

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: MIGUEL ANGEL MARTÍNEZ IBAÑEZ FIRMA 

TITULO: “Preparación y Caracterización de Nuevos Compositos de Nanofibras vía Tecnología de Electrohilado”.

ASESORES: Dr. Jorge Romero García

FIRMA 

Dr. Ronald Francis Ziolo

FIRMA 

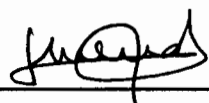
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

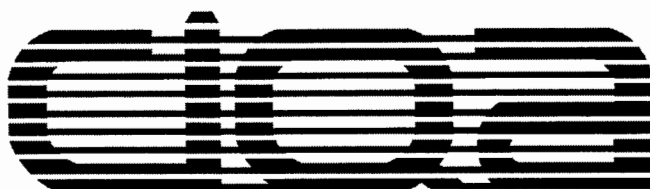
Saltillo, Coahuila, a 25 de Septiembre de 2006



Sello de la Institución



Dr. Juan Méndez Nonell
Firma del Director General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACION
EN QUIMICA APLICADA**

TESIS

**“Preparación y Caracterización de Nuevos Compositos de
Nanofibras Vía Tecnología de Electrohilado”**

Presentada por:

Miguel Ángel Martínez Ibáñez

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesores:

Dr. Ronald F. Ziolo

Dr. Jorge Romero García



CENTRO DE INFORMACIÓN

20 ABR 2007

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Preparación y Caracterización de Nuevos Compositos de Nanofibras
vía Tecnología de Electrohilado**

Presentada por:

MIGUEL ÁNGEL MARTÍNEZ IBÁÑEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

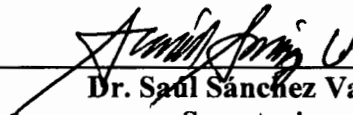
Asesorado por:

**Dr. Jorge Romero García
Dr. Ronald Francis Ziolo**

SINODALES



Dr. Oliverio S. Rodríguez Fernández
Presidente



Dr. Saúl Sánchez Valdés
Secretario



Dr. Rodolfo Cruz Silva
Vocal

Saltillo, Coahuila

Septiembre, 2006

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 25 de Septiembre de 2006



MIGUEL ÁNGEL MARTÍNEZ IBÁÑEZ

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

En este espacio quisiera agradecer a todas las personas que participaron en mi formación personal y académica que me ofrecieron su apoyo incondicional en todos los momentos vividos durante la maestría.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por el otorgamiento de la beca para estudios de postgrado, con número de registro 192704; la cual fue un gran soporte durante los dos años de mi estancia en la ciudad de Saltillo.

A mis padres Enrique Martínez Juárez y Maria Ibáñez Hernández que siempre los he admirado y me han apoyado en todo momento a pesar de la distancia, al igual que mi hermana Sara Itzel y mi tía Eva Ibáñez Hernández. Los amo demasiado, siempre están en mi mente y corazón no importa el lugar donde me encuentre.

Al doctor Ronald F. Ziolo por la oportunidad de participar en su grupo de trabajo y desarrollar el proyecto de tesis bajo su asesoría, compartiendo sus conocimientos y experiencias científicas conmigo.

A los doctores Jorge Romero García, Eduardo Arias Marín, Sergio Moya, Luís Alfonso García Cerda, y a la M.C. Silvia Solís Rosales por el apoyo y recomendaciones realizadas con el fin de mejorar este documento.

A todos los compañeros del grupo del doctor Ziolo y a los compañeros del laboratorio de materiales avanzados (edificio E): Dey, Mónica, Nay, Juanito, Jimmy, Arisbe, Adali, Yaya, Lili, Alma y Elías por haberme brindado su amistad y hacer menos pesado el trabajo en el laboratorio.

A todas las nuevas y geniales amistades que hice en Saltillo, que hicieron más agradable mi estancia en CIQA lejos de mi hogar: Iván, Hugo, Gustavo, Konny, Dey, Sophie, Ramiro, Momo, Edgar, Yaya, Jimmy, Rolando, Edmud, Nay, Juan Carlos, Víctor, Marco Tulio, Migdaliz, Chely, Carlos Andrés, Enrique, Rocio, Yera, Milly, Anahi, Rossana y Paloma.

Al Laboratorio central de instrumentación analítica de CIQA en especial a Miriam Lozano Estrada por su ayuda con los fotografías por SEM, a Ma. Guadalupe Méndez Padilla por la caracterización por calorimetría. A José Ángel Sánchez Molina por el apoyo en el análisis elemental de metales en las muestras. Y al Departamento de materiales avanzados especialmente a José Luis de la Peña Solís y a Diana Iris Medellín Banda por su apoyo en el trabajo de laboratorio.

A la doctora Selene Sepúlveda Guzmán por su apoyo con las imágenes por TEM y SEM, sus valiosos comentarios; así como el recibimiento durante mi estancia en Austin, Texas.

A todos mis grandes amigos de Puebla que a pesar de la enorme distancia la amistad aun es conservada: Salomón, Bere, Luis J, Axa, Gallo, Lobato, Nacho, Beto, Robert, Vladimir, Fer, Maru, Anahi, Lilia y Karina, los extraño.

Finalmente quiero agradecer a Brenda Isabel Hernández Mireles, por los inolvidables momentos que he vivido a su lado, su gran apoyo durante los momentos difíciles y por ser una parte importante de mi vida, Te amo corazón.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. ANTECEDENTES	4
2.1 Historia de la técnica.....	4
2.2 Teoría y proceso.....	7
2.2.1 Expulsión del flujo polimérico.....	9
2.2.2 Desarrollo e inflexiones vertiginosas.....	10
2.2.3 Recolección de la fibra.....	13
2.3 Control de la morfología de la fibra.....	13
2.3.1 Variables del proceso.....	14
2.3.2 Propiedades de la Solución.....	16
2.4 Propiedades únicas de las nanofibras.....	18
2.5 Aplicaciones de las nanofibras.....	19
2.6 Incorporación de nanoestructuras a las nanofibras.....	20
2.7 Ferrofuido (nanocristales de γ -Fe ₂ O ₃).....	20
2.7.1 Magnetismo.....	22
2.7.2 Tipos de Magnetismo.....	22
2.7.3 Dominios magnéticos.....	24
2.7.4 Comportamiento superparamagnético.....	25
2.8 Fullerenos o Buckminsterfullerenos (C ₆₀).....	25
2.8.1 Características y propiedades.....	26
2.8.2 Aplicaciones.....	27
2.9 Nanoalambres de plata.....	28
2.10 Selección de polímeros.....	30
3. HIPÓTESIS	31
4. OBJETIVOS	31
5. JUSTIFICACIÓN	32
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
6.1 Reactivos y material de laboratorio.....	33
6.1.1 Reactivos.....	33
6.1.2 Material de Laboratorio.....	34
6.1.3 Material usado en el equipo de Electrohilado.....	34
6.1.4 Material para el embebido en resina y cortes en microtomo...	34
6.2 Equipos.....	35
6.3 Colocación y arreglo del material de Electrohilado.....	36
6.4 Elaboración de nanofibras.....	37
6.4.1 Preparación de soluciones.....	37
6.4.2 Producción de fibras.....	37
6.5 Elaboración de nanofibras poliméricas magnéticas.....	39

6.5.1 Preparación de soluciones de PVP.....	39
6.5.2 Producción de fibras.....	40
6.6 Elaboración de nanofibras con Fullerenos incorporados.....	42
6.6.1 Síntesis del C ₆₀ modificado (PTB).....	42
6.6.2 Preparación de soluciones.....	42
6.6.3 Producción de fibras.....	44
6.7 Elaboración de fibras con nanoalambres de plata.....	44
6.7.1 Preparación de soluciones.....	45
6.7.2 Producción de fibras.....	46
6.8 Obtención de muestras para TEM.....	47
6.9 Trabajo con el microtomo.....	47
6.9.1 Preparación del embebido.....	47
6.9.2 Realización de cortes.....	48
6.10 Medición de diámetros.....	49
6.11 Caracterización por espectroscopia de emisión atómica.....	50
6.12 Caracterización térmica.....	51
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	52
7.1 Selección de tipo de recolector.....	52
7.2 Nanofibras poliméricas magnéticas.....	53
7.2.1 Efecto de la presencia del campo magnético.....	53
7.2.2 Efecto del “Keeper”.....	55
7.2.3 Efecto de las concentraciones del ferrofluido.....	58
7.2.4 Efecto de las concentraciones del polímero (PVP) y variación de los parámetros del proceso.....	59
7.2.5 Comparación entre fibras con la ausencia y presencia de nanopartículas magnéticas.....	71
7.2.6 Efecto del disolvente (tercera relación).....	72
7.2.7 Análisis elemental vía rayos X.....	76
7.2.8 Análisis elemental vía espectrómetro de emisión atómica.....	76
7.2.9 Caracterización térmica.....	77
7.2.10 Microscopía electrónica de transmisión.....	79
7.2.11 Caracterización magnética.....	80
7.3 Nanofibras con Fullerenos modificados incorporados.....	82
7.3.1 Pruebas preliminares.....	82
7.3.2 Fullerenos modificados (“Pig Tail Buckminsterfullerene PTB”).....	85
7.3.3 Comparación entre fibras con la ausencia y presencia de la molécula de fullerenos modificados.....	86
7.3.4 Efecto de la concentración de PS y variación de los parámetros del proceso.....	89
7.3.5 Incremento de la concentración del PTB.....	93

7.3.6 Preparación de fibras con PTB incorporado en THF.....	95
7.4 Compositos de fibras con nanoalambres de plata.....	98
7.4.1 Fibras de PVA con estructuras de plata incorporadas.....	98
7.4.2 Fibras de PVP con estructuras de plata incorporadas.....	100
7.4.3 Manejo de otros disolventes en la preparación de fibras con nanoalambres de plata incorporados.....	101
7.4.4 Análisis elemental vía rayos X.....	108
7.2.8 Análisis elemental vía espectrómetro de emisión atómica.....	109
7.2.9 Caracterización térmica.....	110
8. CONCLUSIONES.....	112
9. TRABAJO A FUTURO.....	113
10. REFERENCIAS.....	114
11. ABREVIATURAS.....	116
12. ANEXOS.....	117

RESUMEN

Nanoalambres de plata, fullereno (C_{60}) modificado y nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fueron incorporados de manera satisfactoria en fibras ultra delgadas elaborando nuevos nanocompositos a partir de materiales poliméricos como el poli (vinil pirrolidona) (PVP), poli (vinil alcohol) (PVA) y poliestireno mediante la técnica de electrohilado (electrospinning en inglés). Las condiciones óptimas fueron identificadas como resultado de la variación de los parámetros del equipo como la concentración polimérica, la distancia aguja-recolector, el voltaje aplicado y el uso de varios disolventes para la obtención de monofilamentos con estructuras ultra delgadas (rango nanométrico), diámetros uniformes y sin la presencia de malformaciones o nudos. La caracterización de los nuevos materiales incluyó SEM, EDS, análisis elemental vía ICP, análisis termogravimétrico y magnético. Los nanoalambres de plata (silver nanowires en inglés) mostraron una ubicación paralela al eje de las fibras en su interior provocando una alineación paralela de las fibras durante su depositación sobre el recolector mientras que el fullereno modificado ($C_{95}H_{66}O_4$) fue incorporado exitosamente creando un cambio en la morfología de la superficie de la fibra semejante a los resultados obtenidos durante la elaboración de fibras poliméricas con nanotubos de carbón incorporado. La producción de fibras magnéticas con la presencia de un gradiente de campo magnético modificó la estructura de las fibras en forma de cintas ultra pequeñas con diámetros uniformes.

1. INTRODUCCIÓN

En las décadas pasadas, la Nanotecnología ha incrementado su popularidad debido a las aplicaciones potenciales en la ciencia moderna y en la creación de nuevos materiales. La aparición de nuevos aditivos o cargas llamados “nanocompositos”, en los cuales por lo menos una de sus dimensiones se encuentra a escala nanométrica ha permitido obtener materiales en general y materiales poliméricos en particular con mejores propiedades.

La incorporación de nanopartículas en matrices poliméricas ha conducido a una mejora considerable en propiedades tales como; resistencia mecánica, estabilidad térmica, conductividad eléctrica y permeabilidad a gases; sin menoscabo de otras propiedades como son la dureza o la transparencia. En la actualidad, muchos de los “Nanocompositos” se elaboran a base de arcillas o metales, presentando una excelente dispersión en la matrices poliméricas conservando este comportamiento por largos periodos de tiempo.

Por otro lado las nanoestructuras unidimensionales (1D) han sido objeto de intensas investigaciones debido a sus únicas e interesantes propiedades con aplicaciones en diversas áreas. Diversos métodos de fabricación han sido reportados para nanoestructuras como; fibras, cables, cintas, tubos, cubos, platos, espirales, anillos y otros menos convencionales.

En años reciente una técnica en especial ha impactado notablemente a la comunidad científica por su versatilidad para elaborar fibras ultra delgadas con aplicaciones potenciales en la mayoría de los campos de la ciencia actual. Esta técnica produce estructuras de gran longitud, con diámetros uniformes y de diferentes materiales poliméricos o cerámicos; los científicos la bautizaron como “Electrospinning” o Electrohilado (en español). Es bien sabido que esta técnica es capaz de producir fibras a escalas nanométricas, con la principal característica de poseer una gran área interfacial y además con aplicaciones potenciales en medicina, medios de filtración, textiles “inteligentes”, dispositivos electrónicos, biosensores, reforzamiento de materiales, dispositivos ultra ligeros, liberación localizada de fármacos, regeneración de tejidos orgánicos, por citar algunos ejemplos.

El proceso de electrohilado funciona mediante la aplicación de voltajes elevados a soluciones poliméricas para proyectar flujos eléctricamente cargados; los cuales sufren inflexiones sucesivas a gran velocidad debido a las repulsiones entre las cargas presentes en un campo eléctrico y la evaporación simultánea del solvente. A consecuencia de los continuos estiramientos del flujo polimérico el diámetro se reduce hasta escalas nanométricas y es depositado en un recolector ubicado a cierta distancia y de polaridad opuesta, con lo que se cierra el circuito eléctrico.

Con esta técnica, se pueden obtener fibras ultra delgadas de la mayoría de los materiales poliméricos comerciales a través de la manipulación de las distintas variables del proceso para obtener distintos diámetros o formas. También se pueden obtener mezclas de materiales. Existen tantas aplicaciones y configuraciones como la mente y creatividad de los investigadores las permita.

2.1 HISTORIA DE LA TÉCNICA

La idea fundamental de la técnica, conocida como electrohilado, ha existido en patentes y artículos científicos desde hace mucho tiempo atrás. La producción de filamentos sintéticos con la ayuda de las fuerzas electrostáticas ha sido usada por numerosos científicos desde el comienzo del siglo pasado. Pero en años recientes, con las innovaciones en el campo de la nanotecnología, esta técnica ha incrementado su popularidad debido en gran parte a su capacidad para producir fibras ultra delgadas de magnitudes nanométricas y micrométricas marcando el inicio de una nueva generación de materiales novedosos nanométricos con propiedades especiales para aplicaciones específicas.

Las bases de la técnica se expusieron con la publicación de una serie de patentes entre 1934 y 1944^{1, 2, 3} del científico Anton Formhals, donde describe el aparato y el proceso usados para producir filamentos cargando eléctricamente una solución. En las patentes se explica el manejo de una solución polimérica que al ser expuesta a un diferencial de potencial eléctrico, mediante el contacto con un electrodo; un flujo emanará de la solución cargada eléctricamente, evaporando el disolvente y formando los filamentos que serán depositados en un recolector, el cual debe estar conectado al otro electrodo de carga opuesta, para así cerrar el circuito eléctrico. Formhals⁴ describe en su primer patente la elaboración de filamentos de acetato de celulosa usando acetona como disolvente. Los primeros métodos de Formhals presentaban algunos problemas técnicos, los filamentos obtenidos no estaban totalmente secos pues la distancia entre el recolector y la solución era muy corta. En las siguientes patentes se alcanzaron notables mejorías a su método, logrando filamentos de otros materiales y usando otro tipo de sustratos como recolectores. En la década de 1960 los investigadores se preocuparon por realizar estudios más detallados sobre la técnica, enfocándose en los fenómenos electrostáticos y reológicos. Taylor estudió las deformaciones de la gota formada en la punta de la aguja durante la aplicación del campo eléctrico. Taylor⁵ observó la formación de un cuerpo cónico en la superficie de la gota a medida que el voltaje se iba incrementando; llegando a un punto en que del vértice era expulsado un flujo polimérico. La forma cónica es citada como “El cono de Taylor” en los artículos posteriores. A mediados de la misma década otros investigadores se dedicaron a experimentar con polímeros sintéticos y disolventes diferentes, trabajando con la misma técnica.

Simons⁶, fue uno de ellos, registrando una patente con una técnica original semejante al electrohilado. Simons sumergió un electrodo negativo en una solución de poliuretano y acetona mientras el electrodo positivo estaba conectado a una superficie metálica a manera de recolector. Siguiendo el método descrito en esta patente se lograron elaborar filamentos delgados de poliuretano. Tiempo después la técnica empezó a madurar y la elaboración de fibras ultra delgadas llegó a ser una realidad incrementando exponencialmente el interés de los investigadores. En 1971, Baumgarten⁷ reportó la obtención de fibras de poliacrilonitrilo con un intervalo de diámetro de 500 nm hasta 1100 nm, notablemente delgadas en comparación de todas las publicaciones anteriores. Baumgarten no solo aportó la elaboración de estas fibras sino que también reportó en sus conclusiones aspectos importantes para controlar la morfología de las fibras.

Con el desarrollo de nuevas técnicas de caracterización, la estructura de los filamentos obtenidas pudieron ser analizadas usando equipos como SEM (Scanning Electron Microscopy) y TEM (Transmisión Electron Microscopy); logrando observar su pequeñísima morfología. También se realizaron estudios por calorimetría por DSC (Differential Scanning Calorimetry) para conocer sus temperaturas de transición así como estudiar su cristalinidad por WAXD (Wide-angle X-ray Diffraction). Numerosos investigadores comenzaron a utilizar estas valiosas herramientas con el pasar de los años.

En 1987, Hayati⁸ y su grupo de investigación realizaron investigaciones mas enfocados en las condiciones experimentales de la técnica; estudiaron los efectos de la magnitud del campo eléctrico presente y trataron de comprender los factores que influían en la estabilidad de la fibra en su travesía antes de llegar al recolector. Ellos concluyeron que la conductividad eléctrica del disolvente es un factor importante durante el desarrollo de la técnica. Al aumentar el voltaje aplicado a los disolventes de mayor conductividad, el flujo de la solución que salía expulsado presentaba movimientos rápidos en todas direcciones antes de llegar al recolector. También reportaron que los flujos más inestables a mayores voltajes producían fibras con una mayor distribución de diámetros.

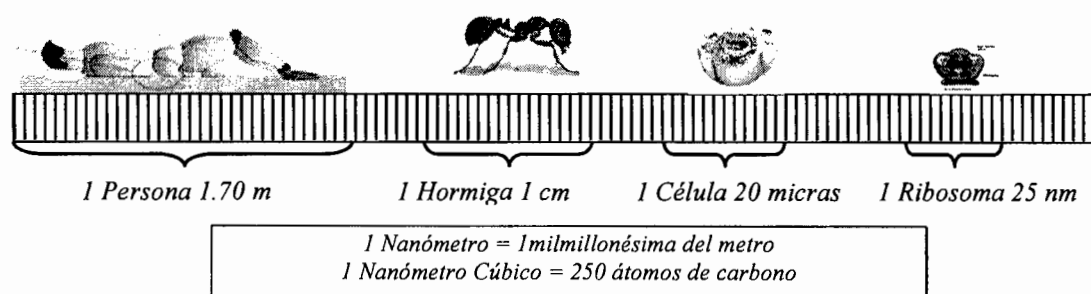


Figura 2.1 Dominios de la Nanotecnología

En la década de 1980, con el súbito incremento de popularidad de la nanotecnología (**figura 2.1**). El electrohilado empezó a ganar fama entre los investigadores como un método eficiente, accesible y de bajo costo, respecto a los estándares de un laboratorio, para realizar fibras nanométricas a partir de soluciones poliméricas. Este método presentaba notables ventajas ante los métodos tradicionales para elaborar nanoestructuras; pues en el proceso se podían obtener considerables cantidades de producto, era fácil su caracterización y no requería de realizar reacciones químicas o sintetizar compuestos.

Hasta 1993, esta técnica recibía el nombre de “Electrical Spinning” y sólo se tenían registradas un pequeño número de publicaciones respecto a la obtención de fibras poliméricas ultra delgadas. Pero en los años siguientes se suscitó un gran interés por trabajar y realizar mejoras en esta técnica en numerosos centros de investigación; particularmente en el grupo de trabajo del Dr. Reneker en la Universidad de Akron, quien aumentó la popularidad de esta técnica reportando la obtención de fibras en un intervalo nanométrico de una extensa variedad de materiales poliméricos y discutiendo las diferentes variables que influyen en el proceso. En esa época el nombre se acortó a “Electrospinning” y hoy en día es mundialmente conocido como tal.

En 1995, Se publicó el artículo titulado “Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers” escrito por Doshi y Reneker⁹, el cual sería el catalizador que dispararía el interés de la técnica de electrohilado por toda la comunidad científica; presentando fibras ultra delgadas de PEO con distintas morfologías; pero todavía más importante nombrando una extensa variedad de potenciales aplicaciones en los campos de la medicina, agricultura, electrónica y reforzamiento de materiales.

A partir de entonces el número de publicaciones ha aumentado exponencialmente, señalando la gran versatilidad y facilidad de la técnica de electrohilado para producir fibras ultra delgadas de un diámetro uniforme y de gran longitud (**figura 2.2**). También se han reportado fibras de diferentes polímeros e incluso de cerámicos. Estas fibras tienen una enorme cantidad de aplicaciones; como por ejemplo en métodos de filtración, elaboración de ropa de seguridad, reforzamiento de materiales, creación de sensores, desarrollo de equipos electrónicos y aplicaciones médicas. Hoy en día se realizan investigaciones cada vez más ambiciosas en el campo de la nanotecnología por lo que el desarrollo de nanoestructuras y sus aplicaciones directas son el reto del actual investigador.

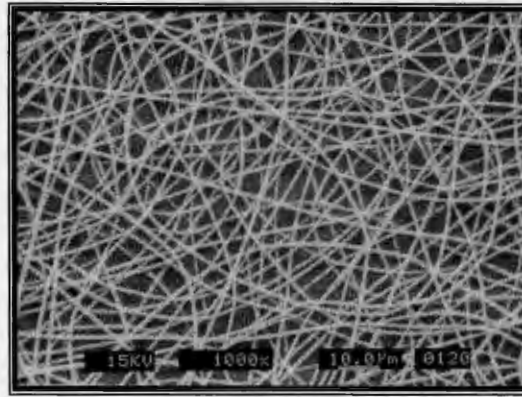


Figura 2.2 Fibras de PS elaboradas por Electrohilado

2.2 TEORÍA Y PROCESO

El proceso que consiste en la obtención de fibras de diámetros pequeños a partir de una solución polimérica, mediante la aplicación de un diferencial de potencial eléctrico elevado es conocido como electrohilado. Las fibras pueden elaborarse de la mayoría de los polímeros existentes en el mercado y las soluciones se pueden realizar con cualquier disolvente o incluso se puede trabajar con mezclas de disolventes¹⁰; es cuestión de encontrar un sistema y las variables específicas que cumplan con la morfología y diámetros que sean requeridos. Esta versatilidad del electrohilado para poder trabajar con distintos materiales incluyendo cerámicos y metálicos, ha incrementado el interés de la comunidad científica para asimilar la técnica por sus aplicaciones potenciales en diversos campos.

Las fibras producidas son ultra delgadas, otra interesante y atractiva propiedad de la técnica. Se pueden llegar a obtener diámetros en el intervalo de micras y todavía más pequeños hasta llegar al nivel de nanómetros, en este caso las fibras serán llamadas nanofibras; el grosor de la fibra puede ser manipulado dependiendo de las variables durante el proceso y las propiedades de la solución usada. Estas nanoestructuras tienen como características fundamentales una gran área interfacial y una extensa longitud; recordando que el proceso es continuo la fibra puede llegar a medir kilómetros a lo largo.

En el proceso de electrohilado, también está presente el fácil manejo y no representa un alto costo dentro de los parámetros de un laboratorio. Operar el equipo no representa gran problema, sólo hay que recordar que se trabaja con alto voltaje y mantener las condiciones de seguridad como en cualquier laboratorio.

Respecto al equipo necesario consta de 3 componentes primordiales de los cuales la fuente de poder representa la mayor inversión.

- Fuente de alto voltaje (1 a 50 kV)
- Tubos capilares o Jeringa y aguja.
- Superficie recolectora de fibras

Los demás materiales no representan altas inversiones, por lo que la técnica resulta muy económica respecto a los precios de otros materiales nanométricos que se encuentran en el mercado. Las **figuras 2.3 y 2.4** presentan las imágenes y esquema del Equipo respectivamente.



Figura 2.3 Componentes del equipo de electrohilado

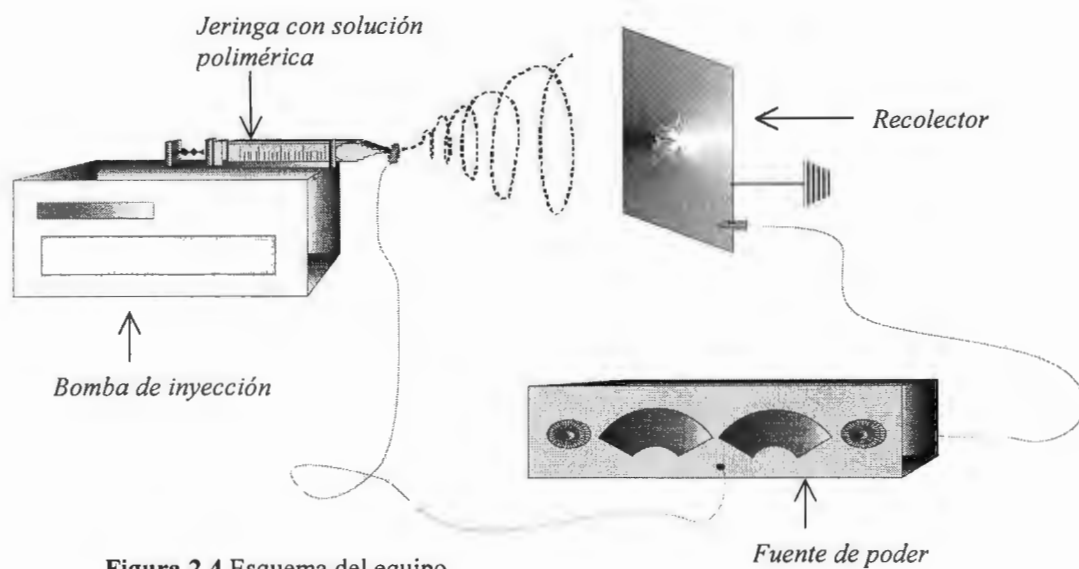


Figura 2.4 Esquema del equipo

Para su comprensión, la preparación de las pequeñas fibras se divide en tres pasos (**figura 2.5**) que se explicarán detalladamente a continuación.



Figura 2.5 Esquema del proceso de electrohilado

2.2.1 EXPULSIÓN DEL FLUJO POLIMÉRICO

La solución polimérica es llevada lentamente a la punta del capilar o de la aguja de la jeringa de manera que forme una pequeña gota en el extremo. El uso de una bomba de inyección con velocidad controlada es de gran ayuda por que regula la velocidad con que es inyectada la solución hacia el exterior. La aguja de la jeringa y el recolector aterrizado deberán estar conectados a la fuente de alto voltaje pero separados a una cierta distancia.

En el instante en que la solución llega a la punta de la aguja formando una gota en su extremo; el diferencial de potencial es incrementado, cargando la solución uniformemente. Las cargas distribuidas por toda la superficie de la matriz polimérica buscan desplazarse hacia el electrodo de diferente polaridad (recolector aterrizado) por consecuencia del campo eléctrico formado.

Bajo las condiciones anteriores, la gota de la solución sufre una serie de distorsiones en su morfología debido a la tensión superficial y a las fuerzas electrostáticas ocasionadas por las repulsiones entre las cargas en la superficie. Una protuberancia se empieza a formar donde las cargas se van acumulando rápidamente. Este pequeño depósito altamente cargado por unidad de área da lugar a una forma cónica, conocida como el "Cono de Taylor". (**figura 2.6**) Taylor⁵ reportó que este cono tiene una inclinación de 49.3°; aunque investigaciones recientes han demostrado que existen diversos ángulos y diversas formas esféricas.

Una vez que el incremento del diferencial de potencial aplicado llega a un punto crítico, necesario para vencer la tensión superficial del líquido, un flujo de la solución es expulsado del vértice del cono de Taylor marcando el inicio del proceso de Electrohilado. Este flujo es proyectado en dirección paralela al cono de Taylor y en un principio fluye con un comportamiento lineal.

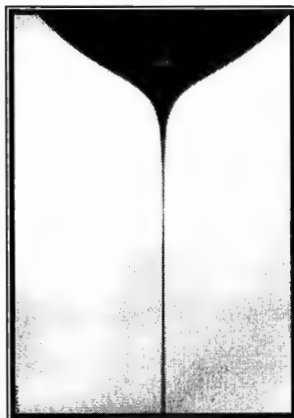


Figura 2.6 Cono de Taylor

2.2.2 DESARROLLO E INFLEXIONES VERTIGINOSAS

El flujo proyectado desde el vértice del cono es dirigido hacia el recolector con el fin de cerrar el circuito eléctrico. Las cargas contenidas en el flujo polimérico expulsado actúan como la fuerza impulsora que va desplazando velozmente el flujo. Durante esta pequeña travesía el flujo sufrirá una serie de movimientos sucesivos y vertiginosos (**figura 2.7**) en todas direcciones debido a la repulsión entre las cargas electrostáticas presentes produciendo una serie de inflexiones y estiramientos en el flujo; sin embargo la presencia de las fuerzas viscoelásticas del polímero intentan oponerse a la serie de estiramientos que sufre el flujo. Finalmente la combinación de todas estas fuerzas y la evaporación del solvente contribuyen a la gradual reducción del diámetro del flujo¹⁰.

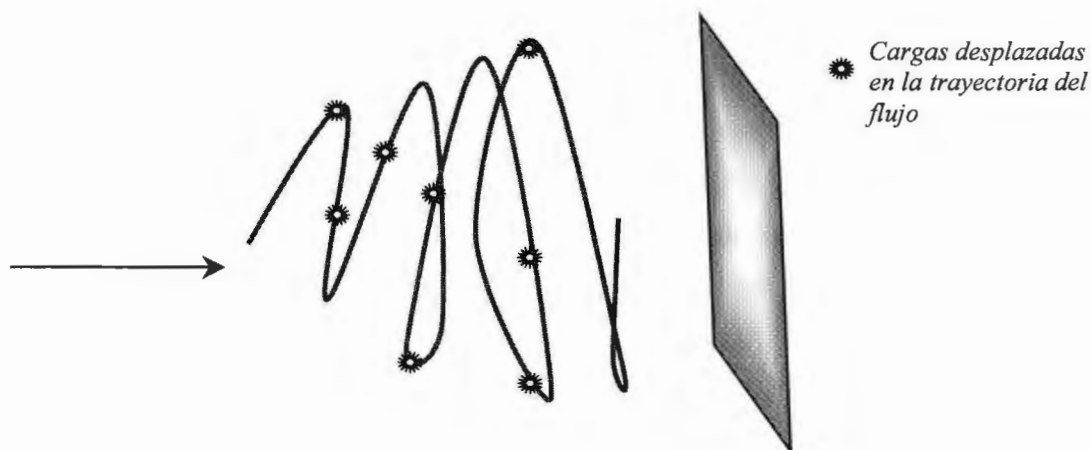


Figura 2.7 Inflexiones vertiginosas del flujo polimérico

Antes de 1999, la formación de las nanofibras era descrita por medio de la división o segmentación en varios y pequeños filamentos del flujo electrificado a consecuencia de la repulsión de las cargas electrostáticas en la superficie. Doshi y Reneker⁹, en base a la teoría anterior, argumentaban que el diámetro de las fibras iba disminuyendo por la continua repetición de este fenómeno; El incremento de la densidad de la carga eléctrica en los filamentos resultantes, cada vez más pequeños, daba lugar a la división en filamentos todavía más pequeños repitiendo esta acción hasta llegar al recolector plano aterrizado. La presencia repetitiva de este fenómeno junto a la evaporación del disolvente y los estiramientos del flujo, eran los factores más importantes para Reneker, en la obtención de las pequeñas estructuras lineales.

Sin embargo, recientes observaciones han demostrado que la disminución del diámetro se debe a los ágiles movimientos aleatorios del flujo electrificado. Shin y colaboradores¹¹ trabajaron con un equipo fotográfico de alta velocidad (tiempos de exposición por debajo de 1 ms) y se enfocó en la región donde comienza la inestabilidad del flujo proyectado. La primera impresión es la de un cono invertido el cual se va dividiendo en múltiples y pequeños filamentos; pero en un estudio más detallado usando el equipo fotográfico de alta velocidad, se observó que la forma cónica era únicamente el flujo inicial moviéndose de forma vertiginosa y aleatoria, parecida al movimiento brusco de un látigo (**figura 2.8**). Este comportamiento se desarrolla a grandes velocidades así que usando un equipo convencional daba lugar a interpretaciones erróneas.

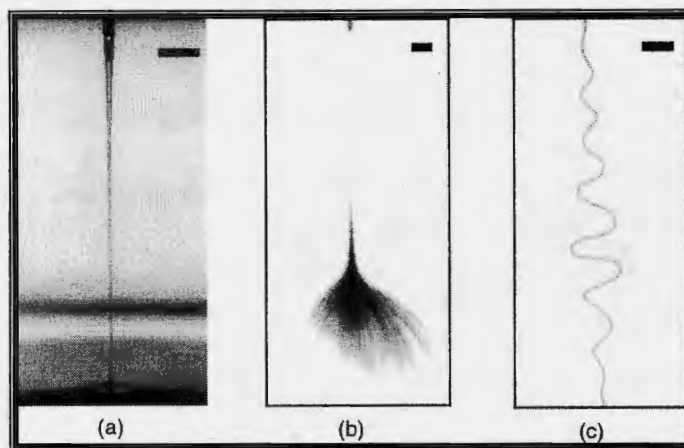


Figura 2.8 Imágenes del flujo polimérico¹¹.

(a) Estable. $E_{\infty} = 0.5$ kV/cm, $Q = 4$ ml/min, Escala 5mm.

(b) Inestable. $E_{\infty} = 0.67$ kV/cm, $Q = 0.1$ ml/min, Escala 5 mm, 1 ms exposición.

(c) Close-up del inicio. $E_{\infty} = 0.67$ kV/cm, $Q = 0.1$ ml/min, Escala 1 mm, 18 ns exposición

A consecuencia de esta situación numerosas observaciones experimentales y teorías electrohidrodinámicas se han presentado para desarrollar modelos matemáticos que ayuden a la comprensión del proceso de electrohilado. Una vez más Reneker y su grupo estudió este fenómeno y contribuyó a su comprensión proponiendo un modelo matemático viscoelástico para la trayectoria del flujo electrificado.

De acuerdo con Reneker y colaboradores¹². El flujo, después de un segmento recto relativamente corto, repentinamente presentará curvaturas suaves, que se convertirán en una serie de pliegues. Este comportamiento inestable aumentará velozmente con pliegues más grandes provocando estiramientos en el flujo. Los pliegues más alargados cambian, una vez más, en una serie de movimientos en espiral con diámetros crecientes hasta llegar a la superficie recolectora aterrizada (**figura 2.9**). La serie o ciclos de movimientos se repiten continuamente a una enorme velocidad durante el recorrido entre el inicio de la inestabilidad y el recolector. El comportamiento descrito anteriormente junto con la evaporación del disolvente, los estiramientos sufridos por los veloces pliegues del flujo y el recorrido en espiral afectan en el diámetro del flujo creando así fibras ultra delgadas.

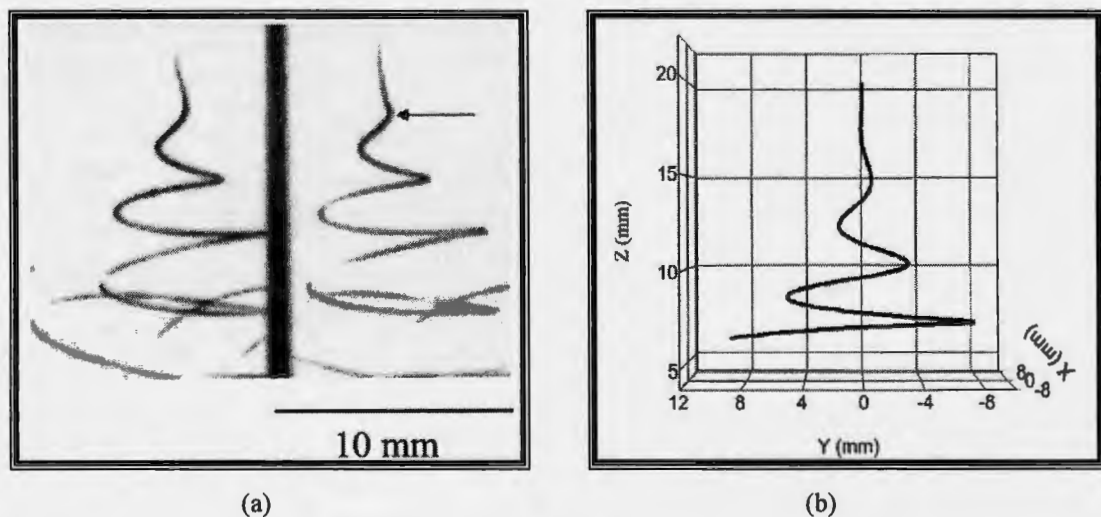


Figura 2.9 Curvaturas del Flujo polimérico¹²
 (a) Imágenes estereográficas a 0.25 ms de exposición
 (b) Reconstrucción 3-D

Otro aspecto importante de esta tendencia es la de aumentar considerablemente la longitud de la trayectoria recorrida por la fibra, es decir, la distancia en línea recta en centímetros se convierte en metros o kilómetros por la enorme cantidad de pliegues y desplazamientos en espiral que recorre el flujo antes de llegar al recolector ayudando así al incremento de ciclos de movimientos y elaborando fibras con diámetros en el intervalo nanométrico.

2.2.3 RECOLECCIÓN DE LA FIBRA

En la parte final del proceso, la fibra totalmente solidificada y con una presencia mínima de disolvente es depositada en unas estructuras que deberá estar aterrizada y conectada al otro electrodo de la fuente de poder. Entre la extensa variedad de recolectores podemos encontrar de dos tipos Fijas y en Movimiento, estos diseños de recolectores están hechos de metales como aluminio, cobre, etc. Las estructuras fijas son las más comunes y consisten en láminas, platos, barras paralelas; pueden existir tantos diseños conforme a la imaginación y la creatividad de los investigadores. Dalton y colaboradores¹³ reportaron la elaboración de un recolector con dos anillos de cobre para obtener un conjunto de nanofibras alineadas paralelamente (**figura 2.10**).

Las estructuras en movimiento son cilindros o platos giratorios que actúan como rodillos donde las fibras se van hilando gradualmente adquiriendo cierta alineación paralela. Katta¹⁴ y colaboradores diseñaron un recolector con varios cables de cobre separados a corta distancia formando una estructura cilíndrica giratoria, las fibras al depositarse presentaron una gran alineación paralela con la finalidad de elaborar estructuras con propiedades ópticas y eléctricas.

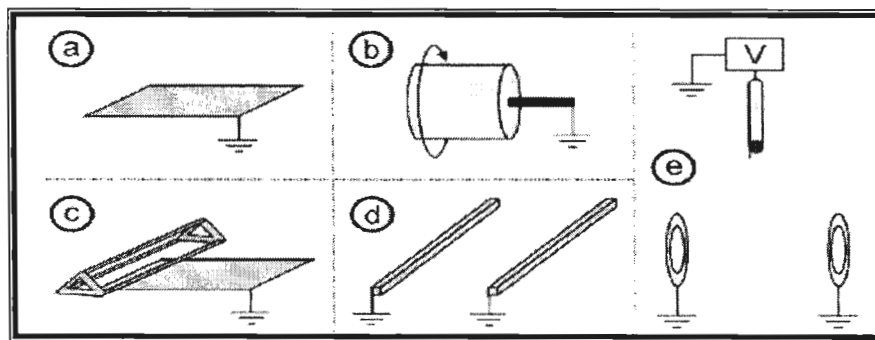


Figura 2.10 Diferentes diseños de Recolectores¹³

- a) Superficie lisa b) Cilindro giratorio c) Estructura triangular junto a superficie lisa
 d) Barras paralelas e) anillos duales

2.3 CONTROL DE LA MORFOLOGÍA DE LA FIBRA

A partir del éxito obtenido, con la técnica conocida como electrohilado, para elaborar nanofibras y del conocimiento de sus aplicaciones potenciales para desarrollar nuevos materiales para trabajos sofisticados. Cada vez más investigadores han estudiado más a fondo los aspectos químicos y físicos que influyen en el desarrollo de las fibras. Muchos investigadores se han esforzado por comprender el proceso de la elaboración de las fibras para exponer explicaciones confiables, además de experimentar con todas las variables y

materiales posibles; con el fin de relacionarse con el manejo de la morfología del producto. Durante el desarrollo de la técnica, las fuerzas electrostáticas y el comportamiento viscoelástico del polímero afectan indudablemente la preparación de fibras. Por lo que hay dos tipos de variables (**tabla 2.1**) que influyen notablemente: Variables del proceso y propiedades de la solución^{15,16}

ELECTROHILADO	
VARIABLES DEL PROCESO	PROPIEDADES DE LA SOLUCIÓN
Voltaje aplicado	Concentración (viscosidad)
Velocidad de alimentación	Conductividad eléctrica de la solución
Distancia aguja-recolector	Volatilidad del solventes

Tabla 2.1 Parámetros del proceso de electrohilado

2.3.1 VARIABLES DEL PROCESO

❖ Voltaje Aplicado

Las nanofibras serán producidas por electrohilado, solamente si el voltaje aplicado llega al punto crítico donde vence a la tensión superficial de la solución para que el flujo polimérico sea proyectado. El diferencial de potencial eléctrico es una variable que ha sido demasiado estudiada pero todavía no se tienen conclusiones convincentes a cerca de su influencia en la morfología de la fibra; los investigadores tienen opiniones diferentes sobre sus efectos. En electrohilado, el desplazamiento de las cargas por todo el sistema es producido por el voltaje aplicado y está profundamente relacionado con el flujo polimérico que es proyectado hacia el recolector plano aterrizado, por lo tanto un aumento o una disminución en el voltaje afectarán notablemente la cantidad de flujo polimérico que se desplaza. Trabajando con voltajes de baja magnitud la fibra no podrá ser formada, pues no cuenta con la energía necesaria para iniciar la formación de la fibra; mientras que el uso de un voltaje excesivo, podría ocasionar problemas al equipo y una enorme inestabilidad al flujo polimérico proyectándolo lejos del recolector aterrizado.

Deitzel¹⁷ demostró que el incremento gradual del voltaje aplicado causa distorsiones en el cono de Taylor, lugar donde se origina el flujo polimérico, disminuyendo su volumen y en algunos casos desapareciéndolo totalmente; entonces la fibra se originará sobre la superficie de la solución. Este cambio en el inicio de la fibra producirá efectos no deseados en la fibra, pues afectará totalmente la morfología y estructura de la fibra. A medida que el

voltaje se incrementa se observará la aparición de pequeñas formaciones esféricas a lo largo de las fibras con un aspecto parecido al de un collar de perlas. Sin embargo, otros investigadores han reportado un comportamiento totalmente distinto con el manejo de esta variable. En los experimentos realizados por Baumgarten⁷ reportó pequeños cambios en el diámetro de la fibra al variar el voltaje aplicado durante la producción de Fibras de poliacrilonitrilo. Megelski¹⁸ realizó varias pruebas para conocer la relación entre el voltaje aplicado y el diámetro de la fibra experimentando con poliestireno reportando una disminución en el diámetro de las fibras obtenidas al incrementar el diferencial de potencial eléctrico.

Esta diversidad de opiniones no ha logrado concretar una conclusión que satisfaga a todos los investigadores, por lo que se ha propuesto que la naturaleza de los materiales usados podría influir junto a la magnitud del voltaje aplicado para modificar la morfología y estructura. La idea que está ampliamente aceptada es que al incrementar el diferencial de potencial eléctrico habrá un aumento en la velocidad con que la fibra se va depositando en el recolector debido a un incremento de masa desplazada en el flujo polimérico proyectado.

❖ **Velocidad de Alimentación**

La velocidad con que es desplazada la solución polimérica a través de la jeringa hasta la punta de la aguja, es de gran importancia ya que afecta la velocidad con que es expulsado el flujo polimérico. Una velocidad muy lenta ayuda al proceso, impulsando de forma homogénea al flujo y así mantener un volumen constante en la gota de solución que se crea en el extremo de la aguja. Lo anterior permite un excelente comportamiento en el inicio del proceso. Con un incremento desmesurado de la velocidad de alimentación, se puede llegar a entorpecer el flujo del proceso y llegar a crear defectos en las fibras producidas o lanzar gotas contra el recolector, humedeciendo el producto. Megelski¹⁸ realizó varios experimentos con esta variable y estudió la morfología resultante trabajando con fibras de poliestireno. Él concluyó que al incrementar la velocidad de alimentación con que la solución era inyectada, las fibras presentaban un aumento en sus diámetros así como también la presencia de formaciones esféricas o nudos a lo largo de la fibra.

❖ **Distancia Aguja - Recolector**

La morfología de las fibras sufre alteraciones pequeñas al modificar esta variable. En una mayor distancia incrementa el tiempo en que se van depositando las fibras sobre el recolector, también permite un mayor tiempo para evaporar el disolvente y los ciclos de

inestabilidad son más largos. Algunos científicos concuerdan que las soluciones acuosas requieren más tiempo de secado por lo que es recomendable usar mayores distancias en el desarrollo de la técnica y cuando se trabaja con disolventes volátiles se debe reducir la distancia. Esta variable también afecta la morfología, pues en distancias menores pueden aparecer las formaciones esféricas o puede dar lugar a la formación de cintas. Es importante tener en cuenta la influencia de la distancia entre la aguja y el recolector porque una distancia excesiva puede interferir con la formación de la fibra, teniendo que incrementar el voltaje innecesariamente. Megeleski¹⁸ estudió el efecto en la formación de las fibras al disminuir la distancia aguja recolector, observando un incremento en las deformaciones esféricas al disminuir la distancia sin existir muchos cambios en el diámetro de la fibra.

2.3.2 PROPIEDADES DE LA SOLUCIÓN

❖ Conductividad Eléctrica de la Solución

En el proceso de electrohilado el disolvente es uno de los principales contribuyentes en las propiedades de la solución, en este caso la conductividad. Para elevar la densidad de carga en las soluciones se han añadido sales que al disolverse en el sistema forman iones que incrementan las cargas eléctricas en el flujo polimérico ocasionando una mayor serie de movimientos en el periodo de formación de la fibra; reduciendo así el diámetro. Fong y colaboradores¹⁹, agregaron sales de NaCl a una solución de PEO y observaron una disminución el diámetro de las fibras. Por otro lado Zong y colaboradores²⁰, demostraron los efectos de la adición de algunas sales como: KH_2PO_4 , NaH_4PO_4 y NaCl; en la morfología y diámetro de nanofibras; las muestras obtenidas no presentaban deformaciones esféricas y el intervalo de los diámetros se ubicaba entre los 200 nm y 1000 nm. Ellos concluyeron que los iones con menores radios atómicos, presentaban mayor movilidad y mayor densidad de carga en el flujo reduciendo así los diámetros.

❖ Volatilidad del Disolvente

Durante la formación de las estructuras lineales, sucede una evaporación rápida del disolvente; la separación de las fases se da en un breve tiempo, entre la expulsión del flujo y la llegada al recolector aterrizado. La volatilidad del disolvente presenta una influencia importante pues determina la velocidad de evaporación y el tiempo de secado, esta situación puede variar enormemente los diámetros y modificar la morfología. El uso de disolventes con bajos puntos de ebullición puede entorpecer el inicio de la formación de la fibra mientras que temperaturas altas necesitarán de un mayor voltaje.

En los experimentos realizados por Megelski y colaboradores¹⁸, trabajaron con varios disolventes. El CS₂ fue el disolvente de menor punto de ebullición presentando problemas en la creación de la fibra; en este sistema se formaron las fibras con los diámetros más grandes, además de que se encontraron porosidades de gran tamaño. Mientras que en los experimentos con disolventes de menor volatilidad se reducía el diámetro y la presencia de porosidades iban disminuyendo hasta desaparecer.

❖ **Concentración de la Solución (Viscosidad)**

Es el parámetro más importante dentro de la elaboración de las soluciones y también durante todo el proceso de electrohilado. La concentración está muy relacionada a la viscosidad al variar directamente proporcional, y sitúan los límites para una uniforme morfología de las fibras; todo el proceso puede verse afectado si no se trabaja con una concentración adecuada ya que debe existir un balance entre las fuerzas electrostáticas de las cargas y las fuerzas viscoelásticas del polímero. Con la experimentación con soluciones sumamente diluidas las cargas eléctricas tienen una mayor movilidad dentro del sistema ocasionando la fragmentación del flujo polimérico, que sumado a la tensión superficial del líquido se proyectarán gotas sobre el recolector aterrizado. Mientras que en el caso de una solución muy concentrada la preparación será entorpecida debido a la alta viscosidad.

Algunos investigadores^{18,20} han reportado que incrementando ligeramente la concentración partiendo de una solución diluida, resulta en la elaboración de fibras con formaciones esféricas; pero si la concentración va en aumento la presencia de las deformaciones va disminuyendo hasta desaparecer. Sin embargo al seguir incrementado la concentración, el diámetro de la fibra va en aumento obteniendo también distribuciones de diámetros más estrechas.

Durante la experimentación con poliamidas²¹, se observó un comportamiento similar al incrementar las concentraciones; reportando un punto crítico donde la proyección de gotas desaparece y ocurre la producción de fibras con menor diámetro pero con la presencia de malformaciones o nudos. También se realizaron estudios con poliamidas de diferente peso molecular, observándose una estrecha relación con la viscosidad. Las soluciones con polímeros de mayor peso molecular, producen fibras con pequeños diámetros a menores concentraciones que las poliamidas de menor peso molecular.

Con la variación de este parámetro se pueden obtener diversas morfologías en las estructuras lineales y representa también la variable más importante para el control del diámetro de las fibras.

2.4 PROPIEDADES ÚNICAS DE LAS NANOFIBRAS

Estas nanoestructuras poseen un extenso número de propiedades que los distinguen de otros tipos como: cables, cinturones, anillos, barras o tubos; que suelen ser producidos o sintetizados por métodos complicados y costosos.

La propiedad más desigual con las otras estructuras es su colosal longitud. El proceso de electrohilado produce la fibra sin interrupciones, lo que hace suponer que la fibra llegue a medir kilómetros en longitud; y puede ser tan larga como funcione el equipo. Esta propiedad tiene diferentes aplicaciones, por ejemplo: la depositación de las fibras en forma aleatoria por todo el recolector llega a formar una fina capa con espacios vacíos, creando una estructura semejante a una red con poros micrométricos²². Esta formación es de gran ayuda para la elaboración de filtros mejorados que reduzcan la concentración de polvo en las minas para mejorar las condiciones de trabajo. Las aplicaciones de estas estructuras solo están limitadas por la creatividad de los investigadores; por ejemplo Pawloski y colaboradores²³ presentaron el uso de esta técnica con polímeros electroactivos para simular la textura de la piel de un ala de un pequeño vehículo volador, obteniendo el menor peso posible del vehículo. Además de la estructura anterior también se pueden obtener cierta alineación en las fibras; Xia y Li²⁴ demostraron el acomodamiento de las fibras en una o dos direcciones creando pequeños espacios vacíos en el recolector. A consecuencia se pueden controlar la ubicación de las fibras con diferentes posiciones del recolector.

Otra fascinante propiedad es su alta área interfacial; comparada con fibras elaboradas por extrusión o procesos de hilado, las fibras poseen un diámetro mucho más diminuto y una mayor relación área/volumen incluso llegando a obtener fibras con diámetros por debajo de los 50 nm. Estos materiales tienen aplicaciones potenciales en diversos campos de la ciencia moderna, pueden dispersarse en otras matrices poliméricas y desarrollar propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, ópticas; o bien pueden usarse en diferentes procesos con aplicaciones específicas a nivel nanométrico.

Finalmente, otra cualidad de suma importancia es la variedad de materiales con los que se puede trabajar con esta técnica. La mayoría de los materiales poliméricos pueden ser usados para elaborar estas nanofibras^{10,15}. Sin embargo Dharmaraj y colaboradores²⁵, reportaron la elaboración de finas fibras cerámicas; con la ayuda del PVAc obtuvo fibras con NiTiO₃ en su interior, después las sometió a altas temperaturas calcinando el polímero. La estructura de gran longitud fue conservada por la muestra, pero sin la presencia polimérica, obteniendo así fibras de NiTiO₃.

2.5 APLICACIONES DE LAS NANOFIBRAS

En la actualidad se han encontrado aplicaciones potenciales para este nuevo tipo de nanoestructuras en la mayoría de los campos de la ciencia moderna^{16,15,23} se pueden desarrollar andamios para regenerar tejidos musculares u óseos^{26,27,28} hasta ser usados como sensores mediante la elaboración de fibras con indicadores fluorescentes²⁹; además se han publicado usos y estudios en campos tan diferentes como reforzamiento de compositos^{17,30}; aplicaciones en medicina con polímeros biocompatibles o agentes antibacterianos^{20,31,32}; liberación localizada de fármacos³³; tecnología en ropa deportiva o de seguridad³⁴; soporte de sistemas catalizadores^{31,35,36,37}; o como especie de moldes nanométricos (“templates”) para crear fibras o tubos, de materiales cerámicos, metálicos de otros polímeros o incluso de carbón^{38,39,40}. A continuación se listaran algunas de las principales aplicaciones publicadas en la **figura 2.11** siguiente.



Figura 2.11 Aplicaciones de Nanofibras en diversos campos de la ciencia

2.6 INCORPORACIÓN DE NANOESTRUCTURAS A LAS NANOFIBRAS

Como se ha mostrado anteriormente la técnica de electrohilado es una técnica muy versátil. Además de que se han realizado numerosos estudios sobre las distintas variables involucradas en el proceso, morfologías obtenidas, mezclas de materiales poliméricos y aplicaciones potenciales en la mayoría de los campos de la ciencia. Sin embargo, la incorporación de estructuras de menor tamaño en las nanofibras es un tema que no se ha explorado lo suficiente; por ello en este trabajo se hace énfasis en esta situación con la finalidad de obtener mejores morfologías, diámetros uniformes y novedosas propiedades. Diferentes tipos de compuestos, dos de ellos fueron nanopartículas (estructuras de menor tamaño que las fibras); mientras que el tercero fue una molécula; (**figura 2.12**) fueron utilizados para su dispersión en las nanofibras. A continuación se explica más detalladamente, las propiedades de cada uno de estos materiales a incorporar.

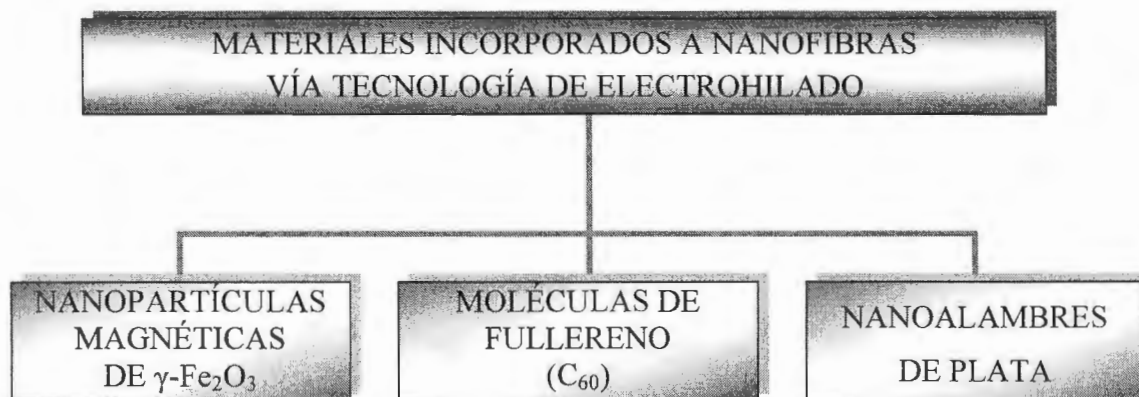


Figura 2.12 Nanomateriales a dispersar en la nanofibras

2.7 FERROFLUIDO (NANOCRISTALES DE $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Este tipo de materiales forman parte de una nueva generación de materiales magnéticos con propiedades novedosas. Los ferrofluidos consisten en nanopartículas magnéticas coloidales dispersas y estabilizadas en un líquido portador como lo son el agua, alcohol, hidrocarburos o aceites.



Figura 2.13 Ferrofluido bajo la influencia de un campo magnético

Los ferrofluidos tienen como característica principal la combinación del comportamiento normal de un líquido, con viscosidad semejante al del agua; durante este estado las partículas se encuentran dispersadas aleatoriamente por todo el fluido sin presentar señales de magnetización. Pero cuando un campo magnético externo es aplicado, estas partículas se alinean en dirección a las líneas del campo magnético, generando momentos magnéticos en el fluido como si fuera un material ferromagnético (**figura 2.13**). Los ferrofluidos a menudo son referidos como un material superparamagnético. Estos fenómenos producidos en el interior del ferrofluido modificarán la macroestructura del material produciendo cambios en su viscosidad y forma. La estabilización de los ferrofluidos se logra mediante el recubrimiento de las partículas magnéticas con moléculas de un surfactante de cadena larga. La tarea del surfactante es producir la repulsión entrópica necesaria para vencer la intensa atracción de Van der-Waals entre las partículas que de otra forma producirían una aglomeración de partículas y la consecuente inestabilidad coloidal creando una precipitación (**figura 2.14**).

Las nanopartículas magnéticas contenidas en estos materiales son de aproximadamente de 5 a 10 nm y generalmente están compuestas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) o magnetita (Fe_3O_4). Su aspecto en general adquiere tonalidades ámbar hasta café oscuro, es una solución homogénea y estable en condiciones normales; sin embargo bajo el efecto de un campo magnético forma estructuras sólidas definidas acomodadas en cierto orden.

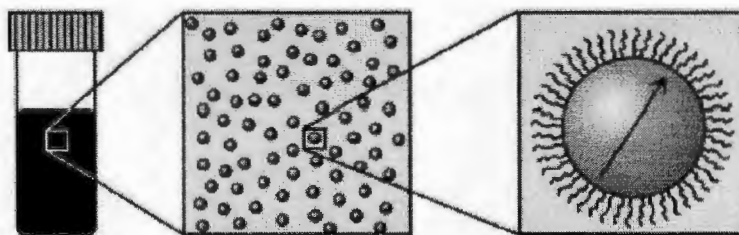


Figura 2.14 Nanopartículas magnéticas dispersadas y estabilizadas con surfactante

Dentro del sistema de un ferrofluido existe un balance entre los tres tipos de fuerzas presentes; primero se encuentran las fuerzas repulsivas ocasionadas por la capa que, rodea a las nanopartículas, formada por el surfactante que evita la aglomeración; Las fuerzas de atracción de Van der Waals y las interacciones magnéticas dipolo – dipolo que pueden ser de atracción o repulsión dependiendo de la orientación de los momentos dipolo⁴¹.

2.7.1 MAGNETISMO

Para una mejor comprensión sobre los fenómenos magnéticos ocurridos en el ferrofluido y una mejor explicación del comportamiento superparamagnético continuación se dará una breve introducción al magnetismo.

El magnetismo tiene una naturaleza bipolar, siempre se encuentran dos polos magnéticos o centros del campo magnético, separados una distancia determinada, y este comportamiento bipolar se extiende hasta los pequeños dipolos magnéticos encontrados en algunos átomos. El campo magnético se produce o bien por materiales imanados (metales como hierro, cobalto y níquel una vez imanados a temperatura ambiente pueden generar un fuerte campo magnético a su alrededor) o por conductores portadores del corriente eléctrica. Las unidades usadas para medir las magnitudes magnéticas son:

<i>Magnitud magnética</i>	<i>Unidad de SI</i>	<i>Unidad cgs</i>
B Inducción Magnética	Weber/metro ² (Wb/m ²) o tesla (T)	Gauss (G)
H Campo Aplicado	Amperio/metro (A/m)	Orsted (Oe)
M Imanación	Amperio/metro (A/m)	Emu/cm ³

Tabla 2.2 Unidades Magnéticas

La inducción magnética B que es la suma de un campo aplicado H y el campo externo proveniente de la imanación de un objeto dentro del campo. Las unidades del S.I. son más usadas para documentos aplicados a la ingeniería, mientras que las unidades cgs son más usadas en artículos y reportes científicos.

2.7.2 TIPOS DE MAGNETISMO

Diamagnetismo; ocurre cuando un campo magnético desequilibra los ligeramente los electrones de los orbitales creando pequeños dipolos magnéticos en los átomos que se oponen al campo aplicado. El diamagnetismo produce una susceptibilidad magnética negativa muy débil.

Paramagnetismo; ocurre cuando los materiales presentan una pequeña susceptibilidad magnética positiva por la presencia de un campo magnético; pero el efecto desaparece cuando se elimina este campo. Este tipo de magnetismo se produce por alienación individual de los momentos bipolares magnéticos de los átomos o moléculas bajo la acción de un campo aplicado, puesto que la agitación térmica distribuye aleatoriamente la dirección de los dipolos magnéticos, un incremento en la temperatura disminuye el efecto paramagnético.

Ferromagnetismo; este comportamiento se presenta en el hierro, cobalto y níquel que son los únicos tres metales, que una vez imanados a temperatura ambiente pueden generar un intenso campo magnético a su alrededor, manteniendo la imanación aun cuando el campo magnético sea retirado.

Las propiedades ferromagnéticas de los elementos de transición: Fe, Co, y Ni; son debidos al modo en el que los espines de los electrones desapareados se alinean en la red cristalina. En la mayoría de los elementos los electrones de los átomos están apareados de forma que se cancelan los momentos magnéticos: positivo y negativo, sin embargo los electrones desapareados de capas electrónicas internas pueden tener pequeños momentos bipolares positivos, como en el caso de los electrones $3d$ del hierro, cobalto y níquel. Estos electrones internos ubicados en la capa $3d$ son los responsables del magnetismo. El hierro cuenta con cuatro electrones desapareados, el cobalto tiene tres y el níquel dos.

A temperatura ambiente los espines de los electrones $3d$ de átomos adyacentes se alinean en una dirección paralela que solo ocurre en regiones microscópicas denominadas dominios magnéticos, si los dominios están orientados al azar no se generará imanación neta. La alineación paralela de los dipolos magnéticos en los elementos mencionados es debido a la formación de un intercambio positivo de energía entre ellos, para ellos es necesario que la razón del espaciado atómico respecto al diámetro de la orbita $3d$ este en un intervalo de 1.4 a 2.7. Por tanto el Fe, Co y Ni son ferromagnéticos pues son los únicos elementos que cumplen con estas condiciones.

Antiferromagnetismo; en presencia de un campo magnético, los dipolos magnéticos se alinean por sí mismos en direcciones opuestas.

Ferrimagnetismo; en algunos materiales cerámicos, iones diferentes poseen distinta magnitud para sus momentos magnéticos y cuando estos momentos se alinean de forma antiparalela, se produce un momento magnético neto en una dirección. A este tipo de materiales se les denomina ferritas, en el cual se ubican los óxidos de hierro.

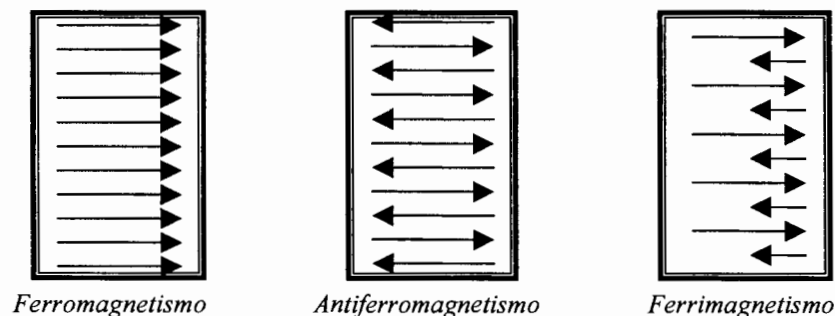


Fig. 2.15 Alineaciones en los tipos de magnetismo

2.7.3 DOMINIOS MAGNÉTICOS

Cuando se aplica un campo magnético a un material ferromagnético, Los dominios magnéticos cuyos momentos iniciales se encuentran paralelos al campo magnético, crecen a expensas de los dominios menos favorables orientados. El crecimiento de los dominios se produce por movimientos de las paredes de los dominios, cuando este termina y el campo aplicado aumenta sustancialmente, ocurre la rotación del dominio. Cuando se elimina el campo aplicado, la muestra imanada permanece imanada, aunque se pierde algo de imanación debido a la tendencia de los dominios a rotar su alineación original. Para eliminar la imanación es necesario aplicar un campo magnético negativo que la reduzca hasta cero, a esta magnitud se le conoce como coercitividad (H_c).

Existe una relación entre el tamaño de la partícula magnética y la cantidad de dominios magnéticos. Generalmente partículas magnéticas de gran tamaño contienen mayor cantidad de dominios (MD). A medida que el tamaño de la partícula va disminuyendo se alcanzará un tamaño crítico en donde la formación de paredes entre los dominios se ve energéticamente desfavorecida formando un dominio único (SD) en la partícula. Este dominio único es uniformemente imanado hasta la inducción de saturación⁴². Los materiales con múltiples dominios (MD) son materiales blandos pues necesitan de baja energía para mover las paredes de los dominios presentando coercitividades pequeñas; caso contrario con los de un dominio único, materiales duros, que requiere de mayor energía para rotar el dominio poseyendo una alta coercitividad. En la **figura 2.16** se muestra el efecto del tamaño de partícula en la coercitividad. Un punto máximo ocurre en el intervalo de dominio único; mientras que al aumentar el tamaño de partículas la coercitividad disminuye por la cantidad de dominios y el comportamiento es el mismo al disminuir el tamaño pero debido al efecto térmico que desalinea a las partículas magnéticas.

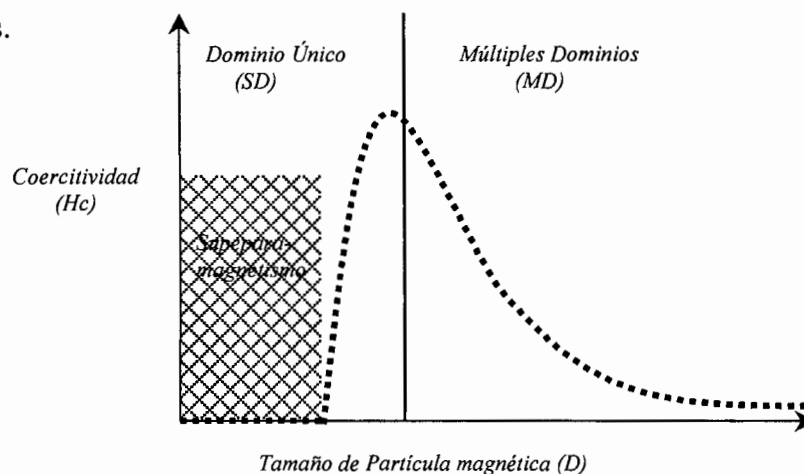


Figura 2.16 Gráfica del comportamiento superparamagnético

2.7.4 COMPORTAMIENTO SUPERPARAMAGNÉTICO

Recordemos que la maghemita, partícula contenida en el ferrofluido, es un material ferrimagnético; pero al disminuir su tamaño en el intervalo nanométrico su comportamiento magnético cambia. Conforme el tamaño de la partícula magnética disminuye, otro punto crítico aparece donde la coercitividad es igual a cero. En este punto la partícula se vuelve superparamagnética⁴²². En este tipo de comportamiento, no existe magnetización durante la ausencia de un campo magnético; sin embargo cuando es aplicado el campo se presenta la alineación de los momentos magnéticos presentes, cuando el campo aplicado es retirado los momentos pierden su alineación instantáneamente debido a la baja coercitividad. Esta conducta es análoga al paramagnetismo, excepto que en este caso no se refiere a un solo átomo, sino a toda una partícula que representa un dominio único; nombrando a este comportamiento como superparamagnético.

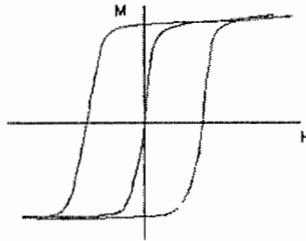


Figura 2.17 Curva de histéresis, material superparamagnético (línea azul).

Este comportamiento magnético es la característica principal de los ferrofluidos, presentado aplicaciones potenciales en equipos electrónicos como copadoras, impresoras, bocinas hasta aplicaciones médicas como el transporte y depósito de medicamentos en el cuerpo humano.

2.8 FULLERENO O BUCKYMINSTERFULLERENO (C₆₀)

Actualmente es conocida mundialmente a la familia de fullerenos, como un conjunto de moléculas que desarrollan estructuras esféricas huecas hechas exclusivamente de carbón. En el año de 1985 fue descubierto el miembro menor de la familia: C₆₀ “La Buckybola” o “Buckyminsterfullereno”⁴³. Nombrándolo así en honor al arquitecto Richard Buckminster Fuller quién diseñó los “domos geodésicos” en la Expo Montreal en 1967; que poseen una estructura similar a esta molécula. Los fullerenos son considerados como otra y relativamente nueva forma alotrópica del carbono; pues antes de su descubrimiento solo se conocían el diamante y el grafito.

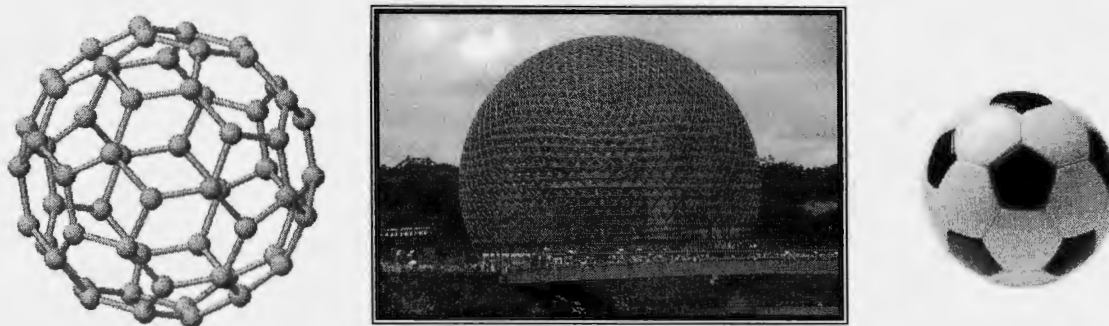


Figura 2.18 Imágenes de molécula del C_{60} , Domo Expomontreal 1967 y balón de fútbol.

El fullereno consta de 60 moléculas de carbono donde cada átomo está unido a otros tres con hibridación sp^2 , creando una estructura de 12 pentágonos y 20 hexágonos, lo que curva los planos y permite el arreglo de una forma esférica; esta organización presenta geometría similar a la de un balón de fútbol, por lo que también se le conoce como futboleno.

2.8.1 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES

El aspecto de este compuesto es un polvo fino de color negro en condiciones normales, inodoro, estable con el aire. Muestra solubilidad en disolventes orgánicos como el tolueno, disulfuro de carbono, o-diclorobenceno y xileno⁴⁴ debido a su enlace intermolecular débil, y no en disolventes polares. Al disolverse en tolueno se torna de color rosa/violeta.



Figura 2.19 Polvos y solución del C_{60} en tolueno

Las esferas de fullereno tienen diámetros de 7-15 Å, de 6 a 10 veces mayor que el diámetro de un átomo típico y además son bastante estables, para destruirlos se necesitan temperaturas mayores de 1000 °C. La propiedad más importante de la estructura C_{60} es su alta simetría; en esta hay 120 operaciones de simetría, tales como rotaciones de eje o reflexiones de plano, ello hace que la molécula C_{60} sea la más simétrica.

Químicamente la molécula C_{60} es muy electronegativa y se asocian fácilmente con compuestos con átomos donadores de electrones tales como los halógenos. Esto es debido a que los átomos del fullereno se encuentran unidos por orbitales híbridos sp^2 . La cero valencia de electrones permite que se tenga un fuerte sistema de localización de electrones π , comportándose como un alqueno deficiente de electrones. Este sistema afecta a las reacciones químicas del futboleno pues no reaccionan de manera aromática (superbenceno), sino muestran un comportamiento alifático.

Una de las propiedades más sorprendentes de los fullerenos es que se pueden introducir átomos de elementos en el hueco existente en el interior de la molécula (**figura 2.20**) y se ha comprobado que la radiación láser no extrae los átomos de metal que son capturados dentro de la estructura. El espacio dentro de la jaula del C_{60} puede ser tan grande que se puede introducir todo tipo de átomos de la tabla periódica.

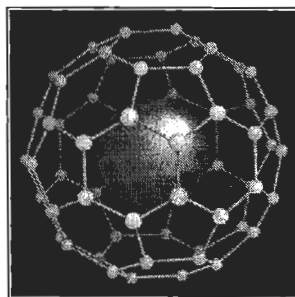


Figura 2.20 Molécula atrapada en el interior del C_{60}

2.8.2 APLICACIONES

Entre las múltiples aplicaciones se encuentran; el desarrollo de celdas solares orgánicas: con polímeros sintetizados de fullereno para utilizarlos como dispositivo de conversión de energía solar. En los dispositivos orgánicos fotovoltaicos, la transferencia del electrón fotoinducido de la molécula donadora a la aceptora genera moléculas de carga, lo cual si se preparan capas ultra delgadas de C_{60} como aceptores de electrones sobre silicón se pueden obtener celdas solares orgánicas flexibles.

En el campo de superconductores la buckybola sólida y cúbica esta representada por esferas que contienen espacios amplios entre cada molécula de fullereno, y ya que cada C_{60} tiene disponibles tres espacios (un octahédrico y dos tetrahédricos) diferentes átomos de otros elementos podrían llenar el hueco. Cuando los espacios son llenados con iones alcalinos como el litio, sodio, potasio, rubidio o cesio, se producen superconductores A_3C_{60} a temperaturas de 10 a 40 °K.

Existen aplicaciones potenciales en medicina⁴⁵, los fullerenos pueden ser usados como antioxidantes o esponjas químicas que retiren toxinas letales en el área cerebral eliminando desórdenes neurodegenerativos como el Alzheimer o Parkinson. La intercalación de estas moléculas en membranas biológicas ha demostrado un efecto antibacterial; así como también es capaz de colocarse en el sitio activo de ciertas enzimas vitales para el virus de inmunodeficiencia humana, inhibiendo su acceso.

El C₆₀ puede absorber un gran número de átomos de hidrógeno, casi cada hidrógeno por cada átomo de carbono, sin deshacer la estructura del fullereno, formando un mejor medio de almacenamiento de hidrógeno. Este hecho posibilita un óptimo desarrollo de nuevas baterías y hasta celdas de combustible para automóviles que no contaminen.

2.9 NANOALAMBRES DE PLATA

En el amplio y novedoso mundo de la nanotecnología, se encuentran una extensa variedad de nanoestructuras; entre ellas encontramos, además de las fibras, alambres, tubos, barras y cintas. La formación de estas morfologías nanométricas se da por medio de la cristalización, proceso conocido por el hombre desde hace mucho tiempo. Este proceso se divide en dos pasos: nucleación y crecimiento. A medida que la concentración se incrementa en una celda base (átomos, iones o moléculas) se empezarán a añadir pequeños clusters o núcleos, desarrollando una nucleación homogénea; a continuación mediante un correcto suministro de más bloques, la celda base llega a convertirse en una semilla mostrando un crecimiento en una estructura más grande⁴⁶.

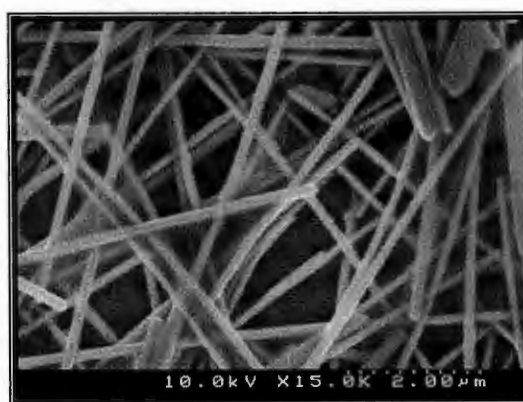


Figura 2.21 Imagen SEM, Nanoalambres de Plata⁴⁷

Estas nanoestructuras se han preparado a partir de diferentes materiales metálicos como el oro y la plata, obteniendo también otras formas interesantes como esferas, cubos, o platos triangulares. La posibilidad de un control absoluto en la morfología de las estructuras

metálicas todavía no se ha reportado; por lo que existen diferentes métodos para la obtención de una o dos morfologías diferentes. En este proyecto se optó por el uso de los nanoalambres de plata para colocarlos en el interior de la fibra. En la **figura 2.21** se muestra una fotografía por SEM de estas nanoestructuras.

Wiley y colaboradores⁴⁸, reportaron una síntesis para elaborar nanoestructuras de plata con distintas morfologías bien definidas y a gran escala; este proceso es conocido como “Reducción con poliol y estabilización con polímero”. La versatilidad de este proceso radica en la variación de las relaciones entre el agente encapsulante (PVP) y la sal precursora (AgNO_3) para la obtención de diversas formas (esferas, alambres o cubos); o en el cambio del agente encapsulante para obtener otras estructuras (platos triangulares o cintas).

El proceso antes mencionado y representado en la **figura 2.22** empieza con una reacción donde ocurre la reducción de la sal precursora disuelta en etilenglicol en altas temperaturas. Una solución de PVP es añadida como estabilizador para evitar la aglomeración de partículas. La aparición de plata elemental (Ag^0) surge a una moderada velocidad; en seguida se agrupan creando clusters una vez que la concentración encuentra un valor crítico (nucleación). Posteriormente los átomos de plata se propagan por las superficies del núcleo, formando enlaces metálicos con los sitios activos dando lugar al crecimiento del sistema. El grosor de la capa y la ubicación de moléculas del agente encapsulante (PVP) afecta el lugar de los sitios activos posibilitando la obtención de distintas morfologías.

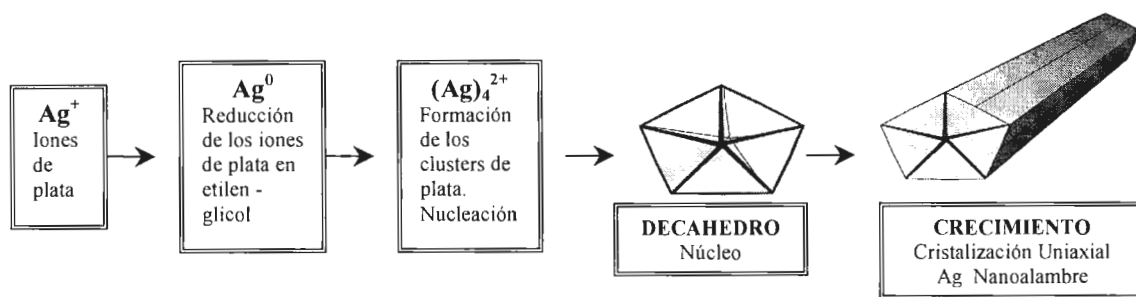


Figura 2.22 Diagrama de Crecimiento de los nanoalambres de plata

Para la obtención de nanoalambres, es necesario reducir la concentración de la sal precursora, a consecuencia también se reduce el potencial químico para la cristalización a niveles tan bajos que los cristales se desarrollan en su estructura termodinámica más estable, el decahedro. Los sitios activos se encuentran en las superficies de la estructura, lo que dará lugar a una cristalización uniaxial, desarrollando una barra pentagonal. El PVP

interactuará con mayor fuerza en los lados de la barra permitiendo la adición de plata sólo en las bases, en consecuencia la barra crece hasta formar alambres. La estructura resultante puede tener la longitud de varios micrómetros, con cinco lados, una sección transversal pentagonal. La gran variedad de morfologías provee una valiosa ayuda para investigar las conductividades eléctricas y térmicas o las propiedades mecánicas en dimensiones y tamaños ultra pequeños con aplicaciones potenciales en la elaboración de dispositivos, electrónicos, optoelectrónicos, electroquímicos, electromecánicos o circuitos en escalas nanométricas. Especialmente se encuentran los nanoalambres de plata por su excepcional conductividad eléctrica y su poder antibacterial. La incorporación de estas nanoestructuras en las fibras poliméricas, facilitaría la elaboración de un cable coaxial nanométrico, con buena conductividad eléctrica; además de una alineación paralela dentro de la fibra.

2.10 SELECCIÓN DE POLÍMEROS

Los polímeros usados en este proyecto fueron el poli (vinil pirrolidona), el poli (vinil alcohol) 99% hidrolizado y el poliestireno. Se decidió trabajar con los anteriores materiales poliméricos, gracias a que existe una extensa información del trabajo de la técnica de electrohilado con estos polímeros¹⁵ y especialmente del PS usando diferentes solventes⁴⁹. El manejo de estas publicaciones ayudó al desarrollo de este proyecto, proponiendo algunas de las condiciones durante las pruebas preliminares del proyecto.

3. HIPÓTESIS

La hipótesis de este trabajo consistió en demostrar que es posible la incorporación de estructuras de menores dimensiones en las fibras mediante la técnica de electrohilado, con lo que se favorece la obtención de nanofibras con morfologías novedosas y el control de diámetro mediante la incorporación de nanocristales de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ferrofluido), moléculas de fullereno modificado y nanoalambres de plata.

Finalmente con la incorporación de las estructuras antes mencionadas se espera obtener nuevos y mejores nanocompositos de nanofibras magnéticas, fibras con una mayor resistencia al impacto y nanoestructuras coaxiales plata-polímero; con la suposición de que estos nuevos materiales presenten propiedades especiales para aplicaciones específicas en la industria electrónica, fabricación de textiles inteligentes y cuidados de la salud.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Preparar nuevos tipos de nanocompositos de nanofibras mediante la técnica de electrohilado con la incorporación de nanocristales de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ferrofluido), moléculas de fullereno modificado y nanoalambres de plata.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Comprobar la presencia de las nanopartículas en las fibras.
- ❖ Estudiar morfología, distribuciones de diámetros y caracterización térmica de las nanofibras.
- ❖ Identificar las mejores condiciones del sistema. (solventes, concentraciones)
- ❖ Optimizar las variables del proceso para lograr una buena morfología en la nanoestructura.

5. JUSTIFICACIÓN

En los últimos años la nanotecnología ha desarrollado grandes avances en las comunidades científicas alrededor del mundo, los materiales producidos a escalas nanométricas han demostrado aplicaciones potenciales en la mayoría de los campos de la ciencia; así como la dispersión de nanopartículas en diferentes tipos de matrices puede modificar o mejorar las propiedades de los materiales para aplicaciones específicas.

Ante el surgimiento de nuevos conocimientos y procesos en el campo nanotecnológico, sumado al interés científico por controlar y manipular este universo; es necesaria la preparación de nuevos materiales que satisfagan eficientemente las nacientes necesidades como herramientas de investigación de los investigadores ante el constante avance de la nanociencia.

Los nuevos nanomateriales elaborados deben presentar propiedades novedosas y especiales, con la finalidad de ampliar el campo de acción para aplicaciones específicas.

La técnica conocida como electrohilado ha demostrado ser un método eficaz, versátil, y de bajo costo para la elaboración de nanoestructuras lineares. Con esta técnica se espera desarrollar una gran cantidad herramientas con las que puede llegar a controlar los diversos campos donde la nanociencia tiene aplicaciones potenciales.

Por otro lado, se han realizado pocos trabajos sobre la incorporación de nanoestructuras de menor tamaño en las fibras poliméricas preparados por la tecnología de electrohilado y su efecto en la morfología final. Es por ello, que en este trabajo se presenta la elaboración de tres nuevos compositos preparados mediante la incorporación de tres compuestos diferentes vía electrohilado para sentar las bases de trabajos futuros.

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1 REACTIVOS Y MATERIAL DE LABORATORIO

6.1.1 REACTIVOS

A continuación se nombrarán todos los disolventes, polímeros y materiales con los que se trabajó durante la experimentación en esta tesis.

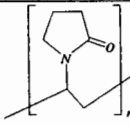
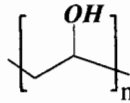
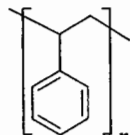
POLÍMERO	PROVEEDOR	FÓRMULA	Mw (g/mol)	ESTRUCTURA
Poli (vinil pirrolidona)	Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V.	$(C_6H_9NO)_n$	360,000	
Poli (vinil alcohol) 99% hidrolizado	Sigma-Aldrich Química S.A. de C.V.	$(C_2H_4O)_n$	85,000- 124,000	
Poliestireno Grado extrusión	BASF Mexicana S.A. de C. V.	$(C_8H_8)_n$	222,000	

Tabla 6.1 Polímeros

DISOLVENTE	PROVEEDOR	FÓRMULA MOLECULAR	P. M. (g/mol)	P. eb (°C)	PUREZA (%)	D (g/mL)
N,N-Dimetil formamida	Fermont	$(CH_3)_2NCHO$	73.10	153	99	0.944
Tetrahidrofurano	Fermont	C_4H_8O	72.10	66	99	0.889
Tolueno	J. F. Baker	$C_6H_5CH_3$	92.14	110.6	99	0.874
Alcohol etílico	J. T. Baker	C_2H_5OH	46.07	78.3	99	0.795

Tabla 6.2 Disolventes

MATERIAL	PROVEEDOR	CARACTERÍSTICAS
Ferrofluido	Dr. R. Ziolo	Nanocristales de 8nm de diámetro. 7% de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁴⁶
Fullereno (C ₆₀)	Sigma-Aldrich	99.9% Pureza P.M. 720.64 g/gmol P.f. 280 °C
Fullereno (C ₆₀)	MER Company	99 % Pureza
Mezcla de Fullerenos	MER Company	99% Pureza
Nanoalambres de Ag	M.C. E. Servín	Solución en etanol, preparado vía "reducción poliol" ⁴⁸
Embed-812 Kit	Electrón Microscopy Sciences	Equipo de embebido para cortes en microtomo

Tabla 6.3 Otros materiales usados en este proyecto

6.1.2 MATERIAL DE LABORATORIO

- ✓ Viales cilíndricos de cristal, 1.5 cm. de diámetro
- ✓ Agitadores magnéticos
- ✓ Parrilla de agitación
- ✓ Parrilla de calentamiento
- ✓ Pipetas Pasteur
- ✓ Vasos de precipitado 25 mL, 50 mL, 100 mL
- ✓ Pipetas 1 mL, 2 mL, 5 mL
- ✓ Pinzas punta curva delgada
- ✓ Espátula
- ✓ Balanza analítica
- ✓ Sonificador
- ✓ Vortex

6.1.3 MATERIAL USADO EN EL EQUIPO DE ELECTROHILADO

- ✓ Fuente de energía
- ✓ Bomba de inyección
- ✓ Jeringa de plástico 5ml de punta plana
- ✓ Láminas de aluminio purificado
- ✓ Tijeras
- ✓ Pinzas punta curva delgada
- ✓ Alambres de cobre
- ✓ Cables con conexiones tipo caimán
- ✓ Gradillas de cobre 300 Mesh
- ✓ Caja porta gradillas
- ✓ Contenedor de acrílico para ubicar el equipo en su interior
- ✓ Magneto
- ✓ Soporte universal
- ✓ Plataformas

6.1.4 MATERIAL PARA EL EMBEBIDO EN RESINA Y CORTES EN MICROTOMO

- ✓ Equipo de embebido
- ✓ Viales de cristal
- ✓ Pipetas graduadas
- ✓ Espátula
- ✓ Magneto de agitación
- ✓ Molde de silicón
- ✓ Horno
- ✓ Gradillas de cobre 300 Mesh
- ✓ Pinzas extrafinas
- ✓ Cuchilla de vidrio (barra de vidrio 8 mm de grosor)
- ✓ Segueta
- ✓ Navaja de doble filo
- ✓ Capturador de cortes

6.2 EQUIPOS

FUENTE DE PODER, Spellman High Voltaje Electronics Corp. CZE1000R. 30 kV máximo de salida programable, corriente de 0 – 300 μ A programable.

BOMBA DE INYECCIÓN, Cole Palmer C-74900 sencilla, velocidad de alimentación ajustable de 0.2 μ L/hr hasta 500 mL/hr.

MICROTOMO, Leica Ultracut UCT. Equipado con microscopio óptico para realizar los pequeños cortes, Tablero electrónico de controles, modo manual. Ajuste electrónico de los espesores de los cortes: 50, 70, 100, 200 y 500 nm.

CORTADORA DE BARRA DE CRISTAL, Leica EM KMR2. Realiza cuchillas de vidrio con un ángulo exacto de 45° de barras de 6.4, 10, 12 mm

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM siglas en ingles), TOPCON SM-510, Detector de Energía dispersiva de R-X marca EDAX. Las muestras con partículas magnéticas y fullerenos fueron recubiertas con una capa de oro-paladio para una mejor conducción del haz de electrones; mientras que las muestras con plata se recubrieron con níquel para evitar obstrucciones de las señales en el análisis elemental.

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN (TEM siglas en ingles) FEI TECNAI G2 F20 X-TWIN, operado con un voltaje de aceleración de 200kV. Muestra colocada en gradilla de cobre de 400 mesh.

ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA siglas en ingles), Q500 de TA Instruments. Intervalo desde temperatura ambiente hasta 1000°C, Sensibilidad de 0.1 μ g y Velocidad de calentamiento de 0.1- 100 °C/min.

ESPECTRÓMETRO DE EMISIÓN ATÓMICA, Termo Jarrell Ash. Material de Referencia Certificado: MRC-113 estándar multielemental de 100 ppm. Utilizado para el análisis elemental de hierro y plata.

6.3 COLOCACIÓN Y ARREGLO DEL MATERIAL DE ELECTROHILADO

Para la elaboración de nanofibras es necesario situar todo el material, anteriormente listado, de un cierto modo tomando en cuenta todas las medidas de seguridad necesarias para evitar accidentes, pues hay que recordar que se va a trabajar con alto voltaje.

En primer lugar todo el material, a excepción de la fuente de poder, se colocará en el interior del contenedor; este componente se usa con el fin de trabajar en un espacio cerrado eliminando influencias ambientales externas y superficies conductoras que atraigan las nanofibras. La fuente de poder se coloca fuera del contenedor y debe de estar correctamente aterrizada a alguna tubería o algún otro objeto donde pueda descargar la energía electrostática. Los dos cables, salientes de la fuente de poder y de polaridad diferente, siempre deberán estar separados a una distancia de 5 centímetros como mínimo y cada uno es introducido al contenedor en su respectivo orificio que también deberán estar a cierta distancia uno del otro. Cada cable debe contar con la suficiente longitud para moverse libremente por todo el contenedor y en los extremos se encuentra las conexiones tipo caimán. En este caso al electrodo de polaridad positiva se le añadió otra conexión tipo caimán de manera que el cable tuviera dos salidas y así distribuir de una manera más homogénea la carga por todo el recolector, además de cumplir con la función de sostener a la lámina de aluminio. El electrodo negativo es conectado a la punta de la aguja de la jeringa. La distancia aguja-recolector es medida desde la punta de la aguja de la jeringa hasta la superficie de la lámina de aluminio, por lo que la jeringa siempre deberá apuntar directamente al recolector.



Figura 6.1 Equipo de electrohilado

6.4 ELABORACIÓN DE NANOFIBRAS

A continuación se describe un procedimiento general para elaborar Nanofibras (**figura 6.2**), el cual es similar para todas las nanoestructuras realizadas en esta tesis. Posteriormente se describirán más detalladamente y por separado el procedimiento para la preparación de los tres diferentes tipos de nanocompositos mencionados en este trabajo.

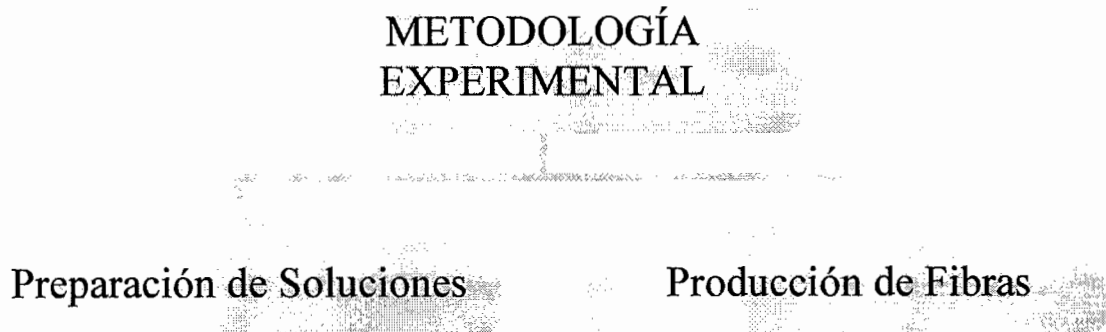


Figura 6.2 Metodología experimental del proyecto

6.4.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

En un vial se depositaron 0.75 mL de agua destilada junto con 4.25 mL de etanol y se esperó un momento a que la solución se tornara homogénea. Después se agregó 0.3 g de PVP y se colocó en agitación para una total disolución del polímero por 20 minutos. La agitación también se puede realizar en un vortex a mayor velocidad y en menor tiempo hasta la completa disolución del polímero. Éste es el típico procedimiento para preparar soluciones de PVP⁴⁷ y fue al primer proceso usado en este trabajo para empezar a dominar la técnica. Con el tiempo se realizaron ajustes en las concentraciones y manejos de disolventes para mejorar la morfología de las nanofibras.

6.4.2 PRODUCCIÓN DE FIBRAS

Una vez que culminó el periodo de agitación con extremo cuidado y en forma lenta toda la solución fue vertida en la jeringa de plástico, El émbolo fue empujado hasta que la solución se encuentre lo más cerca posible a la aguja y la mayor parte del aire haya sido expulsado. Todas las agujas usadas en la elaboración de nanofibras fueron desgastadas en la punta con una lima para obtener una punta plana y ayudar así a la formación de la gota. La solución puede ser impulsada hasta la punta de la aguja de dos maneras, por medio de la fuerza de gravedad y usando una bomba de inyección. Al inicio de la experimentación se trabajó con la primera opción. Con la ayuda de un soporte y pinzas la jeringa se posicionó

de forma vertical apuntando hacia el suelo, el electrodo negativo se conectó a la aguja de la jeringa. El recolector fue situado por debajo de la jeringa a la distancia previamente establecida. Una vez que la solución empezó a aparecer en la punta de la aguja impulsada por la fuerza de gravedad, el voltaje fue aplicado. Con la bomba de inyección (**figura 6.3**), el equipo debe de estar calibrado para el manejo de una jeringa plástica biodegradable de 5cc, la velocidad de alimentación fue fijada a 3 mL/h para todos los experimentos de este proyecto. La bomba se deja funcionando por un momento con el fin de empujar la solución hasta el extremo de la aguja y expulsar el aire restante. Después se enciende la fuente de poder incrementado poco a poco el voltaje y al final se enciende la bomba de inyección, para comenzar con el proceso de electrohilado.

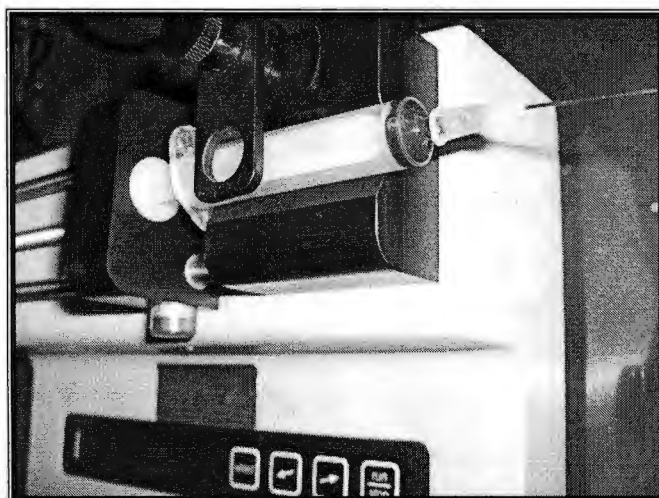


Figura 6.3 Jeringa con solución polimérica en bomba de inyección

En este caso el recolector se sitúa en una de las paredes del contenedor debido a la dirección que toma la jeringa por su posición en la bomba de inyección. Los cables son sujetados a la pared del contenedor con cinta adhesiva y las conexiones tipo caimán sirven de soporte al recolector. Los tipos de recolectores usados fueron pequeñas láminas de aluminio de 3 cm por lado y alambres de cobre doblados en forma de ondas con 5 cm de largo. Una vez que se llegó al voltaje necesario no se debe acercarse, ni manipular objetos en el espacio entre el recolector y la jeringa; pues podría afectar al proceso además de provocar accidentes. Con el avance del tiempo se observará la formación de una delgada película sobre el recolector, la cual será la muestra a caracterizar. Para finalizar con el proceso, primero se debe apagar la bomba de inyección y se disminuye el voltaje gradualmente hasta cero para después apagar la fuente de poder.

Cuando todos los equipos estén completamente apagados; la jeringa podrá ser retirada manteniendo la solución sobrante en un vial. Para su limpieza es lavada con agua y jabón o con otro disolvente dependiendo del polímero usado. En algunas ocasiones se forman fibras entre el recolector y las conexiones tipo caimán o en los cables; con las pinzas se cortan las fibras exteriores para extraer el recolector, los caimanes deben limpiarse frecuentemente para no aislarlos por la capa polimérica formada.

6.5 ELABORACIÓN DE NANOFIBRAS POLIMÉRICAS MAGNÉTICAS

El polímero usado para la realización de las nanofibras magnéticas fue el PVP y los disolventes usados fueron DMF, etanol y agua destilada.

En un principio se trabajó con las cantidades reportadas para un típico procedimiento de elaboración de nanofibras de PVP vía Electrohilado⁴⁷ y se manejaron las mismas variables del proceso; con el fin de aprender a manipular la técnica. Más tarde se usaron diferentes concentraciones y otras mezclas de disolventes.

6.5.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE PVP

Para la preparación de la solución polimérica se trabajó con tres diferentes relaciones de disolventes diversos (**figura 6.4**). Se ha comprobado que el uso de relaciones de disolventes⁴⁸ como fase líquida ayuda a la morfología de la nanofibra, reduciendo los diámetros y obteniendo mayor uniformidad lineal.

Las únicas variables a modificar en la experimentación con las soluciones poliméricas es la concentración de polímero y del ferrofluido, para después analizar su efecto.

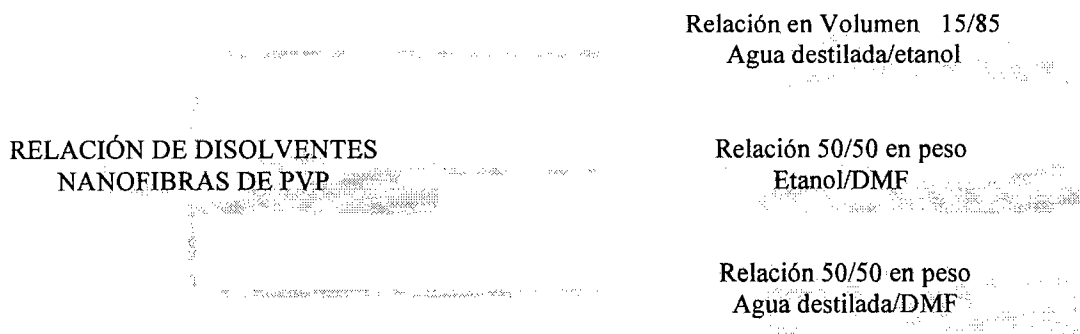


Figura 6.4 Relación de disolventes en peso

Para la primera relación de disolventes se agregó por medio de pipetas graduadas para medir la relación en volumen; se depositaron 0.75 mL de agua destilada junto con 4.25 mL de etanol para cumplir la relación. En la relación en peso de 50/50, el vial fue colocado

en una balanza analítica agregando los disolventes con una pipeta pasteur; para estas relaciones se manejaron 0.5 g de cada disolvente para obtener una solución total de 1g. La solución fue agitada vigorosamente hasta adquirir un aspecto homogéneo e incoloro. Las concentraciones de PVP que se manejaron en la experimentación fueron del 4%, 6%, 8%, 10%, 15%, 20%, y 25% en peso, seguido de otro periodo de agitación de 20 minutos o hasta lograr la completa disolución del polímero obteniendo un aspecto homogéneo e incoloro de la solución.

El siguiente elemento a añadir es el ferrofluido, las concentraciones usadas fueron de 20%, 30%, 50% y 100% en peso. A continuación la dispersión se volvió a someterse a un periodo más largo y vigoroso de agitación de 12 horas para lograr una total homogeneidad y dispersión de las partículas (**figura 6.5**). La presencia del ferrofluido redujo la concentración del polímero y cambió su aspecto a un color oscuro.

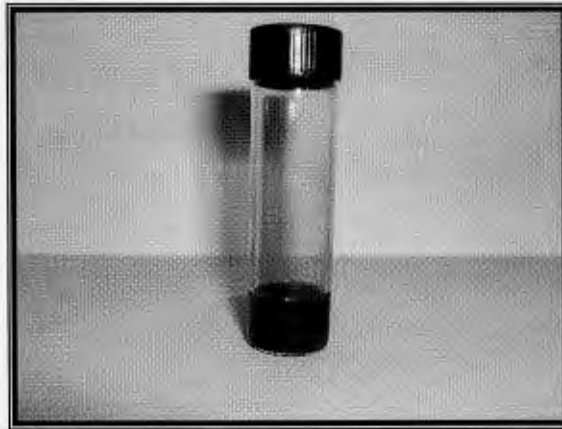


Figura 6.5 Soluciones de PVP con ferrofluido

6.5.2 PRODUCCIÓN DE FIBRAS

La dispersión fue trasladada a una jeringa de 5cc; la cual fue colocada en la bomba de inyección trabajando con diferentes distancias que separaron la punta de la aguja y el recolector, las cuales fueron de 12, 15, 17 y 20 cm. Un magneto (**figura 6.6**) fue instalado por detrás del recolector y del panel con el fin de exponer las fibras ante un intenso campo magnético situando las conexiones tipo caimán fuera de la influencia del magneto para no causar interferencias entre los campos eléctrico y magnético. El magneto se situó acostado, sobre una plataforma a la misma altura en que se encontraba jeringa, con sus polos magnéticos apuntado en la misma dirección pero en sentido contrario a la punta de la aguja; es decir frente a frente pero separados por las características del sistema. Existe un espacio vacío contenido entre los polos del magneto, en algunos experimentos en este espacio se instaló un cilindro negro (“Keeper”), que cubría perfectamente el espacio entre

los dos polos; en otros casos se colocó un cilindro de menor altura dejando un pequeño vacío; mientras que en otros experimentos se dejó completamente vacío el espacio. La colocación del “Keeper” provocó diferentes intensidades del campo magnético que afectaría la morfología de la muestra.

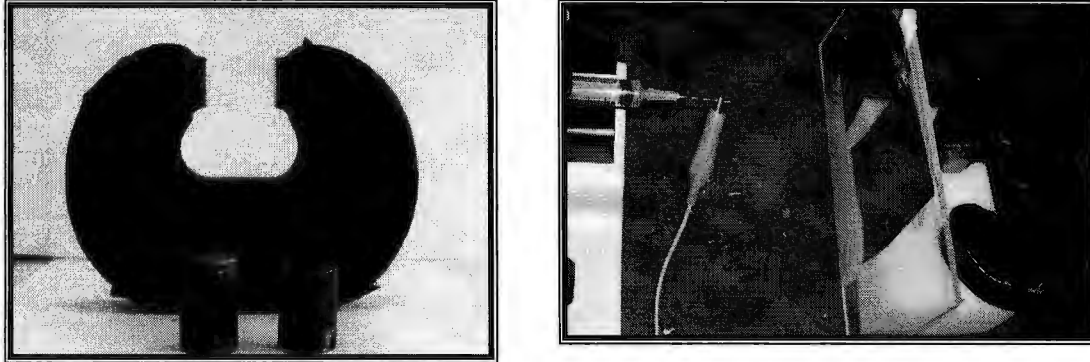


Figura 6.6 Magneto con keepers y arreglo del equipo

La dispersión fue llevada hasta la punta de la aguja, encendiendo brevemente la bomba de inyección; en seguida la fuente de poder se puso en marcha trabajando con voltajes de 10, 13, 15 y 20 kV; con la magnitud fijada fue encendida nuevamente la bomba de inyección y se inicia la formación de las Nanofibras. Después de 5 minutos, la bomba de inyección fue detenida seguido de la disminución del voltaje hasta apagar el equipo; con unas pinzas el recolector fue retirado y fue guardado para su caracterización. Sobre la superficie del recolector se encontró una delgada película de color amarillo-café, que comprueba la presencia de las partículas magnéticas en la fibra (**figura 6.7**). La jeringa fue lavada completamente y se utilizó aire comprimido para retirar toda el agua retenida y poder usarla una vez más.

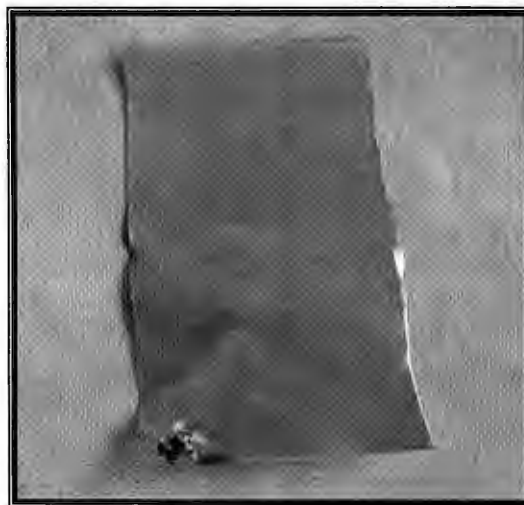


Figura 6.7 Recolectores con muestra PVP/FF

6.6 ELABORACIÓN DE NANOFIBRAS CON FULLERENO INCORPORADO

Las pruebas preliminares se realizaron con los reactivos de MER company (C_{60} y una mezcla de fullerenos). El polímero con que se trabajó en esta parte del proyecto fue el poliestireno y los disolventes usados fueron el DMF y el THF; los cuales han sido reportados como los más eficientes para la obtención de una buena morfología en la preparación de fibras de PS⁴⁴. Debido a que el C_{60} no es soluble en los anteriores solventes se realizó una modificación química de la molécula del C_{60} , añadiéndole dos cadenas alifáticas de 16 átomos de carbón cada una facilitando así la disolución de la molécula en un mayor número de disolventes (cloroformo, hexano, xileno, THF y DMF). El C_{60} usado para la modificación química fue adquirido a Sigma-Aldrich y la nueva estructura molecular recibió el nombre de “Pig Tail”; para su manejo en este documento será referida como “PTB” (“Pig tail buckyminsterfullereno”).

6.6.1 SÍNTESIS DEL C_{60} MODIFICADO (PTB)

Para la obtención de la molécula “Pig Tail” se utilizaron 0.295g de $CH_2(COOC_{16}H_{33})_2$, 0.5g de C_{60} , 0.135g de I_2 y 0.1596 mL de DBU. En un matraz con capacidad de 20 mL fue añadido la buckybola, el ester malónico y 10 mL de tolueno, cuando los compuestos fueron disueltos se agregó el yodo llevando la muestra a agitación. Por otro lado en un vial es mezclado el DBU junto con 2 mL de tolueno agregando esta solución por goteo al matraz donde se encuentran los demás compuestos. La reacción se dejó por 24 horas, para después evaporar todo el solvente mediante el rotavapor a 44°C; el soluto se disolvió con cloroformo o cloruro de metileno para una limpieza y fue llevado al rotavapor nuevamente. La purificación del producto se llevó a cabo mediante una separación por cromatografía utilizando una pequeña columna de silica gel con una relación 2 a 1 de hexano y cloruro de metileno. En esta parte del proceso se realizó la separación de los productos obtenidos de la reacción química recuperando la mezcla de fullerenos modificados y el C_{60} que no reaccionó. La molécula “Pig Tail” se obtuvo mediante una separación por cromatografía de permeación en gel utilizando una columna de material polimérico entrecruzando donde por diferencia de pesos moleculares fue separada el PTB del C_{60} sin reaccionar. Finalmente el producto final presentó un color rojo vino en solución.

6.6.2 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Para la solución final se realizaron dos previas soluciones de 0.5 g de disolvente cada una, recordando que las concentraciones dadas son en peso para una solución total de 1 g de

disolvente. A una de las soluciones iniciales se le agregó el poliestireno para trabajar con concentraciones del 8%, 10% y 15% en peso del disolvente total; enseguida la solución se sometió a una vigorosa agitación hasta disolver el polímero por completo.

El PTB modificado fue agregado en la segunda solución inicial, se trabajó con soluciones a concentraciones del 1% y 2% en peso. En el caso del THF, la disolución no presentó muchas dificultades adquiriendo rápidamente un color rojo vino (**figura 6.8**). Sin embargo la situación con el DMF es un poco distinta; después de un tiempo considerable de agitación se lograron observar algunas partículas del PTB sin disolver por lo que se procedió a incrementar la temperatura de la solución a 45°C logrando una mejor disolución del fullereno; obteniendo así una solución muy homogénea con un color naranja claro.

El paso final fue reunir dos soluciones iniciales en un solo vial y someter la solución final a un intenso periodo de agitación. La solución preparada con THF se sometió a 2 horas de agitación mientras que la solución final preparada con DMF presentó un aspecto turbio, por lo que la solución fue sometida a un largo periodo de agitación de 12 horas. Al término de dicho periodo se obtuvo una solución muy homogénea de color anaranjado (**figura 6.8**).

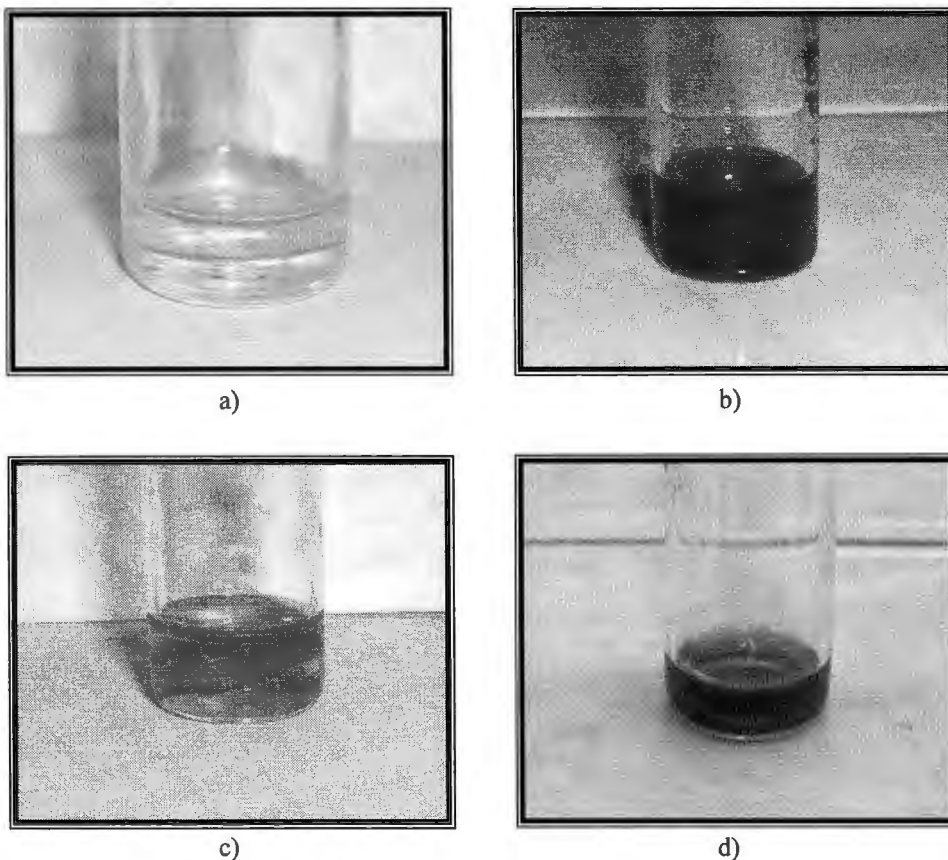


Figura 6.8 Soluciones Poliméricas

a) Solución de PS / DMF

c) Solución de PS / PTB / DMF

b) Solución de PTB / THF

d) Solución de PS / PTB / THF

6.6.3 PRODUCCIÓN DE FIBRAS

Sí la solución final se dejó reposando largo tiempo, es necesario colocar el vial en un sonificador por 10 minutos. En el caso de la solución con DMF, se puede aumentar la temperatura un poco con una pistola de aire caliente hasta lograr una mayor homogeneidad, sin evaporar demasiado disolvente. La solución se trasladó a la jeringa y se montó en la bomba de inyección a una velocidad de alimentación de 3 mL/h.

El procedimiento para iniciar y terminar con la preparación de nanofibras es el mismo que se usó para las fibras magnéticas. La distancia recolector – aguja utilizadas en esta sección fueron de 10, 15, y 20 cm. Usando como recolector láminas de aluminio purificado. Los voltajes manejados en estos experimentos fueron de 10, 15 y 20 kV. Sobre la superficie de la lámina de aluminio se formó una delgada película presentando un color magenta para las soluciones con THF y un color blanco para las soluciones con DMF (**figura 6.9**). Al término de las pruebas la jeringa se limpió con tolueno para retirar todo el polímero sobrante.

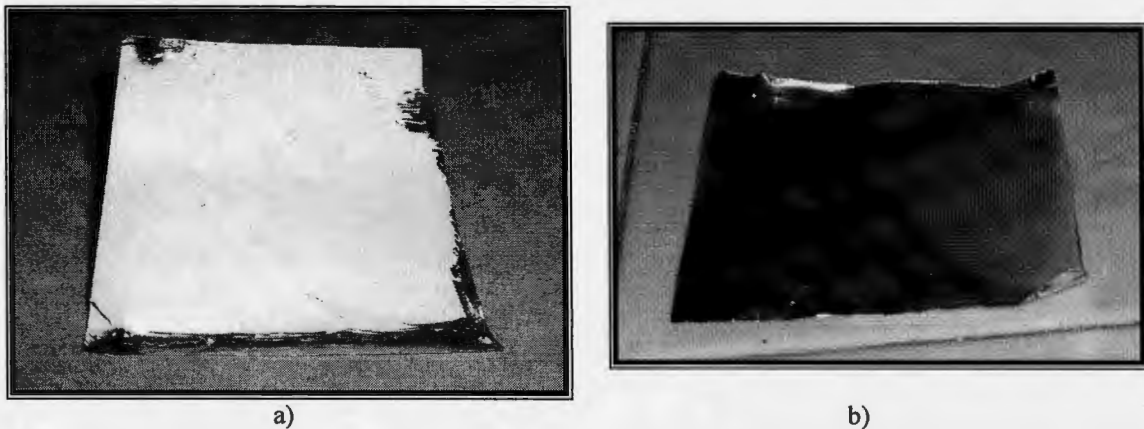


Figura 6.9 Recolectores con muestra
 a) PS / PTB preparadas con DMF
 b) PS / PTB preparadas con THF

6.7 ELABORACIÓN DE FIBRAS CON NANOALAMBRES DE PLATA

En la parte final del proyecto se trabajó con el PVP y PVA como matrices poliméricas mientras que los disolventes usados fueron agua destilada, etanol y DMF. Los nanoalambres de plata fueron proporcionados en una dispersión en etanol; situación que modifica la concentración polimérica de la solución final y afecta también la morfología de las nanofibras. Así que es de suma importancia que el volumen, que se añada a la solución polimérica final, debe de poseer la menor cantidad posible y una completa dispersión de los nanoalambres.

6.7.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

En los primeros experimentos de esta sección se trabajó con soluciones de agua destilada, para después probar otro sistema con disolventes puros como el etanol y una relación de disolventes en peso de 50/50 de etanol y DMF.

La dispersión inicial de etanol con los nanoalambres y sin surfactante, presentó un precipitado después de un cierto periodo de reposo por lo que resultó fácilmente evaporar el exceso de disolvente además de concentrar más la solución. Una vez que se llegó a la menor cantidad de volumen posible la dispersión fue llevada al sonificador por 10 minutos hasta lograr una mayor homogeneidad adquiriendo un color blanquecino; es importante evaporar la máxima cantidad de disolvente para evitar cambios bruscos en la concentración polimérica de la dispersión final y no afecte la morfología de las fibras. Una vez que se logró una completa dispersión de los nanoalambres fueron agregados a la solución polimérica. También se trabajó con una dispersión de plata con surfactante para homogenizar pero con una menor concentración de nanoalambres; sin embargo con esta solución no se pudo eliminar el disolvente excedente por lo que se agregó un mayor volumen. En las soluciones poliméricas se trabajó con un proceso similar descrito en la preparación de nanofibras magnéticas de PVP. Mientras que la experimentación con el PVA 99% hidrolizado se usó solo agua destilada como disolvente, la solución se sometió a una vigorosa agitación y fue calentada hasta 70 °C para lograr una completa disolución del polímero sin llegar a la degradación. Una vez más reunida en un solo vial, la solución polimérica y las nanoestructuras de plata; la dispersión final fue sometida a una extrema agitación por 8 horas adquiriendo un color blanco muy tenue (**figura 6.10**) sin formación de precipitado durante largos periodos en reposo.

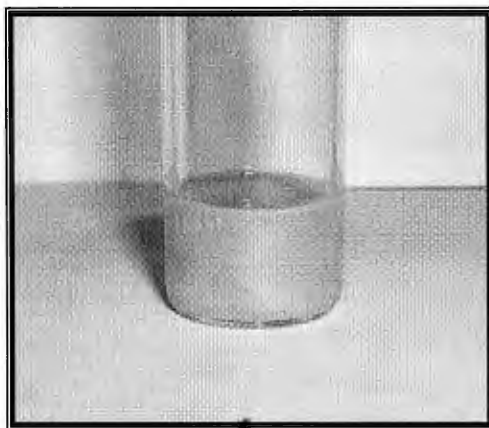


Figura 6.10 Dispersión con nanoalambres de plata

6.7.2 PRODUCCIÓN DE FIBRAS

A pesar del aspecto homogéneo de la dispersión, es necesario colocar el vial en un sonificador por 10 minutos para una mejor dispersión de las nanoestructuras antes de utilizar la técnica de electrohilado .

Los parámetros de la técnica fueron a 12 cm a 10 kV y 17 cm a 15 kV para las dispersiones con PVP. Mientras que con las dispersiones con PVA los parámetros fueron 15 cm a 20 kV. Finalmente sobre el recolector plano aterrizado se obtuvo una delgada película de un intenso color blanco para ambas dispersiones (**figura 6.11**). Con tiempos más prolongados del funcionamiento del equipo se logró preparar una película delgada con una mayor resistencia a los movimientos bruscos producidos por su continua manipulación y transporte, incluso la extracción de la película polimérica de la lámina de aluminio fue uniforme y no presentó fracturas o deformaciones.

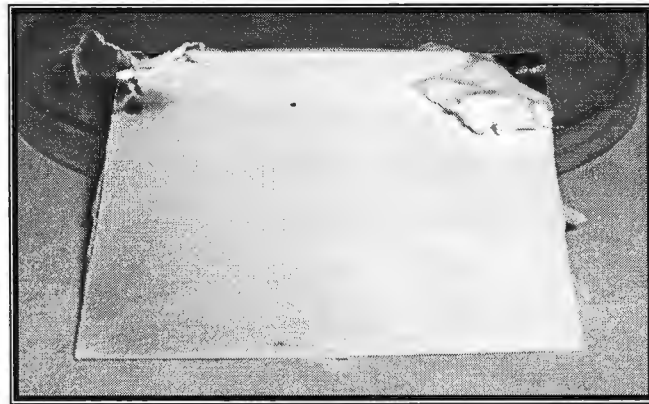


Figura 6.11 Recolector con muestra PVP / Ag

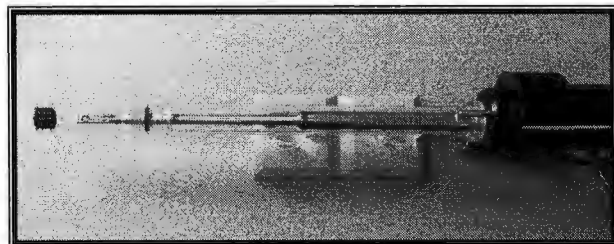


Figura 6.12 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) y Portamuestras del Equipo

6.8 OBTENCIÓN DE MUESTRAS PARA TEM

Para este tipo de análisis, las nanofibras deben de estar depositadas sobre una diminuta gradilla de cobre, la cual se coloca en el portamuestras especial del Microscopio Electrónico de Transmisión (**figura 6.12**). La posición vertical el recolector dificulta la ubicación de la gradilla metálica para una correcta recolección de las nanofibras. Sin embargo, mediante el siguiente procedimiento fue posible la recolección de la muestra. En la lámina de aluminio se marcaron dos dobleces a medio centímetro de distancia entre ellos, simulando la estructura de un escalón. Los dobleces se realizaron a la misma altura de la punta de la jeringa, ubicando el escalón frente a frente de la aguja. La gradilla se colocó sobre el escalón formado en el recolector, después de su previa limpieza con acetona. El equipo fue encendió por unos segundos, tiempo necesario para no saturar la gradilla con muestra y permitir un correcto análisis de la muestra. En algunas ocasiones la formación de fibras entre la pared y la base del escalón, levantan la gradilla creando la ilusión de la gradilla suspendida en el aire. Con unas pinzas extrafinas es tomada la gradilla y es mantenida en un portamuestras.

6.9 TRABAJO CON EL MICROTOMO

Con este equipo se propuso obtener cortes transversales de las nanofibras y observarlas por TEM con el fin de obtener datos sobre la dispersión de las partículas en su interior.

6.9.1 PREPARACIÓN DEL EMBEBIDO

El equipo de embebido⁴⁹ cuenta con 3 compuestos, Embed-812, DDSA, NMA y un catalizador DMP-30; además existen tres tipos de mezclas ya establecidas para realizar el embebido: ligero, mediano y duro. En este caso se optó por trabajar con la mezcla mediana. En un vial se agregaron 10 mL de Embed-812, 11 mL de DDSA y 2.5 mL de NMA, la solución resultante fue agitada severamente por 1 hr obteniendo una solución amarilla de alta viscosidad. Esta solución se tomó como base de preparación y puede guardarse en refrigeración, para usos posteriores. Para elaborar las pastillas de embebido, se necesitó una solución a una relación 1:2 de la solución base y del catalizador DMP-30 respectivamente. La mezcla fue agitada vigorosamente hasta alcanzar la homogeneidad adquiriendo un color más intenso.

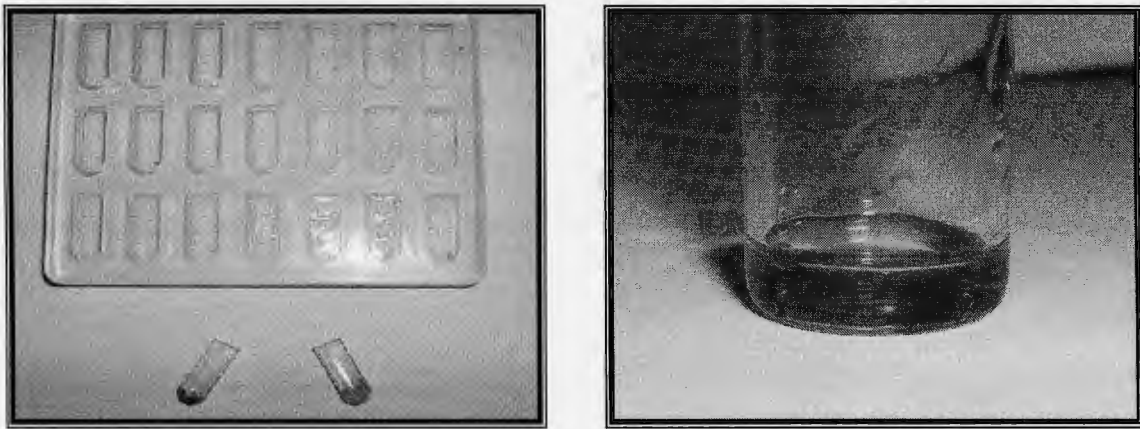


Figura 6.13 Molde, Pastillas y solución final del embebido

El molde de silicón fue limpiado de polvo con aire comprimido; en primer lugar se colocó la muestra en la punta del molde y la solución fue esparcida en el lado opuesto muy lentamente tratando de no desubicar la muestra. Más tarde el molde se introdujo en el horno a 60 °C por 24 horas. Al día siguiente, la formación de la pastilla está terminada, presentando una gran rigidez y transparencia. La pastilla no presentó deformaciones o fisuras al separarse del molde ni más tarde a temperatura ambiente.

6.9.2 REALIZACIÓN DE CORTES

Los cortes se realizaron con cuchilla de vidrio, la cual tiene un pequeño tiempo de vida útil. Esta cuchilla presenta poco filo y un buen funcionamiento con tres o cuatro cortes después puede rallar la pastilla o pierde su filo; en consecuencia se debe cambiar regularmente y tener un considerable número a la mano. Las cuchillas se obtuvieron de una barra de vidrio de 40 cm. de largo, la cual es segmentada exactamente a la mitad hasta llegar a las cuchillas triangulares de vidrio. La pastilla fue colocada verticalmente en el portamuestras del microtomo y las muestras se encontraron ubicadas en la parte superior (**figura 6.14**). Con una navaja de doble filo se realizaron varios cortes transversales alrededor de la muestra, limpiando así la zona donde se comenzará a realizar los cortes. Al final se forma una pirámide con una planicie en la parte superior de la punta de la pastilla. El portamuestras fue cambiado de posición y fue colocado en la plataforma de corte, se calibraron los ángulos de corte a 0°; la cuchilla de vidrio ubicada en su plataforma de corte se posicionó lo más cercano posible a la pastilla. Una vez que la cuchilla hace contacto con la pastilla; ésta es desgastada calibrando el equipo a cortes de 500 nm de espesor hasta hacer contacto con la muestra. En seguida se colocó una nueva cuchilla de vidrio, pero con

una nueva calibración del equipo, a 50 nm de espesor. Los mejores cortes obtenidos fueron recogidos por el capturador y fueron colocados en la rejilla de cobre.

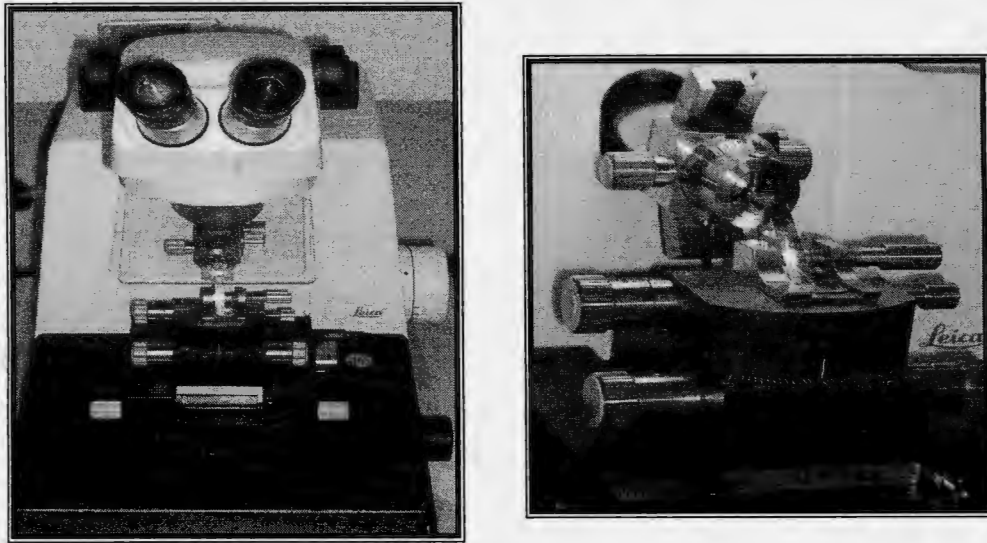


Figura 6.14 Microtomo con Cuchilla de vidrio

6.10 MEDICIÓN DE DIÁMETROS

Además de observar la morfología de las fibras por medio de las imágenes obtenidas por el Microscopio Electrónico de Barrido (**figura 6.15**), se realizaron mediciones de diámetros de las nanofibras sobre las mismas fotografías. Esto fue posible gracias a un programa de cómputo llamado “Carnoy”⁵⁰, el cual realiza comparaciones entre la escala impresa en la parte posterior de la fotografía y la medición requerida, obteniendo así los diámetros. Para la realización de las distribuciones de diámetros se realizaron 50 mediciones de las muestras a diferentes magnificaciones con el fin de manejar datos representativos.



Figura 6.15 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

6.11 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

En este análisis se extrajo la delgada película del recolector, las muestras con los nanoalambres de plata se retiraron fácilmente por el grosor de la capa polimérica; sin embargo las nanofibras magnéticas presentaron una fina película por lo que se redujo el número de análisis de este tipo de nanoestructuras. La muestra obtenida para este análisis fue pesada en balanza analítica, después fue calcinada para eliminar toda la fase polimérica utilizando la siguiente rampa 150 °C por 5 minutos, 250°C por 5 minutos, 350 °C por 5 minutos, 650 °C por 15 minutos. El residuo fue digerido en parrilla de calentamiento con 20 mL de HNO₃ 1:1 durante 2 horas para la muestra con hierro y 4 horas para la muestra con Plata. Antes de que la muestra llegue a sequedad se dejó enfriar y se colocó en un matraz de 25 mL (muestra c/plata) y 50 mL (muestra c/hierro); el matraz es aforado con agua destilada y se analiza con el espectrofotómetro de emisión atómica en posición axial con tiempo de purga de 90 s, tiempo low WL range de 35 s y tiempo high WL range de 10 s. La obtención de la concentración del metal en la muestra en ppm (μg/g) se obtiene mediante la ecuación 7.1 donde C_s es la concentración del metal en la solución en ppm (mg/L), FD es el factor de dilución, V es el volumen de aforación de la muestra después de digerir (mL) y m es la masa de muestra digerida (g).



Figura 6.16 Espectrómetro de Emisión Atómica

$$C_x = \frac{C_s * FD * V}{m} \quad (\text{Ec. 7.1})$$

6.12 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Las nanofibras preparadas con nanopartículas magnéticas y de plata fueron caracterizadas con el TGA para caracterizar las nanofibras con el fin de comprobar la presencia de las partículas metálicas en los residuos de calcinación pues sus temperaturas de calcinación son muy elevadas en comparación con el polímero. La velocidad de calentamiento del TGA fue de 10 °C/min, y se trabajó en atmósfera de nitrógeno desde la temperatura ambiente hasta los 600 °C, continuó el análisis con presencia del oxígeno para calcinar los residuos poliméricos hasta los 800 °C.

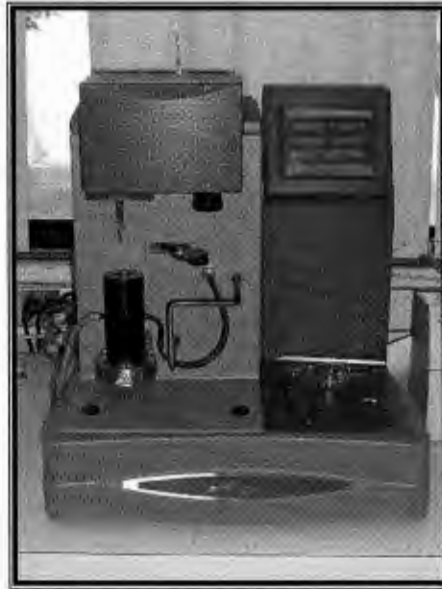


Figura 6.17 Analizador Termogravimétrico (TGA)

7.1 SELECCIÓN DE TIPO DE RECOLECTOR

Entre la extensa variedad de Recolectores que se manejan en el proceso de electrohilado, podemos encontrar superficies planas estáticas, cilindros giratorios hasta estructuras metálicas en forma de red; sin embargo en este trabajo sólo se requirieron de dos tipos. Uno de los puntos importantes, fue conocer la morfología de las nanofibras ante la variación de los parámetros del proceso y la concentración de las nanoestructuras añadidas así como la concentración de la matriz polimérica. En consecuencia se necesitó un sustrato donde se fijara la muestra; además de facilitar su transporte y su posterior caracterización. Uno de los recolectores escogidos fue una lámina de aluminio purificado de 5cm de lado. La incorporación al equipo fue fácil; las conexiones tipo caimán se situaron en las esquinas superiores de la lámina, que al mismo tiempo ejercían la función de soportar el recolector en posición vertical. Las nanofibras son depositadas aleatoriamente por toda su superficie de la lámina formando una delgada película. La muestra de nanofibras se mantuvo fija al recolector, aún con bruscos movimientos y manipulaciones. Para su caracterización por SEM solo fue necesario recortar un pequeño cuadro de la lámina; no obstante para otras técnicas de caracterización se extrajo la muestra con la ayuda de una espátula. El otro recolector utilizado fue un alambre de cobre doblado en una serie de largas ondas conectando los caimanes en los extremos del cable donde las fibras fueron depositadas entre los espacios del alambre formando una especie de red (**figura 7.1**). En este caso se puede observar que las nanofibras se depositaron con cierta alineación entre sí; mostrando también una buena fijación al recolector; sin embargo sufría fisuras con simples movimientos durante su manipulación y transporte.

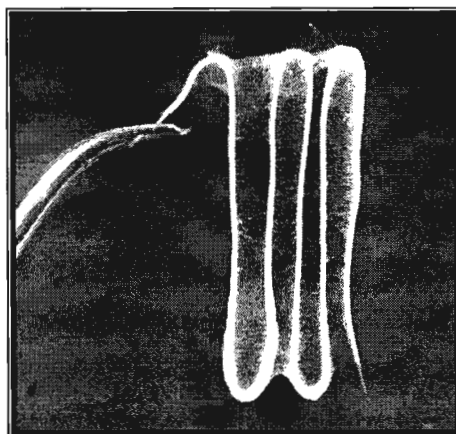


Figura 7.1 Recolector de Cobre con nanofibras

Para realizar la caracterización por SEM, fue necesario cortar una pequeña sección y colocarla sobre un portamuestras de vidrio. En la **figura 7.2** se puede observar una mejor situación lineal de las nanofibras con la lámina de aluminio debido a la mayor fijación al sustrato, mientras que en el caso del alambre de cobre existe cierta deformidad con estructuras sinuosas a consecuencia de los cortes realizados para extraer la muestra del sustrato. En toda la caracterización posterior por SEM se prefirió trabajar con la lámina de aluminio, como recolector para una mejor conservación de la morfología. Y el alambre de cobre se usó en situaciones donde se requería la obtención de muestras separadas del sustrato como caracterización por calorimetría o análisis elemental.

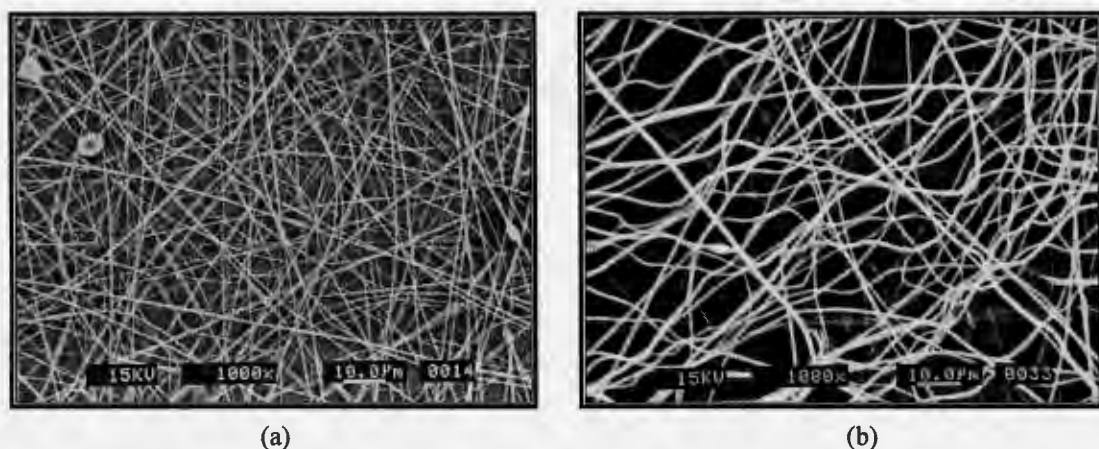


Figura 7.2 Imágenes SEM . Fibras preparadas con una solución de PVP 10%, 15 cm a 10 kV, 1000x
 (a) Lámina de Aluminio (b) Alambre de cobre

7.2 NANOFIBRAS POLIMÉRICAS MAGNÉTICAS

7.2.1 EFECTO DE LA PRESENCIA DEL CAMPO MAGNÉTICO

La preparación de las nanofibras magnéticas incluyó la incorporación de un magneto al arreglo típico del equipo de electrohilado para observar el efecto de un campo magnético durante la formación de las nanofibras; el magneto se ubicó en la parte posterior del recolector creando un campo magnético que afectó toda la zona de la lámina de aluminio y una cierta distancia entre la aguja y el recolector. En estos experimentos se trabajó con una solución de 10 ml a una concentración del 11% en peso de PVP; después se tomó un mililitro de solución y se le añadió 0.2 mL de FF. Las nanofibras se prepararon bajo las mismas condiciones 15 cm de distancia aguja-recolector y 15 kV de voltaje aplicado; presentando una tonalidad amarillo-café. Durante la preparación de la muestra con el magneto fue posible escuchar pequeños golpes sobre la lámina de aluminio; estos sonidos fueron emitidos por las fibras al ser impactadas sobre el recolector atraídas por el magneto.

En las fotografías obtenidas por SEM, es clara la diferencia entre los diámetros obtenidos de las dos muestras. En la **figura 7.3.b** las fibras con nanopartículas magnéticas presentaron mayores diámetros pues ante la presencia del magneto son fuertemente atraídas e impactadas con una mayor fuerza sobre el recolector dando lugar a una morfología semejante a pequeñas cintas. La atracción magnética también afecta a la cantidad de inflexiones vertiginosas y estiramientos del flujo disminuyendo la serie de movimientos contribuyendo así a que el diámetro del flujo no sea reducido.

En la distribución de diámetros (**figura 7.4**) también existe una enorme diferencia entre las dos muestras. La distribución con presencia del magneto se ubicó en el intervalo micrométrico, presentando una mayor presencia entre 1.3 micras y 1.4 micras; mientras que la distribución con ausencia del magneto presentó una mayor presencia entre 300 nm y 350 nm. El campo magnético influyó notoriamente modificando la morfología de la fibra e incrementando su diámetro, lo que supone el carácter magnético de las estructuras lineales mediante la incorporación de las nanopartículas de óxido de hierro; sin embargo las interacciones entre las nanopartículas magnéticas en el flujo y el campo magnético aún son muy complicadas de explicar.

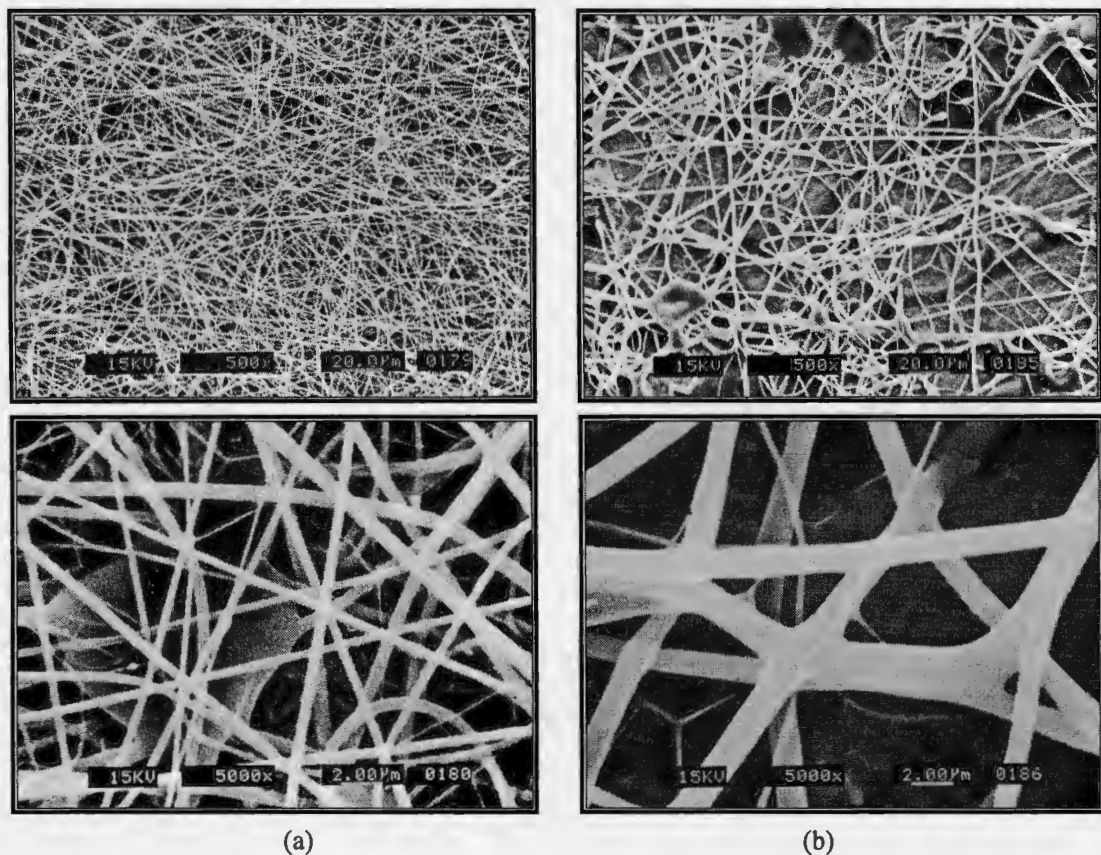


Figura 7.3 Fibras preparadas con una solución inicial de PVP 12%, FF 20%, 15 cm a 15 kV, 500x y 5000x
 (a) ausencia de magneto (b) presencia de magneto

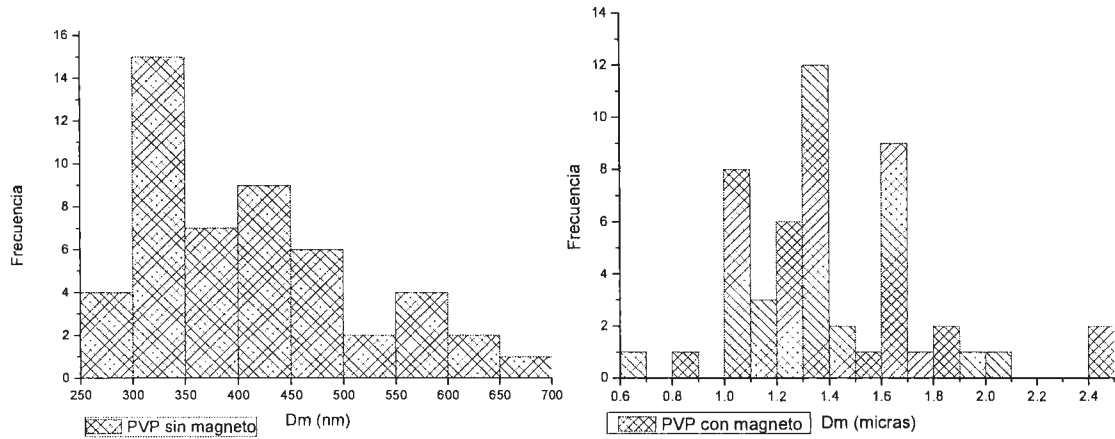


Figura 7.4 Distribución de diámetros, Efecto del campo magnético

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>Sin magneto (nm)</i>	<i>Con magneto (micras)</i>
Mínimo	273.87	0.676
Promedio	411.13	1.411
Máximo	666.41	2.447

Tabla 7.1 Efecto del campo magnético

7.2.2 EFECTO DEL “KEEPER”

El magneto cuenta con un espacio vacío entre sus polos donde se puede colocar un cilindro metálico llamado “Keeper”; la presencia de este componente afecta a la intensidad del campo magnético. Al inicio del proyecto se experimentó con la ausencia y la presencia del “Keeper” con la finalidad de observar la manera en que afectaba a la morfología de las fibras la intensidad del campo magnético; también se ocupó otro cilindro de menor altura de manera que hubiese un pequeño espacio vacío entre un polo y el nuevo “Keeper”. Se trabajó con la misma solución de PVP que en el anterior apartado, sólo que ahora se agregó 0.3 mL de FF, mientras que las variables del proceso de electrohilado fueron las mismas 15 cm a 15 kV. En la **figura 7.5.a**, correspondiente al proceso normal sin campo magnético se observó la presencia de deformaciones esféricas o nudos en su longitud, este comportamiento se debe principalmente al incremento de concentración del FF que afecta la morfología de la muestra resultado que se discute en el siguiente apartado. En las siguientes imágenes la forma de cintas fue conservada notablemente, debido a la presencia del magneto que atrae con mayor fuerza a las fibras; sin embargo en estas muestras las estructuras se encuentran más uniformes y sin deformaciones. Incluso en las últimas dos imágenes a 1000x se pueden observar las estructuras con ciertas rotaciones (**figuras 7.5.c y 7.5.d**). El mejor comportamiento presentado en las distribuciones de diámetros (**figura 7.6**) fue presentado por las fibras preparadas con ausencia de magneto, resultó ser la mas estrecha con una mayor presencia en el intervalo de 0.8 – 1.0 micras.

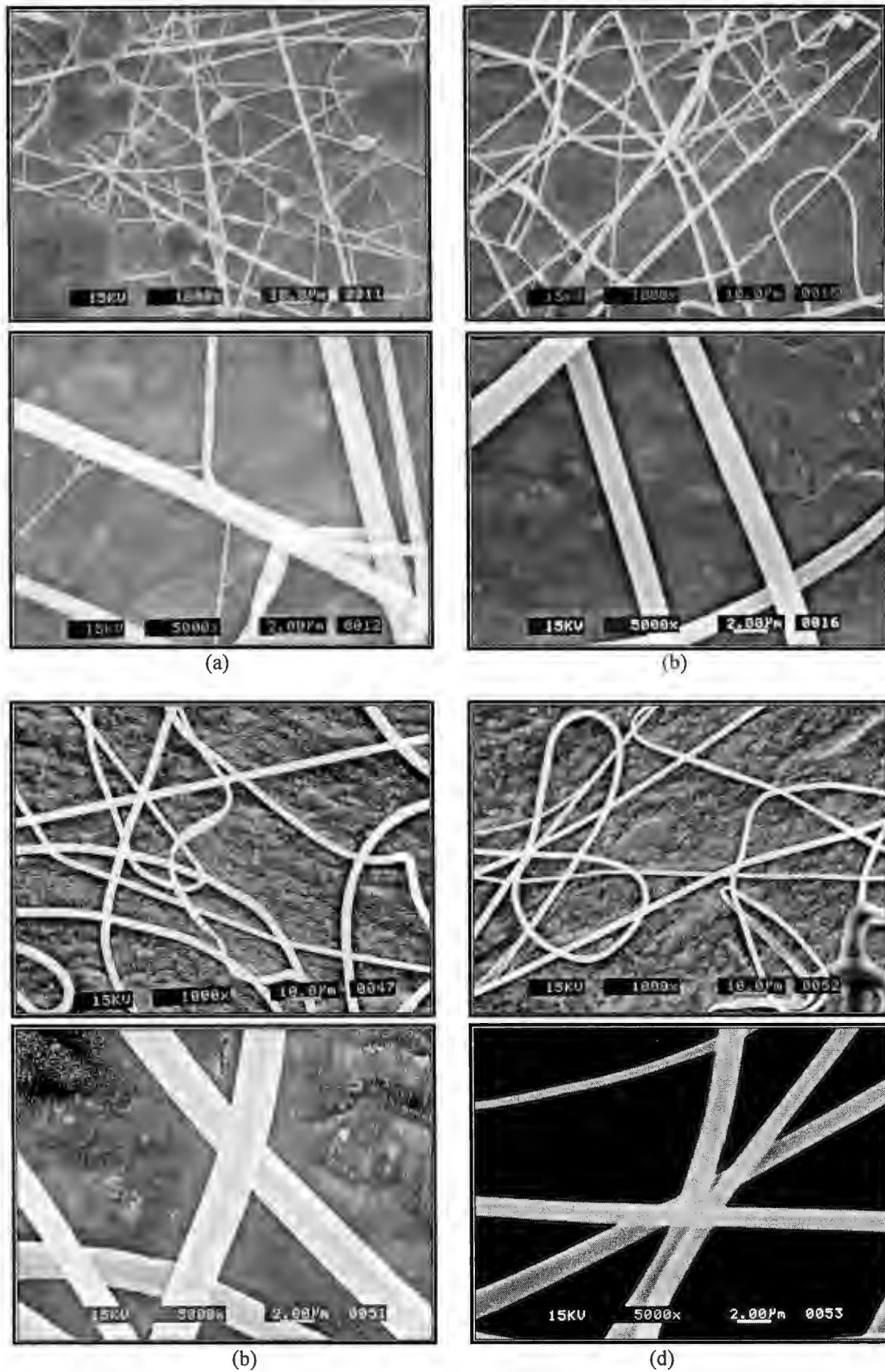


Figura 7.5 Fibras preparadas con una solución inicial de PVP 12%, FF 30%, 15 cm a 15 kV, 1000x y 5000x
 (a) ausencia del magneto (b) magneto con "keeper"
 (c) ausencia del "keeper" (d) nuevo "keeper"

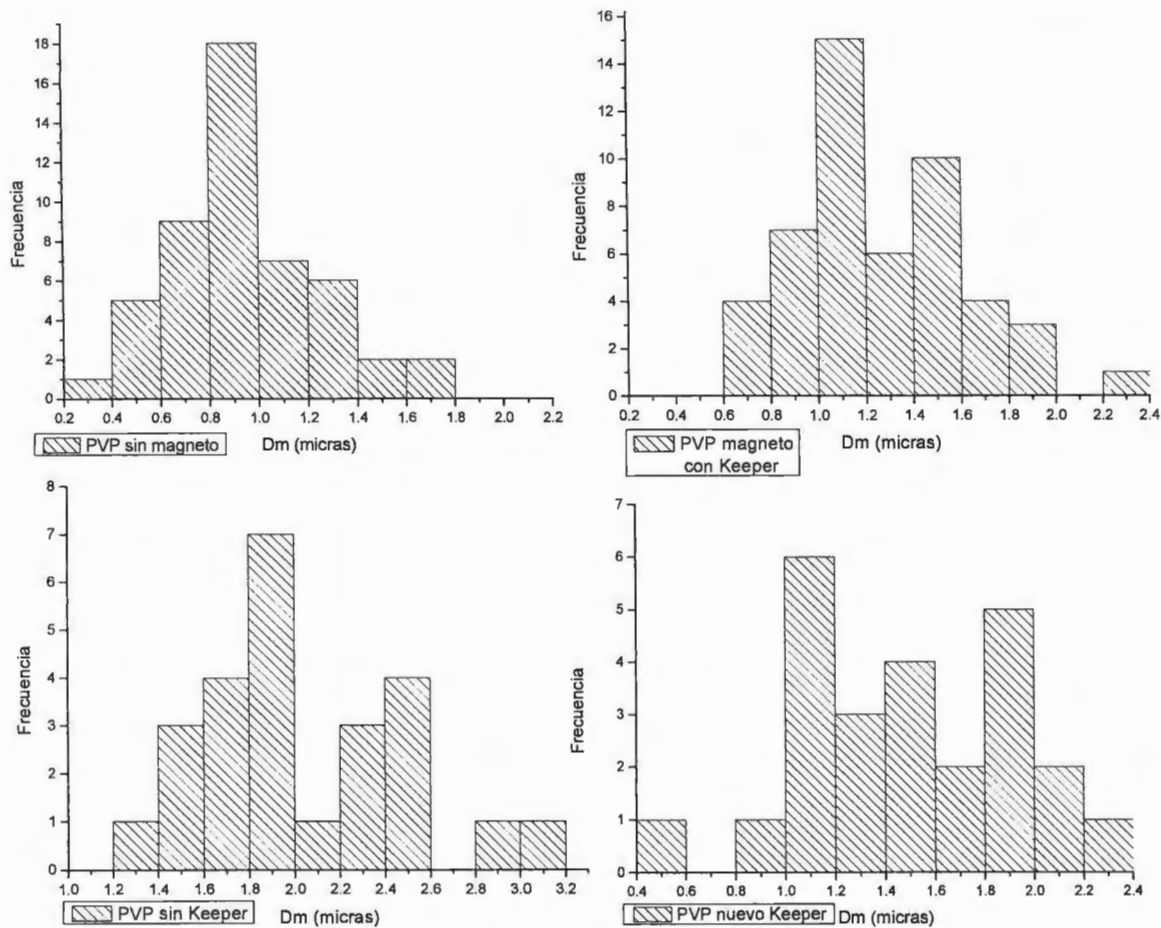


Figura 7.6 Distribución de diámetros, Efecto del “keeper”

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>Sin magneto (micras)</i>	<i>Magneto con Keeper (micras)</i>	<i>Sin Keeper (micras)</i>	<i>Nuevo Keeper (micras)</i>
Mínimo	0.338	0.649	1.389	0.492
Promedio	0.940	1.273	2.042	1.501
Máximo	1.675	2.207	3.197	2.365

Tabla 7.2 Efecto del “keeper”

Las distribuciones en donde se utilizó un “Keeper” se encuentran en intervalos semejantes, las dos presentaron una mayor presencia entre 1 micra y 1.2 micras; aunque con el uso del nuevo “Keeper” la distribución mostró otros puntos con mayor presencia. La nueva estructura cilíndrica mencionada es de menores dimensiones permaneciendo un espacio vacío, permitiendo una mayor intensidad al campo magnético; mientras que la estructura cilíndrica normal ocupa completamente el espacio disminuyendo la intensidad del campo magnético. La distribución de la muestra sin “Keeper” es la más amplia de las cuatro muestras presentando una mayor presencia entre 1.8 y 2 micras. En este caso la intensidad del campo es la mayor por la ausencia de la estructura, atrayendo con más fuerza a las fibras obteniendo las cintas con mayores diámetros. La intensidad del campo magnético afecta considerablemente la morfología de las fibras al grado de obtener “cintas

magnéticas” muy uniformes sin modificar la concentración de la solución y los parámetros del equipo (voltaje y distancia aguja-recolector). En los experimentos posteriores se decidió trabajar con la presencia del nuevo “Keeper”, dejando así un pequeño espacio vacío entre los polos para que el sistema esté bajo la influencia de un campo magnético.

7.2.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL FERROFLUIDO

Durante la realización de los experimentos anteriores se trabajó con dos diferentes concentraciones de ferrofluido (7% γ -Fe₂O₃), 20% y 30% en volumen; es de suma importancia resaltar que el FF esta compuesto en su mayoría por la fase líquida por lo que afecta enormemente la concentración de polímero diluyendo la solución a utilizar en el equipo de electrohilado pudiendo modificar gravemente la morfología final. Los parámetros del proceso fueron los mismos: 15 cm a 15 kV sin modificar la concentración de polímero. En las **Figuras 7.3 y 7.5** se pueden comparar las imágenes obtenidas por SEM de ambas concentraciones de FF. Durante el manejo de la muestra con 30% de FF (**Figura 7.5.a**) se redujo la concentración polimérica afectando gravemente la morfología de las fibras obteniendo malformaciones o nudos en la estructura final¹⁹. La aparición de estas malformaciones será discutida más a fondo en la sección referida al efecto de la concentración del polímero. Sin embargo con el manejo de la muestra con 20% de FF (**Figura 7.3.a**) se obtuvieron fibras más uniformes preparadas con la ausencia y presencia del magneto, debido a que la presencia del polímero fue reducida en menor medida en comparación con la concentración anterior. Continuando con el incremento de la presencia del FF se manejó una concentración de 50% en volumen de FF reduciendo aún más la presencia del polímero obteniendo un aspecto totalmente líquido, situación que ocasionó que pequeñas gotas fueran lanzadas hacia el recolector dejando un rastro líquido sobre la lámina de aluminio durante el manejo del equipo de electrohilado. Cuando la muestra se observó por SEM, se encontraban pequeñas esferas de polímero sobre la superficie del recolector (**Figura 7.7**). Este comportamiento es explicado por Mit-uppatham y colaboradores²¹, durante el periodo de las inflexiones vertiginosas, sí existe una pequeña presencia del polímero en el flujo proyectado desde la aguja hacia el recolector las fuerzas viscoelásticas no pueden oponerse ante la magnitud de las repulsiones entre las cargas, produciendo una segmentación del flujo que apoyado por la tensión superficial de la fase líquida crean las gotas que son proyectadas sobre la superficie del recolector.

Otro experimento consistió en el uso de la técnica con el FF, sin embargo no se logró formar el flujo polimérico debido a la total ausencia de polímero por lo que solo se

proyectaron pequeñas gotas hacia el recolector. Se decidió en los posteriores experimentos establecer la adición de un 20% de FF a la solución final, con lo anterior se pretende que la concentración de FF no sea factor que modifique la morfología de las fibras obtenidas.

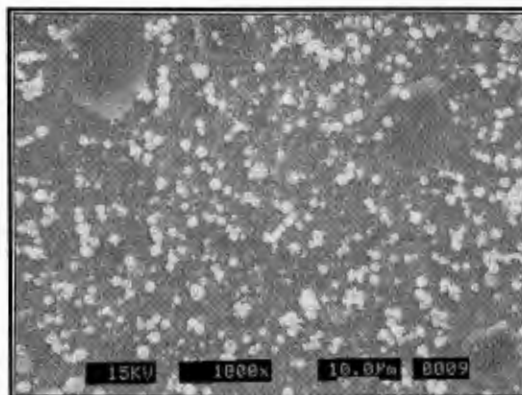


Figura 7.7 Esferas poliméricas obtenidas 50% FF vol., 15 cm a 15 kV, 1000x

7.2.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL POLÍMERO (PVP) Y VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO

En los siguientes experimentos se trabajó con otro sistema de disolventes con el fin de desarrollar estructuras más uniformes y delgadas; la nueva relación fue de 50/50 en peso de etanol y DMF. Fue fijada la adición del FF a una concentración del 20 % en peso de la solución polimérica así como la influencia del campo magnético mediante la presencia del magneto con el nuevo “Keeper”. También se estableció el uso de la bomba de inyección como fuerza impulsora de la solución polimérica con la finalidad de lograr un flujo más homogéneo. La concentración de la matriz polimérica en la solución final, el voltaje aplicado y la distancia aguja-recolector son las variables que se variaron con el fin de obtener las mejores morfologías y diámetros más delgados. Cabe resaltar que con este sistema se realizaron mayor número de experimentos y variaciones de todas las variables involucradas con el fin de conocer, aprender y más tarde manipular el proceso de electrohilado.

❖ Solución con 4% en peso de PVP

La dispersión final con las nanopartículas magnéticas presentó un aspecto líquido debido a la baja concentración polimérica. Durante el proceso de electrohilado se trabajó con distintos parámetros de voltaje y distancia aguja-recolector, sin embargo sólo se obtuvieron gotas que eran proyectadas hacia el recolector; sin la mínima evidencia de obtención de fibras. Debido a los resultados obtenidos, esta concentración fue inadecuada para la

preparación de pequeñas fibras pues la presencia de la fase líquida aun es muy grande y no permite la formación del flujo polimérico, produciendo una situación semejante durante al incremento de la concentración de FF. La muestra analizada por SEM presentó una imagen semejante a la **Figura 7.7**.

❖ Solución con 6% en peso de PVP

A partir de esta concentración se logró observar la formación del “cono de Taylor” sobre la superficie de la gota durante la aplicación del alto voltaje, no obstante aun se contaba con la presencia de gotas que eran lanzadas hacia el recolector. Las variables con las que se obtuvieron mejores morfologías fueron 12 cm a 13 kV (**figura 7.8**); sin embargo en las imágenes aun se puede observar la gran presencia de formaciones esféricas numerosas, y pequeñas ramificaciones que parecen ser los indicios de las fibras. En este caso, con el ligero incremento de la concentración del PVP las fuerzas viscoelásticas empiezan a oponer mayor resistencia ante los continuos estiramientos del flujo formando los indicios de pequeñas estructuras lineales¹⁹. Con la variación de la distancia aguja-recolector y el voltaje aplicado no se obtuvieron cambios notorios en la morfología.

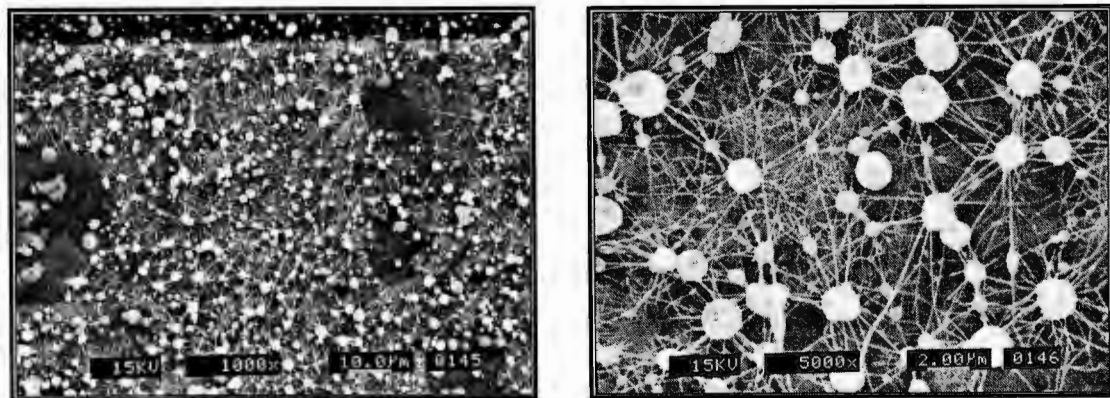


Figura 7.8 Morfologías obtenidas a una concentración de PVP 6%, FF 20%, 12 cm a 13 kV, 1000x y 5000x

❖ Solución con 8% en peso de PVP

Continuando con el incremento de la concentración polimérica el flujo cargado eléctricamente ya no es segmentado como resultado directo del incremento de las fuerzas viscoelásticas, la cual es suficiente para prevenir el rompimiento permitiendo sólo los estiramientos sucesivos del flujo durante la travesía aguja-recolector y también la obtención de pequeños diámetros³². Con el ligero incremento de la concentración polimérica a un 8 % en peso, fue erradicada la formación de esferas así como la presencia de gotas proyectadas hacia el recolector; y se logró la obtención de pequeñas estructuras

lineales mejor definidas. Sin embargo, como puede observar en las **figuras 7.9a y 7.9b**, se obtuvieron una combinación de pequeñas fibras con diámetros uniformes y fibras con formaciones esféricas o nudos a lo largo de la estructura lineal. La formación de estos nudos puede ser debido a diferentes fenómenos, por ejemplo Fong y colaboradores¹⁹ comentan que la aparición de estas morfologías es el resultado de la relajación viscoelástica y el efecto de la tensión superficial una vez que la presencia de las cargas eléctricas en las fibras ha disminuido por el contacto con el recolector aterrizado. Este fenómeno sólo ocurre cuando las fibras, después de su depositación, no están totalmente secas causando que la estructura sufra contracciones y aparezcan los nudos. El secado de las fibras es controlado mediante la cantidad de solvente presente en el flujo polimérico que es evaporado que a su vez puede ser manipulado por diferentes factores como el punto de ebullición del solvente, la concentración inicial de la solución y las condiciones ambientales. En este caso en particular trabajando con una concentración de 8% de polímero y 20% de FF, la concentración de la fase líquida aún ejerce un considerable efecto en la morfología final formando los nudos en las fibras ante la presencia de solvente remanente.

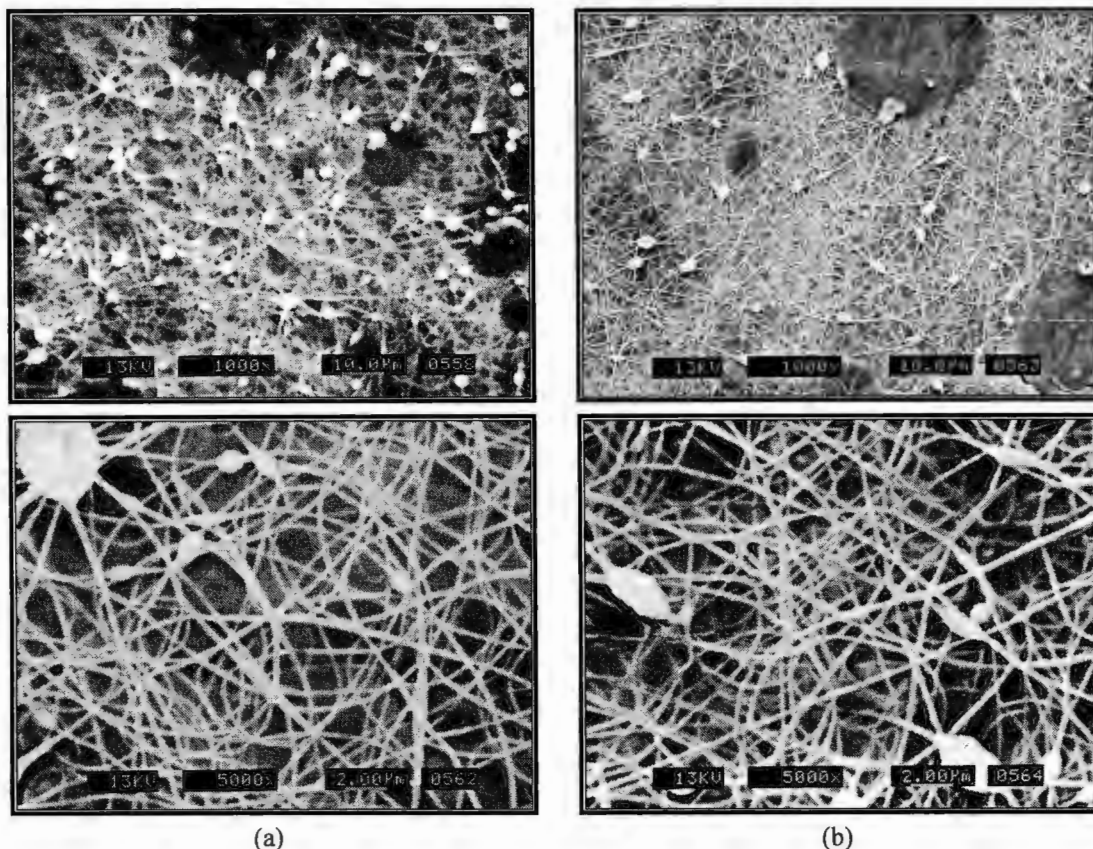


Figura 7.9 Morfologías obtenidas a una concentración de PVP 8%, 20% FF, 1000x y 5000x
a) 12 cm a 10 kV
b) 12 cm a 15 kV

Con el manejo de los parámetros de 12 cm a 10 kV se obtuvo una mayor presencia en los diámetros en el intervalo de 140 a 160 nm en la distribución de diámetros (**Figura 7.10**); sin embargo al aumentar el voltaje a 15 kV se observó una pequeña reducción de los diámetros mostrando una mayor presencia entre 120 y 140 nm junto con la obtención de una distribución muy estrecha. Megelski y colaboradores¹⁸ obtuvieron resultados semejantes al obtener una disminución en el diámetro con el incremento en el diferencial de potencial trabajando con fibras de poliestireno y policarbonato. Por otro lado con el aumento de la distancia aguja-recolector la producción de fibras no es posible ya que requiere de un mayor voltaje para que el flujo pueda llegar hasta el recolector plano.

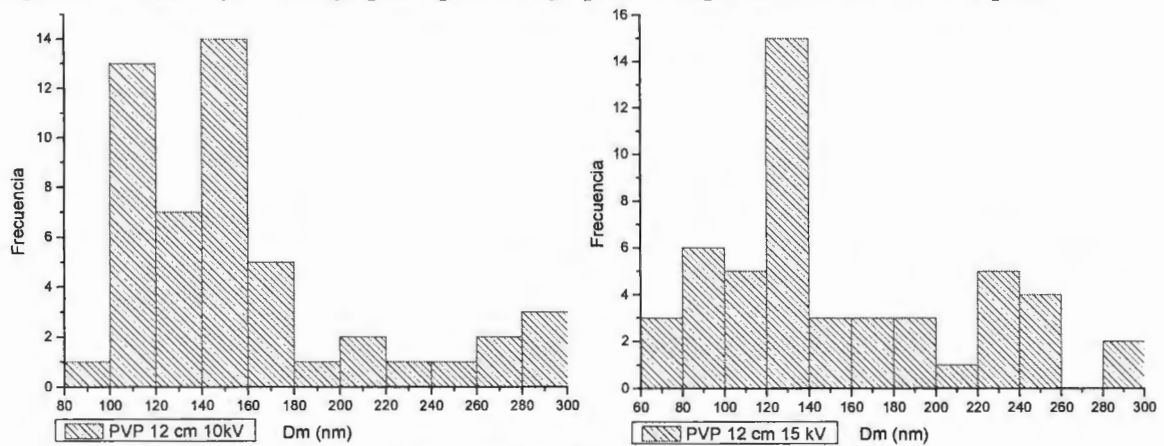


Figura 7.10 Distribución de Diámetros PVP 8%

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>12 cm 10 kV (nm)</i>	<i>12 cm 15 kV (nm)</i>
Mínimo	95.24	63.49
Promedio	158.67	153.86
Máximo	292.68	287.47

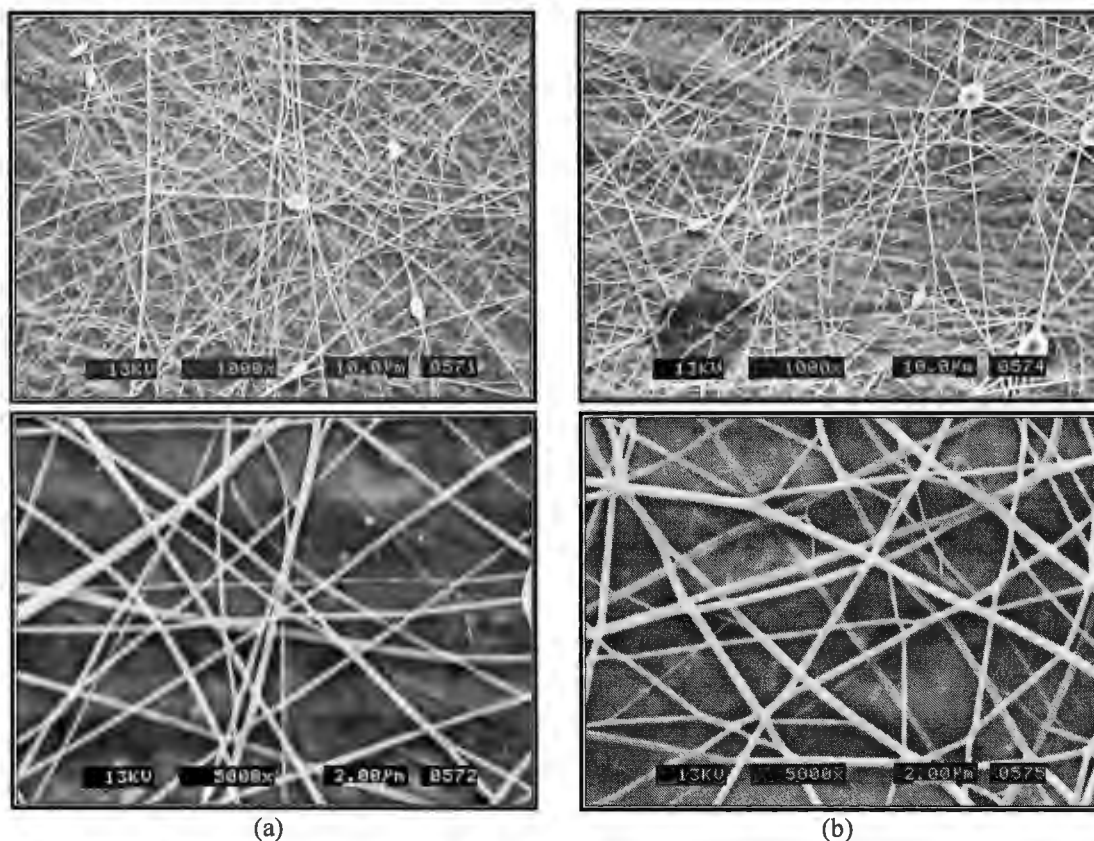
Tabla 7.3 PVP 8%

❖ **Solución con 10% en peso de PVP**

Durante el manejo de la solución a dicha concentración se logró reducir la aparición de nudos en la estructura lineal de las fibras debido a que la presencia de la fase líquida fue disminuida en el flujo cargado eléctricamente lo que facilitó la evaporación del solvente. Sin embargo con una mayor presencia del polímero, el flujo polimérico ofrece mucha mayor resistencia ante los estiramientos continuos y las inflexiones vertiginosas durante el trayecto aguja-recolector resultando en la obtención de fibras con diámetros más grandes²¹. En la **figura 7.11** se pueden observar las fibras obtenidas a esta concentración de polímero a diferentes variables del equipo, las estructuras presentaron morfologías bien definidas y diámetros uniformes con una presencia mínima de nudos aunque también se obtuvo un incremento en las dimensiones de los diámetros. Sobre la superficie del recolector se formó

una película delgada de color café-amarillo con un grosor un poco mayor que en la concentración anterior, que demuestra la presencia de las nanopartículas magnéticas. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede suponer que esta concentración polimérica es el punto crítico donde se obtienen morfologías uniformes con diámetros más pequeños. Durante la variación de la distancia aguja-recolector y del voltaje aplicado no se observaron cambios notorios en las morfologías de las fibras obtenidas y los diámetros parecen ser de la mismas dimensiones (**figura 7.11**).

Sin embargo en las distribuciones de diámetros (**figura 7.12**) se puede realizar una mejor comparación entre los diámetros obtenidos bajo las cuatro condiciones diferentes del equipo de electrohilado. Las cuatro distribuciones se ubicaron en intervalos semejantes entre 120 y 440 nm aproximadamente, no obstante las fibras preparadas con 12 cm a 10 kV mostraron los menores diámetros del cuarteto de muestras obtenidas al presentar una mayor presencia en el intervalo de 180 a 200 nm. Durante el incremento del voltaje aplicado o de la distancia aguja-recolector no se logró una reducción en los diámetros de las fibras, lo que significó un efecto adverso a los resultados obtenidos en la concentración anterior respecto al incremento de estas variables. A pesar de lo anterior durante el incremento de las dos variables se logró una ligera disminución de las dimensiones al presentar una mayor presencia en el intervalo de 240 a 260 nm.



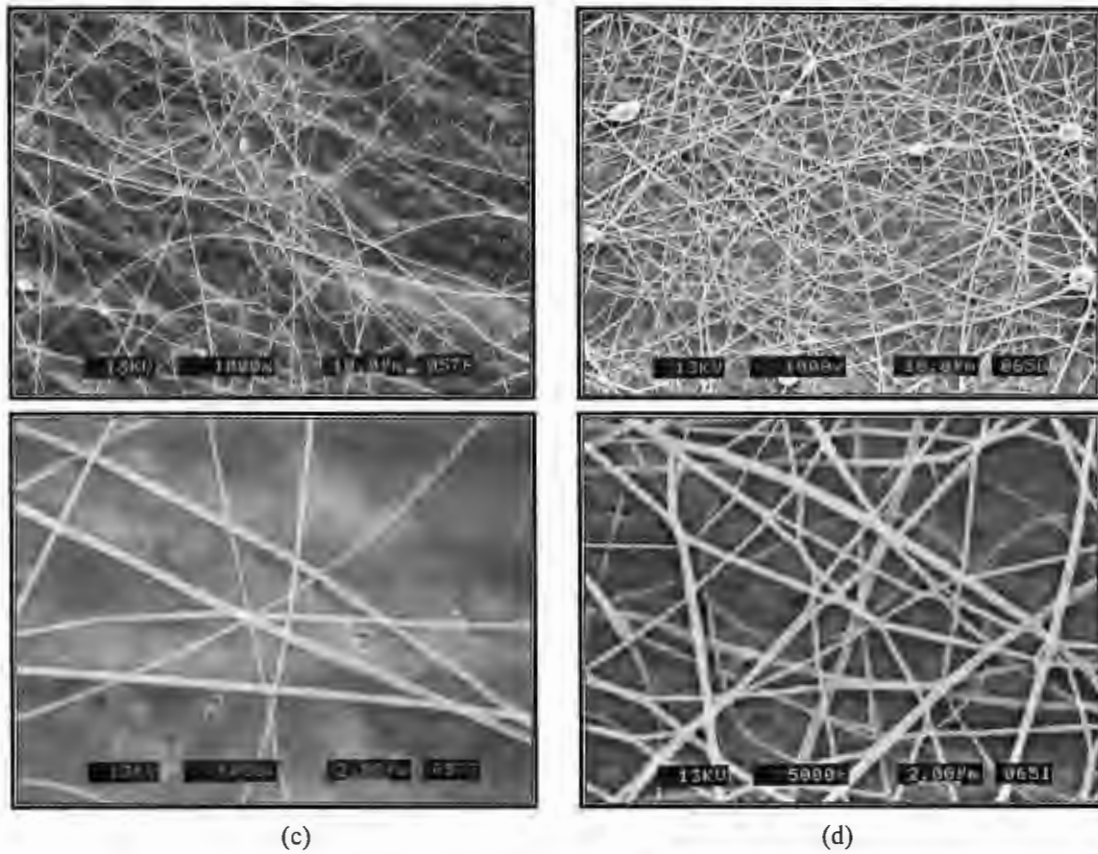


Figura 7.11 Fibras de PVP 10%, FF 20%, 1000x y 5000x
 (a) 12 cm a 10 kV (b) 12 cm a 15 kV
 (c) 17 cm a 10 kV (d) 17 cm a 15 kV

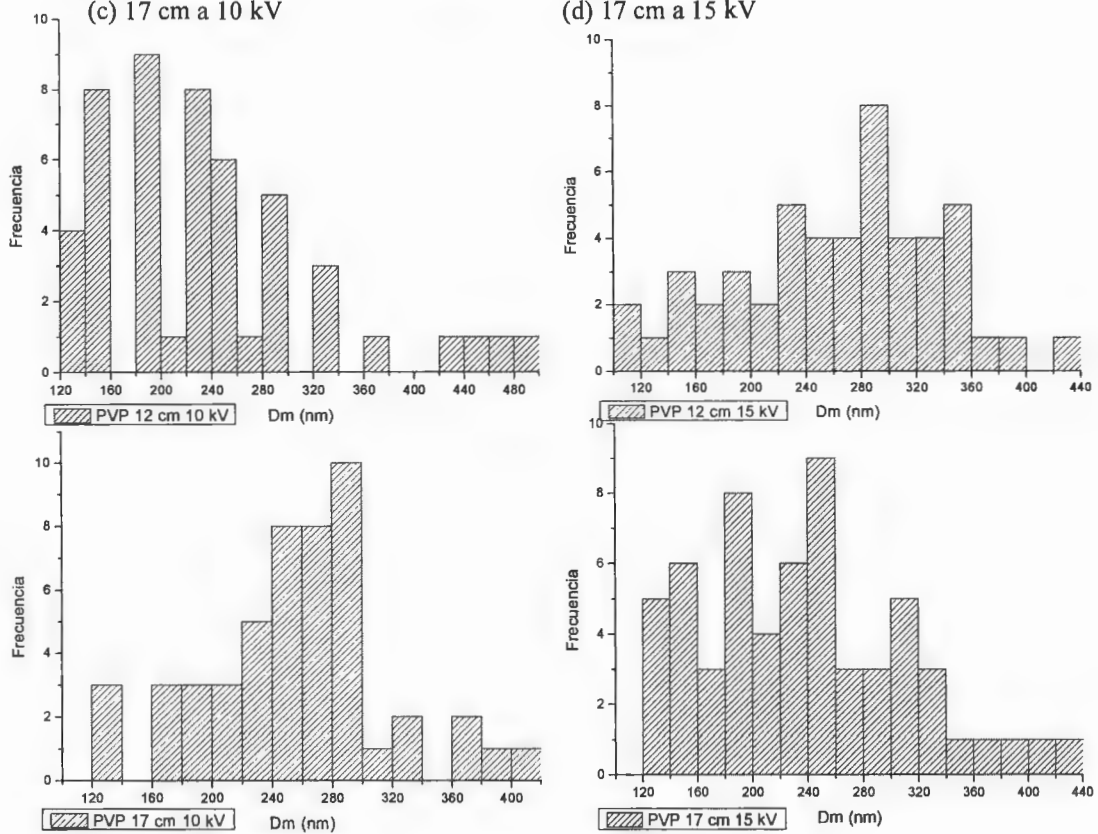


Figura 7.12 Distribución de Diámetros PVP 10 %

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>12 cm 10 kV (nm)</i>	<i>12 cm 15 kV (nm)</i>	<i>17 cm 10 kV (nm)</i>	<i>17 cm 15 kV (nm)</i>
Mínimo	124.98	106.63	129.03	121.90
Promedio	238.58	262.77	256.12	237.08
Máximo	484.69	427.18	401.46	437.11

Tabla 7.4 PVP 10%

❖ Solución con 15% en peso de PVP

Continuando con el incremento de la concentración polimérica, se obtuvo una mayor presencia del polímero en el flujo polimérico cargado eléctricamente lo que significó una menor cantidad de estiramientos por el incremento de las fuerzas viscoelásticas; finalmente como era de esperarse también se obtuvo un incremento en los diámetros obtenidos como se puede observar en la **figura 7.13**. En las imágenes obtenidas por SEM las estructuras obtenidas presentaron morfologías bien definidas y la presencia de nudos es nula aunque en algunos casos las fibras presentaron morfologías semejantes a pequeñas “cintas” similares a las obtenidas bajo las condiciones de un gradiente de campo magnético. Con la variación de los parámetros del proceso de electrohilado (voltaje aplicado y distancia aguja-recolector) no se observó algún cambio en la morfología o un cambio drástico en las dimensiones de las estructuras, aunque si es de notar que se obtuvieron fibras de distintos diámetros bajo las cuatro condiciones diferentes con las que se trabajó.

Las cuatro distribuciones de diámetros (**figura 7.14**) obtenidas bajo diferentes condiciones de proceso fueron muy amplias y se ubicaron en intervalos de 100 a 700 nm aproximadamente mostrando numerosos intervalos con mayor presencia de diámetros de acuerdo a las imágenes por SEM donde se observaron fibras de diferentes dimensiones. Con las variables de 12 cm a 10 kV se obtuvieron pequeños diámetros a una mayor presencia en el intervalo de 300 a 320 nm, mientras que con el incremento de una variable no se logró reducir las dimensiones de las fibras obtenido distribuciones con varios intervalos de mayor presencia. Por otra parte con el incremento simultáneo de ambas variables sucedió un comportamiento semejante al de la concentración anterior; las fibras mostraron una reducción en los diámetros ubicando una mayor presencia en el intervalo de 280 a 320 nm.

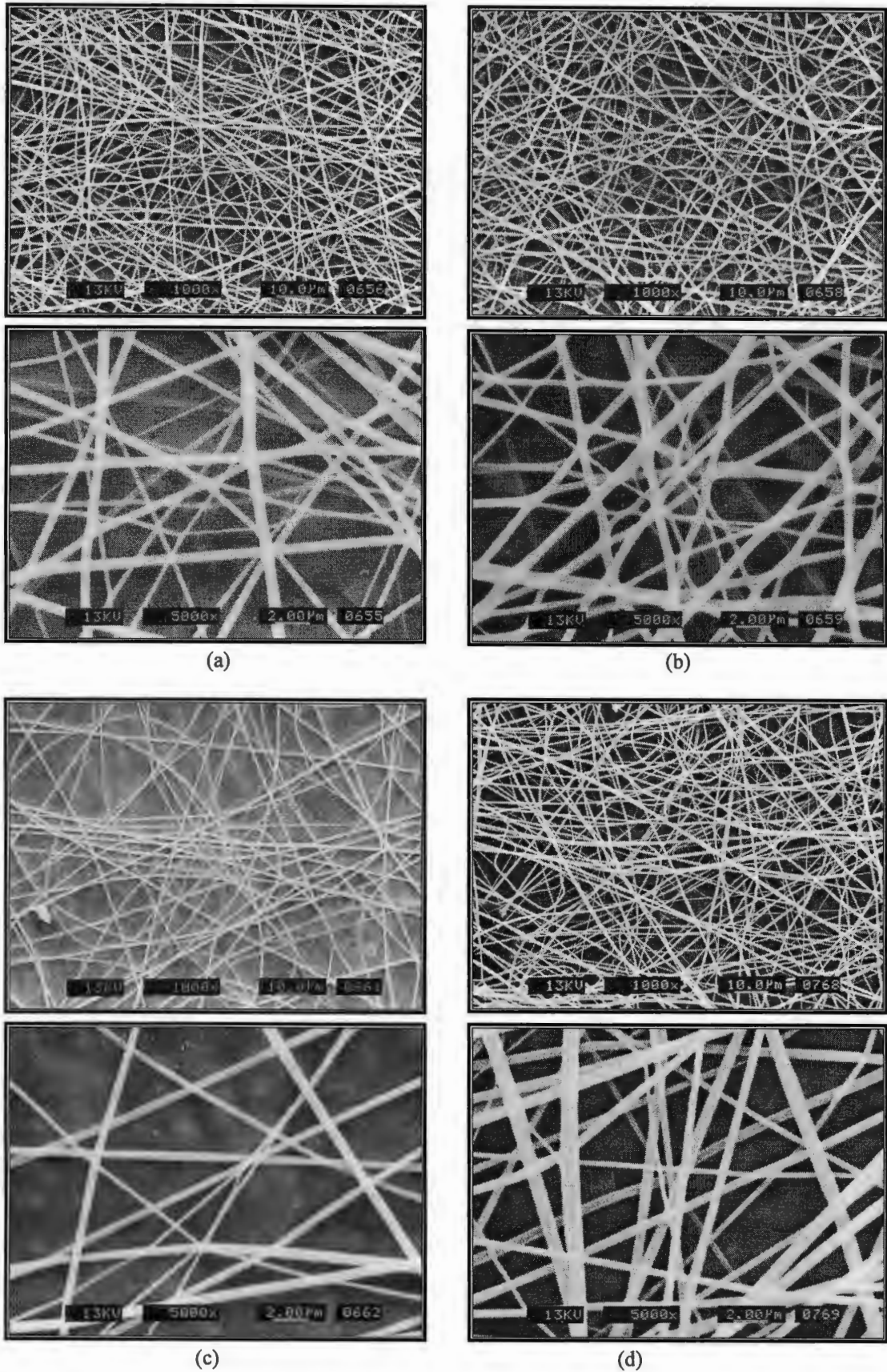


Figura 7.13 Fibras de PVP 15%, FF 20%, 1000x y 5000x
 (a) 12 cm a 10 kV (b) 12 cm a 15 kV
 (c) 17 cm a 10 kV (d) 17 cm a 15 kV

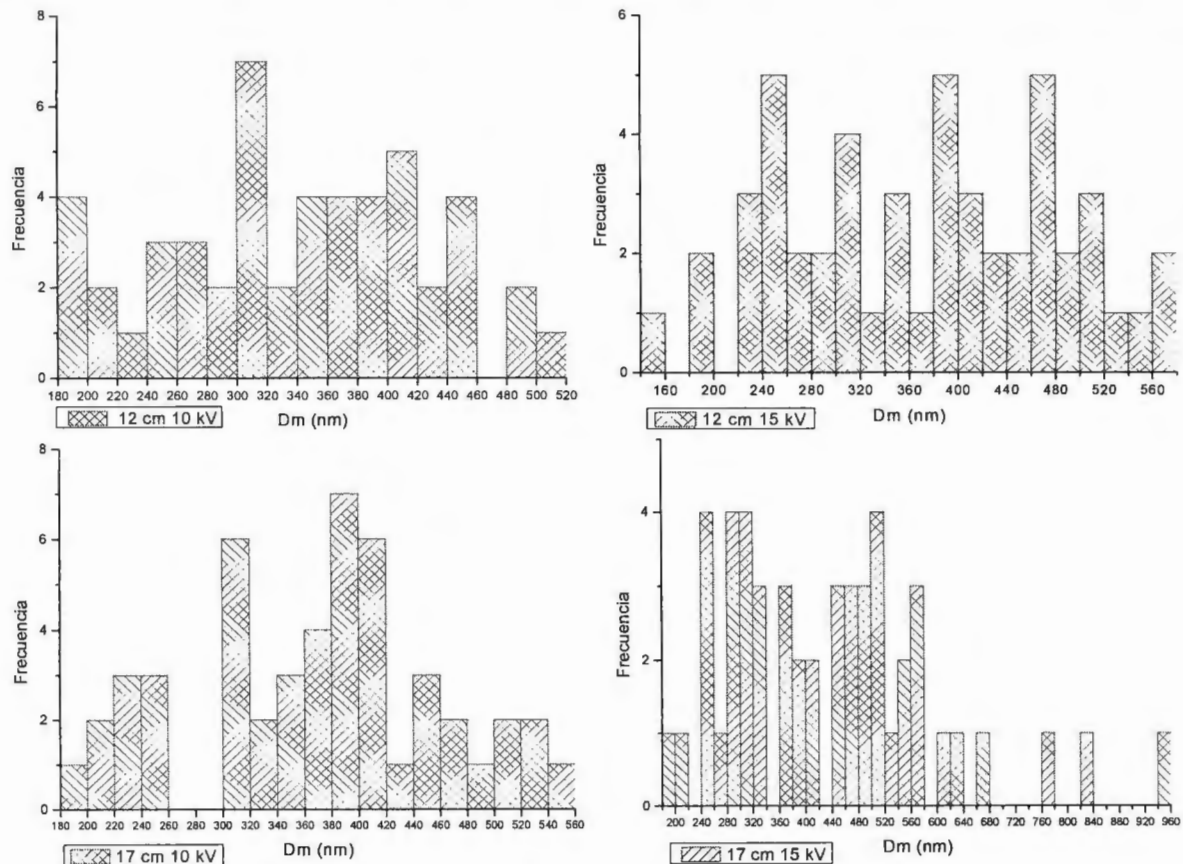


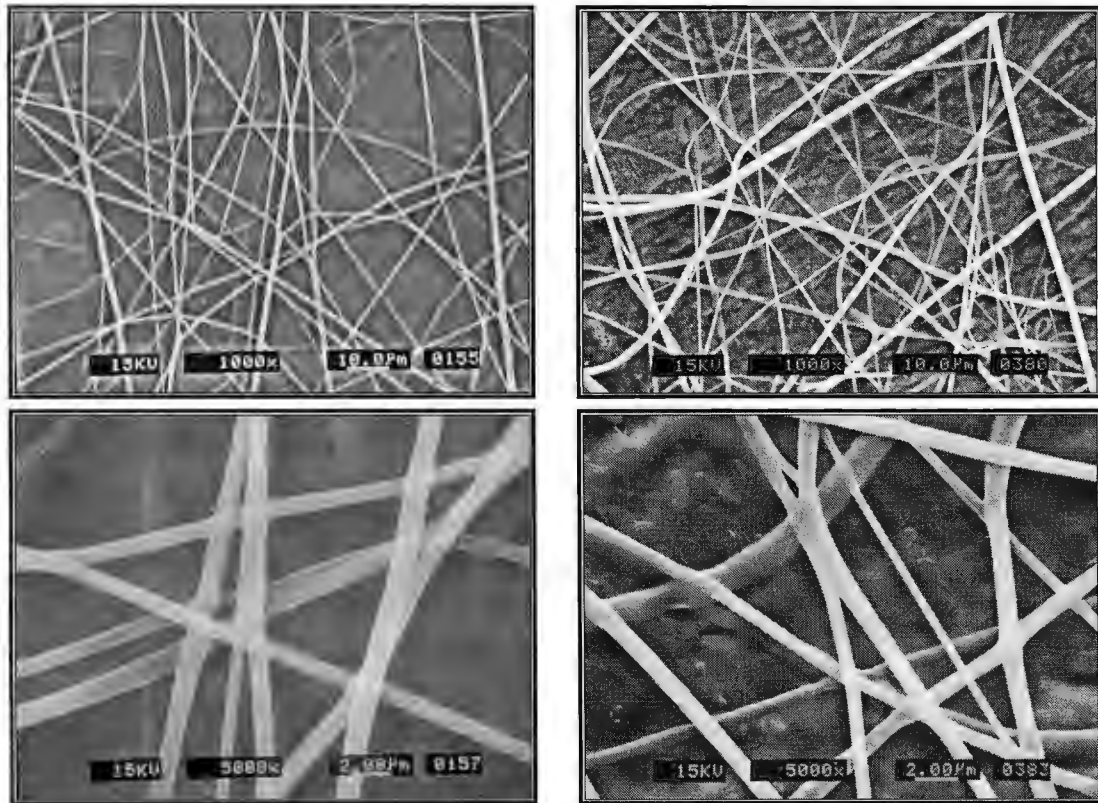
Figura 7.14 Distribución de Diámetros PVP 15%

Diámetros obtenidos	12 cm 10 kV (nm)	12 cm 15 kV (nm)	17 cm 10 kV (nm)	17 cm 15 kV (nm)
Mínimo	184.27	158.73	153.85	193.10
Promedio	339.69	371.82	365.05	437.20
Máximo	508.36	571.66	554.11	954.50

Tabla 7.5 PVP 15%

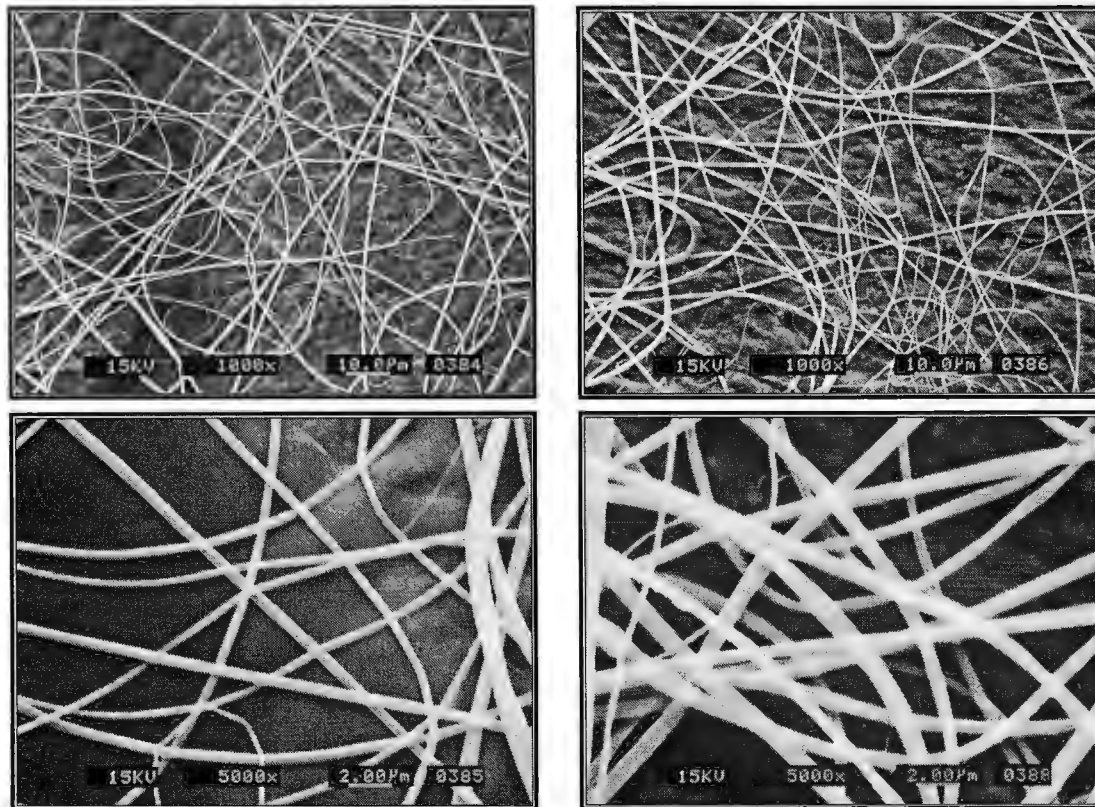
❖ Solución con 25% en peso de PVP

Continuando con el incremento de la presencia polimérica se utilizó esta concentración como parte final de este apartado. Con esta concentración se obtuvieron fibras con diámetros sumamente grandes y en algunos casos se obtuvieron valores que rebasaron una micra de longitud. En todas las imágenes (figura 7.15) se observaron morfologías semejantes a cintas pequeñas y uniformes de un espesor amplio. Las distribuciones de diámetros (figura 7.16) fueron las más amplias que se obtuvieron trabajando con este sistema y para las cuatro condiciones con las que se prepararon las muestras se ubicaron en los mismos intervalos de 300 a 1200 nm aproximadamente; sin embargo los diámetros más pequeños de las cuatro condiciones de experimentación se obtuvieron con 17 cm a 15 kV mostrando una mayor presencia en el intervalo de 550 a 600 nm.



(a)

(b)



(b)

(d)

Figura 7.15 Fibras de PVP 25%, FF 20%, 1000x y 5000x
 (a) 12 cm a 10 kV
 (b) 12 cm a 15 kV
 (c) 17 cm a 10 kV
 (d) 17 cm a 15 kV

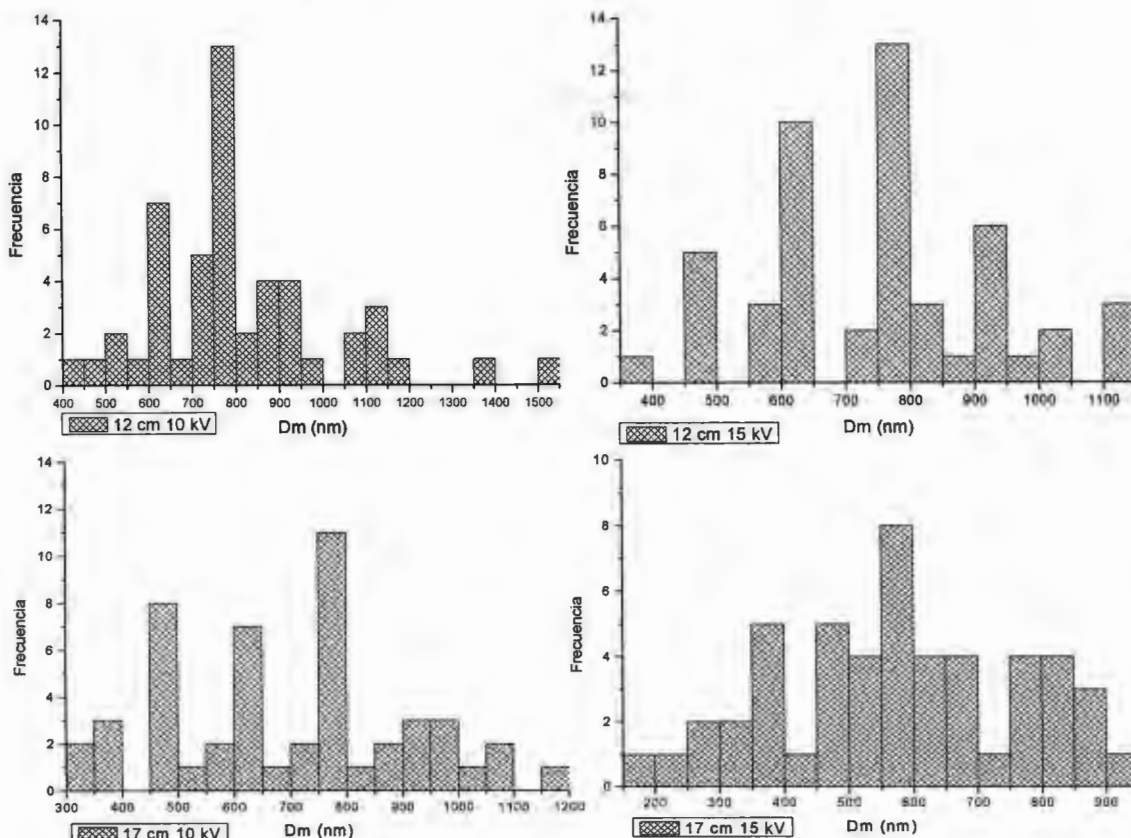


Figura 7.16 Distribución de Diámetros PVP 25%

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>12 cm 10 kV (nm)</i>	<i>12 cm 15 kV (nm)</i>	<i>17 cm 10 kV (nm)</i>	<i>17 cm 15 kV (nm)</i>
Mínimo	431.87	358.15	304.228	184.53
Promedio	814.65	748.76	690.708	576.35
Máximo	1501.63	1109.27	1183.371	947.42

Tabla 7.6 PVP 25%

❖ **Retrospectiva**

Durante la experimentación a diferentes concentraciones de PVP se lograron observar numerosas morfologías (figura 7.17), desde esferas poliméricas hasta cintas gruesas, lo que comprueba la gran influencia que ejerce esta variable en el proceso de electrohilado. Con estos experimentos también se demostró que a partir de soluciones diluidas o concentradas (concentración del polímero) se puede manipular el diámetro de la fibra con estructuras uniformes y erradicar la presencia de malformaciones.

Respecto a las variaciones del voltaje aplicado y la distancia aguja-recolector se observó un mayor efecto de estos parámetros en el proceso durante la experimentación con bajas concentraciones poliméricas (6% y 8%), al incrementar la distancia aguja-recolector el flujo cargado eléctricamente no contó con el impulso necesario para llegar al recolector por lo que fue requerido incrementar el voltaje para la obtención de fibras; sin embargo a medida que fue incrementada la concentración de PVP (15% y 25%) con la variación de

estos parámetros no se observó algún cambio en la formación o morfología de las fibras así como en las distribuciones de los diámetros. Sin embargo con las variaciones de la distancia aguja-recolector y el voltaje aplicado se obtuvieron diferentes resultados en todas las concentraciones usadas por lo que no se puede realizar alguna suposición respecto al efecto de estas variables en la morfología y diámetros de la fibra por lo que es necesaria la realización de mayores pruebas en un trabajo futuro.

En la mayoría de los experimentos la muestra que presentó morfologías uniformes y una mayor presencia en intervalos de diámetros más delgados fueron las fibras preparadas bajo las condiciones de 12 cm a 10 kV mostrando también buenos resultados las estructuras obtenidas con 17 cm a 15 kV en comparación con los demás pares de variables en las mismas concentraciones. En los posteriores experimentos se fijaron estos parámetros por su comportamiento representativo, siendo los más adecuados en la obtención de nanofibras para este sistema.

En la **figura 7.17** se observa la serie de imágenes obtenidas por SEM con 12 cm a 10 kV en las diferentes concentraciones usadas en este apartado donde se puede observar la transición de la morfología; desde esferas poliméricas hasta la formación de las cintas pasando por ramificaciones, fibras con nudos y nanofibras uniformes. Cabe resaltar que a partir de la concentración del 10 % de PVP es el punto crítico donde se presentan estructuras con diámetros más uniformes sin malformaciones que junto a las variables de 12 cm y 10 kV son las mejores condiciones para obtener nanofibras magnéticas.

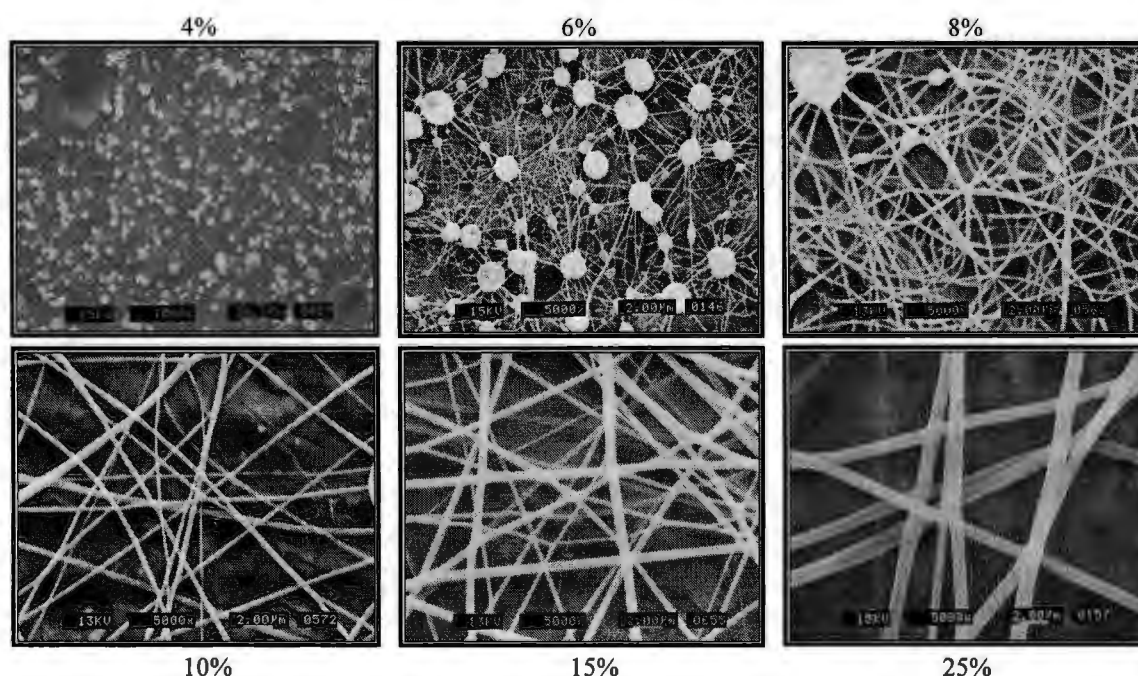


Figura 7.17 Transición de morfologías con la variación de la concentración de PVP

Claramente las interacciones que suceden durante la formación de las fibras entre el flujo polimérico con las partículas del FF y el campo magnético aplicado son muy complicadas pero la presencia del FF junto con la manipulación de las demás variables puede beneficiar la obtención de fibras ultra delgadas con diámetros uniformes sin la mínima presencia de nudos.

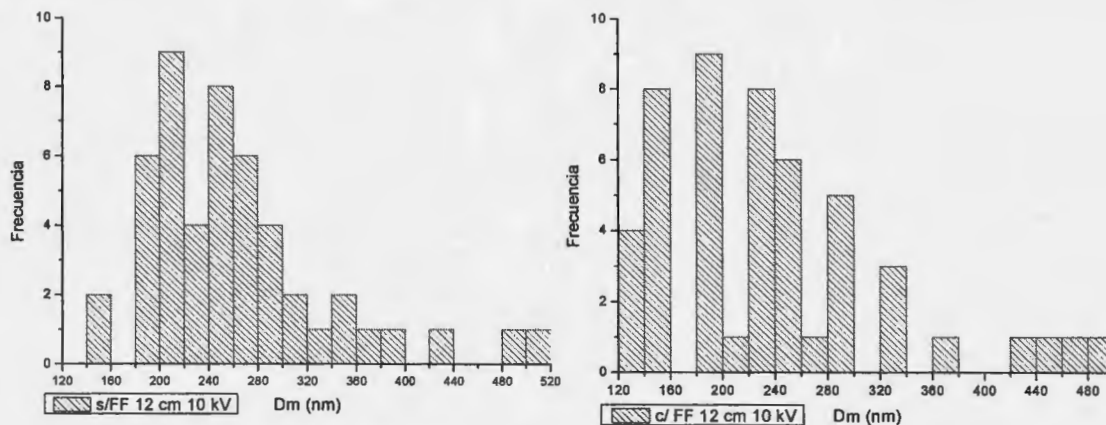


Figura 7.19 Distribución de Diámetros comparativo PVP 10%, ausencia y presencia de FF

Diámetros obtenidos	12 cm 10 kV (nm)	
	s/FF	c/FF
Mínimo	143.44	124.98
Promedio	268.30	238.58
Máximo	644.70	484.69

Tabla 7.7 PVP 10% ausencia y presencia de FF

7.2.6 EFECTO DEL DISOLVENTE (TERCERA RELACIÓN)

Durante los anteriores apartados se trabajó con dos relaciones de disolventes agua/etanol y DMF/etanol obteniendo buenos resultados y fibras ultra delgadas con la última relación mencionada. Sin embargo con la finalidad de conocer más a fondo el efecto de los disolventes en el proceso de electrohilado se trabajó con una tercera relación de 50/50 en peso de DMF y agua. Se ha reportado que la presencia del DMF en las soluciones usadas en la técnica electrohilado ha brindado buenos resultados por su comportamiento electrolítico resultado en un incremento de la densidad de carga lo que ayuda a la reducción de diámetros⁵².

Durante el proceso se produjeron varias proyecciones de gotas hacia el recolector, no obstante si se logró la obtención de nanofibras al observar la formación una fina película de color amarillo oscuro sobre la lámina de aluminio. En la figura 7.20, se pueden observar las imágenes comparativas de las fibras obtenidas por SEM con ausencia y presencia de nanopartícula magnéticas bajo las condiciones de distancia aguja-recolector y voltaje aplicado de 12 cm a 10 kV; mientras que en la figura 7.21, son comparadas las

muestras obtenidas bajo las condiciones de 17 cm a 15 kV. Los resultados fueron sumamente satisfactorios, las nanofibras obtenidas presentaron una gran uniformidad lineal y diámetros muy delgados. Las fibras preparadas con la incorporación de las partículas magnéticas resultaron ser las más delgadas durante el trabajo con este sistema, a pesar de sus dimensiones la uniformidad de diámetros fue conservada y se logró la erradicación de malformaciones y nudos (**figura 7.21b**).

Las distribuciones de diámetros (**figura 7.22**) de las fibras preparadas con la incorporación del FF fueron también las más estrechas de toda la experimentación con este sistema, al ubicarse en el intervalo de 80 a 220 aproximadamente. Bajo las dos condiciones en las que se experimentó con esta relación de solventes se obtuvo una mayor presencia en el intervalo de 120 a 140 nm, intervalo más pequeño obtenido en este sistema sin la necesidad de añadir sales que redujeran diámetros.

De acuerdo a los resultados obtenidos el efecto del solvente también es crítico para la obtención de fibras más delgadas. En este sistema las fibras más delgadas y uniformes se lograron con la relación de disolventes 50/50 en peso de DMF/agua con una concentración de PVP 10%, FF 20% a 17 cm y 15 kV.

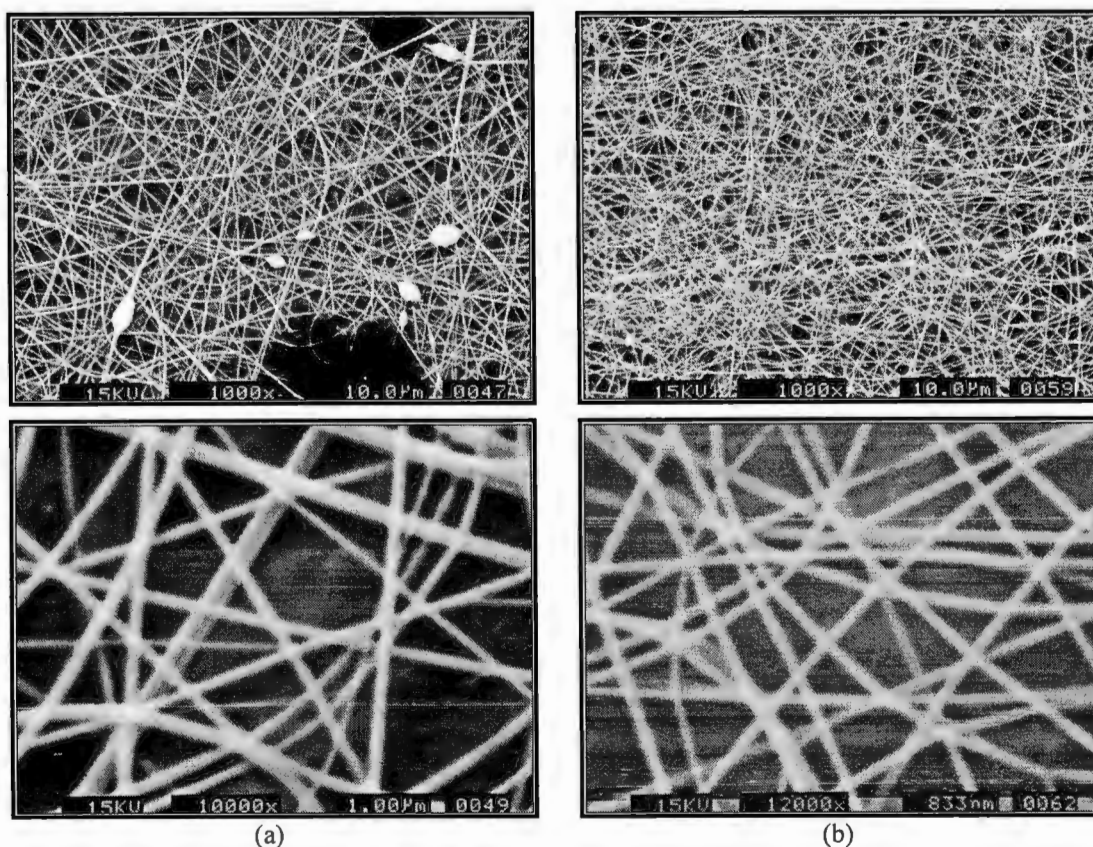


Figura 7.20 Imágenes comparativas, fibras de PVP 10 % en DMF/agua, 12 cm a 10 kV, 1000x, 10000x y 12000x
 a) ausencia de FF
 b) 20% en peso de FF

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>12 cm 10 kV (nm)</i>		<i>17 cm 15 kV (nm)</i>	
	<i>s/FF</i>	<i>c/FF</i>	<i>s/FF</i>	<i>c/FF</i>
Mínimo	83.31	100.38	61.43	94.48
Promedio	214.90	140.49	185.55	145.99
Máximo	473.82	213.62	412.11	189.49

Tabla 7.8 PVP 10%, DMF/agua, ausencia y presencia de FF

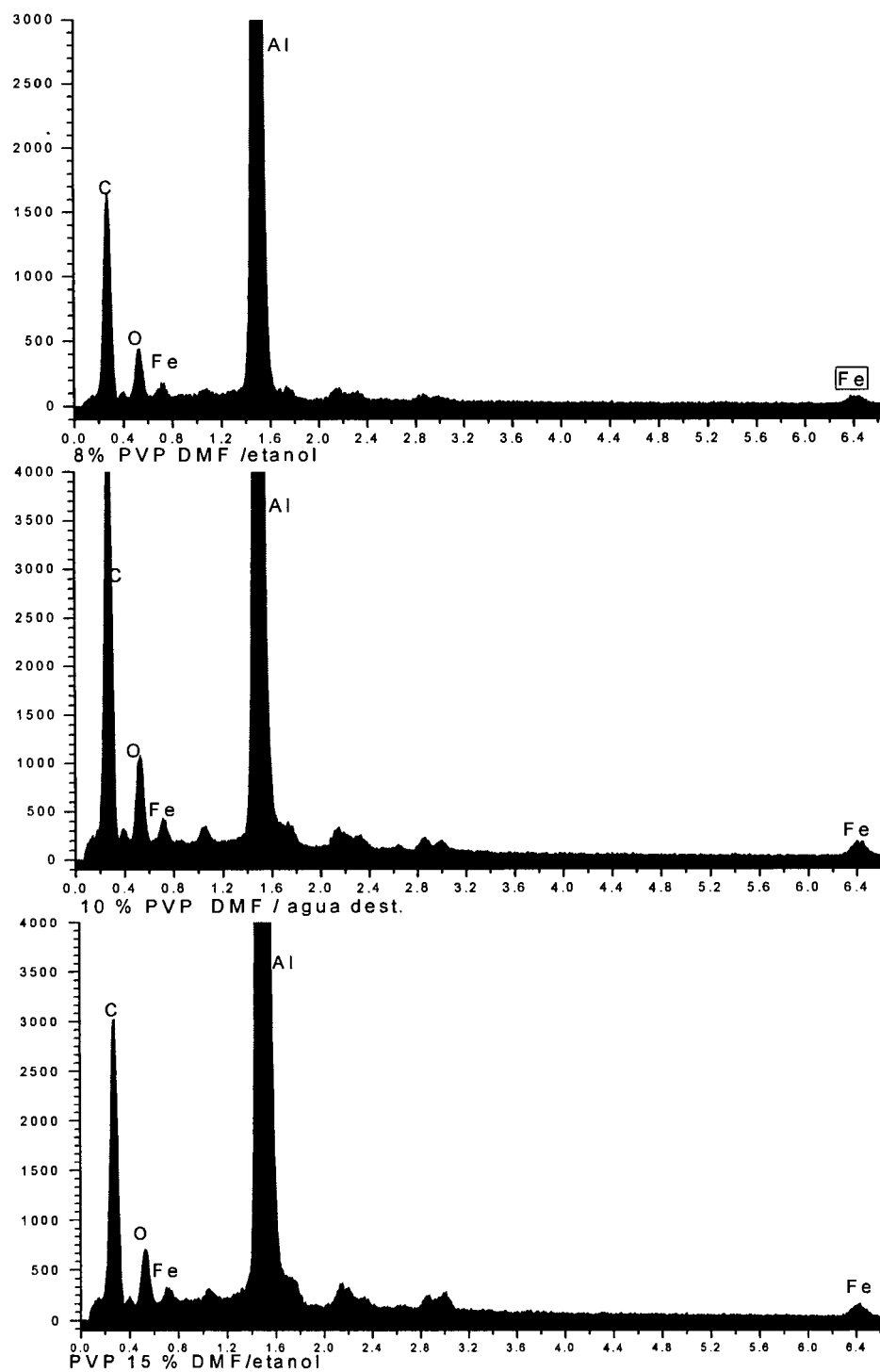


Figura 7.23 Análisis Elemental de Nanofibras Magnéticas

7.2.7 ANÁLISIS ELEMENTAL VÍA RAYOS X

El Microscopio Electrónico de Barrido, utilizado en la obtención de las imágenes anteriores, cuenta con un detector de Energía Dispersiva de Rayos X. Con este aditamento del equipo se realizaron análisis elementales de las muestras buscando hierro elemental para comprobar la presencia de las nanopartículas magnéticas en el interior de las fibras.

Los análisis se realizaron sobre una imagen a 1000x, abarcando así una mayor superficie para la localización del hierro, las muestras analizadas fueron de diferentes concentraciones de polímero y relaciones de disolventes. En las gráficas obtenidas (**figura 7.23**) del análisis elemental, el aluminio presenta el mayor número de conteos en todas las gráficas por el tipo de recolector usado; mientras que el carbono, nitrógeno y el oxígeno corresponden a la cadena polimérica. La presencia de hierro elemental fue presentada en todas las gráficas lo que significa que las nanopartículas magnéticas acompañan al flujo polimérico en la formación de las fibras, ubicándose en la nanofibra finalmente; incluso cambiando el sistema de disolventes. Los picos mostrados entre 2.0 keV y 3.2 keV corresponden al recubrimiento usado en las fibras para una mejor conducción de los electrones.

7.2.8 ANÁLISIS ELEMENTAL VÍA ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA

La muestra analizada presentó un peso total de 0.0051 mg, después de la digestión para su análisis se aforó en matraz de 50 mL. El factor de solución utilizado fue de 20. Los resultados obtenidos son mostrados en la **Tabla 7.9**. La presencia de hierro elemental en la muestra es aproximadamente del 7 %, sin embargo hace falta conocer la concentración del compuesto magnético en la muestra total por lo que a continuación se presentarán los cálculos correspondientes.

<i>Muestra</i>	<i>Concentración en solución en ppm</i>	<i>Concentración en muestra en ppm</i>	<i>Concentración en muestra %</i>
Nanofibras magnéticas	0.353 mg/L	69,294 µg/g	6.93%

Tabla 7.9 Resultados Análisis Elemental por Espectroscopía de emisión atómica

Tomando en cuenta que el 70% del peso molecular del compuesto magnético es referido al hierro elemental, podemos suponer que este porcentaje corresponde a la concentración en ppm obtenida por el espectrómetro de emisión atómica; que sumado al 30% restante correspondiente al oxígeno de la molécula nos da un total de 98,991 µg/g. Finalmente la

concentración en muestra en porcentaje es del 9.90% (**Tabla 7.10**). La realización de un mayor número de análisis fue limitada por la cantidad tan pequeña de muestra obtenida y su dificultad para extraerlo del recolector. Se consideró el análisis de la muestra de un pequeño recorte de la lámina pero se despreció por las variaciones en las concentraciones.

	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hierro	Oxígeno
<i>P.M. (g/gmol)</i>	159.68	111.68	48
<i>Porcentaje (%)</i>	100	70	30
<i>Concentración en muestra $\mu\text{g/g}$</i>	98,991	69,294	29,697
<i>Concentración en muestra en %</i>	9.90	6.93	2.97

Tabla 7.10 Resultados Análisis Elemental de óxido de Hierro.

7.2.9 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

A una muestra pequeña de nanofibras magnéticas se le realizó un análisis termogravimétrico, para conocer una cantidad aproximada de nanopartículas de óxido de hierro, contenidas en las nanofibras. La muestra utilizada para este análisis fue preparada de una solución de PVP al 15 % en peso; al inicio de la prueba se registró un peso total de 6.5540 mg. En la **figura 7.24** se puede apreciar las dos gráficas obtenidas, la disminución del peso de la muestra en porcentaje (línea roja) y la derivada del porcentaje del peso respecto a la temperatura (línea azul). La primera pérdida de peso ocurrida alrededor de los 47 °C y que continúa débilmente hasta los 300 °C aproximadamente, representa el 11% de pérdida de peso; se debe a la evaporación de disolvente remanente o a la humedad absorbida en la muestra. Las dos siguientes pérdidas son debidas a la calcinación del PVP mostrando una composición polimérica de la fibra alrededor del 80%. El residuo total encontrado hasta los 800°C fue del 9.48% de la muestra, está última cantidad representa aproximadamente el porcentaje contenido las nanopartículas magnéticas contenidas en la fibra.

En la **figura 7.25** se muestran las gráficas del análisis termogravimétrico para una gota del ferrofluido, material que contiene las nanopartículas magnéticas. La muestra inicial reportó un peso total de 16.977 mg. Ocurrieron dos pérdidas de peso antes de los 150 °C, correspondiente a las moléculas de H₂O contenidas en la molécula del surfactante y a la fase líquida del ferrofluido, representado la pérdida más grande al evaporarse alrededor del 91 % de la muestra inicial. Con el aumento de temperatura se presentó otra pérdida

pequeña de aproximadamente del 2 % de muestra correspondiente a la calcinación del surfactante. Se presentó una última pérdida que junto al residuo total representan aproximadamente el 7% de muestra total, este porcentaje es asociado con la presencia de las partículas nanomagnéticas en todo el ferrofluido.

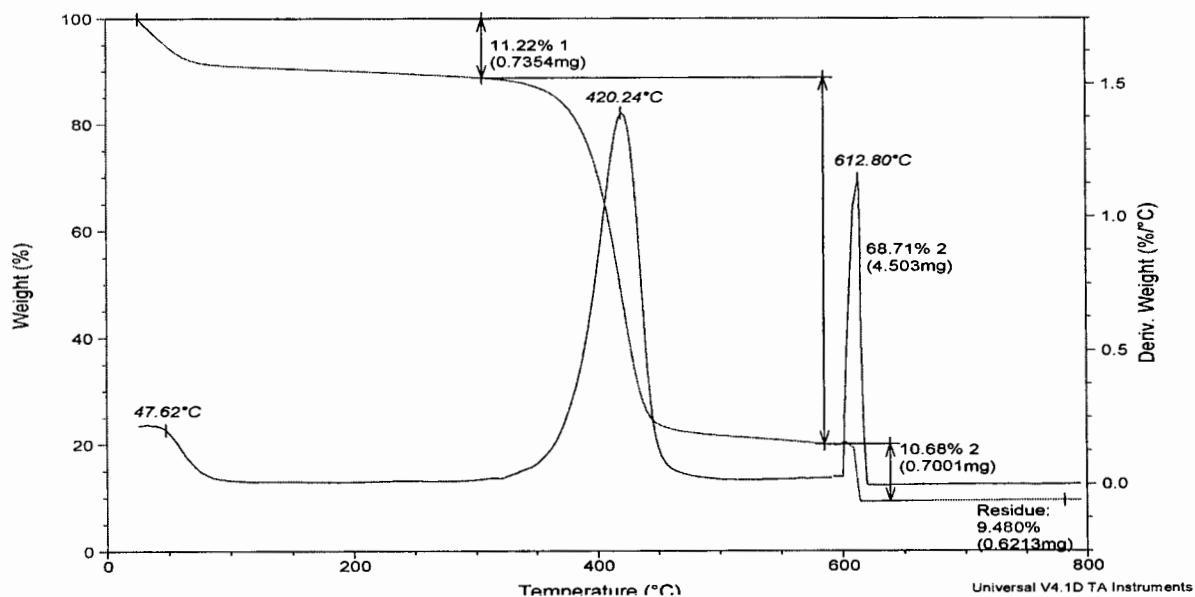


Figura 7.24 TGA Nanofibras magnéticas PVP 15%

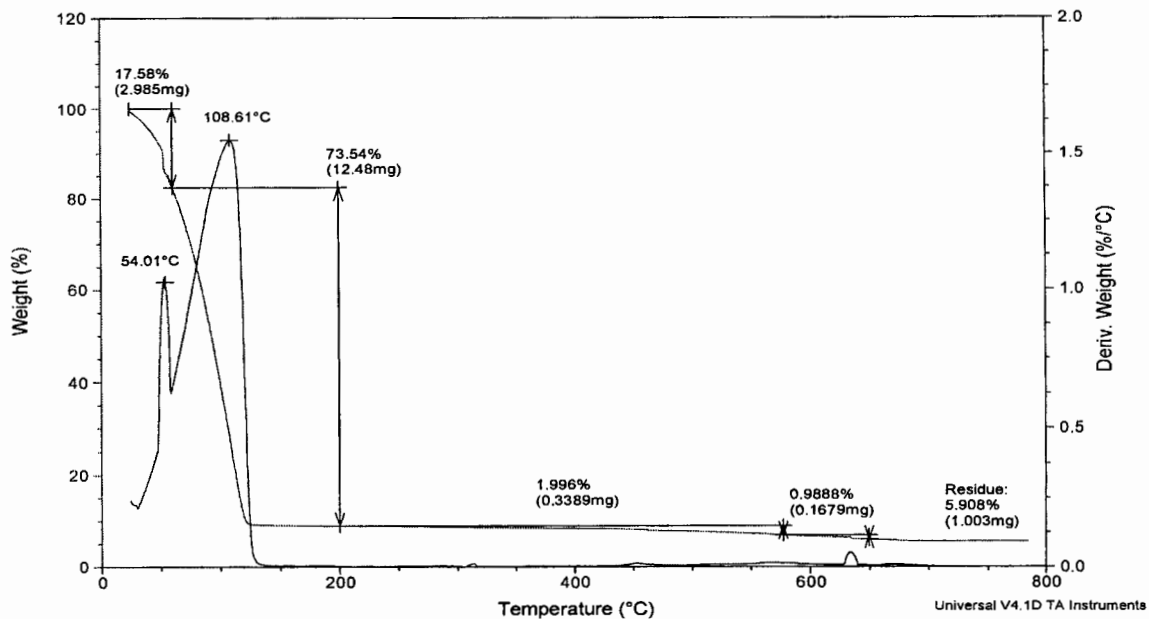


Figura 7.25 TGA Ferrofluido

De acuerdo a los resultados anteriores y suponiendo que el 7 % de FF corresponde a las nanopartículas magnéticas, se realizaron algunos cálculos para conocer los porcentajes de los componentes en las nanofibras. Partiendo de una solución de PVP al 15 % en peso junto con el 20% en peso de FF, mismos parámetros usados en la preparación de la muestra analizada por TGA y espectroscopia de emisión atómica. En la **Tabla 7.11** se muestran los resultados obtenidos con un 8.54 % de nanopartículas de óxido de hierro en la nanofibra, valor muy cercano al resultado obtenido en la concentración de hierro por el equipo de emisión atómica (**Tabla 7.10**) y también al porcentaje del residuo mostrado por análisis termogravimétrico (**Figura 7.24**). Con lo anterior se puede deducir que la composición en porcentaje de las nanopartículas magnéticas del peso total de las nanofibras se encuentra en el intervalo del 8.5 % al 10 %.

<i>Peso PVP añadido a solución</i>	<i>Peso FF añadido a solución</i>	<i>Peso de nanopartículas magnéticas</i>	<i>Peso Total en la nanofibra</i>	<i>Porcentaje de PVP en la nanofibra</i>	<i>Porcentaje de óxido de Hierro en la nanofibra</i>
0.15 gr	0.20 gr	0.0140 gr	0.1640 gr	91.46 %	8.54 %

Tabla 7.11 Composición en porcentaje de las nanofibras magnéticas

7.2.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Los cortes obtenidos en el microtomo de la muestra en resina epóxica fueron analizados, con el fin de observar una sección transversal de las fibras. Las fotografías obtenidas fueron tomadas en el modo STEM del microscopio electrónico. En la **figura 7.26** se pueden observar unos puntos de color blanco que contrastan con el resto de la imagen, estos puntos corresponden a las nanopartículas de óxido de hierro en el interior de la estructura lineal; y tienen una dimensión lineal de próximamente 10 nm. Este contraste es debido a la distinta densidad electrónica del material polimérico y de los compuestos magnéticos. Las imágenes confirman la presencia del óxido de hierro en las fibras poliméricas; sin embargo también es apreciable una cierta aglomeración de las nanopartículas en la matriz. Esta situación puede ser debida a deficiencias en la agitación, a la naturaleza del corte del microtomo o a la presencia del campo magnético durante su preparación que alinea las nanopartículas y al término del proceso cuando la muestra esta sólida las nanoestructuras ya no pueden reubicarse disminuyendo así la dispersión anterior, pero debido a lo complejo de las interacciones magnéticas y eléctricas es difícil suponer alguna idea respecto al comportamiento de estas nanopartículas.

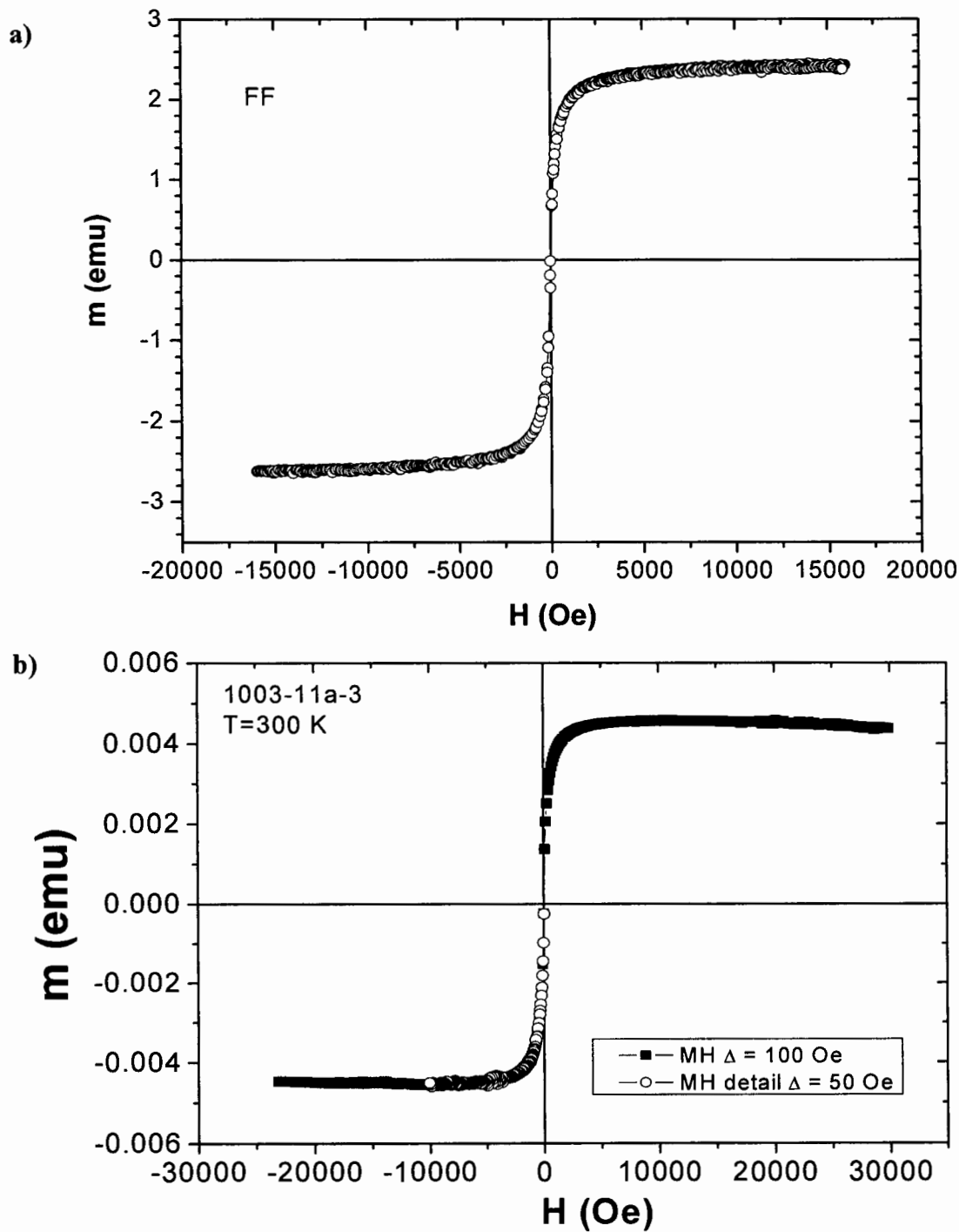


Figura 7.26 Curvas de histéresis a temperatura ambiente

a) Ferrofluido inicial

b) Fibras poliméricas preparadas vía electrohilado

7.3 NANOFIBRAS CON FULLERENO MODIFICADO INCORPORADO

7.3.1 PRUEBAS PRELIMINARES

El fullereno presenta solubilidad en muy pocos disolventes orgánicos, situación que limita el uso a ciertos disolventes polares para preparar soluciones poliméricas con buena homogeneidad. Se necesitó preparar una solución donde el fullereno y la matriz polimérica sean disueltos totalmente para lograr una buena dispersión en las nanofibras obtenidas. En esta sección del proyecto se decidió trabajar con el poliestireno, material que se puede disolver en una gran variedad de disolventes incluyendo uno que disuelve al fullereno. Durante las pruebas preliminares se trabajó con tres diferentes disolventes; tolueno, DMF y THF para observar su respectivo comportamiento en el proceso de electrohilado. Los reactivos que se incorporaron a las soluciones fueron fullereno puro (C₆₀) y una mezcla de fullerenos con moléculas de diferente número de átomos de carbón; con la finalidad de realizar las pruebas preliminares de preparación de nanofibras con moléculas de fullereno incorporado mediante la técnica de electrohilado.

El tolueno pareció ser la opción más viable al disolver ambos materiales obteniendo una solución muy estable de un color violeta intenso, sin embargo durante el proceso de electrohilado se presentaron muchas complicaciones; el proceso se realizó bajo diferentes condiciones del proceso (15 cm a 15 kV, 15 cm a 20 kV y 10 cm a 20 kV) y en ninguna de las condiciones se obtuvieron la formación de fibras. En la punta de la jeringa se observó una pequeña formación parecida al “Cono de Taylor” no obstante el flujo proyectado presentó un estancamiento en la punta de aguja evitando que avanzara más hacia el recolector, en consecuencia sobre la lámina de aluminio no se observó la presencia de estructura alguna. Se realizaron otras modificaciones en los parámetros del proceso sin obtener algún indicio de la formación de fibras, sin embargo también diversos investigadores han reportado los malos resultados en la preparación de fibras con el tolueno como Megelski y colaboradores¹⁸ así como también Jarusuwannapoom y colaboradores⁴⁹ por lo que el uso del tolueno se descartó totalmente en este sistema.

Se continuó con la experimentación con los otros dos disolventes pero en este caso se inició con la preparación de fibras de puro polímero presentando buenos resultados con las soluciones de DMF; mientras que el manejo del THF presentó un estancamiento en la punta de la jeringa por lo que no se logró la obtención de muestras homogéneas sobre el recolector. En las imágenes obtenidas por SEM (**figura 7.28**) se pueden observar los resultados obtenidos con ambos disolventes, en el caso de las fibras preparadas con DMF presentan una excelente uniformidad lineal mientras que en las imágenes con el THF se

encuentran malformaciones en su longitud parecidas a un “Pasa” que pueden ser debidas a los problemas durante su elaboración y al punto de ebullición tan bajo que presenta el THF. Respecto a sus diámetros (**figura 7.29**) las estructuras preparadas con DMF presentaron una mayor presencia en el intervalo de 720 nm a 740 nm, mucho menor al obtenidas por la muestra preparada con THF cuya distribución se ubicó en el intervalo de las micras. La adición de los fullerenos se realizó a las soluciones con DMF, el disolvente con mejores resultados experimentalmente debido a su comportamiento electrolítico que contribuye a una mayor densidad de carga⁵², sin embargo la solución final presentó cierta homogeneidad pero no una completa disolución. Se experimentó con dos soluciones con fullerenos incorporados, una con el C₆₀ y la otra con la mezcla de fullerenos; con ambas se obtuvieron buenos resultados y el proceso se desarrolló correctamente. Las estructuras (**figura 7.30**) obtenidas son más parecidas a “cintas”, con diámetros uniformes; sin embargo las estructuras son demasiado gruesas ubicando las distribuciones de diámetros en el intervalo de las micras (**figura 7.31**), lo que sugiere una aglomeración de los fullerenos dentro de la estructura por la mínima solubilidad de los reactivos en las soluciones.

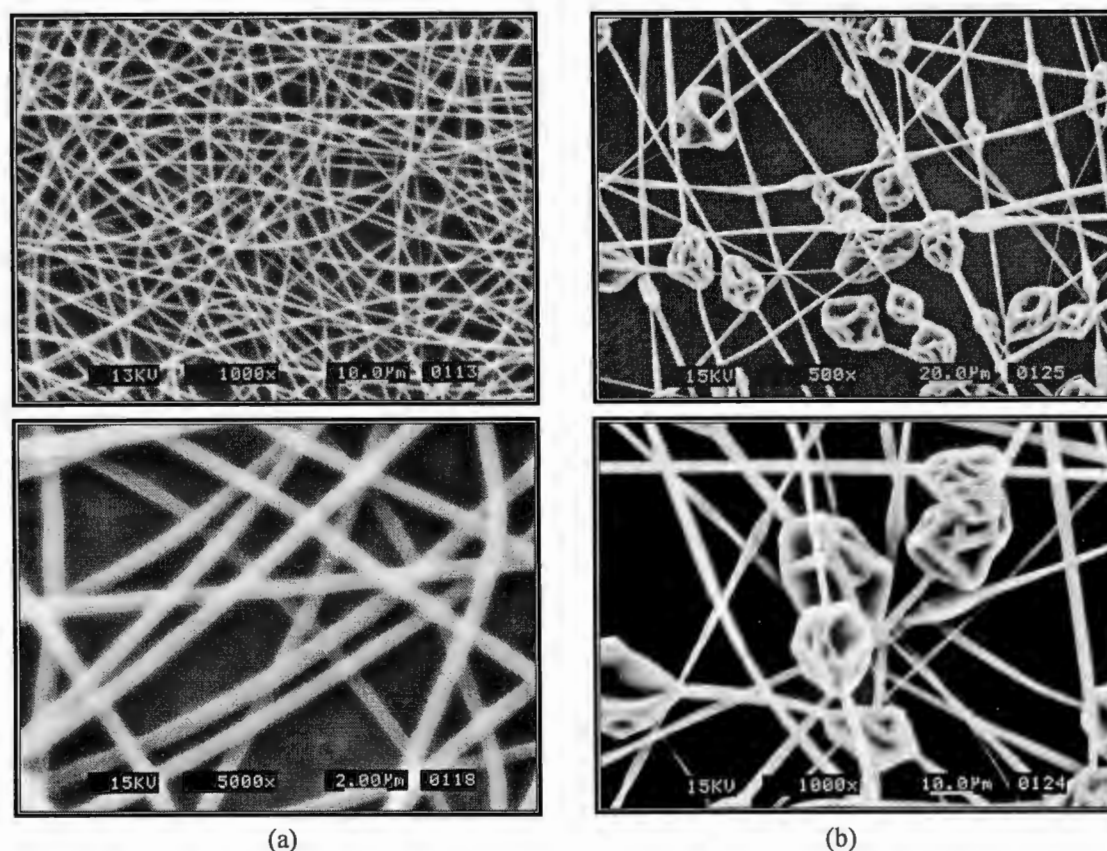


Figura 7.28 Fibras de poliestireno preparadas con diferentes disolvente, 500x, 1000x y 5000x
 (a) DMF, 15 cm a 20 kV (b) THF, 10 cm a 10 kV

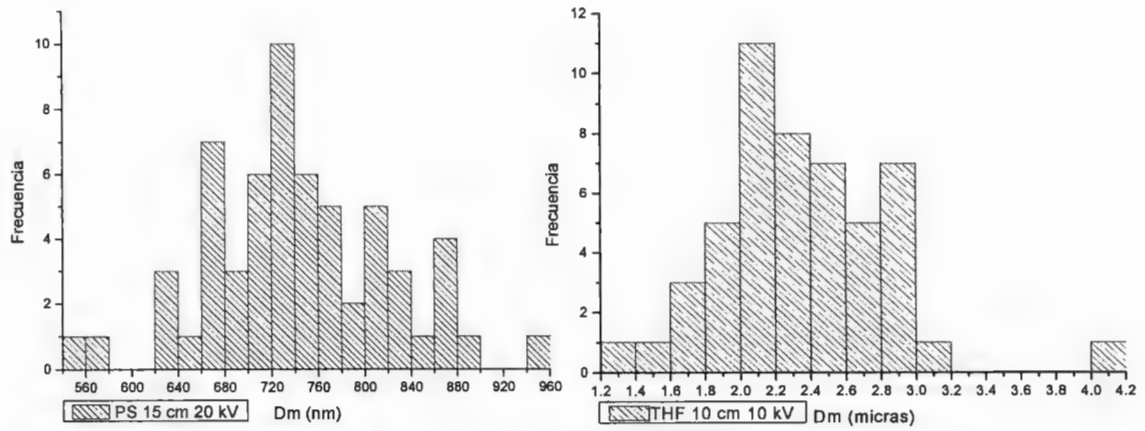


Figura 7.29 Distribución de Diámetros PS/DMF & PS /THF

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>15 cm 20 kV PS/DMF (nm)</i>	<i>10 cm 10 kV PS/THF (micras)</i>
Mínimo	555.97	1.38
Promedio	744.01	2.34
Máximo	945.51	4.02

Tabla 7.12 PS/DMF & PS/THF

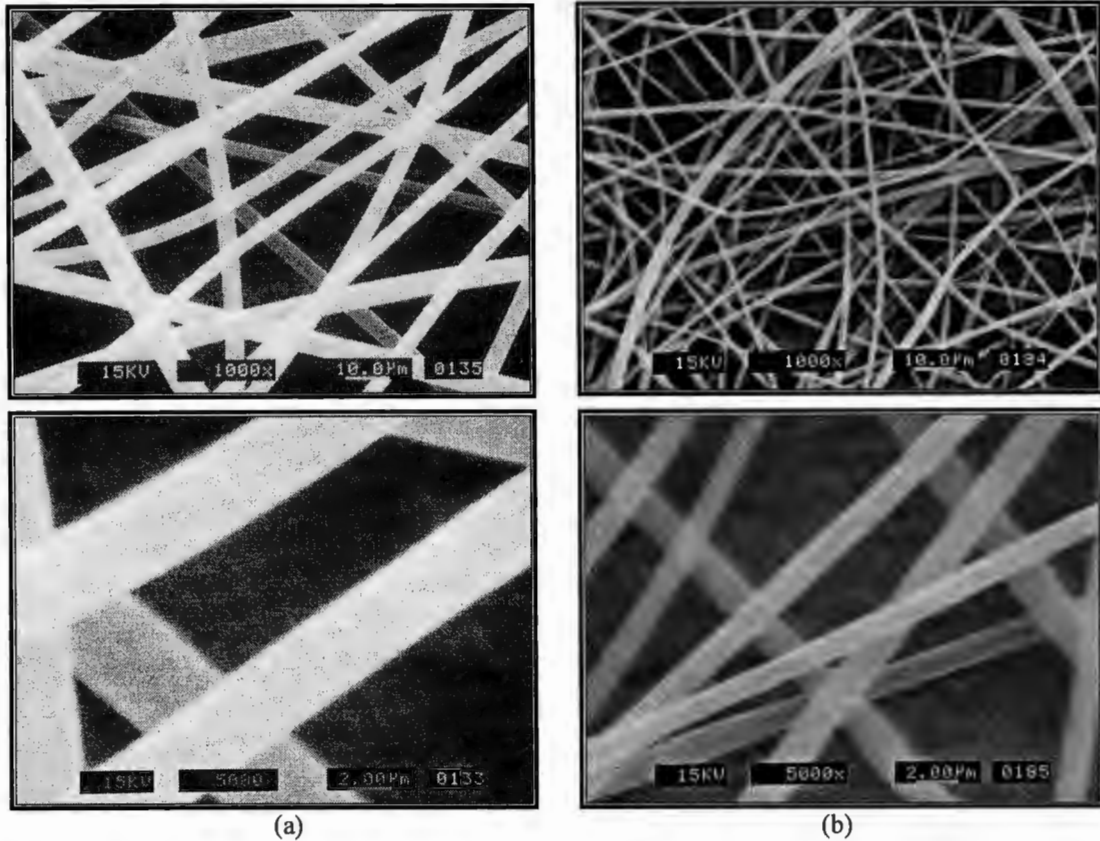


Figura 7.30 Fibras de poliestireno en DMF con moléculas de fullereno incorporado, 1000x y 5000x
 (a) Mezcla de fullerenos, 10 cm a 10 kV (b) C₆₀ puro, 10 cm a 10 kV

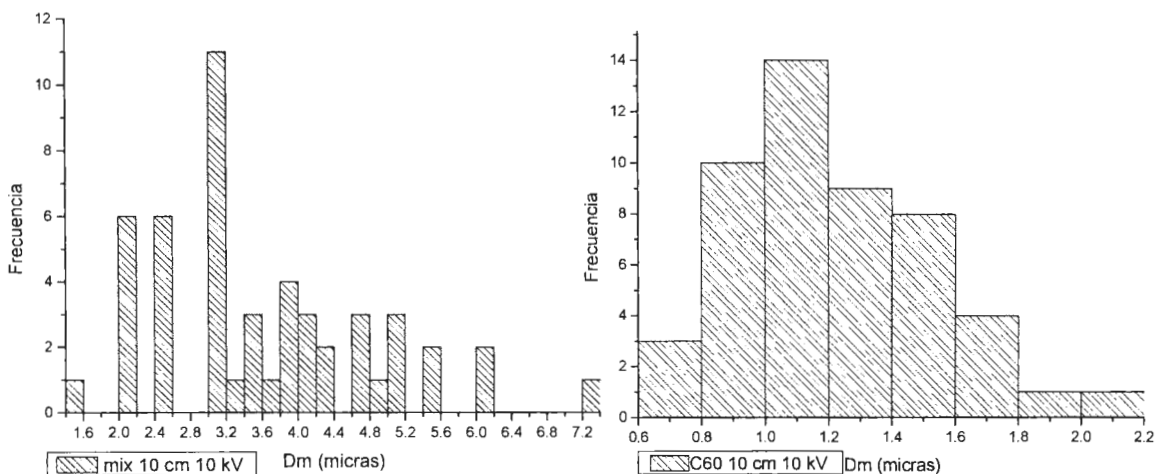


Figura 7.31 Distribución de Diámetros PS/DMF con Fullerenos

Diámetros obtenidos	10 cm 10 kV (micras)	
	mezcla	C ₆₀
Mínimo	1.51	0.64
Promedio	3.62	1.22
Máximo	7.22	2.08

Tabla 7.13 PS/DMF con Fullerenos

7.3.2 FULLERENO MODIFICADO (“Pig Tail Buckminsterfullerene PTB”)

Después de los resultados anteriores, se buscaron otras opciones para lograr soluciones más homogéneas y disminuir el diámetro de las estructuras lineales. El problema se enfocó en mejorar la solubilidad del fullereno en aquellos disolventes que mostraron mejores resultados en la preparación de nanofibras de PS. Como solución se decidió modificar químicamente la estructura del C₆₀ mediante una cicloadición⁵⁶ 1,3 dipolar con un diester malónico de cadena larga, resultando en la adición de dos cadenas alifáticas de 16 moléculas de carbón cada una a la estructura esférica del C₆₀ brindándole una mayor solubilidad en una mayor cantidad de solventes sin la necesidad de agregar surfactantes.

La reacción química (figura 7.32) obedece a una cicloadición del ester malónico sobre el fullereno C₆₀ la cual se lleva a cabo mediante los protones α del ester, los cuales por efecto de resonancia de los dobles enlaces C=O se vuelven ácidos y estos reaccionan con la base fuerte DBU, posteriormente un átomo de yodo sustituye al BDU + HI y precipita mientras que el otro átomo de yodo junto con el ácido malónico se adicionan al C₆₀ generando el producto “Pig Tail” con un rendimiento del 50%, el compuesto final tiene la fórmula empírica de C₉₅H₆₆O₄. La nueva estructura molecular fue bautizada como “Pig Tail” y se le abrevió como “PTB”. (Imágenes de soluciones y detalles de su preparación en la sección de desarrollo experimental, Espectro de resonancia magnética en Anexos).

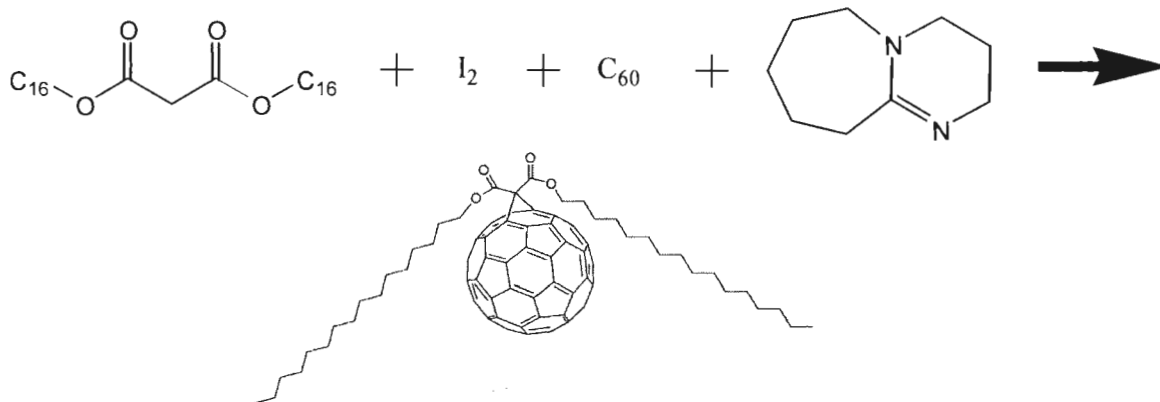


Figura 7.32 ‘Pig tail’ C₆₀ modificado: C₉₅H₆₆O₄ (PTB), reacción química

7.3.3 COMPARACIÓN ENTRE FIBRAS CON LA PRESENCIA Y AUSENCIA DE LA MOLÉCULA DE FULLERENO MODIFICADO

Una vez que la solución final de PTB y de PS se llevó al equipo de electrohilado, las muestras obtenidas se observaron por SEM (**figura 7.33**) obteniendo imágenes de fibras con diámetros uniformes con la mínima presencia de nudos o malformaciones en las estructuras lineales; también se observó una dramática reducción de diámetros de las fibras poliméricas con PTB incorporado en comparación con las fibras de PS preparadas con la ausencia del PTB. Los resultados anteriores se reafirmaron con la preparación de las fibras bajo dos diferentes condiciones de proceso de electrohilado: 10 cm a 20 kV y 15 cm a 20 kV, en ambas condiciones las estructuras lineales mostraron una excelente uniformidad lineal con la ausencia y presencia del PTB. La diferencia entre los diámetros obtenidos se comprobó también en las distribuciones de diámetros obtenidas (**figura 7.34**), las fibras preparadas sin PTB mostraron distribuciones sumamente amplias llegando hasta los 1000 nm ubicándose en el amplio intervalo desde 400 nm hasta 1080 nm; mientras que las distribuciones de las fibras con PTB incorporado son más estrechas ubicándose en un intervalo entre 120 y 400 nm aproximadamente mostrando una mayor presencia en el intervalo de 220 a 240 nm.

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>15 cm 20 kV (nm)</i>		<i>10 cm 20 kV (nm)</i>	
	<i>s/PTB</i>	<i>c/PTB</i>	<i>s/PTB</i>	<i>c/PTB</i>
Mínimo	300.35	158.55	615.12	95.24
Promedio	661.40	244.89	750.52	233.92
Máximo	1068.22	403.60	881.60	370.92

Tabla 7.14 PS 10 % en DMF, ausencia y presencia de PTB

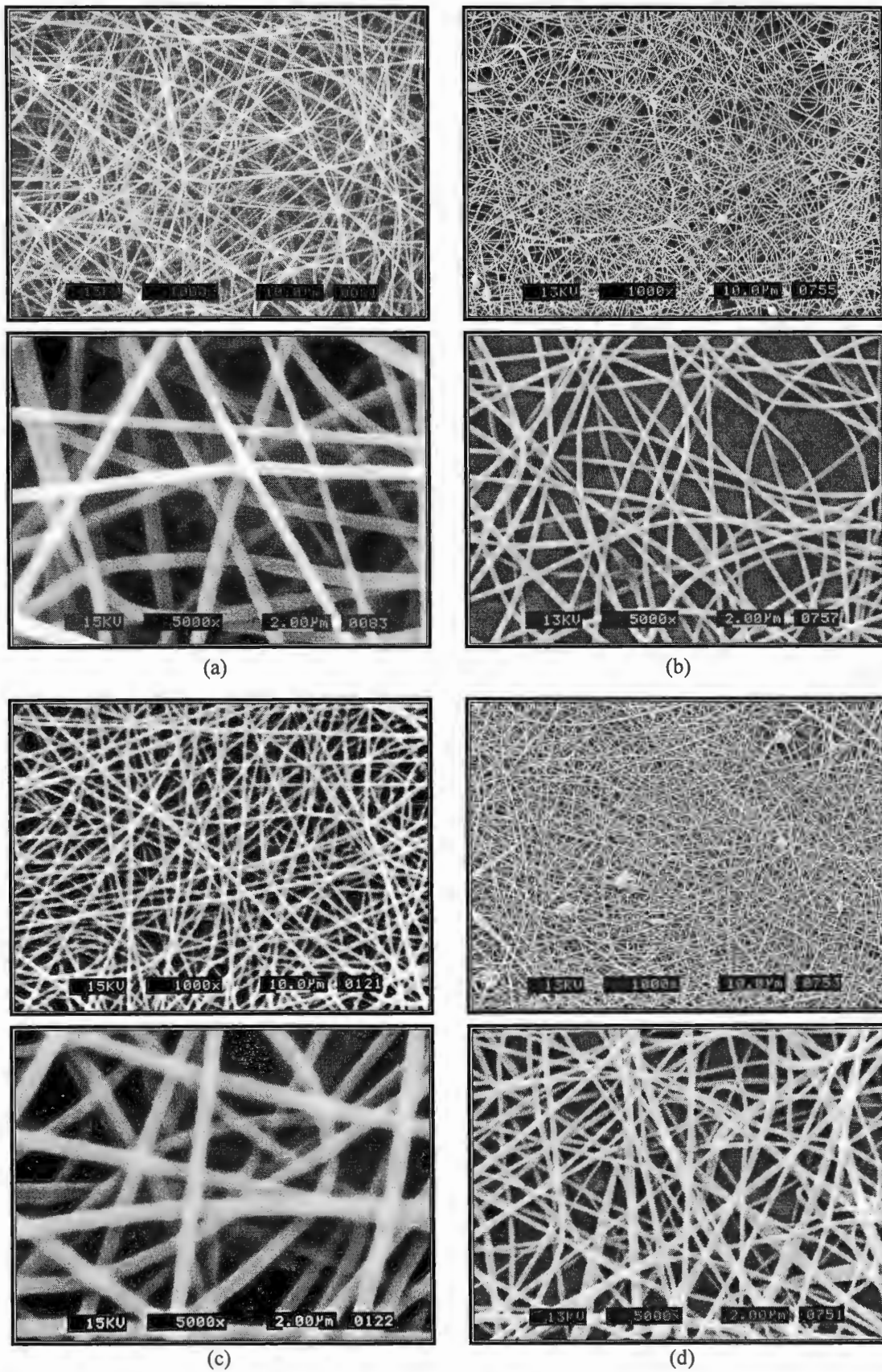


Figura 7.33 Imágenes comparativas de PS 10 % en DMF, 1000x y 5000x
 (a) ausencia de PTB, 15 cm a 20 kV (b) presencia de PTB, 15 cm a 20 kV
 (c) ausencia de PTB, 10 cm a 20 kV (d) presencia de PTB, 10 cm a 20 kV

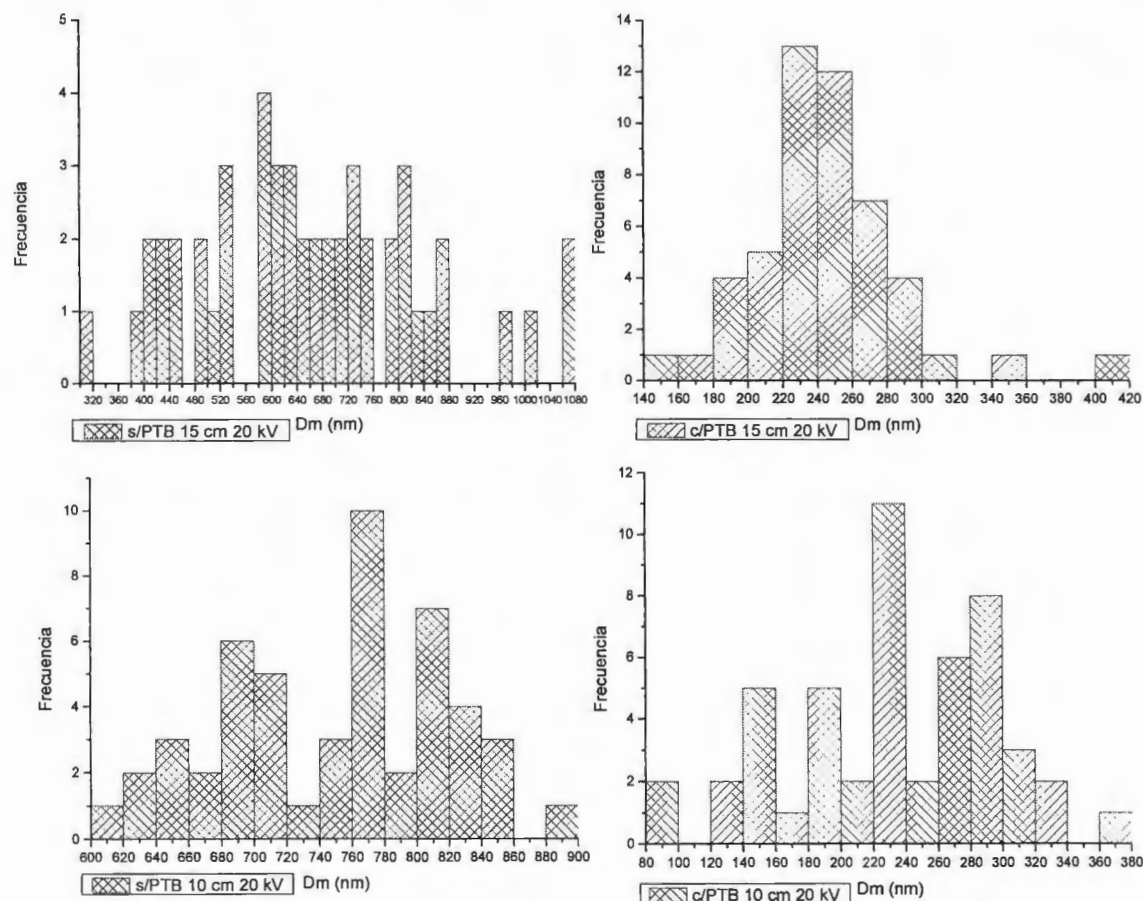


Figura 7.34 Distribución de Diámetros, PS 10 % en DMF, ausencia y presencia de PTB

La dramática reducción de los diámetros de las nanofibras con la incorporación de moléculas de PTB puede ser debida a diversos factores ocurridos durante el desarrollo de las inflexiones vertiginosas. Se pueden proponer diversas ideas para explicar este cambio, por ejemplo una de ellas es la buena dispersión de la molécula de carbón en la solución inicial al obtenerse una solución estable lo que evita la aglomeración, por lo tanto durante el desarrollo de las inflexiones vertiginosas, del flujo polimérico cargado eléctricamente, las moléculas se ubican de forma ordenada y alineada en la interfase disolvente-polímero dando mayor movilidad a las cargas incrementando la densidad de carga resultando en un mayor número de estiramientos que resulta en la reducción de diámetros. Otra teoría es debido a la forma esférica de la molécula del C_{60} puede actuar de manera de “lubricante” entre las cadenas poliméricas brindando una mayor movilidad durante la proyección del flujo polimérico contribuyendo así a los estiramientos continuos y a la reducción del diámetro. Sin embargo estas ideas carecen de un fundamento por lo que es necesario realizar más pruebas y estudiar más a fondo las interacciones del PTB en el del flujo polimérico cargado durante la travesía aguja-recolector, así como imágenes de TEM de las muestras para conocer la ubicación exacta del PTB en la fibra.

7.3.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PS Y VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO

❖ Solución con 10% en peso de PS

El proceso de electrohilado se desarrolló sin complicaciones a excepción de un pequeño número de gotas que fueron proyectadas hacia el recolector, las soluciones se prepararon con unas concentraciones de 10% en peso de PS y 1% en peso de PTB. Las fotografías por SEM muestran unas estructuras sumamente delgadas para las cuatro condiciones diferentes de proceso (voltaje y distancia aguja-recolector). En la **figura 7.35 y 7.36** son mostradas las imágenes de fibras obtenidas a 10 kV con una pequeña variación en la distancia aguja-recolector con diámetros sumamente delgados y la presencia de malformaciones o nudos, sin embargo los diámetros obtenidos fueron los más delgados que se llegaron a obtener en todo este proyecto con la técnica de electrohilado. Las fibras preparadas a 10 cm y 10 kV (**figura 7.35**) fueron las más delgadas con una distribución de diámetros demasiado estrecha ubicada en el intervalo de 30 a 120 nm mostrando una mayor presencia de diámetros en el intervalo de 70 a 80 nm; sin embargo las fibras obtenidas presentaron ciertas rugosidades en su superficie a diferencia de las tradicionales superficies lisas de las fibras de poliestireno preparadas con ausencia de PTB en DMF. Con el incremento del voltaje aplicado a 20 kV (**figura 7.37**) se observó un gran cambio en las morfologías obtenidas al disminuir notablemente la presencia de los nudos y también se lograron estructuras con diámetros más uniformes; sin embargo no se logró la reducción de los diámetros en cambio los diámetros se incrementaron mostrando una mayor presencia en el intervalo de 220 a 240 nm en la distribución de diámetros. Durante la variación de la distancia aguja-recolector a 20 kV no se registraron cambios notables en las morfologías lo que reduce el efecto de esta variable para este sistema al no obtener cambios notorios en la morfología final durante toda la experimentación con este sistema. Megelski y colaboradores¹⁸ reportaron un cambio de morfologías y reducción de diámetro de las fibras poliméricas trabajando con poliestireno puro, lo que supone en este caso en efecto contrario por la presencia del PTB aunque como se discutió en el pasado apartado las interacciones de la molécula de C₆₀ modificado aún no son muy claras y sólo existen suposiciones.

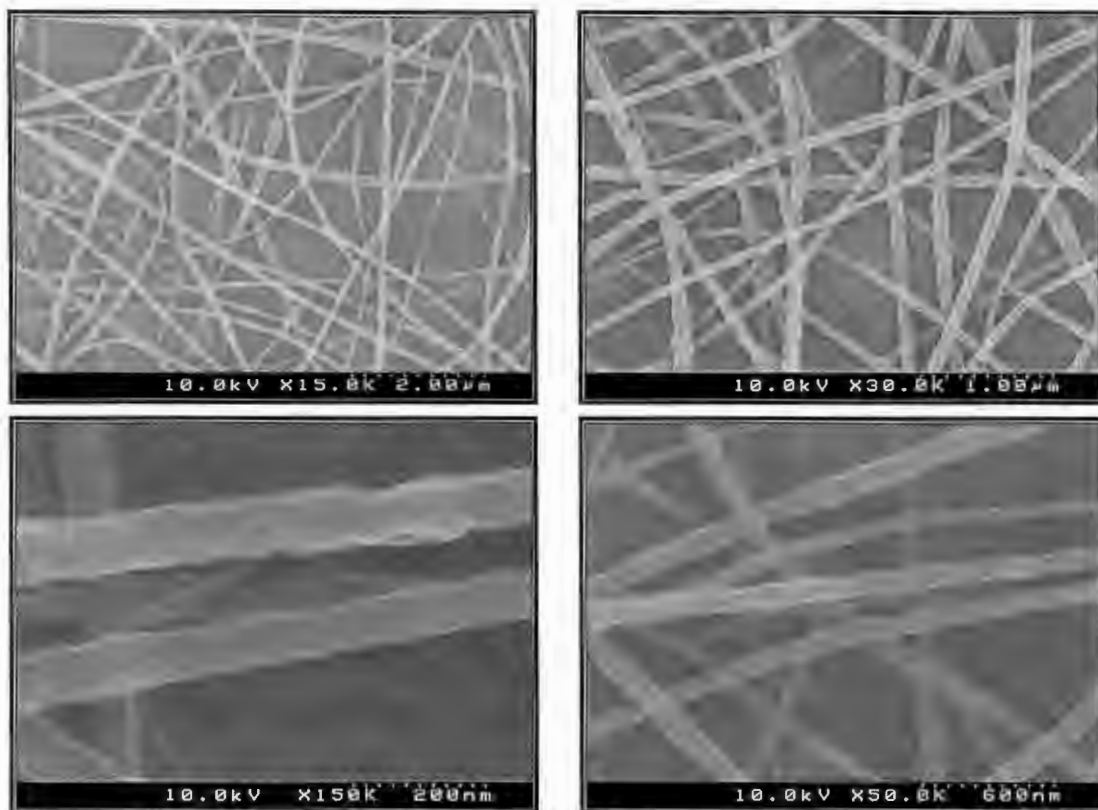


Figura 7.35 Fibras de PS 10 %, PTB 1% en DMF, 10 cm a 10 kV, diferentes magnificaciones

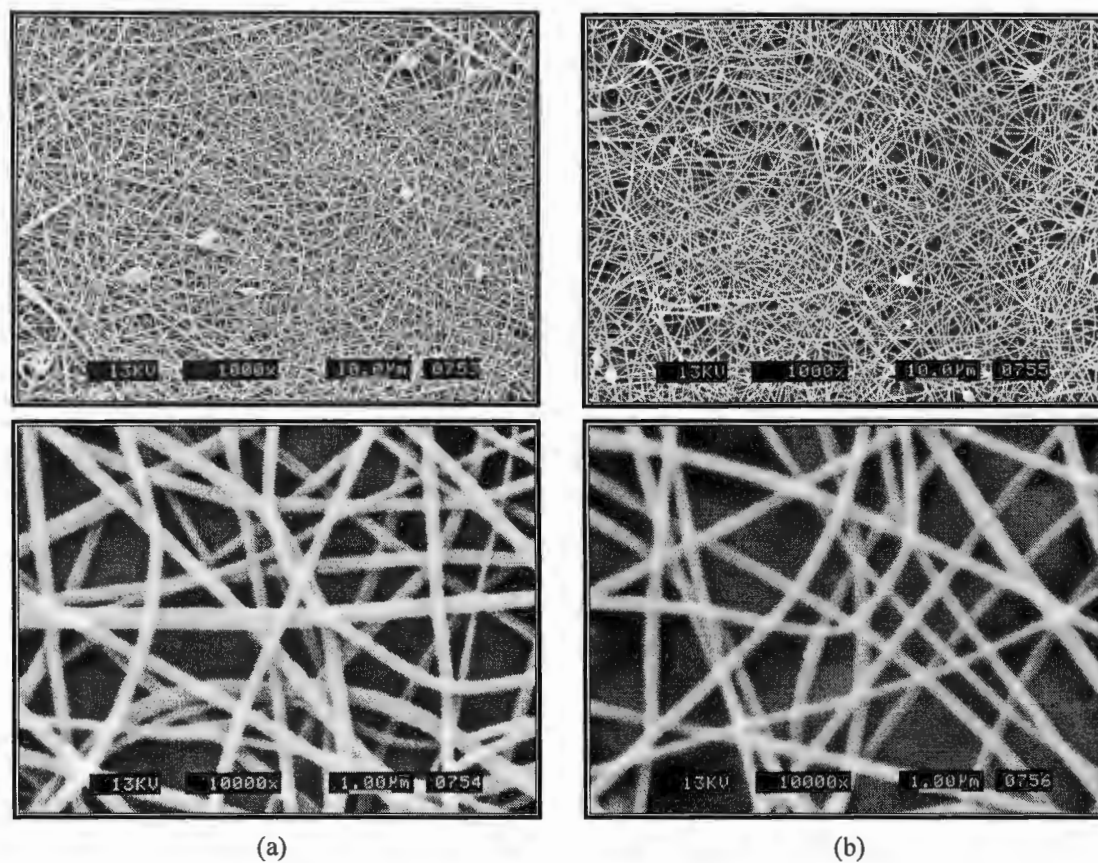


Figura 7.37 Fibras de PS 10 %, PTB 1% en DMF, 1000x y 10000x
(c) 10 cm 20 kV (d) 15 cm 20 kV

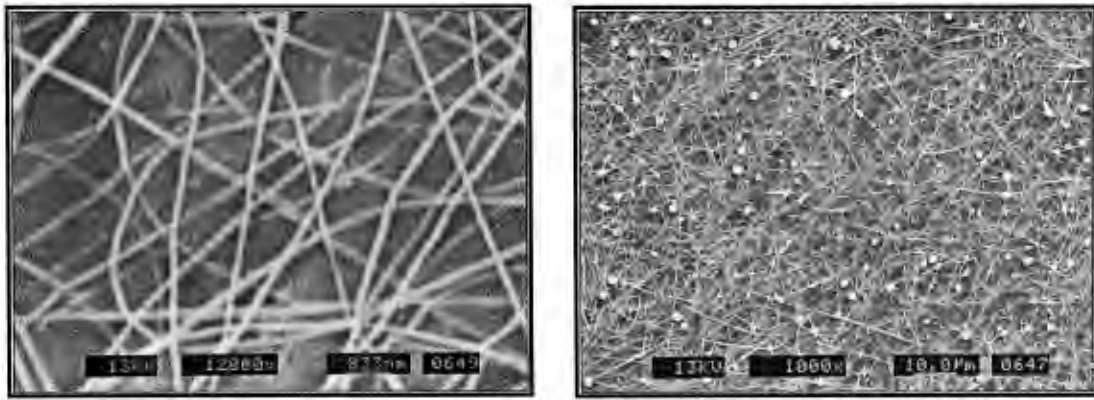


Figura 7.36 Fibras de PS 10%, PTB 1% en DMF, 15 cm a 10 kV, 1000x y 12000x

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>10 cm 10 kV (nm)</i>	<i>15 cm 10 kV (nm)</i>	<i>10 cm 20 kV (nm)</i>	<i>15 cm 20 kV (nm)</i>
Mínimo	34.66	63.48	95.24	158.55
Promedio	68.29	107.83	233.92	244.89
Máximo	116.32	193.10	370.92	403.60

Tabla 7.15 PS 10 %, PTB 1% en DMF

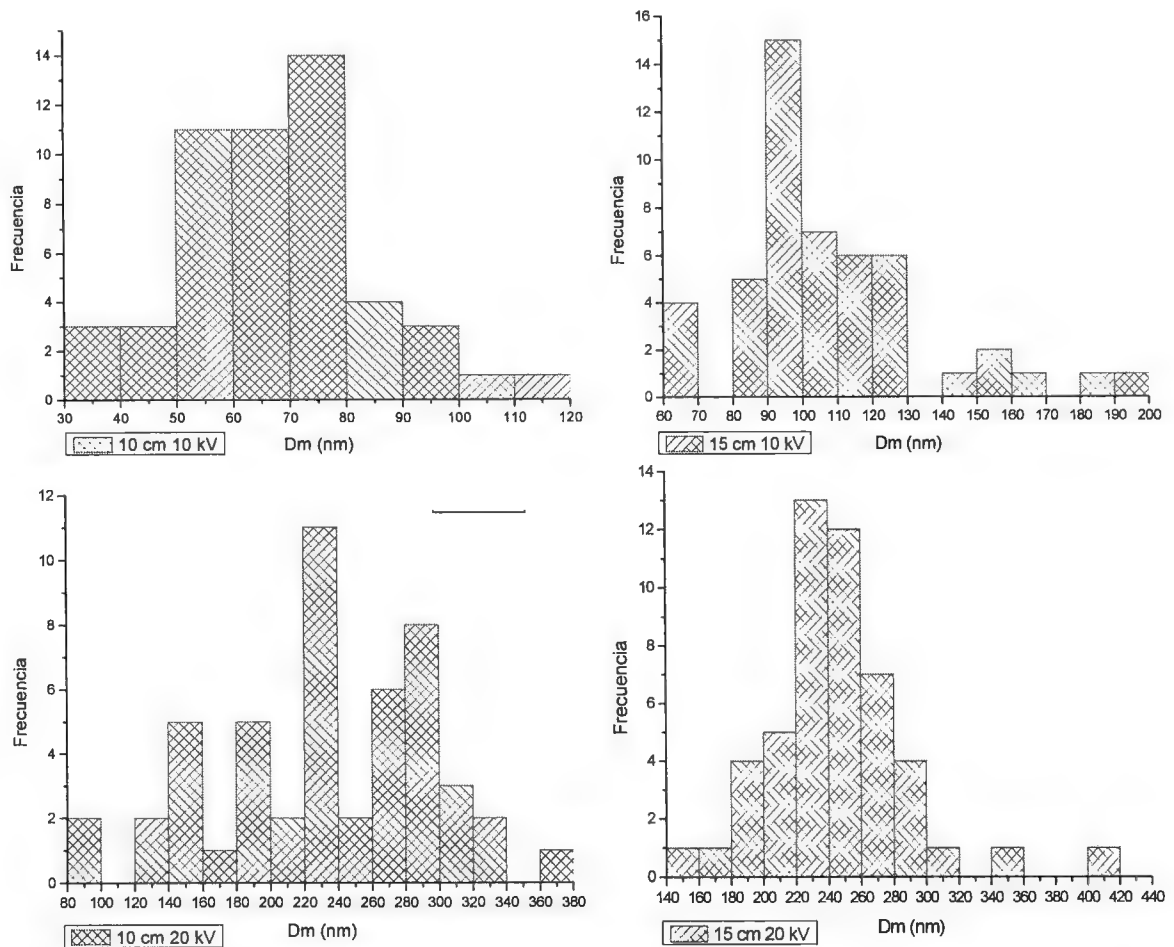


Figura 7.38 Distribución de Diámetros, PS 10 %, PTB 1% en DMF

❖ Solución con 8% en peso de PS

Con la finalidad de lograr una mayor reducción de los diámetros de las fibras obtenidos, se redujo la concentración del polímero con la misma concentración de PTB. Las soluciones obtenidas presentaron algunos problemas durante la preparación de las fibras al proyectar en numerosas ocasiones gotas desde la punta de la aguja durante el proceso. En primera instancia se dudó de la formación de nanoestructuras uniformes por las dificultades durante su preparación; sin embargo las imágenes por SEM (**figura 7.39**) mostraron nanofibras con presencia de nudos en su longitud que no se pudieron evitar o disminuir al realizar cambios en la distancia aguja-recolector y en el voltaje aplicado obteniendo morfologías semejantes. Respecto a los diámetros no se observó una gran reducción pues las distribuciones obtenidas (**figura 7.40**) se ubicaron en el mismo intervalo de las nanofibras más delgadas de la concentración a 10% de PS, con una mayor presencia en el intervalo de 100 a 120 nm con 10 cm a 20 kV, y de 120 a 140 nm con 15 cm a 10 kV. De acuerdo a que no hubo grandes cambios a esta concentración se puede suponer que la concentración de 10% de PS es el punto crítico para la obtención de mejores morfologías en este sistema.

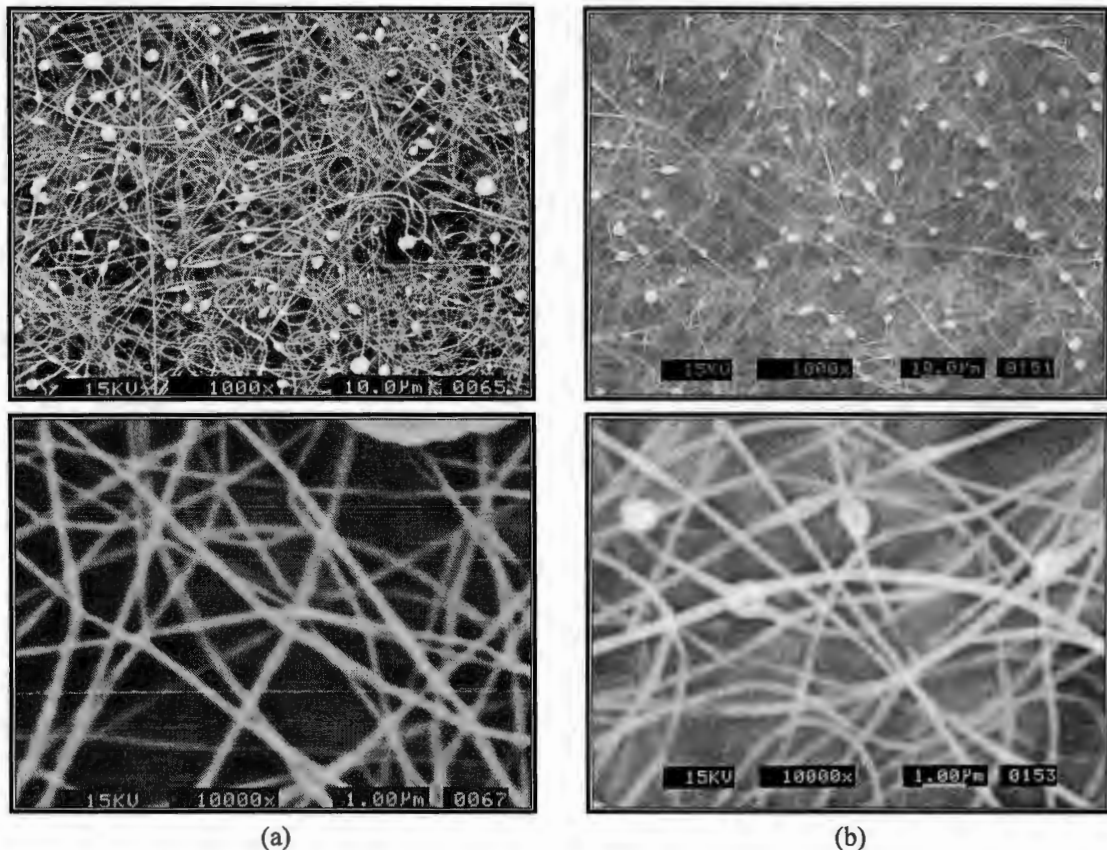
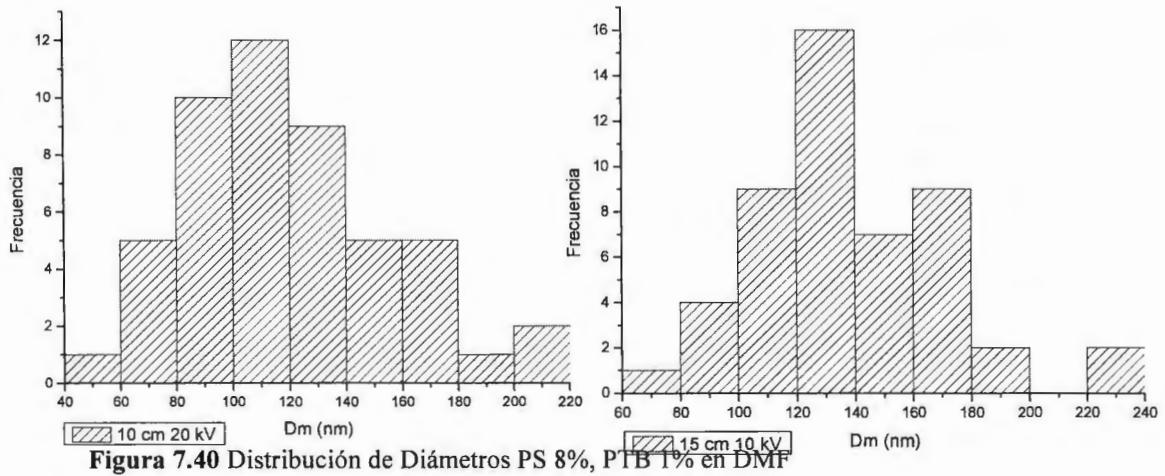


Figura 7.39 Fibras de PS 8 %, PTB 1% en DMF, 1000x y 10000x
 (a) 10 cm a 20 kV (b) 15 cm a 10 kV



<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>10 cm 20 kV (nm)</i>	<i>15 cm 10 kV (nm)</i>
Mínimo	58.79	71.42
Promedio	121.21	136.94
Máximo	205.67	228.99

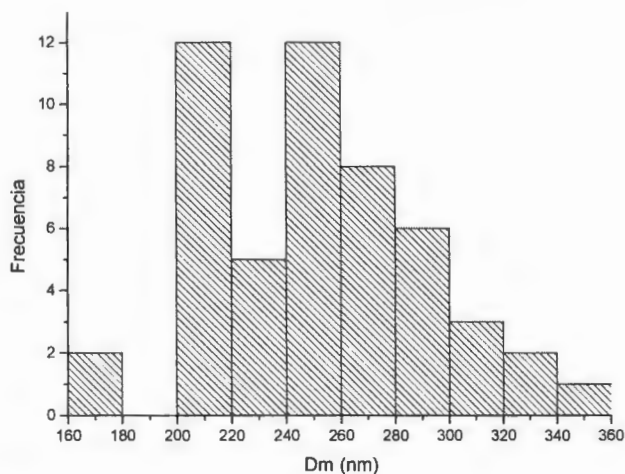
Tabla 7.16 PS 8%, PTB 1% en DMF

7.3.5 INCREMENTO EN LA CONCENTRACIÓN DEL PTB

Se realizaron experimentos a diversas combinaciones de variables obteniendo resultados semejantes en las fotografías por SEM y distribuciones de diámetros. La muestra más representativa se muestra en la **figura 7.42** donde se puede observar a las nanofibras con una buena morfología, mostrando buena uniformidad lineal y diámetros muy homogéneos; sin embargo en las dimensiones obtenidas no se presentó una disminución en los diámetros como lo muestra la distribución (**figura 7.41**) presentando una mayor presencia en dos intervalos de 200 a 220 nm y de 240 a 260 nm.

En las imágenes obtenidas por SEM también se puede observar una característica única de estas fibras de PS al poseer una superficie rugosa en comparación con todas las morfologías obtenidas anteriormente donde se presentó una superficie totalmente lisa. Este resultado es de suma importancia pues se ha reportado¹⁸ la obtención de nanofibras de PS con DMF con una superficie lisa; en cambio para la obtención de otro tipo de superficies, por ejemplo para la preparación de estructuras con porosidades⁵⁷ se han utilizado otros disolventes o incluso un incremento en la humedad ambiental durante la formación de las fibras. Por otro lado, en el caso de superficies rugosas también se han logrado en fibras poliméricas preparadas con la incorporación de nanotubos de carbón⁵⁸ mediante la técnica de electrohilado, estos nanotubos son otras estructuras moleculares conformadas exclusivamente por átomos de carbón que producen las rugosidades en la superficie de las

fibras debido a que no se encuentran completamente embebidos en la matriz polimérica por lo que algunas partes de su estructura se encuentran en el exterior provocando las irregularidades en la superficie. Esta misma situación puede suceder en el caso de las fibras con PTB incorporado ocasionando las rugosidades en las fibras, lo que confirmaría la presencia de las moléculas modificadas en la interfase.



<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>15 cm 20 kV (nm)</i>
Mínimo	172.96
Promedio	251.44
Máximo	350.07

Figura 7.41 Distribución de Diámetros PS 10 %, PTB 2% en DMF

Tabla 7.17 PS 10%, PTB 2%

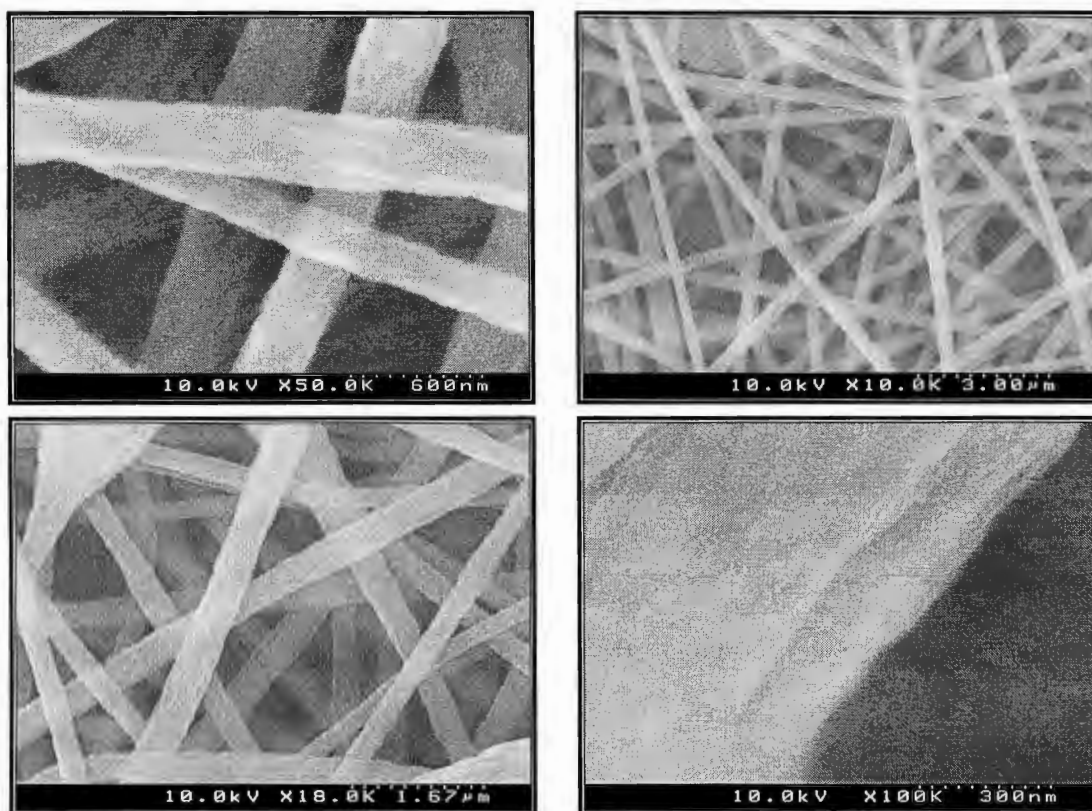


Figura 7.42 Fibras de PS 10 %, PTB 2% en DMF, 15 cm a 20 kV

7.3.6 PREPARACIÓN DE FIBRAS DE PS CON PTB INCORPORADO EN THF

A pesar de haber obtenido malos resultados en las pruebas preliminares se decidió continuar con la experimentación de este disolvente. Las razones por las que se prosiguió el trabajo con el THF fueron: una excelente solubilidad de la molécula de C₆₀ modificada disolviéndose más rápido que en el DMF y además de haber sido reportado como uno de los mejores disolventes para la preparación de nanofibras de poliestireno⁴⁹. Como resultado se obtuvo una solución muy homogénea por lo que se realizaron pruebas para observar su comportamiento durante el proceso de electrohilado.

❖ Solución con 10% en peso de PS

Durante el desarrollo del proceso se formó sobre el recolector una fina película de color magenta por lo que pareció la obtención de pequeñas estructuras lineales con el cambio de solventes; sin embargo al analizar las muestras por SEM se observaron morfologías totalmente diferentes. A pesar de no presentar problemas durante su elaboración las muestras preparadas a 10 kV con variaciones en la distancia aguja-recolector se obtuvieron formaciones aisladas de gran tamaño sin una estructura definida y sin el menor indicio de formas lineales. En cambio incrementado el voltaje aplicado los resultados mejoraron, en la **figura 7.43** se puede apreciar un mayor número de estructuras lineales, no obstante aún se contó con una gran cantidad de estas estructuras amorfas. La variación en la distancia aguja-recolector también jugó un papel muy importante presentando morfologías muy distintas entre sí; la **figura 7.43.a** presentó las fibras más delgadas de todos los experimentos con este disolvente así como la menor cantidad de malformaciones, pero a su vez fue la más heterogénea al observar en la imagen diversas morfologías como fibras delgadas y cintas uniformes, con una distribución de diámetros demasiado amplia. Con el incremento de la distancia a 5 cm (**figura 7.43.b**) sucedió un aumento en la presencia de estas malformaciones, las pequeñas fibras lucieron más uniformes pero también un mayor diámetro, en consecuencia se obtuvo una distribución más estrecha pero con una mayor presencia en el intervalo de 1 a 1.2 micras (**figura 7.44**). La experimentación con soluciones de THF mostró grandes cambios en la morfología de la muestra mediante la variación de los parámetros del proceso; una mayor distancia entre la aguja y el recolector incrementa la cantidad de malformaciones debido a la rápida evaporación del disolvente que presenta un punto de ebullición muy bajo, así que se decidió continuar los experimentos fijando la distancia de aguja-recolector a 10 cm.

❖ Solución con 15% en peso de PS

Con la finalidad de reducir la presencia de las malformaciones, se decidió incrementar la concentración del polímero. El proceso mostró algunas dificultades debido al gran incremento de la viscosidad de la solución y a la rápida evaporación del disolvente que se traducía en situaciones de estancamiento del flujo polimérico en la punta de la jeringa. Una vez más en la superficie de la lámina de aluminio se presentó el color magenta de la película delgada obtenida en la concentración anterior. Bajo las condiciones de 10 cm a 20 kV (**figura 7.45.a**) se logró una mayor uniformidad lineal aunque las fibras obtenidas presentaron enormes diámetros ubicadas en el intervalo de las micras y no se logró erradicar por completo la presencia de las malformaciones. Los diferentes experimentos realizados a 10 kV presentaron imágenes totalmente diferentes a las obtenidas anteriormente (**figura 7.45.b**), al obtener una gran presencia de formaciones parecidas a “Hojuelas” en toda la estructura lineal. Finalmente el uso de voltajes altos (20 kV) ha reportado¹⁸ mejores resultados al reducir el diámetro de la fibra; sin embargo la volatilidad del disolvente ha resultado en una desventaja en el proceso con un efecto contrario al del voltaje aplicado, pues la rápida evaporación del THF afecta gravemente a la morfología final de las fibras y también provoca un incremento en los diámetros obtenidos.

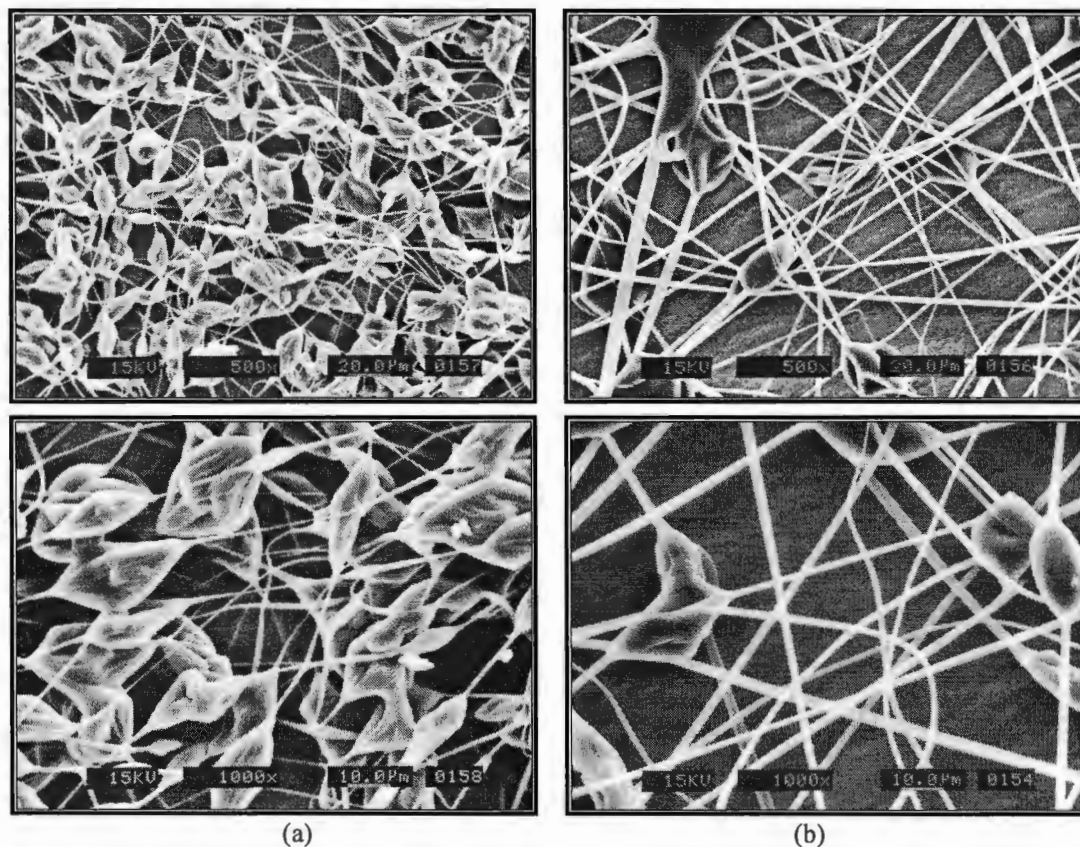


Figura 7.45 Morfologías obtenidas a partir de PS 15 %, PTB 1% en THF, 500x y1000x
 (a) 10 cm a 10 kV (b) 10 cm a 20 kV

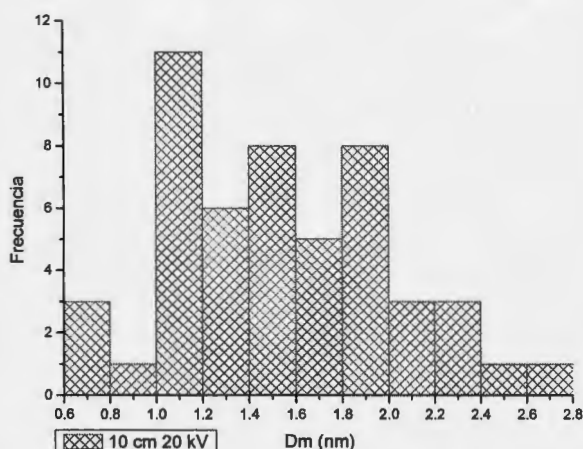


Figura 7.46 Distribución de Diámetros PS 15%, PTB 1% en THF

Diámetros obtenidos	10 cm 20 kV (nm)
Mínimo	0.694
Promedio	1.544
Máximo	2.668

Tabla 7.19 PS 15%,PTB 1%

7.4 COMPOSITOS DE FIBRAS CON NANOALAMBRES DE PLATA

7.4.1 FIBRAS DE PVA CON ESTRUCTURAS DE PLATA INCORPORADAS

Las pruebas preliminares con las nanoestructuras de plata se realizaron con PVA. Se trabajó con dispersiones de los nanoalambres previamente elaboradas que eran usadas para preparar películas poliméricas (0.03 g de surfactante, 10 mL de agua y 2 mL de la dispersión de plata) pero al observar una concentración polimérica muy baja se decidió agregar 1 g de polímero a la mezcla previa obteniendo una solución estable. Durante el proceso de electrohilado no se presentaron goteos ni ningún otro tipo de complicaciones; sobre el recolector se obtuvo una película delgada de un color blanco intenso que incluso rebasó los límites de la lámina de aluminio conservando su estructura sin presentar deformaciones o fisuras a pesar de movimientos bruscos.

Las imágenes por SEM (**figura 7.47**) mostraron fibras con excelente morfologías, diámetros uniformes, superficies lisas y una ausencia total de nudos o malformaciones, aunque por otro lado también se observó el alineamiento paralelo de algunas fibras poliméricas en la imagen con menor amplificación (1000x), situación inusual pues generalmente las fibras son depositadas de manera aleatoria por toda la superficie del recolector plano^{10, 16} presentado ligeras curvaturas como se puede observar en todas las imágenes por SEM de la misma magnificación obtenidas en los sistemas anteriores. La alineación de las fibras^{13,14,24} se ha logrado mediante modificaciones en la estructura del recolector o fisuras entre el recolector plano, sin embargo en este caso la alineación puede ser debida a la presencia de los nanoalambres en el interior de las fibras que tienen estructuras rígidas y longitudes en un intervalo de 1 a 2 micras permitiendo una cierta depositación ordenada de las fibras poliméricas. Esta suposición también puede confirmar

que los nanoalambres se encuentran embebidos en la estructura polimérica ubicados paralelamente al eje de las fibras al no presentarse bordos o deformaciones en la superficie de las fibras que sugirieran la presencia del alambre metálico en el exterior de la matriz; sin embargo la ubicación exacta de las estructuras de plata no esta muy definida.

Después la muestra fue llevada al sonificador además de recibir algunos golpes y estiramientos, con el fin de observar alguna fractura en la estructura y conocer la ubicación exacta de la plata interior. Al analizar esta muestra por SEM se presentó un enmarañamiento total de las fibras con muchas dificultades para ubicar algún punto de interés; sin embargo en la **figura 7.47.4** a 5000x se puede apreciar dos fibras que presentan una flexión de casi 90° que comprueba la presencia interior de los nanoalambres metálicos pues este tipo de comportamiento no se ha observado en las fibras poliméricas. La distribución de los diámetros (**figura 7.48**) fue amplia y presentó una mayor presencia en el intervalo de 500 nm a 550 nm, estos diámetros son de grandes dimensiones y es debido a la alta concentración de PVA (15%) y tal vez a la presencia del surfactante; también hay que considerar que el diámetro de los nanoalambres es de aproximadamente 200 nm y que posiblemente en algunos segmentos de las fibras estén ubicados dos o tres nanoalambres de plata.

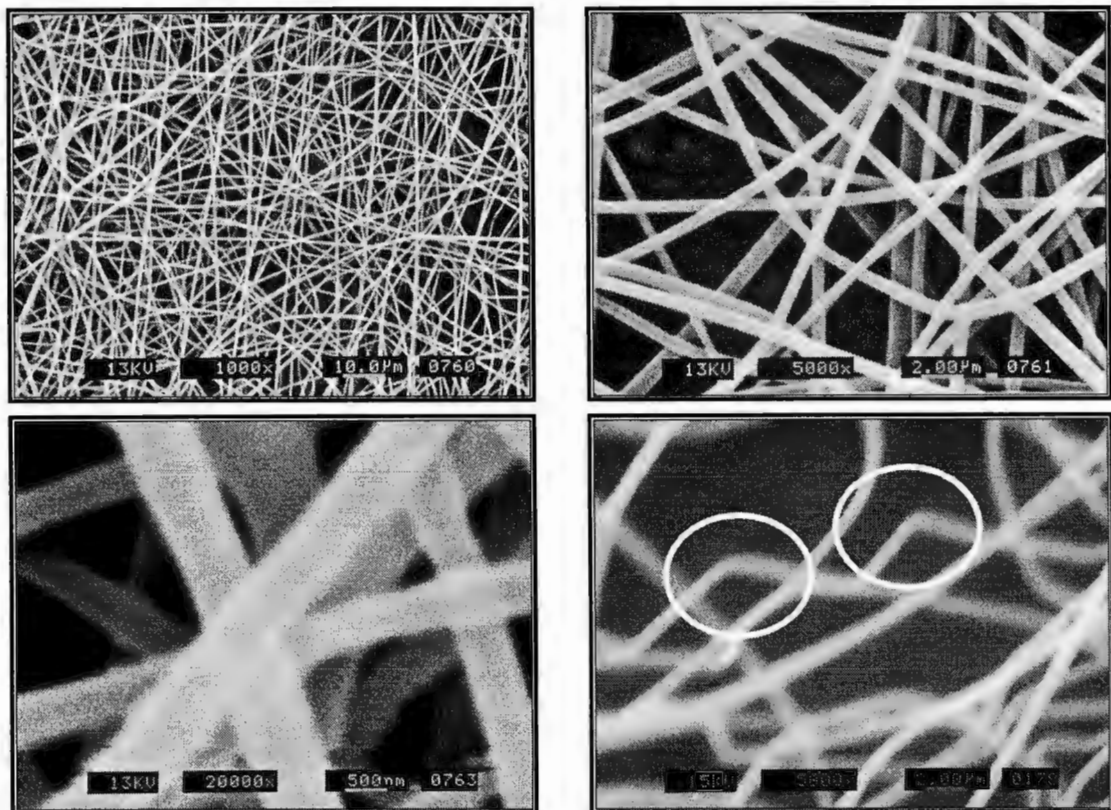


Figura 7.47 Fibras con nanoalambres incorporados PVA 15%, Ag dispersión 20% en agua, 15 cm a 20 kV, 1000x, 5000x y 20000x. Imagen derecha-inferior fibras después de la sonicación, con flexiones de casi 90° .

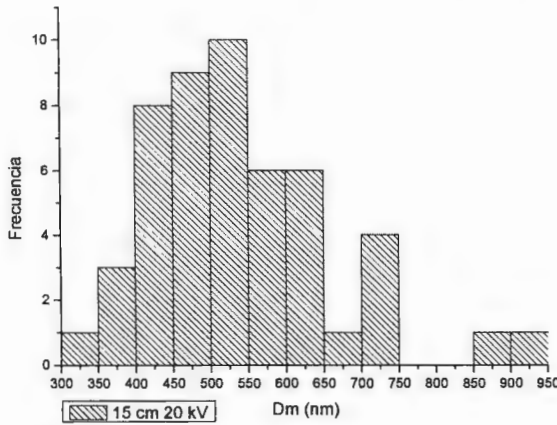


Figura 7.48 Distribución de Diámetros PVA 15% / Ag en agua

Diámetros obtenidos	15 cm 20 kV (nm)
Mínimo	348.88
Promedio	536.90
Máximo	918.98

Tabla 7.20 PVA 15% / Ag

7.4.2 FIBRAS DE PVP CON ESTRUCTURAS DE PLATA INCORPORADAS

Para la preparación de estas estructuras poliméricas lineales con este polímero también se usaron soluciones utilizadas para la elaboración de películas poliméricas (0.75 gr de polímero, 5 mL de agua, 0.045 g de surfactante y 2 mL de la dispersión de plata) y también se decidió incrementar la concentración de polímero ante el aspecto líquido de la dispersión inicial pues la adición de la dispersión de plata disminuye considerablemente la concentración polimérica.

En las imágenes (figura 7.49) son mostradas la formación de una gran cantidad de estructuras uniformes lineales con una alineación paralela en varias direcciones formando incluso formas rómbicas en sus cruzamientos, este comportamiento es semejante a las fibras preparadas con PVA y nanoalambres incorporados, lo que comprueba la presencia interior de los nanoalambres de plata de las fibras de PVP. La distribución de diámetros (figura 7.50) obtenida resultó muy amplia con una mayor presencia de en el intervalo de 250 a 300 nm, lo que demuestra un buen resultado con el PVP en agua pues considerando que los nanoalambres interiores con 200 nm de diámetro promedio pueden estar recubiertos por una capa delgada de polímero semejando la estructura de un cable coaxial.

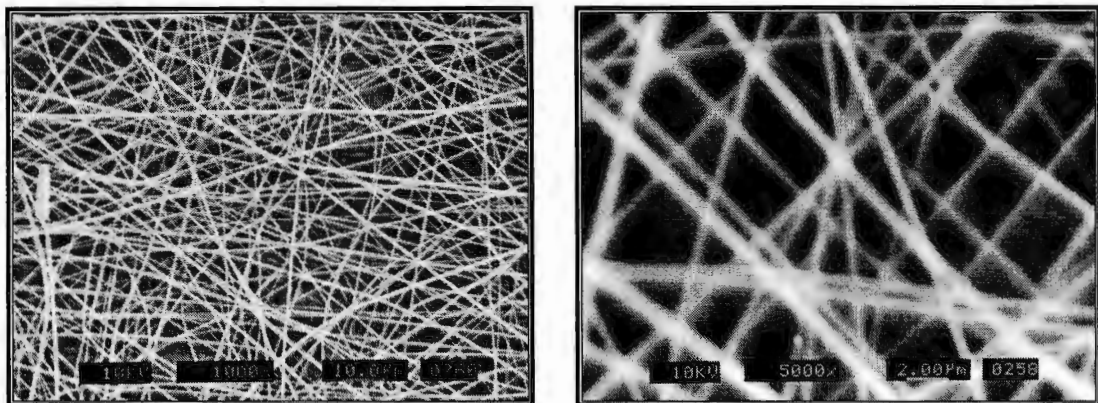


Figura 7.49 Fibras de PVP 12%, Ag dispersión 20% en agua, 12 cm a 10 kV, 1000x y 5000x

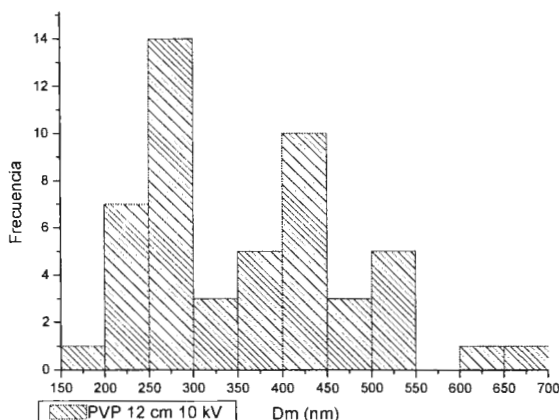


Figura 7.50 Distribución de Diámetros PVP 12%/ Ag en agua

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>12 cm 10 kV PVP (nm)</i>
Mínimo	189.17
Promedio	361.73
Máximo	650.84

Tabla 7.21 PVP / Ag

7.4.3 MANEJO DE OTROS DISOLVENTES EN LA PREPARACIÓN DE FIBRAS CON NANOALAMBRES DE PLATA INCORPORADOS

Se experimentó con distintos sistemas de disolventes con la finalidad de disminuir los diámetros de la fibra u observar algún cambio en la morfología final. En las siguientes pruebas se estableció el uso de un gramo de disolvente total para manejar los porcentajes de las concentraciones. También se realizaron dispersiones especiales para usarlas en el quipo de electrohilado, (ya no se usaron muestras líquidas para la preparación de películas) por lo que se usaron alícuotas de la dispersión de los nanoalambres más concentradas y con la menor cantidad de disolvente para que no afectara la concentración polimérica final. Con la finalidad de lograr las mejores morfologías se fijaron las concentraciones de polímero en 15% y 18% en peso, concentraciones altas debido al incremento de la presencia (35% en volumen) de la dispersión concentrada de nanoalambres que disminuye considerablemente la presencia polimérica. Cabe destacar que la cuantificación de los nanoalambres de plata en las dispersiones iniciales usadas no ha sido posible debido a varias implicaciones por lo que no se sabe exactamente la concentración de plata en la dispersión final. Los parámetros del equipo se fijaron en 12 cm a 10 kV y 17 cm a 15 kV en todos los experimentos de acuerdo a los buenos resultados obtenidos con esas variables durante el trabajo realizado con el PVP en las fibras magnéticas.

❖ Agua destilada

Fue la fase líquida usada en las anteriores preparaciones mostrando excelentes morfologías, sin embargo las muestras obtenidas de PVP resultaron con una distribución

de diámetros muy amplia y con el PVA demasiado gruesas. Primero se prepararon las fibras con la concentración de PVP a 15% pero durante el desarrollo del proceso hubo una gran presencia de gotas proyectadas hacia el recolector; en la superficie de la lámina no se encontró la típica película delgada pero se observó la presencia de estructuras sobre el recolector. Algo similar sucedió al incrementar la concentración de PVP a 18%, aunque la presencia de gotas no fue tan grande tampoco se observó la formación de la película delgada sobre la superficie de la lámina de aluminio.

Las fotografías por SEM (**figura 7.51**) revelaron la presencia de un gran número de formaciones esféricas y fibrillas, las cuales no se logró reducir su presencia con el cambio de los parámetros del quipo y ni con el aumento de la concentración polimérica.

Estos resultados pueden ser debidos a que la presencia del polímero es insuficiente para mantener la consistencia del flujo polimérico por lo que es necesario la adición de una mayor cantidad de polímero para la preparación de fibras, lo que significaría también un incremento en el diámetro de las fibras así que ya no se decidió continuar con la experimentación con esta fase líquida.

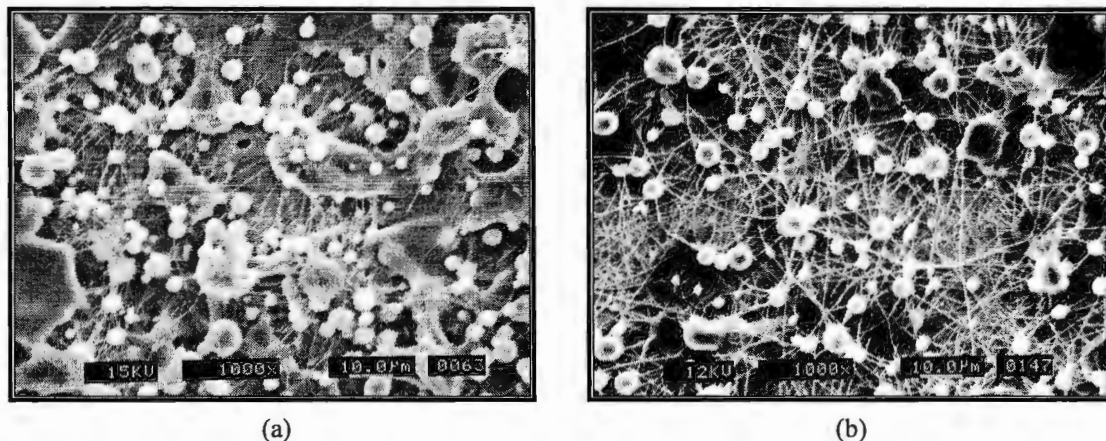


Figura 7.51 Morfologías obtenidas con PVP, Ag dispersión 35% en agua, 1000x
 (a) PVP 15%, 12 cm a 10 kV (b) PVP 18%, 12 cm a 10 kV

❖ Etanol

El siguiente disolvente fue el mismo que se manejó para la preparación los nanoalambres de plata, presentando un buen comportamiento durante la formación de las fibras en el equipo de electrohilado en ambas concentraciones de polímero formando películas delgadas de un fino color blanco para todos los experimentos realizados.

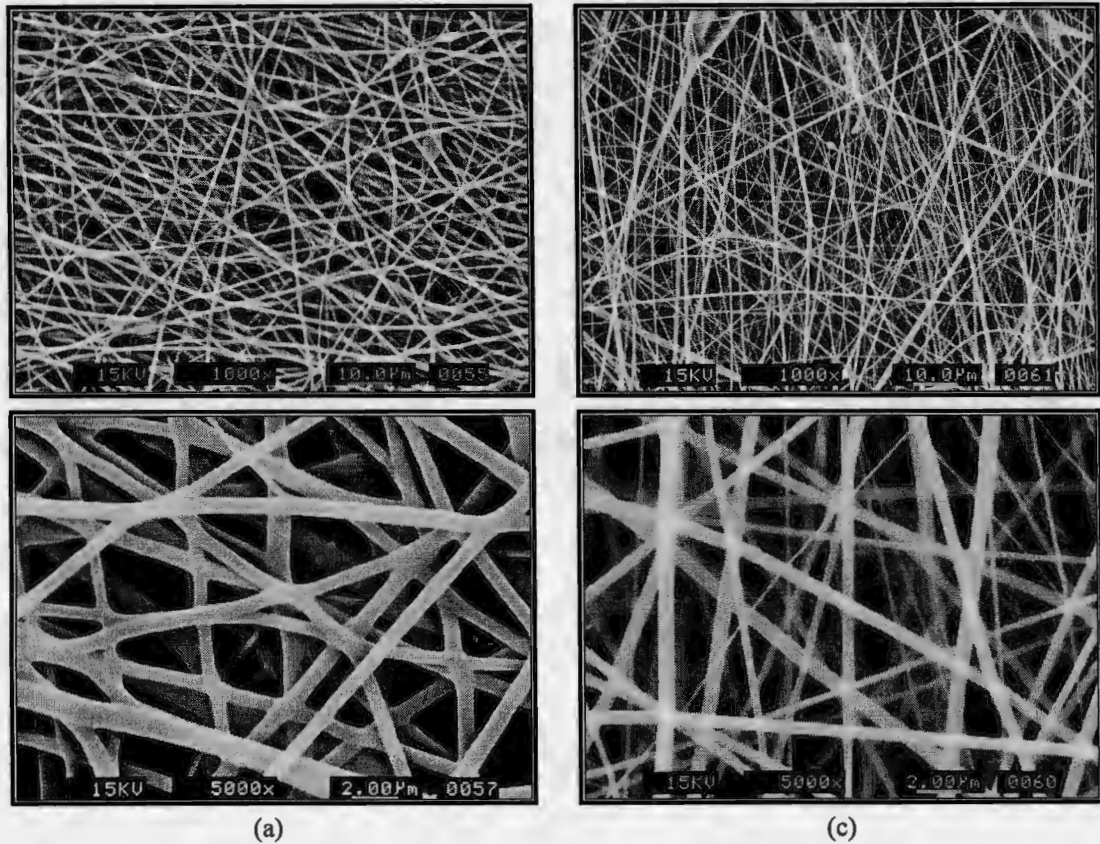


Figura 7.52 Fibras de PVP 15%, Ag dispersión 35% en etanol, 1000x y 5000x
 (a) 12 cm a 10 kV (b) 17 cm a 15 kV

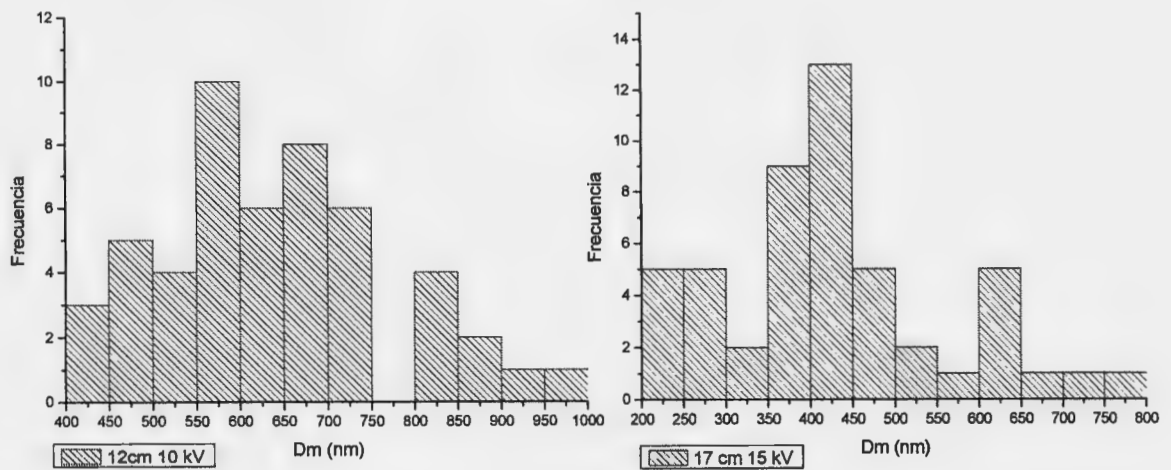


Figura 7.53 Distribución de Diámetros PVP 15% / Ag en etanol

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>12 cm 10 kV (nm)</i>	<i>17 cm 15 kV (nm)</i>
Mínimo	400.36	205.68
Promedio	638.71	429.72
Máximo	979.86	791.17

Tabla 7.22 PVP 15 % / Ag en etanol

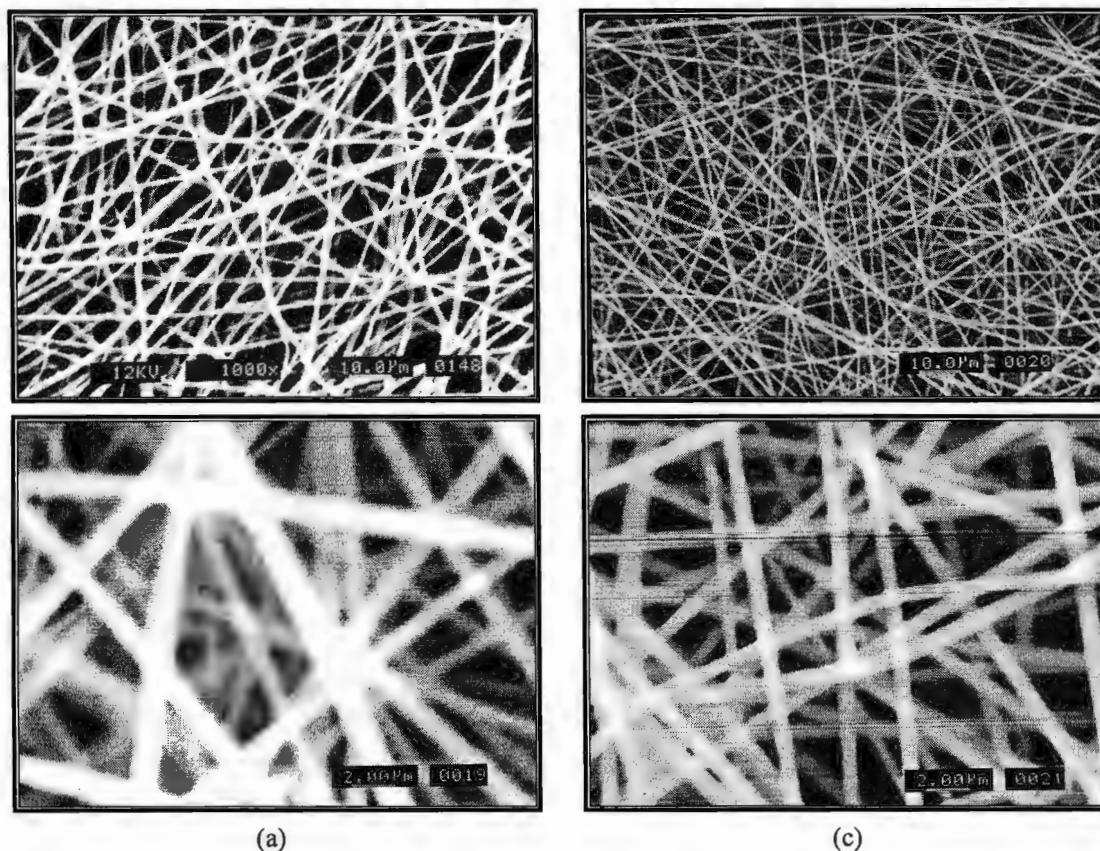


Figura 7.54 Fibras de PVP 18%, Ag dispersión 35% en etanol, 1000x y 5000x
 (a) 12 cm a 10 kV (b) 17 cm a 15 kV

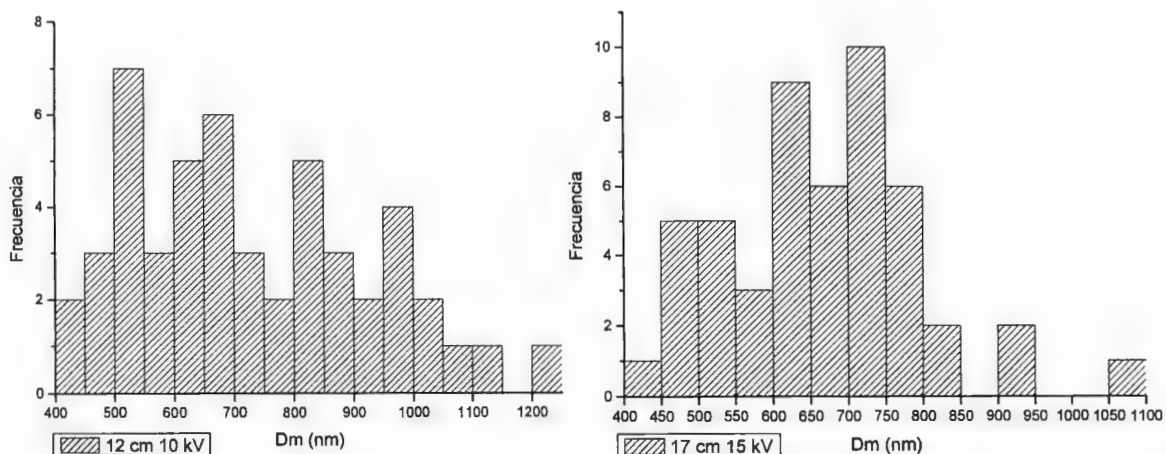


Figura 7.55 Distribución de Diámetros PVP 18% / Ag en etanol

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>12 cm 10 kV (nm)</i>	<i>17 cm 15 kV (nm)</i>
Mínimo	441.52	443.28
Promedio	732.93	667.97
Máximo	1231.40	1097.51

Tabla 7.23 PVP 18% / Ag en etanol

de polímero se muestran en las **figura 7.56**, las estructuras mostraron una gran presencia de nudos en ambas condiciones de proceso y no se observó algún patrón de alineación en las estructuras incluso a mayores voltajes. En ambos casos las distribuciones de diámetros (**figura 7.57**) presentaron una mayor presencia por debajo de los 350 nm, valores mucho más pequeños que aquellos obtenidos con el manejo del etanol como disolvente.

Con el incremento de la concentración de PVP a 18% (**figura 7.58**) las estructuras se tornaron más definidas y se disminuyó considerablemente la presencia de nudos en las fibras. Por otro lado existe una mayor uniformidad en los diámetros de las estructuras lineales con el incremento del par de variables del proceso de electrohilado además de que se presentó una mayor alineación paralela de las fibras, las cuales fueron las más delgadas obtenidas con la variación de los solventes al presentar una mayor presencia en el intervalo de 350 a 400 nm como lo muestra la distribución de diámetros (**figura 7.59**) con 17 cm a 15 kV. En este caso se observó un mejor comportamiento posiblemente debido a la presencia del DMF como mejor conductor de las cargas eléctricas, lo que significó un incremento en la magnitud de las inflexiones sucesivas apoyado por la conductividad de la plata y el incremento del voltaje aplicado.

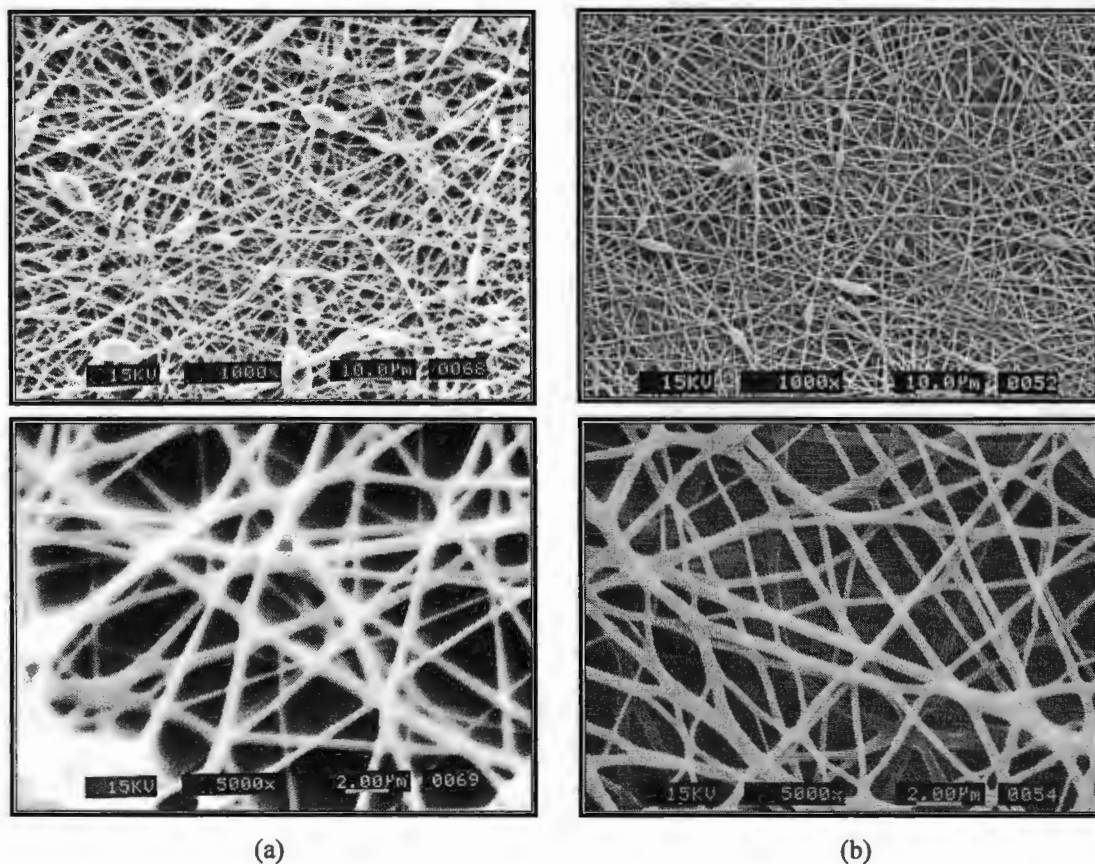


Figura 7.56 Fibras de PVP 15%, Ag dispersión 35 % en DMF/etanol, 1000x y 5000x
(a) 12 cm a 10 kV (b) 17 cm a 15 kV

Con el manejo de la concentración de 15 %, el resultado fue la obtención de estructuras con una mínima presencia de nudos con ambas condiciones de proceso. En la **figura 7.52.a** las estructuras mostraron una ligera alineación aparente, sin embargo al incrementar la distancia y el voltaje aplicado se presentó una alineación paralela en una misma dirección de casi todas las fibras y a mayores magnificaciones se pueden localizar dos tipos de estructuras lineales, unas muy delgadas y otras de mayor espesor. Los diámetros obtenidos fueron más pequeños en el caso de la muestra preparada con mayor voltaje y distancia aguja-recolector, mostrando una mayor presencia en el intervalo de 400 a 450 nm como lo muestra la distribución de diámetros en la **figura 7.53**. Con el incremento de la concentración del polímero, se obtuvieron estructuras lineales (**figura 7.54**) con diámetros más uniformes que con la concentración anterior erradicando totalmente la presencia de nudos a lo largo de la fibra. Del mismo modo que en el anterior experimento se observó una mayor alineación paralela de las fibras con el incremento de las variables del proceso lo que sugiere la obtención de mejores resultados con 17 cm a 15 kV; aunque el incremento de los diámetros fue inevitable debido a la mayor presencia polimérica pues en ambas distribuciones de diámetros (**figura 7.55**) se rebasaron los 500 nm de diámetro promedio. Los diámetros más delgados fueron obtenidos con la muestra preparada con 12 cm a 15 kV con una mayor presencia en el intervalo de 500 nm a 550 nm.

Estas alineaciones paralelas en las imágenes son atribuidas a la presencia de los nanoalambres de plata y su efecto durante la formación de las fibras en el desarrollo de las. Como es bien sabido la plata es un excelente conductor de la corriente eléctrica que puede contribuir a una mayor densidad de carga en el flujo polimérico proyectado lo resulta en un mayor número de estiramientos e inflexiones vertiginosas movimientos sucesivos, no obstante la estructura rígida del nanoalambre puede llegar a entorpecer esta serie de eventos evitando que el diámetro de la fibra sea reducido considerablemente. Debido también a la buena conducción eléctrica de la plata se puede suponer una mayor alineación paralela de las estructuras con el incremento del voltaje aplicado en ambas concentraciones y una obtención de menores diámetros a mayor voltaje con el manejo de PVP al 15%; por otro lado manejando PVP al 18% no se logró la reducción de diámetros por la mayor presencia del polímero y el bajo punto de ebullición del etanol.

❖ DMF y etanol relación de 50/50 en peso

La relación de disolventes que anteriormente ha dado buenos resultados es aplicada con el uso de los nanoalambres de plata. Los resultados obtenidos con la concentración de 15 %

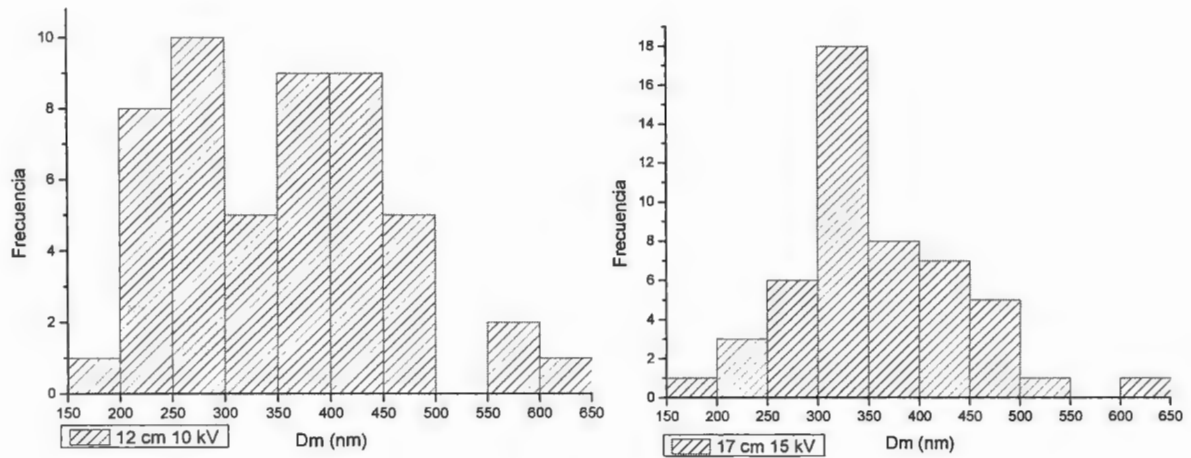


Figura 7.57 Distribución de Diámetros, PVP 15% / Ag en DMF/etanol

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>12 cm 10 kV (nm)</i>	<i>17 cm 15 kV (nm)</i>
Mínimo	162.18	191.71
Promedio	356.36	357.68
Máximo	617.44	601.27

Tabla 7.24 PVP 15% /Ag en DMF/etanol

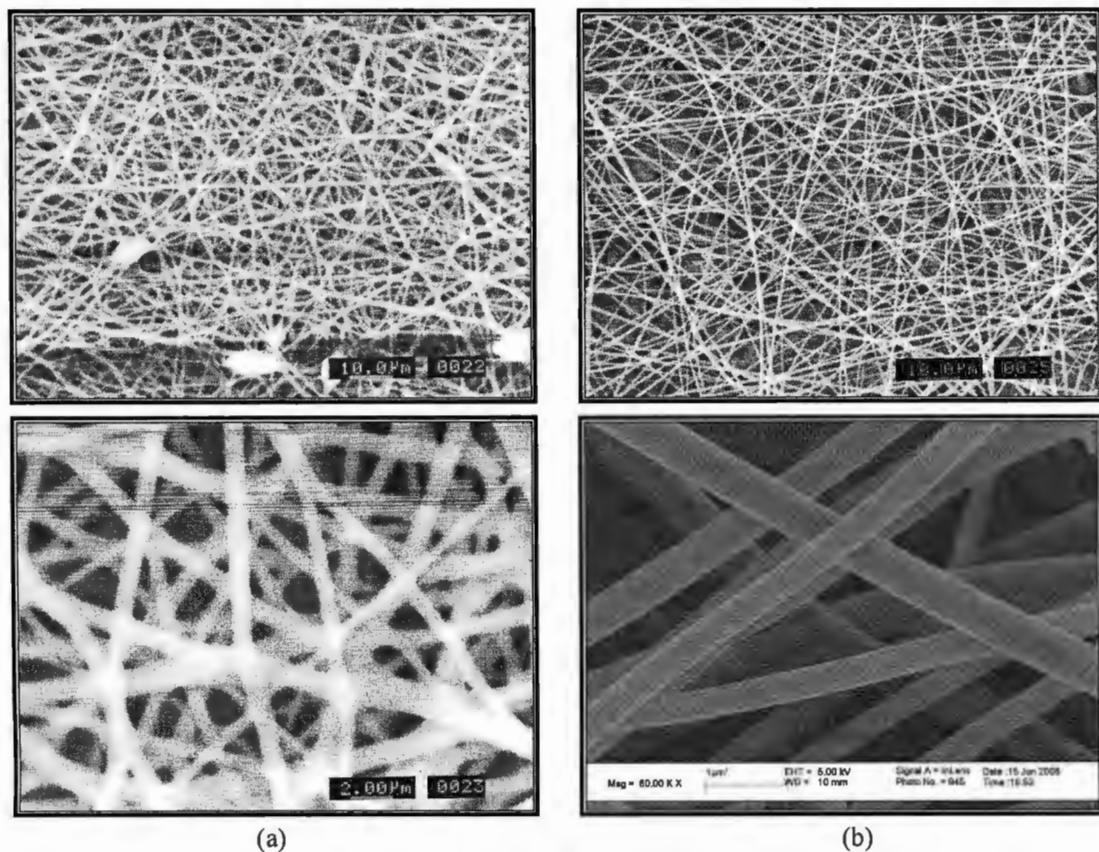


Figura 7.58 Fibras de PVP 18%, Ag dispersión 35% en DMF/etanol, 1000x y 5000x
 (a) 12 cm a 10 kV (b) 17 cm a 15 kV

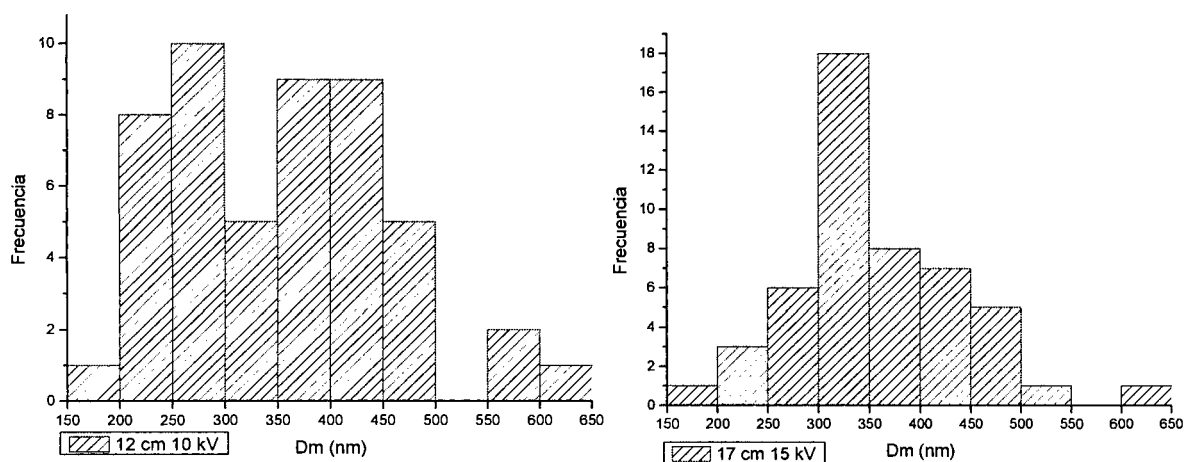


Figura 7.57 Distribución de Diámetros, PVP 15% / Ag en DMF/etanol

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>12 cm 10 kV (nm)</i>	<i>17 cm 15 kV (nm)</i>
Mínimo	162.18	191.71
Promedio	356.36	357.68
Máximo	617.44	601.27

Tabla 7.24 PVP 15% /Ag en DMF/etanol

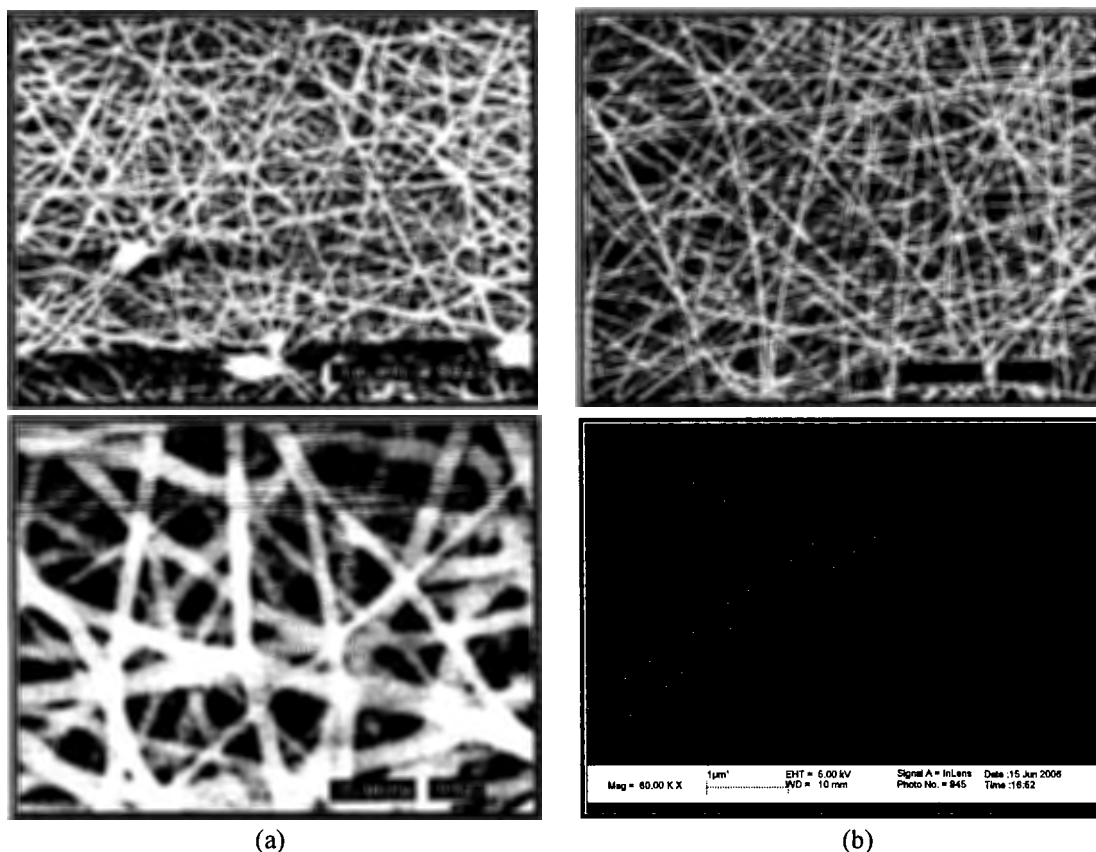


Figura 7.58 Fibras de PVP 18%, Ag dispersión 35% en DMF/etanol, 1000x y 5000x
(a) 12 cm a 10 kV (b) 17 cm a 15 kV

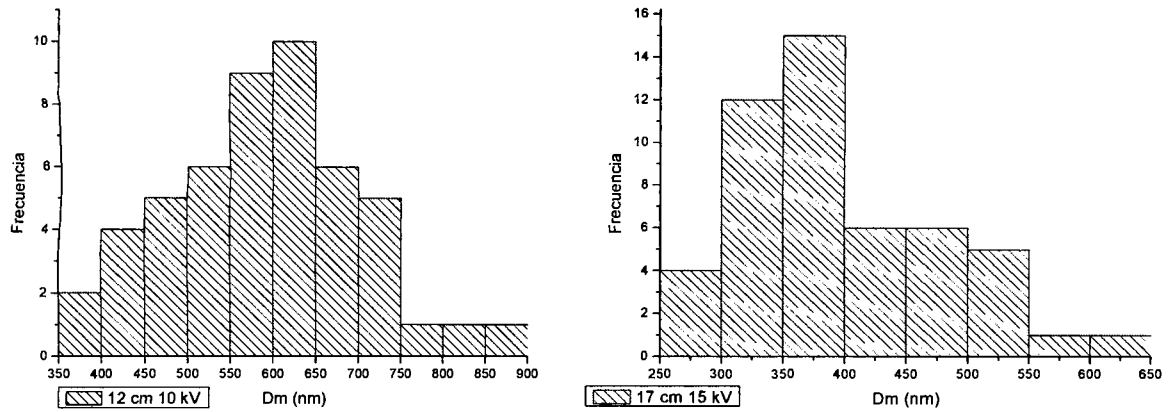


Figura 7.59 Distribución de Diámetros PVP 18% / Ag Nanoalambres en DMF/etanol

<i>Diámetros obtenidos</i>	<i>12 cm 10 kV (nm)</i>	<i>17 cm 15 kV (nm)</i>
Mínimo	365.31	271.99
Promedio	587.36	394.64
Máximo	874.10	624.21

Tabla 7.25 PVP 18% /Ag en DMF/etanol

7.4.4 ANÁLISIS ELEMENTAL VÍA RAYOS X

Las muestras con nanoalambres de plata obtenidas con diferentes sistemas de disolventes con una concentración polimérica al 18% que fueron observadas por el Microscopio Electrónico de Barrido, también se analizaron mediante el detector de Energía Dispersiva de Rayos X. El análisis Elemental se realizó para buscar plata elemental en las muestras poliméricas y así comprobar la presencia de los nanoalambres en el interior de las nanofibras ya que en las imágenes obtenidas por SEM resultó muy complicado diferenciar la nanoestructuras metálicas de la matriz polimérica. Para este análisis las muestras fueron recubiertas con níquel ya que el recubrimiento de oro-paladio usado en todas las muestras anteriores se traspone con las señales de la plata en el detector EDS.

Los resultados de los análisis elementales son presentados en la **figura 7.60**. La presencia del aluminio y el silicio son asociados al recolector usado para depositar las nanofibras; mientras que el carbón, el nitrógeno y el oxígeno son atribuidos a la cadena polimérica. En todas las gráficas obtenidas se mostró la presencia de plata elemental, con lo que se comprueba la ubicación interior de la nanoestructura metálica en la nanofibra polimérica. De acuerdo a lo anterior las nanoestructuras presentes en la solución polimérica acompañan al flujo expulsado de la jeringa en todo el periodo de formación de la fibra durante el desarrollo de las inflexiones vertiginosas hasta ubicarse en la fibra sólida. Con este comportamiento de los nanoalambres de plata se puede sugerir que la estructura es la

del alambre recubierto por una capa polimérica parecido a un cable coaxial; sin embargo es necesario obtener más información a cerca de la ubicación exacta de las estructuras metálicas en la fibra para concretar la idea.

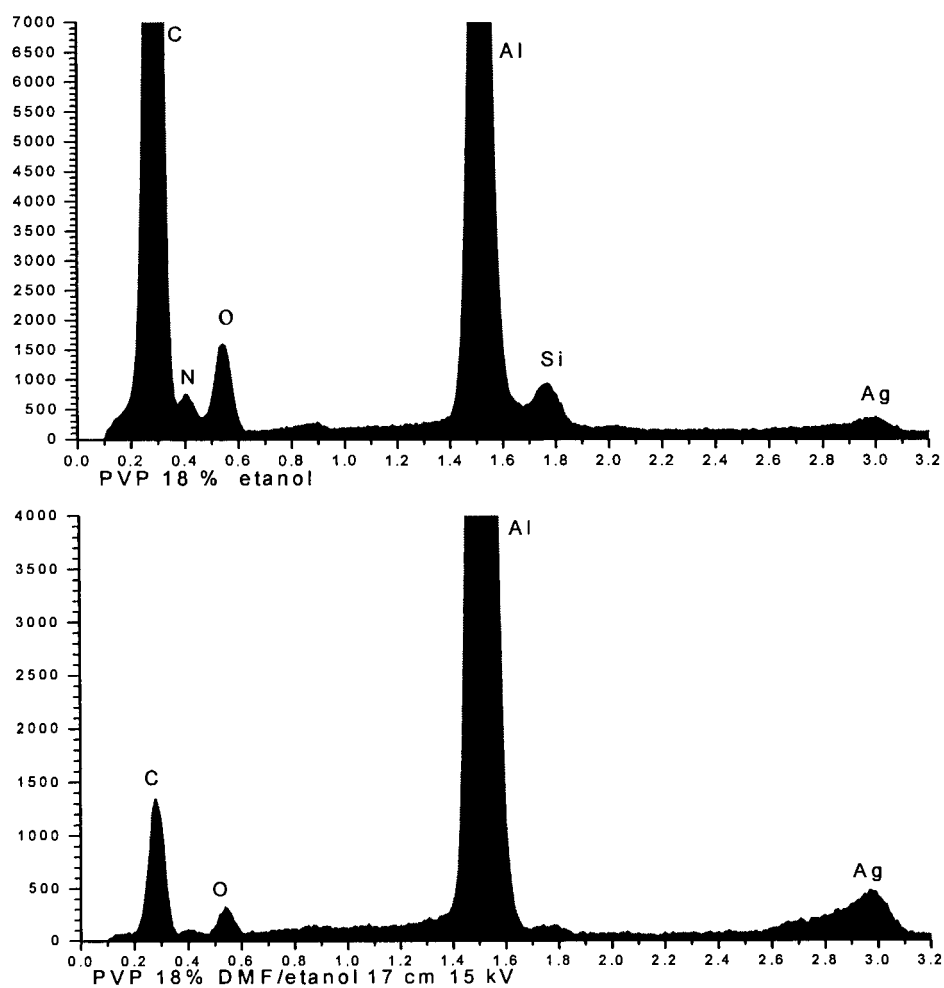


Figura 7.60 Análisis Elemental de las fibras con Plata incorporada

7.4.5 ANÁLISIS ELEMENTAL VÍA ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA

Se realizaron tres análisis de diferentes muestras; la primera muestra fue del primer experimento con el PVP cuya solución final se le agregó 2 mL de solución de plata, además de contener surfactante. Las dos siguientes muestras pertenecen a la sección de fibras preparadas con distintos disolventes donde el volumen de solución de plata que se manejó en la preparación de las muestras fue de 0.7 mL y con la ausencia del surfactante. Las muestras iniciales reportaron pequeños pesos a pesar de poseer un gran volumen. Hasta el momento de la redacción de este documento no se encontró algún método confiable para cuantificar el porcentaje de plata en la dispersión inicial de etanol, por lo que es difícil usar una base de comparación con los resultados obtenidos, además de que es

posible que la concentración de nanoalambres haya sido diferente en cada volumen agregado a la solución polimérica por la presencia del surfactante. Sin embargo en los resultados (**Tabla 7.27**) obtenidos por el análisis elemental se obtuvieron una serie de resultados ubicados en un intervalo muy pequeño.

Todas las concentraciones obtenidas se presentaron por debajo del 1% de muestra total. La primera muestra analizada obtuvo la mayor concentración de plata debido a la mayor cantidad agregada de solución metálica, mientras que los dos últimos resultados fueron más cercanos debido al mismo volumen adicionado lo que podría sugerir que los volúmenes agregados poseen aproximadamente cantidades semejantes de plata.

<i>Muestra</i>	<i>Muestra inicial (gr)</i>	<i>Concentración en solución en ppm (mg/L)</i>	<i>Concentración en muestra en ppm (µg/g)</i>	<i>Concentración en muestra Ag%</i>
PVP/agua	0.0018	2.6400	7333	0.730
PVP/etanol	0.0022	0.0271	308	0.031
PVP/DMF/etanol	0.0012	0.0313	652	0.065

Tabla 7.26 Resultados Análisis Elemental por Espectroscopia de emisión atómica

7.4.6 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Se analizó una muestra pequeña por TGA con la finalidad de cuantificar la cantidad de plata por medio del residuo obtenido en la prueba calorimétrica. La muestra fue preparada con la relación de disolventes de DMF/etanol con una concentración de PVP al 18%; a pesar de la obtención de una buena cantidad de muestra el peso inicial fue de 7.531 mg. En la **figura 7.61** se puede observar la gráfica obtenida, la disminución del peso de la muestra en porcentaje (línea roja) y la derivada del porcentaje del peso respecto a la temperatura (línea azul). Las dos primeras pérdidas son asociadas a la evaporación del disolvente en la muestra representando aproximadamente un 15% de muestra total. A continuación se observan otras dos pérdidas de peso correspondientes a la calcinación del polímero y sus residuos por el cambio de atmósfera de nitrógeno a oxígeno, mostrando una composición polimérica del 84% aproximadamente. El residuo total encontrado hasta los 800°C fue del 0.49 % de la muestra, está última cantidad representa aproximadamente el porcentaje contenido de los nanoalambres en la fibra total. Esta última cantidad coincide con los datos obtenidos en la caracterización por espectroscopia de emisión atómica; en todos los resultados se obtuvo un porcentaje por debajo del 1 % de muestra total, lo que significa que para la realización de nanocables es necesario incrementar considerablemente la concentración de nanoalambres y trabajar con altos voltajes.

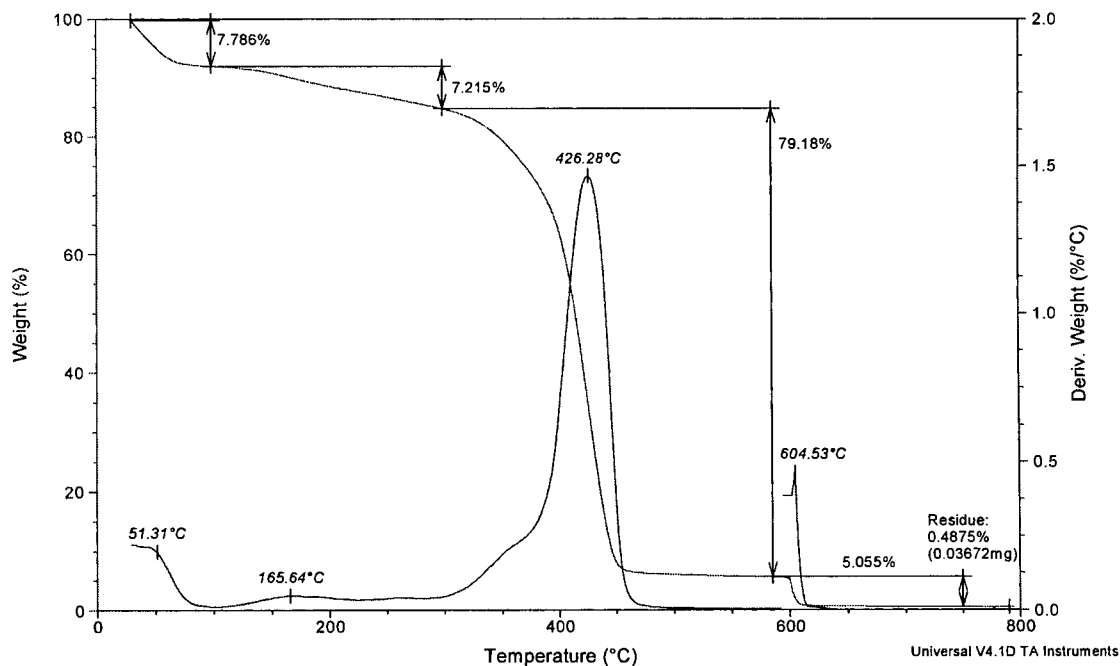


Figura 7.61 TGA nanofibras con nanoalambres de plata incorporados

8. CONCLUSIONES

Los nanocristales de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la molécula modificada de C_{60} (PTB) y los nanoalambres de plata fueron incorporados exitosamente en las fibras ultra delgadas de poliestireno, PVP y PVA mediante el uso de la técnica de electrohilado. En cada caso se reportaron las condiciones óptimas para la producción de las estructuras lineales más delgadas, con diámetros más uniformes y total erradicación de malformaciones o nudos en toda la longitud de la fibra a partir de las variaciones de la concentración polimérica, concentración de las nanoestructuras, distancia aguja-recolector, voltaje aplicado y varios solventes.

La caracterización de los tres nuevos tipos de compositos demostró la presencia de las nanopartículas magnéticas, moléculas de fullereno modificado y nanoalambres de plata en el interior de la fibra ultra delgada brindando las bases para posteriores trabajos, en los cuales se realizará un énfasis en las propiedades nuevas y específicas para aplicaciones potenciales en tecnología de textiles, cuidados de la salud y electrónicos.

La incorporación de los materiales nanoestructurados en las fibras poliméricas provocó en los tres casos morfologías inesperadas en su superficie o depositación. Estas incluyen formación de cintas por la presencia de un gradiente del campo magnético, rugosidades superficiales por la presencia del PTB y fibras conductoras con un recubrimiento polimérico.

Además para nuestro conocimiento, este trabajo es el primer reportado en la preparación de fibras poliméricas ultra delgadas mediante la técnica de electrohilado a nivel nacional en México, lo que significa la importancia de este documento como introducción de la técnica de electrohilado en nuestro país.

9. TRABAJO A FUTURO

- ☑ Estudiar más a fondo la interacción de las nanopartículas magnéticas, fullereno modificado y nanoalambres de plata con las cargas eléctricas, fuerzas electrostáticas y viscoelásticas durante el desarrollo de las inflexiones vertiginosas para comprender su efecto en la morfología final de las fibras.

- ☑ Realizar una amplia e integra caracterización de las propiedades magnéticas, mecánicas, térmicas y eléctricas, así como análisis por microscopía electrónica de transmisión de los nuevos compositos para una recapitulación de las nuevas o mejores propiedades de los nuevos compositos de nanofibras que se llegaran a obtener por la incorporación de nanopartículas de óxido de hierro, moléculas modificadas de C₆₀ y nanoalambres de plata.

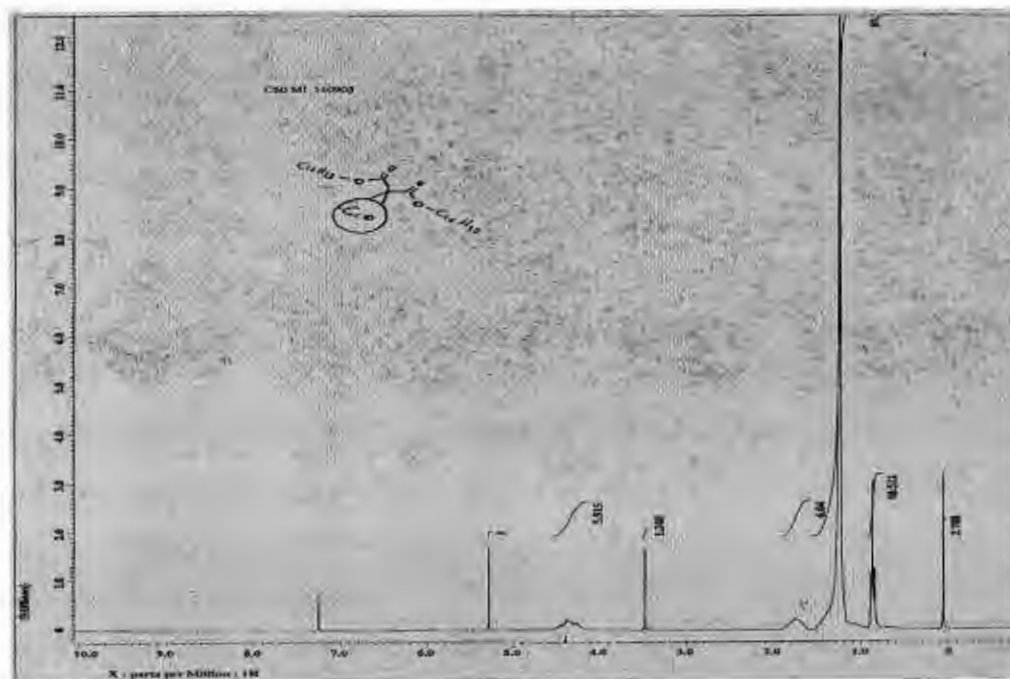
- ☑ Realizar estudios sobre la factibilidad de la incorporación y dispersión de los nuevos compositos de nanofibras vía tecnología de electrohilado, en diferentes matrices poliméricas y estudiar su efecto en la mejora u obtención de propiedades nuevas y específicas

- ☑ Implementación de los nuevos compositos en sus aplicaciones directas como elaboración de textiles inteligentes, curación de heridas mediante impulsos eléctricos o equipos nanoeléctricos.

- ¹ Formhals, A., *US Patent*, 1 975 504 (1934).
- ² Formhals, A., *US Patent*, 2 160 962 (1939).
- ³ Formhals, A., *US Patent*, 2 187 306 (1940).
- ⁴ Schreiber-Gastell, R., *US Patent* (1934).
- ⁵ Taylor, G.I., *Proc Roy Soc London*, **A313**, (1969), 453.
- ⁶ H. L. Simons, "Patterned nonwoven fabrics," (Kendall Co.). Application: US, 1966, 8 pp.
- ⁷ Baumgarten, P.K., *J Colloid and Interface Science*, **36**, (1971), 71-79.
- ⁸ Hayati, I.; Bailey, A. I.; Tadros, T.F., *J Colloid and Interface Science*, **117**, (1987), 205-221.
- ⁹ Doshi, J.; Reneker, D.H., *J Electrostatics*, **35**, (1995), 151-160.
- ¹⁰ Reneker, D.H.; Chun I., *Nanotechnology*, **7**, (1996), 216-223.
- ¹¹ Shin, Y.M.; Hohman, M.M.; Brenner, M.P.; Rutledge, G.C., *Appl Phys Lett*, **78**, (2001), 1149.
- ¹² Reneker, D.H.; Yarin, A.L.; Fong, H.; Koombhongse, S., *J Appl Phys*, **87**, (2000), 4531-4647.
- ¹³ Dalton, P. D.; Klee, D.; Möller M., *Polymer*, **46**, (2005), 611-614.
- ¹⁴ Katta, P.; Alessandro, M.; Ramsier, R.M.; Chase G.G., *Nanoletters*, **4**, (2004), 2215-2218.
- ¹⁵ Subbiah, T.; Bhat, G.S.; Tock R.W.; Parameswaran, S.; Ramkumar, S.S., *Journal Appl Pol Sci*, **96**, (2005), 557-569.
- ¹⁶ Li, D.; Xia, Y., *Advanced Materials*, **16**, (2004), 1151-1170.
- ¹⁷ Deitzel J.M.; Kleinmeyer J.; Harris D.; Tan N.C.B., *Polymer*, **42**, (2001), 261-272.
- ¹⁸ Megelski, S.; Stephens, J.S.; Chase, D.B; Rabolt, J.F., *Macromolecules*, **35**, (2002), 8456-8466.
- ¹⁹ Fong, H.; Chun I.; Reneker D.H., *Polymer*, **40**, (1999), 4585-4592.
- ²⁰ Zong, X. H.; Kim, K.; Fang, D. F.; Ran, S. F.; Hsiao, B. S.; Chu, B., *Polymer*, **43**, (2002), 4403-4412.
- ²¹ Mit-uppatham, C.; Nithitanakul, M.; Supaphol, P., *Macromol. Chem. Phys*, **205**, (2004), 2327-2338.
- ²² Grafe, T.H., Graham, K.M.; Donaldson Company Inc., *fifth International Conference*, Stuttgart, Germany, Marzo 2003.
- ²³ Pawlowski, K.J.; Belvin, H.L.; Raney, D.L.; Su J.; Harrison, J.S.; Siochi E.J., *Polymer*, **44**, (2003), 1309-1314.
- ²⁴ Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y., *Nanoletters*, **3**, (2003), 1167-1171.
- ²⁵ Dharmaraj, N.; Park, H.C.; Kim, C.K.; Kim, H.Y.; Lee, D.R., *Materials Chemistry and Physics*, **87**, (2004), 5-9.
- ²⁶ Li, W.; Laurencin C.T.; Cateson E.J.; Tuan, R.S.; Ko, F.K., *J of Biomedical Materials Research*, **60**, (2002), 613-621.
- ²⁷ Khil, M.; Bhattarai, S.R.; Kim, H.; Kim, S.; Lee, K., *Appl Biomater*, **72B**, (2005), 117-124.
- ²⁸ Matthews, J.A.; Wnek, G.E.; Simpson D.G.; Bowlin G.L., *Biomacromolecules*, **3**, (2002), 232-283.
- ²⁹ Wang, X.; Drew, C.; Lee, S.; Senecal, J.; Kumar, J.; Samuelson, A., *Nanoletters*, **2**, (2002), 1273-1275.
- ³⁰ Kim, J.S.; Reneker, D.H.; *Polymer composites*, **20**, (1999), 124-131.

- ³¹ Dersch, R.; Steinhart, M.; Boudriot, U.; Greiner, A.; Wendorff J.H., *Polym Adv Technol*, **16**, (2005), 276-282.
- ³² Buchko, C.J.; Chen L.C.; Shen Y.; Martin D.C., *Polymer*, **40**, (1999), 7397-7407.
- ³³ Verreck G.; Chun I.; Peeters, J.; Rosenblatt, J.; Brewster, M.E., *Pharmaceutical Reserch*, **20**, (2003), 810-817.
- ³⁴ Gibson, P.W.; Schreuder-Gibson, H.L.; Rivin D., *AlChE J*, **45**, (1999), 190-195.
- ³⁵ Matatov-Meytal, Y.; Sheintuch M., *Applied Catálisis A Gral*, **231**, (2002), 1-16.
- ³⁶ Jia, H.; Zhu, G.; Vugrinovich, B.; Kataphinan, W.; Reneker D.H.; Wang P., *Biotechnol Prog*, **18**, (2002), 1027-1032.
- ³⁷ MacDiarmid, A.G.; Jones, W.E. Jr; Norris I.D.; Gao, J.; Johnson, A.T. Jr; Pinto, N.J.; Hone, J.; Han, B.; Ko, F.K.; Okuzaki, H.; Llaguno, M., *Synthetic Metals*, **119**, (2001), 27-30.
- ³⁸ Hou, H.; Jun, Z.; Reuning, A.; Schaper, A.; Wendorff, J.H.; Greiner A., *Macromolecules*, **35**, (2002) 2429-2431.
- ³⁹ Czaplewski, D.A.; Verbridge, S.S.; Kameoka J.; Craighead, H.G., *Nanoletters*, **4**, (2004), 437-439.
- ⁴⁰ Goldberger J.; Fan, R.; Yang P.; *Acc Chem Res*, **39**, (2006) 239-248.
- ⁴¹ Holm, C.; Weis, J.J., *Current Opinión in Colloid & Interface Science*, **10**, (2005), 133-140.
- ⁴² Leslie-Pelecky, D.L.; Rieke, R.D.; *Chem Mater*, **8**, 1996, 1770-1783.
- ⁴³ Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E., *Nature*, **318**, (1985), 162.
- ⁴⁴ Sivaraman, N.; Dhamodaran, R.; Kalippan, I.; Srinivasan, T.G.; Vasudeva Rao, P.R.; Mathews, C.K., *Fullerene Science & Technology*, **2**, (1994), 233.
- ⁴⁵ Bosi, S.; Da Ros, T.; Spalluto, G.; Prato, M., *European Journal of Medicinal Chemistry*, **38**, (2003) 913 – 923.
- ⁴⁶ Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan H., *Advanced Materials*, **15**, (2003), 353-389.
- ⁴⁷ Servín Hernández, E. "Preparación y caracterización de un sistema compuesto de un ferrofluido inverso y nanowires de plata", Tesis Doctoral en proceso, CIQA, 2006.
- ⁴⁸ Wiley, B.; Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y., *Chemistry Eur J*, **11**, (2005), 453-463.
- ⁴⁹ Jarusuwannapoom, T.; Hongrojanawiwat, W.; Jitjaicham, S.; Wannatong, L.; Nithitanakul, M.; Pattamaprom, C.; Koombhongse, P.; Rangkupan, R.; Supaphol, P., *European Polymer Journal*, **41**, (2005), 409-421.
- ⁵⁰ Ziolo R.F.; Giannelis, E.P.; Weinstein B.A.; O'horo, M.P.; Ganguly, B.N.; Mehrotra, V.; Russell, M.W.; Huffman, D.R., *Science*, **257**, (1992), 219-223.
- ⁵¹ Babel, A.; Li, D.; Xia, Y.; Jenekhe, S. A., *Macromolecules*, **38**, (2005), 4705-4711.
- ⁵² Yang, Q.; Li, Z.; Hong Y.; Zhao, Y.; Qiu, S.; Wang C., *J. Polymer Science P. B Polymer Physics*, **42**, (2004), 3721-3726.
- ⁵³ Embed Kit-812, E.M.S.,
[Http://emsdiasum.com/microscopy/technical/datasheet/14120.aspx](http://emsdiasum.com/microscopy/technical/datasheet/14120.aspx)
- ⁵⁴ www.carnoy.org
- ⁵⁵ Wang, M.; Singh, H.; Hatton, T.A.; Rutledge, G.C., *Polymer*, **45**, (2004), 5505-5515.
- ⁵⁶ Esta síntesis se realizó con la ayuda y dirección del Dr. Eduardo Arias, departamento de materiales avanzados, CIQA, 2006, correo electrónico: earias@ciqa.mx.
- ⁵⁷ Casper, C.L.; Stephens, J.S.; Tassi, N.G.; Chase, D.B.; Rabolt; J.F., *Macromolecules*, **37**, (2004), 573-578.
- ⁵⁸ Hou, H.; Ge, J.J.; Zeng, J.; Li, Q.; Reneker, D.H.; Greiner, A.; Cheng, S.Z.D., *Chem Mater.*, **17**, (2005), 967-973.

FF	Ferrofluido
PTB	“Pig Tail Bucky”, C ₆₀ modificado
DMF	Dimetilformamida
THF	Tetrahidrofurano
PEO	Poli (óxido de etileno)
PS	Poli estireno
PVP	Poli (vinil pirrolidona)
PVA	Poli (vinil alcohol)
PVAc	Poli (acetato vinílico)
SEM	Microscopio electrónico de Barrido (siglas en ingles)
TEM	Microscopio electrónico de Transmisión (siglas en ingles)
TGA	Análisis termogravimétrico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno
cc	Centímetros cúbicos
kV	kilovoltios



Espectros de RMN ^1H correspondientes al "Pig Tail", C_{60} modificado⁵⁶