



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FUNCIONALIZACIÓN CON POLIETILENIMINA DE
SUSTRATOS HÍBRIDOS BASADOS EN NANOTUBOS DE
CARBONO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A :

ALEJANDRA CERVANTES GAMBOA

TUTOR

DR. EDGAR ÁLVAREZ ZAUCO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos del alumno

Cervantes

Gamboa

Alejandra

5527924214

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

308046959

2. Datos del tutor

Dr.

Edgar

Alvarez

Zauco

3. Datos del sinodal 1

Dra.

Bertha

Molina

Brito

4. Datos del sinodal 2

Dra.

Margarita

Rivera

Hernández

5. Datos del sinodal 3

Dra.

María del Pilar

Carreón

Castro

6. Datos del sinodal 4

Dra.

Selene Rubí

Islas

Sánchez

7. Datos del trabajo escrito

Funcionalización con polietilenimina de sustratos híbridos basados en nanotubos de carbono, síntesis y caracterización. 66pp. 2022.

FUNCIONALIZACIÓN CON
POLIETILENIMINA DE SUSTRATOS
HÍBRIDOS BASADOS EN NANOTUBOS DE
CARBONO, SÍNTESIS Y
CARACTERIZACIÓN.

Alejandra Cervantes Gamboa
2022

a Silvi y Hugon

Agradecimientos

A Hugote y Silvi, por acompañarme en este camino, por presionarme cuando era necesario, darme ánimos cuando los necesitaba, aconsejarme y aguantarme durante este proceso, pero sobre todo: gracias por apoyarme siempre, por ustedes he llegado hasta donde estoy y gran parte de lo que soy se lo debo a ustedes.

A mi tía Paty, Gaby y a mi tío Edgar, su apoyo fue fundamental para haber llegado a donde estoy ahora, gracias por todo.

Agradezco especialmente a Nancy por ser la mejor amiga del mundo, por la ayuda, la compañía, los ánimos y que aún estando lejos siempre estuviste al pendiente. A Juan, gracias a tu paciencia para enseñarme y por el apoyo cuando lo necesité. A ambos, gracias por acompañarme siempre.

A mis amigos: los computólogos, por hacerme sentir uno de ellos; a los físicos Mario y Carlos por estar desde el inicio.

Gracias a todas las personas que hicieron de este camino, un camino mejor, lleno de risas, pláticas, buenos momentos y amistades que perduraron.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ciencias, por la formación profesional que me proporcionaron.

Agradezco al Doctor Edgar Álvarez Zauco, por confiar en mi, enseñarme y orientarme durante el proceso de creación de este trabajo de tesis, ¡muchas gracias!

A la Doctora Selene Rubí Islas Sánchez por el apoyo y conocimiento brindado para poder realizar el análisis de las muestras, por el método de infrarrojo-IR, llevado a cabo en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE), del ICAT, UNAM.

A los proyectos: PAPIIT IG100918 y PAPIIME PE111719, por el apoyo y financiamiento para este trabajo de licenciatura.

Resumen

En este trabajo experimental se reporta la funcionalización de sustratos híbridos de politetrafluoroetileno con nanotubos de carbono de pared múltiple (PTFE-NTC), se usaron nanotubos de la marca NanoAmor (sintetizados por CVD) con las siguientes características: diámetro entre 10-20 nm y longitud entre 10-30 μm y pureza de 95 %.

La síntesis de los sustratos híbridos fue la siguiente: se usaron láminas de PTFE de 3x1 cm (previamente tratadas), las cuales fueron incrustadas con NTC mediante radiación de microondas. Las microondas fueron generadas en una cavidad resonante con un magnetrón convencional operado a 84 V por un tiempo de entre 25 - 45 segundos por muestra. Las muestras se encontraban selladas en un vacío de 5×10^{-4} Torr para evitar la oxidación debido al ambiente.

Para la funcionalización del sustrato híbrido usamos PEI ramificado de la marca Sigma-Aldrich (Polyethylenimine, branched-average Mw ~ 800 by LS, average Mn ~ 600 by GPC), dónde la variable principal fue la concentración de PEI en cada muestra, se trabajó con siete principales disoluciones PEI-metanol, las cuales fueron variadas desde los 5.15 hasta los 11.3 mg (ver tabla 3.1). Se funcionalizó en fase de gas, con una temperatura $\sim 190^\circ\text{C}$ y un tiempo de funcionalización de 8 horas.

Los materiales híbridos funcionalizados fueron caracterizados por medio de espectroscopía de infrarrojo y análisis termogravimétrico.

La caracterización fue enriquecida por las comparaciones entre los materiales prístinos y los funcionalizados, de éstos últimos no existe un gran acervo para hacer comparativos, pero a pesar de eso, se logró exitosamente la caracterización.

Los análisis de IR, fueron realizados en el LUCE, ICAT con un equipo FTIR de la marca Nicolet, modelo is50R por el método de ATR y revelaron cambios sustanciales en los espectros de las muestras funcionalizadas con respecto a las muestras prístinas, donde se presentan corrimientos de al menos 6 cm^{-1} de las bandas características de los NTC, también puede observarse el cambio en las intensidades de las mismas bandas, por lo tanto se observa la funcionalización covalente y se exhibe la presencia de bandas características de la amina. Lo anterior infiere que el proceso de funcionalización se llevó a cabo.

Los análisis de TGA fueron realizados en el Taller de Ciencia de Materiales, con un equipo Netzsch STA 449 C, con la finalidad de conocer los procesos de combustión relacionados con los componentes de las muestras. Los termogramas obtenidos, nos permitieron identificar que el material híbrido e híbrido funcionalizado, preservan la estabilidad térmica del teflón y de los NTC y también nos permitieron corroborar la funcionalización covalente entre los NTC y el PEI.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| Agradecimientos | V |
| Resumen | VI |
| 1. MARCO TEÓRICO | 1 |
| 1.1. Propiedades del Carbono | 2 |
| 1.2. Nanomateriales. | 3 |
| 1.3. Nanotubos de carbono. | 3 |
| 1.4. Defectos en los NTC. | 6 |
| 1.4.1. Propiedades de los NTC. | 7 |
| 1.4.2. Síntesis de los NTC. | 8 |
| 1.5. Propiedades de la polietilenimina- PEI. | 11 |
| 1.6. Propiedades del politetrafluoroetileno - PTFE. | 12 |
| 1.7. Funcionalización. | 13 |
| 1.7.1. Funcionalización por radiación de microondas. | 14 |
| 1.7.2. Funcionalización en fase de gas. | 14 |
| 1.8. Métodos de caracterización. | 15 |
| 1.8.1. Infrarrojo - IR. | 15 |
| 1.8.2. Análisis termogravimétrico - TGA. | 16 |
| 1.8.3. Análisis térmico diferencial - DTA: Differential Thermal Analysis. | 16 |
| 2. OBJETIVOS | 18 |
| 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 19 |
| 3.1. Preparación de los NTC. | 19 |
| 3.2. Preparación del PTFE | 19 |
| 3.3. Sustrato híbrido | 20 |
| 3.3.1. Radiación de microondas | 20 |
| 3.4. Preparación del PEI | 21 |
| 3.5. Funcionalización del sustrato híbrido. | 22 |
| 3.6. Análisis TGA. | 22 |
| 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS. | 24 |
| 4.1. IR. | 24 |
| 4.1.1. Muestras prístinas. | 25 |
| 4.1.2. Muestras híbridas. | 27 |
| 4.2. TGA. | 38 |
| 4.2.1. Muestras prístinas. | 38 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.2. Muestra híbrido. | 40 |
| 4.2.3. Muestras híbrido funcionalizadas. | 42 |
| 5. Conclusiones | 44 |
| Apéndices | 45 |
| A. Termogramas de las muestras híbridas funcionalizadas. | 45 |
| Bibliografía | 52 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 1.1. Alótropos del carbono ^[49] | 1 |
| 1.2. Orbitales híbridos ^[3] | 3 |
| 1.3. A) Formación de nanotubos de carbono de pared simple mediante el enrollado de una lámina de grafeno, B) Tipos de nanotubos de carbono. | 5 |
| 1.4. NTC: a) Russian doll, b) Swiss roll ^[5] | 5 |
| 1.5. Defectos topológicos: a) Heptágonos y pentágonos, b) de Stone Wales ^[5] | 6 |
| 1.6. Defectos cristalográficos: a) Vacancias, b) Intersticios ^[50] | 7 |
| 1.7. Síntesis de NTC por CVD, modificado de ^[52] | 9 |
| 1.8. Síntesis de NTC por arco eléctrico ^[53] | 9 |
| 1.9. Síntesis de NTC por ablación láser, modificado de ^[54] | 10 |
| 1.10. Tipos de PEI: a) PEI lineal(lPEI), b) PEI ramificado (bPEI). ^[55] | 12 |
| 1.11. Curvas TGA y DTA. | 17 |
| | |
| 3.1. Muestras híbridas listas para funcionalizar. | 21 |
| 3.2. Muestras híbridas funcionalizadas. | 23 |
| | |
| 4.1. Espectro IR del PTFE, NTC e híbrido. | 25 |
| 4.2. Espectro IR del bPEI. | 26 |
| 4.3. Espectro IR muestras híbridas. | 28 |
| 4.4. Espectro IR muestras híbridas entre 525-1000 cm ⁻¹ | 28 |
| 4.5. Espectro IR muestras híbridas entre 1000-1280 cm ⁻¹ | 29 |
| 4.6. Espectro IR muestras híbridas funcionalizadas entre 1250-1750 cm ⁻¹ | 30 |
| 4.7. Espectro IR muestras híbridas entre 1250-1750 cm ⁻¹ | 30 |
| 4.8. Espectro IR muestra hibPEI20. | 31 |
| 4.9. Espectro IR muestra hibPEI25. | 32 |
| 4.10. Espectro IR muestra hibPEI30. | 32 |
| 4.11. Espectro IR muestra hibPEI35. | 33 |
| 4.12. Espectro IR muestra hibPEI40. | 34 |
| 4.13. Espectro IR muestra hibPEI45. | 34 |
| 4.14. Espectro IR muestra hibPEI50. | 35 |
| 4.15. Espectro IR muestra hibPEI55. | 35 |
| 4.16. Análisis termogravimétrico de nanotubos de carbono. | 38 |
| 4.17. Análisis termogravimétrico de PTFE. | 39 |
| 4.18. Análisis termogravimétrico del híbrido. | 40 |
| 4.19. Análisis termogravimétrico de las muestras híbridas. | 43 |
| | |
| A.1. Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI25. | 45 |
| A.2. Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI30. | 46 |

| | |
|---|----|
| A.3. Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI35. | 47 |
| A.4. Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI45. | 48 |
| A.5. Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI45. | 49 |
| A.6. Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI50. | 50 |
| A.7. Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI55. | 51 |

Capítulo 1

MARCO TEÓRICO

El carbono es un elemento químico no metálico con número atómico seis y se ubica en el grupo 14 de la tabla periódica^[1].

El carbono es el cuarto elemento más abundante en el sistema solar y en la Tierra se encuentra principalmente como hidrocarburos. Es prácticamente la base de la vida, se puede presentar en la naturaleza de diversas formas dependiendo de la estabilidad y de las condiciones de presión y temperatura durante su formación; a estas formas se les llama alótropos, entre los que se encuentran: el grafito, grafeno, diamante, fullereno, nanodiamante, nanotubos de carbono y carbono amorfo. A pesar de que todos estos alótropos están conformados de carbono, cada uno de ellos tiene propiedades físicas y químicas diferentes, esto es debido a los distintos arreglos de su estructura atómica^[2].

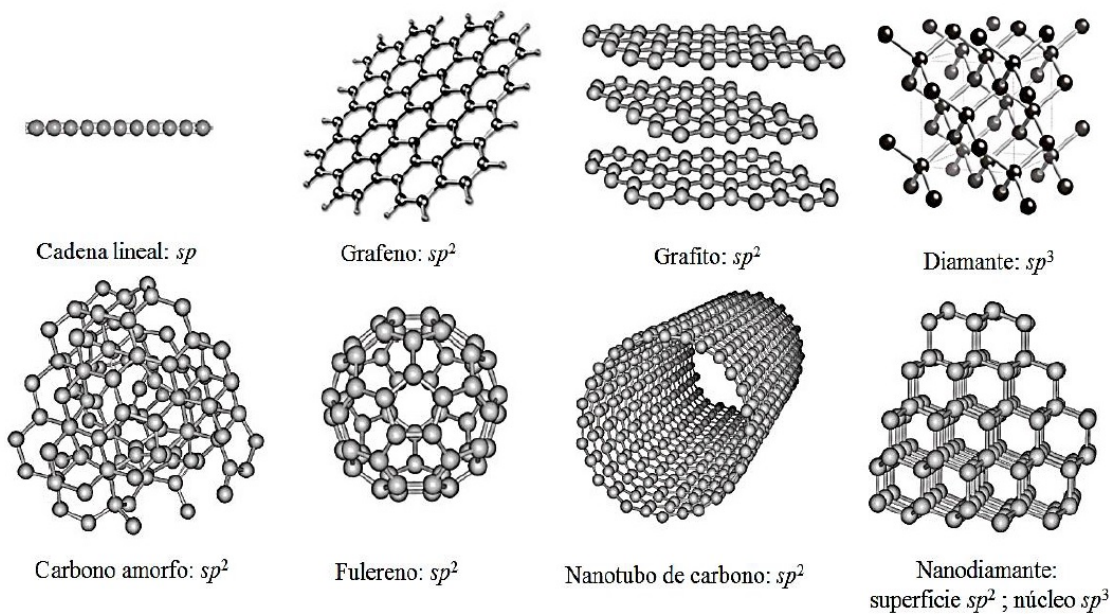


Figura 1.1: Alótropos del carbono^[49].

1.1. Propiedades del Carbono

| | Grafito | Diamante | Fullereno | NCT |
|---|----------------|-------------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| Dimensión | 2D | 3D | 0D | 1D |
| Densidad específica (g / cm³) | 1.9 - 2.3 | 3.5 | 1.7 | 0.8 - 1.8 |
| Conductividad eléctrica (S/cm) | 4000** - 3.3* | 10 ⁻² - 10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁵ | 10 ² - 10 ⁶ |
| Conductividad térmica W / (mK) | 298** - 2.2* | 900 - 2320 | 0.4 | 2000 - 6000 |
| Estabilidad térmica en el aire (°C) | 450 - 650 | <600 | <600 | >700 |

** : en el plano, * : en el eje

Tabla 1.1: Propiedades físicas de alótropos de carbono^[36].

Pero, ¿qué es lo que hace que el carbono sea tan versátil? la respuesta la encontramos en su configuración electrónica. Cuando está en su estado basal ($1s^2 2s^2 2p^2$), donde de los 6 electrones que tiene, dos de ellos (del nivel 1s) están fuertemente unidos cerca del núcleo y los cuatro restantes (de los niveles 2s y 2p) se encuentran como electrones de valencia; estos cuatro electrones son muy importantes porque dan la opción de formar cuatro enlaces covalentes, lo que llamamos tetravalencia^[3]

Existen tres tipos de hibridación en el carbono^[4,5], se mencionan a continuación:

Hibridación digonal o sp .

Se producen dos orbitales híbridos, a partir de un orbital s y un orbital p, formando entre ellos un ángulo de 180° debido a la repulsión mutua, por lo tanto las moléculas que se formen serán lineales. La hibridación sp en la familia de los alquinos se presenta en los átomos de carbono con un triple enlace C-C, dos de los cuales son enlaces π y el otro es un enlace σ . El enlace triple es aún más fuerte que el enlace doble, y la distancia entre C-C es menor en comparación a las distancias de las otras hibridaciones.

La hibridación sp^2 y sp interactúan entre sí para la formación de los estados ligados más energéticos que los enlaces simples descritos por la hibridación sp^3 .

Hibridación trigonal o sp^2 .

Involucra la formación de tres orbitales híbridos: el orbital s y dos orbitales p. Éstos se encuentran formando un plano con una separación angular de 120° entre sí, lo que da origen a la estructura en forma de panal de abeja característica de los materiales grafiticos. El electrón p deslocalizado, que permanece sin hibridar, ocupa un orbital perpendicular al plano formado por los orbitales hibridados, y se halla disponible para la formación de un enlace π con otros átomos, dando lugar a la estructura más estable del carbono a temperatura ambiente y presión atmosférica, el grafito, siendo además la base de todas las estructuras grafiticas y compuestos aromáticos.

Hibridación tetragonal o sp^3 .

Donde un orbital s y tres orbitales p se mezclan para formar cuatro orbitales híbridos sp^3 , esto da como resultado enlaces más fuertes que los s o p . Esta hibridación es la base de la formación de compuestos alifáticos y de la estructura del diamante.

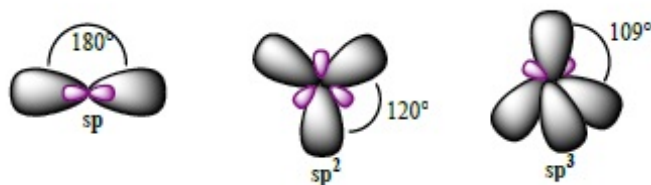


Figura 1.2: Orbitales híbridos^[3].

1.2. Nanomateriales.

La ciencia de los nanomateriales trata acerca de la síntesis, caracterización, exploración y búsqueda de posibles aplicaciones de nanoestructuras, donde las nanoestructuras tienen la característica de tener al menos una de sus dimensiones en el intervalo de los nanómetros^[6].

Entre estas nanoestructuras se pueden nombrar algunos ejemplos como: puntos cuánticos, nanopartículas, nanocristales, nanohilos y nanotubos entre otros, los cuales dependiendo de su composición pueden cambiar y adquirir nuevas propiedades físicas y químicas.

El principal propósito de la síntesis y el estudio de las propiedades de los nanomateriales es la creación de nuevos dispositivos y tecnologías. Nos centraremos en los nanomateriales de carbono, objeto de estudio de la presente tesis, enfocándonos principalmente en los nanotubos de carbono (NTC).

1.3. Nanotubos de carbono.

Históricamente, los NTC se sintetizaron y estudiaron entre los años 1952 a 1989^[7], pero no fueron reconocidos hasta el año 1991, año en que Ijima describió su estructura, él fue el primero en hacerlo, encontrando la disposición concéntrica de las láminas de grafito enrolladas concéntricamente, donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante la hibridación sp^2 ^[11]. A partir de entonces se han estudiado ampliamente. En 1952 Radushkevich y Lukyanovich publicaron imágenes de tubos de carbono con un diámetro de 50 nm^[7].

Posteriormente, en 1976 Oberlin, Endo y Koyama sintetizaron fibras de carbono huecas con diámetros menores de 10 nm, mediante descomposición de hidrocarburos en presencia de partículas catalizadoras de metal^[10,12].

En 1979, John Abrahamson describió los nanotubos de carbono como fibras de carbono producidas mediante descarga de arco, presentado este trabajo en la 14^a Conferencia Bienal de carbono en la Universidad de Penn State^[13].

Como ya vimos, los NTC son alótropos de carbono, tienen una estructura tubular hecha de capas de láminas de grafeno enrolladas entre sí logrando una forma tubular/ cilíndrica^[11]; donde la pared del tubo tiene un arreglo hexagonal, análoga a la de los planos atómicos del grafito, cuya punta en sus extremos puede ser abierta o cerrada por una tapa semi-hemisférica con forma de fullereno^[14], con un radio de unos pocos nanómetros, entre 3 - 30 nm, y una longitud del orden de micrómetros^[15].

Los NTC pueden ser de dos tipos: monocapa/monopared (SWNT, siglas en inglés) o multicapa/multipared (MWNT, siglas en inglés), donde la diferencia es que los MWNT son dos o más cilindros concéntricos de SWNT. Gracias a su estructura, los nanotubos de carbono cuentan con propiedades únicas como: una conductividad eléctrica^[18] elevada, dureza y gran conductividad térmica. Además son muy rígidos y tenaces, presentando módulos de Young ultra altos y valores de resistencia a la tracción muy elevados; estas propiedades se consideran deseables en los refuerzos de materiales compuestos^[20], ya permiten absorber las tensiones e incrementar la rigidez y la resistencia. Los materiales compuestos se definen como las combinaciones de dos o más materiales a partir de una unión química o no química, los cuales, poseen propiedades mejores que las que presentan los materiales componentes por si solos.

Además de nanorefuerzos, otras aplicaciones en las que se han utilizado nanotubos de carbono son como: sensores, actuadores^[30], emisores de campo^[31] por sus propiedades de transporte^[31], en puntas para microscopía de exploración de barrido^[34], películas conductoras^[35], medios de almacenamiento de energía, bio-nanomateriales^[36], dispositivos nanoelectrónicos^[38] y como soportes de catalizadores^[39].

Como se mencionó, los nanotubos de carbono se pueden separar en dos tipos:

SWCNT.

Un SWCNT es una única hoja de grafeno enrollada, con un diámetro entre 0.4 - 2.5 nm ^[15,5], ya que para un diámetro inferior a 0.4 nm, el estrés causado por la curvatura puede romper los enlaces. Por encima de 2.5 nm es termodinámicamente más estable formar un tubo de doble capa ^[23].

La formación de los NTC puede expresarse mediante los vectores unitarios de la red cristalina hexagonal del grafeno y de dos enteros, m y n , tales que $0 \leq |m| \leq n$, dejando de ésta manera caracterizado cada punto del NTC^[24].

Lo anterior nos define la quiralidad del nanotubo, la cual podemos ver como la orientación de la red hexagonal respecto al eje del NTC, la quiralidad se expresa por el vector quiral: $C_h = ma_1 + na_2 \equiv (m,n)$.

Necesitamos definir también el ángulo quiral (θ), que es el ángulo entre el vector quiral y la dirección en la que se enrolla la hoja de grafeno^[34].

De lo anterior, los NTC pueden ser clasificados en tres tipos (ver figura 1.3):

1. Armchair: ($n=m$, $\theta=30^\circ$), presentan comportamiento metálico.
2. Zig-zag: ($m=0$, $n > 0$, $\theta=0^\circ$) o ($m > 0$, $n=0$, $\theta=0^\circ$) que son semimetálicos.

3. Quiral: ($0 < |m| < n$, $0 < \theta < 30^\circ$) que son los semiconductores, estos pertenecen a los nanotubos sin simetría de reflexión e isomorfos.

Resumiendo, un SWCNT tiene un carácter metálico si satisface que su índice (n, m) cumpla $(2n+m)$ o $(n-m) = 3q$, donde q es entero. Se ha encontrado que una tercera parte de los NTC generados son metálicos, mientras que el resto son semiconductores^[35].

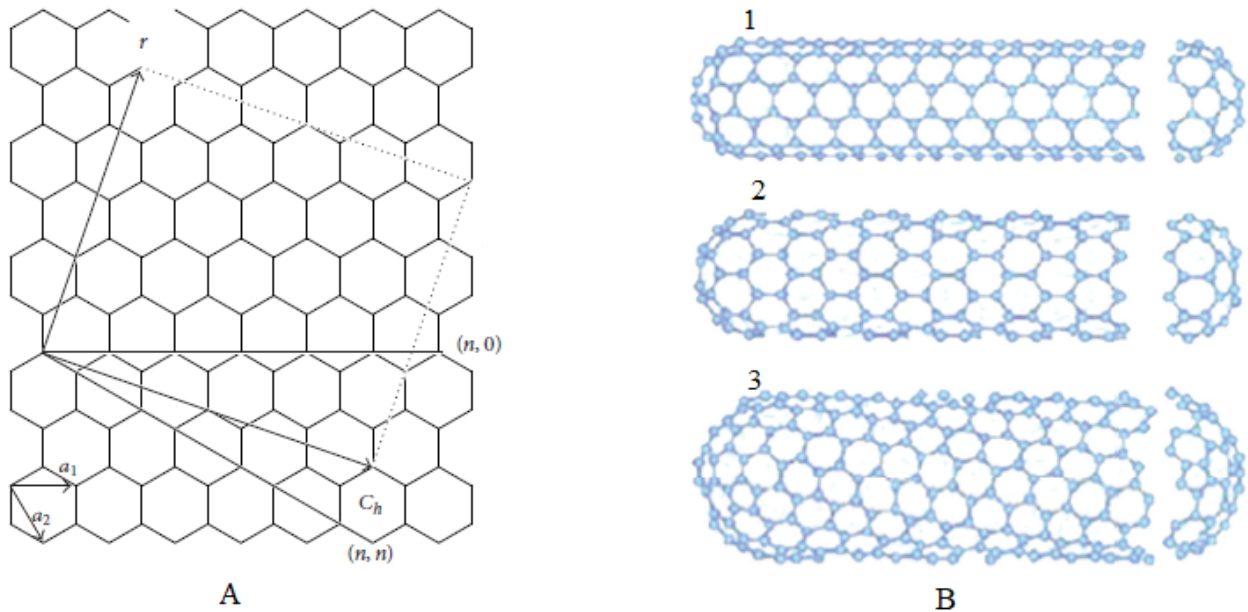


Figura 1.3: A) Formación de nanotubos de carbono de pared simple mediante el enrollado de una lámina de grafeno, B) Tipos de nanotubos de carbono.

MWCNT.

Son una colección de SWCNT concéntricos con diversos diámetros que van desde 2 nm hasta 100 nm, dependiendo de las hojas de grafeno que lo constituyen^[36]. En el caso de los MWCNT es importante conocer la estructura de sus capas, en la literatura se han propuesto dos tipos de estructuras: estructura "Russian doll" (ver figura 1.4 a), compuesta por cilindros huecos concéntricos de carbono y estructura en espiral "Swiss roll", donde los nanotubos están compuestos de rollos de hojas de grafeno en espiral (ver figura 1.4 b).

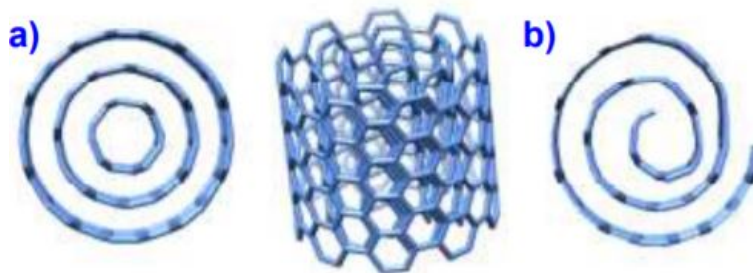


Figura 1.4: NTC: a) Russian doll, b) Swiss roll^[5].

1.4. Defectos en los NTC.

Los NTC pueden tener defectos que sirven como puntos estratégicos para la modificación química, estos defectos son generados durante el proceso de síntesis o por tratamiento químico. Por lo general los SWCNT tienen menos imperfecciones que los MWCNT, los defectos más comunes son:

1. Defectos topológicos: son originados por la presencia de heptágonos y pentágonos, los cuales se encuentran dentro de la red hexagonal sp^2 . La combinación de dos heptágonos y dos pentágonos se conoce como defecto de Stone Wales (ver Figura 1.5).
2. Defectos cristalográficos: como las vacancias, que son sitios donde hace falta un átomo de carbono o los sitios intersticiales, que son átomos cuya posición no está definida por un punto de la red. Una característica de estos defectos, es que no preservan la conectividad de la red hibridada sp^2 , mientras los pares heptágono-pentágono sí lo hacen^[36] (ver Figura 1.6).

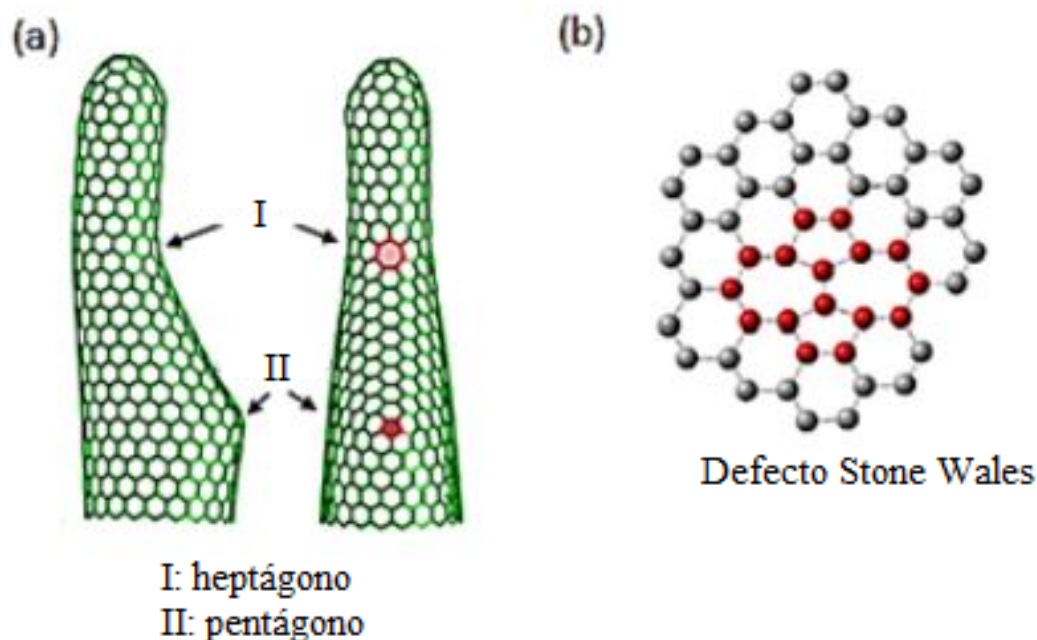


Figura 1.5: Defectos topológicos: a) Heptágonos y pentágonos, b) de Stone Wales^[5].

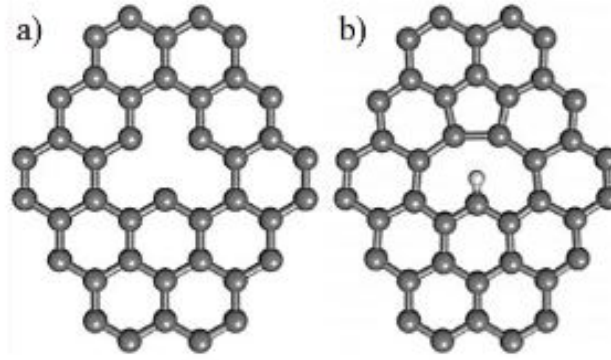


Figura 1.6: Defectos cristalográficos: a) Vacancias, b) Intersticios^[50].

1.4.1. Propiedades de los NTC.

Propiedades eléctricas.

Los NTC tienen excelentes propiedades eléctricas, en gran parte por su quiralidad, ya que en función de ésta pueden ser conductores o semiconductores. Los SWCNT tipo armchair ($n = m$) son siempre de carácter metálico, mientras que los quirales o zig-zag son metálicos cuando $(n-m)$ es múltiplo de tres, calculándose entonces que un tercio de las posibles helicidades corresponden a nanotubos metálicos^[39].

Las propiedades eléctricas de los MWCNT son bastante similares a las de los SWCNT, ya que el acoplamiento entre las diferentes capas de los MWCNT es muy débil. En los MWCNT y SWCNT que sean de carácter metálico, debido a su estructura electrónica unidimensional, el transporte de electrones se lleva a cabo a lo largo de toda la longitud del nanotubo, lo que permite una buena conductividad sin que se produzca calentamiento. Se ha encontrado que los NTC pueden transportar una densidad de corriente mayor que la transportada por un cable de cobre del mismo diámetro.

Propiedades térmicas.

Gracias a la elevada conductividad térmica y capacidad calorífica que presentan el diamante y el grafito, se espera que las propiedades térmicas de los NTC sean similares a ciertas temperaturas, como la temperatura ambiente o temperaturas elevadas. Tanto la teoría como la experimentación, experimento muestran un calor específico dependiente de la temperatura, el cual depende de si es SWCNT o MWCNT. Cuando $T > 100$ K, ambos se acercan a la relación de calor específico del grafito, unos 700 mJ/gK ^[59].

Se ha demostrado teórica y experimentalmente que la conductividad térmica de los SWCNT es entre $600\text{-}1800 \text{ W/mK}$ y para los MWCNT entre $3000\text{-}6000 \text{ W/mK}$. Aparentemente, estos valores medidos de NTC individuales a menudo son superiores a 1000 W/mK , un valor mucho mayor que el valor de metales altamente conductivos, como plata, cobre y oro^[40].

Además de ser excelentes conductores térmicos, los NTC exhiben una estabilidad térmica notable. De acuerdo con análisis termogravimétrico de diferentes materiales de carbono bajo flujo de aire y argón, los nanotubos manifiestan mayor resistencia a la oxidación.

Propiedades mecánicas.

Se ha comprobado, por diferentes tipos de microscopía (TEM, AFM, entre otros), que los nanotubos son estructuras muy elásticas y flexibles, llegando a soportar grandes torsiones. Bajo compresiones elevadas, los NTC pueden doblarse, retorcerse y aún así volver a su forma original sin que el NTC tenga algún daño. Su densidad puede ser tan baja como 0.8 g cm^{-3} , que es una sexta parte de la densidad del acero inoxidable, su módulo de Young es superior al de todas las fibras de carbono, con valores que pueden llegar hasta 1 TPa (aprox. cinco veces mayor que el acero)^[5].

Sin embargo, es su resistencia a fuerzas de tracción lo que realmente los diferencia de otros materiales. El enlace covalente en los nanotubos de carbono está basado en sus uniones carbono-carbono tipo sp^2 , este enlace es más fuerte que los sp^3 que se encuentran en el diamante, haciendo que los NTC tengan una resistencia a la tracción mayor incluso que la del acero, pudiendo llegar a soportar fuerzas de tracción de 50-500 GPa.

Es importante también señalar que sus propiedades mecánicas dependen de manera importante de la presencia o no de defectos estructurales.

1.4.2. Síntesis de los NTC.

Como resultado de los muchos usos que tienen los NTC, se han desarrollado diferentes métodos de producción de NTC, los cuales han mejorado la calidad de los mismos, ya sea disminuyendo impurezas y/o controlando el tipo de nanotubos que se van a producir.

Los diferentes métodos de síntesis tienen ventajas y desventajas, que van desde los costos, control de propiedades del material y gasto energético. La producción de NTC se realiza principalmente por tres técnicas: deposición química de vapor (CVD- siglas en inglés), descarga de arco eléctrico y ablación con láser; no obstante, existen otros métodos (que en este trabajo únicamente mencionaré): pirólisis, electrólisis y proceso hidrotérmal.

Actualmente, sólo se producen SWCNT, los cuales contienen una distribución de diámetros y ángulos quirales debido a que aún no hay técnicas de síntesis que permitan la producción de NTC de una sola quiralidad. A continuación se explicarán las tres principales técnicas de síntesis de NTC.

Deposición química de vapor (CVD, siglas en inglés).

Este método trata la descomposición de compuestos de carbono. Se realiza en fase de gas; el carbono es arrastrado por un flujo continuo de gas inerte, el cuál atraviesa un horno a presión atmosférica. El flujo de gas inerte, vertical u horizontal, arrastra al compuesto carbonado hacia una superficie catalizadora que se encuentra a una temperatura entre $500\text{--}1200^\circ \text{ C}$. El mecanismo de crecimiento de los nanotubos por este método, consiste en la disociación de moléculas de hidrocarburos y la saturación de átomos de carbono en el catalizador de metal. Un enfriamiento posterior hasta llegar a temperatura ambiente provoca la deposición en átomos de carbono del compuesto de carbono, los cuales se obtienen por descomposición térmica sobre unas partículas metálicas que actúan como sitios de nucleación^[42].

En la deposición química de vapor se generan MWCNT a una temperatura entre 500 y 900° C , mientras que a temperaturas entre 900 y 1200° C se favorece el crecimiento de SWCNT.

Se sabe que los SWCNT requieren mayor energía de formación, por lo que es más fácil sintetizar MWCNT.

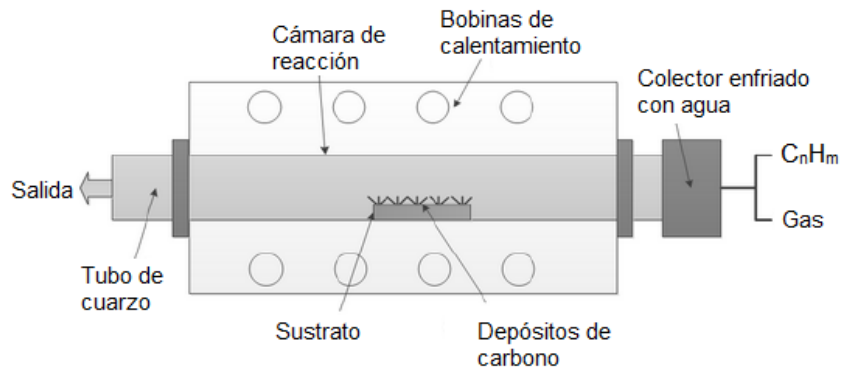


Figura 1.7: Síntesis de NTC por CVD, modificado de [52].

Descarga de arco eléctrico.

El proceso se lleva a cabo por la generación de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito de alta pureza (ánodo-cátodo) de 6–12 μm de diámetro, refrigerados con agua y separados entre sí aproximadamente 1 mm. A través de ellos se pasa una corriente eléctrica (DC) de 50-120 A y un voltaje de 20-25 V, bajo el efecto de una atmósfera inerte, generalmente a presiones reducidas entre 0.049 y 0.69 atmósferas^{[44],[45]}. Usualmente el ánodo es dopado con partículas de Fe, Ni y Co como catalizadores. Entre los electrodos se forma un plasma de átomos de carbono, que son sublimados desde el electrodo positivo (ánodo) y que se condensan en el electrodo negativo (cátodo), en donde se forma el depósito de NTC y otros subproductos carbonosos no deseados (partículas de grafito, carbono amorfo y fullerenos).

Este método es difícil de controlar debido al uso de altas temperaturas ($\sim 2900^\circ C$), lo que lo hace un método costoso y que consume mucha energía.

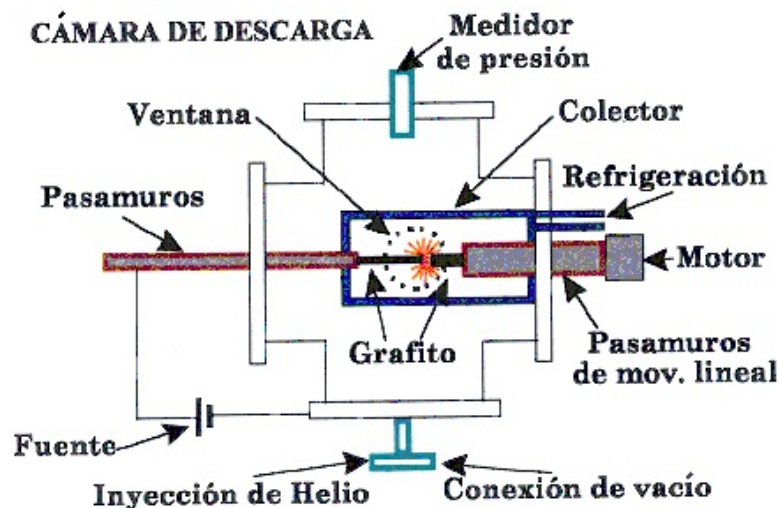


Figura 1.8: Síntesis de NTC por arco eléctrico^[53].

Ablación láser.

El método de vaporización o ablación con láser pulsado tiene mecanismos y principios similares a los del arco de descarga, con la diferencia de que se utiliza un láser para vaporizar un objetivo de grafito que contiene catalizadores metálicos (como Ni, Cu o Co), los cuales actúan como centros de nucleación, permitiendo el crecimiento de los nanotubos. El blanco se encuentra dentro de un tubo de cuarzo, que se calienta a 1200°C , y junto al cual se sitúa un colector de algún metal de transición enfriado con agua, sobre el que se condensan los átomos de carbono evaporados del grafito que irán formando los nanotubos. Con este método se pueden obtener SWCNT con alta pureza^[44,45].

En comparación con los MWCNT preparados en una cámara de descarga de arco, los MWCNT cultivados en un proceso de ablación con láser son relativamente cortos. En sí los NTC son de mayor calidad que los producidos por el método de descarga de arco. Sin embargo, la tasa de producción es baja y tiene un alto costo económico en capital como en energía. Además, se necesita un proceso de purificación para separar los tubos de los subproductos indeseables^[46].



Figura 1.9: Síntesis de NTC por ablación láser, modificado de ^[54].

Técnicas de síntesis

| | Ventajas | Desventajas |
|-----------------------|--|---|
| Arco eléctrico | Método simple y no tan caro. Producción en masa de NTC. Alta calidad de NTC. | Temperaturas elevadas. Bastantes impurezas. Purificación necesaria. |
| CVD | Producción a gran escala. Síntesis simple. Diámetro controlable. Pureza elevada. | A menudo presentan defectos estructurales. Generalmente sintetiza MWCNT. |
| Ablación láser | Síntesis a temperatura ambiente. Pureza relativamente alta. SWCNT de diámetros controlables. | Alto gasto energético. Costos muy elevados. Purificación necesaria. |

Tabla 1.2: Técnicas de síntesis de NTC.

1.5. Propiedades de la polietilenimina- PEI.

La polietilenimina (PEI) es un polímero orgánico en el que las cadenas de átomos que lo conforman tienen un heteroátomo de nitrógeno por cada dos átomos de carbono, la presencia de esos átomos de nitrógeno le dan una fuerte carga superficial positiva, la cual da la mayoría de sus propiedades. El PEI se obtiene a partir de la etilenimina (aziridina) mediante polimerización por condensación.

Tipos de PEI.

El PEI puede ser lineal o ramificado, donde las principales diferencias son la cantidad y el tipo de grupos amino que presentan. El PEI-lineal (IPEI) solamente presenta grupos amino secundarios y dos grupos amino primarios terminales en cada cadena, mientras que el PEI-ramificado (bPEI) contiene gran cantidad de grupos amino, que pueden ser primarios (25%), secundarios (50%) y terciarios (25%) en cada cadena, de las cuales dos tercios de las aminas están protonadas¹ en su estructura y el grado de ramificación de las cadenas, siendo IPEI estrictamente lineal y bPEI está reticulado^[14]. El IPEI es sólido a temperatura ambiente, mientras que el bPEI es líquido, viscoso y de alta densidad. El PEI es soluble en agua caliente o con un pH ácido, metanol, etanol y cloroformo; es insoluble en agua fría, benceno, éter y acetona. Su punto de fusión se encuentra entre los 73- 75° C.

Los polímeros basados en polietilenimina han sido de los acarreadores catiónicos de genes más populares debido a su eficiencia en transfección.²

El primer trabajo que hace referencia a PEI data de 1965, en éste, se analiza la capacidad del PEI como agente protector contra la floculación³ en el proceso de potabilización de aguas de origen superficial y del tratamiento de aguas contaminadas con partículas metálicas. Fue hasta 1998 cuando comenzaron a aparecer referencias en el campo de la nanotecnología y directamente

¹Adición de un protón (H^+) a un átomo, molécula, o ion.

²Consiste en la introducción de material genético externo en células eucariotas mediante plásmidos u otras herramientas para la transferencia en diferentes tipos de células.

³Es un proceso químico mediante el cual, con la adición de sustancias denominadas floculantes, se aglutinan las sustancias coloidales presentes en el agua, facilitando de esta forma su decantación y posterior filtrado.

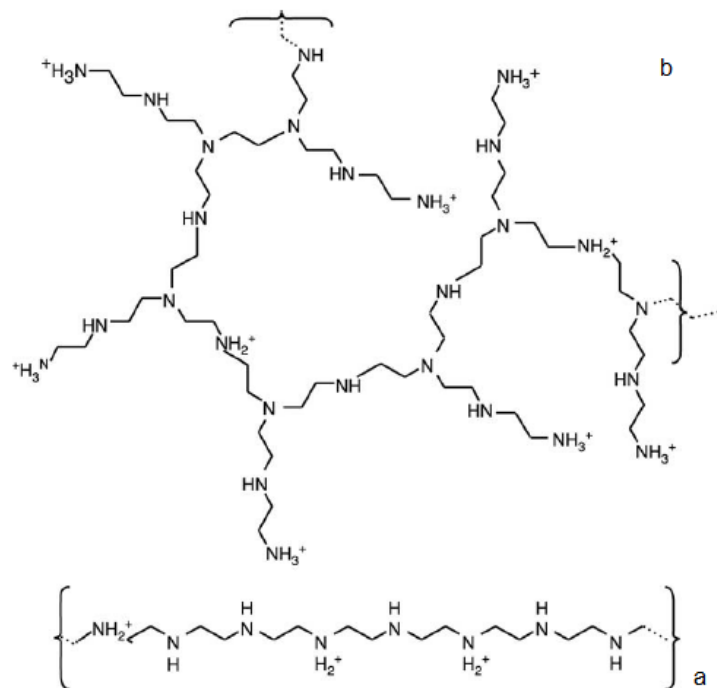


Figura 1.10: Tipos de PEI: a) PEI lineal (lPEI), b) PEI ramificado (bPEI). [55]

en nanomedicina, pero a partir del año 2000, el uso de PEI en otras áreas ha crecido de manera acelerada.

Otros usos de PEI.

1. Gracias a sus propiedades eléctricas superficiales, tiene la capacidad única para capturar diferentes moléculas y por eso se utiliza en la industria para crear sensores químicos muy específicos en entornos químicos complejos.
2. La síntesis y el uso de NTC funcionalizados con PEI para ser utilizados como un método de análisis de los diferentes comportamientos de los materiales funcionalizados.
3. Como catalizador para la síntesis de polímeros en estrella, formación especial que consiste en muchas cadenas de polímeros que convergen en un sólo punto.

1.6. Propiedades del politetrafluoroetileno - PTFE.

En 1938 fue descubierto el PTFE (politetrafluoroetileno) por R. J. Plunkett, un plástico que rápidamente ganó importancia en la industria gracias a sus propiedades físicas y químicas.

El PTFE es muy resistente al ataque químico y es insoluble en solventes orgánicos, con excepción de algunos solventes fluorados. La resistencia que presenta el PTFE a temperaturas entre -240 - 260° C es bastante importante, ya que para la mayoría de los elastómeros y plásticos, las temperaturas mayores a 77° C son desfavorables; esta resistencia se debe al arreglo molecular que presentan los átomos de flúor, logrando una molécula extremadamente tenaz, lo que da como resultado un elevado punto de fusión (~342° C).

La propiedad principal de este material es que es prácticamente inerte, quiere decir que no reacciona con otras sustancias químicas excepto en situaciones muy especiales, esto se debe a la estructura química que presenta, ya que está formado por dos tipos de enlaces: carbón-carbón y carbón-flúor, éstos últimos son de los enlaces mas fuertes y estables encontrados en los polímeros, por esta razón, son difíciles de romper^[52], además los átomos de flúor son más grandes que los átomos de carbón entonces proporcionan una protección para los enlaces mas débiles de C-C.

Tiene un muy bajo coeficiente de rozamiento y gran impermeabilidad, manteniendo además sus cualidades en ambientes húmedos.

En sus propiedades eléctricas, se ha encontrado que es un excelente aislante gracias a su constante dieléctrica, con valor de 2.1, además tiene baja permitividad eléctrica.

Es también muy útil en aplicaciones médicas ya que el cuerpo humano raramente lo rechaza, por ser un material orgánico formado a partir de la polimerización.

1.7. Funcionalización.

La funcionalización es la modificación de la estructura de las partículas (en este caso) de carbono, mediante la introducción de átomos o grupos funcionales en su superficie. La funcionalización implica un ajuste o cambio en las propiedades químicas, físicas y de biocompatibilidad, mejorando la interacción con otras moléculas^[44].

Teóricamente, los NTC son químicamente inertes y sin defectos^[48], pero sabemos que realmente esto no ocurre, ya que durante la síntesis se producen defectos, los cuales son de gran importancia para la funcionalización que toma lugar en varias zonas de los NTC, como lo son: los extremos, la pared o el interior del nanotubo y/o en los defectos. La reactividad de este tipo de partículas es mayor en los extremos y en los defectos.

En el caso de los NTC, una mayor curvatura favorece el cambio de los átomos de carbono de su hibridación original sp^2 a una hibridación sp^3 , por esta razón, los nanotubos de menor diámetro son más reactivos, lo que facilita el posible almacenamiento de especies reactivas^[47].

La funcionalización ayuda con el manejo de los NTC, ya que físicamente los NTC son un polvo muy fino color negro, de fácil dispersión y difícil manipulación y caracterización, por lo tanto la funcionalización ayuda a eliminar esos problemas. La importancia de la modificación química en los NTC reside en obtener nanomateriales con características específicas, donde se busca combinar diferentes moléculas o nanopartículas mediante enlaces químicos en los sitios reactivos de los NTC.

Funcionalización no covalente.

La funcionalización no covalente consiste en fuerzas que pueden ser: van der Waals, electrostáticas, puentes de hidrógeno y apilamiento π - π entre la superficie del nanotubo y los átomos o moléculas con los que queremos que interaccionen. Si se almacenan átomos o moléculas en la cavidad interior de los NTC es denominada funcionalización no covalente endohedral^[50].

La ventaja de la funcionalización no covalente es que no se afectan las propiedades estructurales de los NTC^[44].

La funcionalización no covalente se ha realizado con moléculas aromáticas (pireno, porfirinas y sus derivados^[51]), ftalocianinas metálicas^[52,53], tensoactivos (dodecilsulfato sódico-SDS), polímeros, nanopartículas (oro, platino), entre otros^[50,54].

Este tipo de funcionalización mantiene la estructura electrónica de los NTC intacta, lo que mantiene sus propiedades eléctricas.

Funcionalización covalente.

Como su nombre lo dice, en esta funcionalización se forman enlaces covalentes entre los átomos de los nanotubos y la molécula con la que se funcionaliza, lo que nos da como resultado enlaces bastante fuertes, lo que produce cambios en la estructura electrónica de los NTC. Esta interacción se da principalmente en las tapas (abiertas o cerradas) o en los defectos estructurales que están en las paredes de los nanotubos.

La funcionalización covalente directa de las paredes involucra un cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 y al mismo tiempo la pérdida de conjugación, este proceso se realiza con moléculas que tengan alta reactividad^[44].

Por otro lado, la funcionalización covalente indirecta consiste en la transformación química de los defectos presentes en la estructura de los nanotubos, generando grupos carboxílicos e hidroxilos; estos grupos funcionales tienen versatilidad química y los NTC pueden ser usados como precursores para otras reacciones químicas como: amidación, esterificación, tiolación, silanización, incrustación de polímeros e incluso biomoléculas, entre otras^{[44],[50]}.

Algunas técnicas de funcionalización directa son: fluoración, hidrogenación, cicloadición y radicales.

1.7.1. Funcionalización por radiación de microondas.

Actualmente las microondas son utilizadas para la funcionalización de nanotubos de carbono (gracias a su comportamiento eléctrico), lo que da como resultado un incremento en la solubilidad frente a diferentes solventes polares y no polares. Utilizar microondas para la síntesis de los nanotubos de carbono, la energía suministrada por el campo electromagnético de la onda es transferida al material a través de interacciones de tipo molecular, las ventajas en este método es el de un calentamiento selectivo, uniforme y volumétrico, además de una gran rapidez en la velocidad de reacción^[60,61].

Las microondas representan una gran alternativa para la funcionalización de nanotubos de carbono, ya que gracias a la alta energía utilizada en este procedimiento reduce los tiempos de reacción al orden de minutos en comparación con los procesos convencionales de funcionalización. La radiación de microondas también es utilizada como un método de producción de NTC alineados y en multicapas, los cuales tienen aplicaciones específicas como: diseño de biosensores, sistemas de purificación, nanosistemas de emisión catódica y electrodos entre otros^[61].

1.7.2. Funcionalización en fase de gas.

Este método no utiliza ningún tipo de solvente químico, por lo que es un método de síntesis amigable con el medio ambiente. En este método se utiliza la pared, los extremos y los defectos estructurales generados por la oxidación de los NTC (principalmente los grupos carboxilo), los cuales son empleados como puntos de reacción que se activan térmicamente: la temperatura de

reacción es suficiente para garantizar la interacción covalente entre dichos grupos y el compuesto empleado. Este proceso ofrece el llevar a cabo la funcionalización de nanomateriales sin generar residuos tóxicos, maximizar el ahorro de energía y disminuir el uso de solventes.

Es muy importante mencionar que la funcionalización en fase de gas, NO compromete la estructura de los NTC.

Este método "verde", nos permite retirar el excedente del reactivo mediante vacío dinámico, lo que nos permite ahorrar en procesos de purificación y en tiempo de limpieza.

1.8. Métodos de caracterización.

Las técnicas de caracterización se aplican para conocer el grado de pureza de los NTC o para verificar el resultado obtenido después de una funcionalización. No hay un convenio sobre el conjunto de técnicas que se utilizan para la caracterización, dado que los actuales procedimientos de síntesis de NTC no garantizan que el producto sea uniforme en relación con su tamaño y diámetro y por lo tanto en relación a sus propiedades. Hay diferentes técnicas y estrategias de caracterización, es importante señalar que ninguna de las técnicas permite una caracterización total ni es totalmente cuantitativa. Las principales técnicas utilizadas pueden clasificarse en cuatro categorías: técnicas de microscopía y difracción, técnicas espectroscópicas, técnicas térmicas y técnicas de separación.

1.8.1. Infrarrojo - IR.

Es una técnica de espectroscopía, la cual consiste en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración; para poder observar la absorción infrarroja, la energía de la radiación incidente debe coincidir con la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales de la molécula, dando como resultado una vibración característica dependiendo de la energía suministrada.

La espectroscopía de absorción IR generalmente está asociada a excitaciones vibracionales y rotacionales en las moléculas, pero sin que se produzcan transiciones electrónicas. Por lo tanto, los espectros infrarrojos son originados a partir de transiciones entre niveles vibracionales de la molécula en el estado electrónico básico y por lo general, son observados como espectros de absorción en la región del infrarrojo.

Aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, ocurre que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas características de grupos funcionales permite que ésta espectroscopía sea ampliamente utilizada en determinación estructural, para identificar compuestos o investigar la composición de una muestra^[57].

La espectroscopía por transformada de Fourier (FT-IR) es una modificación de la técnica IR que permite obtener el espectro infrarrojo con mayor resolución de los espectros y mejor sensibilidad. Las ventajas que presentan estas dos técnicas de caracterización de NTC son su sencillez, rapidez, bajo costo y facilidad de preparación de la muestra.

La interacción de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de una molécula solamente es posible cuando el vector eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar de la molécula^[56].

La vibración es infrarroja activa si el momento dipolar molecular puede ser modulado por la vibración normal

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \neq 0$$

donde μ es el momento dipolar molecular y Q es la coordenada normal que describe el movimiento de los átomos durante la vibración normal.

Es importante mencionar que las técnicas Raman e IR son complementarias entre si; ya que Raman nos muestra las vibraciones simétricas e IR las antisimétricas.

1.8.2. Análisis termogravimétrico - TGA.

Se trata de una técnica destructiva en la que se mide el cambio de la masa de una muestra, proporcionando información acerca de su estabilidad térmica y una estimación cuantitativa de su pureza^[59].

También es utilizada para determinar la estabilidad térmica de un material, así como la presencia y concentración de moléculas funcionalizadas mediante el cambio de masa a medida que se aumenta la temperatura en una atmósfera controlada^[58].

En el análisis por TGA se obtiene una gráfica de pérdida de masa (o su derivada), en la que hay tres parámetros que tienen particular interés:

1. La temperatura de iniciación, es decir, la temperatura a la que el material empieza a descomponerse.
2. La temperatura de oxidación, que se define como la temperatura a la que la pérdida de peso es máxima y se relaciona con la estabilidad térmica de la muestra; si el tratamiento se realiza con una atmósfera oxidante, el proceso se denomina combustión.
3. La masa residual, es decir, la masa que queda cuando se termina el proceso de calentamiento, que se relaciona con el catalizador metálico empleado en la síntesis de los CNTs y con los subproductos obtenidos.

Con base en la información obtenida con estos tres parámetros, la técnica TGA se ha utilizado para caracterizar y comparar CNTs sintetizados mediante diferentes procesos, para estudiar la variabilidad entre lotes o dentro de un mismo lote. Sin embargo, es importante señalar que para emplear esta técnica en la caracterización de los NTC es necesario tener en cuenta que las temperaturas pueden estar influenciadas por el número de paredes de los mismos, por el catalizador utilizado en la síntesis, por los defectos en la superficie de los nanotubos y por las impurezas de la muestra.

1.8.3. Análisis térmico diferencial - DTA: Differential Thermal Analysis.

Esta técnica nos permite medir la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia cuando ambos son sometidos al mismo proceso térmico. Los resultados que se obtienen a través de esta técnica nos permiten observar procesos endotérmicos y exotérmicos, así como cambios en la capacidad calorífica de la muestra(ver figura 1.11).

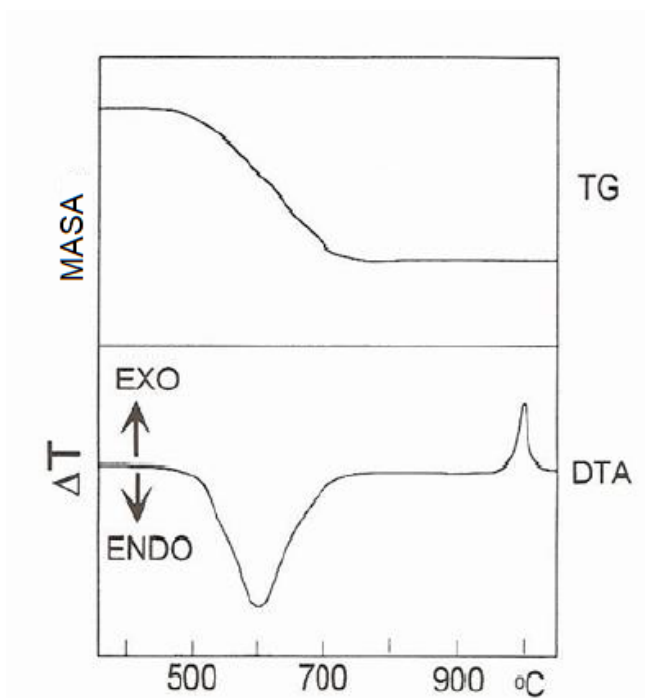


Figura 1.11: Curvas TGA y DTA.

Capítulo 2

OBJETIVOS

Objetivo principal.

Optimizar la funcionalización de un sustrato híbrido PTFE-NTC con Polietilenimina.

Objetivos particulares.

1. Generación de un sustrato híbrido (PTFE + NTC).
2. Funcionalización del sustrato híbrido con PEI.
3. Caracterización del sustrato híbrido funcionalizado mediante las técnicas de IR y TGA.

Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el proceso para la obtención del sustrato híbrido (NTC+PTFE), así como su funcionalización con PEI.

3.1. Preparación de los NTC.

Los NTCs deben estar secos para garantizar un buen proceso de síntesis y así evitar la formación de óxidos.

Se utilizaron nanotubos de la marca NanoAmor, sintetizados por método de CVD, de diámetro entre 10-20 nm y longitud entre 10-30 μm y pureza de 95 %.

Proceso de secado:

1. Se colocaron los NTCs en un tubo de borosilicato.
2. Se colocó el tubo en un sistema de vacío de 5×10^{-4} Torr.
3. Ya que se alcanzó el equilibrio con el vacío creado, se acomodó el tubo dentro de un horno tubular a una temperatura entre 120- 150° C durante una hora y media.
4. Los nanotubos deben mantenerse en un lugar seco.

3.2. Preparación del PTFE

Se utilizaron láminas de teflón de 3×1 cm, las cuales fueron sometidos a un baño ultrasónico de la siguiente manera:

1. Las láminas de teflón se metieron en un vaso de precipitados con isopropanol, es importante que el isopropanol cubra las láminas.
2. El vaso de precipitados se sometió a un baño ultrasónico durante 15 minutos.
3. Se retiraron las láminas del vaso y se colocaron en otro vaso con isopropanol limpio, se dejaron ahí por un par de minutos. Esto con el fin de eliminar todos los residuos.

Es importante el lavado de las láminas de PTFE, ya que ese material no está bajo resguardo de las condiciones ambientales, por lo cual puede tener polvo y suciedad.

3.3. Sustrato híbrido

Se utilizaron las láminas limpias de PTFE y los nanotubos secos.

1. Se colocó una lámina de PTFE sobre una superficie plana y sobre ella, se vertió una capa de NTCs. Es importante que quede esparcida de manera uniforme.
2. Se enrolló con mucho cuidado la lámina de PTFE.
3. El rollo fue introducido a un reactor de borosilicato, sellado en uno de los extremos.
4. El tubo fue conectado a una bomba de vacío y después sellado.

Al finalizar, los reactores tuvieron una presión interna aprox. de 5×10^{-4} Torr.

3.3.1. Radiación de microondas

Para irradiar, usamos el montaje experimental del magnetrón. El voltaje óptimo para irradiar es de 84 V. Se hizo incidir las microondas sobre la ampollita, direccionadas al sustrato PTFE + NTC, variando el tiempo de radiación entre 25 - 45 segundos.

Cuando el material se encuentra bajo la radiación de microondas, pueden ocurrir principalmente dos procesos:

1. La adición o incrustación de los NTCs al PTFE.
2. La modificación de la estructura de los NTCs debido al reacomodo de los átomos de carbono provocado por el incremento de temperatura.

Ya que terminamos la radiación del sustrato híbrido, se limpió de la misma forma que limpiamos las láminas de PTFE. Es importante que el proceso se repita las veces necesarias hasta que se observe que el isopropanol no contiene agregados visibles de nanotubos, para este trabajo, se limpiaron tres veces las láminas.

Después de que las láminas quedaron limpias y secas, se cortaron de un tamaño aproximado de 0.5 cm x 0.5 cm (ver figura 3.1).

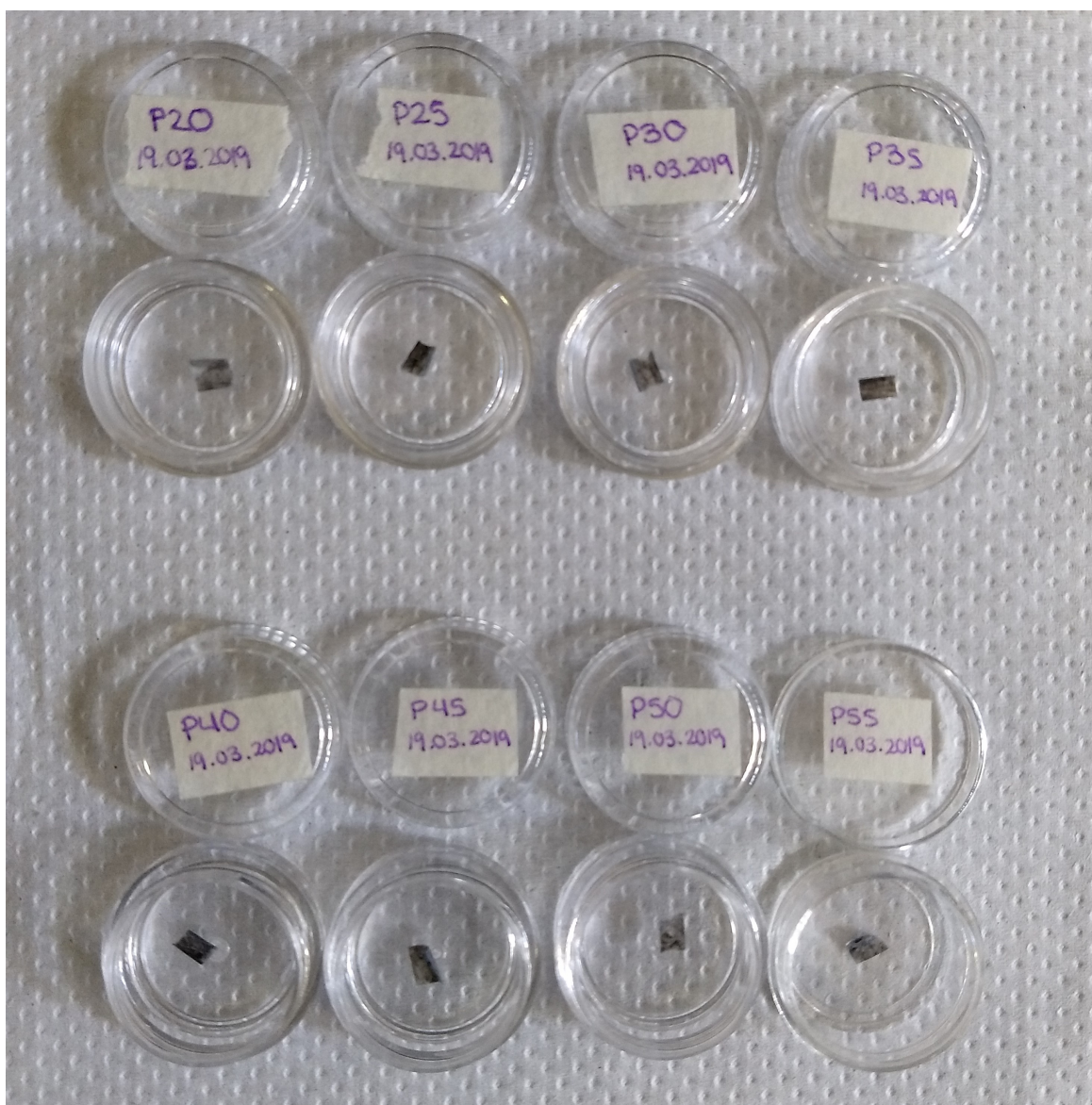


Figura 3.1: Muestras híbridas listas para funcionalizar.

3.4. Preparación del PEI

Usamos PEI ramificado de la marca Sigma-Aldrich (Polietilenima, ramificado promedio, $M_w \sim 800$ por LS, average $M_n \sim 600$ por GPC). Se decidió que la variable principal para la funcionalización con PEI, sería la concentración del polímero. Las concentraciones fueron variadas cada $5 \mu\text{l}$, desde los 25 hasta los $55 \mu\text{l}$ respecto a la concentración de PEI, ver tabla 3.1.

Se hicieron varios lotes de muestras híbridas funcionalizadas para estudiar la reproducibilidad.

El PEI es un líquido muy viscoso, pero es soluble en metanol; por lo tanto, para cada muestra se hicieron diferentes disoluciones de metanol y PEI para poder manejarlo y así hacer la funcionalización. Se trabajó con once disoluciones PEI-metanol, siete de las cuales fueron variadas respecto a la concentración de PEI; desde los 5.15 mg hasta los 11.3 mg (P25-P55).

| Nombre | PEI (mg) | Metanol (μ l) | Disolución (μ l) |
|--------|----------|--------------------|-----------------------|
| P25 | 5.15* | 20 | 25 |
| P30 | 6.18 | 24 | 30 |
| P35 | 7.21 | 28 | 35 |
| P40 | 8.24 | 32 | 40 |
| P45 | 9.72 | 36 | 45 |
| P50 | 10.3 | 40 | 50 |
| P55 | 11.3 | 44 | 55 |

*misma cantidad para P25p, P25bp, L2 y L4

Tabla 3.1: Tabla de concentraciones PEI.

3.5. Funcionalización del sustrato híbrido.

Se usó la funcionalización en fase de gas, por los beneficios antes mencionados. Se tomó como referencia el artículo: Green Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines^[57], donde se muestran tiempos y temperaturas estimados para llevar a cabo la funcionalización, así como los porcentajes en peso con PEI. De lo anterior, tomamos como base una temperatura $\sim 190^\circ$ C (no llegar a 200° C). El tiempo de funcionalización fue de 8 horas, (ver figura 3.2).

3.6. Análisis TGA.

El análisis termogravimétrico se realizó con un equipo NETZSCH modelo Júpiter STA 449C. Utilizando el análisis simultáneo de TG y DTA. Los componentes de éste equipo son: electrobalanza con resolución de 100 ng, horno de temperatura controlada, la cual especifiqué desde la temperatura ambiente hasta los 1500° C, portamuestras de alúmina y termopares tipo S de iridio con resolución de centésimas de grado. Todos los análisis fueron llevados a cabo bajo una atmósfera de aire extraseco, con una rampa de calentamiento de 10 grados por minuto.

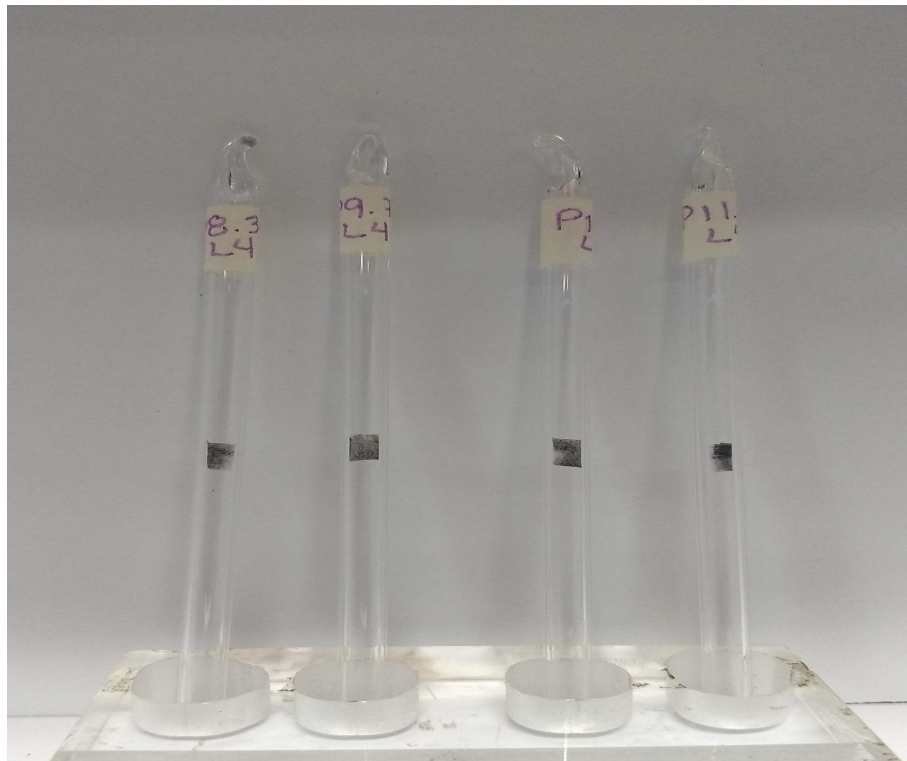


Figura 3.2: Muestras híbridas funcionalizadas.

Capítulo 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Los espectros de Infrarrojo fueron obtenidos en el Laboratorio de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT). Los termogramas fueron obtenidos en el Taller de Ciencia de Materiales, en la Facultad de Ciencias.

4.1. IR.

El análisis de infrarrojo se realizó para las muestras prístinas e híbridas en un equipo FTIR de la marca Nicolet, modelo is50R.

4.1.1. Muestras prístinas.

Primero se hizo el análisis del material híbrido y los prístinos de PTFE y NTC:

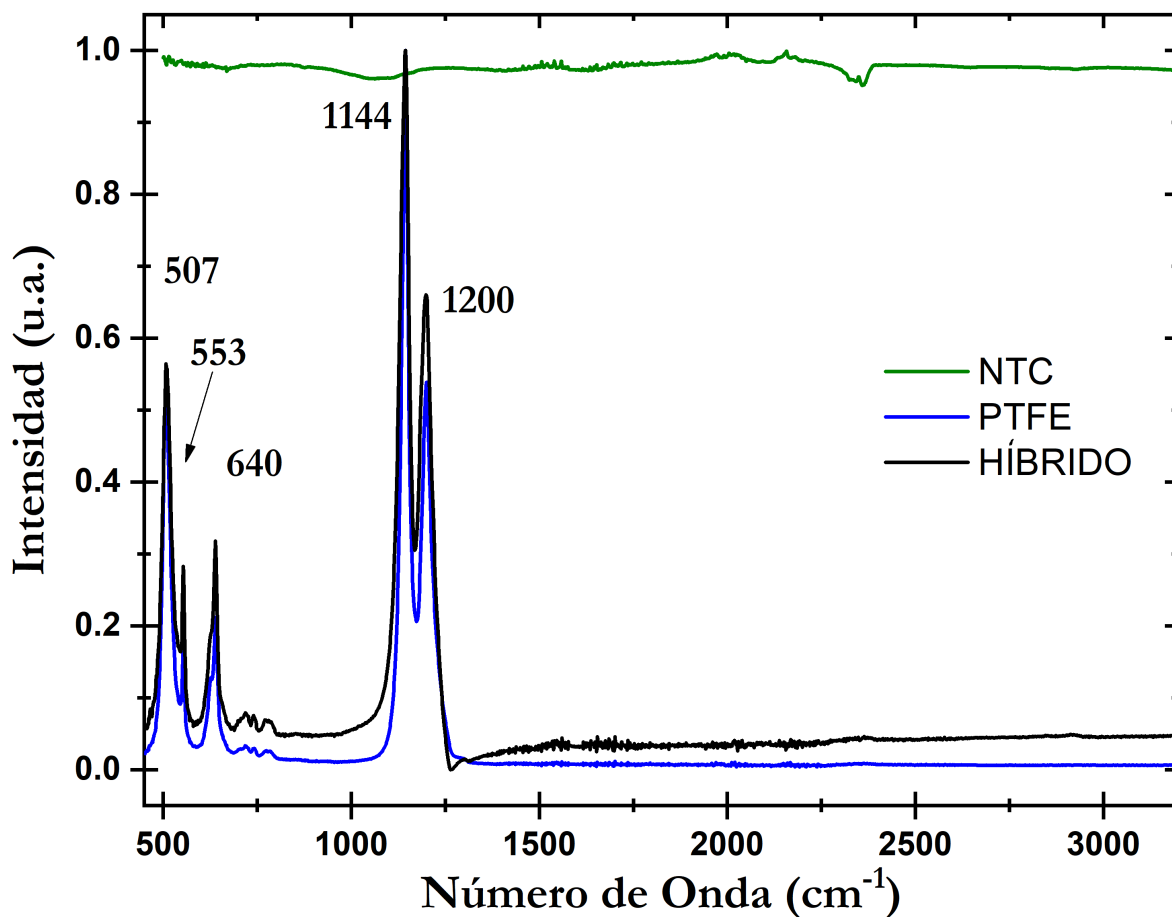


Figura 4.1: Espectro IR del PTFE, NTC e híbrido.

En la figura 4.1 se observan las bandas principales de PTFE a 507, 553, 640, 1144 y 1200 cm^{-1} . También se observa que los NTC no presentan bandas activas en IR. Como las bandas del PTFE y el híbrido está normalizadas con la banda en 1144, se observa una disminución de la intensidad de la banda de 1200, indicando una mayor absorción en el material híbrido por efecto de la absorción de los NTC.

Se realizó la funcionalización del material híbrido con PEI como se describe en la sección experimental (3.4).

En el espectro del PEI (figura 4.2) se pueden observar las bandas características del bPEI (ver tabla 4.1).

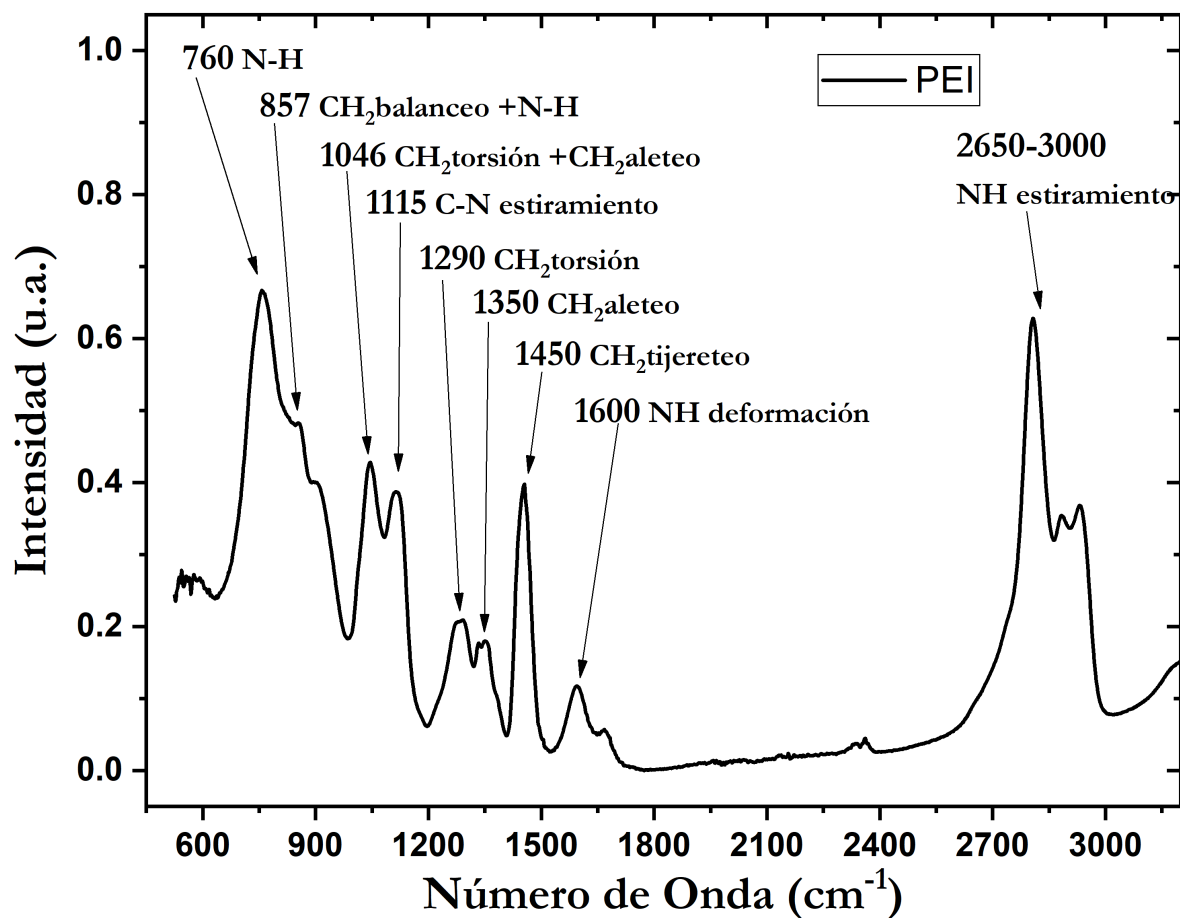


Figura 4.2: Espectro IR del bPEI.

| L-PEI IR | PEI-4 calculado | L-PEI asignaciones |
|---------------------|----------------------------|-------------------------------|
| - | 534 (0) | C-N-H bend |
| 750 (sh) | 791 (74) | N-H bend |
| 800 | 820 (91) | N-H bend + CH2 rock |
| 855 | 826 (47) | CH2 rock + N-H bend |
| 882 | 833 (71) | CH2 rock + N-H bend |
| 931 | 934 (29) | N-H bend + C-C st |
| 962 | 958 (8) | C-C st + N-H bend |
| 1025 | 1021 (8) | CH2 rock + N-H bend |
| 1049 | 1080 (82) | CH2 twist + CH2 wag |
| - | 1095 (26) | C-N stretch |
| 1107 | 1107 (31) | C-N stretch |
| 1132 | 1126 (25) | C-N stretch |
| - | 1150 (15) | CH2 twist |
| 1203 | 1204 (7) | CH2 twist |
| 1246 | 1223 (42) | CH2 twist |
| - | 1252 (5) | CH2 twist |
| 1281 | 1260 (12) | CH2 twist |
| 1330 | 1323 (61) | CH2 wag |
| 1364 | 1326 (27) | CH2 wag |
| - | 1346 (5) | CH2 wag |
| 1445 | 1442 (113) | N-H bend |
| - | 1446 (126) | N-H bend |
| 1471 | 1469 (23) | N-H bend + CH2 sc |
| 1491 | 1484 (18) | CH2 st + N-H bend |
| - | 2776-3001 | C-H stretch |
| 3220 | 3334-3359 | N-H stretch |
| 3280 | - | - |

Tabla 4.1: IR experimental de PEI, frecuencias (cm^{-1}) e intensidades (en paréntesis) calculadas de PEI-4 y los modos de asignación, tomada de^[51].

4.1.2. Muestras híbridas.

Se realizaron muestras para las concentraciones descritas en la tabla 3.1. Los espectros se presentan a continuación:

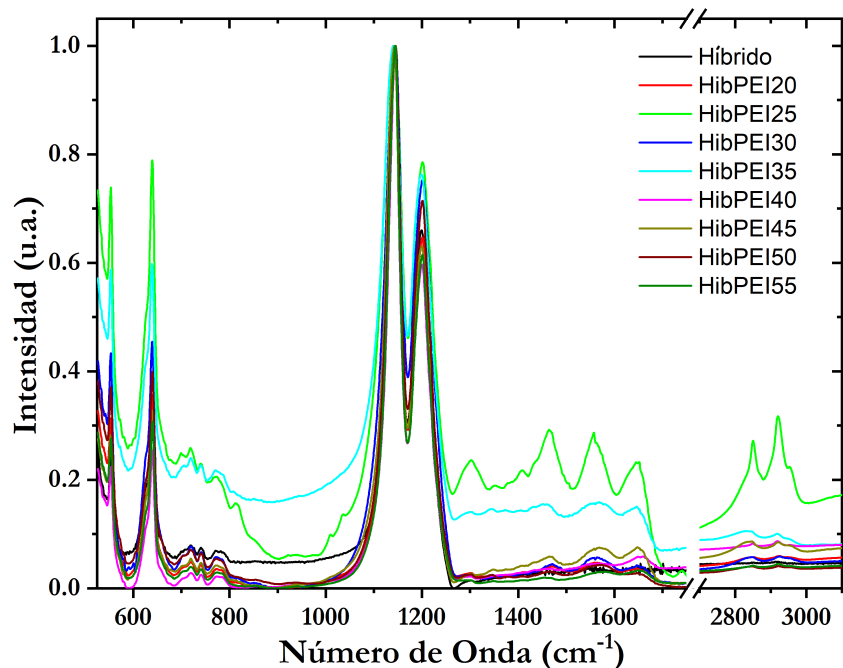


Figura 4.3: Espectro IR muestras híbridas.

De la figura 4.3, podemos dividir el análisis en dos secciones. La primera de $525\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (ver figura 4.4), en donde no se aprecian cambios significativos en las bandas del híbrido funcionalizado (HibPEI). La segunda, entre $1000\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ (ver figura 4.5), se aprecian cambios en las bandas de PTFE con respecto al híbrido.

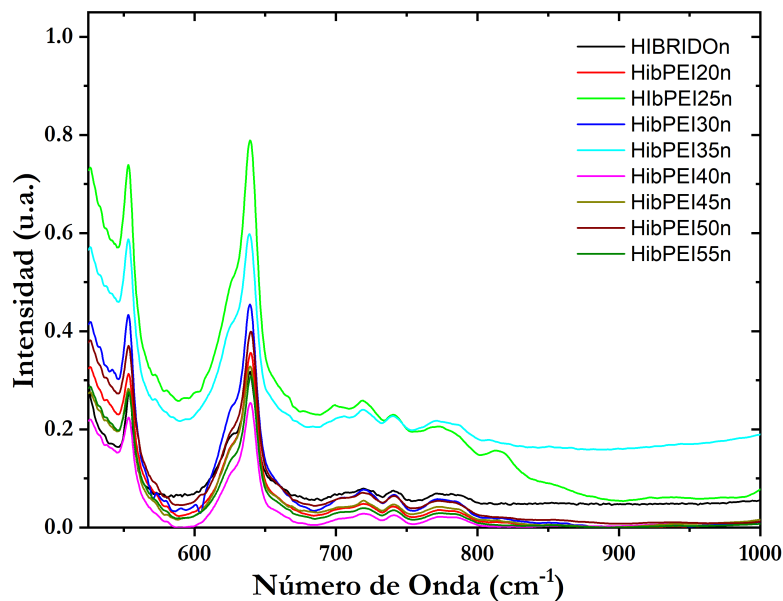


Figura 4.4: Espectro IR muestras híbridas entre $525\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

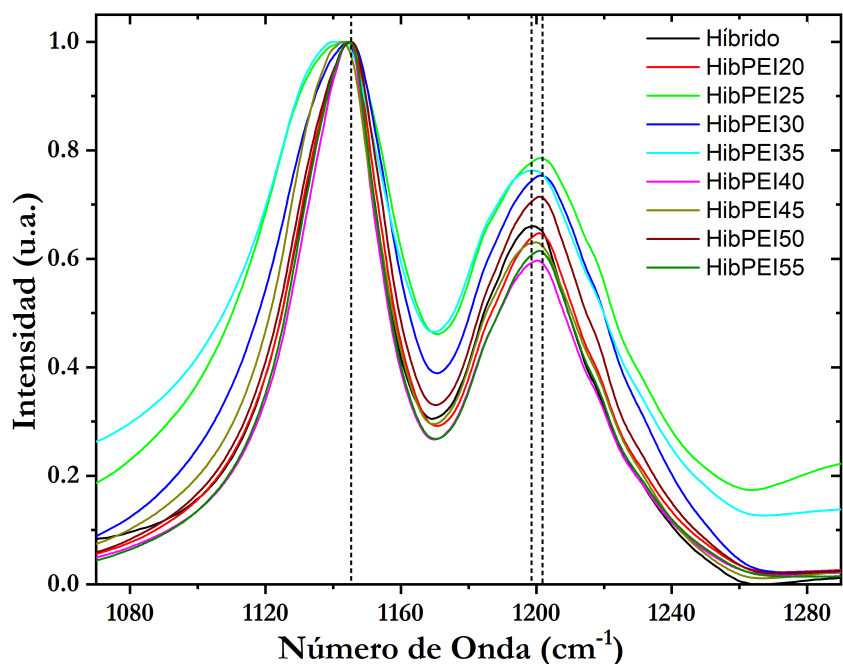


Figura 4.5: Espectro IR muestras híbridas entre 1000-1280 cm^{-1} .

La banda en 1144 cm^{-1} sufre ligeros cambios en el ancho medio debido a cambios en la libertad de vibración provocados por la funcionalización (los análisis para cada una de las funcionalizaciones se verán más adelante) también, en algunos casos se tienen corrimientos de esta banda de hasta 15 cm^{-1} . Del mismo modo, para la banda en 1200 cm^{-1} se tienen corrimientos de la banda de hasta 7 cm^{-1} , así como cambios ligeros en su ancho medio.

Para la región entre 1250 y 1750 cm^{-1} , se aprecia un cambio de las bandas asociadas al PEI, lo que nos indica que se llevó a cabo la funcionalización para todas las muestras (ver figura 4.6).

Cabe destacar los corrimientos de las bandas a 1290 , 1450 y 1600 cm^{-1} , que van desde 13 hasta 30 cm^{-1} , los cuales pueden deberse a una disminución en la masa reducida μ , ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$), donde tenemos la frecuencia como $\nu = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, ya que el corrimiento es hacia la derecha (números mayores).

Finalmente, en la última región, comprendida entre 2600 y 3000 cm^{-1} (ver figura 4.7), asociada al estiramiento (stretch) de los enlaces C-H, se observa que las muestras funcionalizadas presentan corrimientos, ensanchamientos, los cuales se deben a varios modos vibracionales para el mismo número de onda y cambios en sus intensidades relativas.

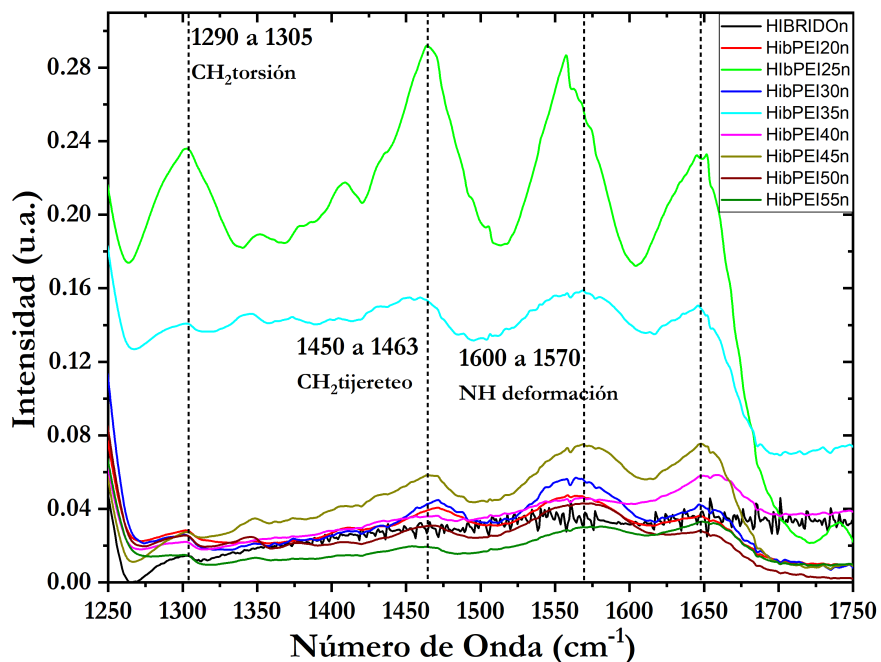


Figura 4.6: Espectro IR muestras híbridas funcionalizadas entre 1250-1750 cm^{-1} .

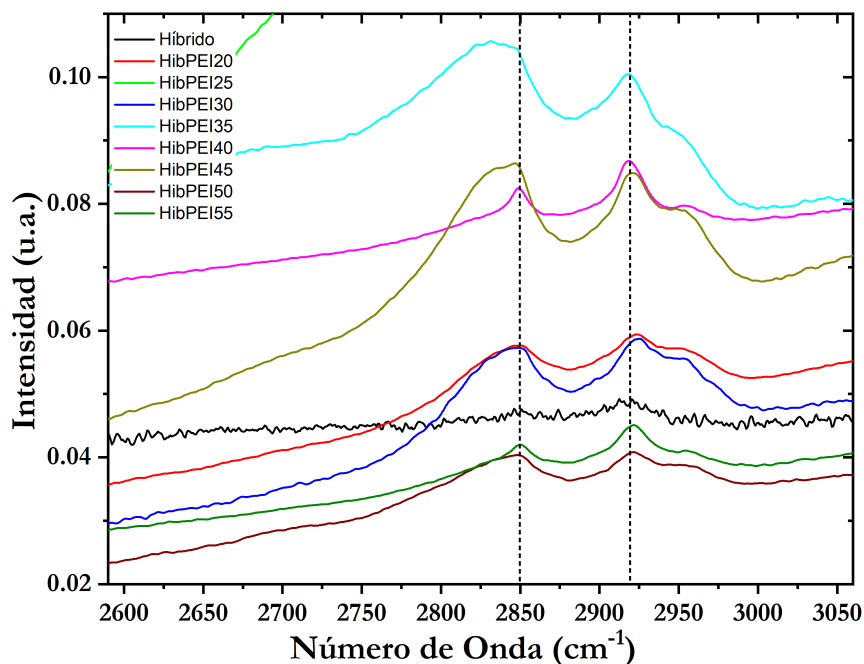


Figura 4.7: Espectro IR muestras híbridas entre 1250-1750 cm^{-1} .

Con estos resultados preliminares se hace necesario un análisis más detallado para cada concentración de PEI en la funcionalización.

A continuación, se muestran los espectros de infrarrojo para cada muestra híbrida.

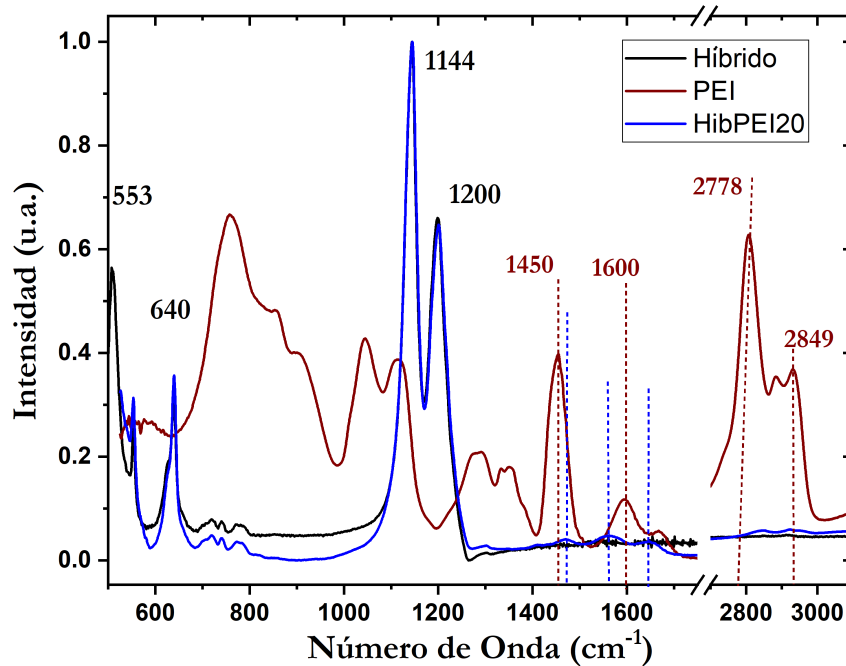


Figura 4.8: Espectro IR muestra hibPEI20.

En la figura 4.8, podemos observar que las bandas del material híbrido y las bandas del híbrido funcionalizado, presentan una disminución en la intensidad de las mismas debido a que tenemos menos material en proporción al híbrido y observamos también el corrimiento (a la derecha) de las bandas características del PEI: 1450, 1600, 2778 y 2849 ($8, 44, 63$ y 72 cm^{-1}) respectivamente.

En la figura 4.9, podemos observar la banda de PEI de 1046 cm^{-1} como un hombro en el espectro del hibPEI25, las bandas 1290 y 1450 se corren a la derecha 17 y 12 cm^{-1} respectivamente, la banda en 1600 se recorre a la izquierda 46 cm^{-1} , mientras que las bandas en 2778 y 2849, se recorren a la derecha y a la izquierda 43 y 16 cm^{-1} respectivamente. Cabe mencionar que la intensidad de estas bandas nos indica la posible funcionalización óptima que buscamos.

En la figura 4.10, la cual corresponde a una concentración de 30 de bPEI, se puede observar un corrimiento de las bandas 1290 y 1450 a la derecha, 15 y 24 cm^{-1} respectivamente; la banda 1600 se corre a la izquierda 39 cm^{-1} y las bandas 2778 y 2849 muestran un corrimiento a la derecha de 33 y 13 cm^{-1} respectivamente. Un corrimiento a la derecha significa mayor número de onda, lo que nos indica una menor libertad de giro, por lo tanto implica una mayor concentración o el ligamento de otras moléculas.

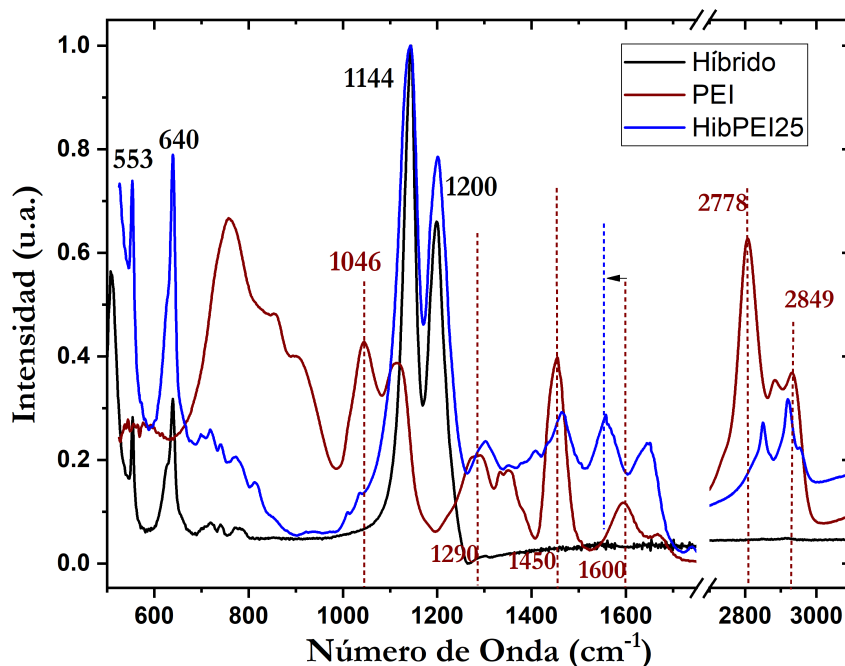


Figura 4.9: Espectro IR muestra hibPEI25.

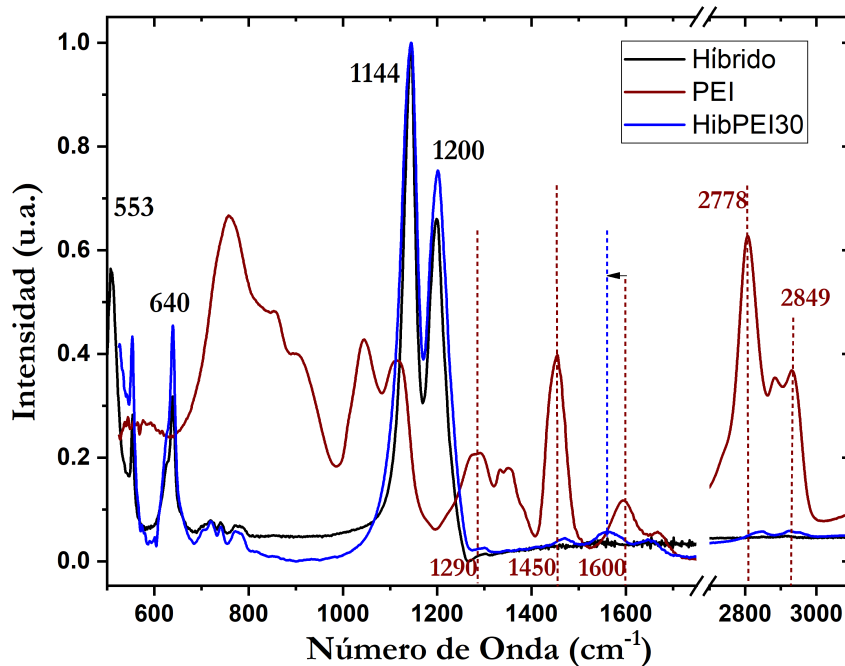


Figura 4.10: Espectro IR muestra hibPEI30.

En la figura 4.11, correspondiente a una concentración de 35 bPEI, podemos observar un corrimiento a la derecha de 13 y 26 cm⁻¹ respectivamente en las bandas 1290 y 2849, la banda 1450 se queda igual para el híbrido y las bandas 1600 y 2849 presentan un corrimiento a la izquierda de 36 y 18 cm⁻¹ respectivamente, los cuales, pueden deberse a una adición (corrimiento a la izquierda) o disminución (corrimiento a la derecha) en las moléculas, las cuales puede ser

debidas a interacciones de Van der Waals.

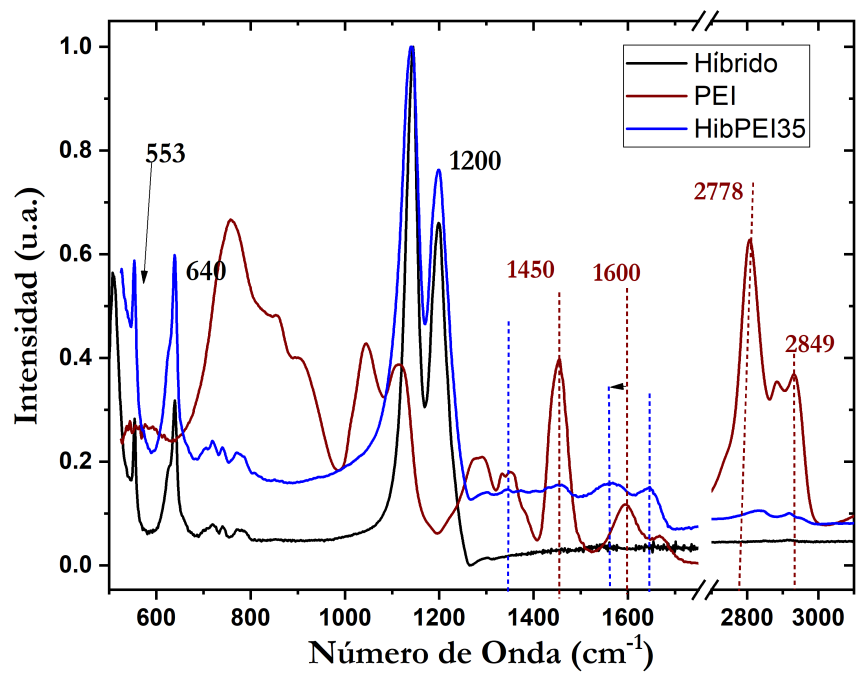


Figura 4.11: Espectro IR muestra hibPEI35.

En la imagen 4.12, correspondiente a la funcionalización con una concentración de 40 bPEI, podemos observar que la banda en 1290 apenas se aprecia, mientras que la banda 1450 se corre a la derecha 20 cm^{-1} , la de 1600 38 cm^{-1} a la izquierda. Las bandas 2778 y 2849 presentan corrimientos (a la derecha) de 41 y (a la izquierda) de 10 cm^{-1} respectivamente.

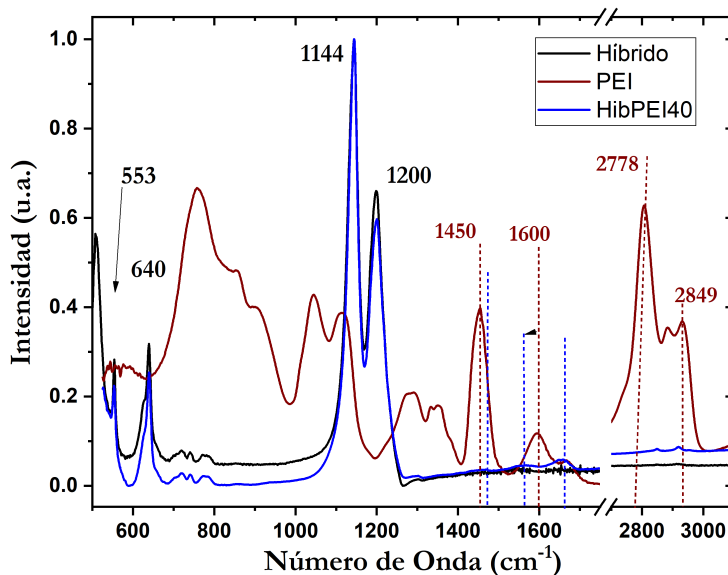


Figura 4.12: Espectro IR muestra hibPEI40.

En la imagen 4.13, correspondiente a una funcionalización con una concentración de 45 bPEI, podemos observar las bandas en 1290 y 1450 cm^{-1} , dónde la segunda, se corre a la derecha, la de 1600 cm^{-1} a la izquierda 41 cm^{-1} . Y las bandas 2778 y 2849 cm^{-1} a la derecha 31 y 26 cm^{-1} respectivamente.

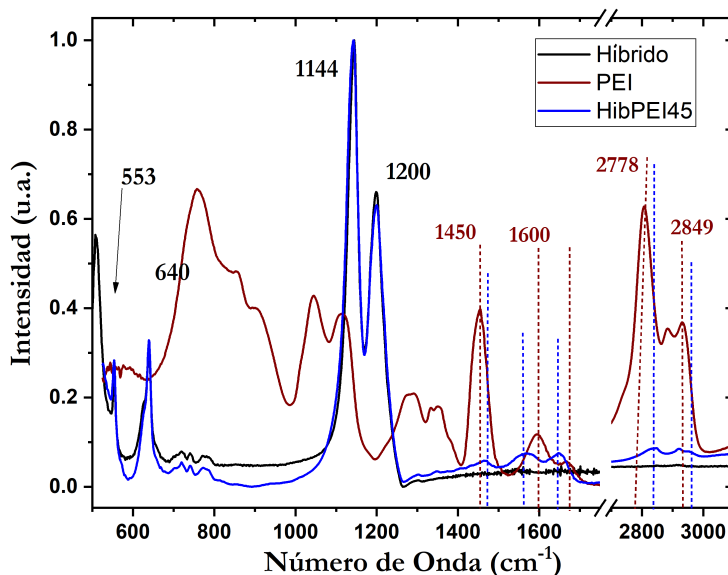


Figura 4.13: Espectro IR muestra hibPEI45.

En la figura 4.14 donde trabajamos con una concentración de 50 bPEI, podemos observar que la banda 1540 se corre a la derecha 18 cm^{-1} , la de 1600 se corre 39 cm^{-1} a la izquierda y las bandas 2778 y 2849 se corren a la derecha 37 y 20 cm^{-1} respectivamente.

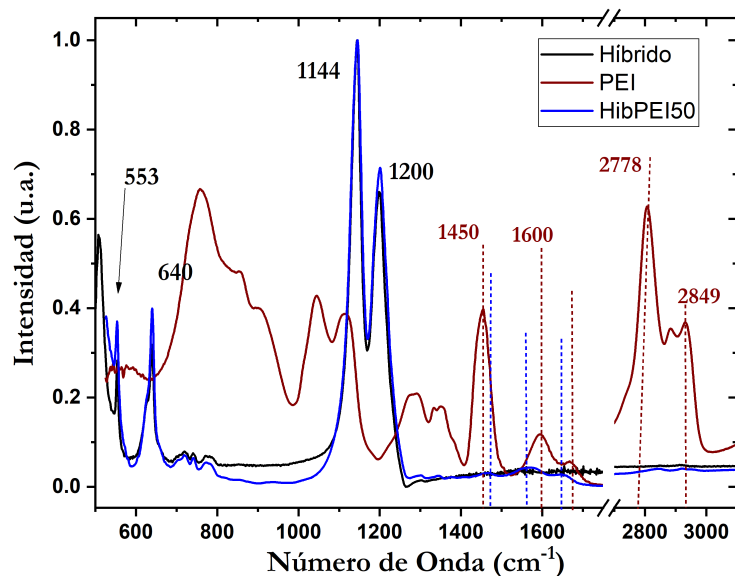


Figura 4.14: Espectro IR muestra hibPEI50.

En la figura 4.15 correspondiente a la funcionalización con una concentración de 55 bPEI, observamos que la banda 1450 se corre a la derecha 10 cm^{-1} , la 1600 a la izquierda 37 cm^{-1} y las bandas 2778 y 2849 se vuelven casi imperceptibles.

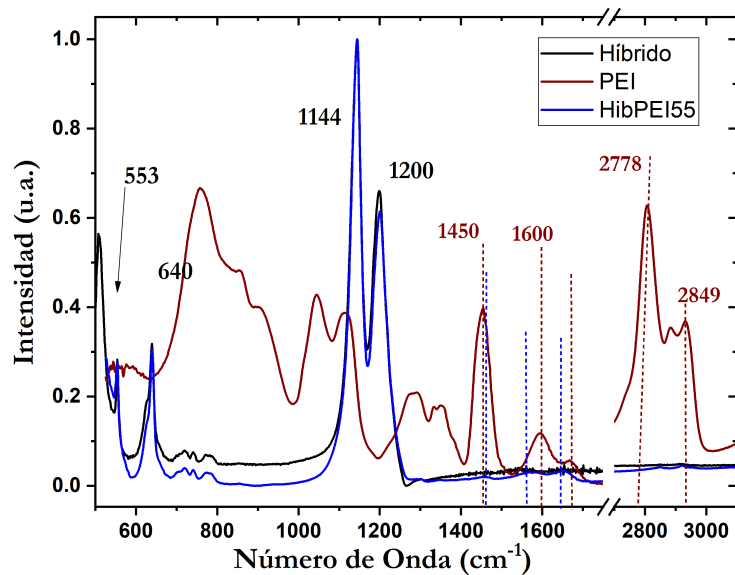


Figura 4.15: Espectro IR muestra hibPEI55.

Los espectros, se resumen en la tabla 4.2, donde se observan las bandas características esperadas y sus corrimientos (escritos entre paréntesis) de las muestras híbridas funcionalizadas.

| Muestra | Bandas (cm-1) | | | | | |
|----------|-----------------------|-------------------|-----------------|----------------|--------------------|--------------------|
| | 1046 CH2 twist-wag | 1290 CH2 twist | 1450 NH bend | 1600 NH def | 2778 CH stretch | 2849 CH stretch |
| HibPEI20 | - | 1303 (+13) | 1458 (+8) | 1644 (+44) | 2841 (+63) | 2921 (+72) |
| HibPEI25 | 1034 (-12) | 1307 (+17) | 1462 (+12) | 1554 (-46) | 2821 (+43) | 2833 (-16) |
| HibPEI30 | - | 1305 (+15) | 1474 (+24) | 1561 (-39) | 2811 (+33) | 2862 (+13) |
| HibPEI35 | - | 1303 (+13) | 1450 (=) | 1564 (-36) | 2804 (+26) | 2831 (-18) |
| HibPEI40 | - | 1299 (+9) | 1470 (+20) | 1562 (-38) | 2778 (+41) | 2839 (-10) |
| HibPEI45 | - | 1299 (+9) | 1465 (+15) | 1559 (-41) | 2809 (+31) | 2875 (+26) |
| HibPEI50 | - | 1301 (+11) | 1468 (+18) | 1561 (-39) | 2815 (+37) | 2869 (+20) |
| HibPEI55 | - | - | 1460 (+10) | 1563 (-37) | 2819 (+41) | 2833 (-16) |

Tabla 4.2: Bandas IR representativas de los híbridos.

De la tabla anterior, podemos decir lo siguiente:

Banda 1290 cm^{-1} (CH2-torsión).

Esta banda muestra un corrimiento a la derecha, lo que significa un mayor número de onda, lo que implica una menor libertad de giro, ésta es resultado de que las moléculas se encuentran contenidas en zonas más pequeñas, dando como resultado una mayor concentración de las mismas o bien, que están ligadas a otras moléculas (principalmente mediante fuerzas van der Waals).

Banda 1450 cm^{-1} (banda NH).

Esta banda nos muestra la presencia de los grupos amina a los NTC por la funcionalización. El corrimiento a la derecha significa mayor número de onda, lo que indica mayor frecuencia para curvar los enlaces, dando como resultado una mayor frecuencia, la cual nos denota que tiene menos libertad de curvarse y eso solamente nos sugiere que se encuentra enlazado a otra molécula.

Banda 1600 cm⁻¹ (NH-deformación).

Esta banda también nos indica la adición de los grupos amina a los NTC por la funcionalización. El corrimiento a la izquierda indica una menor frecuencia de la deflexión del enlace, esto es debido a que el grupo amina está enlazado con otra molécula.

Bandas 2778 cm⁻¹ y 2849 cm⁻¹.

Estas bandas tienen la misma explicación que la banda de 1290 cm⁻¹, tienen un mayor número de onda y por lo tanto una menor libertad de giro, dando como resultado una mayor concentración de las mismas o bien, que están ligadas a otras moléculas.

Los resultados de IR muestran que la funcionalización se llevó a cabo y también indican que es posible que la funcionalización óptima esté entre las concentraciones 25 μ l a 40 μ l.

4.2. TGA.

Primero se mostrarán los termogramas de las muestras prístinas: NTC, PTFE y PEI. Después del material híbrido (Hib): NTC-PTFE y finalmente del material híbrido funcionalizado: HibPEI bajo diferentes concentraciones, como se describe en la sección 3.4.

4.2.1. Muestras prístinas.

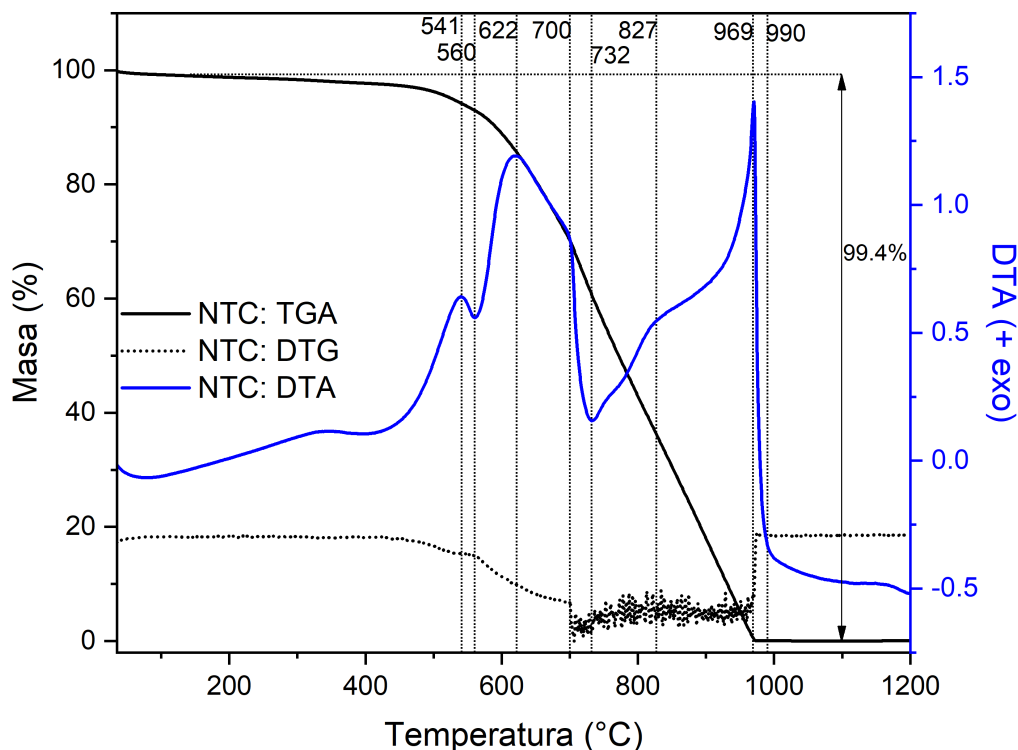


Figura 4.16: Análisis termogravimétrico de nanotubos de carbono.

El análisis de los NTCs (figura 4.16) nos indica que entre los 500 y 970° C pierde casi la totalidad de material (99.4%). Este intervalo se determinó en la temperatura en donde inicia la pendiente negativa del DTA, debido a que este cambio de pendiente nos indica un cambio en el proceso químico como puede ser la combustión de los NTC. Sin embargo, la amplitud de este intervalo puede deberse a varios factores. Si dividimos el intervalo en dos: el primero de 540 a 700° C, está relacionado a la combustión y fragmentación de los NTCs, debido a que el análisis fue llevado a cabo en una atmósfera de aire. Los NTCs pueden convertirse en diferentes especies de carbono, como el carbono amorfo (en menor medida) o pueden quedar fragmentos nanométricos de los NTCs.

El segundo, de 700 a 970° C, donde se puede apreciar la mayor tasa de pérdida de masa (TGA); este intervalo se toma de los datos del (DTA), siendo la sección convexa de la misma. Dentro de este segundo intervalo podemos ver que a la temperatura de 732° C se encuentra la

temperatura de combustión de las especies arriba mencionadas. Se puede considerar que en 827° C ha terminado el proceso de combustión de los NTCs, pero la masa remanente de la muestra (que ya no se consideran nanotubos de carbono), está relacionada con pequeñas cantidades de partículas catalíticas y especies carbonáceas como el carbón amorfo (resultado de la combustión) que requiere de una temperatura mayor para la combustión, por lo que se establece el segundo intervalo de 827 a 970° C.

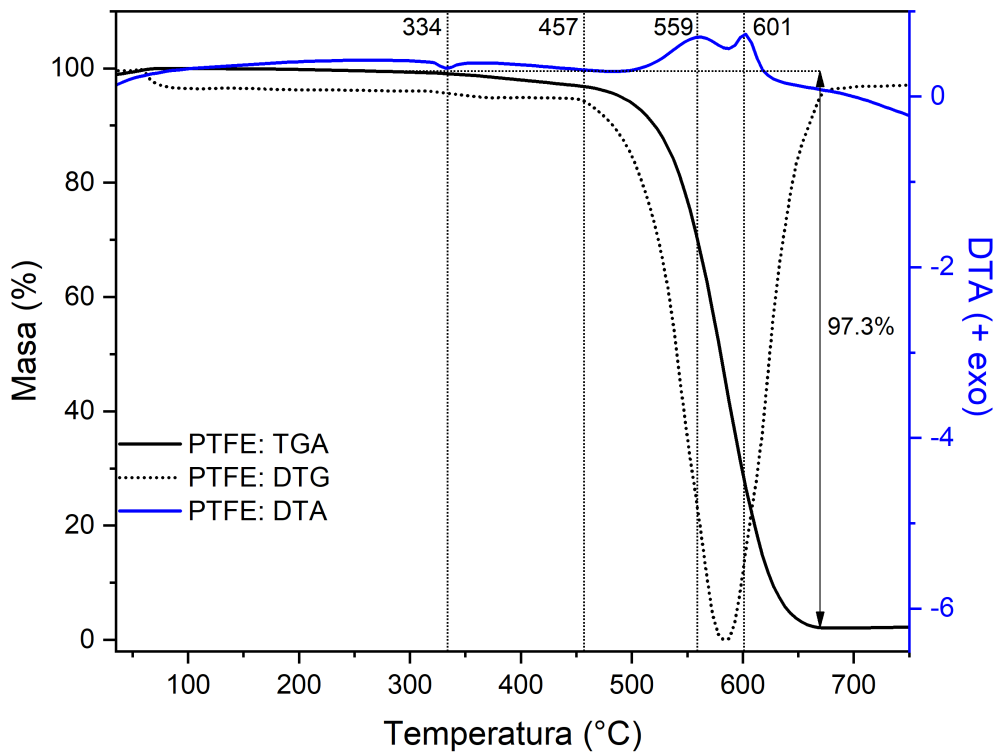


Figura 4.17: Análisis termogravimétrico de PTFE.

En el termograma del PTFE (figura 4.17) se pueden observar que entre 334 y 650° C se llega a la pérdida del material, este intervalo se puede dividir en tres intervalos. El primero entre 334 y 457° C, en donde el proceso de transición de fase (fusión) del PTFE se lleva a cabo. El segundo intervalo, entre 457 y 650° C, donde se presenta la descomposición y pérdida del PTFE y obteniendo un valor medio de 580° C (de acuerdo a la máxima tasa de pérdida de material dada por el DTG (derivada del TGA), este valor se encuentra en concordancia con lo reportado por Fragassa^[58]). Por último, el tercer intervalo entre 650 y 750° C se encuentra un comportamiento de algunas especies residuales del PTFE, como pueden ser sus propios monómeros o fragmentos moleculares más grandes que las unidades monoméricas. La cantidad de masa residual después de 670° C nos permite omitir este análisis debido a que esta cantidad se considera remanentes del proceso de descomposición.

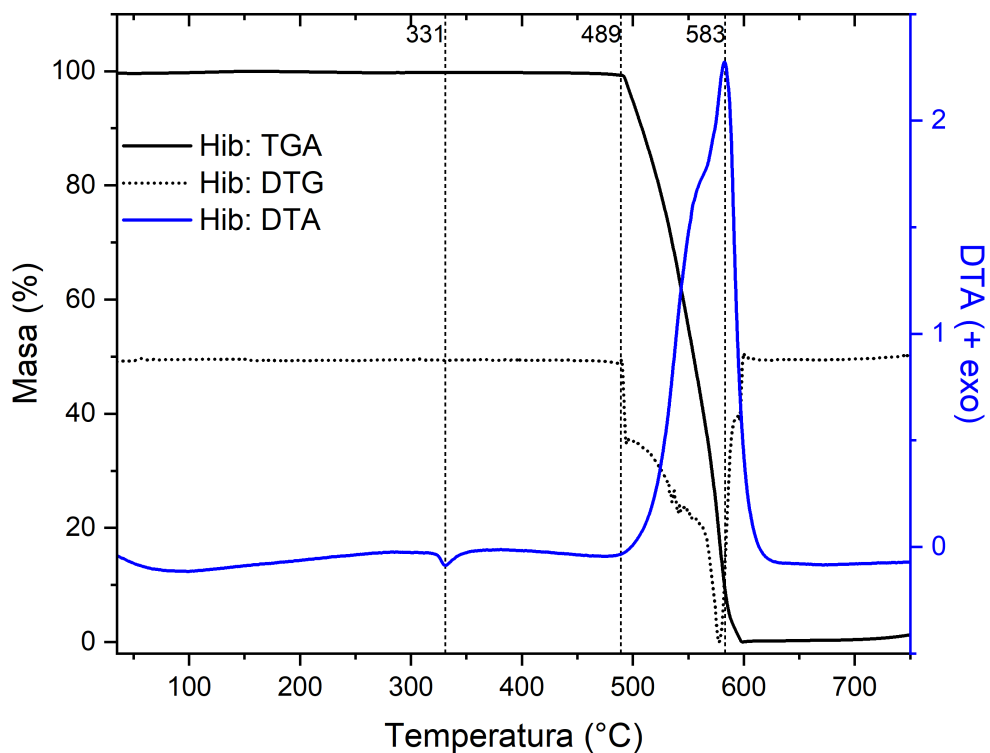


Figura 4.18: Análisis termogravimétrico del híbrido.

4.2.2. Muestra híbrido.

En el análisis del híbrido (figura 4.18) se pueden observar que entre los 331 y los 590° C se llega a la pérdida del material. En este termograma se puede identificar el primer intervalo entre 331 y 489° C, en el cual se lleva a cabo el proceso de fusión del material. Cabe destacar que la temperatura a la cuál comienza este proceso es 331° C (coincidiendo con la temperatura del PTFE prístino). Así mismo, en este mismo intervalo se puede apreciar claramente la estabilidad térmica de los componentes del híbrido, ya que la masa se mantiene prácticamente constante. Esta estabilidad puede deberse a que el tratamiento de radiación de microondas usadas para sintetizar el híbrido pudo también remover impurezas superficiales del PTFE. En el mismo sentido, la temperatura alcanzada por los nanotubos pudo ayudar a la purificación de estos y las especies carbonáceas generadas fueron retiradas por el proceso de limpieza al que fueron sometidas las muestras.

El segundo intervalo se encuentra entre 489 y 590° C, donde la pérdida del material se lleva a cabo completamente. En este caso la temperatura de evaporación que se le asocia se encuentra alrededor de los 550° C, por debajo de los reportado por Fragasa^[58], este valor es tomado por el cambio de concavidad que presenta la curva de DTA y coincide con el cambio en la disminución de la derivada del TG (DTG). Es prudente mencionar que no se tomó el máximo del DTA y mínimo del DTG en 583° C debido a que la masa a esta temperatura era alrededor del 10 %, por lo que este cambio en la velocidad de pérdida de masa podría estar relacionada con los nanotubos

que se incrustaron en el PTFE y cuya estabilidad térmica se extiende a temperaturas mayores.

4.2.3. Muestras híbrido funcionalizadas.

El análisis de las muestras funcionalizadas con PEI (HibPEI: 25, 30, 35, 40, 45, 50 Y 55) muestra que se mantienen de forma muy cercana los intervalos de cambios presentados por el material híbrido sin funcionalizar, estos son fundición (331-489)° C y pérdida del material (489-590)° C. Los termogramas se presentan en el apéndice A.

Sin embargo, se pueden observar diferencias en el comportamiento del termograma que se encuentran relacionadas con la funcionalización y la cantidad de PEI utilizada. Estas diferencias se describen a continuación.

En todas las gráficas se aprecia una pérdida de material por debajo de los 100° C, ésta pérdida está relacionada con el PEI que quedó desorbido en el híbrido después de la funcionalización, los valores que se presentan en la siguiente tabla nos dan indicios de la cantidad de material utilizado.

| Muestra | Temp. máxima de pérdida (°C) | Pérdida de masa (%) |
|----------|------------------------------|---------------------|
| HibPEI25 | 583 | 98 |
| HibPEI30 | 592 | 96.4 |
| HibPEI35 | 588 | 97 |
| HibPEI40 | 566 | 96.5 |
| HibPEI45 | 573 | 95.8 |
| HibPEI50 | 566 | 95 |
| HibPEI55 | 586 | 97.4 |

Tabla 4.3: Pérdida de masa para los híbridos.

El primer intervalo de fundición (331-489)° C, con respecto a la curva de TGA no hay pérdida de masa en este intervalo. Pero éste se dividió en dos intervalos, de acuerdo con el análisis de las curvas de DTA, el primero en (331-396)° C presenta el mismo comportamiento del híbrido sin funcionalizar, pero el segundo de 396 a ~497° C, el cual podría ser atribuido a los rompimientos de los entrelazamientos generados por el PEI entre los nanotubos de carbono. Este comportamiento indica que sí se llevó a cabo la funcionalización, además también nos aporta una región de estabilidad térmica de ésta funcionalización.

Para el intervalo de la pérdida de masa (489-590)° C, es claro que al inicio de este intervalo tenemos pequeñas pérdidas de masa, por lo que la curva baja suavemente en comparación del comportamiento del híbrido. Estas pequeñas pérdidas pueden estar relacionadas con la combustión de los fragmentos de PEI liberado en el intervalo (396-497)° C. Después de este inicio, el comportamiento del intervalo es similar al del híbrido. Pero en la segunda mitad de este intervalo, se puede apreciar que en la de la curva de DTA, la región convexa se comienza a separar en dos regiones. Para valores bajos de la cantidad de PEI (25 y 30) comienza a definirse un hombro, el cual se hace evidente para las muestras de 35, 40 y 45. Para las muestras de 50 y 55 se disminuye sin dejar de ser apreciable.

El hecho de que estos cambios se encuentren cerca del final de la pérdida de masa nos indica que este cambio se está efectuando en los nanotubos de carbono (no olvidar que en el análisis de híbrido esta región estaba relacionada con los NTC). En el material híbrido se tenía la

temperatura de combustión de los NTC en 583°C , en el material híbrido funcionalizado esta temperatura sube hasta los 593°C , indicando que los NTC funcionalizados con PEI presentan una mayor estabilidad, además de que estos NTC funcionalizados se comportan como un nuevo material heterogéneo.

Cabe destacar que el mayor cambio en el comportamiento se da para la muestra HibPEI40, por lo que se puede decir que la funcionalización óptima se da para esta cantidad de PEI en la funcionalización.

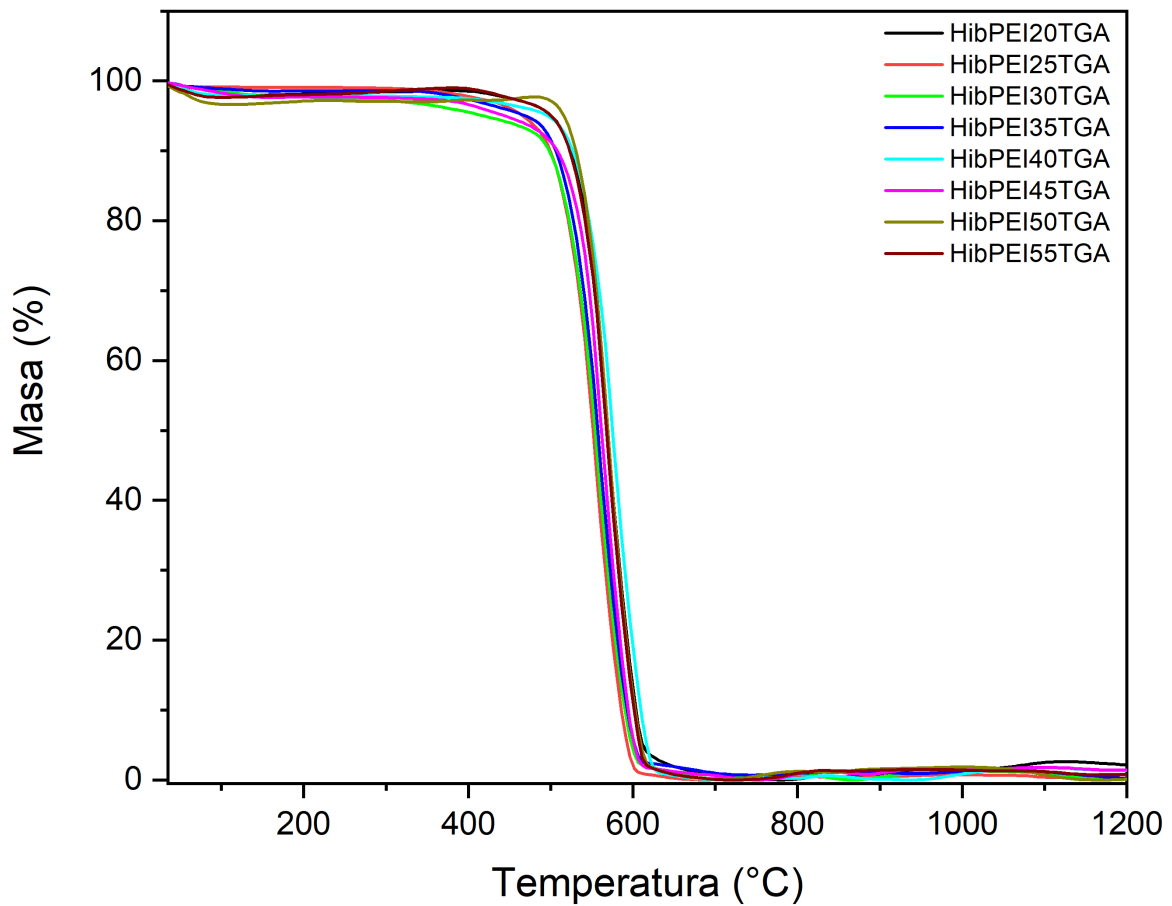


Figura 4.19: Análisis termogravimétrico de las muestras híbridas.

Capítulo 5

Conclusiones

Se cumplió el objetivo de fabricar un sustrato híbrido PTFE-NTC mediante el uso de radiación de microondas. La base del sustrato es una hoja de teflón con un espesor de 0.26 mm, la incrustación de los NTCs se obtuvo mediante un proceso térmico al calentar los NTCs con las microondas. El tratamiento usado para generar el sustrato nos permitió generar sustratos uniformes de hasta 1 cm^2 de área.

La funcionalización del sustrato se logró por la técnica de fase de gas, logrando enlaces covalentes entre el PEI y los NTCs para diferentes concentraciones de PEI, lo anterior fue comprobado por el análisis de FTIR. Las condiciones bajo las que se logró la funcionalización fueron con una temperatura $\sim 190^\circ \text{ C}$ y un tiempo de funcionalización de 8 horas, dentro de un vacío inicial de 5×10^{-4} Torr.

Los resultados obtenidos mediante FTIR, muestran que existen enlaces covalentes de PEI con los NTCs del sustrato híbrido. El análisis de los corrimientos de las bandas características del PEI nos muestran que las concentraciones con mayor adición son desde los $25 \mu\text{l}$ hasta los $40 \mu\text{l}$.

Los resultados obtenidos de TGA-DTA nos muestran indicios de la funcionalización del sustrato, concordando con los resultados de IR. En el TGA-DTA, podemos apreciar que la estabilidad del sustrato híbrido funcionalizado logra mantener las propiedades del PTFE, mejorando la estabilidad durante el proceso de combustión debido a la funcionalización.

La mejora mencionada anteriormente es mayor para la funcionalización de la muestra HibPEI40, la cual tienen una concentración de 8.24 mg masa de PEI.

Con los resultados mencionados anteriormente, podemos decir que la funcionalización fue óptima en cuanto a enlaces del PEI y que la estabilidad térmica se logra para la muestra HibPEI40, por lo que el objetivo principal se sumplió cabalmente.

Apéndice A

Termogramas de las muestras híbridas funcionalizadas.

A continuación se muestran los termogramas de las muestras híbridas funcionalizadas por orden (ver tabla 3.1).

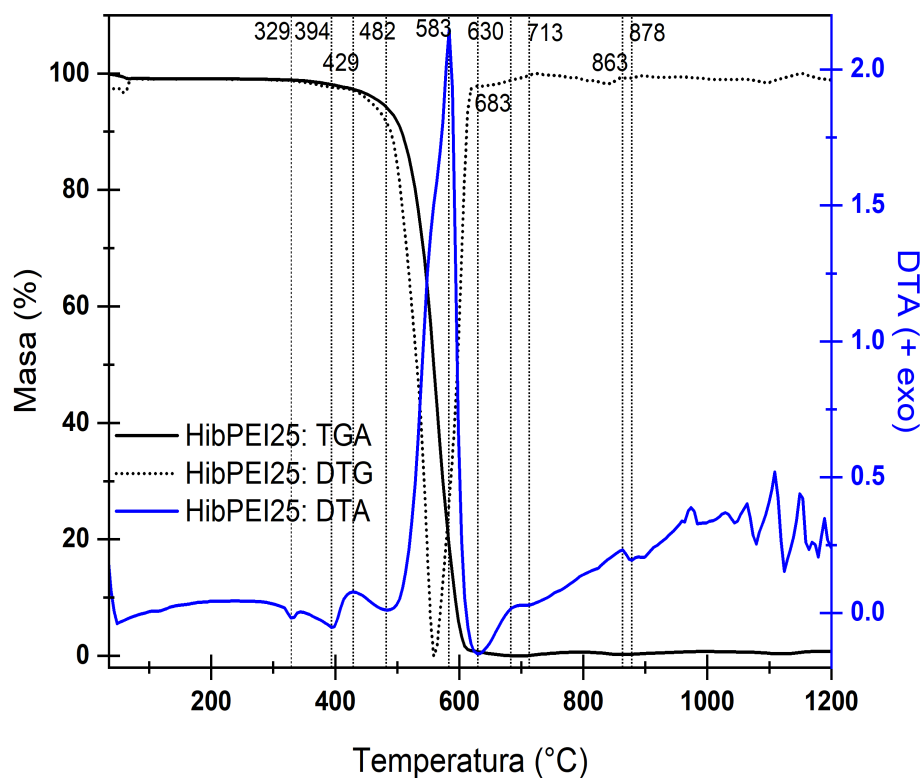


Figura A.1: Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI25.

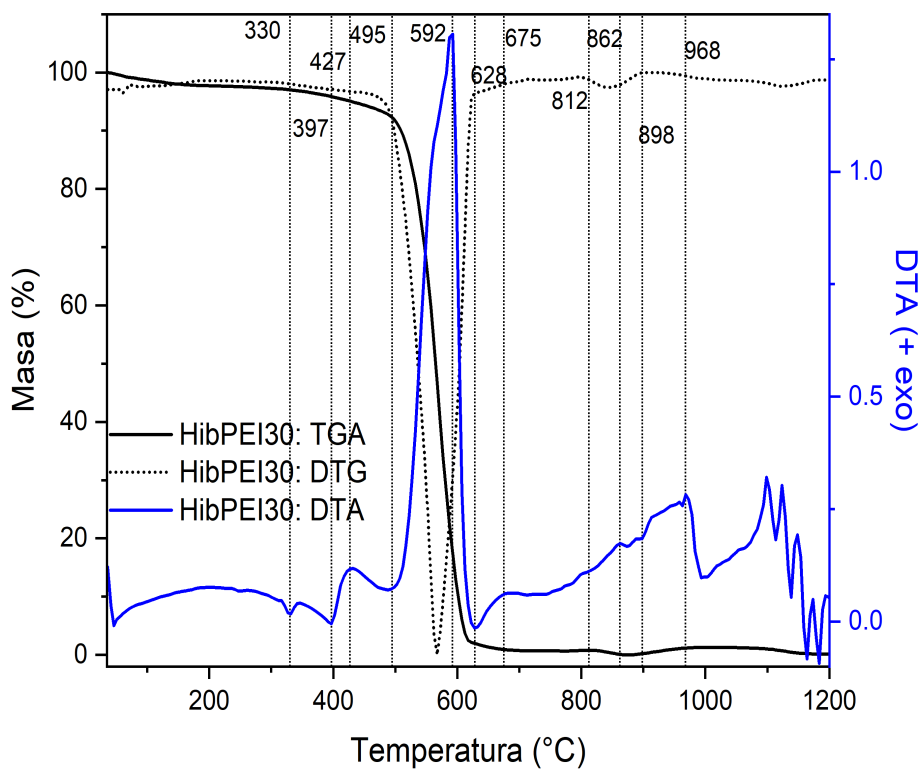


Figura A.2: Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI30.

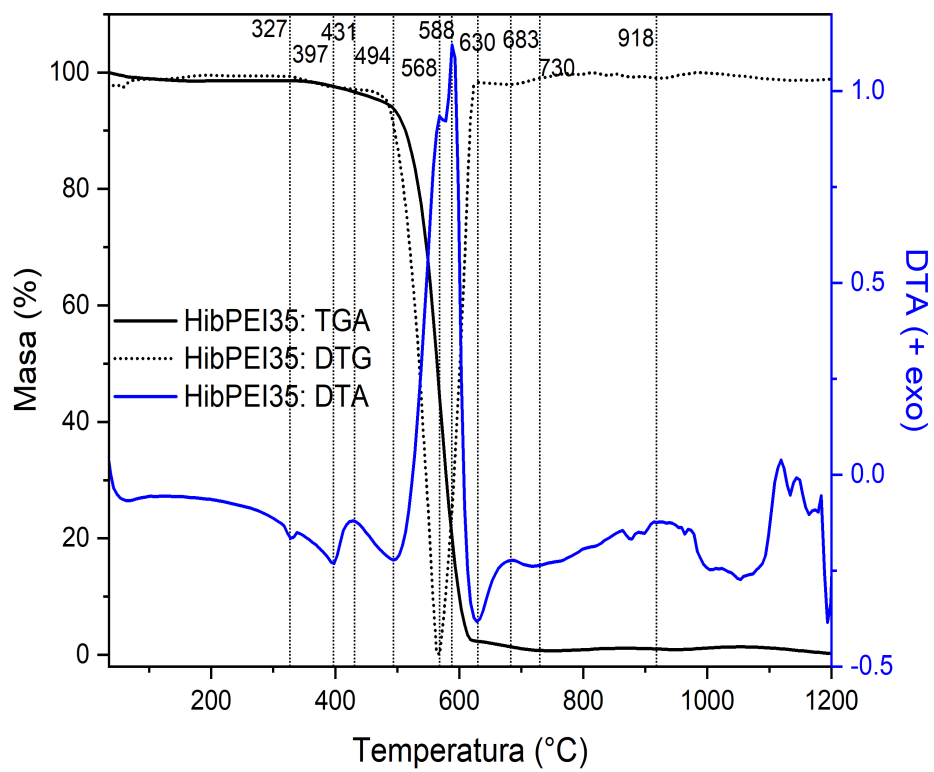


Figura A.3: Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI35.

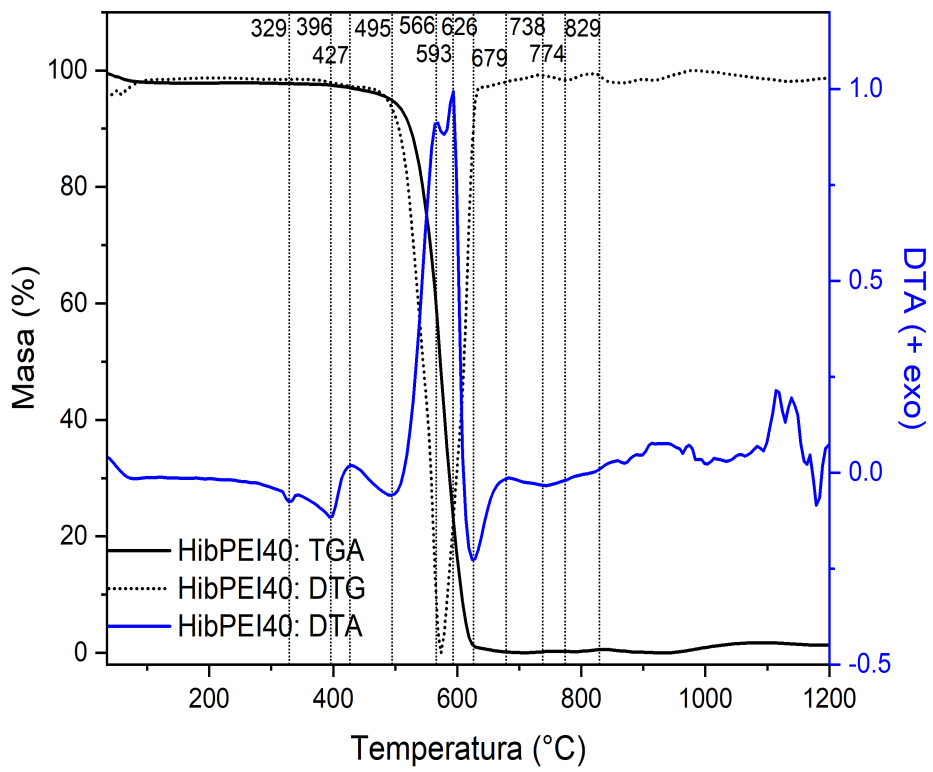


Figura A.4: Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI45.

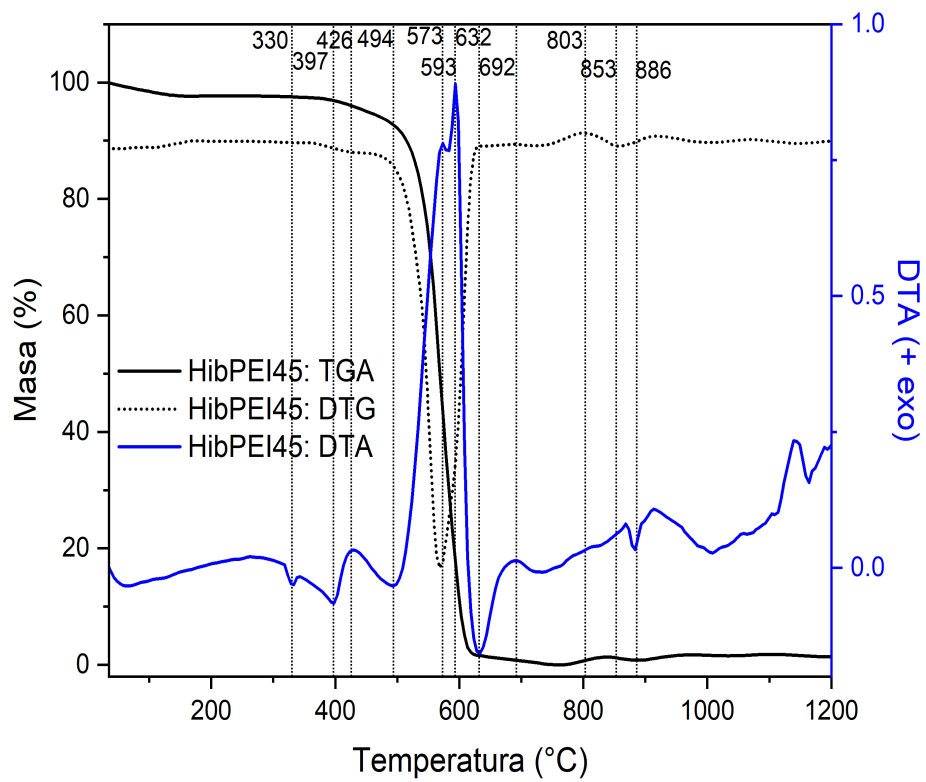


Figura A.5: Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI45.

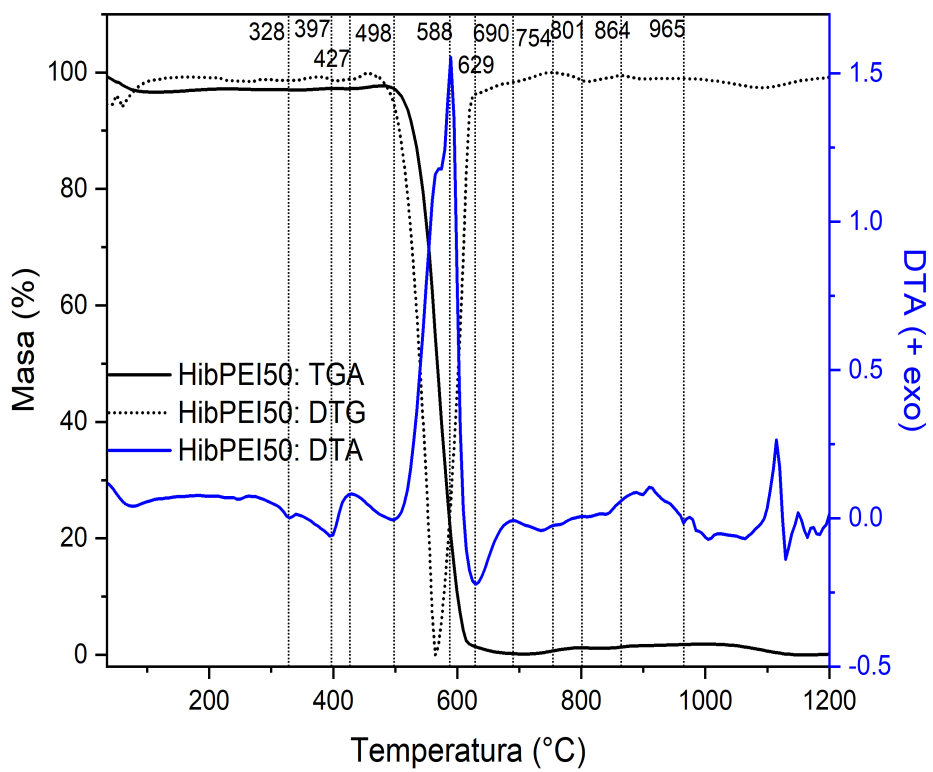


Figura A.6: Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI50.

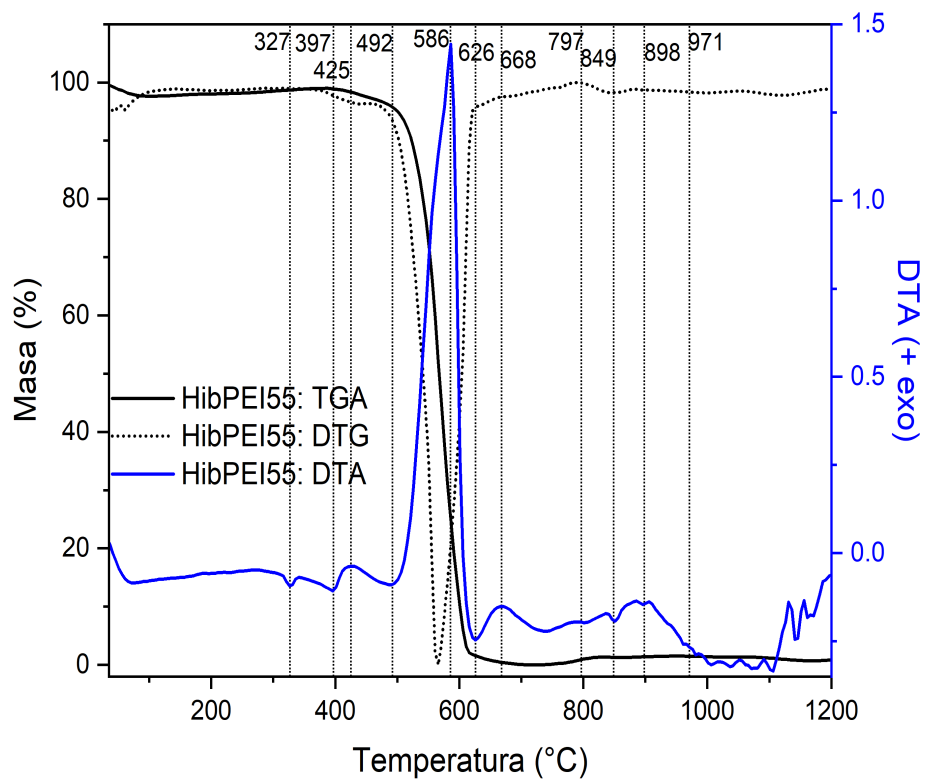


Figura A.7: Análisis termogravimétrico del híbrido HibPEI55.

Bibliografía

- [1] HUANG, S., DAI, L., MAU, A. (2002) *Synthesis and structures of aligned branched carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron (II) phthalocyanine. Physica B*, 323, 336-338.
- [2] WANG, X.B., LIU, Y.Q., ZHU, D.B. (2000) *Honeycomb-like alignments of carbon nanotubes synthesized by pyrolysis of metal phthalocyanine. Applied Physics A*, 71, 347-348.
- [3] KIM, N. S., LEE, Y. T., PARK, J., HAN, J.B., CHOI, Y. S., CHOI, S. Y., CHOO, J., LEE, G.H. (2003) *Vertically aligned carbon nanotubes grown by pyrolysis of iron, cobalt, and nickel phthalocyanines. The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 9249-9255.
- [4] BAILEY, P. S., BAILEY, C. A. (1998) *Química orgánica: conceptos y aplicaciones. (5ta ed.)*. México: Pearson education.
- [5] HARRIS, J. F. P. (2004) *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty first century*, Cambridge: Cambridge University Press.
- [6] GOGOTSI, Y. (2006) *Nanomaterials handbook*. Estados Unidos: CRC Press.
- [7] RADUSHKEVICH, L. V., LUKYANOVICH, V. M. (1952) *The structure of carbon forming in thermal decomposition of carbon monoxide on an iron catalyst. Soviet Journal of Physical Chemistry*, 26, 88-95.
- [8] DAVIS, W. R., SLAWSON, R. J., RIGBY G. R. (1953) *An unusual form of carbon. Nature*, 171, 756.
- [9] BAIRD, T., FRYER, J. R., GRANT, B. (1971) *Structure of fibrous carbon. Nature*, 233, 329.
- [10] OBERLIN, A., ENDO, M., KOYAMA, T. (1976) *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. Journal of Crystal Growth*, 32, 335-349.
- [11] IJIMA, S. (1991) *Helical microtubules of graphitic carbon. Nature*, 354, 56-58.
- [12] HAMADA, N., SAWADA, S., OSHIYAMA, A. (1992) *New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. Physical Review Letters*, 68, 1579-1581.
- [13] ABRAHAMSON, J., WILES, P. G., RHODES, B. L. (1999) *Structure of carbon fibres found on carbon arc anodes, Carbon*, 37, 1873-1874.
- [14] HARRIS, J. F. P. (2004) *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty first century*, Cambridge: Cambridge University Press.

- [15] SAIFUDDIN, N., RAZIAH, A. Z., JUNIZAH, A. R. (2012) *Carbon Nanotubes: A review on structure and their interaction with proteins. Journal of Chemistry*, 1-18.
- [16] LI, F., ZHU, W., ZHANG, X., ZHAO, C., XU, M. (1999) *Shape memory effect of ethylene-vinyl acetate copolymers. Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1063-1070.
- [17] BAUGHMAN, R. H., CUI, C., ZAKHIDOV, ET AL. (1999) *Carbon nanotube actuators. Science*, 284, 1340-1344.
- [18] DEHEER W. A., CHATELAIN A., UGARTE D. (1995) *A carbon nanotube field emission electron source,» Science*, vol. 270, n^o 5239, pp. 1179-1180.
- [19] DILLON A. C., YUDASAKA M., DRESSELHAUS M. S. (2004) *Employing Raman spectroscopy to qualitatively evaluated the purity of carbon single-wall nanotube materials Journal of Nanoscience and Nanotechnology.*, vol. 4, no.7, pp. 691-703.
- [20] JORIO A., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS M. S. (2007) *Carbon Nanotubes: advanced topics in sythesis, structure and properties*, Springer.
- [21] NGUYEN C. V., YE Q., MEYYAPPAN M. (2005) *Carbon nanotube tips for scanning probe microscopy: fabrication and high aspect ratio nanometrology,» Meas. Sci. Technol.*, vol. 16, n^o 11, p. 2138-2146.
- [22] ZHANG M., FANG S., ZAKHIDOV A. A., ET AL. (2005) *Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets, Science*, vol. 309, n^o 5738, pp. 1215-1219.
- [23] MARTIN C. R., KOHLI P. (2003) *The emerging field of nanotube biotechnology, Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 2, n^o 1, pp. 29-37.
- [24] CHE G. L., LAKSHMI B. B., FISHER E. R., MARTIN C. R. (1998) *Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production, Nature*, vol. 393, n^o 6683, pp. 346-349.
- [25] BACHTOLD A., HADLEY P., NAKANISHI T., DEKKER C. (2001) *Logic circuits with carbon nanotube transistors, Science*, vol. 294, n^o 5545, pp. 1317-1320.
- [26] PLANEIX, J. M., COUSTEL, N., ET AL (1994) *Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis, J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, n^o 117, p. 7935.
- [27] O'CONNELL, M. J. (2006) *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, CRC Press, Florida, E.U.A
- [28] PRASEK J., DRBOHLAVOVA J., CHOMOUCKA J., ET AL. (2011) *Methods for carbon nanotubes synthesis—review, Journal of Materials Chemistry.*, vol. 21, pp. 15872-15884.
- [29] SAITO R., FUJITA M., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS M. S. (1992) *Electronic structure of chiral graphene tubules, Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, n^o 18, pp. 2204-2206.
- [30] D. TASIS ET AL (2006) *Chemistry of Carbon Nanotubes Chemistry of Carbon Nanotubes, Chemical Reviews.*, vol. 106, no. February, pp. 1105-1136.

- [31] TERRONES M., TERRONES H. (2003) «The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century,» *The royal society.*, vol. 361, n^o 1813, pp. 2789-2806.
- [32] GROBERT N. (2007) *Carbon nanotubes – importance of clean CNT material for the success of future applications. Rev. Lit. Arts Am.*
- [33] J. V. V. G., RITZ C. K., ET AL. (2000) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.*
- [34] SEETHARAMAPPA J., YELLAPPA S., D'SOUZA F. (2006) *Carbon nanotubes: Next generation of electronic material. Electrochem. Soc. Interface.*
- [35] AHN B. H., PAUL B. K., KARNATI C., MAINARDI D. S., ET AL. (2006) *Micromanufacturing and nanotechnology, Springer.*
- [36] MA P. C., KIM J. K. (2011) *Carbon nanotubes for polymer reinforcement. Taylor & Francies Group, Estados Unidos.*
- [37] GORE J.P, SANE A. (2000) *Flame Synthesis of cArbon Nanotubes. Carbon Nanotubes Siva Yellampalli, IntechOpen.*
- [38] THONESTENSON E.T., REN Z., CHOU T. (2001) *Advances in the science and technology of Carbon Nanotubes and their composites: a Review, 61, 1899-1912.*
- [39] BASIUK M., BASIUK V., BASIUK E., ALVAREZ E., MARTINEZ M., ROJAS A., PUENTE-LEE I. (2013) *Noncovalent functinalization of single-walled carbon nanotubes with porphyrins. Appl. Surf. Sci. 275, 168-177.*
- [40] BASIUK, V. FLORES, L. MEZA, V. OCOTLÁN J., BUCIO L. PUENTE-LEE I., BASIUK E. (2018) *Noncovalent Functionalization of Pristine CVD Single Walled Carbon Nanotubes with 3d Metal(II) phthalocyanines by adsorption from the gas phase. Appl. Surf. Sci.436, 1123-1133.*
- [41] BOTTARI G, TORRE G. DE GULDI, D., TORRES T. (2010) *Covalent and noncovalent phthalocyanine-carbon nanostructires systems: synthesis, phototinduced electron transfer and application, chem rev 110, 6768-6816.*
- [42] JEON I., CHANG D. (2011) *Functionalization of carbon nanotubes. Carbon nanotubes. Nanocomposites 91-110.*
- [43] ÁLVAREZ ZAUCO EDGAR. (2007) *Obtención, modificación y caracterización de peliulas delgadas de fullereno C60 , Tesis doctoral UNAM, México*
- [44] SCHRADER B. ET AL. (1995) *Infrared and raman spectroscopy: methods and applications, Weinheim, Alemania: VCH.*
- [45] <http://uzaktanegitimplatform.com> .Revisada en agosto de 2020

- [46] LANDI B., CRESS C., EVANS C., RAFFAELLE R. (2005) *Thermal oxidation profiling of single-walled carbon Nanotubes* *Chem. Mater* 17, p. 6819-6834
- [47] DELLA F., MENEGHETTI M., MENNA E., (2003) *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct*, 11-25.
- [48] TIAN R., WANG X., LI M., HU H., CHEN R., LIU F., ZHENG H., WAN L., (2008) *Applied Surface Science*, 255, 3294-3299.
- [49] HUANG S., DAI L. (2002) *Microscopic and macroscopic structures of carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron phthalocyanine*. *J. Nanopart. Res.* 4.
- [50] https://www.chemie-biologie.uni-siegen.de/ac/be/lehre/ss11/uebungen-solidstate/summary_of_tg_and_dta.pdf
- [51] LARD S., HERLEM G., LAKARD B., FAHYS B. (2004) *Theoretical study of the vibrational spectra of polyethylenimine and polypropylenimine*. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 685 (2004) 83-87.
- [52] CHÁVEZ VELÁZQUEZ ROSA ANGELINA (2007) *Análisis del potencial del PTFE como sustrato para la fabricación de circuitos impresos en alta frecuencia*.
- [53] GORE J.P, SANE A. FLAME. (2011) *Synthesis of carbon nanotubes, characterization*.
- [54] HERNÁNDEZ Y., HOLGUIN G., BAQUERO M., GOMEZ-BAQUERO F. (2004) *Síntesis de nanotubos de carbono por el método de arco de descarga eléctrica*, *Revista colombiana de física*.
- [55] GUO T., NIKOLAEV P., THESS A. (1995) *Catalytic growth of single-walled carbon nanotubes by laser vaporization*. *Chem Phys Lett*.
- [56] B. DEMENEIX B., BEHR J. (2005) *Polyethylenimine (PEI)*,. *Advances in Genetics*, vol. 53. *Francia*.
- [57] BASIUK E., OCHOA-OLMOS O., CONTRERAS-TORRES F., MEZA-LAGUNA V., ALVAREZ-ZAUCO E., PUENTE-LEE I., BASIUK V. (2011) *Green Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines*.
- [58] FRAGASSA C., GIORGINI L. PAVLOVIC A., ZATTINIB G. (2016) *Acid Aging Effects on Surfaces of PTFE Gaskets Investigated by Thermal Analysis*.
- [59] MEYYAPPAN M. (2005) *Carbon Nanotubes, Science and applications*. *CRC Press*.