá mayor tiempo de vuelo lo que promoverá un mayor estiramiento de las fibras antes de depositarse en el plato colector [5, 7, 10].

2.2.7. Parámetros ambientales.

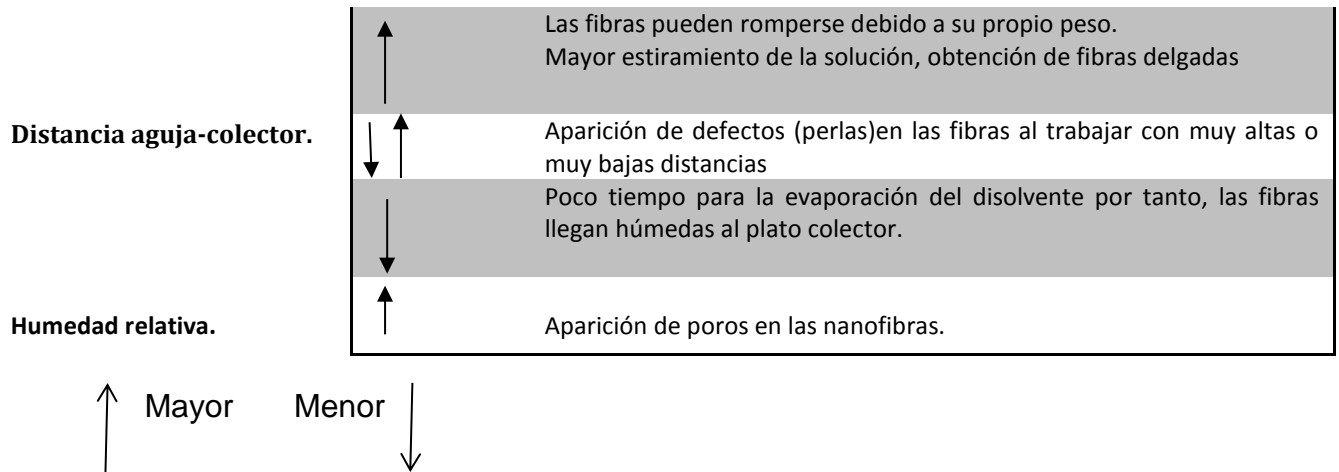
En 2004 Casper et al. Evaluaron la influencia de la humedad en las fibras obtenidas por medio de la técnica de electrospinning y demostraron que la aparición de pequeños poros circulares en la superficie de las fibras era debido al aumento de la humedad [12]. El agua condensada en la superficie de las fibras, al trabajar con alta humedad, puede tener influencia en la morfología de las fibras especialmente cuando se trabaja con disolventes volátiles [12]. Los poros pueden promover una transferencia de proteínas y una migración celular mucho más ágil y

fácil en ingeniería de tejidos. La humedad en el ambiente podría determinar la velocidad de evaporación del disolvente en la solución, a humedad relativa baja un disolvente volátil podría evaporarse muy rápido. Por su parte la temperatura puede incrementar la velocidad de evaporación y puede ocasionar una reducción en la viscosidad de la solución [12].

La tabla 2.1 muestra los parámetros más importantes en la obtención de fibras a partir del método de electrospinning y las características sobresalientes que puede llegar a aportar en la fibra dependiendo del valor adquirido.

Tabla 2.1 Parámetros con sus respectivas características [5].

Parámetro.	Característica que aporta.
Concentración de la solución del polímero.	↑ Dificulta el paso de la solución a través del capilar.
	↓ Las fibras se rompen en gotas antes de llegar al plato colector.
Tensión superficial.	↑ Aparición de defectos (perlas) en las fibras.
	↓ Obtención de fibras lisas, para disminuir la tensión superficial se pueden adicionar disolventes con baja tensión como el etanol Mayor transporte de cargas, mayor estiramiento de la solución, fibras más delgadas.
Conductividad de la solución.	↑ Mayor transporte de cargas, mayor estiramiento de la solución, fibras más delgadas.
	↓ Menor transporte de cargas, menor estiramiento de la solución, fibras más gruesas.
Voltaje.	↑↑ Fibras gruesas, distorsión del jet, aparición de perlas.
	↓ Poco impulso para llegada de la solución al plato colector.
Flujo de salida.	↑ Fibras más gruesas, perlas con mayores tamaños.
	↓ Mayor tiempo para evaporación del disolvente, fibras sin defectos.



2.3. NANOFIBRAS OBTENIDAS POR ELECTROSPINNING.

La transformación de una disolución polimérica en un conjunto de nanofibras mediante electrospinning es un proceso gobernado, como ya se vio, por una amplia variedad de parámetros [5, 7, 10].

Una vez que se tomó en consideración todos los parámetros en el proceso electrospinning con una disolución o polímero disuelto, hay ciertos puntos de interés en las fibras producidas, como son [5, 7, 10]:

Los diámetros de las fibras, que sean consistentes y controlables. (Aproximadamente 100 nanómetros)

- La superficie de la fibra, que no presente defectos (o al menos éstos sean controlables).
- Si es factible conseguir nanofibras aisladas.
- La forma, para poder ver si es factible para el uso que se le quiere dar

En la tabla 2.2 se muestran las diferentes formas que pueden adoptar las nanofibras, por el método de electrospinning.

Tabla 2.2. Tipos de fibras obtenidas por medio de electrospinning [5].

Tipo de Fibra.	Parámetros Involucrados.	Aplicaciones.
Aplanadas.	Se atribuyen a la formación de una capa de polímero en la superficie de la fibra, debido a la evaporación del disolvente desigual, la presión atmosférica tiende a colapsar la forma redonda de la fibra. Puede estar relacionada con el tipo de disolvente y la adición de sales a la solución. La cantidad de sales, la repulsión de <i>Coulomb</i> entre los jets da como resultado fibras con este tipo de forma [5, 15].	Sistemas biosensores, debido a la capacidad de transferir electrones y su actividad electroquímica. [5, 10]
Cintas.	Se forman en las mismas condiciones a las fibras con formas aplanadas [5, 16]	Sistemas biosensores, debido a la capacidad de transferir electrones y su actividad electroquímica. [5, 10]
Helicoidales.	Ocurre por la deformación del jet debido al impacto con el plato colector. La concentración de la solución promueve este comportamiento también el ángulo de incidencia del jet influye en la obtención de este tipo de fibras. [5, 17]	Nano y microsistemas electromecánicos y electromagnéticos, componentes ópticos avanzados, sistema de liberación de fármacos
Ramificadas.	Se relacionan con la aparición de pequeños jets en la superficie del primer jet. La inestabilidad entre las fuerzas eléctricas y la tensión superficial generan inestabilidad del jet [5, 18, 19, 20, 17]	En el caso de la liberación de fármacos, este comportamiento puede promover la acumulación de medicamento en algunas regiones de la muestra. [5, 10]
Huecas.	Es posible obtener este tipo de fibras por medio de electrospinning coaxial o por procesos químicos en las fibras electrohiladas. [5, 18, 20, 21]	Nano dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, conversión de energía, liberación del fármaco, protección ambiental, sensores entre otros.
Fibras con perlas.	Los principales parámetros asociados con la formación de perlas en el proceso son la tensión superficial y las propiedades viscoelásticas de la solución. Flujo de salida, distancia entre el capilar y el plato colector, voltaje, peso molecular, viscosidad de la solución, pueden promover la formación de este tipo de defectos[5, 22]	Son defectos indeseados dentro del proceso de electrospinning ya que disminuyen la superficie por unidad de área, afectando la homogeneidad de las fibras.
Fibras con poros.	La humedad relativa y presión de vapor del disolvente contribuye a la aparición de poros en la superficie de las fibras [5, 22]	Ingeniería de tejidos, catálisis, sensores

2.4. APLICACIONES DE LAS FIBRAS POR ELECTROSPINNING.

Las nanofibras han encontrado su nicho en el nuevo mundo de la nanotecnología. Un punto en contra de esta nueva tecnología es su dificultad de síntesis, dado que se requieren generalmente de procedimientos químicos complicados para su generación. Algunos ejemplos de estos procedimientos son el autoensamblaje, síntesis por medio de un templete, separación de fases y el estiramiento. Es por eso de la importancia del electrospinning como una técnica sencilla de producción de nanofibras, por lo que en caso de consolidarse como una técnica comercial alentaría de gran manera la producción a gran escala de nanofibras. De esta manera se facilitaría el acceso a todas las aplicaciones actuales de las nanofibras, algunas de las más importantes son la filtración, la ingeniería de tejidos, la liberación de sustancias terapéuticas, ropa para protección química y biológica, sensores y para vendaje de heridas [10].

Hay un creciente abanico de aplicaciones posibles a partir de las fibras obtenidas por electrospinning, la siguiente figura solo nos da un pequeño panorama de los diferentes usos que pueden tener las fibras obtenidas por electrospinning [10].

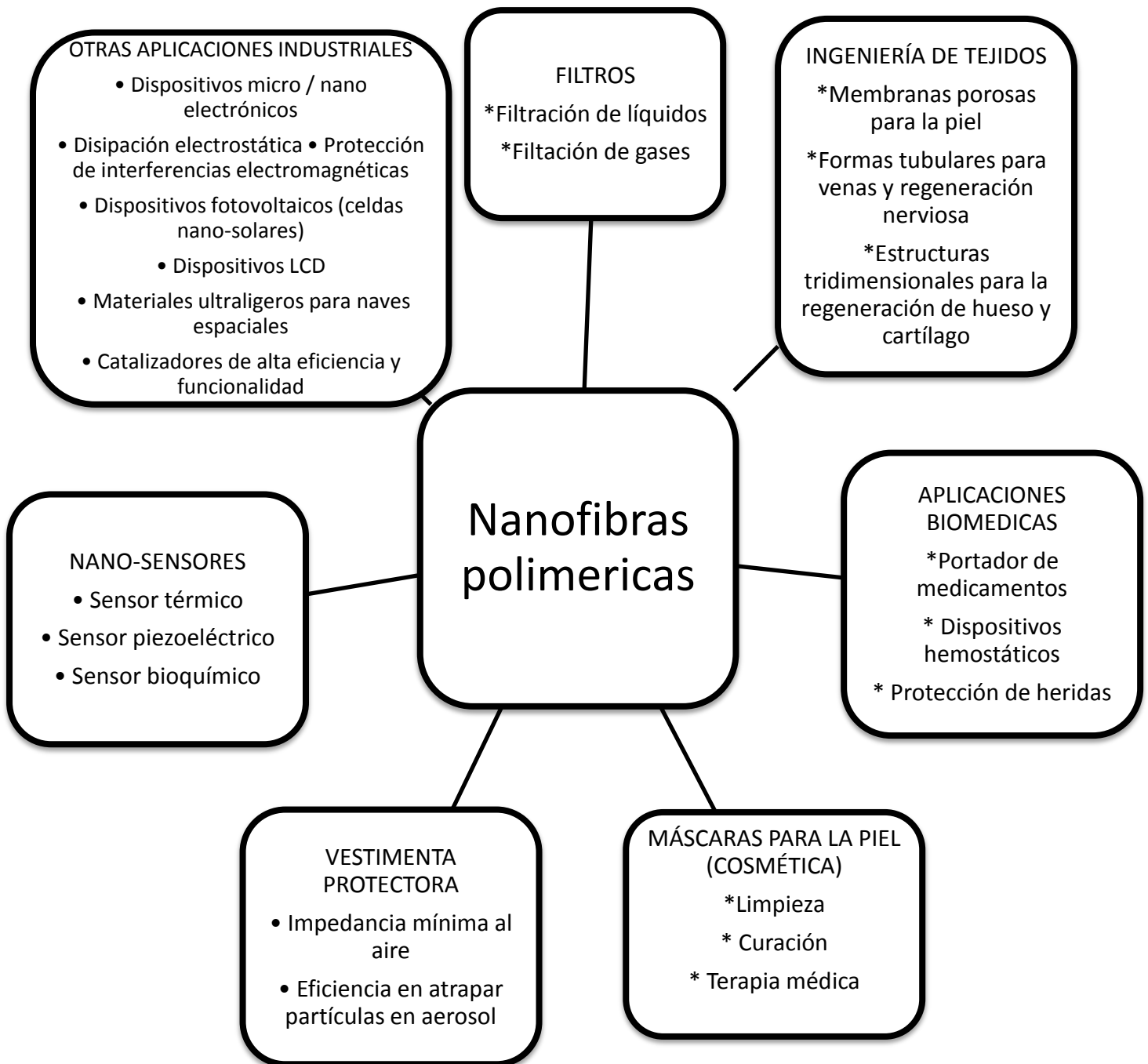


Fig.: 2.3. Aplicaciones potenciales de las fibras de polímeros para electrospinning [10].

CAPÍTULO 3

Propiedades de la materia prima.

En este capítulo se muestran las propiedades físicas como químicas de la materia prima así como del material sintetizado, siendo las propiedades de las fibras dopadas con nanotubos de carbono las de mayor importancia.

3.1 Nanotubos de Carbono (CNT's).

Los nanotubos de carbono fueron observados por vez primera por Sumio Iijima en 1991 [22, 23]. Los nanotubos de carbono (CNT'S) presentan una nueva forma alotrópica del carbono como lo es el diamante, el grafito o los fulerenos. [23, 24]

Los nanotubos son láminas de grafito enrolladas sobre sí mismas, aquellas que forman un cilindro cerrado en sus extremos por semiesferas de fulerenos, se denominan nanotubos de pared simple (SWCNT's) y aquellos formados por una serie de cilindros concéntricos de grafito, uno dentro de otro, se denominan nanotubos de pared múltiple (MWCNT's) pudiendo o no estar cerrados en sus extremos (Fig.3.1) [25, 26].

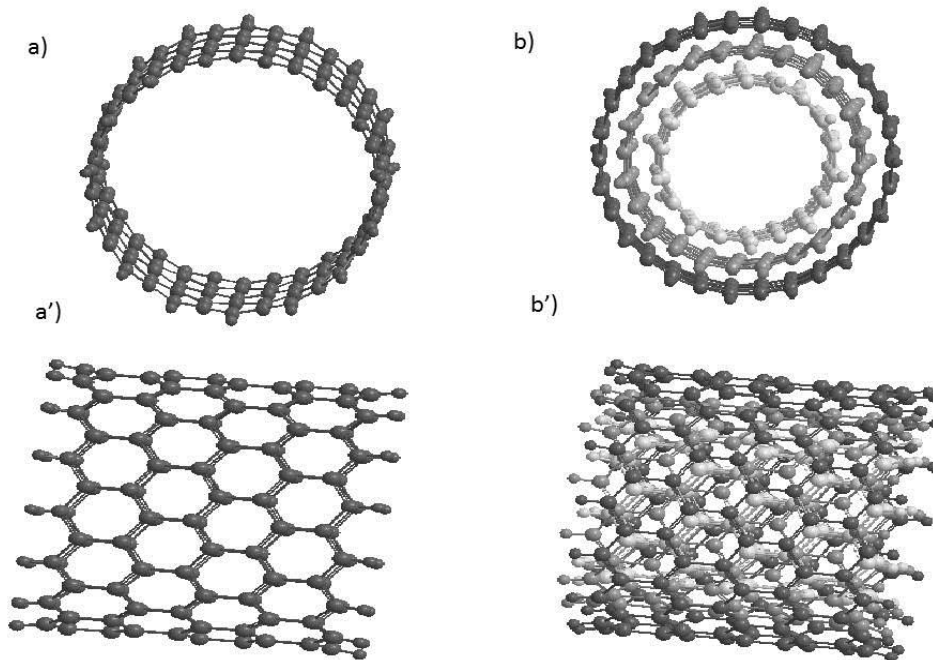


Fig. 3.1. a) Nanotubo de carbono pared simple; a') Vista lateral del SWCNT; b) Nanotubo de carbono de pared múltiple; b') Vista lateral del MWCNT.

Desde que los nanotubos de carbono fueron descubiertos han sido activamente estudiados ya que representan a un grupo importante de los nanomateriales ya que poseen propiedades únicas. [27]

3.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS CNT's.

Aunque los CNT's. Presentan una composición química y configuración atómica sencilla dentro los nanomateriales conocidos hasta hoy día, estos exhiben, posiblemente la más vasta diversidad y riqueza en relación a sus estructuras y propiedades intrínsecas. [27]

3.2.1. Propiedades Eléctricas.

Los CNT'S se caracterizan por presentar una gran complejidad electrónica si se considera su tamaño y geometría. Pueden comportarse desde un punto de vista eléctrico como superconductores o semiconductores. Este amplio margen de conductividad viene dado por relaciones fundamentalmente geométricas; es decir, en función de su diámetro, torsión (quiralidad) y el número de capas de su composición [26, 27, 28].

En cuanto a la capacidad para transportar corriente, se sabe que pueden llegar a cantidades de aproximadamente de mil millones de A/cm^2 , mientras que los alambres de cobre convencionales se funden al llegar a densidades de corriente del orden del millones de A/cm^2 . También cabe mencionar que estas propiedades no dependen del largo del tubo, a diferencia de lo que ocurre en los cables de uso cotidiano [26, 27, 28].

3.2.2. Propiedades mecánicas.

La estabilidad y firmeza de los enlaces entre los átomos de carbono, les proporciona la capacidad de ser una de las fibras más resistentes que se pueden fabricar. Por otro lado, frente a esfuerzos de deformación muy intensos, son capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un régimen elástico [26,

27]. El módulo de Young de los nanotubos puede oscilar entre los 1,3 y 1,8 TPa. En otros términos, los CNT'S pueden funcionar como resortes extremadamente firmes ante pequeños esfuerzos y frente a cargas mayores, pueden deformarse drásticamente y volver, posteriormente, a su forma original. [25, 26, 27]

3.2.3. Propiedades Térmicas.

Algunos modelos predicen que la conductividad térmica de los nanotubos puede llegar a ser tan alta como 6000 W/mK a temperatura ambiente, comparado con otra forma alotrópica del carbono, el diamante transmite 3320 W/mK. Asimismo son enormemente estables térmicamente, soportando 2800°C en el vacío y 750°C a temperatura ambiente (los alambres metálicos en microchip se funden entre 600 y 1000°C) [25, 26, 27].

3.3 Polimetilmetacrilato (PMMA).

El PMMA es un polímero termoplástico altamente transparente que se obtiene de la polimerización del monómero metilmetacrilato. Debido a su transparencia, estética y resistencia a los rasguños, el PMMA se puede considerar como una alternativa ligera al cristal. A veces también se llama cristal acrílico [28, 29].

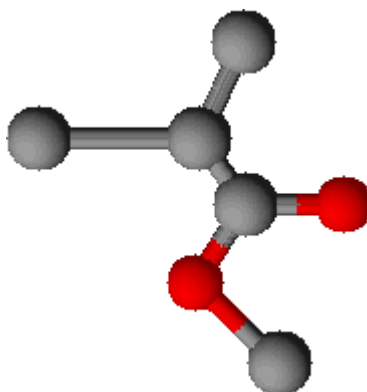


Fig. 3.2. Representación 3D molecular del PMMA

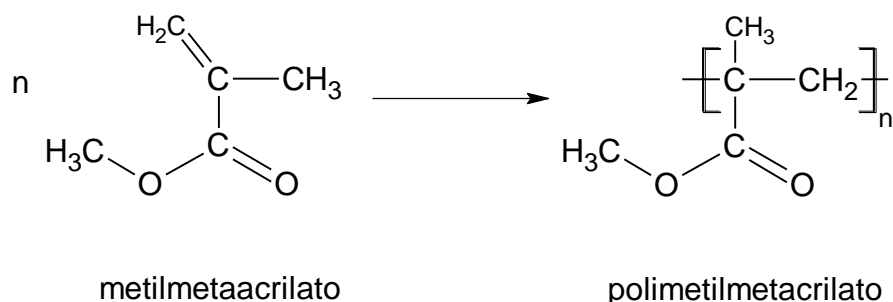


Fig. 3.3 Polimerización vía radicales libres del metilmetacrilato para obtener el Polimetil metacrilato

La Rohm and Haas Company fabricó el PMMA por primera vez en 1933; las principales formas comercialmente disponibles de PMMA son Altuglas, Plexiglás y Diakon. [25, 29]

3.3.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL PMMA.

El polímero comercial suele ser 54% sindiotáctico, 37% atáctico y 9% isotáctico. Debido a que carece de una estereorregularidad completa y a sus voluminosos grupos laterales, es amorfo. Tiene una Tg. de 104°C. [51]

Al ser polar no es muy adecuado como aislante eléctrico. Como los dipolos están en la cadena lateral, la constante dieléctrica y el factor de potencia podrán ser altos aún por debajo de su Tg. Por debajo de 20°C las cadenas laterales se inmovilizan y disminuye la constante dieléctrica y el factor de pérdidas. [25, 29]

Su parámetro de solubilidad es de $\delta=18.8$ (MJ/m³)^{0.5}; es soluble en acetato de etilo ($\delta=18.6$), dicloruro de etilo ($\delta=20$), tricloroetileno ($\delta=19$), cloroformo ($\delta=19$), tolueno ($\delta=20$). [25, 29]

Tiene excelente resistencia al envejecimiento, mejor resistencia al impacto que el vidrio. Absorbe poca luz; al incidirla normalmente se refleja un 4 por 100 y se transmite aproximadamente un 92 por 100. Su índice de refracción es de 1.49. [25, 29]

Las propiedades mecánicas y térmicas de este polímero son también muy buenas. La resistencia a la tracción llega a los 70 MPa. La resistencia al impacto es aproximadamente igual a la de copolímeros de estireno resistentes al impacto. [25, 29]

Resumiendo el PMMA se caracteriza por:

- Sus propiedades ópticas excepcionales.
- Transparencia y acabado brillante.
- Rigidez y estabilidad dimensional.
- Dureza y resistencia a los rasguños.
- Excelente resistencia a los rayos de Sol y al envejecimiento por las condiciones meteorológicas.

Además se puede formular para obtener propiedades y efectos especiales como son:

- Impacto modificado.
- Apto para estar en contacto con los alimentos.
- Apto para aplicaciones médicas.
- Resistencia química mejorada.
- Transparente UV.
- Resistente a la esterilización gamma.
- Superficie mate deslustrada.

Las propiedades antes mencionadas permiten al PMMA ser el polímero preferido de muchas aplicaciones en los sectores de la automoción, la iluminación, la construcción, la cosmética y la medicina. [25, 29]

3.4. PROPIEDADES DE NANOFIBRAS REFORZADAS CON NANOTUBOS DE CARBONO.

Una buena dispersión de nanotubos de carbono en una matriz polimérica es un requisito importante previo para un buen rendimiento mecánico compuesto y es a menudo difícil de lograr. Cada nanotubo se debería cargar por separado y por igual para evitar aglomeraciones, ya que las aglomeraciones actuarán como defectos y los defectos a su vez conducen a una concentración de estrés y a fallas prematuras [30].

A medida que las superficies de área aumentan, las partículas se vuelven más móviles, las distancias entre ellos disminuyen y las fuerzas de corte se vuelven más difíciles de aplicar. La dispersión se hace más difícil de llevar a cabo. Aunado a esto las nanopartículas tienen una fuerte tendencia a aglomerarse y la alta relación de aspecto de nanotubos sólo empeora las cosas porque barren grandes volúmenes hidrodinámicos y se pueden enredar [31].

De hecho, es un resultado bastante común para nanocompuestos en general que las propiedades aumenten en fracciones de baja carga, pero no pueden aumentarse aún más debido a la aglomeración por encima de un bajo porcentaje del volumen. La situación es más ambigua cuando hablamos de las propiedades de transporte, especialmente la conductividad eléctrica, Sin embargo, incluso en este caso, los mejores resultados se pueden obtener mediante la generación de una buena dispersión inicialmente [31, 32].

3.4.1. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Los principales desafíos radican en la obtención de una buena dispersión, la optimización de la interfaz entre el polímero y la carga, y la obtención de estructuras de alta calidad en cantidades suficientes [32].

Como en cualquier sistema composito reforzado, la resistencia al corte es un parámetro importante; en sistemas de este tipo se han reportado valores en un intervalo de 50 a 100 MPa. [33, 34, 35].

Los datos mecánicos publicados muestran que el módulo de tracción de nanotubo / nanofibras termoplásticas se mejoraron en general. A pesar de una detallada comparación de los datos es difícil debido a los diferentes tipos de materiales de carga, tratamientos de superficie, las matrices, las técnicas de procesamiento y métodos de ensayo que han sido utilizados [34, 35, 36].

3.4.2. PROPIEDADES FÍSICAS.

Así como refuerzo mecánico, hay un interés considerable en la explotación de otras propiedades físicas de los nanotubos, en particular la alta conductividad térmica y eléctrica [35, 37].

La incorporación de partículas de relleno conductoras a una matriz polimérica, “aislante”, pueden llevar a una conductividad suficiente para superar el límite estático de 10^{-6} S/m. La incorporación de nanotubos de carbono permite un bajo umbral de percolación, un acabado superficial de alta calidad y una red robusta, que con otro material de relleno [35, 36, 37].

Las propiedades eléctricas presentan un comportamiento característico de percolación, con un aumento rápido de la conductividad como fracción de carga que pasa a través del límite crítico [33, 38].

Los efectos de aumentar la conductividad térmica han tenido menos éxito. Los aumentos han sido menores y lineales; la percolación no juega un papel importante debido a la diferencia menos dramática en la conductividad entre el relleno y la matriz [33, 38].

CAPÍTULO 4

Diseño, construcción y uso de un equipo de electrospinning para la obtención de fibras.

En este capítulo se presenta la metodología para el diseño y construcción del equipo de electrospinning así como la puesta en marcha del equipo en la elaboración de las fibras.

4.1. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL EQUIPO DE ELECTROSPINNING

Un equipo de electrospinning consta básicamente de las partes siguientes [11]:

1. Inyector
2. Generador de alta tensión
3. Colector
4. Caja protectora o aislante
5. Jeringa, tubo de conexión y aguja

4.1.1. INYECTOR O BOMBA DE INFUSIÓN

La bomba de infusión es la que se encarga de empujar la solución polimérica hacia la aguja a una determinada velocidad para obtener la fibra requerida, ya que a diferente velocidad, la fibra varía su diámetro. La bomba se caracteriza por un desplazamiento muy lento del émbolo ya que un flujo muy pequeño permitirá que la solución caiga gota a gota [11].

La característica exigible para la bomba de inyección es que la velocidad sea muy lenta y constante, de manera que el flujo de la disolución que llegue a la jeringa sea idéntico a todo lo largo del experimento [11].

El inyector utilizado es un dispensador digital ST-100S de la marca PVA el cual cuenta con un temporizador digital de 0.001-99.99 segundos. El inyector trabaja con aire el cual otorga una presión de 1 a 100 psi (0.1 a 6.9 bar), el cual se encarga de empujar al pistón el que a su vez va a empujar la solución. (Fig. 4.1)

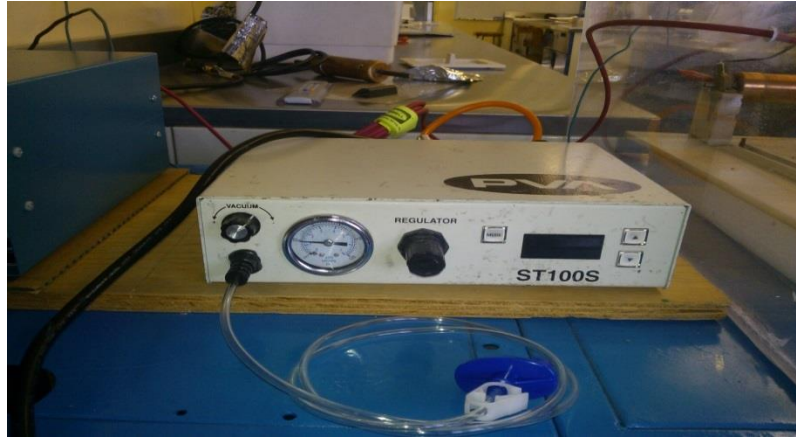


Fig. 4.1. Inyector neumático PVS ST100S.

4.1.2. Generador de alta tensión.

Hay muchos generadores de alta tensión, aunque dependiendo el voltaje que se necesite se utilizará el más adecuado para la síntesis, cuando se trabaja con el tipo de polímero para generación de fibras, un rango de 10kV a 30kV será más que suficiente [11]. El generador de alta tensión es de la serie ES, de la marca Gamma High Voltage Research Inc., el cual tiene un orden de voltaje de salida de 0 a 40kV (ES40P-5W), pudiendo utilizarse con un voltaje de entrada de 90 a 240 VAC, la corriente que se puede aplicar si se requiere es hasta 500 μ A. El equipo trabaja en positivo (ánodo) para la inyección y el negativo (cátodo) está conectado tanto a tierra como al colector, lo cual establece el circuito cerrado. (Fig. 4.2)



Fig. 4.2. Generador de alto voltaje serie ES, Gamma High Voltage Research

4.1.3. Colector.

Para el electrospinning existen varios tipos de colectores, el que se eligió fue uno de tipo cilíndrico, ya que presenta muchas ventajas para la recolección de las fibras; el colector de la muestra se construyó de la siguiente manera [11].

A dos tapas de cobre de 4 cm de diámetro se perforaron en el centro y se unieron a un tubo igual de cobre, de 15 cm de longitud por 3.5 cm de diámetro, sellando dicho tubo por ambos lados, se introdujo una varilla de hierro en las perforaciones pasando de punto a punto del tubo, posteriormente se soldó para así quedar un cilindro giratorio. (Fig. 4.3)

A una lámina de mylar (utilizada como base principal) se le colocaron dos elevaciones con dos tornillos cada una para su sujeción. En cada una de las elevaciones se colocó uno de los soportes metálicos, sujetándolos con dos tornillos cada uno. A los soportes ya fijos se les introdujo el cilindro giratorio quedando suspendido y con facilidad de movimiento, en cada uno de los extremos del cilindro se le colocó una zapata de cobre.

Para finalizar, en la caja protectora del equipo se hicieron tres perforaciones a la altura del cilindro giratorio para poder acomodar el motor que daría el movimiento a dicho cilindro y se sujetó con los tornillos con tuerca.

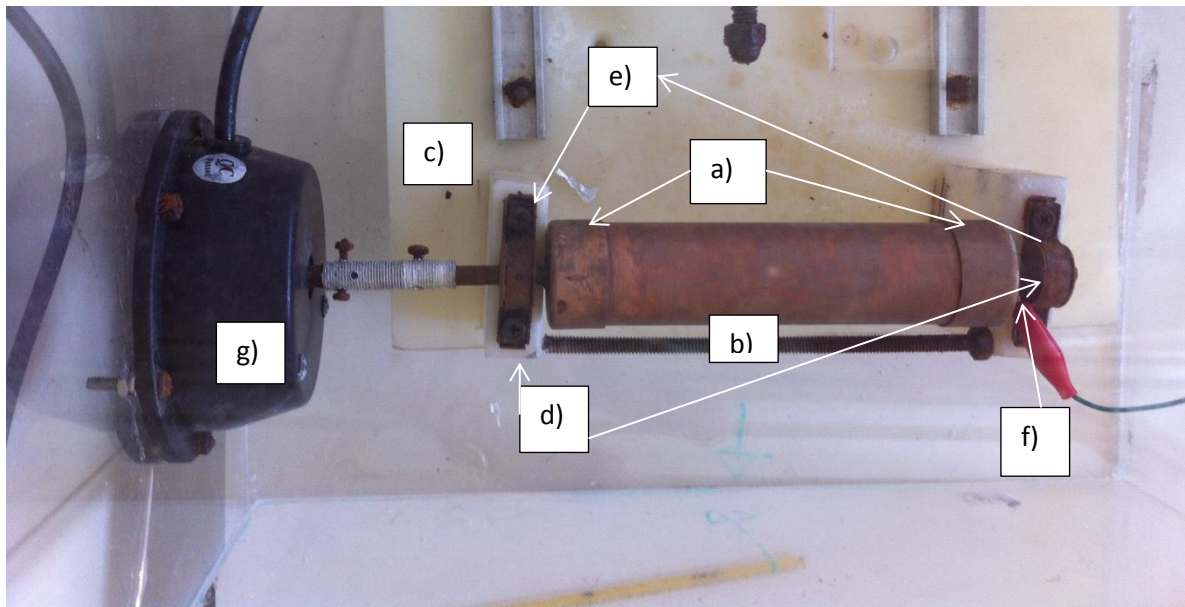


Fig. 4.3 Colector, a) tapas de cobre, b) tubo de cobre, c) placa de maylar, d) elevadores, e) soportes metálicos, f) zapata de cobre, g) motor.

4.4. Caja protectora o aislante.

Durante el funcionamiento del equipo de electrospinning se aplica un voltaje muy elevado, por precaución, debemos aislar de alguna manera ese montaje, y evitar el contacto directo con el personal cuando el equipo se encuentre en operación. Como sistema de aislamiento se diseñó una caja de polimetacrilato de dimensiones 60 cm por 50 cm dotada de una puerta frontal. Se escogió como material el PMMA debido a que posee las siguientes características [11]:

- Mayor transparencia que la del cristal.
- Pesa menos de la mitad que el vidrio.
- Superficie tan dura como la del aluminio.
- Entre 10 y 20 veces más resistente al impacto que el cristal.
- Es el plástico más resistente a la intemperie que existe.
- Margen continuado de temperaturas desde $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $+85\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Todas estas características son favorables ya que se podrá trabajar y a la vez controlar visualmente el experimento, aunque a veces a simple vista cueste observar cómo o en qué momento se producen las nanofibras, ya que su tamaño es muy pequeño [11].

Cinco placas de policarbonato (cuatro de 60cmx50cm y dos de 50cmx50cm), fueron fijadas con policarbonato disuelto en cloroformo como pegamento formando una caja. Se pegó una bisagra a la caja anteriormente armada y después a otra placa del mismo material utilizándola como tapa de la caja para que quedara con fácil apertura. (fig. 4.4)

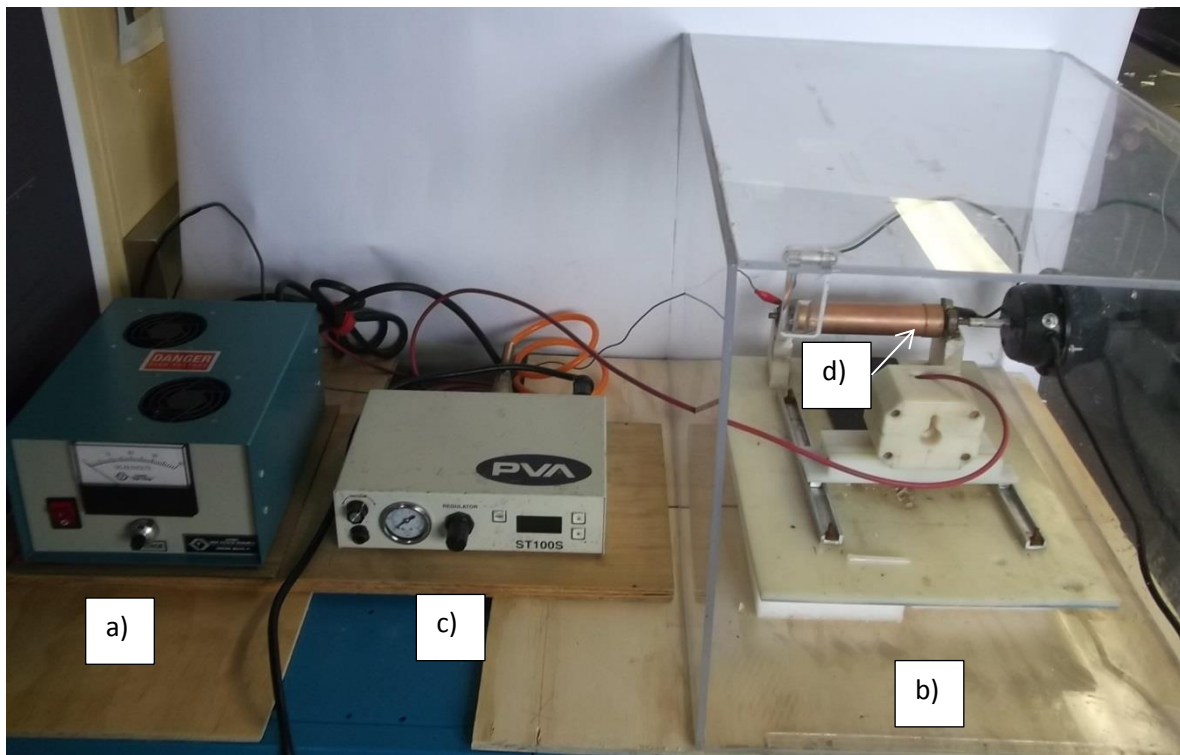


Fig. 4.4. Equipo de electrospinning, a) Fuente de Alta tensión, b) Caja de PMMA, c) Inyector, d) colector

4.1.5. Jeringa y aguja.

Esta parte del equipo es de vital importancia debido a que por esta es donde se inyecta el precursor de síntesis y donde se produce el polímero deseado, en la aguja es donde se conecta el polo positivo del generador de alto voltaje y donde se aplica el voltaje adecuado o requerido de síntesis [11].

Habitualmente se utilizan jeringas de plástico, comunes de las empleadas en medicina. En nuestro diseño se utilizaron jeringas de 10cc. de la marca FISNAR, serie 500 y un pistón de polipropileno, libre de silicón. (fig. 4.5)

La aguja ocupada fue marca Terumo 23Gx25 mm. con punta biselada (punta azul). (fig. 4.5)

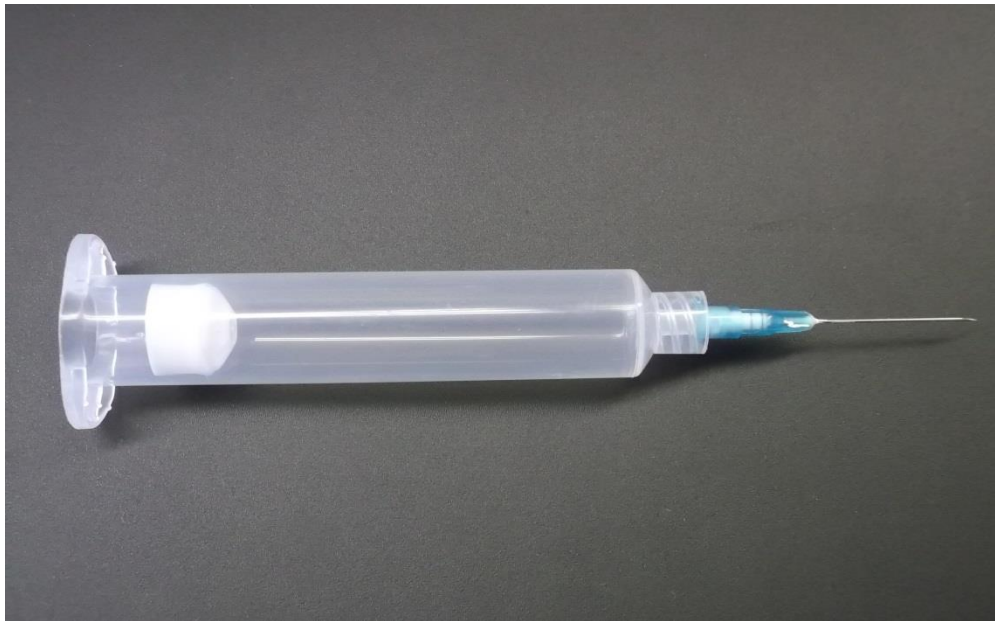


Fig. 4.5 jeringa y aguja

4.2. Funcionamiento del equipo.

Para comprobar el funcionamiento del equipo y para adquirir conocimiento en el uso del mismo, se diseñaron una serie de pruebas en las cuales se variaron parámetros como el voltaje y observar cómo cambia la elaboración de las fibras al modificar estos.

Se preparó una solución polimérica de PMMA al 10 %w/v utilizando como disolvente cloroformo (solución 1). Por separado fueron dispersados 1.2 mg. de MWCNT's en 100 mL. de acetona (solución 2). Se tomaron diferentes cantidades de la solución 1 y se mezclaron con la solución 2 para completar 10 mL., como se indica en la tabla 4.1. Se utilizó una punta azul (ver especificaciones en sección 4.1.5) y una distancia entre la punta y el colector de 12.5 cm. Además de variar la concentración de PMMA con respecto a nanotubos de carbono multipared, se hizo la variación del voltaje aplicado para la elaboración de las fibras, siendo estos 15, 20 y 25 KVA. (Ver tabla 4.1).

Tabla 4.1 Experimentos realizados y su variantes aplicadas

Experimento	PMMA (%)	MWCNT's (%)	voltaje aplicado (KVA)
1	100	0	15
2	80	20	15
3	50	50	15
4	20	80	15
5	100	0	20
6	80	20	20
7	50	50	20
8	20	80	20
9	100	0	25
10	80	20	25
11	50	50	25
12	20	80	25

De los 10 mL. puestos en la jeringa para la inyección, solo se inyectaron de 3 a 4 mL. esto debido a que hay un momento en el que el colector se llena de

fibras y ya no permite la formación de más material. La velocidad de flujo fue de 4 mL /h y se trabajó a temperatura y humedad ambiente.

Cabe mencionar que los datos proporcionados de los parámetros utilizados en la síntesis de las fibras (tabla 4.1), son resultado de una serie de pruebas realizadas en el equipo, en donde se varió la concentración, voltajes, distancia aguja / colector, esto con la finalidad de encontrar los parámetros adecuados para la formación de fibras.

4.3. Caracterización de las fibras obtenidas

La caracterización de las fibras obtenidas por el proceso de electrospinning se llevó a cabo por técnicas como son: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Elipsometría espectroscópica (EE), Espectroscopía Raman, Espectroscopía Infrarroja (IR) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

4.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA. (IR)

La Espectroscopía infrarroja se puede utilizar en modo de reflexión o de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) para realizar caracterización de la superficie de películas delgadas. Permite la determinación cuantitativa de la composición o estados de enlace a través de modos vibracionales siendo una herramienta poderosa para el análisis molecular. Pueden ser distinguidos diferentes materiales de acuerdo a su espectro de IR y la deuteración se utiliza a veces para mejorar el contraste entre los componentes. [39]

Para realizar los análisis se utilizó un espectroscopio infrarrojo de la marca Perkin Elmer Modelo Spectrum two con UATR LX10-8873, las muestras se analizaron en un número de onda de 350 a 4000 cm^{-1} . (fig. 4.6)



Fig. 4.6 Espectroscopio Perkin Elmer FTIR.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopía Raman es una técnica de análisis vibracional, la cual es una herramienta para caracterizar superficies de polímeros e interfaces con respecto a la estructura, la orientación, la composición y la dinámica. La espectroscopía Raman es sensible a los cambios en la polarizabilidad de los enlaces. Generalmente, en la espectroscopía Raman una muestra es excitada por una fuerte fuente de luz monocromática (láser), por lo general en la región visible y la luz que es dispersada de manera inelástica es discriminada respecto a la frecuencia del láser. La diferencia de las frecuencias obtenidas (líneas Stokes y anti-Stokes) se debe a transiciones entre los niveles vibracionales y rotacionales de las moléculas a partir del estado electrónico fundamental y están en el mismo rango que las frecuencias IR. [39]

4.3.2.1. Bandas Raman características de los MWCNT's.

Algunas de las estructuras alotrópicas de carbono presentan bandas muy intensas, las cuales son características del carbono, éstas son las bandas G y D ubicadas en 1600 y 1300 respectivamente (ver figuras). Muchas de las estructuras que presentan estas bandas en el espectro Raman son muy específicas en el grafeno, el grafito y en los nanotubos de carbono, de modo que la comprensión de

todas las estructuras presentes en el espectro Raman es clave para poder dilucidar las propiedades de las distintas formas alotrópicas del carbono. [40]

Para los casos en los que tenemos un espectro Raman de materiales de carbono con hibridación sp^2 , en donde se encuentran incluidos los CNT's, se observa que el espectro presenta una banda intensa sobre 1600 cm^{-1} , la cual es correspondiente a la vibración fundamental (de primer orden) de elongación tangencial denominada G, también se observa además una intensa banda en la zona de 1300 cm^{-1} denominada D (desorden inducido) la cual se le atribuye a las muestras policristalinas. La banda D se encuentra sólo cuando existen defectos en las paredes de los nanotubos, se llega a presentar también cuando hay vacantes, defectos, o diferencias en el tamaño de la red. [41]

Se utilizó un equipo de la marca Horiba Jobin Yvon, modelo Labram modelo HR 800, detector CCD con ancho de ventana de 1024×256 píxeles, con un tamaño de spot variable de 0.86 a $3.1\text{ }\mu\text{m}$, rango espectral optimizado de $200 - 1100\text{ nm}$., rejillas de Grating de 1800 , 600 y 300 líneas/mm, resolución espectral de 1 cm^{-1} hasta 0.3 cm^{-1} , resolución espacial de un micrómetro lateral y 2 micrómetros axial, cuenta con un microscopio confocal Olympus modelo Bx41 con objetivos de plano acromático de $10x$, $50x$ y $100x$ estándar y objetivos de largo alcance de $50xLWD$ y $100xLWD$, cámara de video a color para visión de la muestra, tres líneas de excitación láser: 532 nm de 43.4 mW , 633 nm de 86.3 mW y 785 nm con 56.7 mW . (fig. 4.7)



Fig. 4.7 Espectroscopio Raman marca Horiba Jobin Yvon

4.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido se examina la estructura microscópica de los materiales mediante el escaneo de su superficie, con una resolución mucho mayor que la de los microscopios ópticos y con gran profundidad de campo (aspecto tridimensional de las imágenes). Una imagen por SEM se forma cuando se hace incidir un haz de electrones el cual escanea la superficie de la muestra. [38]

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Marca JEOL modelo JSM 7800, las condiciones de operación fueron: 1KV de aceleración y para la adquisición de las imágenes se usó, un detector de electrones secundarios a alto vacío, las muestras fueron analizadas sin preparación alguna. (fig. 4.8)



Fig. 4.8 SEM Marca JEOL 7800

4.3.4. MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

Es una técnica de caracterización y evaluación de alta resolución, utilizada principalmente para superficies. La técnica se basa en medir las pequeñas fuerzas de interacción entre átomos (fuerzas de atracción y repulsión), entre una punta y la superficie de una muestra [42].

Las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra son: [43]

- Fuerzas repulsión de corto alcance (distancias $\approx 0,1$ nm), que son consecuencia de la interacción entre las nubes electrónicas de los átomos de la punta y la muestra.
- Fuerzas de largo alcance (≈ 1 nm), que son provocadas por fuerzas de Van der Waals (de atracción) o por fuerzas eléctricas y/o magnéticas (de atracción y repulsión).

4.3.4.1. Topografía

El valor de la fuerza de interacción depende de la distancia entre la superficie de la muestra y una punta muy aguda (de silicio o de nitruro de silicio) montada sobre una micropalanca, lo que permite obtener mapas de la topografía superficial de la muestra con una resolución prácticamente atómica [43,44, 45].

Además de los mapas topográficos, el AFM proporciona datos de algunas propiedades de los materiales, como por ejemplo las curvas de fuerza. Las curvas de fuerza se utilizan para medir la fuerza de interacción entre la punta del equipo y una muestra, determinando la magnitud de contacto. Los datos resultantes proporcionan información sobre la adhesión, la dureza y la deformación plástica que experimenta la muestra al estar sometida a una fuerza [43, 44, 45].

4.3.4.2. Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas pueden definirse en base a la deformación que puede tener un cuerpo al aplicarse una fuerza sobre él o a lo largo de su superficie, dichas deformaciones se refieren al cambio relativo de las dimensiones o de su forma. La deformación siempre será función de las propiedades moleculares del material y será independiente de sus dimensiones específicas [43, 44, 45].

Cuando se habla de deformación, se ejemplifica que cuando un objeto elástico sufre una deformación, ésta será proporcional al esfuerzo o a la fuerza aplicada; así cuando se retira esa fuerza el objeto tiende a regresar a sus dimensiones originales. Sin embargo, todos los compuestos tienen un límite elástico después del cual ya no regresan a las dimensiones originales. Entonces cuando se aplica un esfuerzo longitudinal (de tensión o compresión) a un cuerpo elástico, el módulo que relaciona al esfuerzo y la deformación se denomina Módulo de Young, el cual es un valor constante para cada material y tiene el mismo valor para una tensión que para una compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo siempre que no exceda de un valor máximo denominado límite elástico, así el Módulo de Young y el límite elástico, son naturalmente distintos para todas las sustancias. El AFM permite la medición cuantitativa de propiedades de los materiales nanoescala, tales como el módulo de Young, la adhesión, la deformación y la disipación, la figura 4.9 presenta la forma de realizar una indentación [43, 44, 45].

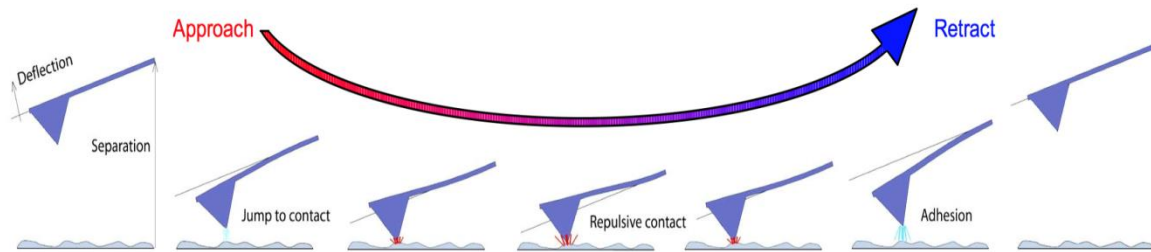


Fig. 4.9 Forma de realizar una indentación

Se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica Bruker Bioscope Catalyst, montado en un microscopio Carl Zeiss Axio Observer Z1, se utilizaron puntas de nitruro de silicio con una sensibilidad de deflexión de 17 nm/V y una k de 0.55 N/m. (Fig. 4.10)



Fig. 4.10 AFM Bruker y microscopio Zeiss.

4.3.5. ELIPSOMETRÍA ESPECTROSCOPÍA (EE).

Es una técnica óptica para la caracterización de superficies y recubrimientos, basado en la medida del cambio de la polarización de la luz a ser reflejado por la superficie. Permite hacer caracterización compleja de las propiedades ópticas fundamentales como el índice de refracción y la constante de extinción, que son de gran interés para la caracterización de un material, siendo una herramienta fundamental para la determinación de películas delgadas, esto se

obtiene mediante el diseño de una estructura y la elección de un modelo matemático adecuado. [39]

4.3.2.1 Propiedades ópticas de las fibras obtenidas por elipsometría.

El índice de refracción complejo N describe la interacción de la radiación electromagnética con la materia, es una combinación de una parte real y una parte imaginaria, como se puede verificar en la ecuación 1 [45].

$$N = n + ik \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde n es llamado índice de refracción y k es el coeficiente de extinción. En un material dieléctrico como los aislantes, muy poca luz es absorbida y por lo tanto $k \approx 0$ [45].

El índice de refracción de un material es el factor por el cual la radiación electromagnética es “frenada” con respecto al espacio libre cuando pasa a través de un material, en general está dado por [46]:

$$N = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\varepsilon_r\mu_r} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ se refiere a la constante dieléctrica estática o permitividad relativa y $\mu_r = \mu/\mu_0$ es la permeabilidad relativa. La permeabilidad indica el grado de magnetización de un material que responde linealmente a un campo magnético. En medios no magnéticos se tiene que $\mu_r = 1$ por lo tanto el índice de refracción queda como sigue: [45]

$$N = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (\text{Ec. 3})$$

Esta ecuación muestra que si n es complejo entonces ε_r también debe ser complejo, por lo tanto se puede definir la constante dieléctrica compleja ε : [7, 9]

$$\varepsilon = \varepsilon_R + i\varepsilon_i \quad (\text{Ec. 4})$$

Por analogía con la ecuación 3, se puede observar que N y ε están relacionadas por [45]:

$$N^2 = \varepsilon \quad (\text{Ec. 5})$$

Y por lo tanto se pueden relacionar las partes imaginarias y reales de N y ε , quedando como sigue [46]:

$$\varepsilon_R = n^2 - k^2 \quad (\text{Ec. 6})$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (\text{Ec. 7})$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varepsilon_R + (\varepsilon_R^2 + \varepsilon_i^2)^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\varepsilon_R + (\varepsilon_R^2 + \varepsilon_i^2)^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Para tener información base del material en estudio se verificaron datos de índice de refracción y coeficiente de extinción para el PMMA se tienen los datos de $n = 1.485$ y $k = 0$ a una longitud de onda de 633 nm , siendo dependientes de los procesos y condiciones de síntesis, dichos datos se establecen como referencia de las mediciones realizadas en el equipo HORIBA Jobin Yvon Expertise. Para los nanotubos de carbono se expone $n = 1.5-1.6$. [46]

4.3.2.2. Índice de refracción negativo

La mayoría de los materiales que presentan propiedades ópticas, tienen valores positivos de permitividad ε y permeabilidad μ ; sin embargo muchos metales como la plata, y el oro poseen permitividad negativa para longitudes de onda visibles. Un material teniendo ya sea ε o μ negativo es opaco a la radiación electromagnética [46, 47].

Todos los materiales transparentes poseen índice de refracción positivo porque poseen ambos ϵ_r y μ_r positivos [46, 47].

Recientemente la investigación ha demostrado la existencia de índices de refracción negativos, lo cual puede ocurrir si ϵ y μ son simultáneamente negativos y dado que el producto μ es positivo n es real. Bajo estas circunstancias es necesario tomar la raíz negativa para n . Aunque esto no puede ocurrir en la naturaleza, si puede ser logrado con los llamados metamateriales. El físico Víctor Veselago probó que tales materiales son transparentes a la luz [48, 49].

Para el análisis se utilizó un Elipsómetro Uvisel modelo LT M200AGMS marca HORIBA Jobin Yvon, las muestras fueron situadas en el porta muestra del equipo sin ninguna preparación utilizando los siguientes parámetros: Lámpara de Xenón a alta presión 75 W, con ángulo de incidencia 70° , un rango espectral de 1.5 a 5.5 eV, un spot de 60 y 1200 μm y un incremento de 0.05 eV. (fig. 4.11)

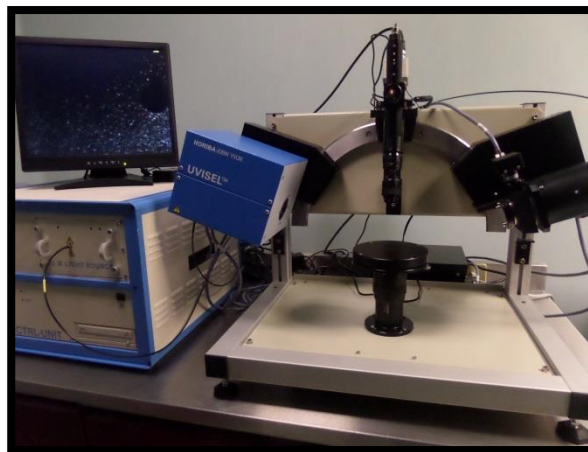


Fig. 4.11 Elipsómetro Horiba Jobin Yvon

CAPÍTULO 5

Discusión de Resultados

En este capítulo se muestra la caracterización estructural de las fibras realizada por distintas técnicas entre ellas la espectroscopía Infrarroja, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y la elipsometría espectroscópica. Adicionalmente se establece una discusión de los resultados obtenidos en cada uno de los métodos de caracterización estructural.

5.1. Espectroscopía Infrarroja (IR).

Ya que el método está diseñado para realizar pruebas en nivel molecular, se analiza los modos de vibración de los enlaces atómicos.



La tabla 5.1 muestra los espectros IR de las fibras obtenidas a diferentes voltajes y concentraciones. En cada uno de ellos podemos encontrar las bandas características del PMMA como son: En 2998 y 2953 cm^{-1} presenta bandas características de vibraciones de tensión asimétricas debido a la presencia de carbonos primarios y secundarios alifáticos (ν_{as} $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$). En 1725 cm^{-1} una señal intensa debido al estiramiento del carbonilo (). En 1450 y 1436 cm^{-1} vibración de deformación asimétrica debido a la presencia de carbonos primarios y secundarios alifáticos (δ_{as} $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$). En 1389 cm^{-1} vibración de deformación debido a la presencia de carbonos primarios alifáticos cerca de un grupo carbonilo ($-\text{CO}-\text{CH}_3$). En 1195 cm^{-1} vibraciones del esqueleto debido a la presencia de carbonos cuaternarios (). En 1067 cm^{-1} vibración de flexión debido a la presencia de carbonos alifáticos donde está presente el grupo carbonilo ($-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$). En 750 debido a la presencia de cadenas de carbonos secundarios ($-\text{CH}_2-$)_n con n>4, dichas posiciones se enlistan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Posiciones de vibraciones y estructuras presentes

POSICIÓN cm ⁻¹	TIPO DE VIBRACIÓN	ENLACES
2998 , 2953	carbonos primarios y secundarios alifáticos	ν_{as} -CH ₃ , -CH ₂ -
1725	estiramiento del carbonilo	
1450, 1436	carbonos primarios y secundarios alifáticos	δ_{as} -CH ₃ , -CH ₂ -
1389	carbonos primarios alifáticos cercanas a un grupo carbonilo	-CO-CH ₃
1195	carbonos cuaternarios	
1067	carbonos alifáticos donde está presente el grupo carbonilo	(-C-C-C-C-).
750	cadena de carbonos secundarios	(-CH ₂ -) _n con n>4

En los espectros mostrados en la figura 5.1 sólo se observan bandas características del PMMA y no de los MWCNT, esto se debe a que los nanotubos se encuentran incluidos dentro de las fibras, la concentración de ellos en la matriz polimérica es escasa y aunado a esto el tamaño de los nanotubos es muy pequeña.

Debido al poder de resolución de esta técnica y a la forma en que se coloca la muestra en este equipo en especial, es prácticamente imposible saber dónde o cómo se encuentran distribuidos los nanotubos dentro de la matriz. Por lo cual solo se puede suponer que la señal de los nanotubos de carbono es muy pequeña y es enmascarada con la señal de las fibras del PMMA.

En la imagen se observa que, cada una de las muestras referidas presenta similitud de sus espectros, en cuanto a la posición aunque no en intensidad de las

bandas. De acuerdo a la relación de intensidades, ya se ha descrito en la literatura aunque en otro tipo de muestras, denotando el índice de intensidad para definir la cristalinidad, así por ejemplo en el caso de las muestras puras podría explicarse que al ser sintetizadas por electrospinning presentan mayor cristalinidad, aunque para los casos de 20 KV al 20 % y 25 KV al 50 % muestran mayor cristalinidad.

Ahora bien, en la bibliografía específica que se ha demostrado que esta diferencia de intensidad se debe más bien a la existencia de una diferencia en el espesor de cada muestra analizada, para tal caso se verifica que a mayor espesor la intensidad de los espectros aumenta, aunque en algunos casos, específicamente para la posición de las vibraciones así como la intensidad son sensibles a los cambios en las características ópticas del sustrato. Para películas ultrafinas, la absorción se debe principalmente a la superficie, la diferencia en las posiciones de las bandas de absorción es muy sensible a la distancia entre las vibraciones, que proporciona información sobre las propiedades de la película o fibra, tal como la cristalinidad o la presencia de huecos u otras inclusiones, inclusive si estas especies no absorben radiación IR [40].

Para los casos de comparación de espectros se tiene entonces que considerarse tres puntos principales, que son: las propiedades ópticas del material (por ejemplo la permitividad), el espesor de la película o fibra y la cristalinidad relativa de cada una de las muestras. Para los primeros dos casos se puede realizar una comparación en la parte de caracterización por medio de elipsometría espectroscópica, la cristalinidad tiene que ver con el ordenamiento de los átomos en el material polimérico.

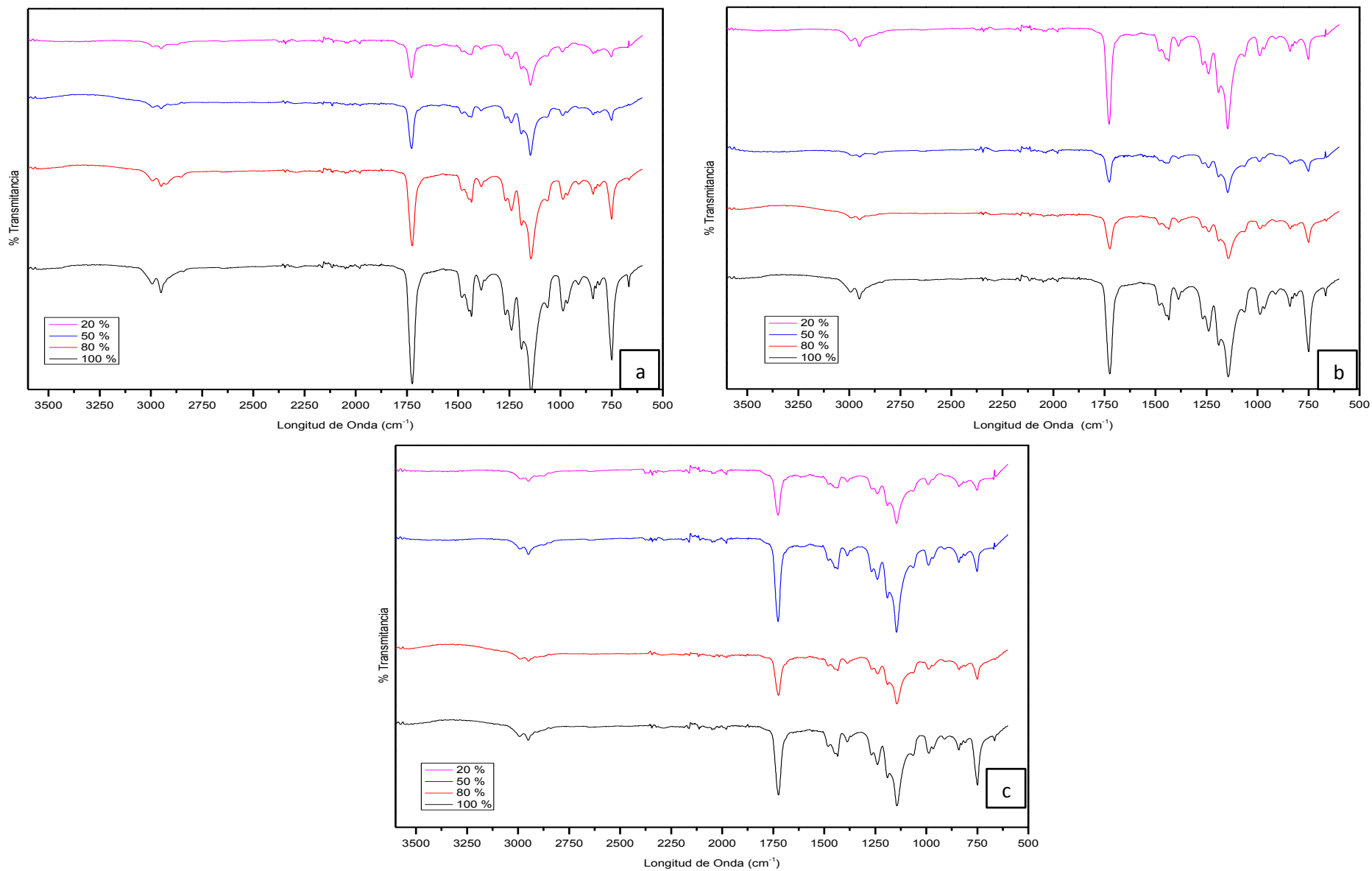


Figura 5.1.- Espectros Infrarrojo de las fibras obtenidas a) 15 KVA; b) 20 KVA; c) 25 KVA.

Ahora bien, realizando el análisis de los espectros de acuerdo al cambio de concentración de PMMA respecto a los MWCNT's (Fig. 5.2), y que al igual que en el caso anterior, donde solo se tomó en cuenta la variación del voltaje, también se puede observar que no hubo variación en cuanto a la aparición de nuevas bandas debido a la presencia de MWCNT's. Solo se puede considerar que existe un ligero cambio en el tamaño de las bandas de cada espectro, se esperaría que fueran iguales con respecto a las mismas concentraciones de nanotubos y diferentes para concentraciones diferentes de MWCNT's. Pero se aprecia que no es así, esto puede ser debido a la aplicación del alto voltaje, así mismo en los incisos b), c) y d) también influyen la concentración de los nanotubos presente en cada una de las fibras.

Como se mencionó, en la comparación por voltaje aplicado, cada una de las muestras presenta similitud de sus espectros, en cuanto a la posición pero no en la intensidad. Haciendo el análisis de la cristalinidad puede decirse que para las primeras dos gráficas (0 % y 20 %) se establece que a menor voltaje existe una mayor intensidad en los picos y por ende son mayormente cristalinos. Para las otras dos gráficas se entiende que para 50 % a mayor voltaje de trabajo la muestra presenta mayor intensidad en las bandas características, así para el 80% se contraponen las concepciones anteriores debido a que las bandas más intensas se encuentran en promedio en la síntesis a 20 KV, que es el voltaje medio.

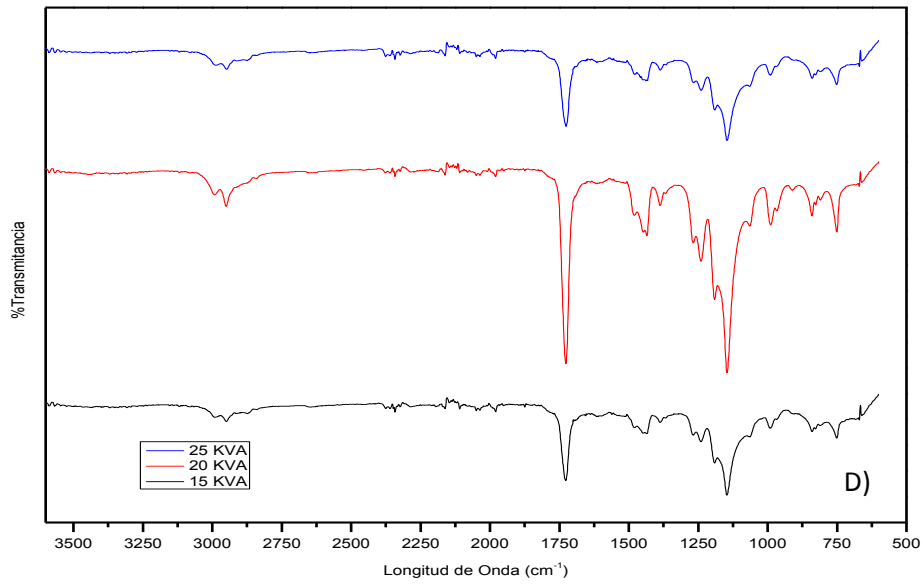
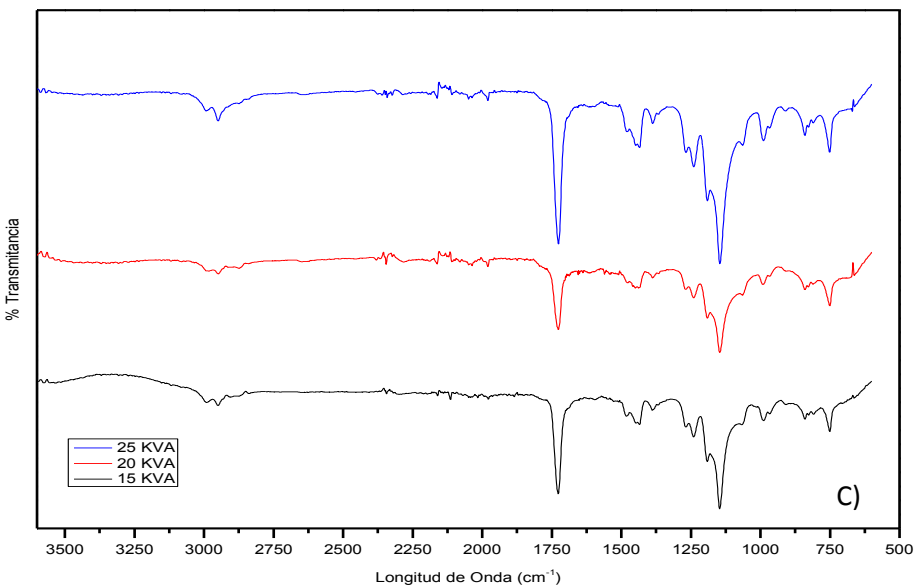
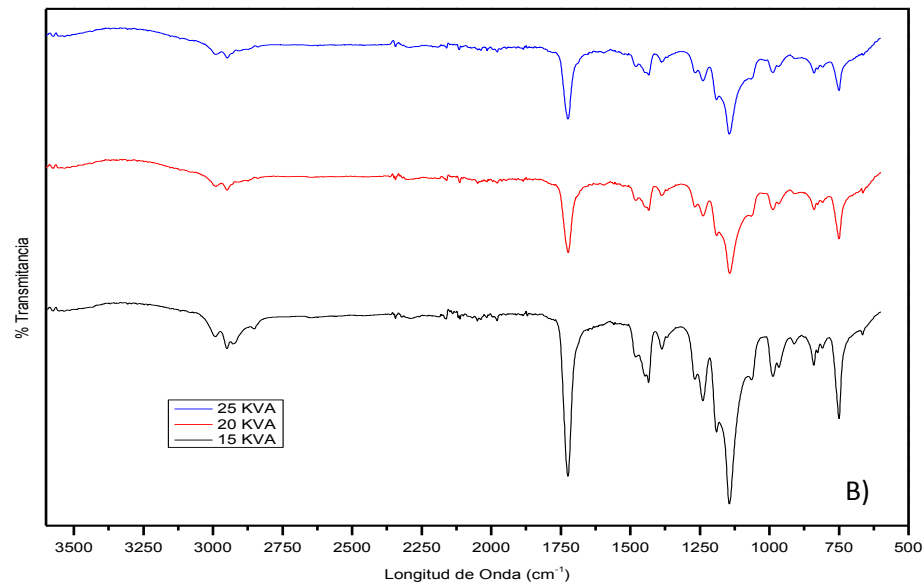
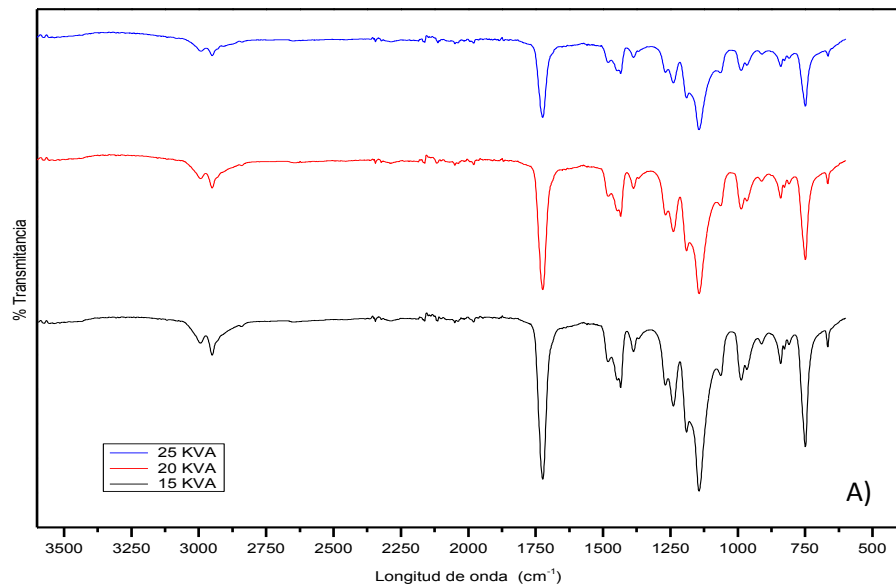


Figura 5.2.- Espectros IR de las fibras: a) Fibras de PMMA sin dopar; b) Fibras dopadas con 20% de MWCNT's; c) Fibras dopadas con 50% de MWCNT's; d) Fibras dopadas con 80% de MWCNT's.

5.2. Espectroscopía Raman.

En la figura 5.3 se presentan los espectros Raman de las fibras de PMMA en a) se muestran los espectros de la muestra sin dopar. en este espectro se muestran las bandas características del PMMA en 366.43 cm^{-1} y 483.15 se exhiben unas bandas fuertes esto debido a las vibraciones de deformación de las cadenas alifáticas δ (C-C), en 811.93 cm^{-1} una señal fuerte debido a las vibraciones de tensión de la interacción del carbono y el oxígeno ν (C-O-C), en 599.87 ; 667.10 ; 967.15 y 985.30 cm^{-1} una banda mediana las vibraciones de las cadenas alifáticas y alicíclicas debido a la interacción del enlace carbono-carbono ν (C-C); en 1449.30 vibraciones de deformación asimétricas debido a la interacción de Carbono e hidrógeno δ (CH₃), δ (CH₂) asim; en 1726.74 cm^{-1} debido a la interacción de carbono-oxígeno ν (C=O) y finalmente una banda en 2950.78 cm^{-1} por la vibraciones de tensión debido a la interacción del carbono hidrógeno ν (C-H).

Al realizar la comparación puede decirse que no hay un cambio drástico ni en la posición ni en la intensidad de los picos, mostrando que no existe variación en la estructura del PMMA al cambiar el voltaje de síntesis. Las bandas características se enlistan en la siguiente tabla.

Tabla 5.2. Posiciones de vibraciones y estructuras presentes

POSICIÓN cm ⁻¹	TIPO DE VIBRACIÓN	ENLACES
366.43 y 483.15	Vibraciones de deformación de la cadenas alifáticas	δ (C-C)
811.93	Vibraciones de tensión por la interacción del carbono y el oxígeno	ν (C-O-C)
599.87, 667.10, 967.15 y 985.30	Vibración de las cadenas alifáticas y alicíclicas, debido a la interacción del enlace carbono-carbono	ν (C-C)
1449.30	Vibraciones de deformación asimétricas debido a la interacción de carbono e hidrógeno.	δ (CH ₃) δ (CH ₂) así
1726.74	interacción de carbono-oxígeno	ν (C=O)
2950.78	vibraciones de tensión debido a la interacción del carbono hidrógeno	ν (C-H)

Para las gráficas b), c) y d) se muestran los espectros Raman de las fibras dopados con los MWCNT's, en estos espectros se presentan las bandas características de los nanotubos de carbono, la banda D en la zona de 1300 cm⁻¹ y la banda G en la zona de 1600 cm⁻¹ para cada uno de los espectros.

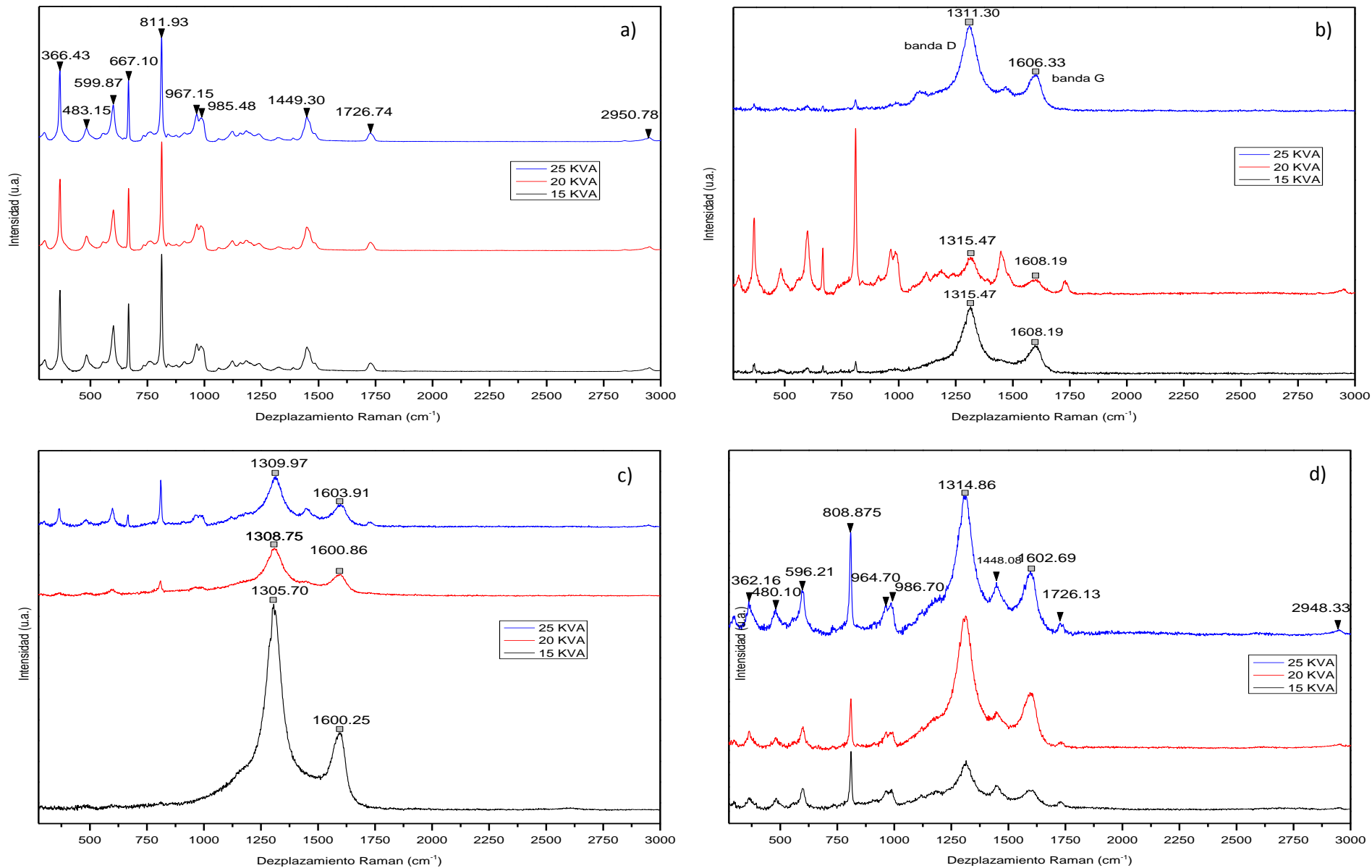


Figura 5.3 Espectros Raman de las fibras a los diferentes voltajes a que fueron elaboradas: a) Se muestran las fibras de PMMA sin MWCNT's; b) Fibras a una relación 80/20; c) Fibras con una relación de 50/50; d) Fibras con relación de 20/80

En los espectros se puede observar que la banda de D es más grande que la banda G, esto se debe al laser que se utilizó (780nm) en el equipo Raman para obtener el espectro de las muestras [51]. La banda G' muestra una propiedad intrínseca de los CNT's así como del grafito, no se alcanza a visualizar debido a que la señal del PMMA opaca la señal de esta banda característica de algunos alótopos de carbono. Ésta banda se presenta sobre 2650 cm^{-1} y es más débil que las D y G, la cual se conoce como a un sobretono (característica de segundo orden) de los MWCT's.

En la imagen 5.3 b) se observa que los espectros propios de las muestras sintetizadas a 15 y 25 KVA, los picos característicos de los MWCNT's, opacan la señal de los picos particulares del PMMA, esto puede deberse a una concentración de MWCNT's dentro PMMA (aglomeración), pero también puede deberse a como están integrados los nanotubos en la matriz polimérica, es decir que este aglomerado se encuentre en el exterior o interior de la muestra. En tanto que en el espectro de 20 KVA se puede decir que la dispersión de los nanotubos dentro de la matriz polimérica más homogénea.

Para la imagen 5.3 c) se verifica claramente que para altos voltajes (20 y 25 KVA) la distribución de nanotubos es mejor que a un bajo voltaje (15 KVA). En la imagen 5.3 d) se observan claramente los picos tanto de PMMA como los de los nanotubos de carbono en este caso en todos los espectros se logran ver con gran claridad que hubo mejor dispersión de los nanotubos dentro de la matriz polimérica, siendo estos los análisis de las muestras con mayor concentración de nanotubos.

Además se puede observar que en cada espectro cambia la intensidad de los picos así como el ancho de los mismos, esto es debido a la concentración de los materiales existentes y a cambios en la cristalinidad, (al arreglo de las cadenas) y al tamaño de la partícula (fibra) es este caso se ve más claramente en el ancho de los picos de los nanotubos. Lo que concuerda de igual forma con los análisis de infrarrojo.

Haciendo el análisis ahora por cambio de concentración, se esperaba observar un cambio en la intensidad de las bandas Raman, en cada uno de los espectros donde a menor concentración de PMMA (20 %) los picos de los nanotubos fueran más intensos que a mayor concentración de PMMA (80 %).

Todo esto no ocurrió así debido a que se presentaron aglomeraciones de nanotubos y sólo en los espectros en los que se pueden observar tanto los picos de PMMA y los de los nanotubos de carbono podemos inferir que hubo una buena dispersión de los nanotubos dentro de la matriz polimérica (espectros b') 20%, c') 20, 80%, y en d')), por otro lado en los espectros que se ven mejor las bandas de los nanotubos hubo mayor aglomeraciones de los mismos y por lo tanto opacan las señales características del PMMA (espectros b') 50 y 80 % c') 50 % . (Fig. 5.4)

Por lo tanto podemos decir que en cada una de las muestras que fueron elaboradas a 25 KVA se tuvo una mejor dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica siendo la de 50% de PMMA la de mejor dispersión de ellas.

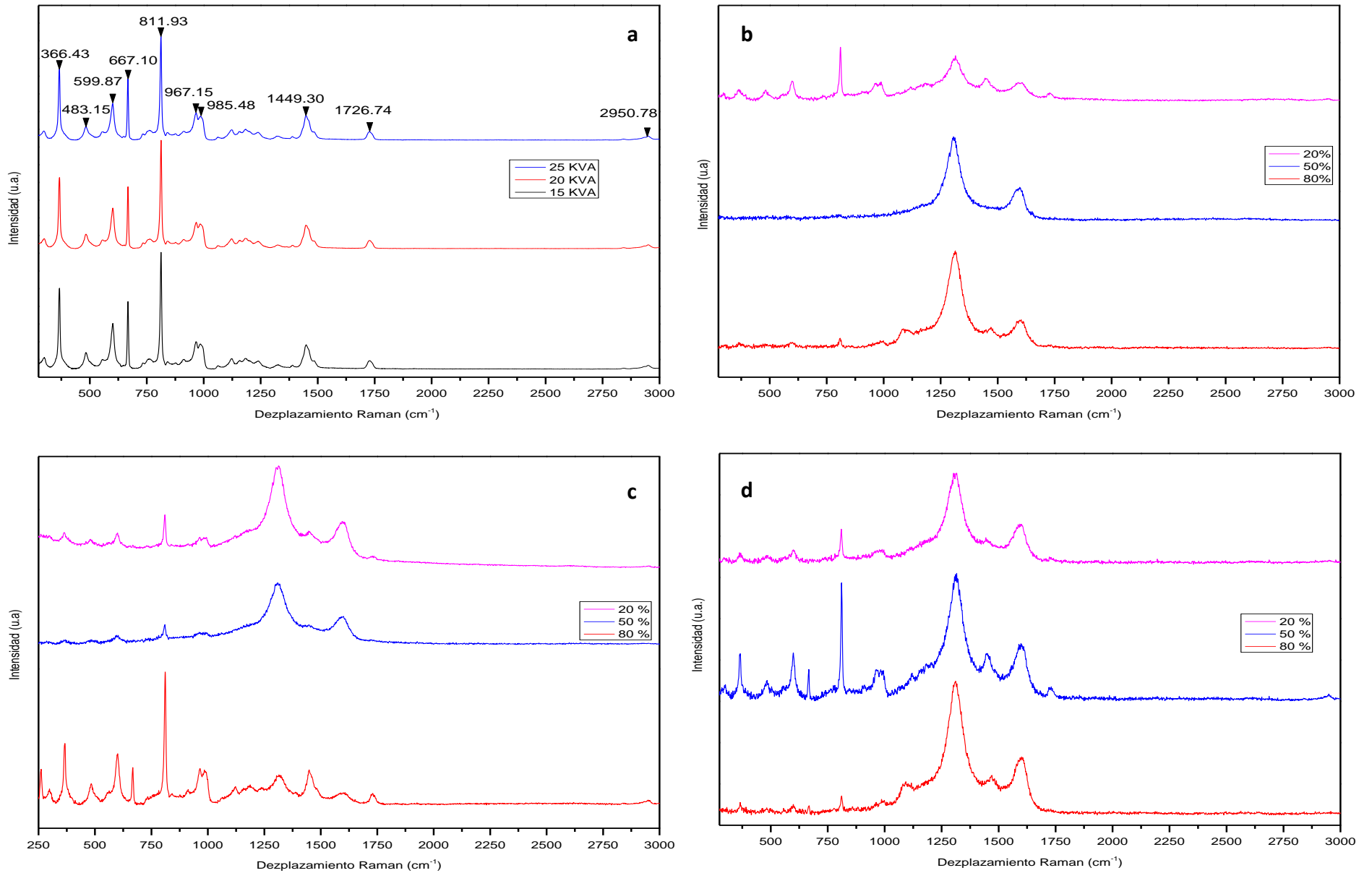


Figura 5.4 Espectros Raman de las fibras a los diferentes concentraciones de PMMA a que fueron elaboradas: a) Se muestran las fibras de PMMA sin MWCNT's; b) Fibras a 15 KVA; c) Fibras a 20 KVA; d) Fibras a 25 KVA

5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Las muestras fueron preparadas en portamuestras especial marca JEOL, sobre los portamuestras se colocó un trozo de cinta conductora de carbono para microscopía, sobre la cinta se adhirió la muestra; debido a que las muestras no son conductoras, las condiciones de operación del equipo fueron a bajos voltajes, a fin de obtener imagen. Las imágenes tomadas, se obtuvieron con el modo COMPO (electrones secundarios).

En la figura 5.5 se presentan las micrografías de las fibras de PMMA elaboradas a 15 KVA, se muestran con una amplificación de 100X. a) se alcanza a apreciar que las fibras de 100% de PMMA tienen un crecimiento unidireccional, se notan mayoritariamente redondas y gruesas entre 20 y 30 μm , algunas presentan morfologías tipo cinta cuyo ancho oscila entre 40 y 100 μm . Para b) se observan las fibras con un 80% de PMMA, son fibras redondas, con crecimiento unidireccional sin gotas, aunque fueron depositadas al azar, algunas fibras formaron aglomerados entre ellas pero son casi perfectas, también se distinguen muy largas y su espesor oscila entre 5 y 10 μm . c) presenta las fibras con 50% de PMMA donde logran observarse fibras planas sin gotas y con crecimiento preferencial unidireccional; depositadas también al azar, comparadas con las de 80% las fibras son cortas, su espesor se encuentra entre 10 y 15 μm . d) se presentan las fibras con un 20 % de PMMA; son fibras redondas también con crecimiento unidireccional aunque con muchas gotas grandes y pequeñas entremezcladas (de 15 a 50 μm), las fibras se presentan entrecruzadas (depositadas también al azar), su espesor es de aproximadamente entre 5 y 20 μm .

A partir de estas micrografías se puede decir que para una corrida de 15 KVA, las fibras con buena morfología son las sintetizadas al 80% y 50%, debido a que en ambas no se presentan formaciones de gotas, aunque en la de 80% se forman de manera circular y en 50% son fibras planas. Para obtener una mayor información de las muestras, éstas fueron observadas a mayor amplificación.

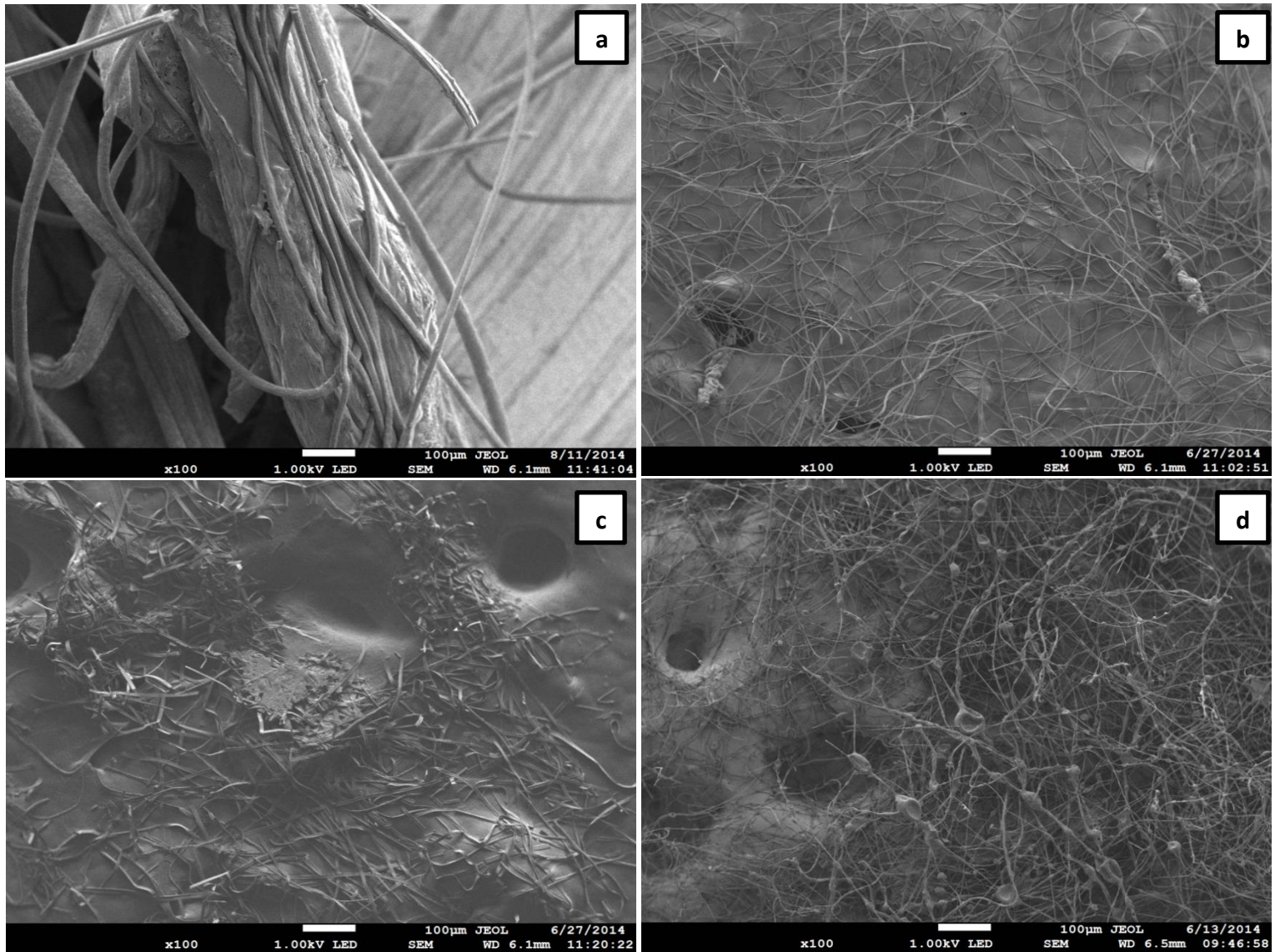


Fig.5.5 Micrografías obtenidas a 100 X por SEM de las fibras elaboradas a 15 KVA, a) Fibras de PMMA; b) Fibras con 80% de PMMA; c) Fibras con 50 % de PMMA; d) Fibras con 20% de PMMA.

En la figura 5.6 se presentan las muestras anteriores a una amplificación de 5000 X. En la figura 5.6 a) se observa que las fibras de PMMA son algo planas y anchas, aproximadamente de 20 μm de ancho y 10 μm de espesor, se puede observar que posee escasos poros. b) se muestran las fibras con mayor cantidad de PMMA (80%), se observan planas y redondas, completamente nanoporosas, sus dimensiones son de aproximadamente 0.5 μm de espesor y de 3 a 4 μm de ancho. c) se presenta las fibras con la misma relación de PMMA MWCNT's, en ellas es posible observar que son altamente porosas, tienen un espesor aproximado de 0.6 μm y de 4 a 6 μm de ancho, las fibras son aplanadas cuyos bordes son en forma de "dog bone". d) se presentan las fibras con menor cantidad de PMMA (20%), tienen un espesor aproximado de 0.1 μm y de 1 a 2 μm de ancho, son fibras aplanadas en forma de cinta, muy delgadas comparadas con las anteriores y también presentan nanoporos.

En esta amplificación puede observarse que las fibras que cumplen mejor con las características más aplicables a espesor de fibra pequeño son las que fueron sintetizadas en concentraciones de 80 y 20% de PMMA. En las otras dos muestras resultan las fibras muy gruesas. También se advierte que todas las fibras sintetizadas a diferentes concentraciones llegan a ser planas, aunque a amplificaciones pequeñas parecen ser circulares en algunos casos.

Cabe mencionar que las fibras con óptimas características nada tienen que ver con el espesor o morfología, en algunos casos depende mucho de la aplicación final para cada una de ellas; posteriormente en otro capítulo de la tesis, se presentara un análisis de la evaluación mecánica y óptica de las propiedades de las fibras sintetizadas.

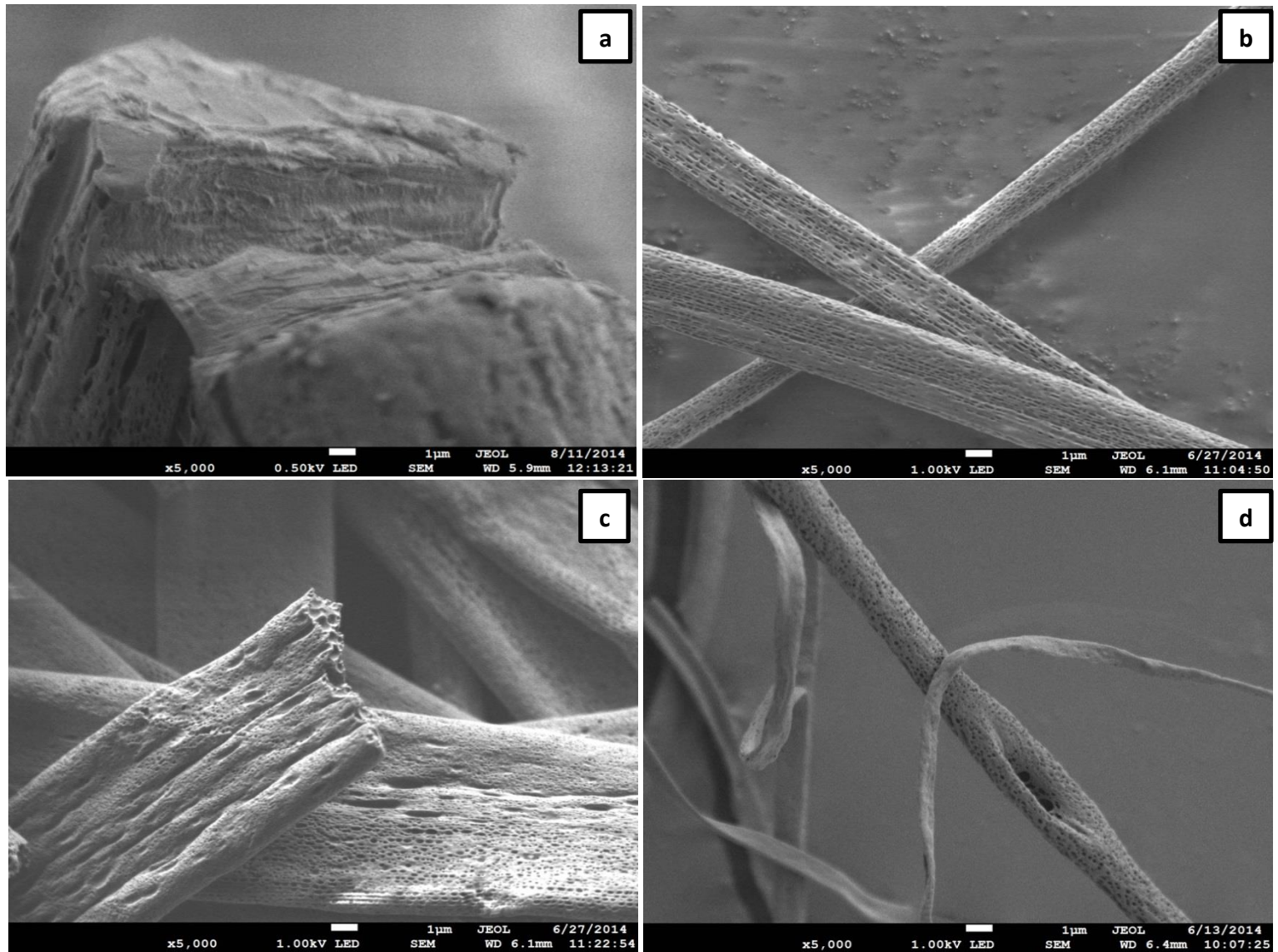


Fig. 5.6 Micrografías obtenidas a 5 000 X por SEM de las fibras elaboradas a 15 KVA, a) Fibras de PMMA; b) Fibras con 80% de PMMA; c) Fibras con 50 % de PMMA; d) Fibras con 20% de PMMA

La figura 5.7 muestra las micrografías de las fibras elaboradas a 20 KVA, con una amplificación de 100 X. a) se observan fibras planas dispersas sin tendencia a posicionarse en una dirección, con una tendencia a ser porosas, miden aproximadamente entre 20 y 50 μm de ancho y 10 μm de espesor, son algo cortas. b) se observan fibras dispersas circulares, teniendo un crecimiento unidireccional sin ordenamiento específico al ser depositadas, se puede advertir que son muy largas, y su diámetro es de aproximadamente 5 μm . c) se observan muy pocas fibras delgadas, se llega a presumir que se compactaron debido a que son extremadamente delgadas y se formó una película o membrana, el diámetro aproximado de las fibras va de 1 a 5 μm . d) se muestran fibras entrecruzadas, dispuestas en todas direcciones al ser depositadas, también llega a observarse membranas porosas, así también alcanza a verse algunas gotas en algunas fibras, el diámetro de las fibras es entre 1 a 10 μm .

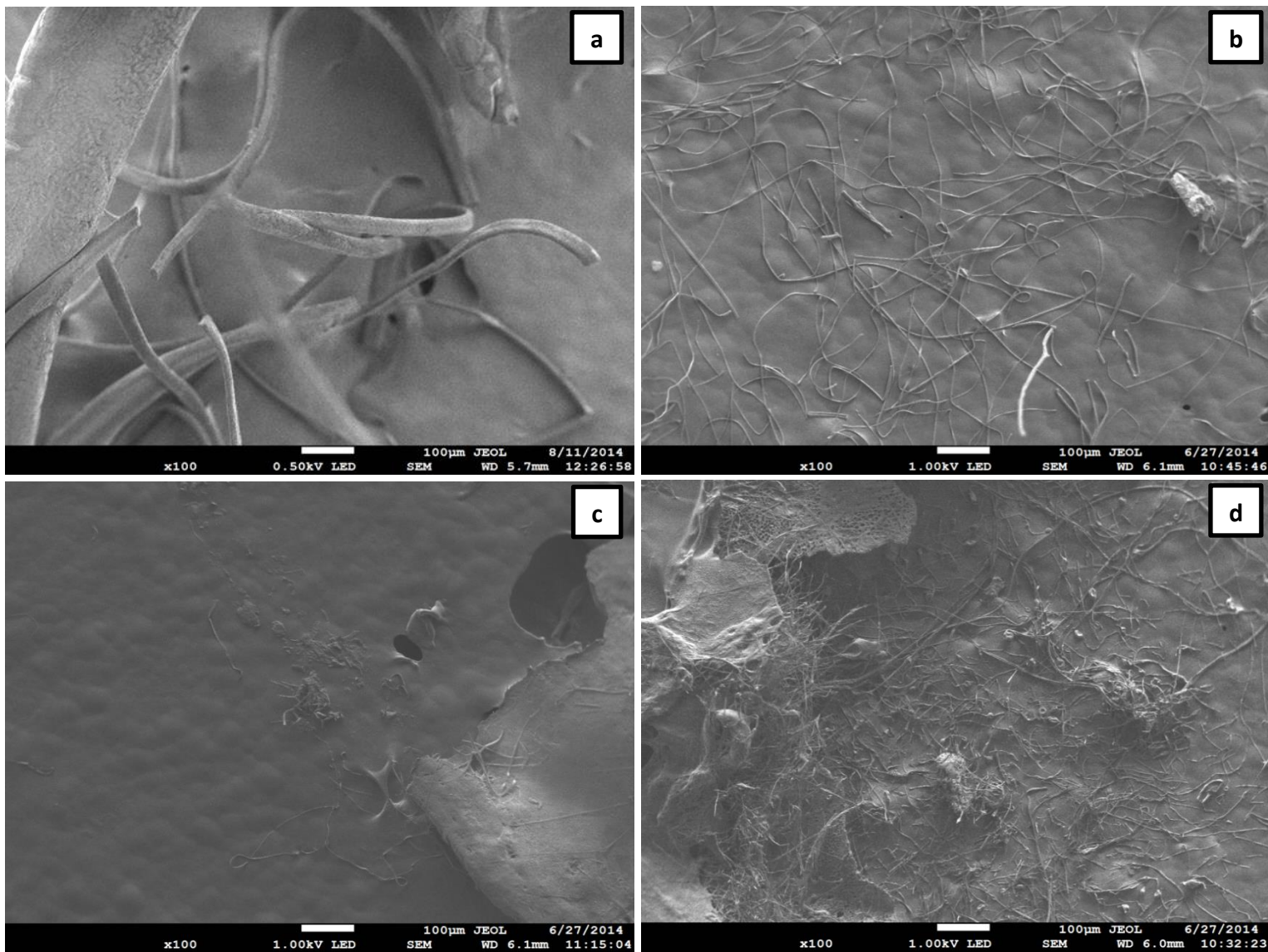


Fig.5.7 Micrografías obtenidas a 100 X por SEM de las fibras elaboradas a 20 KVA, a) Fibras de PMMA; b) Fibras con 80% de PMMA; c) Fibras con 50 % de PMMA; d) Fibras con 20% de PMMA.

En la figura 5.8 se presentan las micrografías de las muestras elaboradas a 20 KVA a ampliaciones de 5000 X. En a) se muestra la superficie y rugosidad de una fibra lisa, posee muy pocos microporos de 0.5 a 1 μm de diámetro. En b) se exhibe una fibra plana en cuya superficie a todo lo largo de ella es en extremo porosa; cuenta con un ancho de 2 a 3 μm y 0.6 μm de espesor aproximadamente. En c) se muestran fibras ramificadas planas, su superficie es lisa en algunas, en otras nanoporosas o microporosas; cuentan con diferentes espesores de 0.6 a 2 μm y de 0.6 a 6 μm de ancho. En d) se presentan fibras con una superficie micro y nanoporosas, una se observa aplastada por lo que puede decirse que es una fibra de tubo colapsado, se contempla con un centro hueco aproximadamente de 1 μm de radio.

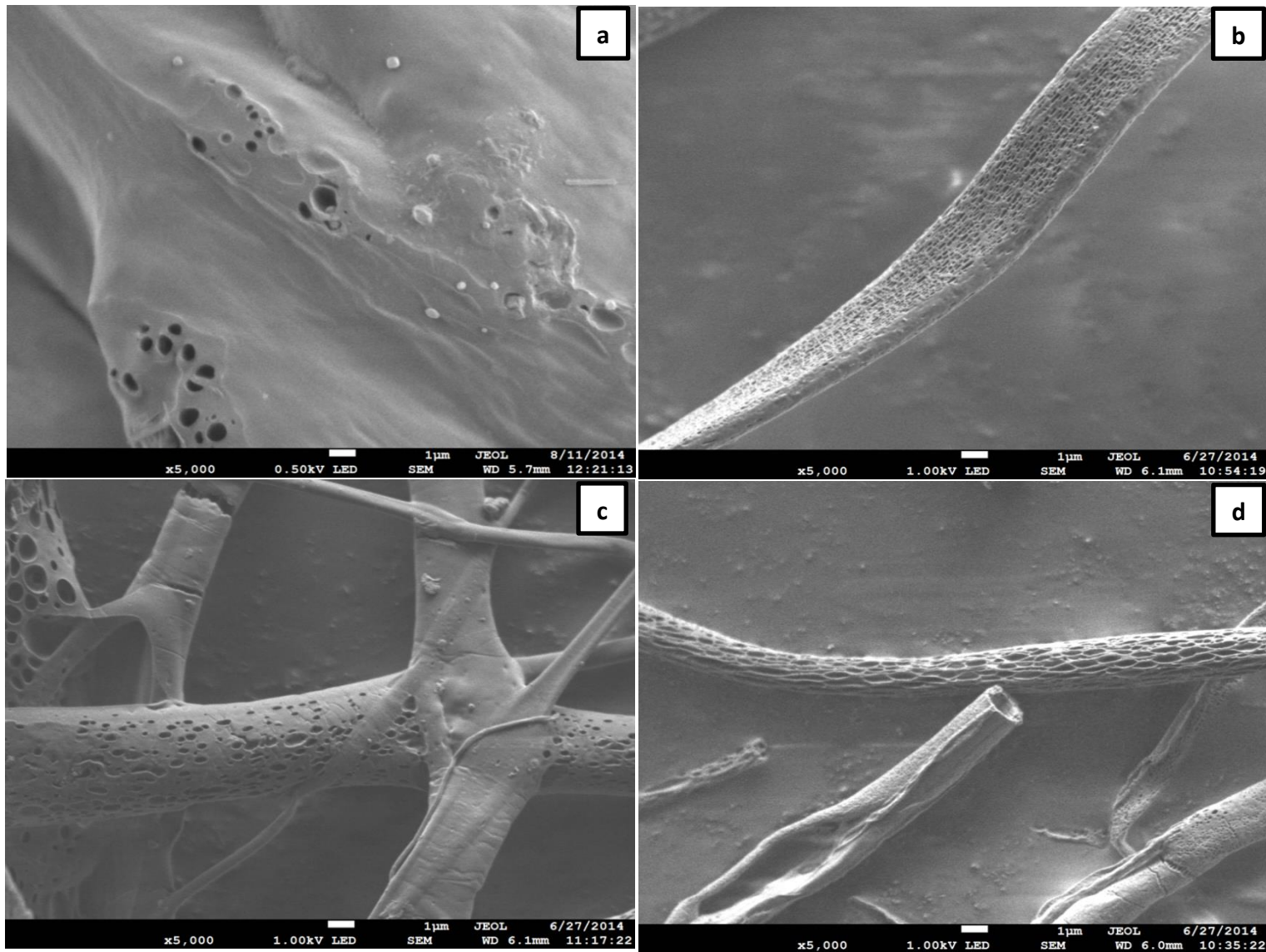


Fig.5.8 Micrografías obtenidas a 100 X por SEM de las fibras elaboradas a 20 KVA, a) Fibras de PMMA; b) Fibras con 80% de PMMA; c) Fibras con 50 % de PMMA; d) Fibras con 20% de PMMA.

En la figura 5.9 se presentan las fibras elaboradas a 25 KVA en una amplificación de 100 X. En a) se muestran las fibras de PMMA elaboradas al 100%, las cuales se observan con crecimiento preferencial unidireccional, planas y muy anchas llegando a medir de 150 a 200 μm de ancho. En b) se exhiben algunas fibras con crecimiento unidireccional, algunas son ramificadas, dichas fibras fueron depositadas también aleatoria, son largas y su ancho se encuentra entre 15 y 25 μm . En c) se muestran fibras con tendencia al crecimiento en una sola dirección, se encuentran dispersas y son muy delgadas, llegando a medir de las más largas 1.5 mm y de espesor de 2 a 5 μm . En d) se presentan fibras igualmente con un crecimiento unidireccional, pero su disposición igualmente fue al azar, aunque existen fibras cuyos espesores oscilan entre 20 y 50 μm , mayoritariamente se encuentran unas fibras muy regulares tanto en longitud como en espesor, llegando a ser muy largas y su espesor aproximado es de 5 μm . En las tres últimas se puede llegar a observar que la morfología es circular.

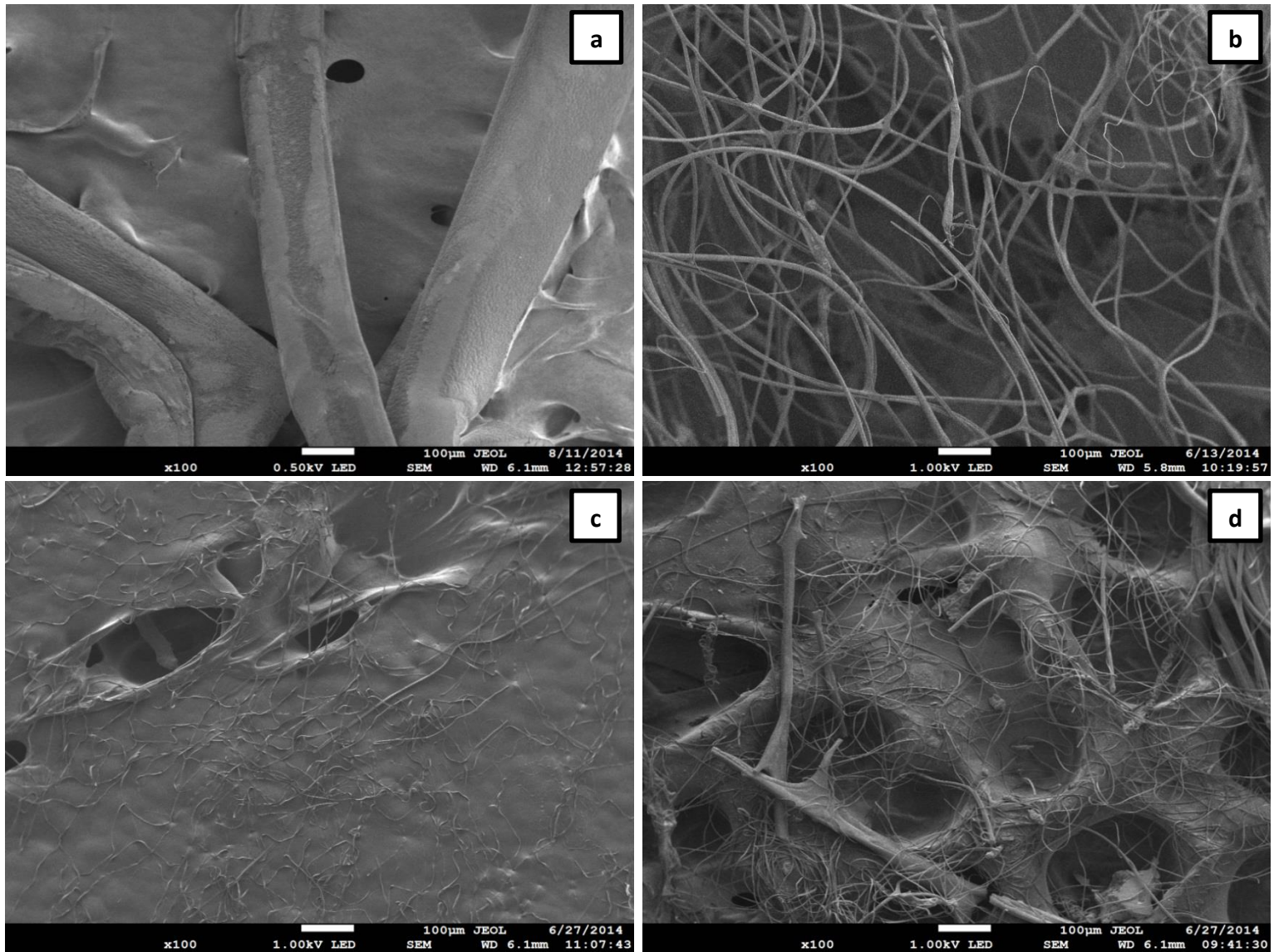


Fig.5.9 Micrografías obtenidas a 100 X por SEM de las fibras elaboradas a 25 KVA, a) Fibras de PMMA; b) Fibras con 80% de PMMA; c) Fibras con 50 % de PMMA; d) Fibras con 20% de PMMA.

Para poder comprobar rugosidad o morfología superficial de las fibras, éstas fueron observadas a mayor amplificación, por lo que se muestra la figura 5.10 en donde se presentan las fibras elaboradas a 25 KVA con una amplificación de 5000 X. La figura 5.10 a) muestra la superficie de la fibra al 100 % de PMMA, se puede observar su alta rugosidad y que es altamente porosa, los poros llegan a ser muy grandes, entre 0.2 y 1 μm de espesor. La figura 5.10 b) se muestran las fibras de 80 % PMMA, son rugosas con escamas superpuestas de 2 a 4 μm de ancho y de aproximadamente 5 μm de radio. La figura 5.10 c) presenta fibras aplanadas (50 % PMMA) en forma de cinta, dando la impresión de un tubo colapsado o aplanado de aproximadamente de 2 μm de ancho y 0.5 μm de espesor y puede verificarse que son nanoporosas. La figura 5.10 d) se observa una fibra aplanada (20 % PMMA), de 1 a 4 μm de ancho aproximadamente y 0.5 μm de espesor, con su superficie muy porosas, los poros son tamaño nanométrico. Puede decirse que las muestras c) y d) son ideales de acuerdo a rugosidad y espesor de fibra (50 y 20 % de PMMA respectivamente).

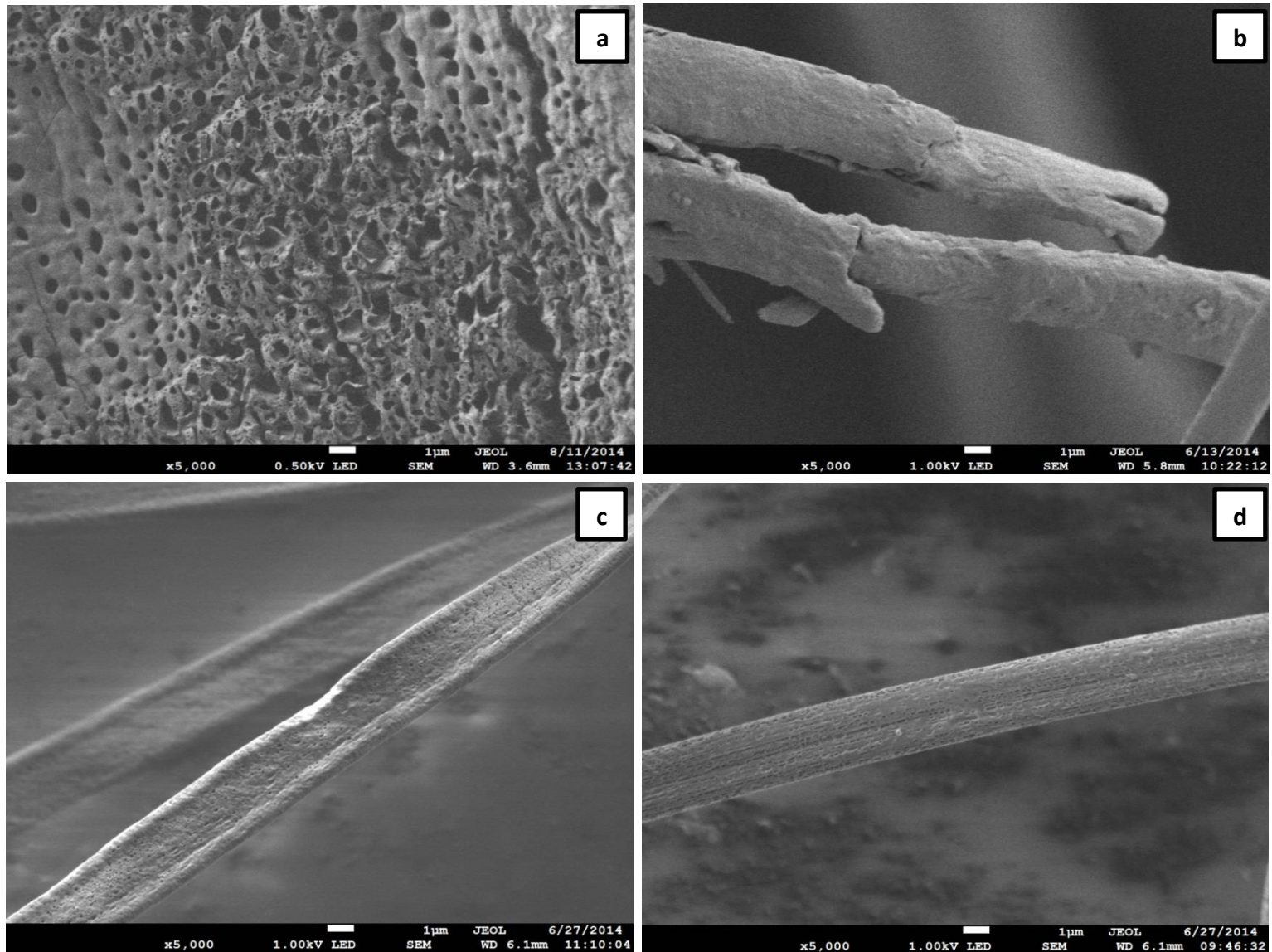


Fig.5.10 Micrografías obtenidas a 100 X por SEM de las fibras elaboradas a 25 KVA, a) Fibras de PMMA; b) Fibras con 80% de PMMA; c) Fibras con 50 % de PMMA; d) Fibras con 20% de PMMA.

5.4. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

5.4.1. Topografía

Para que el AFM proporcione información de la superficie se debe trabajar en modo imagen, la tabla 5.3 presenta los mapas topográficos (modo “peak force error”) de las zonas donde fueron realizadas las indentaciones de las fibras, se pueden observar las superficies, rugosidad y textura; de los datos de indentación se lograron obtener las curvas de fuerza. [4,15, 28]

De acuerdo a la rugosidad que presentan los mapas topográficos puede decirse que algunas muestras tienen cierta similitud, aunque los poros son de distintos tamaños, algunas se manifiestan estriadas o con canales, y también se observa la forma cilíndrica o aplanada de las fibras.

Tabla 5.3 Mapas topográficos de las fibras, obtenidos por AFM.

Concentración Voltaje	100 %	80/20	50/50	20/80
15 KVA				
20 KVA				
25 KVA				

En la figura 5.11 se presentan las fibras de dos muestras, la superficie de ambas es estriada, algo rugosa, pero puede definirse claramente un patrón de fibras cilíndricas, en algunas muestras la superficie de las fibras se presentaron desde lisas hasta nanoporosas y en muchos casos microporosas. De las fibras porosas se verifica que en algunas de ellas los poros son simétricos y en otras asimétricos, llegando a contener poros alargados y algunos redondeados; en ocasiones se presentaron fibras con superficies lisas (ver tabla 5.3). Esto corrobora los resultados mostrados en SEM.

Nanoscope es el software utilizado como herramienta para el análisis y modificación de las imágenes capturadas, también se pueden realizar análisis de datos de propiedades obtenidos por el AFM. Dicho software tiene la capacidad de presentar las imágenes en 3D además de las imágenes superficiales; de acuerdo a esta aplicación se logran conocer las dimensiones de las fibras.

De acuerdo a las imágenes presentadas, se puede estimar que las fibras tienen aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de ancho y $2 \mu\text{m}$ de alto, el área de barrido fue de $10 \times 10 \mu\text{m}$.

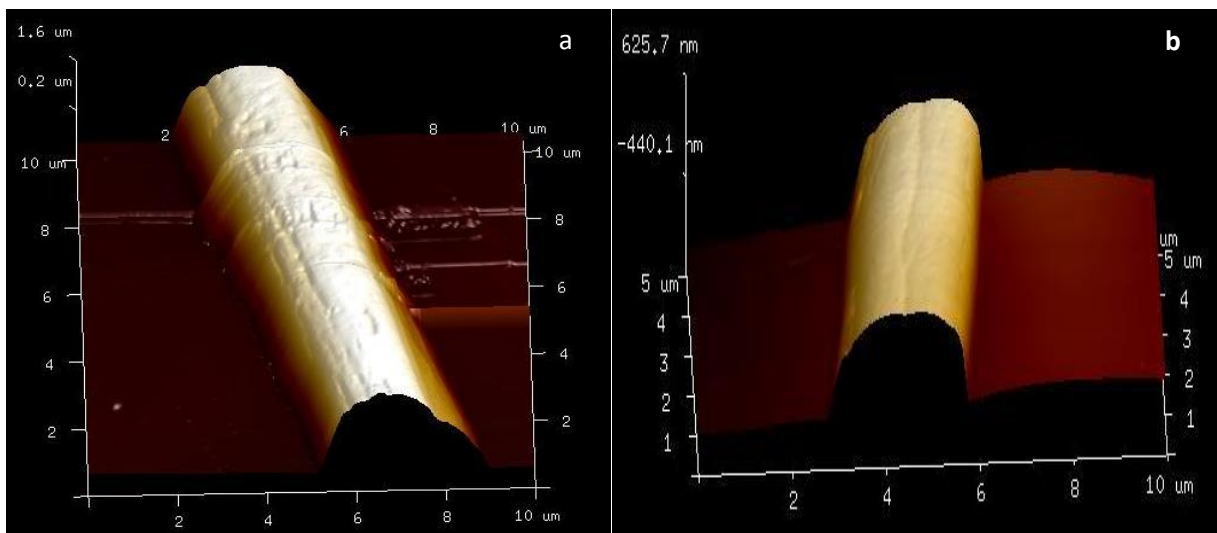


Fig. 5.11 a) Fibras de 50/50 a 15 KV y Fibras 80/20 a 20 KVA

5.4.2. Propiedades Mecánicas

La indentación de las muestras se realizó en varias zonas de las fibras (puntos), cada zona de indentación produjo como respuesta un espectro llamado curva de fuerza. La figura 5.12 muestra cómo se logra una curva de fuerza en el AFM, en ella aparecen las fuerzas de atracción y retracción mediante dos líneas diferentes y la posición de la punta durante el proceso de análisis. La posición (i) muestra la punta cuando no actúa ninguna fuerza sobre ella. La posición (ii) es cuando se le ejerce a la punta una fuerza de adherencia, durante el cual la punta se mueve hacia el interior de la muestra. Así, la interacción repulsiva entra en juego lo que equilibra la punta a su posición (iii). El movimiento adicional hacia dentro dará lugar a una fuerza de repulsión que dobla la punta con una misma z (iv). Luego, la punta se mueve de manera inversa a lo que se llama retracción, esto se muestra en las posiciones (v), (vi) y (vii) [43, 44, 45].

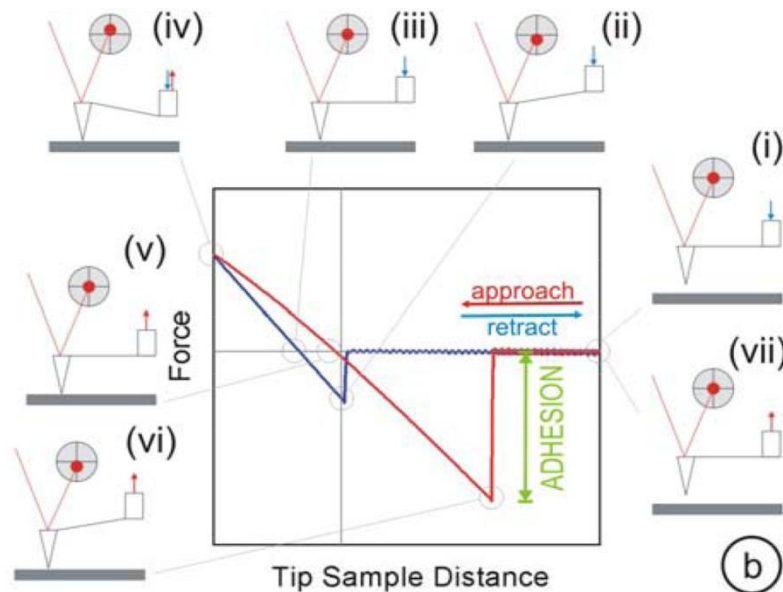


Fig. 5.12 Ejemplo de curva de fuerza con sus zonas características.

Una consideración importante para las medidas de fuerza es que son difíciles de detectar debido a que son pequeñas, estas se ven afectadas por

muchos factores diferentes; en el AFM la deflexión de la punta se mide por el sistema de detección óptica y habrá un límite en la desviación más pequeña detectable, para puntas suaves el límite de desviación detectable corresponde a un valor de fuerza inferior; por lo tanto la resolución siempre se mejora mediante el uso de una punta más suave. Aunado a esto fue importante elegir una punta que pueda causar suficiente deformación de la muestra y sin embargo conservar una alta sensibilidad (sin romperla); esto es, la rigidez en la punta se debe seleccionar en base a la rigidez de la muestra; de acuerdo a las recomendaciones del fabricante se seleccionó la DNP10, que tiene un módulo de Young de aproximadamente 200 MPa y una constante nominal de resorte de 0.35 N/m [43,44, 45]

Para cada curva de fuerza analizada se realizaron algunos cálculos por medio del modelo Hertziano, arrojó una serie de valores correspondientes al módulo de Young. Utilizando la información de la posición Z, se puede obtener una curva de fuerza. La curva de fuerza se analiza para conocer la fuerza de interacción y así las propiedades mecánicas de la muestra. [4,15, 28]

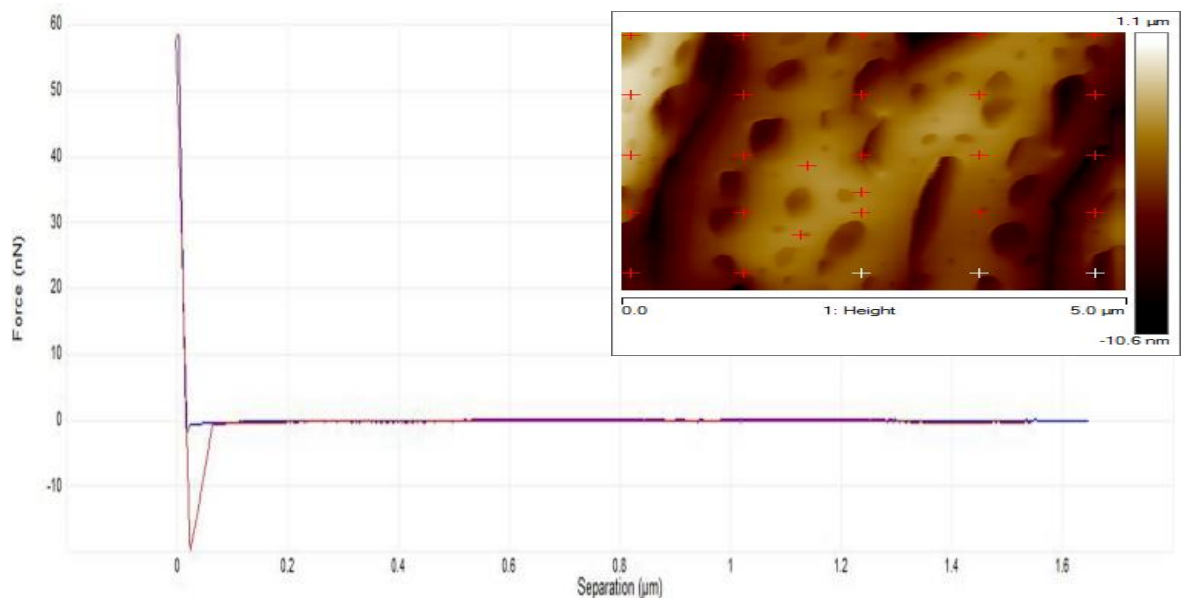


Fig. 5.13 Curva de fuerza de la muestra 100% PMMA a 15 KVA.

En la tabla 5.4 se muestran los valores promedio del módulo de Young así como la desviación estándar obtenida en el análisis de datos (ver anexo).

De los datos de la tabla se indica que en las fibras de PMMA el módulo de Young disminuye conforme aumenta el voltaje, mientras que en el resto de las fibras el módulo de Young no se comporta linealmente como en las fibras sin dopar.

Tabla. 5.4 Valor medio del módulo de Young y desviación estándar.

Concentración	100%		80/20		50/50		20/80	
Voltaje	Media	s	Media	s	Media	s	Media	s
15 KVA	91	67	309	286	106	108	106	44
20 KVA	87	47	76	74	160	162	64	24
25 KVA	79	61	84	63	162	143	218	111

Media del Módulo de Young en MPa.

Además se puede observar que en las fibras dopadas el valor del módulo de Young es mayor que las fibras sin dopar a excepción de las fibras de 80/20 y 20/80 que es menor que las fibras de PMMA si dopar. Esto se puede deber a que en la zona donde se realizó la indentación la dispersión de los MWCNT's en la matriz polimérica no fue la deseada.

La desviación estándar mostrada en la tabla nos muestra la dispersión de datos que se tiene en cada muestra analizada en el microscopio.

De acuerdo a las gráficas de la dispersión adquirida del módulo de Young para cada conjunto de muestras, se puede analizar la distribución, los datos proporcionados para cada muestra fueron aproximadamente 60 puntos, se verifica que hubo una muy buena distribución de los datos, pudiendo verificar que hubo desviaciones significativas del módulo de Young, tanto al cambiar el voltaje de síntesis así como al variar la disposición de los componentes de las fibras.

5.5. ELIPSOMETRIA ESPECTROSCÓPICA

5.5.1. Espesor de las matrices de las fibras obtenidas, por elipsometría.

Se caracterizaron las matrices de fibras PMMA/CNT's realizando mediciones en la parte central de la matriz, en la figura se ilustra el punto que fue analizado para cada muestra. El spot de 1200 μm se usa para la adquisición de datos experimentales rápida y el spot de 60 μm se usó para la caracterización de datos experimentales puntales con incremento de uno en todo el rango espectral.

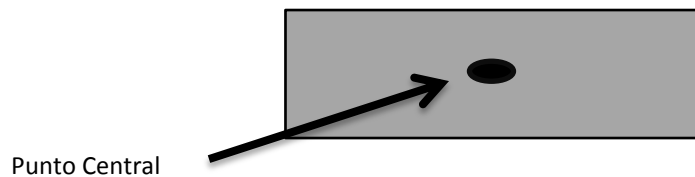


Figura 5.14. Parte superior de las muestras de películas con el área marcada donde se efectuó el análisis.

Se obtuvieron con precisión los valores de espesor consistiendo en una serie de parámetros matemáticos y ajuste, haciendo uso de simulación mediante un programa informático basado en el método matricial, empleando una fórmula de dispersión Classical. Los espesores obtenidos para cada muestra se encuentran en la parte inferior (ver tabla 5.5).



Fig. 5.15 Estructura del sustrato; donde L= Espesor de la capa densa de la película.

Tabla 5.5. Espesores de las matrices

Sistema	PMMA (%)	MWCNT's (%)	Voltaje (KVA)	Espesor (μm)
1	100	0	15	1.45
2	80	20	15	3.009
3	50	50	15	2.922
4	20	80	15	2.987
5	100	0	20	2.897
6	80	20	20	3.012
7	50	50	20	2.937
8	20	80	20	1.84
9	100	0	25	2.286
10	80	20	25	3.027
11	50	50	25	2.527
12	20	80	25	2.09

5.5.2. Propiedades ópticas de las fibras, obtenidas por elipsometría.

Como se mencionó previamente, el equipo de elipsometría espectroscópica tiene la capacidad no solamente de medir el espesor de la película o de la fibra, sino que puede medir algunas propiedades ópticas; dichas propiedades son entre otras, el índice de refracción y el coeficiente de extinción de los materiales en estudio. Es así entonces que la interacción de una onda electromagnética y un medio material se puede describir de acuerdo a sus parámetros ópticos generalizando las propiedades relacionadas con la función dieléctrica del material [46].

Ahora bien analizando los datos obtenidos por elipsometría espectroscópica en la figura 5.16 se muestra el índice de refracción de las fibras elaboradas a los diferentes voltajes, se puede observar que no hay gran diferencia a lo largo de todo el rango espectral, con esto se observa que tenemos fibras transparentes y

esto también nos puede decir que eso ocurre a que o hay una buena dispersión de los nanotubos de carbono insertada en la matriz (nanofibras), o que hay lugares en donde hay cúmulos de ellos dentro de la fibras, como se puede percibir en SEM los nanotubos no se alcanzan a ver ya que son demasiados pequeños y por lo tanto solo podemos hacer suposiciones de ello.

En la figura 5.17 se muestra el coeficiente de extinción que como ya se explicó en la pequeña introducción a las propiedades ópticas por elipsometría, se distingue que en el inciso a) se observa que las fibras de PMMA tienen un comportamiento de 150 a 400 nm aproximadamente de dieléctrico y de 400 a 850 de aislante, las fibras con el 80% de PMMA tienen un comportamiento diferente a un aislante o dieléctrico, y las fibras de 50% de PMMA y 20% de PMMA tienen un comportamiento de aislante en todo el rango espectral ya que $k \approx 0$, en el inciso b) las fibras de 100% y 50% de PMMA se nota que tienen un comportamiento de aislante; las fibras con 80% de PMMA ven un comportamiento de un semiconductor, ya que entre más grande sea el valor de k su comportamiento es de un semiconductor y las fibras con un 20% de PMMA se comportan como un dieléctrico y en c) las fibras con 100%, 50% y 20% de PMMA se observa que tienen un comportamiento de aislante y las fibras con 80% de PMMA de 150 a 650 nm, presentan un comportamiento diferente a cualquier material antes mencionado y de 650 a 850 nm un comportamiento tipo semiconductor.

De acuerdo a los análisis se puede recalcar que existen diferencias en las respuestas ópticas de las fibras sintetizadas, cada una de las matrices poliméricas mantienen cambios debido a la morfología, porosidad y espesores de fibras, no existiendo secuencias lógicas o analíticas correspondientes a que aumente o disminuya la propiedad óptica debida al aumento de la concentración o al incrementar el voltaje de elaboración de las fibras, lo que supone que dichas propiedades no tienen que ver sistemáticamente en las condiciones de síntesis, más bien en las propiedades físicas como la rugosidad, el espesor de fibra, porosidad y espesor de matrices poliméricas esto a su vez tampoco fue

correspondiente a el aumento o disminución de la concentración o las condiciones de síntesis.

Es de suponer también que las propiedades ópticas van de acuerdo a la distribución de los CNT's, los cuales se mantienen impregnados en las matrices poliméricas, se conoce que los nanotubos tienen propiedades ópticas interesantes, pero también éstas propiedades corresponden a cómo se encuentran internamente (embebidos en la matriz); si se encuentran ordenados o bien distribuidos sin aglomeraciones, finalmente la forma en la que se encuentren orientados dichos nanotubos si tiene correspondencia en las propiedades ópticas.

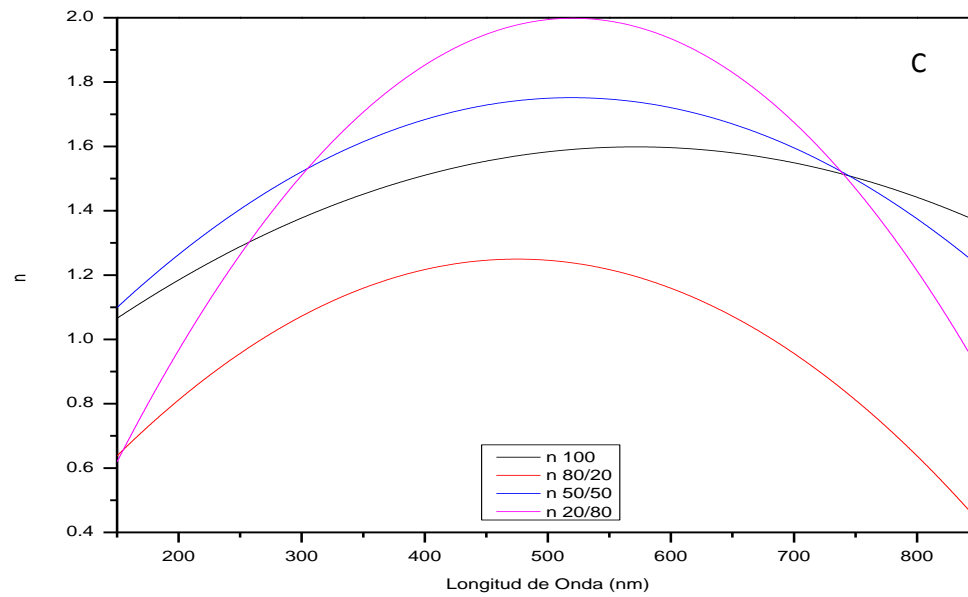
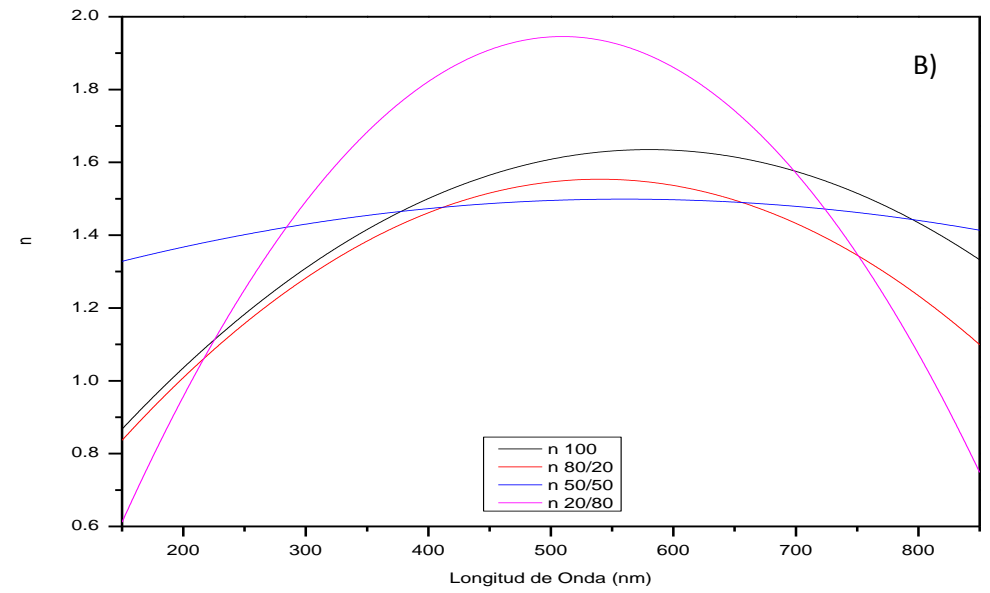
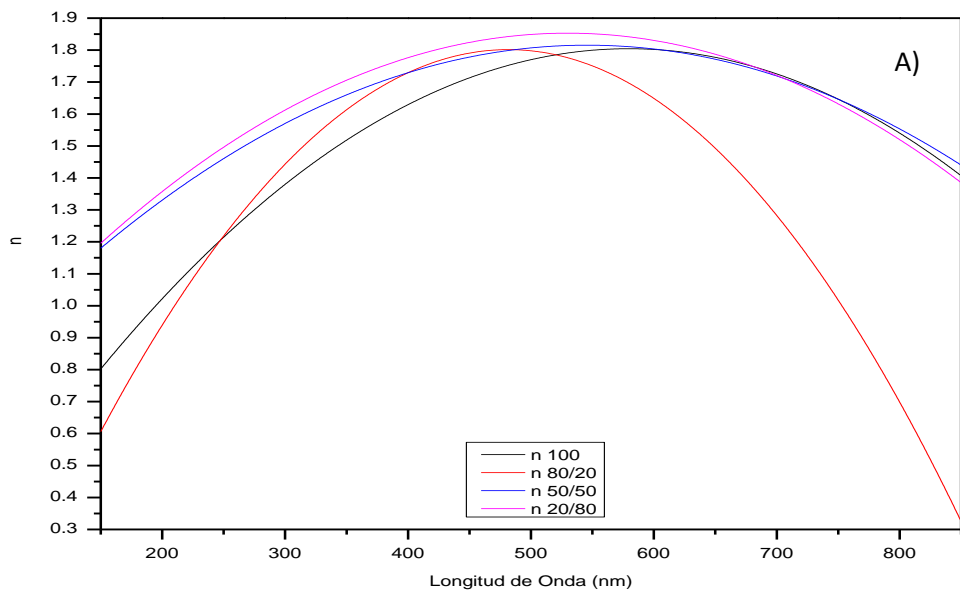


Fig. 5.16 Índice de refracción obtenido por elipsometría espectroscópica A) Fibras elaboradas a 15 KVA, B) Fibras elaboradas a 20 KVA. C) Fibras elaboradas a 25 KVA.

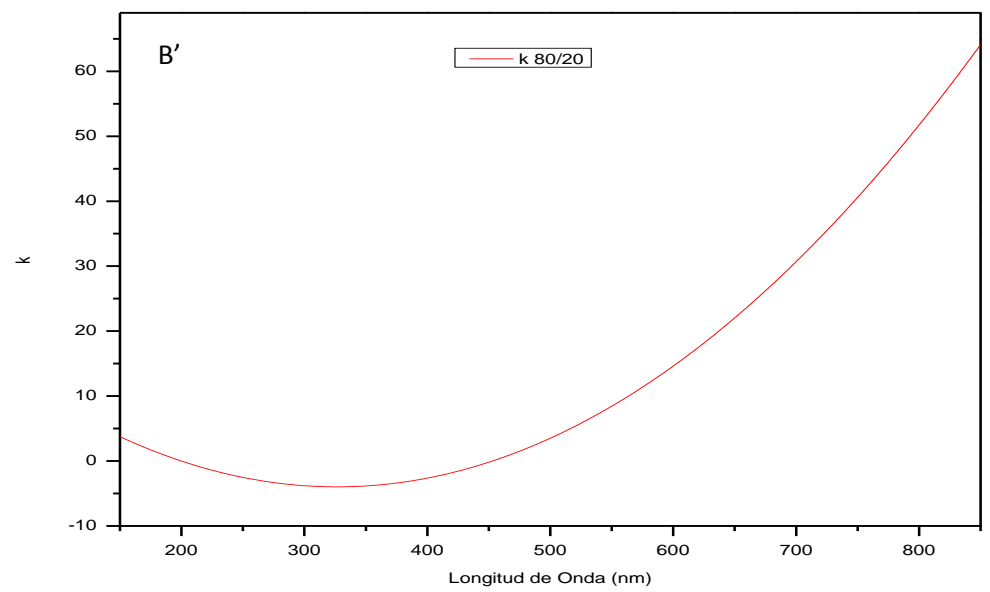
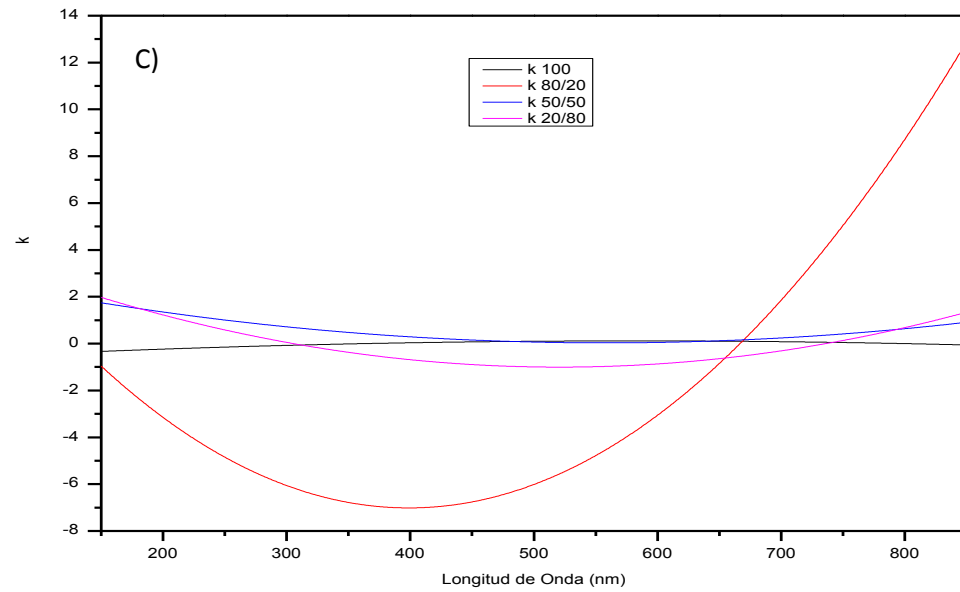
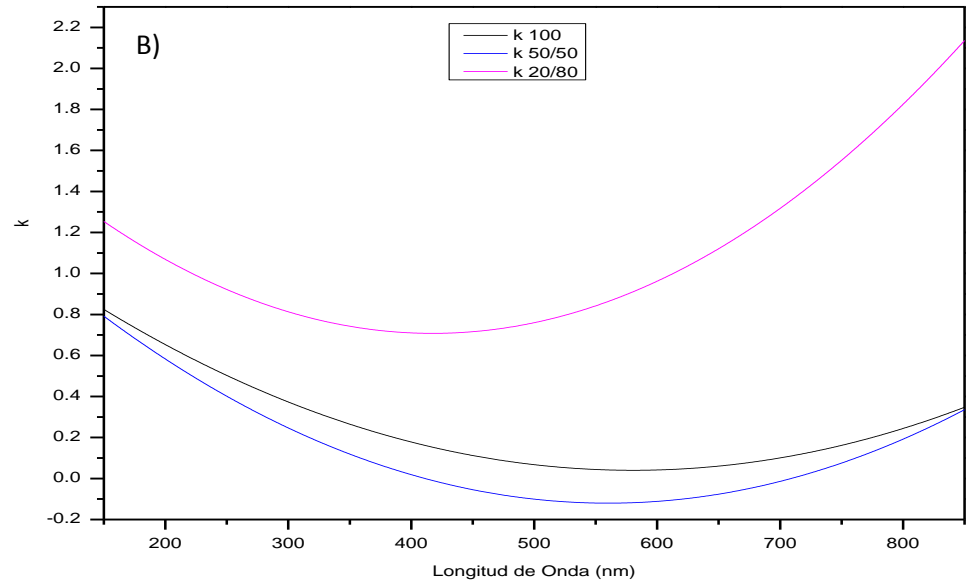
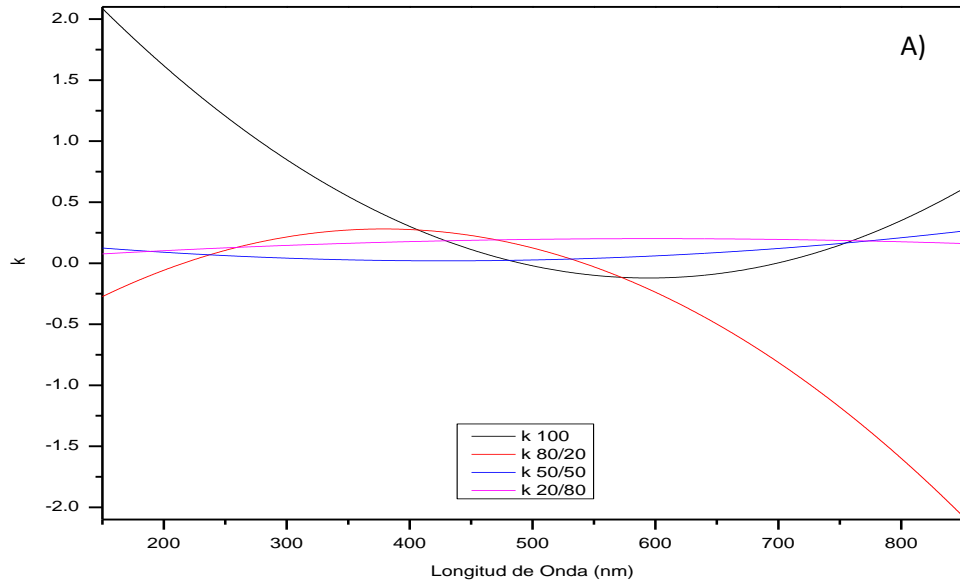


Fig. 5.17. Coeficiente de extinción obtenido por Elipsometría espectroscópica. A) Fibras obtenidas a 15 KVA, B) y B') Fibras obtenidas a 20 KVA, C) Fibras obtenidas a 25 KV.

Lo anterior debería o debe corroborarse con la llamada constante dieléctrica o coeficiente de permitividad. Por elipsometría espectroscópica se obtuvieron los valores de permitividad Real (ϵ_R) (fig. 5.18) e imaginaria (ϵ_i) (fig. 5.19), utilizando la ecuación 4 se obtuvo la constante dieléctrica (fig. 5.20) en la que nos podemos percatar que el comportamiento de los materiales no es típico de ningún material analizado, se observan valores negativos de constantes dieléctricas. Se conocen algunos casos en los que el ordenamiento y distribución de los nanotubos hace propicia esta propiedad, en algunos casos el funcionalizar o dopar a los polímeros con CNT's hace que la constante dieléctrica sea menor que la del polímero puro; así también la baja constante dieléctrica puede atribuirse al procedimiento de preparación de las fibras y el efecto de la interfaz entre los MWCNT's y el PMMA.

Se tiene un trabajo muy consistente en el cual se desarrolla un estudio de la conductividad eléctrica de los composites, la cual tiende a aumentar notablemente cerca del umbral de percolación (lo que refiere a la forma de cómo se impregna un material en otro), exhibiendo una transición típica conductor-aislante. Sin embargo, la conductividad de los materiales compuestos funcionalizados químicamente aumenta lentamente con el aumento de la fracción de volumen MWCNT. La razón de las propiedades eléctricas de estos materiales compuestos se puede atribuir al mecanismo de conducción en los poros.

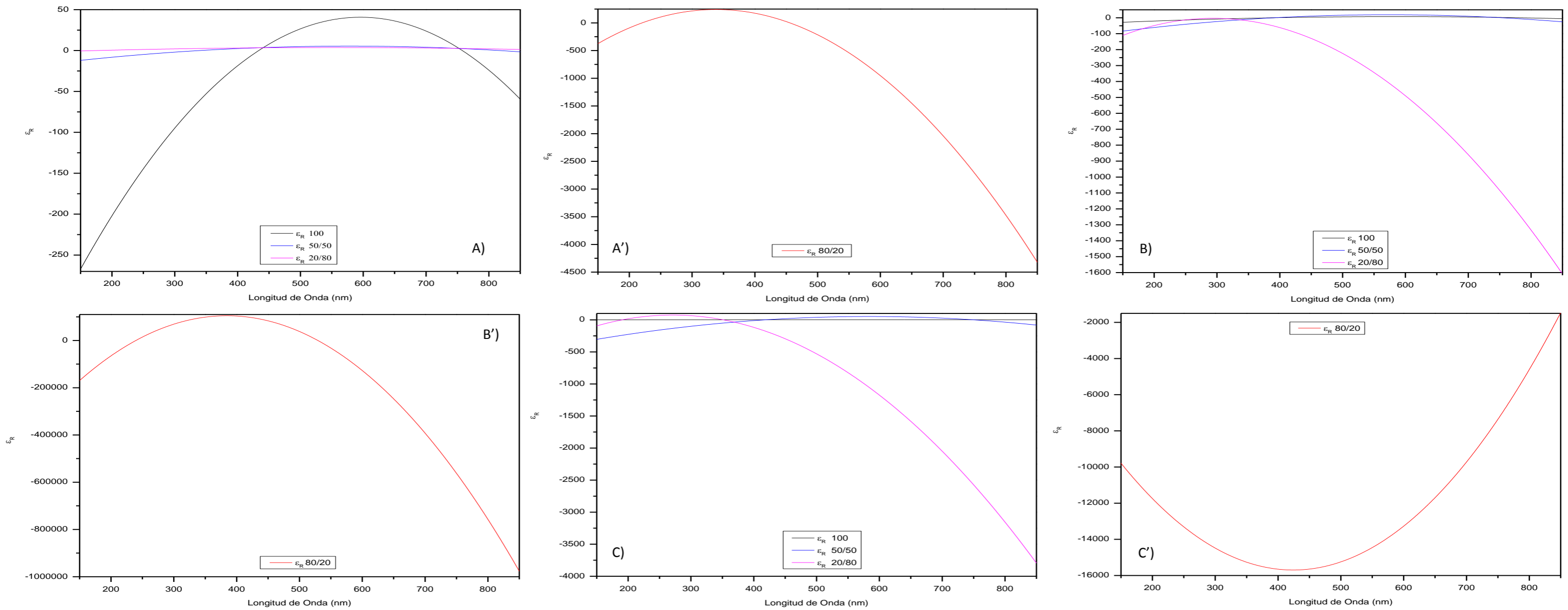


Fig. 5.18. – Permitividad real obtenida por elipsometría espectroscópica A) y A') Fibras elaboradas a 15 KVA; B) y B') Fibras elaboradas a 20 KVA; C) y C') Fibras elaboradas a 25 KVA.

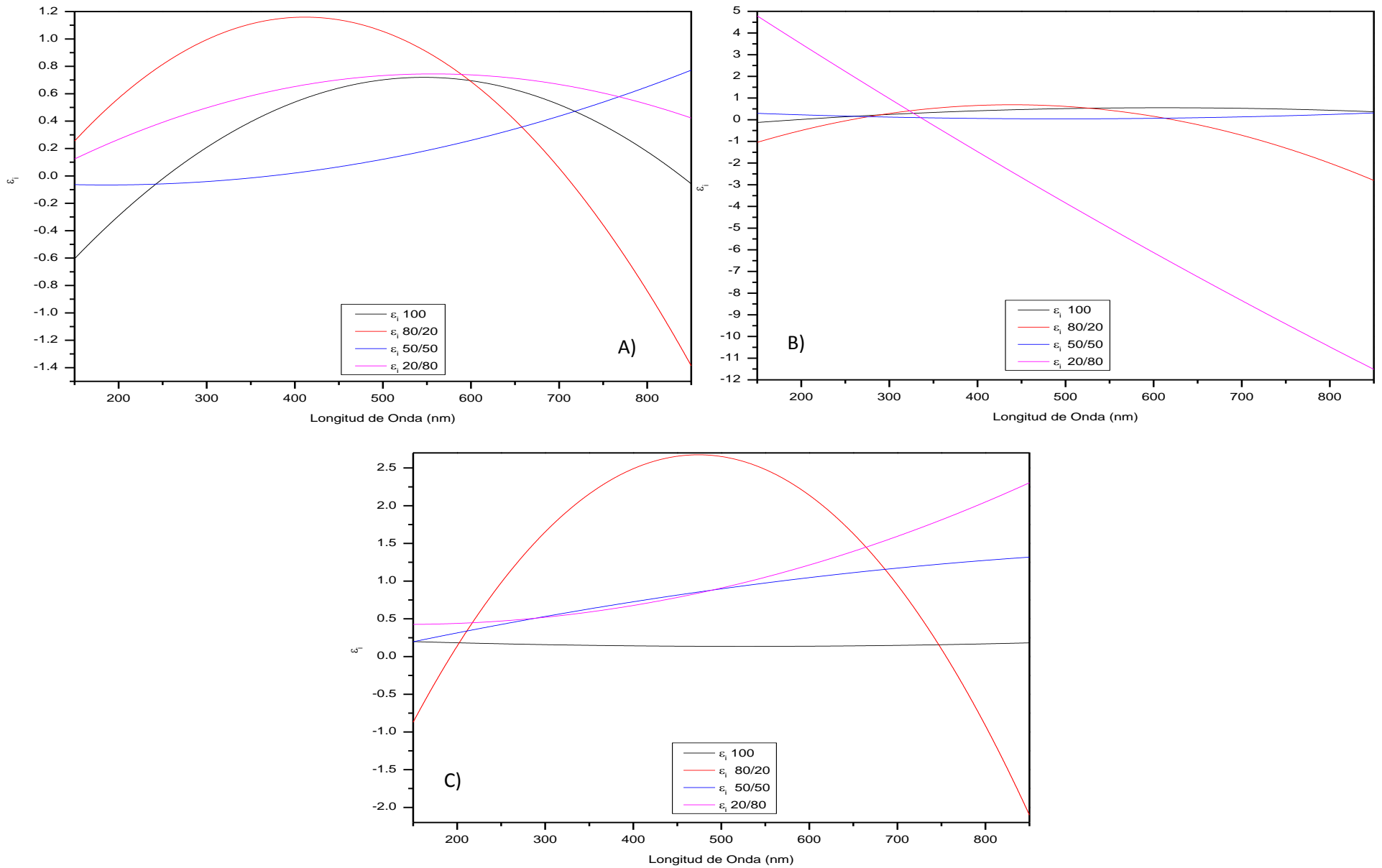


Fig. 5.19. – Permittividad Imaginaria obtenida por elipsometría espectral A) y A') Fibras elaboradas a 15 KVA; B) y B') Fibras elaboradas a 20 KVA; C) y C') Fibras elaboradas a 25 KVA.

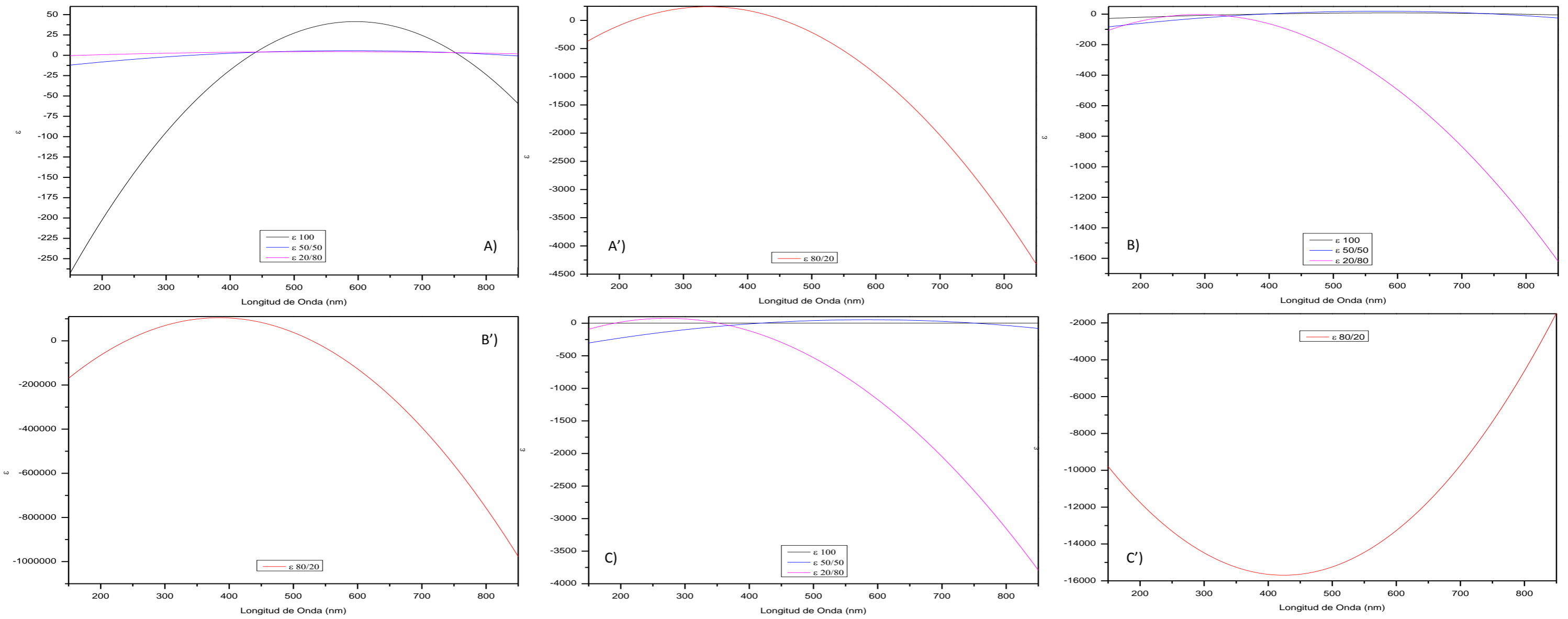


Figura 5.20.- Permitividad total; A) y A') Fibras elaboradas a 15 KVA; B) y B') Fibras elaboradas a 20 KVA; C) y C') Fibras elaboradas a 25 KVA.

La constante dieléctrica tendrá un aumento notable cuando la concentración de CNT's se acerque a aproximadamente 6 – 8% para los materiales compuestos, y luego las constantes dieléctricas disminuyen con el aumento de la concentración de CNT's. Cuando los CNT's se distribuyen en una matriz aislante se pueden formar una gran cantidad de interfaces, ya que los CNT's poseen un orbital π lo cual puede proporcionar grandes dominios de electrones nómadas, en teoría estos electrones pueden orientarse en un campo eléctrico, y puede tener lugar una polarización interfacial; ahora bien, como los CNT's aumentan en su concentración en la matriz, el número de las interfaces aumenta, lo que hace que se incremente la constante dieléctrica. Cuando la concentración de CNT's es mayor que el umbral de percolación algunos nanotubos se conectan unos con otros, e incluso se llegan a aglomerar, lo que hace que las interfases entre los CNT's y el polímero decrezca, disminuyendo de esta forma la constante dieléctrica. Las diferencias en las constantes dieléctricas pueden atribuirse a la diferente concentración de CNT's y a la funcionalización química, esto debido a la variación de la concentración en CNT's, aunado a esto a que no se sabe a ciencia cierta si en el punto donde fue medida la propiedad tenía o no aglomeraciones de CNT's.

Como ya se explicó en la introducción teórica de este apartado valores negativos de permitividad nos indican la presencia de Metamateriales, al igual que en el caso anterior esto debe demostrarse por diferentes propiedades como se muestra en la fig. 5.21

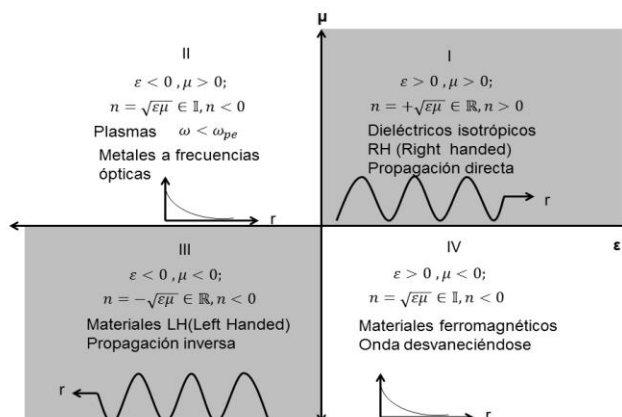


Fig. 5.21 Diagrama Permittividad VS Permeabilidad [46, 48, 52]

Como se muestra en la figura 5.20, la permitividad en las nanofibras fabricadas a 15 KVA (A) y A'), las que contienen 50 % y 20% de PMMA se infiere que es un material aislante ya que $\epsilon \approx 0$, las nanofibras que contiene el 100% y con la figura 5.22 se infiere que las fibras elaboradas son metamateriales y se puede suponer que las fibras con un contenido de 80% de PMMA y por la forma como se comporta el gráfico del coeficiente de reflexión (fig. 5.20) se infiere que en ese rango espectral se comporte como un "metal".

En los casos de las fibras obtenidas a 20 y 25 KVA y las fibras con un contenido de 100 y 50 % de PMMA, se corrobora que las fibras elaboradas a esos parámetros son materiales aislantes y que las fibras elaboradas con un contenido de 80 y 20 % de PMMA y con la gráfica de coeficiente de reflexión se corrobora que las fibras obtenidas a esas condiciones pueden ser metamateriales.

En el caso de que las fibras fueran metamateriales, se obvia que el valor de la permitividad y puesto que la permeabilidad es función de ϵ y como ϵ es negativa por lo tanto consideramos la permeabilidad (μ) como negativa.

Cabe mencionar que no se puede afirmar que se tengan metamateriales ya que no se cuenta con la información suficiente para hacer tal cosa, además no se puede hacer comparación con otro trabajo publicado debido a que todos estos son teóricos y se basan en materiales periódicos; además, los análisis se realizaron en la región de microondas y los análisis realizados para este trabajo se realizaron en la zona visible.

También se puede evidenciar que la permitividad, al igual que la constante dieléctrica también estará influenciada por la concentración de nanotubos, de acuerdo al umbral de percolación.

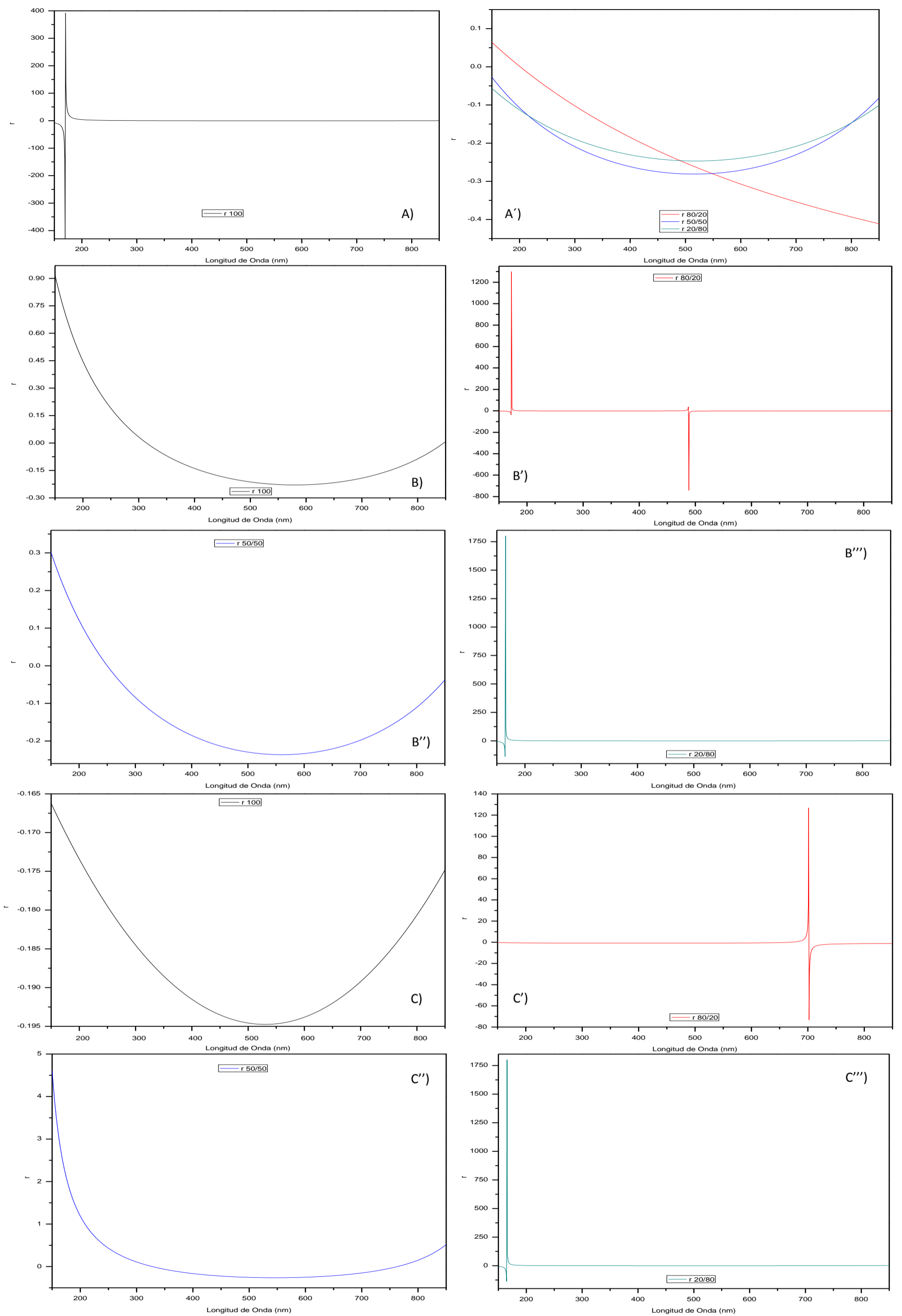


Fig. 5.22 Coeficiente de Reflexión de las fibras A) y A') Elaboradas a 15 KVA; B), B'), B'') y B''') Elaboradas a 20 KVA; C), C'), C'') y C''') Elaboradas a 25 KVA

Ahora haciendo el análisis por concentración se puede observar al igual que en el caso de la variación de voltaje no hay cambios representativos en el índice de refracción (fig. 5.23), se muestran nanofibras transparentes.

Con el coeficiente de extinción se infiere que solo las nanofibras con una concentración de 80% de PMMA se comportan de forma diferente a un material dieléctrico, por los valores de k se deduce que podría ser materiales semiconductores.

Se observan mejor las constantes dieléctricas negativas de las nanofibras con esto se puede inferir que las fibras obtenidas para la realización de este trabajo tienen un comportamiento atípico de algún material conocido (Conductor, semiconductor, dieléctrico). El comportamiento que presentan las fibras es muy parecido al de un metamaterial, pero como ya se mencionó anteriormente no se puede dar tal aseveración debido a la falta de información de casos experimentales publicados en algún trabajo realizado para la zona visible.

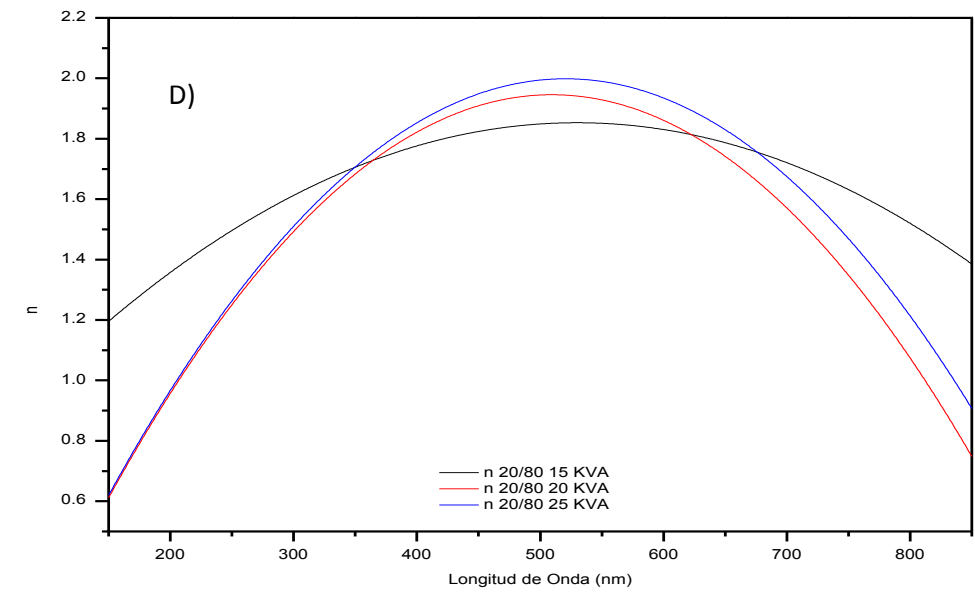
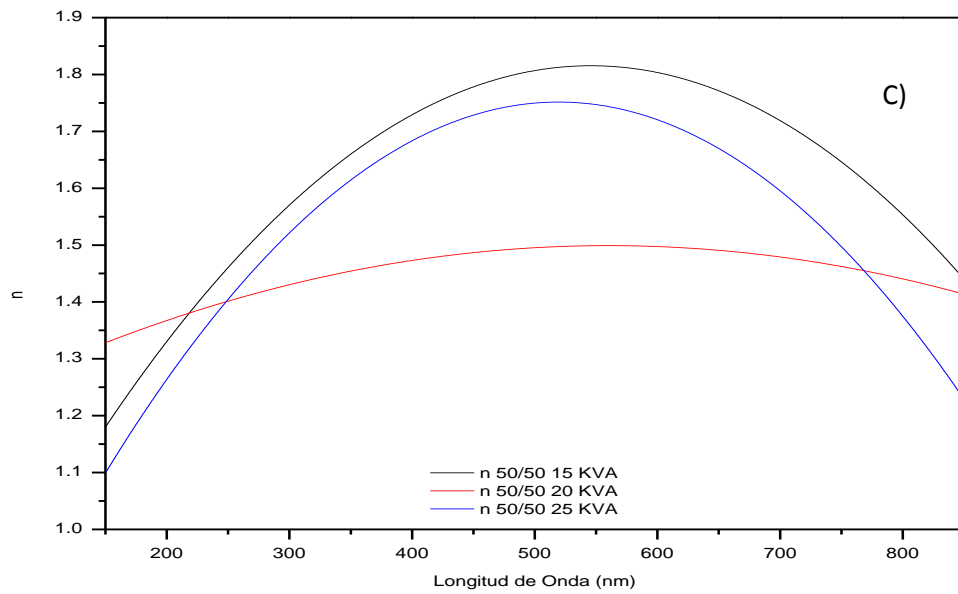
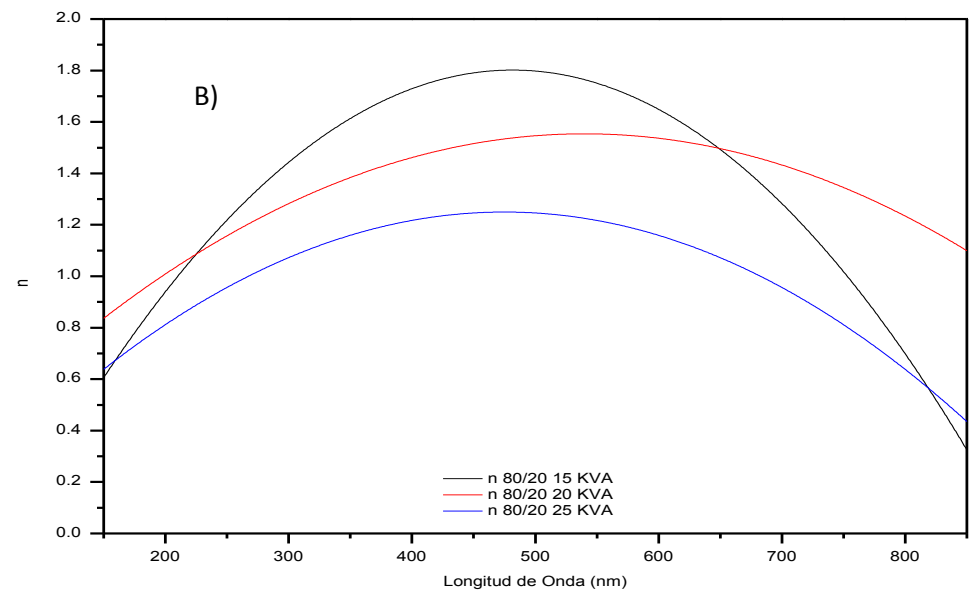
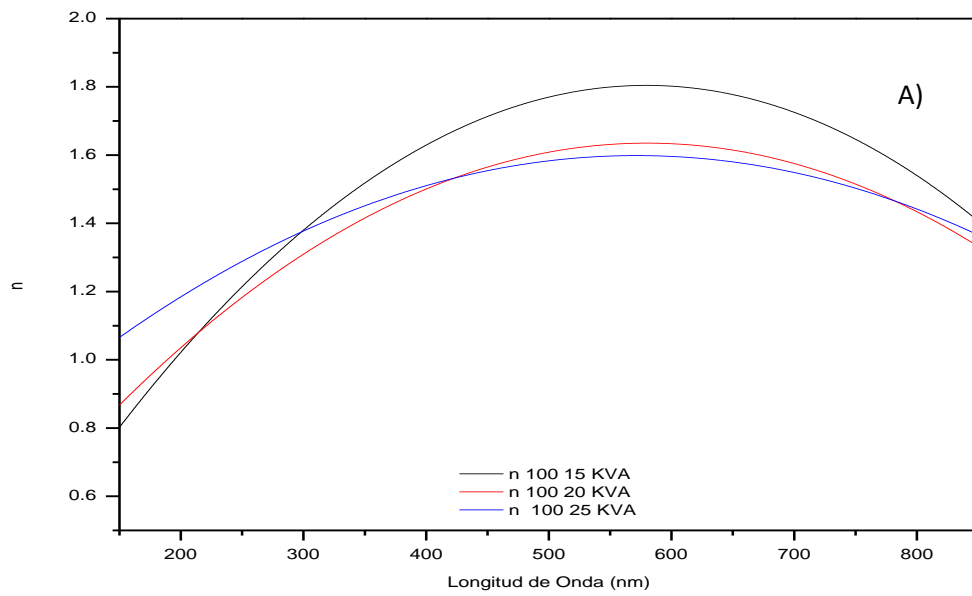


Fig. 5.23 Índice de refracción obtenido por elipsometría espectral: A) Fibras elaboradas de PMMA sin dopar, B)

Fibras dopadas con 20% de MWCNT's.; C) Fibras dopadas con 50% de MWCNT's.; D) dopadas con 80% de MWCNT's

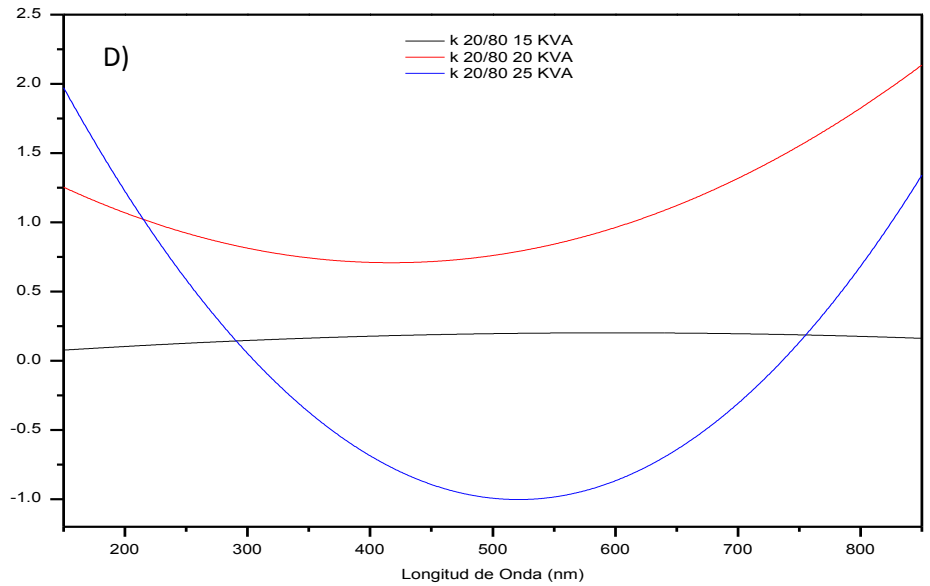
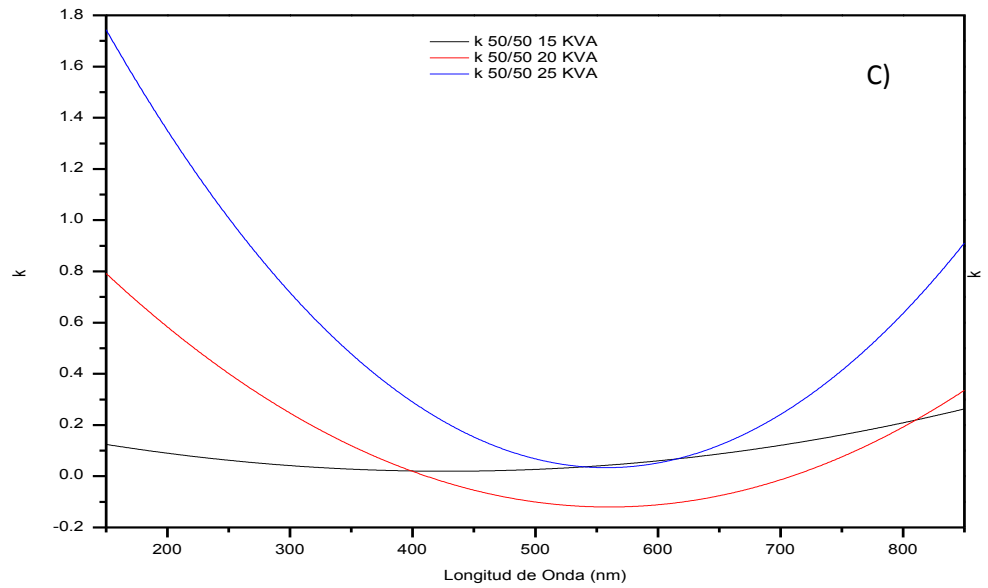
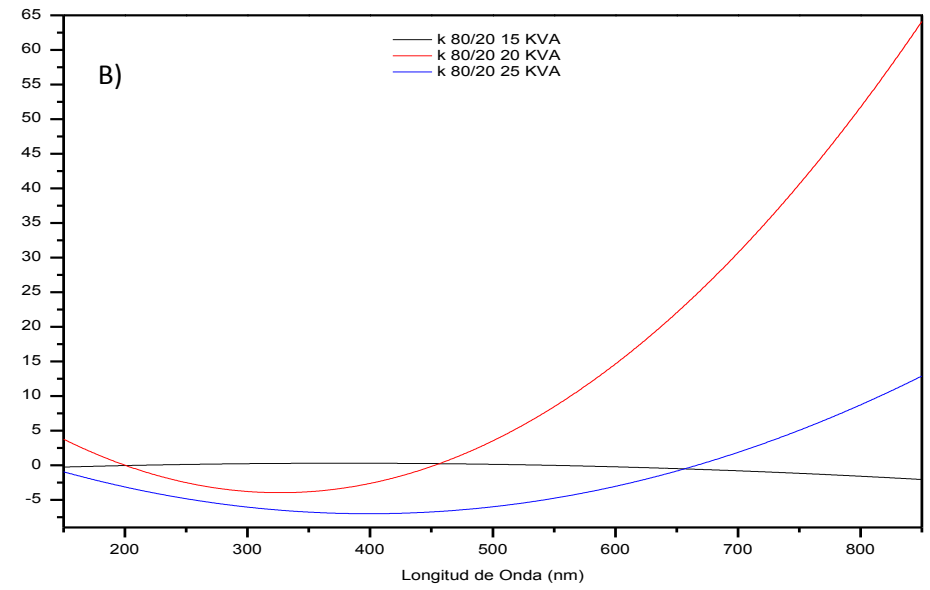
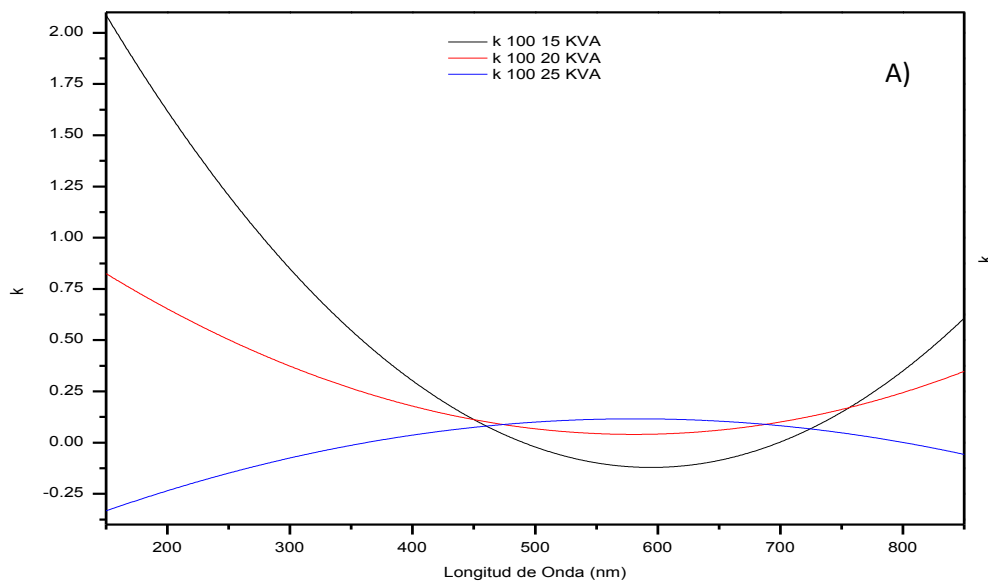


Fig. 5.24 Coeficiente de extinción obtenido por elipsometría espectroscópica: A) Fibras elaboradas de PMMA sin dopar, B) Fibras dopadas con 20% de MWCNT's. ;C) Fibras dopadas con 50% de MWCNT's.; D) dopadas con 80% de MWCNT's.

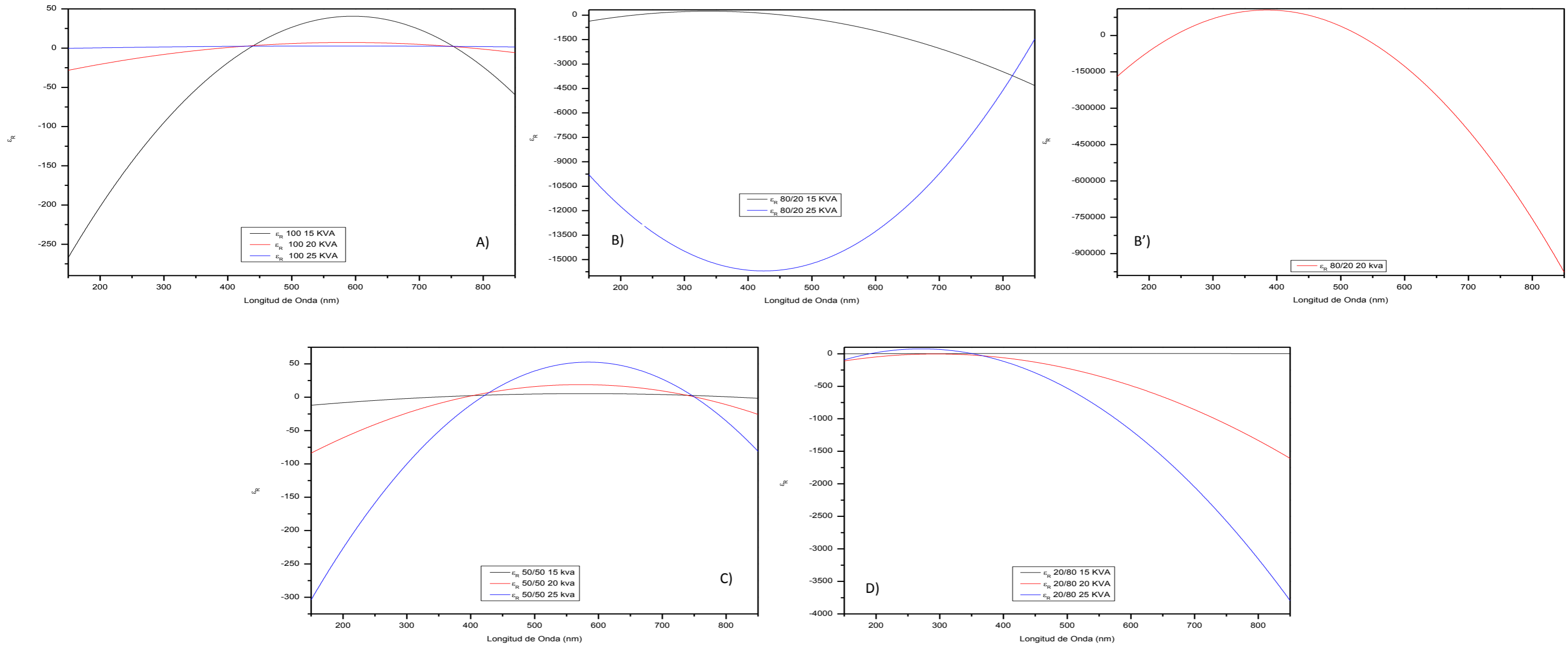


Fig. 5.25 Permitividad real obtenida por elipsometría espectroscópica: A) Fibras elaboradas de PMMA sin dopar, B) y B') Fibras dopadas con 20% de MWCNT's.; C) Fibras dopadas con 50% de MWCNT's.; D) dopadas con 80% de MWCNT's.

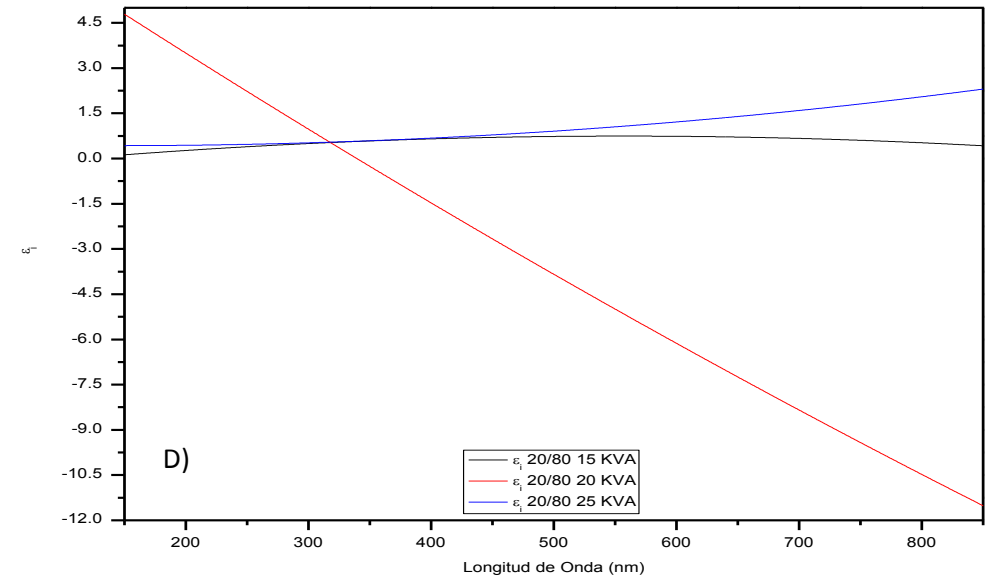
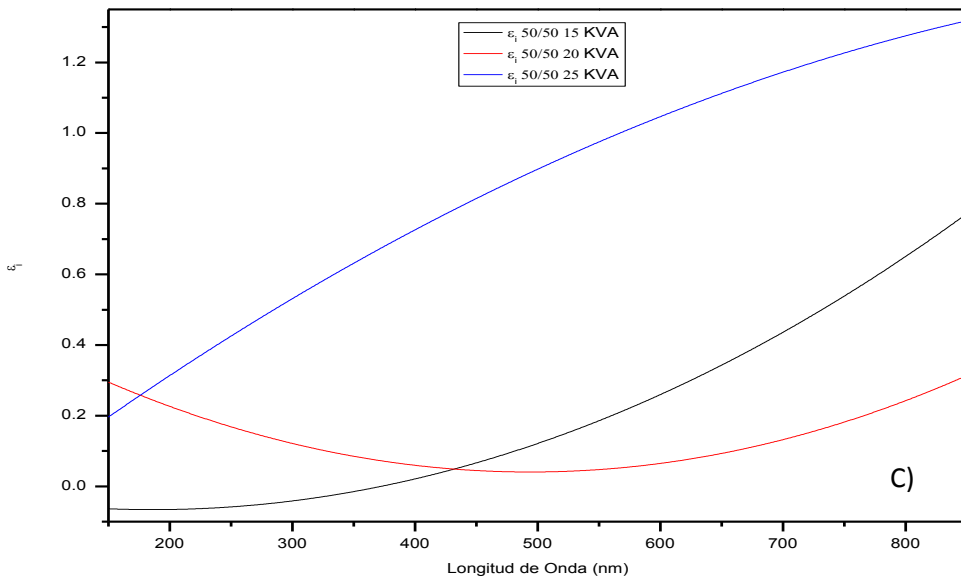
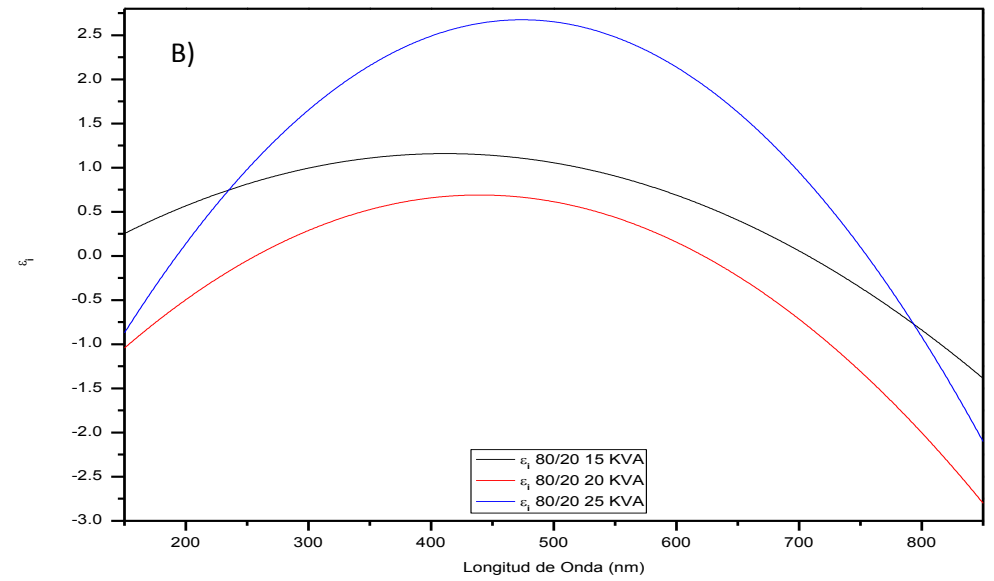
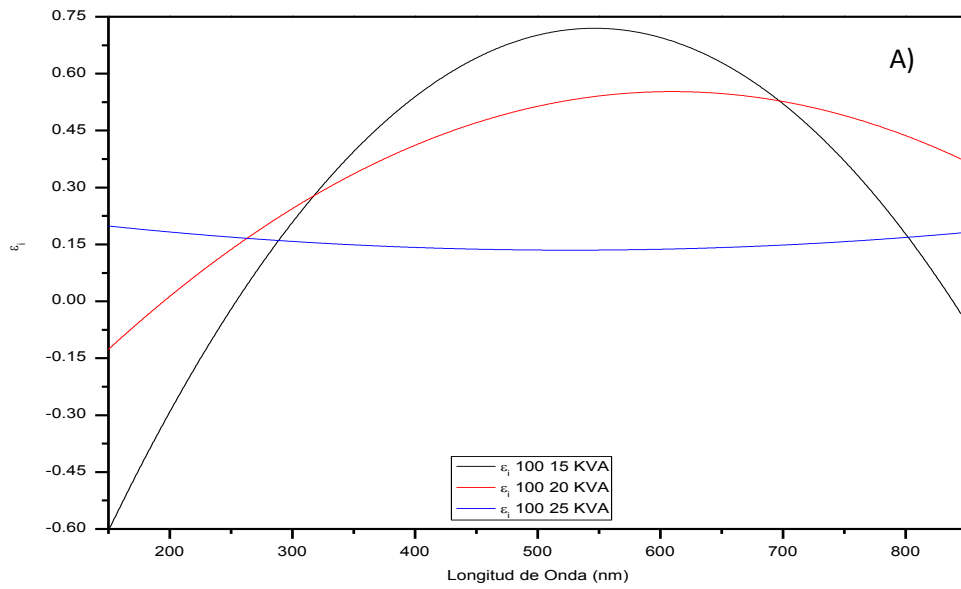


Fig. 5.26 Permittividad imaginaria obtenida por elipsometría espectroscópica: A) Fibras elaboradas de PMMA sin dopar, B) y B') Fibras dopadas con 20% de MWCNT's.; C) Fibras dopadas con 50% de MWCNT's.; D) dopadas con 80% de MWCNT's.

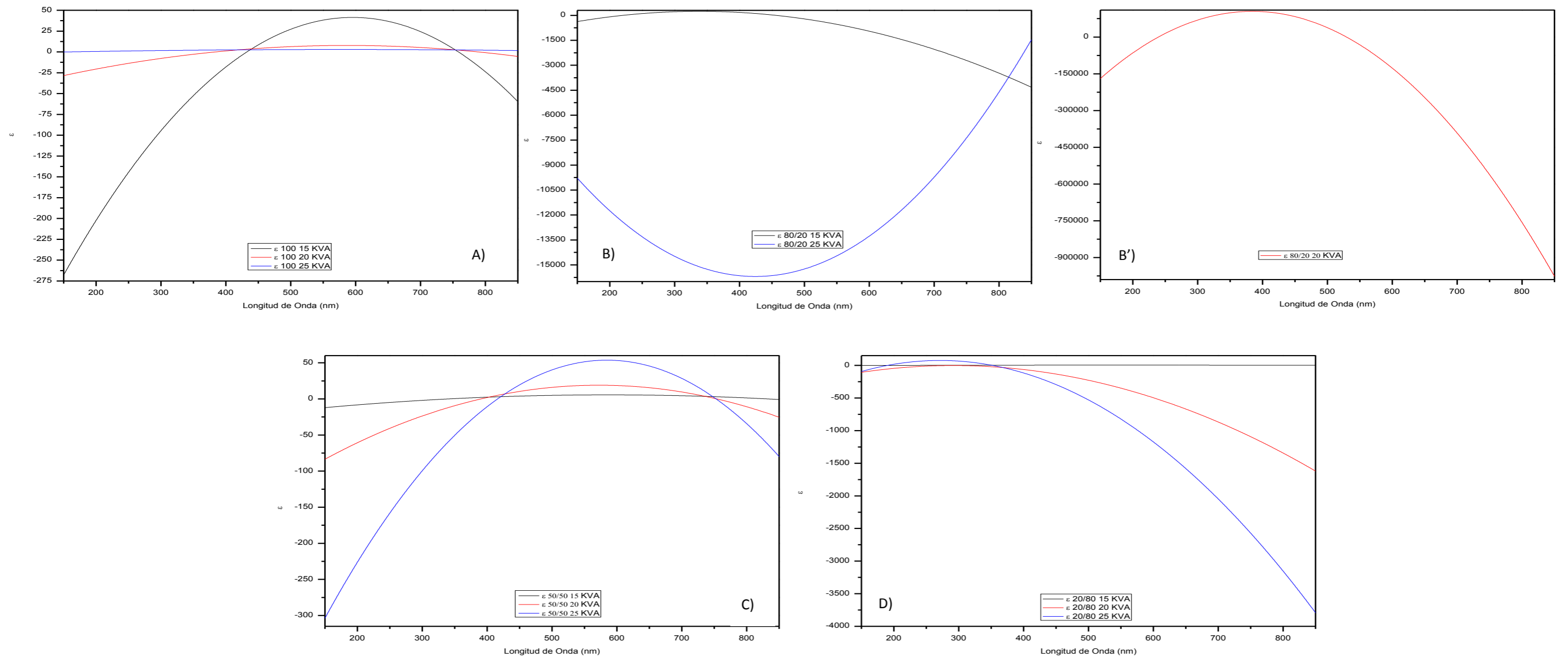


Fig. 5.27 Permittividad total: A) Fibras elaboradas de PMMA sin dopar, B) y B') Fibras dopadas con 20% de MWCNT's.; C) Fibras dopadas con 50% de MWCNT's.; D) dopadas con 80% de MWCNT's.

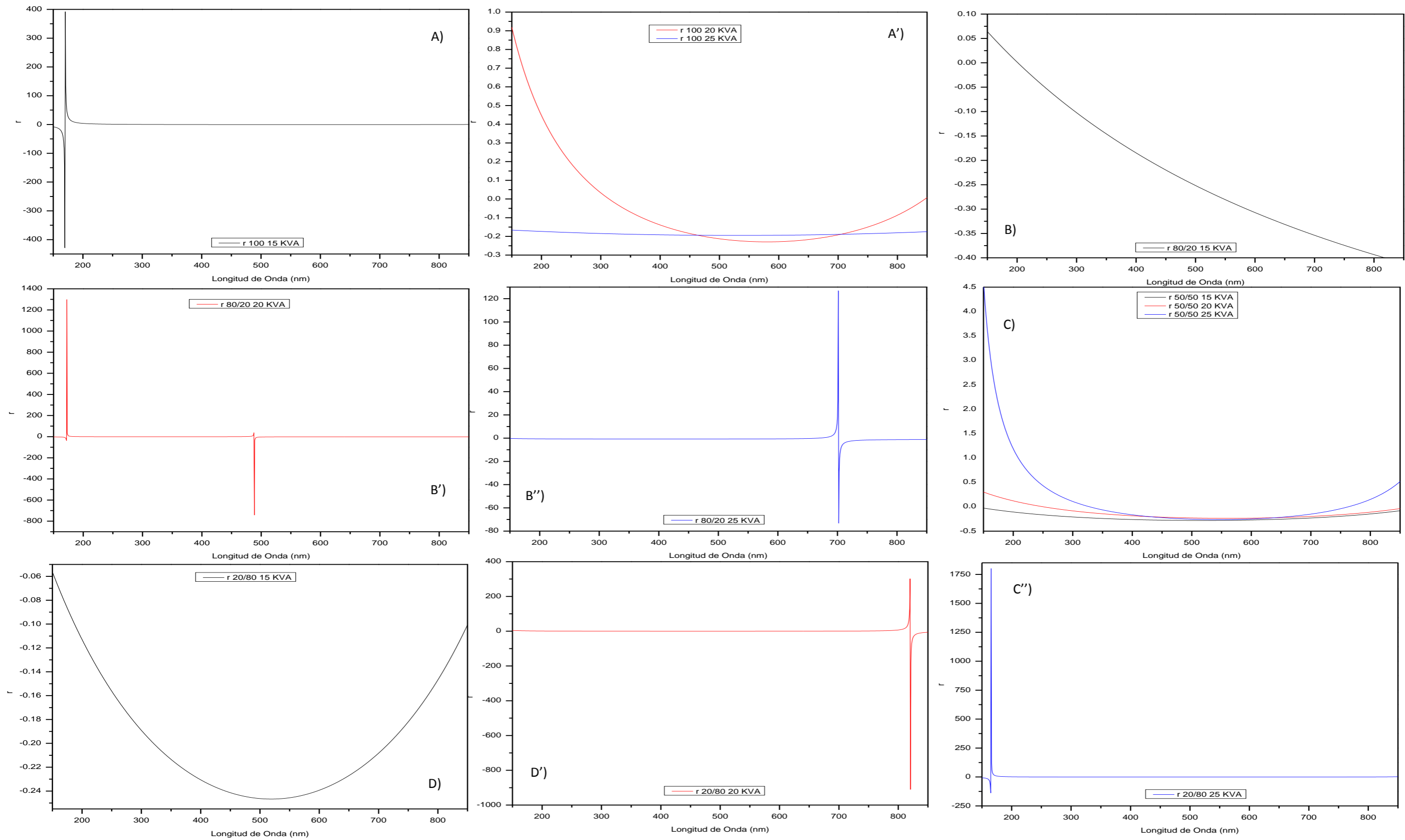


Fig. 5.28 Coeficiente de Reflexión de las fibras A) y A'') Fibras con 100% de PMMA; B), B') y B'') Fibras con 80% de PMMA; C) 50% de PMMA; D), D') y D'') Fibras con 20% de PMMA



Conclusiones

Se logró diseñar y construir un equipo de electrospinning con las características suficientes y necesarias para sintetizar micro y nanofibras poliméricas, así como fibras de composites; se hace especial hincapié en que no es un equipo con grandes capacidades como los que existen en el mercado, pero ha sido posible “electrohilar” diferentes polímeros puros y dopados, variando las condiciones de síntesis (voltaje, velocidad de inyección, tiempo de corrida y tipo de superficie de depósito utilizado).

Se logró controlar adecuadamente las condiciones de electrospinning ; esto se verificó realizando corridas de síntesis modificando alguna variable incluso concentraciones y tipo de polímero, observándose que se pudieron producir fibras con diferentes morfologías, por lo que se pudo corroborar que el equipo podía tener la misma función que los utilizados comercialmente.

Se obtuvieron fibras poliméricas de PMMA dopadas con CNT's, a diferentes condiciones de síntesis corroborando el uso y capacidad del equipo, se pudo verificar que las fibras variaron su diámetro y morfología al variar las condiciones de síntesis.

De la caracterización de las fibras por medio de espectroscopía de infrarrojo, se analiza la excitación de los modos de vibración de los enlaces atómicos y se obtuvieron como resultado bandas específicas de vibraciones pertenecientes al PMMA para fibras puras y PMMA con CNT's para fibras dopadas; presentando similitud de los espectros, en cuanto a la posición aunque no en intensidad de las bandas, pudiéndose referir a tres casos, nivel de cristalinidad, espesor de las matrices poliméricas o a las propiedades ópticas que llega a presentar el material.

Por medio de espectroscopía Raman se pudo observar de igual forma que en IR, que se obtienen espectros característicos de PMMA y CNT's, para los casos de espectros con bandas características de CNT's se pudo corroborar que existen defectos en las paredes de los tubos debido a la aparición de la banda D; se puede denotar también la existencia de vacancias

o diferencias en el tamaño de red, de acuerdo a la forma del pico correspondiente (D) los CNT's presentan característica semiconductor. De igual manera se pudo comprobar la concentración o dispersión de los CNT'S en cada una de las matrices poliméricas. Las fibras obtenidas a 25 KVA tuvieron una mejor dispersión de CNT's

Los análisis de IR y Raman corroboran la concentración de los materiales existentes (PMMA y CNT's) y un alto acercamiento a la cristalinidad, esto, como ya se comentó se verifica con la anchura o intensidad de las bandas tanto de IR como Raman.

Por medio de SEM se verificaron morfologías, porosidades y tamaños de las fibras, así también se logró observar si las fibras resultaban con imperfecciones. Con este método de análisis se pudieron descubrir los tipos de corridas de síntesis que generaban dichas imperfecciones, formas de depositarse (linealmente, entrecruzadas o al azar) y también comprobar los cambios físicos de las fibras. Las dimensiones de las fibras oscilaban a tamaños nanométricos hasta micrométricos.

A través de AFM en modo imagen se mostró la rugosidad y porosidad que presentan las fibras, ahí se exhiben poros de mayor tamaño a concentraciones de 100% de PMMA reduciendo sus dimensiones al ir aumentando la concentración de CNT's en la matriz, hasta presentar superficies casi lisas en la concentración de 20/80 de PMMA/CNT's respectivamente. En las demás corridas (15 y 20 KVA) se llegan a notar las diferencias en porosidad pero no hay un punto de comparación.

En AFM en modo para propiedades mecánicas se muestran los valores del módulo de Young y la desviación estándar de las mediciones. El valor más grande del módulo de Young fue de 309 correspondiente a un voltaje de 15 KVA y baja concentración de CNT's, para 20 KVA el mayor fue en una concentración de 50/50, y para 25 KVA el valor más grande fue a mayor concentración de CNT's, considerando entonces que las variaciones del

módulo de Young crecen en voltaje y concentración de manera correspondiente a mayor voltaje mayor concentración. (15 KVA – 80/20; 20 KVA – 50/50; 25 KVA – 20/80). Así también para fibras elaboradas con 100% de PMMA a menor voltaje de síntesis el módulo de Young es mayor.

Los datos analizados por elipsometría espectroscópica fueron determinantes para obtener el espesor de las películas oscilando de 1.45 a 3.027 μm ; se obtuvo el menor espesor en PMMA al 100% a 15 KVA; y el espesor mayor en 80/20% a 25 KVA. Los espesores no fueron correspondientes o de acuerdo al aumento de voltaje o de las concentraciones.

Para las mediciones de elipsometría en propiedades ópticas, se exhiben propiedades muy variables en cuanto a si son semiconductoras, dieléctricas o aislantes dependiendo del rango de longitud de onda en la cual se corrieron las muestras, se puede verificar que las fibras muestran variaciones interesantes en las propiedades ópticas debido al incremento de la concentración de los CNT's, en casos menores del umbral de percolación se tiene que estos valores aumentarán, siendo de otra forma habrá una disminución de los valores ópticos.

Se demostró que el equipo de electrospinning tiene una buena capacidad de elaboración de matrices de fibras poliméricas, aún si los polímeros son funcionalizados o dopados, hace falta un mecanismo de mezclado para tener una buena distribución de los materiales a dopar los cuales se impregnan en la matriz; esto implica que no resulten aglomerados tanto de polímero como del material dopante.



Bibliografía

Bibliografía.

- [1] Espinoza A. F. (2013). "Nanomateriales: la era de lo nano", Revista Virtual Pro, No. 136, pp 3.
- [2] García L. A. (2010) "Influencia de la nanotecnología en el sector textil", IX Comisión de especialidad en ingeniería textil, Academia de Ingeniería.
- [3] Huang Z.-M. et al. (2003) "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites", Composites Science and Technology, Vol. 63, pp. 2223-2253.
- [4] Jeon et al. (2010) "Nanocompositos derivados de polímeros y nanopartículas inorgánicas", Ed. Materials. MDPI, Revista Virtual Pro.
- [5] Duque L.M. (2013) "Electrospinning: la era de las nanofibras". Revista Iberoamericana de Polímeros, Vol.14, No. 1, pp. 14.
- [6] Chawla K.K. et al (1998) "Fibrous Materials" Chapter 1, Cambridge University Press.
- [7] Calderón J. M., Martínez H. A. (2012) "Obtención de Fibras Poliméricas a partir de la técnica de "Electrospinning" Para aplicaciones Biomédicas", Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Occidente, Facultad de Ingeniería, Departamento de Automática y Electrónica, Programa de Ingeniería Biomédica, Santiago de Cali.
- [8] Ramakrishna S. et al. (2005) "Chapter 3 Electrospinning process", an introduction to Electrospinning and nanofibers, World Scientific Ltd. pp. 90-117.
- [9] Nain A. S. et al. (2006) "Drawing suspended polymer micro-/nanofibers using glass micropipettes", APPLIED PHYSICS LETTERS Vol. 89, pp. 1-3.
- [10] Martínez P. et al. (2011) "Diseño y estudio de una máquina de Electrospinning". Tesis de licenciatura, Universidad Politécnica de Cataluña. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona.
- [11] Doshi J, Reneker DH (1995) "Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers", J. Electrostatics, 35, 151
- [12] Casper C. et al. (2004) "Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process", Macromolecules, Vol. 37, pp. 573-578.
- [13] Demir M. M. (2002) "Electrospinning of polyurethane fibers", Polymer, Vol. 43, pp 33-39.
- [14] Megelski S. et al. (2002) "Micro and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers", Macromolecules, pp. 8456-8466.

- [15] Kang H. et al. (2000) "Fabrication and electrochemical property of Ag-doped SiO₂ nanostructured Ribbons", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 356, pp.120–125.
- [16] Koombhongse S. et al. (2001) "Flat Polymer Ribbons and Other Shapes by Electrospinning", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 39, pp. 2598–2606.
- [17] Yu J. et al. (2008) "Production of aligned helical polymer nanofibers by electrospinning", European Polymer Journal, Vol. 44, pp. 38–44.
- [18] Dan Li and Younan Xia (2004). "Direct Fabrication of Composite and Ceramic Hollow Nanofibers by Electrospinning", Nano Letters, Vol. 4, Number. 5, pp. 933-938.
- [19] Kessick R. Tepper G: (2004) "**Microscale polymeric helical structures produced by electrospinning**", Applied Physics Letters, vol. 84, Number 23, pp. 4807-4809.
- [20] McKee M. et al. (2005) "**Electrospinning of linear and highly branched segmented Poly (urethane urea) s**", Polymer, Vol. 46, pp. 2011–2015.
- [21] Wang B. et al.(2012) "Synthesis of hollow copper oxide by electrospinning and its application as a nonenzymatic hydrogen peroxide sensor", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, vol. 97, pp. 51– 56.
- [22] Wei S. et al. (2011) "Improved acetone sensing properties of ZnO hollow nanofibers by single capillary electrospinning", Sensors and Actuators B, Vol. 160, pp. 753-759.
- [23] Fong H. et al. (1999) "Beaded nanofibers formed during electrospinning", Polymer, Vol. 40, pp. 4585–4592.
- [24] Maubert M. et al. (2009) "Nanotubos de carbono – La era de la nanotecnología.", Razon y Palabra, Número 68, año 14.
- [25] Recuperado de <http://www.nanocyl.com/en/CNT-Expertise-Centre/Carbon-Nanotubes>.
- [26] Pérez P., Moisés D. (2012) "Síntesis y Caracterización De Nanocompuestos de Polimetilmetacrilato (PMMA) con Nanotubos De Carbono (CNT'S), utilizando la Técnica De Polimerización en Emulsión Bajo Ultrasonido de Alta Frecuencia", Tesis de Licenciatura, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
- [27] Retamales C. P. (2010) "Electrodos Modificados con Nanotubos de Carbono: Efecto del Agente Dispersante Sobre la Reduccion de un Nitrocompuesto", Tesis de Licenciatura, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Laboratorio de Bioelectroquímica.

- [28] Avouris P. et al. (2003) "Carbon Nanotube Electronics", Proceedings of the IEEE, Vol. 91, No. 11.
- [29] Kine, B.B; Novak, R.W., (1985) "Acrylic and Methacrylic Ester Polymers" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley: New York, pp 262.
- [30] Stickler, M.; Rhein, T. (1992) "Polymethacrylates" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., Elvers, B.; Hawkins, S.; Schultz, G. Eds., VHS: New York, A21, 473.
- [31] Gorga R. E. (2007) "Structure and properties of carbon nanotube-polymer fibers using melt spinning." Nanofiber and nanotechnology in textiles, Ed. CRC press, capítulo 8, pp 235-255.
- [32] Hecht D. (2009) "Carbon-nanotube film on plastic as transparent electrode for resistive touch screens", Journal of the SID, Vol. 17, Número 11, pp. 941-946.
- [33] C. Y. Zhi, Yoshio Bando et al (2008) "Mechanical and Thermal Properties of Polymethyl Methacrylate-BN Nanotube Composites"; Journal of Nanomaterials, pp. 5.
- [34] Mazov I. et al (2012) "Properties of MWNT-Containing Polymer Composite Materials Depending on Their Structure", Chapter 3, Intech, pp. 37-39.
- [35] Shaffer M. S. P. and Sandler S.K.W. (2007) "Carbon nanotube and nanofibre reinforced polymer fibres", Nanofiber and nanotechnology in textiles, Ed. CRC press, capítulo 7, pp 194-234.
- [36] Seung J. et al (2003) "Synthesis and Dispersion Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Poly(methyl methacrylate) Prepared by In-Situ Bulk Polymerization", Macromol. Rapid Commun., 24, pp. 1070–1073.
- [37] Yuen S-M. et al. (2008) "Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites", Composites Science and Technology, Vol. 68, pp. 963–968.
- [38] Olivas I. et al. (2009) "Preparación y Caracterización de Compositos de Quitosana/Nanotubos de Carbono", Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 8, No. 2, pp. 205-211.
- [39] Covarrubias C. A. et al. (2013) "Nanocompuestos a base de Polímeros dispersos y nanofibras de carbono" Revista iberoamericana de Polímeros. Vol. 14 (3), pp. 108-116.
- [40] Leng Y. (2008) "Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods", John Wiley and Sons Ltd. (Asia).

- [41] Domingo C. y Santoro G. (2007) “Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono”, *Opt. Pura Apl.* 40 (2), pp 175-186.
- [42] Tolstoy I. V, Skryshevsky V. A (2003) “Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films”, John Wiley & Sons, Inc, pp. 171.
- [43] Olmos D. (2014) “Microscopía de efecto túnel y Microscopía de Fuerza Atómica”, Open Course Ware, Universidad Carlos III de Madrid.
- [44] Braga P. C., Ricci D. et al. (2011) “Atomic Force Microscopy in Biomedical Research: Methods and Protocols”, Springer Science Business Media, Human Press.
- [45] Diaz J. (2004) “Aplicaciones de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) cómo método de caracterización de polímeros”, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Enginyeria de Materials, Tesis de Maestría, pp 13-28.
- [46] Hodges C. S. (2002) “Measuring forces with AFM: polymeric surfaces in liquids”, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 99, pp 13-75.
- [47] Castro H. G. (2013) “Estudio de las propiedades ópticas y estructurales en películas delgadas de ZnSe”, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Física.
- [48] Martínez J. C. (2012) “Análisis por Elipsometría Espectroscópica de Películas de Oxido de Cobalto sobre sustratos metálicos”, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de México, División de ciencias básicas e ingeniería, Departamento de Hidráulica.
- [49] Barrera R. (2010) “Invisibilidad y Metamateriales”, *El gluón: Las grandes preguntas de la física*, No. 16, pp. 5-8.
- [50] Hinrichs K., Eichhorn K.-J. (2014) “Ellipsometry of Fuctional Organic Surfaces and Films.”, Springer Series in Surface Sciences, Volume 52.
- [51] Dreselhaus M. et al. (2010) “Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy”, *Nano letters*, Año 10, Vol. 3, pp 751–758.
- [52] Engheta N. and Ziolkowski R. W. et al. (2006) “METAMATERIALS: Physics and Engineering Explorations”, Ed. John Wiley & Sons.
- [53] Represa J. et al. (2013) “Metamateriales con índice de refracción negativo: una nueva frontera en Electromagnetismo”, *Revista de Ciencias*, 1, pp. 15-20.

ANEXO

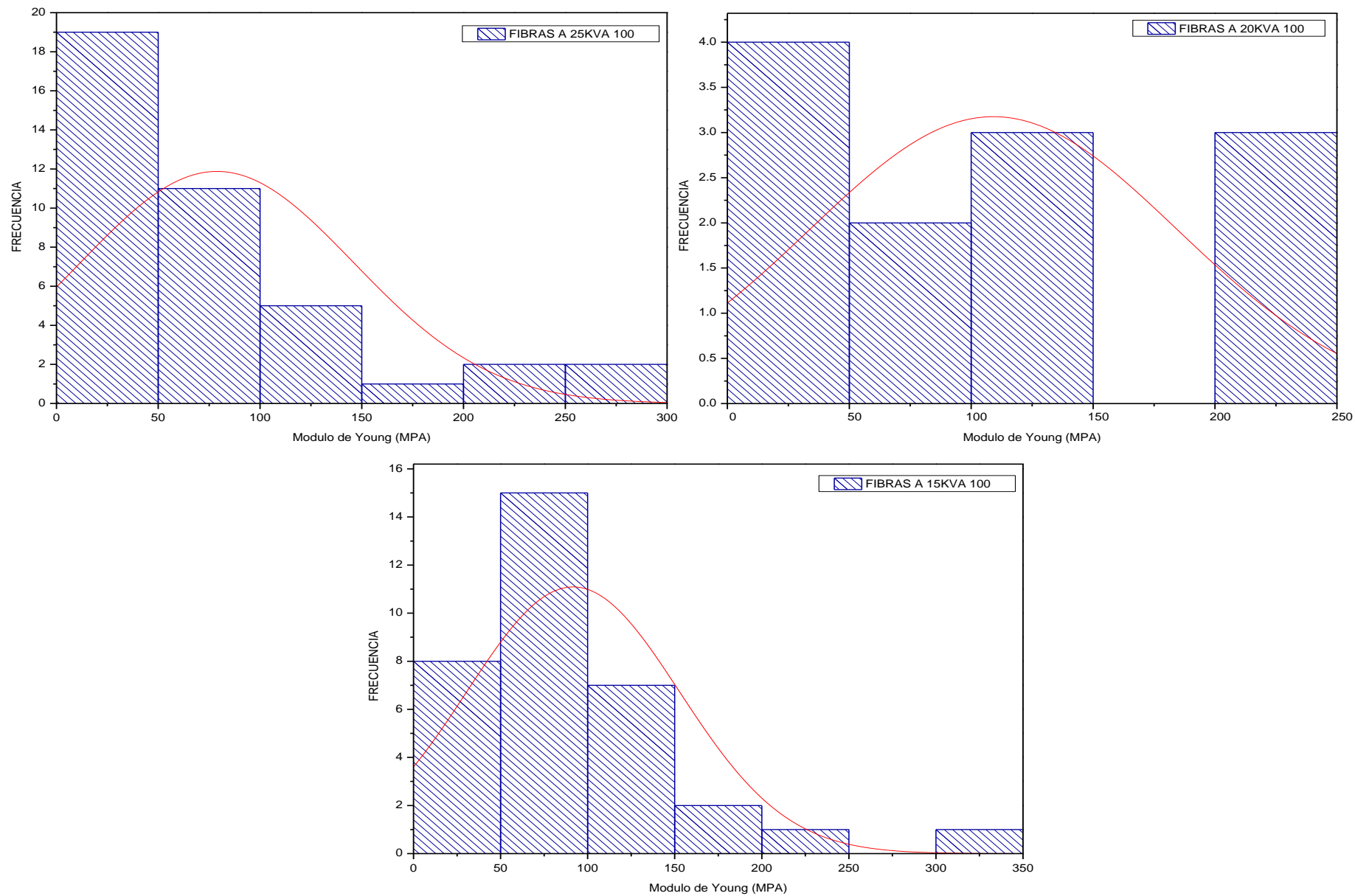


Fig. A 6.1 Módulo de Young de las fibras elaboradas de PMMA a los diferentes voltajes a) 25 KVA; b) 20 KVA; c) 15 KVA

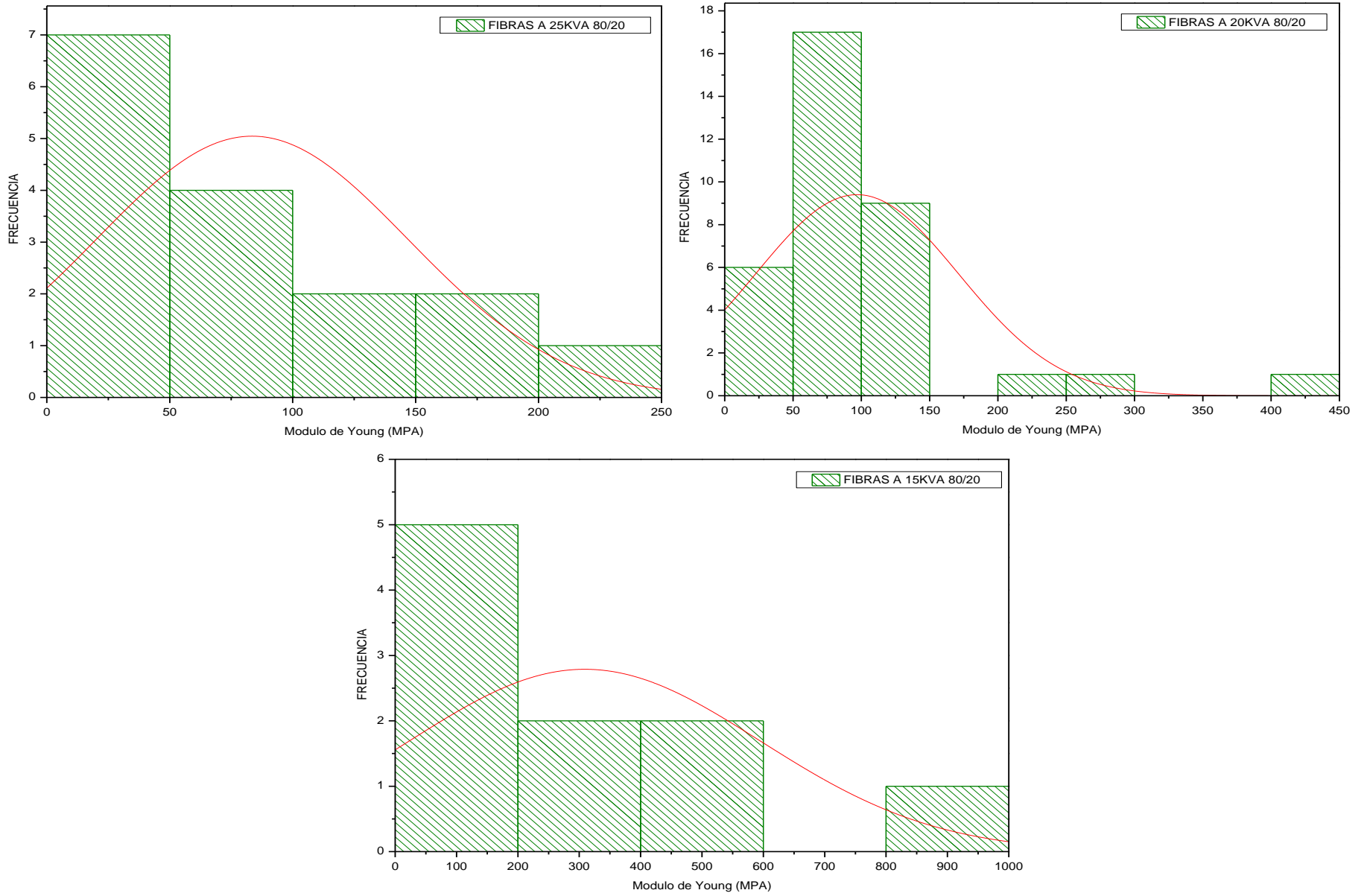


Fig. A 6.2 Módulo de Young de las fibras elaboradas de PMMA con 20 % de MWCNT's a los diferentes voltajes a) 25 KVA; b) 20 KVA; c) 15 KVA

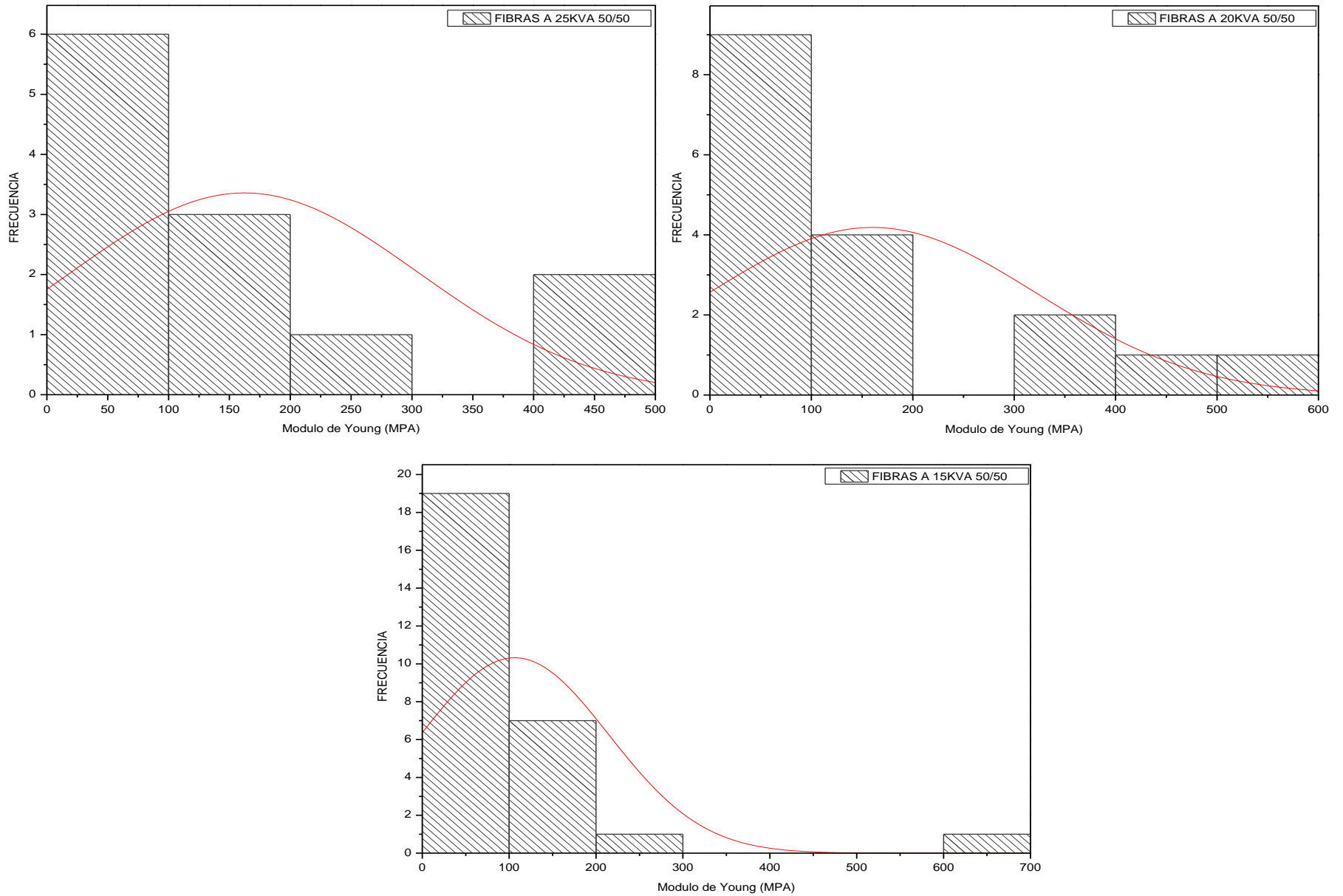


Fig. A 6.3 Módulo de Young de las fibras elaboradas de PMMA con 50 % de MWCNT's a los diferentes voltajes a) 25 KVA; b) 20 KVA; c) 15 KVA

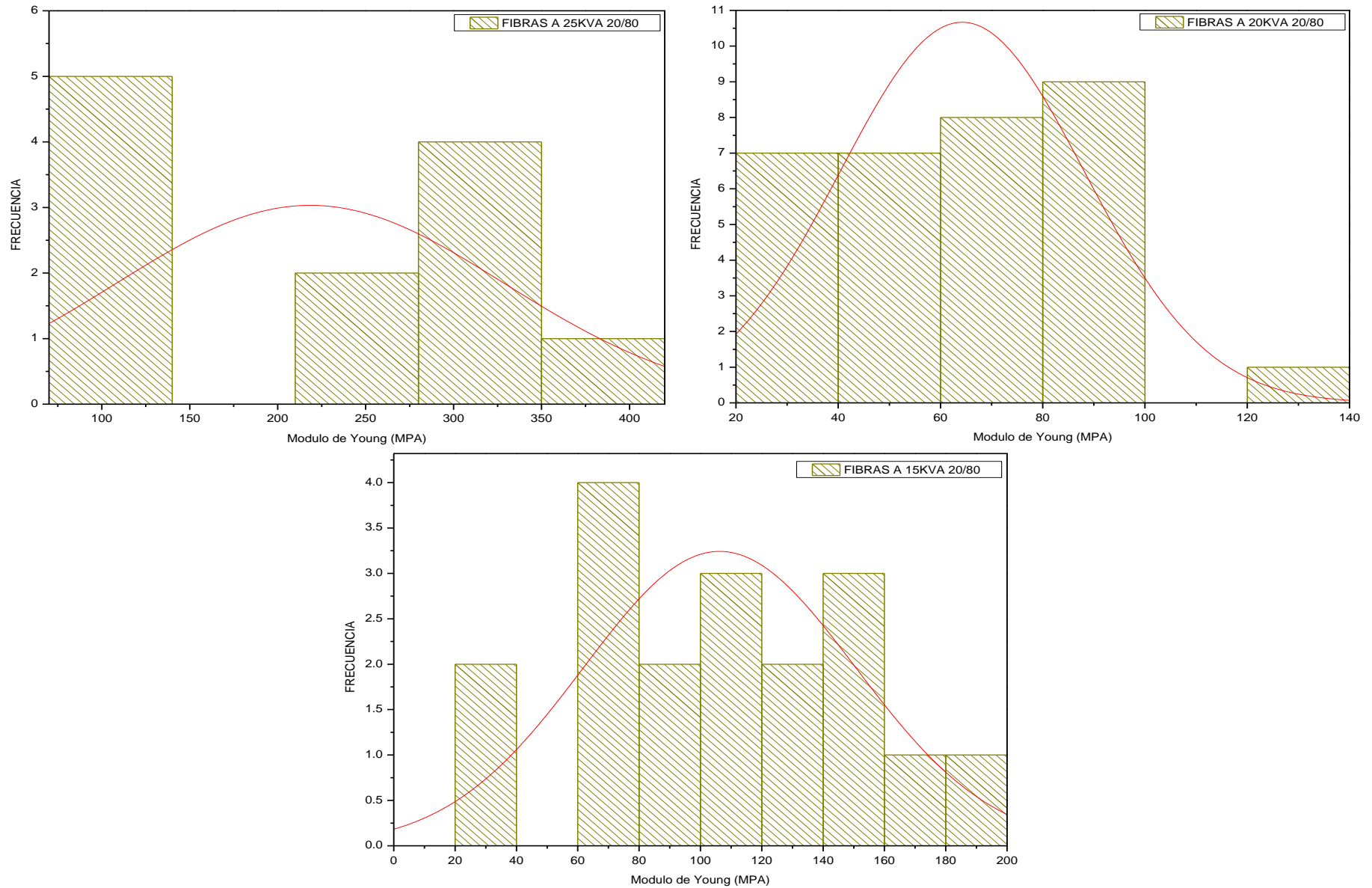


Fig. A 6.4 Módulo de Young de las fibras elaboradas de PMMA con 80 % de MWCNT's a los diferentes voltajes a) 25 KVA; b) 20 KVA; c) 15 KVA.