

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTOMEROS COMPUESTOS

DE POLIBUTADIENO Y POLIPIRROL



TESIS

Que para obtener el título de

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta

ING. JESÚS ALBERTO HUITRÓN GAMBOA

HERMOSILLO, SONORA

Enero de 2014

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS

A Dios, a quién debo el logro de las metas propuestas y superación de retos presentados.

A mis padres, quienes siempre han transmitido su apoyo, guiándome con sus consejos y estímulos.

A mis maestros y sinodales, por sus enseñanzas, orientación y exigencia, que han fomentado los conocimientos que día a día se van adquiriendo.

A mis compañeros, por su ayuda, apoyo y buenos momentos vividos a lo largo durante este par de años.

ÍNDICE

Lista de figuras	I
Lista de tablas	V
Lista de abreviaciones	VI
Resumen	VII
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Objetivo general	2
1.1.2. Objetivos particulares	3
2. Antecedentes	4
2.1. Historia de polímeros conductores	4
2.2. Teoría de bandas	9
2.3. Tipos de polimerización	13
2.3.1. Química	13
2.3.2. Electroquímica	15
2.3.3. Fotoquímica	15
2.3.4. Por emulsión	16
2.3.5. Por plasma	16
2.4. Sustrato y reactivos	17
2.4.1. Polipirrol	17
2.4.2. Perclorato de cobre (II) hexahidratado	18

2.4.3. Acetonitrilo	19
2.4.4. Tetrahidrofurano	20
2.4.5. Hule nitrilo butadieno	20
2.5. Mecanismo de polimerización	22
2.6. Mecanismo de conducción	24
2.6.1. Portadores de carga	24
2.6.2. Dopaje	25
2.6.3. Hinchamiento del sustrato	27
2.7. Caracterización de polímeros conductores	28
2.7.1. Conductividad	28
2.7.2. Pruebas mecánicas	30
2.7.3. Pruebas cíclicas	32
2.7.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	33
2.7.5. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X	36
2.7.6. Termogravimetría	38
2.7.7. Calorimetría por diferencial de barrido	40
2.7.8. Morfología por microscopio electrónico de barrido	42
2.8. Piezoresistividad	45
2.8.1. Umbral de Percolación	49
3. Experimental	52
3.1. Materiales	52
3.2. Procedimiento de Síntesis	52
3.2.1. Concentraciones de reactivos	52

3.2.2. Instrumental	53
3.2.3. Síntesis	53
3.3. Procedimiento de caracterización	56
3.3.1. Conductividad	56
3.3.2. Pruebas mecánicas	58
3.3.3. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier	58
3.3.4. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X	59
3.3.5. Termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido	59
3.3.6. Morfología por microscopio electrónico de barrido	59
3.3.7. Pruebas cíclicas del compuesto de PPy-NBR	59
4. Resultados y Discusión	61
4.1. Caracterización	61
4.1.1. Conductividad	61
4.1.2. Pruebas mecánicas	62
4.1.3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	65
4.1.4. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X	68
4.1.5. Termogravimetría	72
4.1.6. Calorimetría por Diferencial de Barrido	74
4.1.7. Morfología por microscopio electrónico de barrido	75
4.1.8. Pruebas cíclicas del compuesto de PPy-NBR	78
4.1.9. Factor de sensibilidad o factor de galga	87
5. Conclusiones	89
6. Perspectivas	90

7. Recomendaciones	91
8. Referencias	92
9. Anexos	100

LISTA DE FIGURAS

1. Estructura de polímeros conductores más comunes.	5
2. Tipos de polímeros conductores.	7
3. Clasificación de los materiales en base a su grado de conductividad.	11
4. Reacción general de polimerización del pirrol.	18
5. Estructura del perclorato de cobre II hexahidratado.	19
6. Estructura del acetonitrilo.	19
7. Estructura del tetrahidrafurano.	20
8. Representación de la reacción de síntesis del hule nitrilo butadieno (NBR).	21
9. Mecanismo de polimerización del pirrol.	23
10. Representación de la cadena no dopada.	26
11. Representación de la cadena con polarón.	26
12. Representación de la cadena con polarón bipolarón.	27
13. Intervalos de conductividad de algunos materiales.	30
14. Equipo para esfuerzos mecánicos y curva de comportamiento.	31
15. Representación gráfica de histéresis elástica.	33
16. Ejemplo representativo de un espectro de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.	36
17. Ejemplo de Espectro de XPS.	38

18. Ejemplo de análisis de TGA de PPy.	39
19. Clasificación en análisis de calorimetría por diferencial de barrido.	41
20. Ejemplo de imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido.	44
21. Efecto de la aplicación de una tensión en el comportamiento de las cadenas poliméricas	47
22. Representación de una red ante el status del umbral de percolación.	50
23. Ilustración de un camino percolatante, conectando el centro de la red con la frontera.	50
24. Gráfica que indica los puntos de medición de conductividad longitudinal de las muestras.	57
25. Electrodo preparado.	60
26. Gráficas de Esfuerzo versus Deformación Unitaria de materiales obtenidos de la síntesis 4.	63
27. Gráfica comparativa de la media de ensayos de las muestras de NBR y de PPy-NBR de la síntesis 4	64
28. Espectro de IR para muestra de NBR y de PPy-NBR	66
29. Espectro de IR para el pico de nitrilo de NBR.	67
30. Espectro de IR para el pico de nitrilo del compuesto NBR-PPy.	67
31. Formación de puentes de hidrogeno en el compuesto de PPy-NBR.	68

32. Espectro de XPS completo obtenido de una muestra de PPy-NBR.	69
33. Espectro de XPS correspondiente al componente N 1s de la muestra de PPy-NBR.	69
34. Deconvolución del átomo de N del PPy de la señal obtenida por XPS	70
35. Representación ordenada del arreglo PPy-anión.	71
36. Comparativo del pico de Nitrógeno.	72
37. TGA de muestras de NBR puro y de compuesto PPy-NBR.	74
38. Gráfica de calorimetría por diferencial de barrido para muestras de NBR, PPy-NBR y PPy.	75
39. Micrografía por microscopio electrónico de barrido del compuesto de PPy-NBR con amplificación de 750 veces.	76
40. Micrografía por microscopio electrónico de barrido del compuesto PPy-NBR con amplificación de 2000 veces.	77
41. Micrografía por microscopio electrónico de barrido del compuesto PPy-NBR con amplificación de 3500 veces.	78
42. Gráficas de esfuerzo-deformación y resistencia-deformación unitaria para estiramientos al 22%.	80
43. Gráficas de esfuerzo-deformación y resistencia-deformación unitaria para estiramientos al 44%.	81
44. A Gráficas de esfuerzo-deformación y resistencia-deformación unitaria para estiramientos al 67%.	82

45. Gráficas de esfuerzo-deformación y resistencia-deformación unitaria para estiramientos al 89%.	83
46. Gráficas de esfuerzo-deformación y resistencia-deformación unitaria para estiramientos al 112%.	84 85
47. Comportamiento de resistencia vs. tiempo durante ciclos de estiramiento-relajación para diferentes deformaciones máximas.	86
48. Identificación de zonas elástica y plástica en una gráfica de comportamiento de cambio de resistencia vs. deformación unitaria.	87

LISTA DE TABLAS

1. Propiedades de polímeros conductores.	9
2. Condiciones de Síntesis Realizadas	55
3. Conductividades medidas a muestras de PPy-NBR de diversas síntesis	61
4. Propiedades mecánicas medidas a muestras de PPy-NBR de diversas síntesis.	63
5. Datos de energías y áreas obtenidas de la deconvolución de señales de la muestra de PPy-NBR	72
6. Resultados del factor de galga obtenidos para muestras de PPy-NBR a distintos estiramientos.	88

LISTA DE ABREVIACIONES

ACN	Acetonitrilo
NBR	Poli(acrilonitrilo-co-butadieno)
PANi	Polianilina
PPy	Polipirrol
Py	Pirrol
PT	Politiofeno
THF	Tetrahidrofurano

RESUMEN

La búsqueda de nuevos materiales poliméricos que puedan emplearse como sensores piezoresistivos ha despertado interés de la ciencia en investigaciones que pretenden aplicar su uso en diferentes campos de aplicación.

En este trabajo, polipirrol como relleno conductivo se empleó para preparar compuestos eléctricamente conductivos utilizando poli(acrilonitrilo-co-butadieno) como sustrato, buscando mejorar su resistencia eléctrica y sus propiedades mecánicas, mediante un proceso de polimerización química in situ . Además, se hablará de condiciones de optimización de dispersión y características físicas, como térmicas, de miscibilidad, de resistividad eléctrica, morfología, propiedades mecánicas, factor de sensibilidad y pruebas cíclicas.

Los compuestos se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo, conductividad, pruebas mecánicas, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X, Termogravimetría y calorimetría por diferencial de barrido.

De las pruebas eléctricas obtenidas se obtuvo un buen valor promedio de resistencia, que favorece la respuesta piezoresistiva del compuesto. También, el compuesto arroja una muy buena elongación a la ruptura, lo cual era deseado para este caso.

Entre sus propiedades químicas y físicas, se confirman la presencia de enlaces por puentes de hidrógeno, tolerancia a altas temperaturas y miscibilidad entre el PPy y el NBR.

En el comportamiento cíclico de los compuestos, se detectó una reducción de la histéresis conforme aumenta el número de ciclos efectuados, además, presentaron un comportamiento resistivo lineal a pequeñas deformaciones.

Con base en los resultados de las propiedades antes descritas, se propone al compuesto para su uso como sensor piezoresistivo.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Desde finales de la década de los '70 ha existido un gran interés en la posibilidad de producir polímeros que actúen como conductores eléctricos. Con ello se ha buscado combinar en un mismo material las propiedades eléctricas de un semiconductor con las de un polímero.

La elaboración de estos materiales, a los que se les ha denominado "Polímeros Conductores", ha venido revolucionando de forma significativa a diferentes industrias como son la eléctrica, óptica, médica, mecánica, robótica y electrónica, al combinar excelentes propiedades económicas (de fácil preparación y bajo costo de fabricación), mecánicas (flexibilidad, ligereza, resistencia al impacto) y químicas (resistencia a la corrosión).

Inicialmente los polímeros conductores no eran procesables ni estables, sin embargo, en la actualidad existen polímeros conductores solubles, por lo tanto, fácilmente procesables como los polímeros en forma de polvos, películas o fibras.

Los plásticos aislantes pueden convertirse en conductores eléctricos a través de la incorporación de una capa conductora eléctrica. Esta adición de un polímero conductor dentro de un sustrato o polímero huésped resulta en la combinación de las propiedades mecánicas y eléctricas de ambos polímeros.

Entre de las ventajas reconocidas de los polímeros conductores están su procesamiento rápido, su fácil y barata impresión, el no requerir de la instalación de un cuarto limpio para su elaboración, su flexibilidad, y su elasticidad, la posibilidad de hacerlos en forma de películas o cables y su baja densidad.

Los polímeros electroconductores más estudiados son la polianilina (PANI), el polipirrol (PPY) y el politiofeno (PT), y esto se debe a sus propiedades eléctricas, electroquímicas y ópticas, que les confiere un uso potencial en muchas aplicaciones.

El proyecto de tesis que procederé a realizar estará basado en este tipo de polímeros conductores, más específicamente mediante el uso de polipirrol como polímero conductor y de nitrilo butadieno (NBR) como sustrato.

El polipirrol presenta varias ventajas, tales como su fácil preparación, su bajo costo, su alta conductividad eléctrica, su biocompatibilidad, estabilidad y su fácil aplicación en una diversidad de aplicaciones, como para el presente caso, donde nos permite depositarlo directamente sobre una superficie de sustrato, colocando el objeto en una solución que contiene pirrol y el oxidante.

1.1 Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Establecer un procedimiento o metodología para la preparación por polimerización *in situ* y caracterización de elastómeros compuestos de nitrilo-butadieno y polipirrol, con la finalidad de analizar su factibilidad de uso como dispositivo sensor piezoresistivo.

1.1.2. Objetivos particulares

- a. Elaborar un copolímero de polipirrol (PPy) y hule nitrilo butadieno (NBR) mediante la búsqueda de un método de polimerización química *in situ* que proporcione buenas propiedades del mismo.
- b. Analizar las propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y de morfología de las muestras de PPy y NBR sintetizadas.
- c. Desarrollar pruebas de comportamiento piezoresistivo del compuesto elaborado, para su evaluación como material transductor en sensor electromecánico.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1. Historia de polímeros conductores

Primeramente hay que entender que los polímeros conductores son materiales orgánicos capaces de conducir electricidad. También se les llama "metales sintéticos" debido a sus propiedades similares a las del metal [1].

En 1862, Letheby reportó la primera síntesis electroquímica de un polímero conductor. La oxidación anódica de anilina produce un polímero negro sobre un electrodo que es insoluble en solventes orgánicos comunes y agua [2]. En 1960, un polímero inorgánico explosivo, poli-(nitruro de azufre) (SN)_x, provocó la inquietud de usar polímeros como conductores eléctricos [3]. En 1970, Heeger y MacDiarmid descubrieron un incremento de 10^{11} S cm⁻¹ de la conductividad del poliacetileno por transferencia de carga oxidativa dopada con vapor de yodo [4]. Sin embargo, la baja estabilidad de poliacetileno dopado al aire y la humedad es un factor limitante para las aplicaciones. Derivado de este hallazgo, se inició una nueva era de polímeros conductores con la síntesis de estructuras novedosas para mejorar las propiedades de estos polímeros, entre ellos: polifurano [5], polipirrol [6, 7], poli (p-fenileno) [8], el poli (p-fenileno vinileno) [9], polifluoreno [10], polianilina [11], politiofeno [12], y poliselenofeno [13]. En la Figura 1 se muestran las estructuras químicas de estos polímeros.

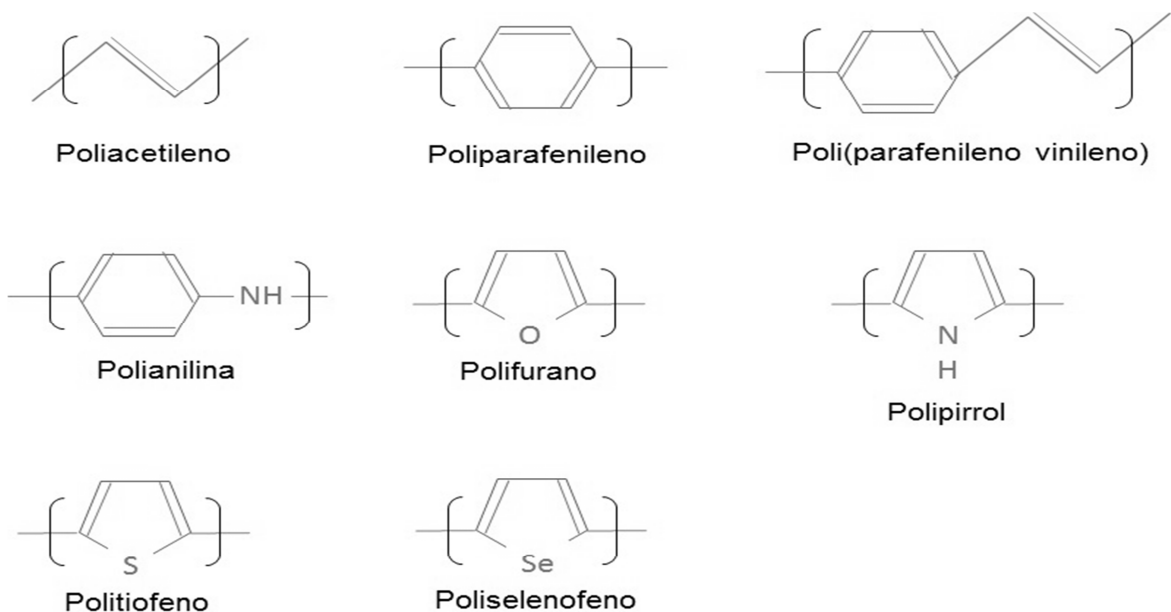


Figura 1: Estructura de polímeros conductores más comunes.

En 1963, Dall'Olio y sus colaboradores iniciaron la síntesis electroquímica de los polímeros conductores y obtuvieron el llamado "negro de pirrol", con una conductividad de 8 S cm^{-1} .

En 1977, de las investigaciones complementarias de Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa y Alan Heeger sobre el aumento de la conductividad del poliacetileno puro en casi 10^{11} veces por dopaje con yodo [3], se identificó que la estructura principal de los polímeros conductores está formada por enlaces simples y dobles alternos entre átomos de carbono. Sus experimentos demostraron la necesidad de "dopar" el polímero a través de su reducción (liberación de electrones al polímero) u oxidantes (tomando electrones de polímero) ya que sin dopaje, las conductividades de los polímeros eran muy pequeñas debido a la localización de los electrones en la estructura principal del compuesto [14].

En 1979 A.F. Díaz [15], mediante electro-polimerización oxidativa del pirrol produjo películas de polipirrol con alta conductividad (10^3 S cm^{-1}). Aunque el polipirrol era estable contra el oxígeno y el agua, su insolubilidad motivó al uso de otros heterociclos (tiofeno, furano, carbazol y anilina).

En 1983, Genies y Bidari [16] estudiaron el mecanismo de generación del polipirrol, concluyendo que dicho mecanismo se lograba por una dimerización de radicales.

En 1986, Satoh y colaboradores [17] lograron mejorar las condiciones de polimerización del polipirrol, llegando a obtener conductividades de 500 S cm^{-1} . Estos autores llegaron a la conclusión de que había una concentración límite de dopante en el polímero.

En la actualidad, los materiales convencionales, como los metales y aleaciones están siendo reemplazados por polímeros en ramas tales como la automotriz, aeroespacial, artículos para el hogar y electrónica. Esto, debido al enorme avance y desarrollo de estos materiales poliméricos, así como de sus técnicas de procesamiento que tienen como objeto mejorar sus propiedades (mecánicas, eléctricas, etc.) conforme a las necesidades en su uso final, buscando esencialmente beneficios en cuanto a costos, dimensiones, pesos (ligereza), flexibilidad, resistencia a la fractura, facilidad de procesamiento y posibilidad de configurarlos en morfologías complejas.

Los polímeros han empezado a utilizarse a un ritmo acelerado en otros aspectos tecnológicos, por ejemplo, como materiales con "inteligencia" integrada a

nivel molecular. Estos “materiales inteligentes” pueden detectar variaciones en un medio específico, procesar la información, y generar una respuesta en consecuencia a la información percibida. Los materiales piezoeléctricos, se encuentran en esta categoría de materiales inteligentes, dado que responden a estímulos externos aplicados mediante el cambio de forma o tamaño que pueden ser provocados por campos eléctricos, cambio de pH, campos magnéticos, luz, etc. A los polímeros “inteligentes” también se les suele llamar como polímeros activos.

En el esquema 1 se puede visualizar como se clasifican los polímeros conductores:

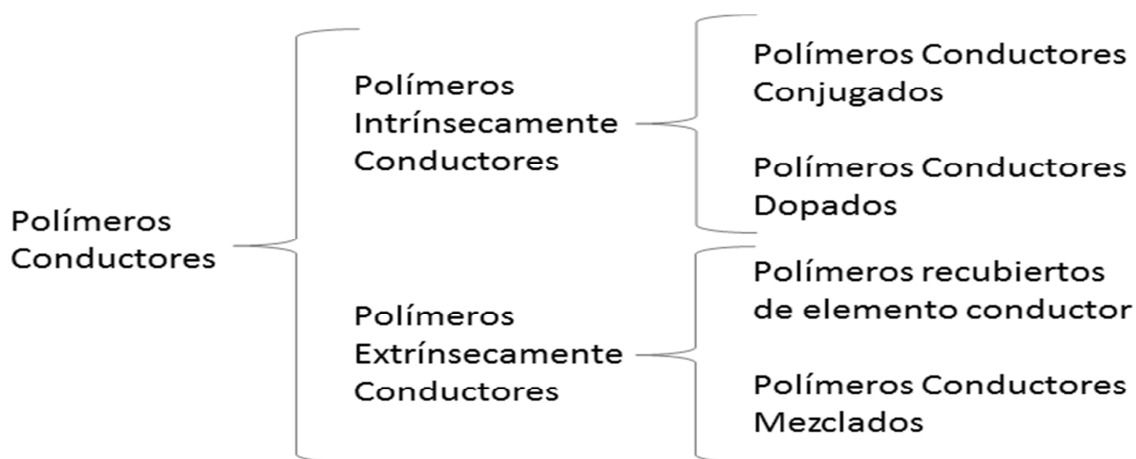


Figura 2: Tipos de polímeros conductores.

Polímeros conductores Pi (π) conjugados

Estos polímeros tienen enlaces dobles o simples alternados a lo largo de la cadena polimérica y cada átomo de carbono está en un estado de hibridación sp^2 . Esta hibridación crea enlaces sigma (σ) covalentes entre los carbonos de la cadena

principal y los de las cadenas ramificadas, dejando un orbital “p” no enlazado (normalmente p_z), lo que genera que estos orbitales se solapen, formando un enlace π .

Polímeros conductores dopados

En estos polímeros, las conductividades pueden incrementarse o disminuirse por proceso de reducción u oxidación. Cuando los polímeros conductores se someten a un proceso de oxidación al añadir un ion de metal alcalino o un aceptor de electrones, la conductividad mejora debido a un dopaje tipo “p”. Por otra parte, algunos polímeros conductores pueden mejorar en conductividad mediante un proceso de reducción al añadir un electrón donador es llamado dopaje tipo “n”.

Polímeros recubiertos de elemento conductor

Esto significa que los polímeros actuarán como un recipiente (sustrato) que sostendrá al elemento de conducción (como el negro de carbono, fibras metálicas, óxidos metálicos, etc.) formando un solo compuesto sólido.

Un término importante a mencionar aquí, dado que forma parte de las propiedades de este tipo de polímeros conductores es el “umbral de percolación”, lo que significa que al añadir una concentración específica del relleno conductivo al polímero sustrato, se pueda iniciar el transporte de carga a través del volumen del material.

Un ejemplo es el negro de carbono, el cual es muy utilizado como relleno conductivo ya que tiene un área superficial muy alta ($1000\text{m}^2/\text{g}$) y propiedades de

porosidad, que lo lleva a buenas conductividades, bajo costo, ligereza en peso y larga vida útil.

Polímeros conductores mezclados

Estos se obtienen al mezclar dos polímeros, uno conductivo con otro convencional, dando como resultado polímeros con propiedades físicas, químicas, eléctricas y mecánicas, superiores a la de los polímeros individuales.

Por ejemplo, adicionando hasta un 40% en peso de un polímero conductivo como el PPy se afectará levemente al material compuesto en cuanto a resistencia a la tensión y se obtendrá una mayor resistencia al impacto que la que puede lograrse en un material relleno con una carga de 10% en peso de negro de carbono. Ambos compuestos se emplean para protección electromagnética. [18]

Algunas propiedades de los polímeros conductores se comparan con aquellas de los materiales orgánicos en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades de polímeros conductores [19]

Propiedad	Material Inorgánico	Polímeros Conjugados
Conductividad	Alta	Baja
Estructura	Atómica	Molecular
Resistencia Térmica	Buena	Pobre
Resistencia Química	Buena	Pobre
Procesabilidad	Mala	Buena
Límites nanométricos	Existen	No existen
Diversidad	Limitada	Infinita
Disponibilidad	Limitada	Infinita

Para nuestro caso, se estudiará al polipirrol, el cual posee una gran gama de aplicaciones comerciales debido a su buena estabilidad ambiental, su fácil síntesis y su mayor conductividad comparado a otros polímeros conductores [20].

Compuestos de PPy a menudo pueden ser utilizados como biosensores [21, 22], sensores de gas [23, 24], nanocables conductivos [25], microactuadores [26], revestimientos anti-electrostáticos [27], sólidos condensadores electrolíticos [28, 29], ventanas y pantallas electrocrómicas [30], empaquetamiento de pilas poliméricas [30], dispositivos electrónicos [31] y membranas funcionales [32]., etc.

Los compuestos o películas recubiertas de PPy poseen muy buena estabilidad térmica y se pueden incorporar a un buen nivel en compuestos de carbono [33]. El PPy se puede preparar fácilmente ya sea por oxidación química o por polimerización electroquímica del pirrol. Sin embargo, el PPy en estado conductor es insoluble e infusible, lo que restringe su procesamiento y aplicación en otros campos. También polímeros basados en PPy se utilizan para cargar y/o liberar fármacos y biomoléculas [34]. Mezclas de polímeros basados en PPy ayudan a proteger contra la corrosión de metales [35]. Otra aplicación es como adhesivos, esto se logra al adherir PPy a hierro o acero tratado con ácido nítrico [36].

2.2. Teoría de bandas

Algunos enfoques se han utilizado para explicar el origen de la conductividad en los polímeros conductores. Bredas y Street [XX], en 1985 utilizaron la teoría de bandas de los sólidos para determinar inicialmente la clasificación de la conductividad de los polímeros conductores. En general, los materiales se pueden

clasificar en tres categorías en función de su conductividad eléctrica: aislantes, semiconductores y conductores, basado en el modelo energético de banda prohibida. En este análisis hay dos bandas de energía, una banda de valencia y la banda de la conducción. Una banda de valencia corresponde a los niveles de energía electrónicos ocupados y una banda de conducción es equivalente a los niveles de energía no ocupadas. La diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia más externa y la parte inferior de la banda de conducción se conoce como la brecha de banda o banda prohibida (se utilizará este último término), E_g , como se muestra en la figura 3.

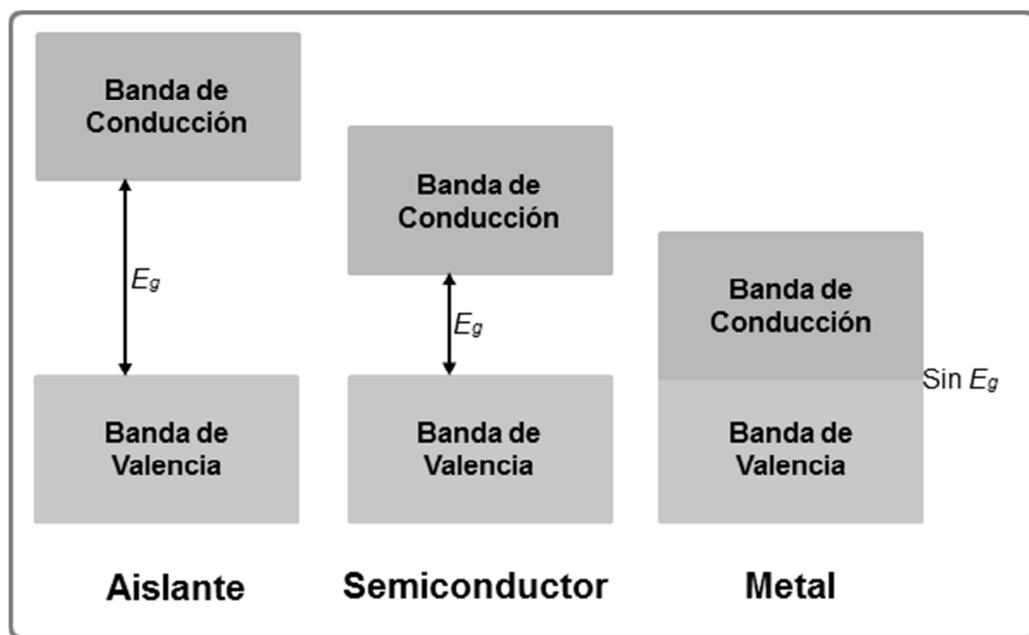


Figura 3: Clasificación de los materiales en base a su grado de conductividad

[37].

La conductividad surge debido a la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Para conductores (normalmente metales), la banda de valencia se solapa con la banda de conducción, es decir, $E_g \approx 0$ eV, por lo que la banda de conducción está ahora parcialmente llena de electrones. Para semiconductores existe un pequeño espacio entre las bandas de valencia y de conducción, donde $E_g \approx 1.0$ eV, como resultado de que los electrones pueden ser excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción a temperatura ambiente. Sin embargo, para los aislantes, los electrones en la banda de valencia están separados de la banda de conducción por una banda prohibida grande, en donde $E_g \geq 10$ eV, y por consiguiente es difícil excitar los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Bredas y Street [xx] establecieron que la banda prohibida, E_g , para los polímeros conductores se encontraba en la región de 1.0 eV, por esta razón, los polímeros conductores fueron clasificados como semiconductores. Sin embargo, la conductividad asociada con polímeros conductores no se puede explicar completamente con el uso de este modelo de la teoría de banda.

Actualmente, se acepta de forma general que la naturaleza conductora de los polímeros surge de la formación de diversos estados redox tras la oxidación de la cadena principal conjugada. Esto es debido a la formación de portadores de carga móviles, que se denominan polarones y bipolarones, los cuales se explicarán más adelante.

2.3. Tipos de polimerización

2.3.1. Química

Reacción que consiste en unir a un monómero ya sea por vapor, absorción o recubrimiento con un polímero convencional, para posteriormente agregar un agente oxidante cuyo potencial corresponda al del monómero y tener como resultado la polimerización del compuesto. Suelen utilizarse solventes mezclados tanto en las soluciones de monómero como de oxidante, lo que provoca alteración de los valores de conductividad. En contraparte, se presenta la dificultad de poder controlar con precisión el espesor del compuesto polimerizado.

Hay dos métodos químicos o métodos de polimerización *in situ* con los que se pueden obtener compuestos de PPy. En uno de estos se forma una película de sustrato mezclada primeramente con el agente oxidante, seguido de agregar el monómero a dicha película. Ejemplos de este proceso lo han realizado Yosomiya et al [37] quienes prepararon compuestos de PPy / Polialcohol de polivinilo. Kelkar et al [38] prepararon una película de Nylon 6 que disolvieron en ácido fórmico que contenía cloruro de cobre y posteriormente mediante polimerización oxidativa de pirrol *in situ* se crearon compuestos de PPy / Nylon 6.

El segundo método es para polimerizar pirrol por medio de un oxidante en presencia de un polímero con un emulsionante o un estabilizador estérico, seguido por precipitación, secado y moldeo en diversas formas. Ruckerstein et al [39] sintetizaron un látex de PPy/Poli-(metil metacrilato) (PMMA) preparando primeramente una emulsión de PMMA con dodecil-sulfato de sodio como

estabilizante, seguido por la polimerización *in situ* de pirrol. Armes et al [40-42] prepararon coloides de PPy por medio de la polimerización por oxidación de pirrol en presencia de polímeros solubles en agua tales como poli-(vinil-pirrolidona), poli-(vinil alcohol-co-acetato) que funcionaron como estabilizadores estéricos. Omastova et al [43] preparó compuestos de PPy con polietileno, polipropileno o poli-(metil metacrilato) por un método de modificación química, que resulta en una estructura tipo red de PPy incrustado en la matriz polimérica aislante. Sol y Ruckerstein [44] sintetizaron compuestos de hule de tres bloques PPy/(estireno-butadieno-estireno) vía la formación de una primera emulsión invertida mediante la dispersión acuosa de FeCl_3 en una solución orgánica de hule y un surfactante no iónico, seguido de la adición de una solución de pirrol por goteo para formar compuestos de PPy. Zoppi et al [45] obtuvieron redes semi-interpenetradas de polímero de PPy/hule de etileno-propileno-dieno (EPDM) mediante la polimerización por oxidación de pirrol utilizando dos métodos. En el primer método, el EPDM contenía polvo de CuCl_2 y peróxido de dicumilo ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$) y se obtuvo un compuesto mediante mezcla mecánica, entrecruzamiento por calentamiento y exposición a vapores de pirrol. En el segundo método el compuesto de EPDM entrecruzado fue hinchado (expandido) en una solución de FeCl_3 /tetrahidrofurano y se expuso a vapores de pirrol.

Para el caso de la presente tesis y con algunas variaciones, nos basamos en el proceso de síntesis presentada por Inoue et al [46], donde se prepararon dos soluciones, una de perclorato de cobre II (a diferentes concentraciones) con acetonitrilo y otra de pirrol (a diferentes concentraciones) con acetonitrilo, éstas se

mezclaron y filtraron para obtener un polvo negro conductivo. Posteriormente se agregó THF para analizar el comportamiento del polímero.

2.3.2. Electroquímica

Semejante a la polimerización química, con la variante de que el polímero convencional absorbe o es recubierto por el monómero en un electrodo de metal, el cual se encuentra sumergido en una solución que contiene un solvente, un electrolito y el monómero (Py, Anilina, Tiofeno, etc.). La polimerización inicia al pasar un flujo de corriente anódica en la disolución antes descrita, formando una película polimérica de color negro sobre el ánodo, donde se llegan a obtener altos valores de conductividad de forma intrínseca en la cadena del polímero. Este proceso se efectúa con relativa rapidez.

2.3.3. Fotoquímica

La polimerización fotoquímica o fotoiniciada se presenta al irradiar con luz ultravioleta o visible a los monómeros del compuesto, generando los radicales con los que se iniciará el proceso. Existen 2 caminos para lograrlo:

- 1) Se excita a algunos compuestos del sistema y mediante absorción de energía se logra la futura descomposición en radicales.
- 2) Se excita a algunos compuestos, estos a su vez interactuarán con un segundo compuesto (por transferencia de energía o por reacción redox) para formar radicales derivados de cualquiera de los 2 compuestos.

En ocasiones se utilizan sustancias fotosensibilizadoras, que tienen el objetivo de acelerar la velocidad de polimerización fotoiniciada o desplazar la longitud de onda a la que se produce la polimerización [47].

2.3.4. Por emulsión

La polimerización en emulsión es una polimerización heterogénea en medio líquido, que requiere una serie de aditivos con funciones específicas, como el emulsificador, controladores de pH, reguladores de tensión superficial, reguladores de polimerización (modificadores) y activadores. El iniciador debe ser soluble en agua, no así el monómero en su totalidad. El emulsificante tiene como objetivo formar micelas, de tamaño entre 1 nm y 1 μ m, donde el monómero quedará contenido. Algunas micelas son activas, o sea, la reacción de polimerización se procesa dentro de ellas, mientras que otras son inactivas (gotas de monómeros).

A medida que la reacción ocurre, las micelas inactivas suplen a las activas con monómero, que crecen hasta formar gotas de polímero, originando posteriormente el polímero sólido. La polimerización en emulsión tiene una alta velocidad de reacción y conversión, siendo fácil de controlar la agitación y temperatura. Los polímeros obtenidos con esta técnica son de altos pesos moleculares y son difíciles de purificar por la cantidad de aditivos adicionados.

2.3.5. Por plasma

La polimerización por plasma se produce cuando a un monómero gaseoso se le aplica una descarga eléctrica a bajas presiones en condiciones que originen el plasma. En ocasiones se calienta o se coloca en un campo de radiofrecuencia para

ayudar en la creación del plasma y en estas condiciones, una gran variedad de moléculas orgánicas de alto peso molecular sufren la polimerización. Además, ofrece un método potencialmente único de formación de películas delgadas de polímero. Sobre su mecanismo de propagación parecen implicar tanto a las especies iónicas como radicales. Tiene usos para condensadores de película delgada, recubrimientos antireflejantes y diversos tipos de membranas delgadas [48].

2.4. Sustrato y reactivos

2.4.1. Polipirrol

El pirrol es un compuesto heterocíclico, compuesto de un anillo construido por dos o más tipos de átomos, los heteroátomos más frecuentes son oxígeno, azufre y nitrógeno, siendo este último el que corresponde al Py, cerrando el ciclo con los otros cuatro átomos de carbono, unidos por enlaces σ . Los heteroátomos deben tener dos electrones para poder donar a la nube electrónica y volverse aromáticos. La molécula de Py es planar con ángulos de enlace de 120° .

Cada átomo del anillo, proporciona un electrón para cada enlace σ , quedándole a cada átomo de carbono del anillo un electrón, mientras que el nitrógeno aporta sus dos electrones libres. Todos estos electrones ocupan orbitales p que al traslaparse entre sí, generan orbitales moleculares o nubes π , uno por encima y otro por debajo del plano del anillo. Como el par de electrones sobre el nitrógeno se encuentra comprometido en la nube π , el Py se comporta como una base muy débil.

El polipirrol (PPy) se forma al oxidar monómeros de pirrol que en conjunto con contraiones presentes en la cadena principal, generan un polímero inherentemente conductor (Figura 4). Comúnmente esta oxidación y dopaje se realiza por las técnicas de electropolimerización o de polimerización química.

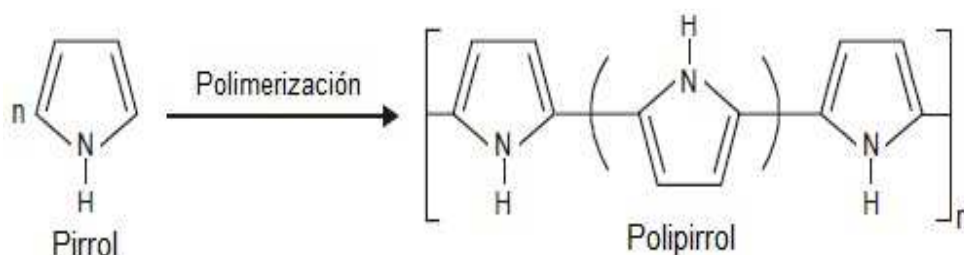


Figura 4: Reacción general de polimerización del pirrol.

La conductividad de PPy disminuye con el tiempo por lo que se considera que no es estable, proceso que varía en función de la temperatura y naturaleza de los dopantes. Se piensa que la pérdida de conductividad es debida a la difusión de oxígeno en el polímero [14] donde puede reaccionar para formar grupos funcionales como carbonilos que interrumpen la cadena π conjugada.

2.4.2. Perclorato de cobre (II) hexahidratado

Los percloratos tienen una función común de ser oxidantes fuertes, pero deben mantenerse alejados de cualquier material reducible y del calor excesivo. Existe una variada gama de percloratos, sin embargo, los de tipo metálico tienden a ser más estables que los percloratos orgánicos.

La Figura 5 muestra la estructura de este reactivo.

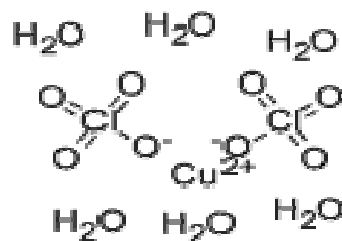


Figura 5: Estructura del perclorato de cobre II hexahidratado

2.4.3. Acetonitrilo

Es un líquido incoloro conformado por el nitrilo orgánico más simple y químicamente se trata de un compuesto formado por dos átomos de carbono, de los cuales uno corresponde a un metilo y el otro a un grupo ciano (Figura 6).

Se utiliza como solvente polar aprótico, es decir, corresponde a un tipo de solvente que no dan ni aceptan protones y una de sus aplicaciones es en la purificación del butadieno. En el laboratorio, se emplea como solvente de polaridad media que sea miscible con agua y tenga una gama líquida conveniente.

También se utiliza en la preparación de farmacéuticos, compuestos impermeabilizantes, agentes antiestáticos, detergentes, polímeros, tintes intermedios y para investigación química. Es popular en caracterizaciones de voltametría cíclica debido a que posee una alta constante dieléctrica. [49]

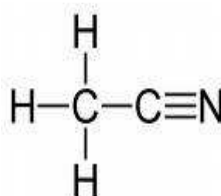


Figura 6: Estructura del acetonitrilo.

2.4.4. Tetrahidrofurano

THF es un solvente aprótico (no tiene enlaces O-H o N-H y no dona ni acepta protones), cuya estructura se presenta en la Figura 7. También es moderadamente polar por lo que se puede disolver en diversos compuestos polares y no polares. En ocasiones se utiliza cuando se requiere un punto de ebullición alto del solvente.

El THF a menudo se emplea en la ciencia de los polímeros, al usarse para disolver hule previo a determinar su masa molecular mediante cromatografía de permeación de gel. También, el THF se ha utilizado con ácidos fuertes para ayudar en la polimerización lineal del compuesto llamado poli-(tetrametileno éter) glicol (PTMEG), cuyo uso es en la preparación de fibras de poliuretano elastoméricas como Spandex [50].

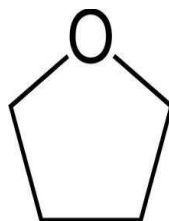


Figura 7: Estructura del tetrahidrafurano.

2.4.5. Hule nitrilo (Poliacrilonitrilo-co-butadieno/NBR)

El hule de nitrilo es un copolímero elastomérico formado de unidades de acrilonitrilo y butadieno, preparado mediante sistemas de emulsión, con propiedades de baja solubilidad, alta resistencia a la tensión, baja capacidad de hinchamiento y resistencia a la abrasión o ataques químicos aun después de inmersión en gasolina o aceites.

Se utiliza en tanques de combustible o tubos de gasolina como un adhesivo y en forma de látex para impregnar papel y textiles.

En la Figura 8 puede observarse el proceso de copolimerización.

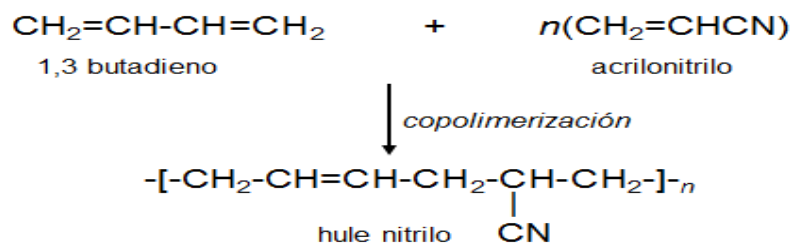


Figura 8: Representación de la reacción de síntesis del hule nitrilo butadieno (NBR).

Se emplea como sustrato ya que posee buena miscibilidad con polímeros conductores, además, el desarrollo de la tesis está enfocado a la utilización del compuesto como un sensor piezo-resistivo, por lo que es necesaria la utilización de un elastómero para estos fines.

Los elastómeros son polímeros cuya principal característica es que alcanzan una gran deformación elástica cuando se les aplica una fuerza. Esta deformación puede desaparecer completamente cuando se elimina el esfuerzo aplicado y difícilmente se deforman permanentemente. En estos materiales la cadena polimérica se encuentra enrollada debido al arreglo *cis* de los enlaces, lo que permite que se alargue al aplicar una fuerza, ya que se estaría desenredando la cadena lineal. Al dejar de ejercerse la fuerza, la cadena vuelve a enrollarse, retornando a sus condiciones originales.

2.5. Mecanismo de polimerización

Los monómeros aromáticos como el pirrol, Furano, Tiofeno, etc., pueden producir películas oxidadas electroactivas y conductoras a muy bajos potenciales positivos, además son susceptibles a la sustitución electrofílica, debido a que los carbonos de los anillos son la parte negativa de la molécula del pirrol, que la hacen susceptible al ataque electrofílico, pero queda inactiva para ataques nucleofílicos. Estas características principalmente determinan que el proceso de formación de polímeros conductores se lleven a cabo por vía catión radical.

En la iniciación o primer paso se forma un catión monómero radical por oxidación, tal como se observa en la Figura 9.

La propagación se logra a partir de la combinación de dos monómeros de cationes radicales (u oligómeros) seguido por la pérdida de dos iones de hidrógeno. El enlace formado estará en la posición 2 del anillo de pirrol, formando un 2,2-bipirrol ya que los pirroles 2,5-disustituídos no polimerizan y los pirroles 2-monosustituídos sólo forman dímeros. La propagación continuará por re-oxidación del bipirrol y la futura incorporación de monómeros radicales.

La terminación ocurrirá cuando no existan más monómeros presentes para la polimerización oxidativa o se adicione alguna cadena polimérica secundaria que provoque la culminación de la cadena principal de PPy. Un ejemplo de una reacción de terminación es la reacción con agua para formar el grupo amida.

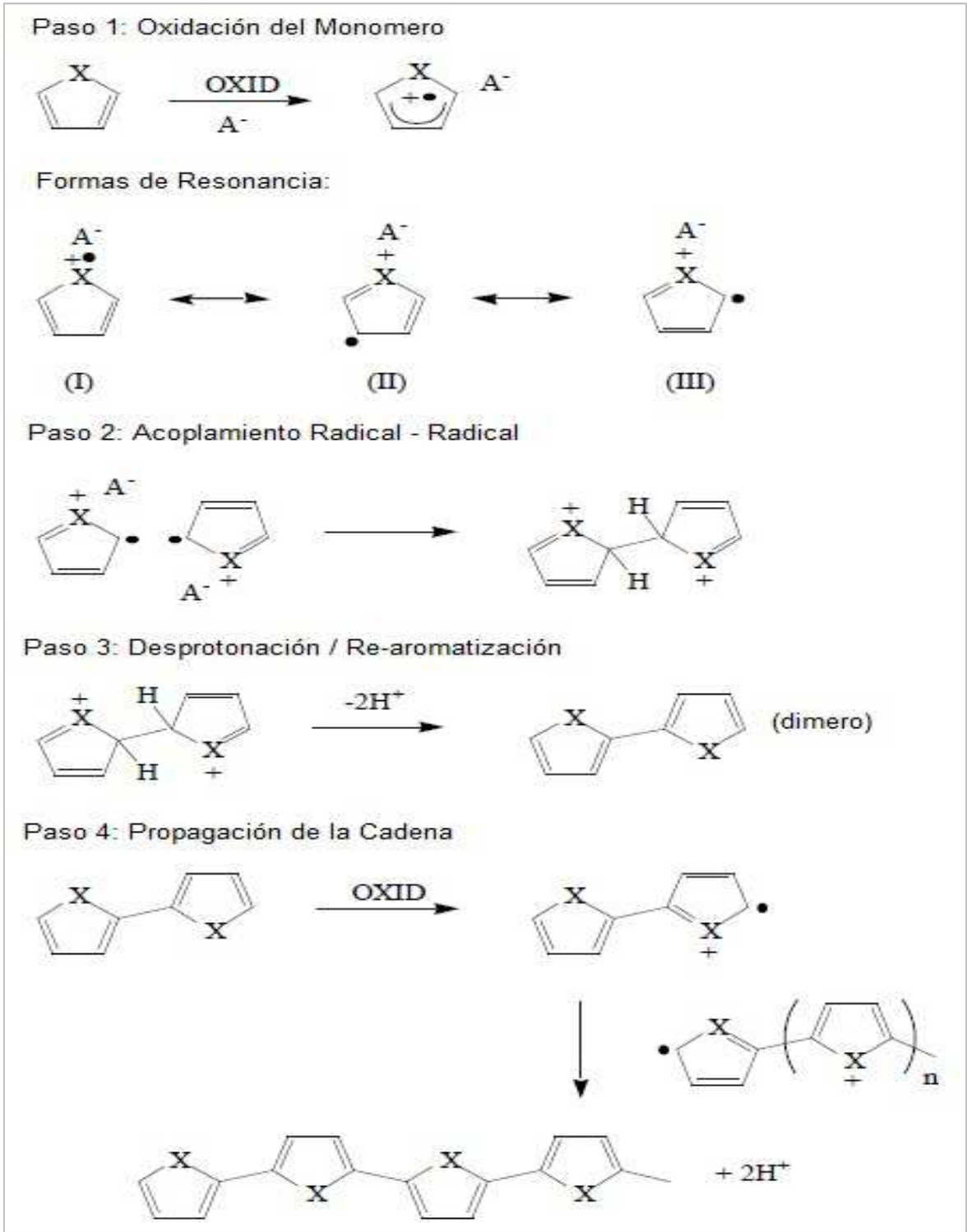


Figura 9: Mecanismo de polimerización del pirrol [51].

La forma final de polipirrol es la de una estructura conjugada larga como se ve en la Figura 51. El polímero tiene estructuras de resonancia que se asemejan a las formas aromáticas o quinoide. En este estado neutro, el polímero no es conductor y sólo se convierte en conductor cuando se oxida.

2.6. Mecanismo de conducción

2.6.1. Portadores de carga

Los polímeros conductores son partículas que conducen corriente sin tener una banda (de valencia o de conducción) parcialmente vacía o parcialmente llena. Dependiendo del tipo de estructura polimérica que posean, será la forma en que se moverán las cargas eléctricas, pudiendo realizarse de dos formas:

- a) Las cargas fluyen por las cadenas principales del polímero (intra-conductividad), lo que se identifica como conductividad local.
- b) Las cargas circulan por todas y cada una de las cadenas del polímero (Inter-conductividad), esto se reconoce como conductividad global debido a que las cargas fluyen por todo el material.

Se denomina portadores de carga a huecos creados por la ausencia de electrones, siendo estos huecos los encargados de llevar las cargas (aceptar electrones) que recorrerán todo el polímero. Dichas cargas están asociadas con el estado oxidado (portadores de carga tipo P) y se deslocalizan sobre varias unidades de pirrol, formando un radical catiónico (polarón) o un dicatión (bipolarón), en tanto

que la adición de un electrón a la banda de conducción forma un anión radical. La movilidad de estos portadores unido a la presencia de una banda prohibida reducida provoca que los polímeros se comporten como semiconductores.

2.6.2. Dopaje

El proceso llamado dopaje se emplea en los polímeros conductores para variar las conductividades de polímeros conjugados. Esta variación puede ser de varios órdenes de magnitud y como se mencionó anteriormente, un polímero puede llegar a conducir electricidad como un metal, aunque posea propiedades aislantes mediante un proceso de desdopaje del polímero, que no es otra cosa más que eliminarle o añadirle electrones.

Si un electrón se retira de la parte superior de la banda de valencia en un átomo de carbono de un polímero semiconductor, como en el poliacetileno o polipirrol, el vacío o hueco que se genera no se deslocaliza completamente, como se esperaba en base a la teoría de bandas, sino que se obtiene un catión radical.

El proceso de dopaje puede definirse como la formación intencional de impurezas tales como radicales, cationes y aniones sobre la estructura del polímero, esto es, al introducir carga en la cadena de un polímero dopado produce un pequeño cambio en la posición de los átomos que conduce a un cambio en la estructura electrónica del polímero dopado, esto provoca la presencia de nuevos estados energéticos, normalmente llamados defectos con energías que se sitúan entre la banda de valencia y de conducción. Estos defectos reciben el nombre de solitones, polarones y bipolarones (Figuras 10 a 12), siendo responsables de los notorios

cambios que se producen en las propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas de los materiales dopados [52]. Es importante mencionar que estos defectos requieren de la presencia de un contraanión para neutralizar la carga eléctrica (por ejemplo el ion ClO_4^-) mediante atracción de fuerzas de Coulomb [53].

A un catión radical que está parcialmente deslocalizado en la cadena del polímero recibe el nombre de polarón y tienen espín de $1/2$. Cuando se remueve un segundo electrón del polímero oxidado teniendo presente ya a un primer polarón, puede ocurrir que se forme un segundo catión radical o segundo polarón en un segmento diferente de la cadena, es decir, alejado e independiente del primero, o en otro caso, donde este segundo polarón interactúe con el primero, es decir, actúe como un par, formando lo que se conoce como bipolarón, cuyo espín es de 0.

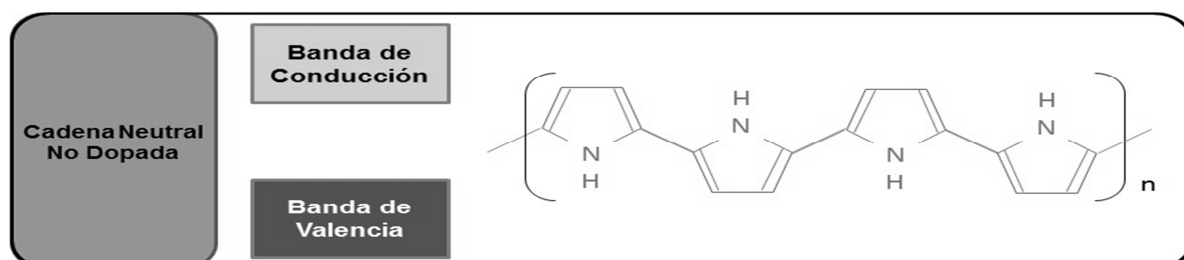


Figura 10: Representación de la cadena no dopada.

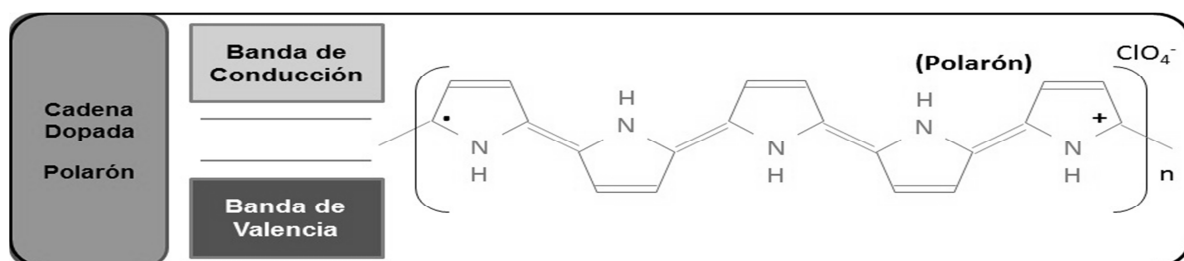


Figura 11: Representación de la cadena con polarón.

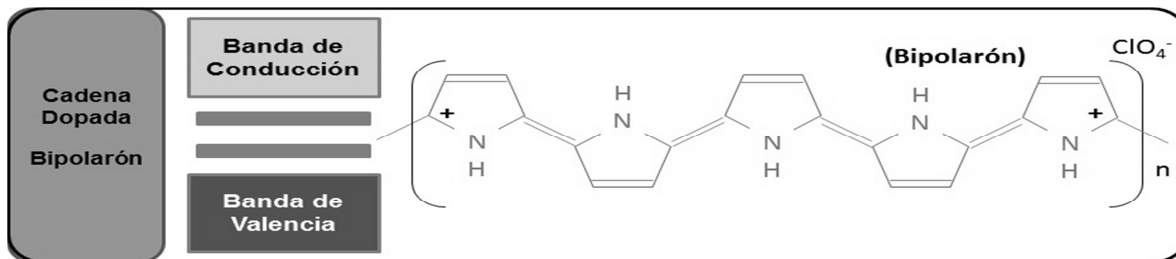


Figura 12: Representación de la cadena con bipolarón.

Los polarones o bipolarones dependen del nivel de dopaje, de la estructura de cadena conjugada, de las interacciones inter-cadena, del desorden, etc., y se mueven a lo largo de la cadena.

Si se forman una gran cantidad de bipolarones, se tiene como resultado un alto dopaje, sus energías pueden traslaparse en los bordes, lo que crea bandas de bipolarón estrechas en el intervalo de la banda [54].

Un problema importante con el dopaje por polimerización química es el control del grado del proceso de dopaje. Para nuestro caso, al usar perclorato de cobre $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ como oxidante, se mezcla con Acetonitrilo a temperatura ambiente, con el fin de que la precipitación PPy-Cl sea casi inmediata.

2.6.3. Hinchamiento del sustrato

Cuando una red tridimensional de un polímero se sumerge en un solvente, se hincha, y es el paso previo a la solubilización. Si el polímero está entrecruzado como el hule vulcanizado, no puede disolverse y se alcanza el equilibrio de hinchamiento. Al hincharse el hule con el solvente (en este caso THF), las cadenas del polímero se

expanden estirándose y el grado de hinchamiento depende de las interacciones polímero solvente así como del número de nudos de la red [55].

El propósito aquí es lograr la expansión de la matriz del polímero de sustrato, con el fin de lograr que al estirar las cadenas enredadas de este polímero, las moléculas de Py que se adicionen durante el proceso de polimerización se impregnen o penetren en el mayor grado posible al sustrato.

Estudios de producción de PPy indican que el tiempo y el tipo de sustrato empleado influyen en la morfología final de la película [56,57].

2.7. Caracterización de polímeros conductores

2.7.1. Conductividad

Empezaremos mencionando el fundamento de la ley de Ohm, la cual establece que la intensidad de la corriente que circula entre dos puntos de un circuito eléctrico es proporcional a la tensión eléctrica entre dichos puntos. Descrita matemáticamente mediante la ecuación:

$$I = V / R$$

Donde I es la corriente eléctrica, V la tensión o potencial eléctrico y R la resistencia del material. De esta ecuación podemos despejar el valor de resistencia, la cual está ligada a las características físicas del material, a través de su resistividad, que se encarga de detectar la facultad inherente del material a afectar o mermar el flujo de corriente que circula en él. Se detalla su ecuación:

$$\rho = (R A) / l$$

Donde ρ es la resistividad, A es el área transversal (en m^2) y l la longitud (en m).

La conductancia G corresponde al inverso de la resistencia (se mide en (S) Siemens) y la conductividad σ , al recíproco de la resistividad, medida en S cm^{-1} .

$$G = 1 / R = l / V$$

$$\sigma = 1 / \rho$$

La conductividad σ es la capacidad de los materiales para permitir el paso de una corriente eléctrica a través de ellos. En las soluciones, la corriente es transportada por cationes y aniones, mientras que en los metales o polímeros conductores se lleva por los electrones. Valores reportados de conductividad pueden observarse en la Figura 13.

La conductividad eléctrica depende de factores como:

- Concentración o número de portadores de carga, n .
- La movilidad de los iones o electrones, μ .
- Valencia de iones o electrones, q .
- Temperatura.

Desde un punto de vista molecular, la conductividad se puede calcular mediante la ecuación:

$$\sigma = n q \mu$$

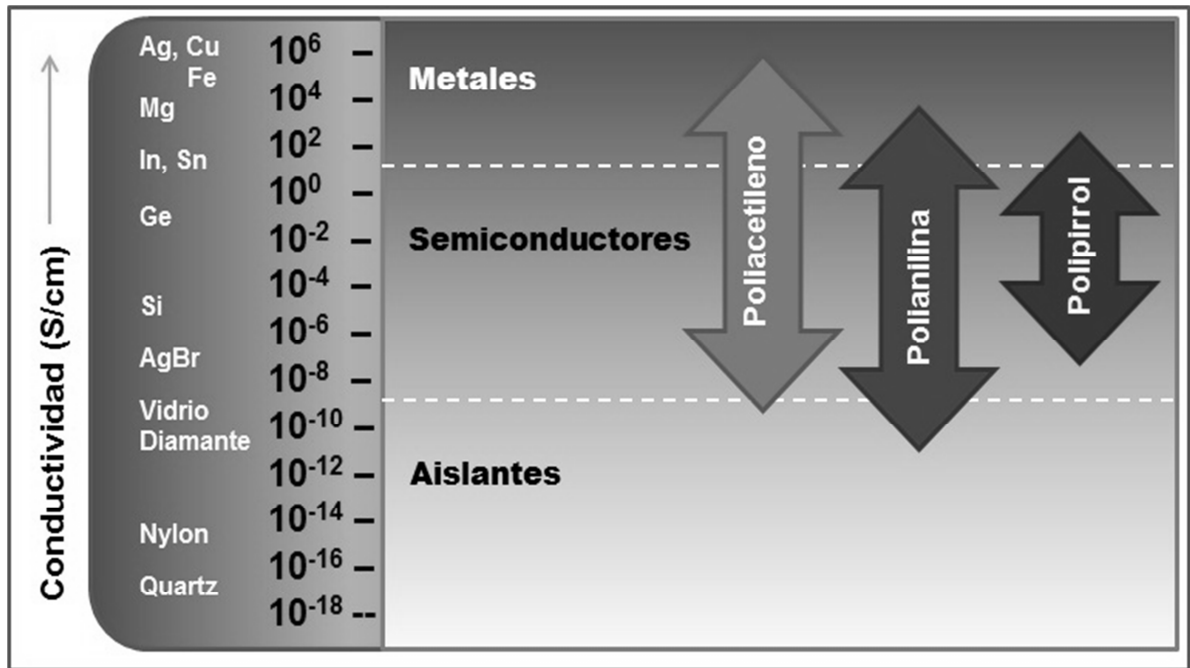


Figura 13: Intervalos de conductividad de algunos materiales [19].

2.7.2. Pruebas mecánicas

Las pruebas mecánicas de un material detallan distintas respuestas que genera una muestra de material cuando se le aplica una tensión, compresión o cizalla.

La prueba de tensión, que es la que utilizaremos (ver Figura 14), consiste en estirar una muestra mediante una fuerza aplicada para conocer su comportamiento de deformación elástica (cuando el material retorna a su tamaño y forma original al dejar de aplicársele la fuerza externa) o su deformación permanente (cuando el material no retorna a su tamaño y forma original o se le deforma hasta que sufre una

ruptura). Esta prueba generará una gráfica del comportamiento del esfuerzo relacionado con la deformación unitaria obtenida [58].

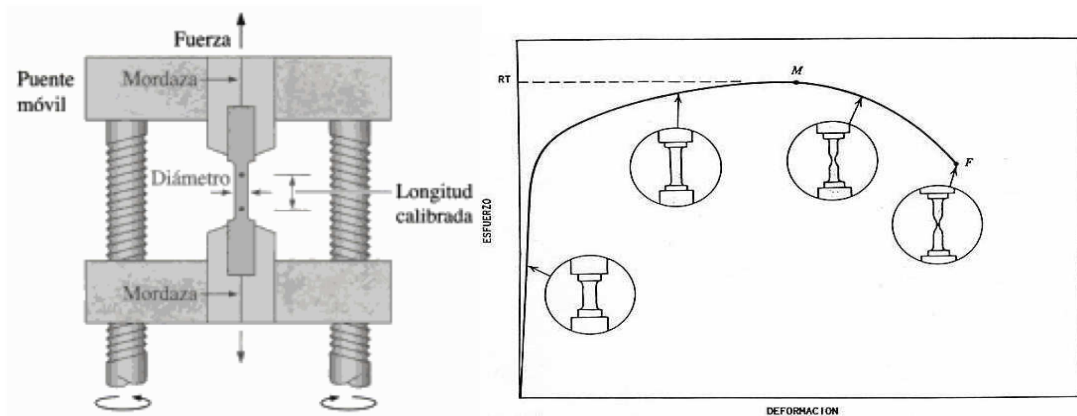


Figura 14: Equipo para esfuerzos mecánicos y curva de comportamiento [59,60].

Esfuerzo (σ) se define como la intensidad de fuerza sobre el área en la que se aplica y se puede expresar en Pascales (Pa). En tanto, la deformación unitaria (δ) se identifica como el cambio de dimensión por unidad de longitud y no tiene unidad de medida (en ocasiones se expresa como cm/cm, pulg/pulg, etc.) [58].

En muchos materiales, el esfuerzo y deformación unitaria siguen una ley lineal. La pendiente observada en la sección lineal de la curva esfuerzo contra deformación unitaria a tensión es denominada Modulo de Young o Módulo elástico (E) y se puede medir en unidades de Pascales [59].

A continuación se muestran las ecuaciones para calcular el esfuerzo y deformación unitaria (Ley de Hooke):

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

$$\varepsilon = \frac{\delta}{l_0} = \frac{l_f - l_0}{l_0}$$

Donde F es la fuerza aplicada, A el área donde se aplica la fuerza, l_f la longitud final y l_0 la longitud inicial [58].

El módulo de Young se determina en la región elástica como sigue:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

2.7.3. Pruebas cíclicas

Las pruebas cíclicas, están relacionadas con las pruebas mecánicas, se realiza una prueba de esfuerzo deformación pero únicamente en la zona elástica del material, ya que no se busca que llegue a la deformación plástica. Una vez que se llega al punto máximo de estiramiento definido, se deja de aplicar la fuerza en forma paulatina y a la misma velocidad con que se aplicó la deformación por la tensión (en el proceso de estiramiento), hasta regresar a un valor nulo de fuerza, esto es, que la muestra retorne lo mayor posible a sus condiciones iniciales, como se observa en la Figura 15. Con esto concluye un ciclo y la prueba se repite de la misma forma el número de ciclos que se establezca o decida.

Esta prueba genera un comportamiento de histéresis viscoelástica, ya que difícilmente el material se comportará de forma idéntica durante la tensión y relajación del mismo. La Compañía Instron define a la histéresis elástica como la diferencia entre la energía de deformación necesaria para generar un esfuerzo determinado en un material y la energía elástica en dicho esfuerzo [95]. La diferencia

entre el área bajo la curva esfuerzo-deformación de los procesos de carga y relajación es equivalente a la energía disipada como calor en un material en un ciclo de ensayo dinámico. La histéresis elástica dividida por la energía de deformación elástica es igual a la capacidad de amortiguación.

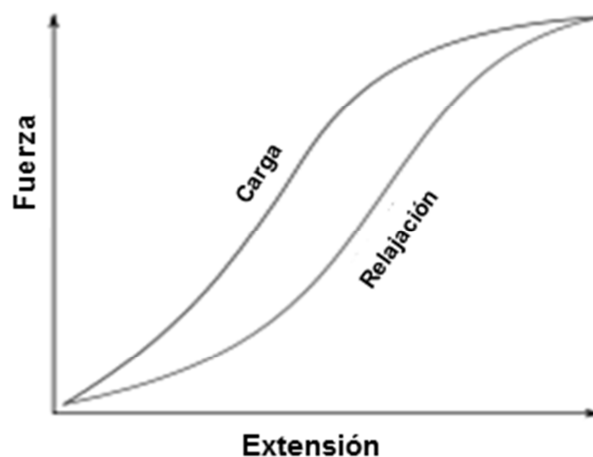


Figura 15: Representación gráfica de histéresis elástica [61].

Aunado a las pruebas cíclicas, a la muestra de material analizada se le conecta de forma simultánea un multímetro digital que estará midiendo de forma continua los cambios de resistencia que sufre la muestra en el tiempo que dure la ejecución de los ciclos de carga especificados.

2.7.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Esta técnica analítica se emplea para la identificación de componentes moleculares de los materiales presentes en una muestra. Se basa en medir la

absorción de la radiación infrarroja de la muestra proporcionada en base a longitudes de onda. Cuando un material es irradiado, absorbe esta radiación infrarroja, lo que produce una excitación de las moléculas en un estado de vibración superior. La longitud de onda de la luz absorbida por una molécula depende de la diferencia de energía entre los estados basal y excitados vibracionales. Las longitudes de onda que son absorbidas por la muestra son características de su estructura molecular, es decir, picos de absorción corresponden a frecuencias de los modos normales de los enlaces moleculares que componen el material.

El espectrómetro de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier utiliza un interferómetro de Michelson con dos espejos (uno fijo y uno móvil) que reflejan, para modular la longitud de onda de una fuente de luz infrarroja de banda ancha y a través de un detector se mide la intensidad de la luz transmitida o reflejada como una función de su longitud de onda. La señal obtenida del detector es de un interferograma, la cual debe ser analizada e interpretada por una computadora mediante cálculos matemáticos de transformadas de Fourier con el fin de obtener un espectro de un solo haz de luz infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo se presentan normalmente expresados en un porcentaje de la absorbancia o la transmitancia de intensidad en función de cada número de onda (en cm^{-1}). El número de onda representa al recíproco de la longitud de onda.

Para poder identificar el material que se va a analizar, el espectro de absorción IR desconocido se compara con espectros ya registrados en una base de

dato del programa de análisis, o bien, con un espectro obtenido a partir de un material conocido. Debido al amplio uso y estudio de esta técnica, ya es posible identificar bandas de absorción comunes de los espectros, por ejemplo en el rango de números de onda de 4000 a 1500 se deben generalmente a grupos funcionales tales como -OH, C = O, NH, CH₃, etc. A la región de números de onda que comprende de 1500 a 400 se le identifica como la región de huella dactilar, ya que por lo general se deben a la presencia de fenómenos intramoleculares muy característicos de cada material. Esta identidad particular presente en dicho intervalo permite una relativa mayor facilidad para identificar al material, [62] como se muestra en la Figura 16.

Otro aspecto del empleo de esta técnica es que se puede calcular la concentración cuantitativa de un compuesto a partir de la zona bajo la curva en regiones características del espectro de IR.

Las aplicaciones típicas para las que se emplea esta técnica incluyen la identificación de materiales extraños en partículas, fibras o residuos, para identificación de los compuestos del material a granel, determinación de componentes en materiales multicapa y cuantificar niveles de silicona, ésteres, etc., así como la contaminación en diferentes materiales.

A continuación se muestra un ejemplo de un espectro de PPy, analizado bajo los parámetros de transmitancia y número de onda.

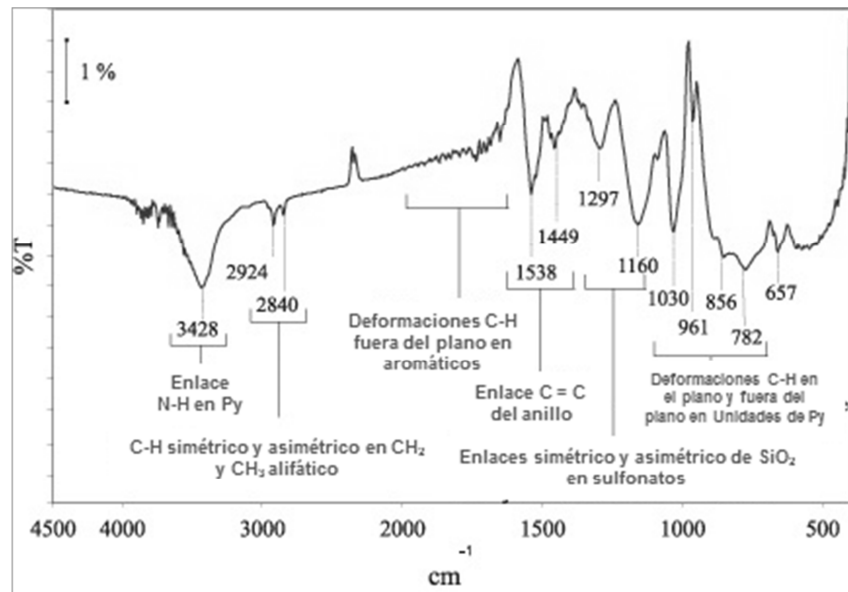


Figura 16: Ejemplo representativo de un espectro de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier [63].

2.7.5. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS)

La técnica de XPS, que también se le conoce como Espectroscopia Electrónica de Análisis Químico (ESCA), se utiliza para obtener información química sobre las superficies de materiales sólidos, tanto de su composición como del estado químico de los componentes de la superficie. Por ejemplo, los aislantes y conductores se pueden analizar fácilmente por esta técnica cuyo alcance va desde unas cuantas micras del área de la superficie hasta unos pocos milímetros de diámetro [64].

La muestra se coloca en un ambiente de vacío ultra alto y se expone a una fuente monocromática de rayos-X de baja energía. Al incidir rayos-X en la muestra

causan la expulsión de electrones de algunos átomos a nivel de núcleo. La energía de un electrón de núcleo fotoemitido está en función de su energía de enlace y es característica del elemento desde el cual fue emitido. El análisis energético de los fotoelectrones emitidos son los datos esenciales que se utilizan para XPS. Cuando el electrón a nivel de núcleo es expulsado por el rayo-X incidente, un electrón externo llena el agujero dejado cerca del núcleo. La energía de esta transición está equilibrada por la emisión de un electrón Auger [64].

El análisis de los electrones Auger se puede utilizar en XPS, además de fotoelectrones emitidos. En ambos casos al ser emitidos desde la muestra son detectados por un analizador de energía de electrones, y su energía se determina como una función de su velocidad en el detector. Al contar el número de fotoelectrones y electrones Auger como una función de su energía, se obtiene un espectro que representa la composición de la superficie. La energía correspondiente a cada pico es característica de un elemento presente en el elemento muestreado. El área bajo un pico en el espectro es una medida de la cantidad relativa del elemento representado por ese pico. La forma de los picos y la posición precisa indica el estado químico del elemento, como puede observarse en la figura 17.

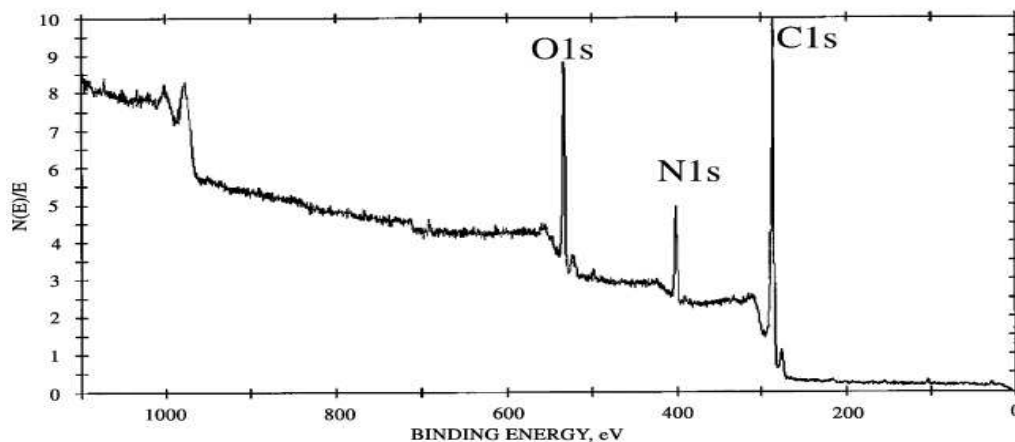


Figura 17: Ejemplo de Espectro de XPS [65].

2.7.6. Termogravimetría (TGA)

La técnica de caracterización de TGA mide la cantidad y la velocidad del cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada (Figura 18). Las mediciones se utilizan principalmente para determinar las estabilidades térmicas u oxidativas de los materiales, así como sus propiedades de composición, además, se puede analizar materiales que presentan pérdida de masa o ganancia debida a la descomposición, oxidación o la pérdida de volátiles (comúnmente humedad). Es bastante utilizado en el estudio de materiales poliméricos, incluyendo los termoplásticos, termoestables, elastómeros, compuestos, películas, fibras, recubrimientos y pinturas [66].

La técnica también proporciona información que ayuda a la selección de materiales para ciertas aplicaciones específicas, a predecir el rendimiento y mejorar

la calidad del producto. La técnica se utiliza bastante para mediciones de análisis de la composición de múltiples componentes materiales o mezclas, entre ellas:

- a) Estabilidades térmicas.
- b) Estabilidades oxidativas.
- c) Estimación de la vida útil del producto.
- d) Cinética de descomposición.
- e) Efectos de las atmósferas reactivas en los materiales.
- f) El contenido de los materiales de relleno.
- g) La humedad y el contenido de volátiles.

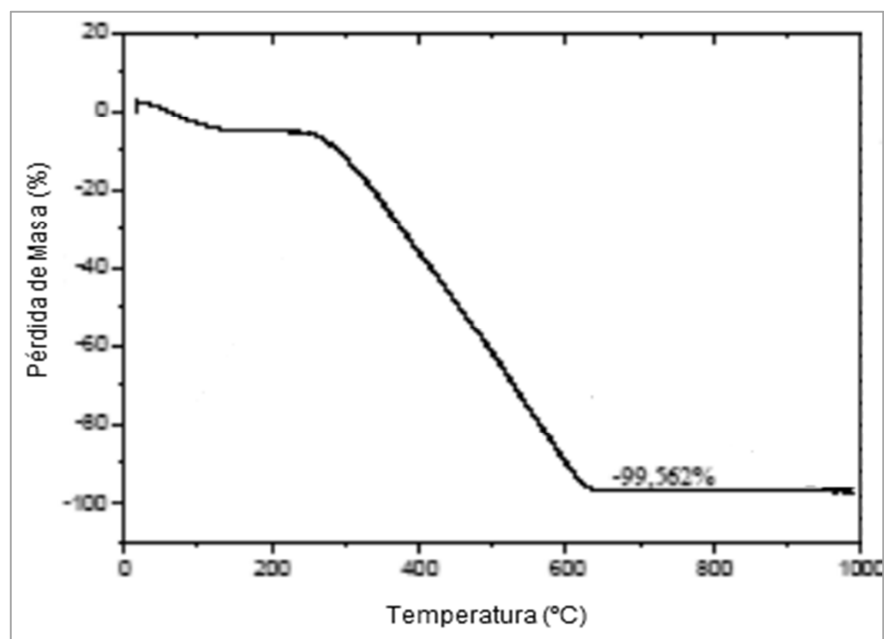


Figura 18: Ejemplo de análisis de TGA de PPy [67].

2.7.7. Calorimetría por diferencial de barrido

Con esta técnica se mide el flujo de calor aplicado a una muestra como una función de la temperatura y el tiempo (Figura 19). Una pequeña porción de una muestra se coloca en una cubeta de aluminio y se calienta o enfría de una manera controlada. Al mismo tiempo a un material de referencia (por lo general un recipiente de aluminio vacío) se le aplica la misma rutina de tiempo/temperatura programada, dando como resultado mediciones calorimétricas durante el ciclo de calentamiento o enfriamiento [68].

Dos métodos se pueden utilizar para realizar las mediciones calorimétricas. En el primer caso, las diferencias de temperatura entre la muestra y el material de referencia se pueden medir aplicando la misma cantidad de energía de calor para ambos. Para el segundo caso, se aplican diferentes cantidades de energía térmica, tratando de mantener constante la temperatura de la referencia y midiendo a su vez, la temperatura presente en la muestra. En ambos casos, el flujo de calor y la temperatura de la muestra son monitoreados en comparación con el material de referencia. El análisis se realiza generalmente en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno. La cantidad de energía absorbida (reacción endotérmica) o evolucionada (reacción exotérmica) que sufre la muestra ocasionada por los cambios físicos o químicos (por ejemplo, fusión, cristalización, oxidación) se mide en calorías como una función del cambio de temperatura. También se detectan reacciones relevantes que supongan cambios en la capacidad de calor (por ejemplo, de transición vítrea).

El ciclo térmico para la calorimetría por diferencial de barrido típicamente puede variar de menos de -50°C a 300°C o mayor.

Esta técnica puede proporcionar información de un polímero en relación a la temperatura de fusión, calor de fusión, temperatura de transición vítrea, la temperatura de curado, el calor de reacción, la historia térmica, y otros. La calorimetría por diferencial de barrido es ideal para el estudio de reacciones reversibles de termoplásticos tales como puntos de fusión-cristalización y la temperatura de transición vítrea.

Este tipo de análisis proporciona también información sobre:

- a) Determinación de la temperatura de fusión, calor de fusión, y el vidrio temperaturas de transición
- b) Análisis de mezclas de polímeros y copolímeros
- c) Comparación de dos lotes de polímeros similares
- d) Determinación de las temperaturas / tiempos de curado de resinas epoxi y otros polímeros térmicamente curado
- e) La velocidad de reacción y la evaluación de la temperatura
- f) Determinación de la historia térmica, por ejemplo, recocido, etc.

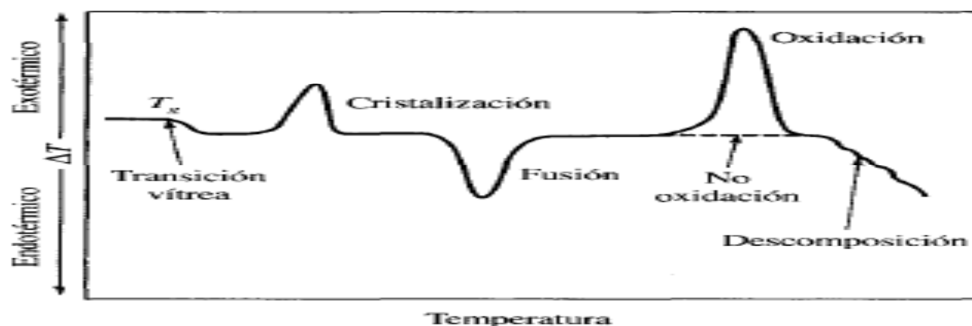


Figura 19: Clasificación en análisis de calorimetría por diferencial de barrido [69].

2.7.8. Morfología por microscopio electrónico de barrido

Microscopía electrónica de barrido es un método para imágenes de alta resolución de superficies que utiliza electrones para formar imágenes (Figura 20). Las ventajas del microscopio electrónico de barrido sobre microscopía de luz incluyen un aumento mucho mayor ($> 100,000 \times$) y una mayor profundidad de campo de hasta 100 veces la de la microscopía de luz. Información de análisis químico cualitativo y cuantitativo se obtiene también usando un espectrómetro de dispersión de energía de rayos-X con el microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido genera un haz de electrones incidentes en una columna de electrones por encima de la cámara de muestra. Los electrones son producidos por una fuente de emisión térmica, tal como un filamento de tungsteno calentado, o por un cátodo de emisión de campo. Los electrones son enfocados en un pequeño haz de luz por una serie de lentes electromagnéticas en la columna de microscopio electrónico de barrido [70].

Bobinas escanean cerca del final de la columna directa y posicionan el rayo enfocado sobre la superficie simple. El haz de electrones es escaneado en un patrón de trama sobre la superficie para la formación de imágenes o también puede ser enfocado en un solo punto o escaneado a lo largo de una línea para análisis de rayos-X. El haz puede ser enfocado a un diámetro de la sonda final tan pequeño como 10 \AA aproximadamente.

Los electrones incidentes causan que los electrones sean emitidos desde la muestra debido a eventos de dispersión elástica e inelástica dentro de la superficie

de la muestra y cerca de la superficie del material. Electrones de alta energía que son expulsadas por una colisión elástica de un electrón incidente, típicamente con un núcleo de átomo de la muestra, se conocen como electrones retrodispersados. La energía de electrones retrodispersados será comparable a la de los electrones incidentes [70].

Electrones de baja emisión de energía que resultan de la dispersión inelástica se llaman electrones secundarios. Los electrones secundarios pueden formarse por colisiones con el núcleo, por la pérdida de energía sustancial o por la eyección de electrones débilmente ligados de los átomos de la muestra.

Para crear una imagen del microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones incidente se escanea en un patrón de trama a través de la superficie de la muestra, ahí, los electrones emitidos son detectados para cada posición en el área explorada por un detector de electrones. La intensidad de la señal de electrón emitido se muestra como el brillo en un tubo de rayos catódicos (CRT). Al sincronizar el escaneo de CRT a la de la exploración del haz de electrones incidente, la pantalla CRT representará la morfología del área de superficie de la muestra escaneada por el haz. La ampliación de la imagen CRT es la relación del tamaño de visualización de la imagen para el área de la muestra explorada por el haz de electrones.

Dos tipos de detectores de electrones se utiliza principalmente para obtener las imágenes de microscopio electrónico de barrido, primero los detectores de tipo de centellador (Everhart-Thornley) se utilizan para la formación de imágenes de electrones secundarios. Este detector se carga con un voltaje positivo para atraer

electrones hacia el detector de señal a ruido mejorada. Y segundo, los detectores de electrones retrodispersados pueden ser de tipo centelleo o un detector de estado sólido.

La columna del microscopio electrónico de barrido y la cámara de la muestra están a un vacío moderado para permitir que los electrones viajen libremente desde la fuente de haz de electrones hasta la muestra y luego a los detectores. La alta resolución de imagen se realiza con la cámara de alto vacío, típicamente de 10^{-5} a 10^{-7} Torr.

Las aplicaciones típicas consisten en la medición de la característica microscópica, la caracterización de fractura, los estudios de microestructura, las evaluaciones de capa fina y exámenes de contaminación de superficie.

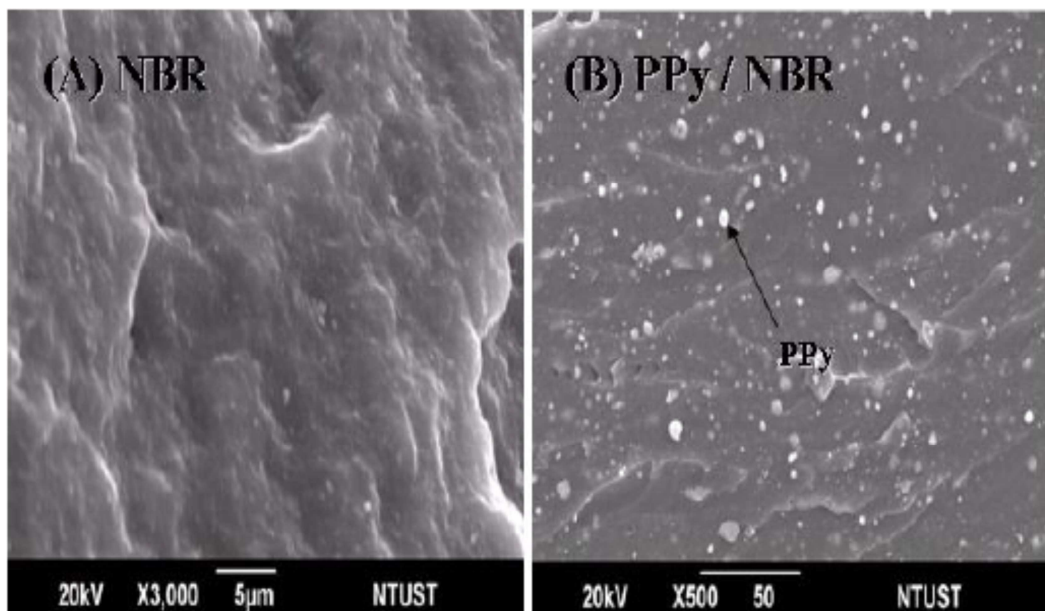


Figura 20: Ejemplo de imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido [71].

2.8. Piezoresistividad

La piezoresistividad es la capacidad que poseen algunos materiales (cerámicos, algunos cristales y polímeros) que al ser sometidos a esfuerzos mecánicos adquieren una polarización eléctrica en su masa, apareciendo una diferencia de potencial y cargas eléctricas en su superficie. Este fenómeno también puede ocurrir a la inversa, esto es, se deforman bajo la acción de fuerzas internas al ser sometidos a un campo eléctrico. Este efecto piezoeléctrico es normalmente reversible, a que una vez que deja de someterse el material a un voltaje exterior o campo eléctrico, este recupera su forma.

Pierre Curie y su hermano Jacques descubrieron este fenómeno en el cuarzo y la sal de Rochelle en 1880 y lo denominaron “efecto piezoeléctrico” (del griego piezein, “presionar”).

Los materiales piezoeléctricos pueden ser naturales o sintéticos y no poseen centro de simetría. Un efecto de compresión o de un cizallamiento consiste en disociar los centros de gravedad de las cargas positivas y de las cargas negativas, apareciendo de este modo dipolos elementales en la masa y, por influencia, cargas de signo opuesto en las superficies enfrentadas.

Se pueden clasificar dos grupos de materiales, los que poseen carácter piezoeléctrico de forma natural (cuarzo, turmalina) y los llamados ferroeléctricos, que presentan propiedades piezoeléctricas tras ser sometidos a una polarización (tantalio

de litio, nitrato de litio, berlinita en forma de materiales monocristalinos y cerámicas o polímeros polares bajo forma de microcristales orientados).

Los cristales piezoeléctricos, al poder convertir la deformación mecánica en voltaje eléctrico y viceversa, se utilizan en dispositivos como los transductores, que se emplean en la reproducción de discos o en los micrófonos. También se emplean como resonadores en osciladores electrónicos y amplificadores de alta frecuencia ya que, si se tallan estos cristales de una determinada manera, la frecuencia de resonancia es estable y bien definida.

La razón por la que un material piezorresistivo cambia su conductividad eléctrica y/o resistividad al aplicar una presión externa, se debe a la deformación de la red cristalina del material, por lo tanto en los materiales conductores y semiconductores, los cambios por separación interatómica como resultado de una tensión aplicada, afectan a las bandas prohibidas, por lo que es más fácil (o más difícil dependiendo del material y la tensión) para los electrones ser elevados a la banda de conducción. Esto provoca un cambio en la resistividad del material. Dentro de un cierto rango de tensión esta relación es lineal, de modo que el coeficiente piezorresistivo es constante [72, 73].

$$\rho_{\sigma} = \frac{\left(\frac{\partial \rho}{\rho}\right)}{\varepsilon}$$

donde: $\partial \rho$ = cambio en la resistividad

ρ = resistividad original

ε = deformación

Por lo general, en los metales el cambio de resistencia se debe al cambio de la geometría resultante de la tensión mecánica aplicada. Sin embargo, a pesar de que el efecto piezoresistivo es pequeño en estos casos a menudo no es despreciable. En los casos que sean, se puede calcular utilizando la ecuación simple de resistencia derivada de la ley de Ohm y dada en el inciso 2.7.1 como:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

Algunos metales muestran piezoresistividad que es mucho más grande que el cambio de la resistencia debido a la geometría. En la figura 21 pueden observarse las afectaciones que sufren las cadenas poliméricas al momento de aplicarse una tensión al material.

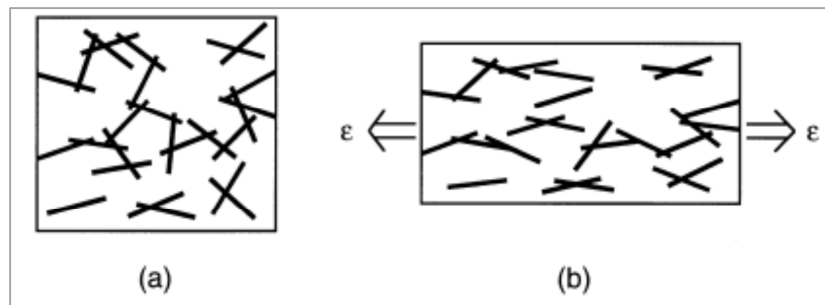


Figura 21. Efecto de la aplicación de una tensión en el comportamiento de las cadenas poliméricas [74].

En los materiales semiconductores, el cambio en la resistencia debido a la tensión aplicada es una función de los cambios de geometría y de la resistividad del material. El área de sección transversal de un material a granel reduce en proporción a la deformación longitudinal por su coeficiente de Poisson, ν , que para la mayoría de los metales oscila desde 0.20 hasta 0.35. Para los elastómeros, la relación de Poisson direccional eficaz oscila entre 0.45 y 0.5.

El factor de galga [75, 76] o de sensibilidad (GF) de un medidor de deformación se define como:

$$GF = \frac{\Delta R/R}{\varepsilon}$$

donde ε = deformación

$\Delta R/R$ = cambio fraccional de la resistencia contra la deformación.

El cambio en la resistencia se debe tanto a los efectos geométricos ($1 + 2\nu$) y el cambio fraccional en la resistividad ($\Delta\rho/\rho$) del material con la deformación,

$$\frac{\Delta R}{R} = (1 + 2\nu)\varepsilon + \frac{\Delta\rho}{\rho}$$

Los efectos geométricos por sí solos proporcionan un GF de aproximadamente 1.4 a 2.0, y el cambio en la resistividad, $\Delta\rho/\rho$, para un metal es pequeña, del orden de 0.3. Sin embargo, para el silicio y el germanio en ciertas direcciones, $\Delta\rho/\rho$ es 50 a 100 veces más grande que el término geométrico. Para un semiconductor, la elasticidad y piezoresistividad son dependientes de la dirección de

acuerdo con las direcciones especificadas de carga (esfuerzo, deformación) y campos (potenciales, corrientes).

2.8.1. Umbral de Percolación

Conforme se presenta el efecto piezoresistivo, se altera la conductividad de un material, por ejemplo, al estirar dicho material, este aumenta su resistividad lo que reduce su conductividad y al quitar esa tensión de estiramiento, se reduce su resistividad y aumenta la conductividad. Esto se puede explicar mediante la teoría del umbral de percolación.

El umbral de percolación es un término matemático relacionado con la teoría de la percolación, que es la formación de la conectividad de largo alcance en sistemas aleatorios. Para un componente gigante que este enlazado por debajo del umbral de percolación, no existirá una conexión de conductividad, mientras que al encontrarse enlazado por encima del umbral (del orden del tamaño del sistema), si existirá una conductividad eléctrica (Figura 22).

El modelo de percolación más común es tomar un entramado regular, como una red cuadrada, y convertirla en una red aleatoria de sitios de "ocupación" al azar (vértices) o enlaces (bordes) con una probabilidad p estadísticamente independientes. En un umbral crítico p_c , aparecen por primera vez grandes grupos y conectividad de largo alcance, lo que se llama el umbral de percolación (Figura 23). Dependiendo del método para la obtención de la red al azar, se distingue entre el umbral de percolación de sitios y el umbral de percolación de enlaces. [77]

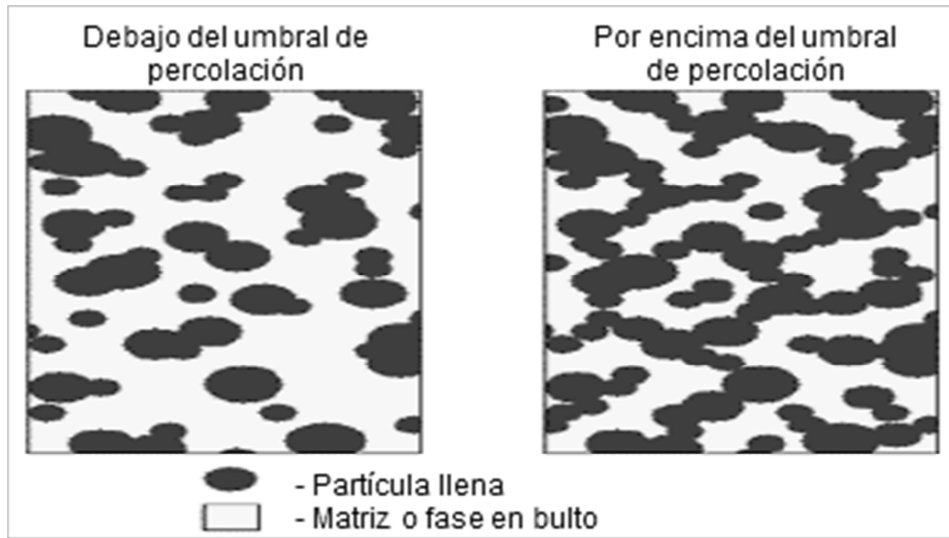


Figura 22. Representación de una red ante el status del umbral de percolación. [78]

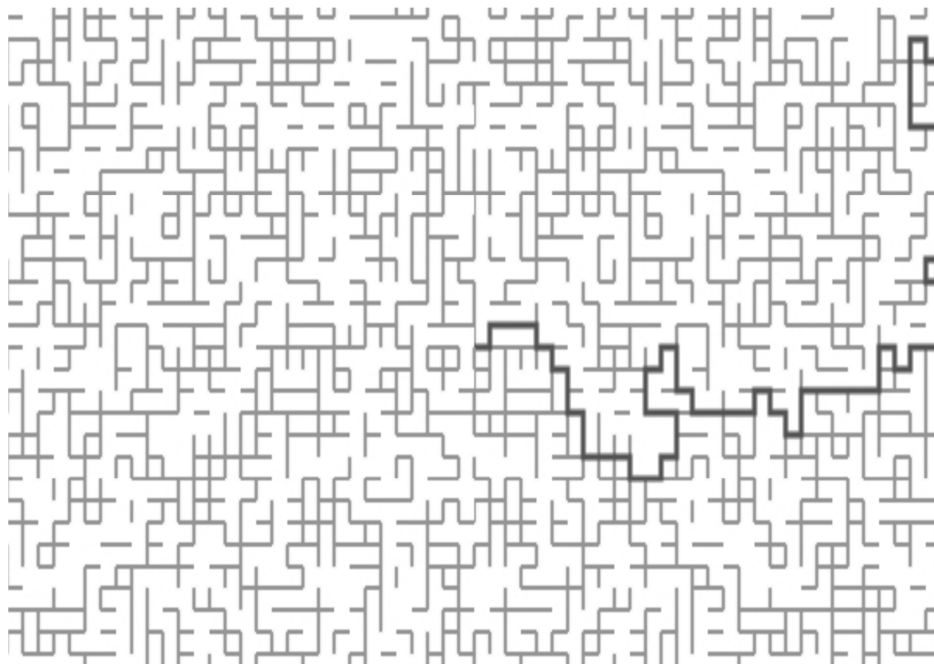


Figura 23: Ilustración de un camino percolante, conectando el centro de la red con la frontera. [78]

Al aplicar una tensión de estiramiento a un material, el umbral de percolación disminuye por la separación o rompimiento temporal de sus enlaces, lo que provoca el aumento de la resistividad del material. Al dejar de aplicar la fuerza de tensión, el material retorna a su condición natural o básica, lo que provoca que el umbral de percolación aumente con motivo de que los enlaces entre cadenas que previamente se había separado, ahora vuelven a unirse o tener contacto entre sí, reduciendo su resistividad.

CAPITULO 3

EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

- ◆ Pirrol 98% (Aldrich) previamente destilado.
- ◆ Perclorato de Cobre Hexahidratado (Aldrich).
- ◆ Acetonitrilo (Aldrich).
- ◆ Tetrahidrofurano THF (Aldrich).
- ◆ Muestras de un guante de NBR, como sustrato.

3.2 Procedimiento de Síntesis

3.2.1. Concentraciones de Reactivos

Para poder llevar a cabo la elaboración de la primera prueba de síntesis, primero debió definirse el procedimiento de arranque a realizar, para lo cual nos basamos en una síntesis de PANI y NBR elaborada anteriormente [79], dada la similitud del PANI con PPy, quedando como sigue:

Se prepararán 2 soluciones:

Solución 1: 6 mL de solución 0.1 M de pirrol (Py) con tetrahidrofurano (THF).

Solución 2: 3 mL de solución 0.45 M de perclorato de cobre II con Acetonitrilo y tetrahidrofurano (THF) (50% – 50%).

3.2.2. Instrumental

El material de laboratorio empleado para realizar el proceso de síntesis de cada muestra consistió en:

- Papel para pesar.
- 3 cajas Petri para colocar la muestras en sus diferentes etapas.
- 2 recipientes o frascos de cristal para preparar las 2 soluciones.
- 2 pinzas metálicas.
- 1 micropipeta de 100 μL .
- 1 pipeta de 10 mL.
- 1 jeringa de cristal, para agregar solvente.
- 1 vaso de precipitado para el manejo de residuos.

Todo el equipo es lavado y secado previo a su uso, para reducir el máximo de contaminación que pueda afectar las características finales de las muestras elaboradas durante el proceso de síntesis.

3.2.3. Síntesis

Inicialmente describiremos el procedimiento original al que se le denominará síntesis 1, a manera de referencia, hasta llegar al procedimiento definitivo, el cual recibirá el nombre de síntesis 4.

Para el proceso de polimerización "*in situ*" de la síntesis 1, primeramente se cortaron muestras de un guante de NBR, las cual se habrán de recubrir con pirrol y se lavan con agua destilada para eliminar impurezas, dejándose secar en una caja Petri a temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente se mezcló en un frasco

1.5 mL de Acetonitrilo (CH_3CN) y 1.5 mL de tetrahidrofurano (THF), para formar una solución 1:1 en volumen.

Paso seguido fue preparar la solución 1 en un vaso de precipitado, donde se mezclaron 3 mL de solución total que contenía 0.1 M de Py (42 μL) y THF. El frasco que contiene esta solución se cerró, con el fin de evitar su evaporación, lo cual sucede con cierta rapidez.

A continuación, se preparó la solución 2 en otro vaso de precipitado, donde se mezclaron 3 mL de solución 0.45 M de perclorato de cobre II ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$) con la solución 1:1 de acetonitrilo y THF hasta su completa dilución. También se cierra el frasco que contiene esta solución bajo la misma razón de evitar su rápida evaporación.

Una muestra de NBR se introdujo en el recipiente de la solución 1, con el propósito de impregnarla por el pirrol durante un lapso de un minuto. Concluido este tiempo, se procedió a extraer la muestra de la solución 1 para dejarla secar (evaporación del exceso de solventes) en una segunda caja Petri a temperatura ambiente durante otro minuto.

La siguiente acción consistió en introducir la muestra previamente bañada en pirrol en el recipiente de la solución 2, dejándose sumergida por un lapso de 5 minutos, hasta que la muestra adquiere un color negro, para posteriormente dejar secar la muestra en una tercera caja Petri a temperatura ambiente por 24 horas, de nueva cuenta, buscando la evaporación de excedente de solventes.

Para terminar, se lava la muestra polimerizada de PPy-NBR en un vaso de precipitado que contiene 3 mL de acetonitrilo, donde se sumerge por espacio de 15 segundos, para por último, dejarla secar a temperatura ambiente por 24 horas antes de proceder a pruebas de caracterización.

Dado que las primeras síntesis no producían buenas propiedades conductivas y mecánicas de las muestras, se procedió a destilar el pirrol, para obtener una solución con mayor pureza, sin oligómeros presentes en ella.

Conforme los resultados obtenidos no eran del todo satisfactorios, se fueron realizando modificaciones al proceso de síntesis hasta llegar a la que mejor comportamiento proporcionó (síntesis 4).

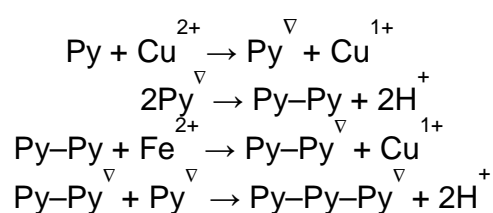
La Tabla 2 muestra las variantes al procedimiento que generó resultados más aceptables para el propósito de esta tesis.

Tabla 2: Condiciones de Síntesis Realizadas.

Síntesis	Sustrato	Solución 1	Solución 2
Primera 1	NBR	6 ml de 0.1 M de Py con THF. (1 min.)	3 ml de 0.45 M de Cu(ClO ₄) ₂ con THF (1.5 ml) y CH ₃ CN (1.5 ml) (5 min.)
Segunda 2	NBR	6 ml de 0.1 M de Py con CH ₃ CN. (1 min.)	3 ml de 0.45 M de Cu(ClO ₄) ₂ con CH ₃ CN. (5 min.)
Tercera 3	NBR	20 ml de 0.5 M de Py con agua desionizada. (5 min.)	100 ml de 0.5 M de FeCl ₃ con agua desionizada. (15 min.)
Cuarta 4	NBR	6 ml de 0.1 M de Py con CH ₃ CN (4.8 ml) y THF (1.2 ml). (1 min.)	3 ml de 0.45 M de Cu(ClO ₄) ₂ con CH ₃ CN. (5 min.)

Para las síntesis 1, 2 y 4 existe un tiempo de secado de la muestra de 1 minuto entre el traspaso de la solución 1 a la solución 2. Para la síntesis 3, no existe tiempo de secado, es decir, es inmediato el traspaso. El tiempo de secado posterior es 24 hrs y para finalizar se lava la muestra en 3 mL de acetonitrilo y se deja secar la muestra por otras 24 hrs.

El mecanismo de reacción de la síntesis se detalla a continuación:



donde: Py es el monómero de pirrol, Py^{\cdot} es el catión radical, Cu^{2+} es el oxidante .

Durante la elaboración del compuesto polimérico el perclorato de cobre II ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$), producirá la oxidación del Py mediante los átomos de cobre “ Cu_2 ”, en tanto que la parte de perclorato formará los aniones “ $(\text{ClO}_4)^-$ ”, que acompañarán a la cadena principal y que favorecerán la conductividad en la muestra de PPy-NBR.

3.3 Procedimiento de Caracterización

3.3.1. Conductividad

Las mediciones de resistencia eléctrica se realizaron utilizando el método estándar de 2 puntos mediante el uso de un multímetro digital Agilent 34410, definiendo 3 tipos de mediciones, la resistencia transversal y las resistencias superficiales de los puntos a y b, tal como se indican en la Figura 24.

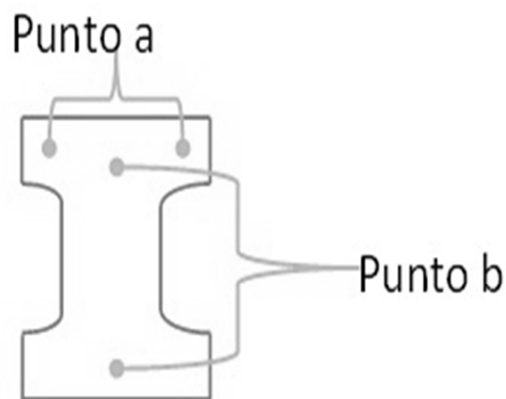


Figura 24: Gráfica que indica los puntos de medición de conductividad longitudinal de las muestras.

El punto “a” se determinó con una separación aproximada de 1 cm, en tanto que para el punto “b”, la separación fue de aproximadamente 2 cm.

La resistencia transversal se determinó colocando la muestra dentro de un electrodo cilíndrico, el cual permite que se puedan medir valores de resistencia con el uso del multímetro Agilent.

De este último valor resistivo obtenido se puede obtener la conductividad (σ) al calcular el espesor (l) por el recíproco de la multiplicación del valor de resistencia transversal (R) por el área de contacto (A),

$$\sigma = \frac{l}{(RA)}$$

Con el micrómetro Mitutoyo se midió el espesor de la muestra, del cual se obtuvo un valor de 0.07 mm, en tanto el área, midió 0.35 mm².

3.3.2. Pruebas Mecánicas

Para la realización de estas pruebas se utilizó el equipo del laboratorio para ensayos mecánicos marca UNITED modelo SSTM-5KN, con el propósito de obtener los valores de esfuerzo a la tensión, elongación y módulo de Young tanto de películas de NBR como de NBR-PPy, cumpliendo con la norma ASTM D 1708-96.

Previo a su uso se debió medir el ancho y espesor de una muestra representativa, siendo de 5 mm y 0.07 mm respectivamente tanto para las muestras de NBR, como para las de NBR-PPy. El espesor de las muestras se midió mediante un micrómetro marca Mitutoyo.

Los ensayos se realizaron empleando una celda de carga de 5000 N y con el fin de obtener mayor cantidad de datos, así como de reducir el ruido detectado fue que se realizó un cambio en la velocidad de cabezal de 10 mm/min que se aplicó originalmente a una velocidad de 5 mm/min.

3.3.3. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier

El equipo empleado para esta técnica de caracterización es un espectrómetro infrarrojo Perkin Elmer Spectrum Gx. Como blanco de referencia se utilizó el aire o vacío.

3.3.4. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS)

Análisis realizado mediante un espectrómetro VG-ESCALAB Surface de Science Instruments.

3.3.5. Termogravimetría y calorimetría por diferencial de barrido.

Las muestras se enviaron a un laboratorio de la Universidad de Sinaloa, en la ciudad de Los Mochis, donde se utilizó un equipo termogravimétrico simultáneo TGA/DSC SDT Q600.

3.3.6. Morfología por microscopio electrónico de barrido

Las imágenes para estudiar la morfología de las muestras se obtuvieron a través de un equipo JEOL JSM-5410LV. Primeramente las muestras se recubrieron con partículas de oro en el equipo JEOL JPC-1200 con el propósito de asegurar que la muestra sea conductiva y permita más fácilmente la emisión de electrones de la muestra para lograr imágenes claras de las mismas.

3.3.7. Pruebas Cíclicas del Compuesto de PPy-NBR

Para la realización de estas pruebas se utilizó el equipo empleado para caracterización de conductividad y mecánica de forma simultánea, esto es, un multímetro digital Agilent 34410 y el equipo del laboratorio para ensayos mecánicos marca UNITED modelo SSTM-5KN, los cuales detectarán el cambio de esfuerzo y de resistencia que presenten muestras de PPy-NBR al momento de ser estiradas a longitudes de 5 (22%), 10 (44%), 15 (67%), 20 (89%) y 25 mm (112%).

Cada equipo (multímetro y de ensayos mecánicos) estará conectado a una computadora independiente, donde se registrarán automáticamente las mediciones detectadas de la muestra.

La muestra a medir se pondrá en contacto con 2 electrodos (uno en cada extremo de la muestra) y del mismo lado en ambos casos (izquierdo o derecho) ya que del otro lado se colocará un trozo de cartón como guía para colocar la muestra de PPy-NBR, tratando de posicionarla lo más firme y linealmente posible. Para evitar que tanto el cartón, muestra y electrodos se muevan o suelten, se recubre con cinta, buscando al mismo tiempo lograr una mejor superficie de contacto entre la muestra y los electrodos.

En la Figura 25 se muestra de forma más gráfica la preparación del electrodo de medición.

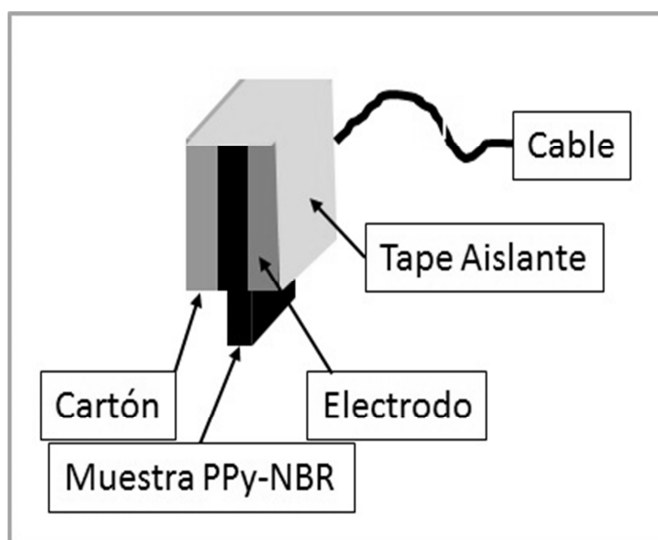


Figura 25. Electrodo preparado.

CAPITULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización

4.1.1. Conductividad

Con el propósito de poder definir cuál de los cuatro procedimientos de síntesis que se estaban llevando a cabo presentaría las mejores propiedades para aplicaciones como sensor piezoresistivo, se midieron y analizaron los valores de resistencia eléctrica, resistividad, conductancia y conductividad para 5 muestras de cada procedimiento de síntesis.

En la tabla 3 se muestran los valores obtenidos, en forma secuencial de la síntesis efectuada.

Tabla 3: Conductividades medidas a muestras de PPy-NBR de diversas síntesis.

	Resistencia (en ohms)		Conductancia (S)	Conductividad (S/cm) Transversal
	Superficial	Transversal		
Síntesis 1				
Media :	32.2×10^6	194×10^3	1.39×10^{-7}	1.46×10^{-6}
Desv. Std. :	45.5×10^6	116×10^3	1.26×10^{-7}	9.55×10^{-7}
Síntesis 2				
Media :	403×10^3	72×10^3	3.52×10^{-6}	5.23×10^{-6}
Desv. Std. :	319×10^3	67×10^3	1.95×10^{-6}	4.57×10^{-6}
Síntesis 3				
Media :	40×10^3	1.7×10^3	2.91×10^{-5}	1.90×10^{-5}
Desv. Std. :	17×10^3	1.3×10^3	1.24×10^{-5}	1.35×10^{-5}
Síntesis 4				
Media :	51×10^3	69×10^3	2.60×10^{-5}	9.35×10^{-6}
Desv. Std. :	30×10^3	48×10^3	1.51×10^{-5}	8.09×10^{-6}

El valor medido del área de las muestras que sirvió para realizar el cálculo de conductividad fue de 0.35 mm^2 y el espesor fue de $.07 \text{ mm}$.

De los resultados observados y a pesar de presentar buenos valores de conductividad ($10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$), se descartan las muestras de las síntesis 1 y 2, debido a una visible presencia de excedente de solvente que hacía difícil el manejo y uso de las mismas.

Las muestras de las síntesis 3 y 4 logran buenos valores en el orden de los 10^{-5} y $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ respectivamente.

El mecanismo de conducción electrónica de las partículas de PPy que se integran en la matriz de NBR, llevan al Py con moléculas heterocíclicas hacia el aceptor a través de dopaje, para hacer que la estructura de molécula de Py se transforme en un complejo sistema de transferencia de electrones [80]

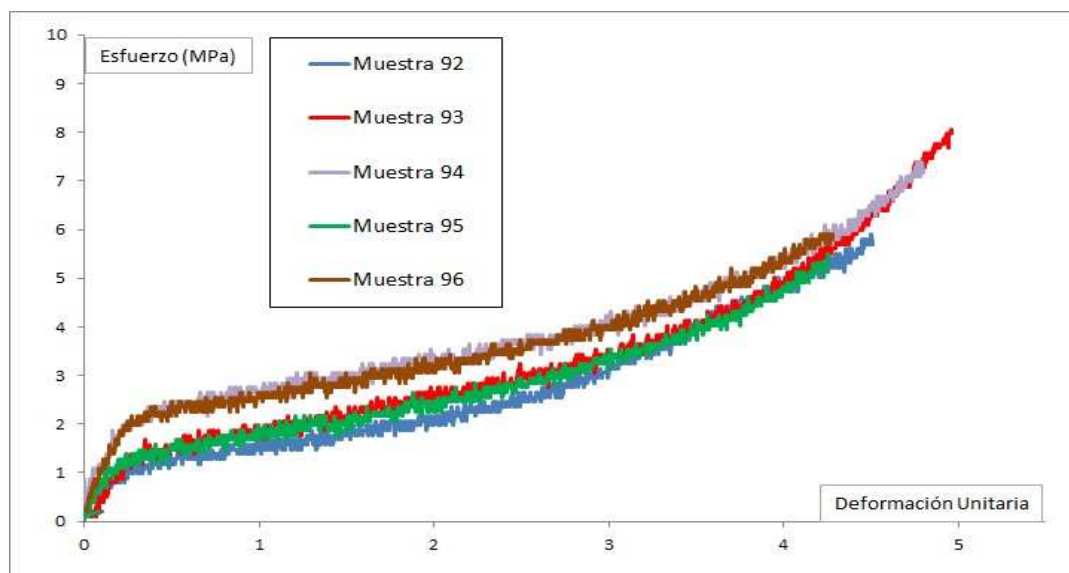
4.1.2. Pruebas Mecánicas

Una vez realizadas las pruebas de conductividad, se procedió a efectuar pruebas mecánicas a las muestras de cada síntesis, con el objeto de conocer y analizar la elasticidad y esfuerzo a la tensión que proporcionaban cada una de ellas. Con esto no solo se busca conocer una segunda propiedad de las muestras, sino que nos ayude a efectuar un segundo filtro o depuración en la búsqueda de la síntesis idónea para los propósitos de la presente tesis.

Los datos obtenidos para cada una de las síntesis elaboradas se describen tanto en la tabla 4 como en la figura 26.

Tabla 4: Propiedades mecánicas medidas a muestras de PPy-NBR de diversas síntesis.

Tipo de Muestra	Esfuerzo a la Ruptura (MPa)		Deformación a la Rup.		Módulo de Young (MPa)	
	Media	Desv. Std.	Media	Desv. Std.	Media	Desv. Std.
NBR	19.08	3.06	460.86	36.35	9.26	3.53
Síntesis 1: PPy-NBR	6.83	2.37	458.25	87.33	5.47	1.30
Síntesis 2: PPy-NBR	6.85	1.58	461.20	36.17	2.54	1.82
Síntesis 3: PPy-NBR	2.74	0.59	70.80	27.23	6.04	3.21
Síntesis 4: PPy-NBR	6.55	1.11	459.75	34.62	6.58	1.33



Figuras 26. Gráficas de Esfuerzo versus Deformación Unitaria de materiales obtenidos de la síntesis 4.

Cabe mencionar que de los resultados preliminares obtenidos, se observó que las muestras de la síntesis 3, presentaron una baja deformación a la ruptura, es decir, baja elasticidad, lo que produciría un sensor piezoresistivo notablemente limitado, por lo tanto fueron descartadas.

La figura 26, presenta que los ensayos de pruebas mecánicas para las muestras de síntesis 4, tienen un comportamiento relativamente similar, lo que nos permite calcular un promedio para compararlo con el promedio de muestras del compuesto de NBR puro.

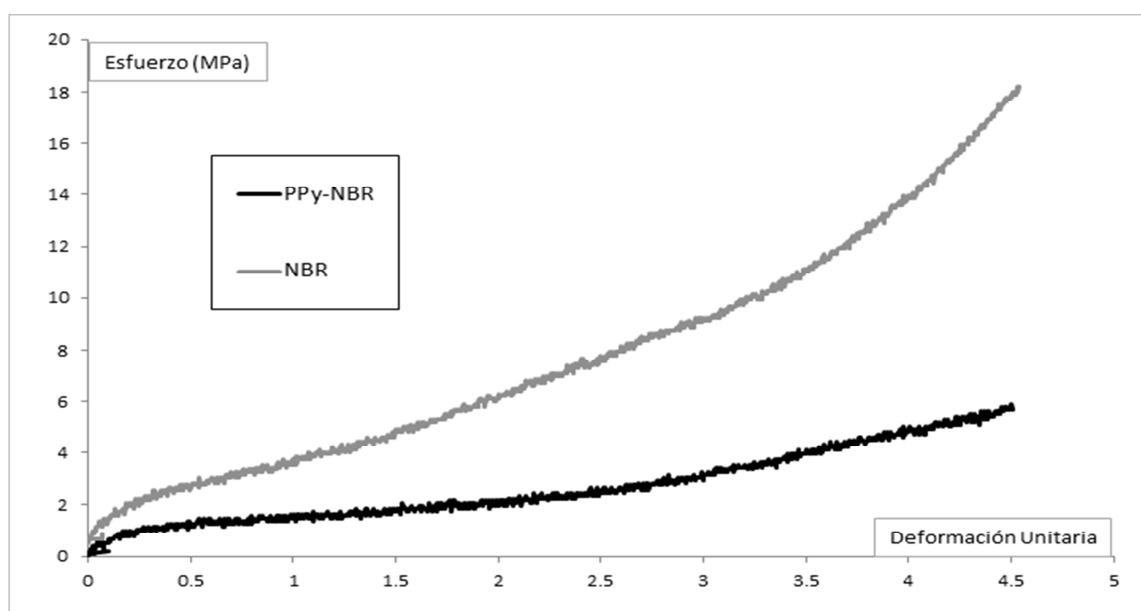


Figura 27. Gráfica comparativa de la media de ensayos de las muestras de NBR y de PPy-NBR de la síntesis 4.

En la figura 27 se puede observar que la diferencia entre las muestras de NBR y las muestras del compuesto de PPy-NBR, radica en que estas últimas requieren un menor esfuerzo para su deformación, ya que como se esperaba, disminuye su

resistencia mecánica con la presencia del PPy, pero su elongación se mantiene casi en los mismos intervalos, lo cual nos indica que puede ser considerado para su uso como sensor.

De los datos obtenidos de las pruebas de conductividad y mecánicas, nos indican que las muestras de la síntesis 4, son las que presentan las mejores condiciones y/o propiedades para su uso como sensores piezoresistivos, en base a esto, establecemos que esta síntesis será la definitiva a emplear de aquí en adelante para el resto de pruebas de caracterización y análisis que se efectuarán.

4.1.3. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier

Para la realización de esta técnica, se hizo una prueba primero, tratando de analizar si era posible realizarla sin el módulo ATR, buscando con esto que el análisis se realizara en todo el volumen de la muestra y no fuera solo de forma superficial. Para ello se utilizó como referencia el aire o vacío y el resultado fue positivo.

Este estudio se efectuó tanto a una muestra de PPy-NBR como a otra de NBR sin recubrir, con fines comparativos que permitieran identificar más claramente las señales correspondientes al PPy.

El software utilizado para el procesamiento de los datos y la generación de las señales gráficas fue el Origin versión 8.6.

En la Figura 28 se presentan los espectros de IR para ambas muestras.

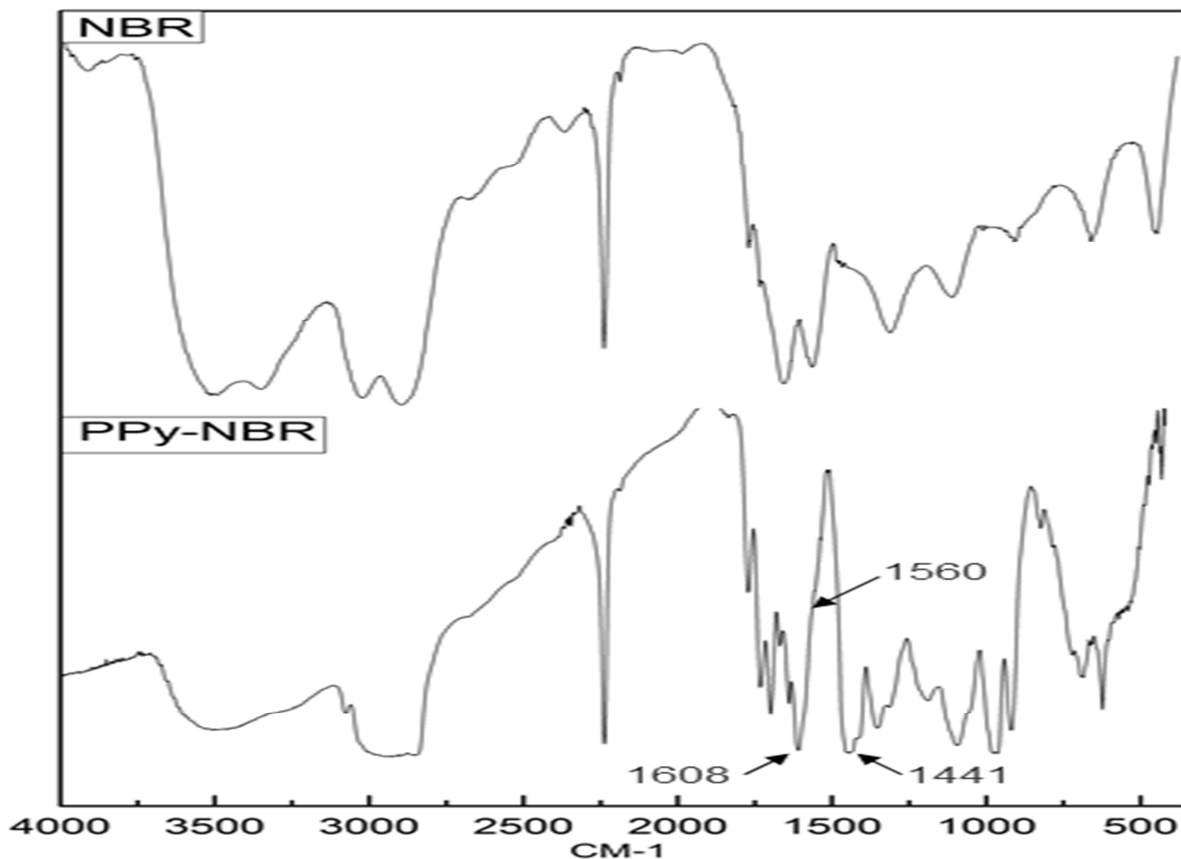
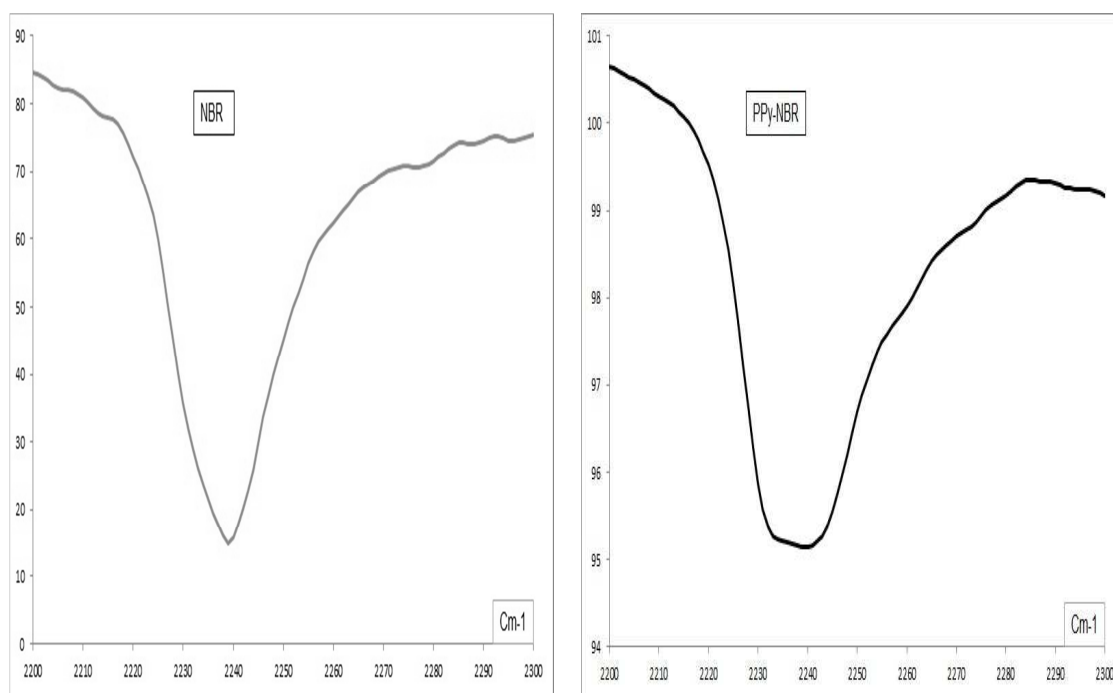


Figura 28. Espectro de IR para muestra de NBR y de PPy-NBR.

Primeramente se describe el espectro de la figura que corresponde al compuesto de PPy-NBR, donde se puede observar un conjunto de bandas que se puede atribuir a la presencia de polipirrol (PPy), donde los picos de 718 y 832 cm^{-1} representan el enlace =C-H de un alqueno fuera del plano de vibración, los picos 994 y 1093 cm^{-1} tienen relación al enlace =C-H correspondiente a un alqueno en el plano de vibración, al pico de 1278 cm^{-1} se le relaciona con el enlace en C-N, los picos de 1441, 1560 y 1608 cm^{-1} indican absorción típica de vibración del anillo de

PPy con el enlace C=C, los picos de 1725 y 1736 cm^{-1} corresponden al enlace C=N por efectos de conjugación [81-83] y el pico a 3485 cm^{-1} al plano vibracional N-H, el cual podría indicar la presencia de puentes de hidrógeno [84].

Tratando de asegurar la presencia de puentes de hidrógeno, se procedió a analizar el pico característico del triple enlace de nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) tanto para el NBR puro como para el compuesto de PPy-NBR (figuras 29 y 30), en la segunda (figura 30) puede observarse claramente el pico en alrededor de los 2240 cm^{-1} , donde presenta un ligero corrimiento en la señal del compuesto, lo que daría solidez a la consideración o teoría de la presencia de puentes de hidrógeno.



Figuras 29 y 30. Espectro de IR para el pico de nitrilo de ambas muestras.

La forma de interacción o formación de estos puentes de hidrógeno se muestra en la figura 31.

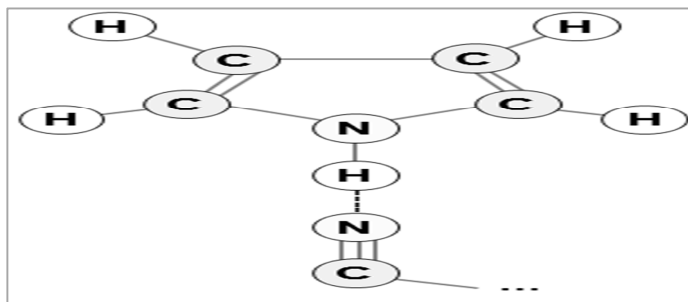


Figura 31. Formación de puentes de hidrogeno en el compuesto de PPy-NBR.

4.1.4. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS).

Otra de las razones por las que se definió el procedimiento de la síntesis 4 como la definitiva, fue que las muestras de este procedimiento sí pudieron evaluarse por la técnica de XPS (como se observa en las figuras 32 y 33), ya que no presentaban excedente de solvente, que al volatilizarse impidieran la ejecución del estudio, tal como sí ocurrió al intentar aplicar este análisis con las muestras de las otras síntesis desarrolladas.

Mediante este análisis se busca identificar los estados de oxidación y energías de activación en específico del componente de nitrógeno (N 1s) presente en la muestra por la incorporación de PPy. Con el fin de lograr identificar los estados de oxidación se procedió a realizar una deconvolución de la señal del nitrógeno en el software Peakfit, obteniendo el resultado que se presenta en la figura 34.

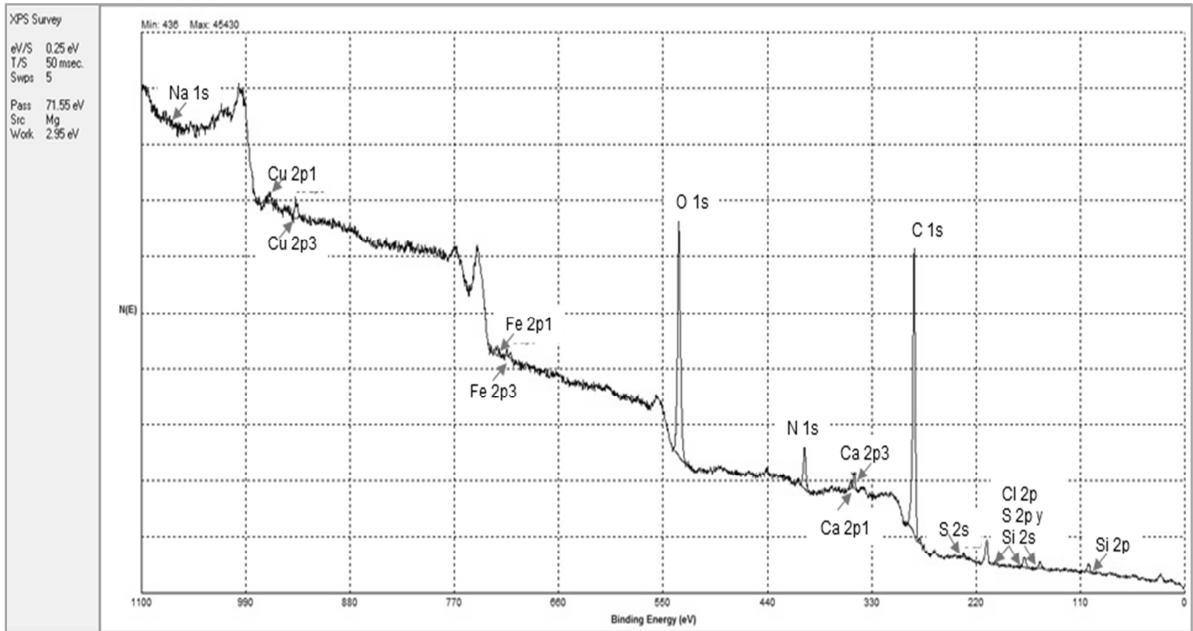


Figura 32. Espectro de XPS completo obtenido de una muestra de PPy-NBR.

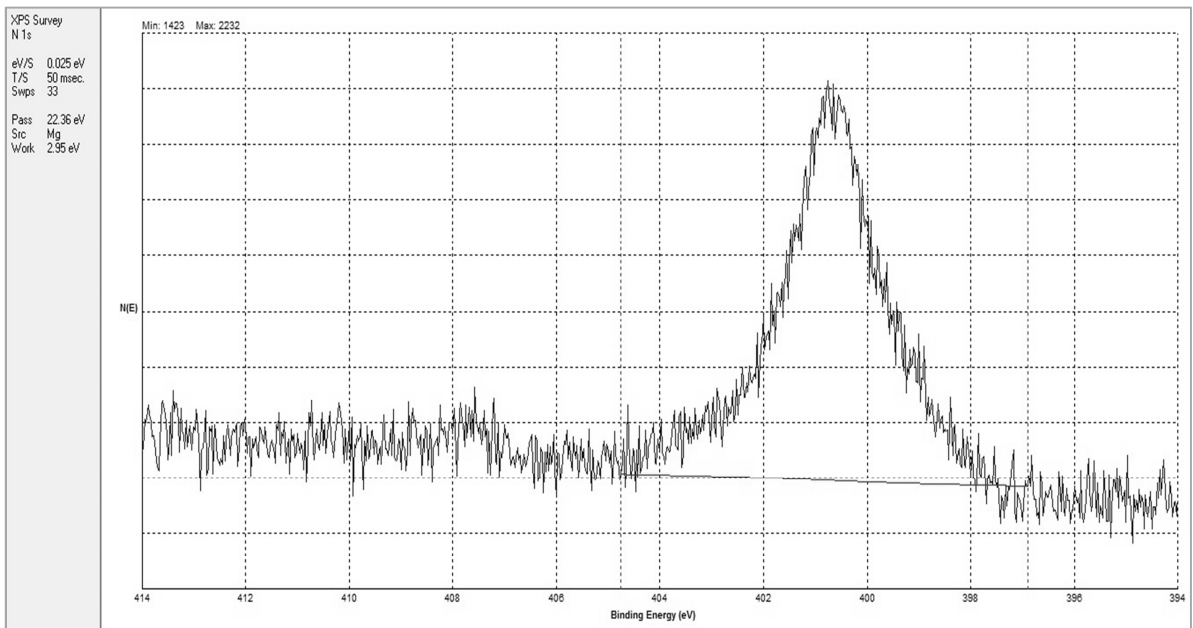


Figura 33. Espectro de XPS correspondiente al componente N 1s de la muestra de PPy-NBR.

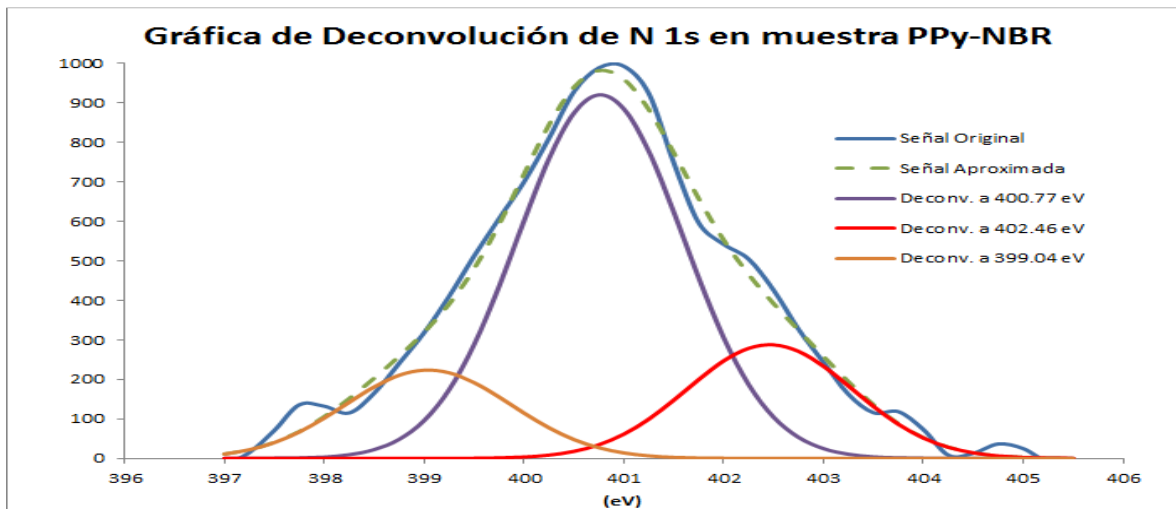


Figura 34. Deconvolución del átomo de N del PPy de la señal obtenida por XPS.

La gráfica de la figura 34 de deconvolución de la señal del N 1s puede expresar tres componentes asociados a varios estados de oxidación intrínsecos y niveles de protonación, la señal centrada en 399.04 eV está ligada a una fuerte resonancia (=N), la componente centrada en 400.77 eV corresponde al grupo amina (N-H) o al estado neutro del nitrógeno y la señal en 402.46 eV se atribuye al grupo protonado imina ($-N^+H-$), es decir, al átomo de nitrógeno cargado positivamente (catión), confirmando la polimerización esperada del Py [85-87].

Atanasoska et al., [88] reportaron que para una síntesis electroquímica de PPy y Perclorato se obtuvo un promedio de 3 anillos de pirrol por 2 contraiones de ClO_4^- . El análisis del N 1s de las películas de polipirrol dopado con aniones perclorato indicaron la formación de cargas positivas localizadas a lo largo de la cadena

asociada con la modificación local de la geometría de la cadena y la aparición de defectos bipolarón. Además, toda la unidad de anillo de pirrol interactúa electrostáticamente con aniones.

En el arreglo que se muestra en la figura 35, se supone que el centro del anión perclorato tetraédrico que se ubica aproximadamente sobre la mitad del anillo de pirrol con los tres átomos de oxígeno de una cara triangular acomodados en paralelo al plano del anillo. Como resultado, el ion ClO_4^- cargado negativamente producirá un campo eléctrico que afecta a todos los cuatro átomos de carbono y el nitrógeno en el anillo, haciéndolos más positivo [88].

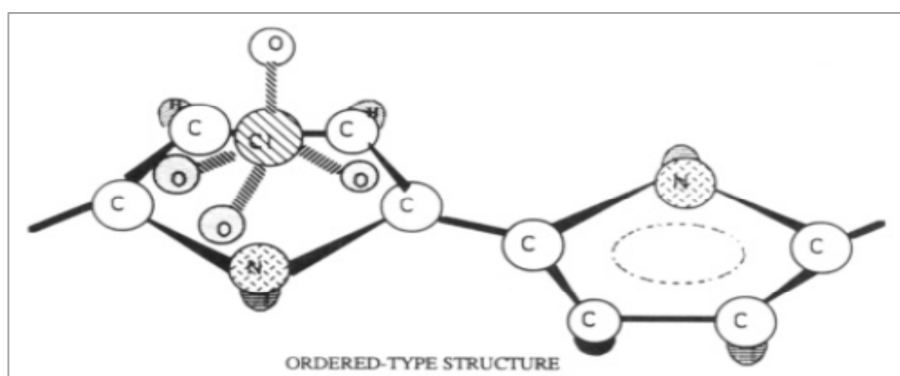


Figura 35. Representación ordenada del arreglo PPy-anión [88].

A manera de comparación se graficó el pico correspondiente al nitrógeno para los compuestos de NBR y PPy-NBR, así como también la tabla 5 comparativa de las señales deconvolucionadas de ambas muestras, lo que confirma oxidación del material compuesto (Figura 36 y Tabla 5).

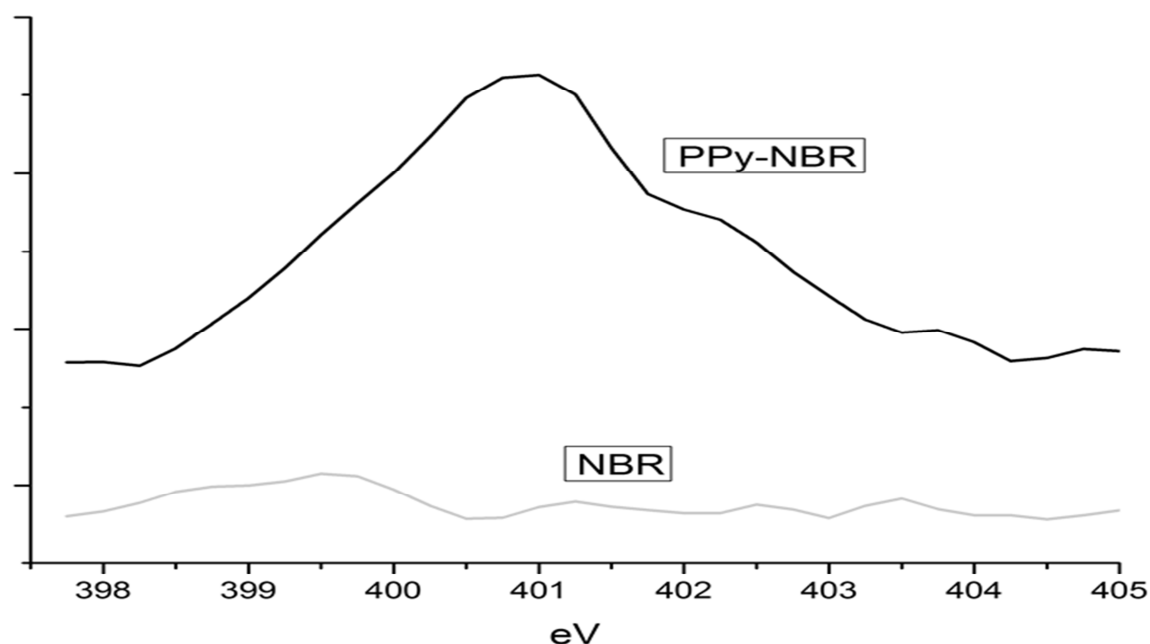


Figura 36. Comparativo del pico de Nitrógeno.

Tabla 5. Datos de energías y áreas obtenidas de la deconvolución de señales de la muestra de PPy-NBR.

XPS	PPy-NBR		
	=N	N-H	-N ⁺ H-
eV:	399.04	400.77	402.4
% Area:	16.306	69.351	14.341

Cabe remarcar que para poder realizar este tipo de análisis, las muestras no deben presentar exceso de solventes, ya que de ser así, resulta imposible aplicar esta técnica.

4.1.5. Termogravimetría (TGA)

Al igual que en otras técnicas de caracterización, para este estudio termogravimétrico también se realizó un comparativo, solo que aquí, aparte de las

muestras de NBR puro y del compuesto de PPy-NBR, también se obtuvo la de PPy puro, las cuales se muestran en la Figura 37.

Para la señal del NBR puro, entre el intervalo de 25 a 322°C, la pérdida de masa es de 6.63% debido a degradación por hidrocarburos volátiles, estos oligómeros se forman inicialmente por radicales libres que ocurren en la cadena principal durante el calentamiento de la muestra [87]. De los 323 a 485° se observa una pérdida más pronunciada de aproximadamente 77.24%, lo que se presume se debe a degradación por el rompimiento de la cadena principal de las partes de butadieno y acrilonitrilo del NBR [89].

De la gráfica correspondiente al PPy puro, se identifica una pérdida de masa del 9.96% entre los 25 a 85°C, por motivo de degradación por el calentamiento inicial del equipo y evaporación de solventes. A partir de los 86°C en adelante se detecta una pérdida de masa del 53.33% por motivo de la degradación de PPy a alta temperatura.

En cuanto a la gráfica de TGA que corresponde al compuesto de PPy-NBR se puede observar que la sección de 25 a 252°C presenta una pérdida de 5.03%, la cual puede ser atribuible a la evaporación de solventes aun presentes en la muestra e inicio de degradación del PPy. En la sección de 253 a 358°C se asume que la pérdida (5.58%) se debe a la eliminación del excedente de dopante y degradación del NBR, y por último, entre los 359 y 475°C [89], la pérdida de masa (67.82%) se va generando en forma gradual debido a la oxidación del PPy ocasionado por el aumento de temperatura, es decir, por carbonización de la muestra [90].

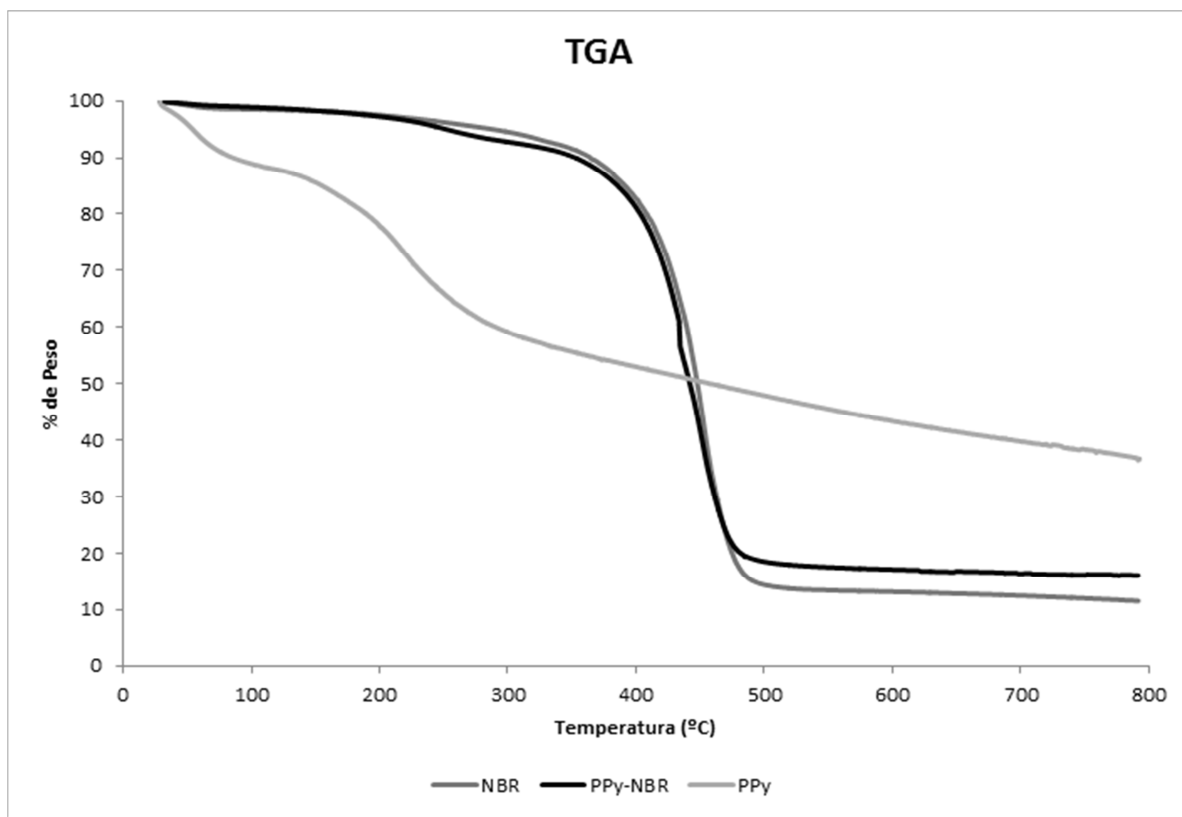


Figura 37: TGA de muestras de NBR puro y de compuesto PPy-NBR.

4.1.6. Calorimetría por Diferencial de Barrido

Se realizó un análisis de calorimetría por diferencial de barrido con el objeto de buscar identificar la probable miscibilidad de la muestras en el compuesto de PPy-NBR, obteniéndose el comportamiento que se observa en la Figura 38.

De esta gráfica, en el compuesto de PPy-NBR, se observa una degradación del Py a los 262°C y una degradación del NBR a los 368°C. En ambas señales se detecta un corrimiento de la señal del material compuesto con lo que se asume que si existe miscibilidad entre PPy y sustrato.

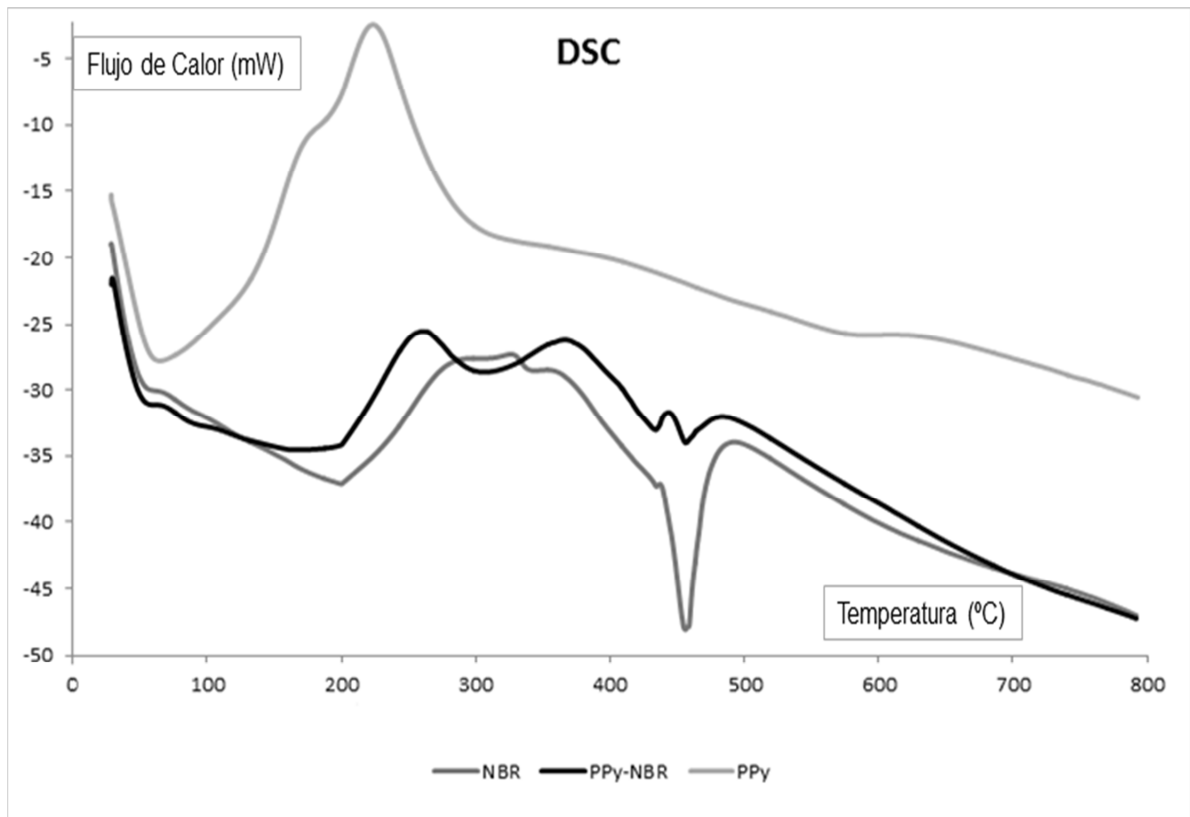


Figura 38. Gráfica de calorimetría por diferencial de barrido para muestras de NBR, PPy-NBR y PPy.

4.1.7. Morfología por microscopio electrónico de barrido

Se obtuvieron imágenes morfológicas de una muestra de compuesto PPy-NBR a magnitudes de amplificación de 750, 2000 y 3500.

En la figura 39 se nota con claridad que el compuesto está conformado de una película de NBR recubierta de PPy, logrando la formación de partículas de PPy dentro de la matriz polimérica que favorecen la formación una red conductiva interpartículas en el volumen del material [91].

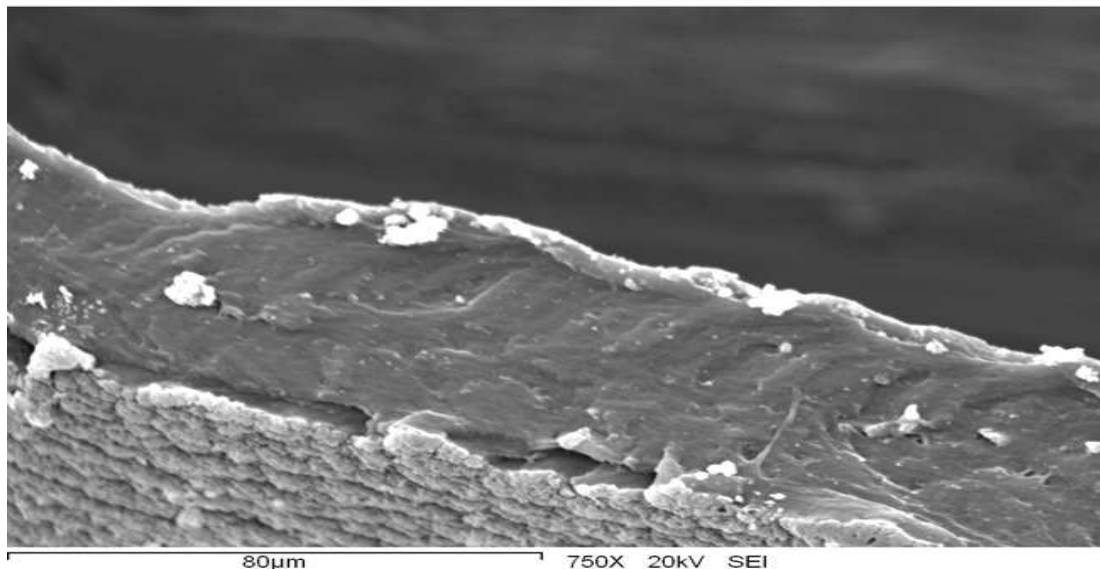


Figura 39: Micrografía por microscopio electrónico de barrido del compuesto de PPy-NBR con amplificación de 750 veces.

En la figura 40, donde se tiene una magnificación de 2000 veces, se observa que algunas de las partículas de PPy, en especial las más grandes que se distinguen en las imágenes (en círculos de color verde), se asumen se incrustaron o adicionaron en la zona transversal de la muestra durante el rompimiento de la misma en su preparación para la elaboración de este análisis. En tanto las partículas más pequeñas (en círculos de color rojo) corresponderían a aquellas que penetraron a la matriz polimérica y que favorecen la conductividad al alcanzar el umbral de percolación.

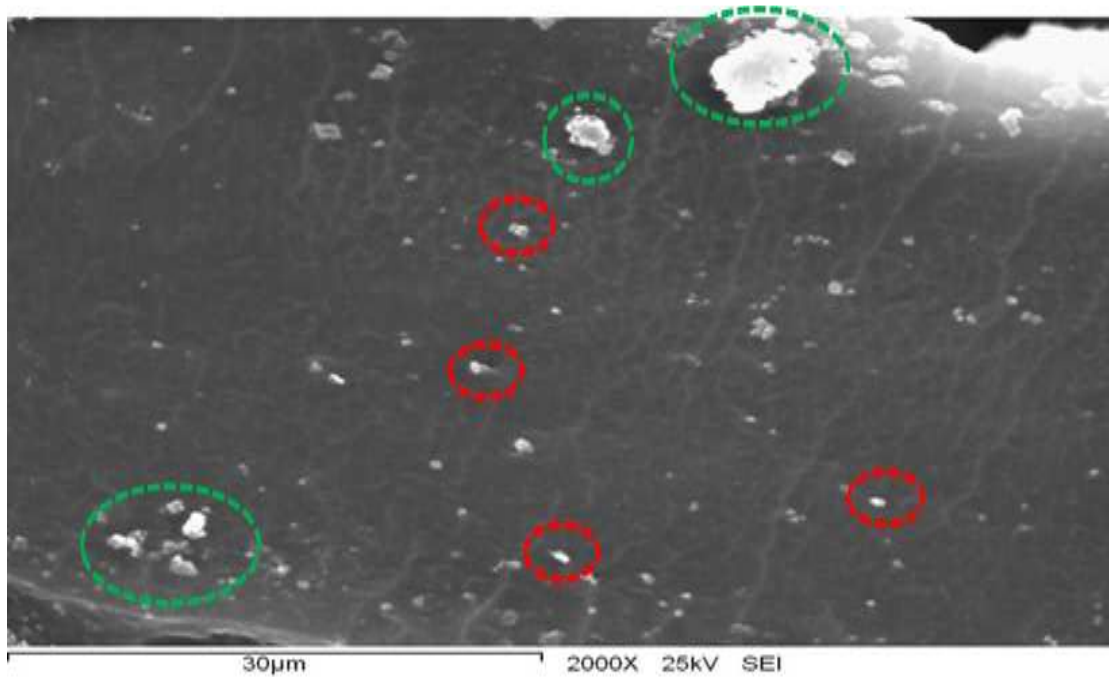


Figura 40: Micrografía por microscopio electrónico de barrido del compuesto PPy-NBR con amplificación de 2000 veces.

Se pueden observar la presencia de unos canales o redes en las figuras 40 y 41, que no pudimos identificar u observar en micrografías del microscopio electrónico de barrido investigadas en diferentes artículos donde se utilizó NBR, lo cual puede atribuirse a un mejoramiento de las vías de entrecruzamiento de la matriz polimérica que favorecen a la conductividad del compuesto, sin embargo, requiere de mayor y detallado estudio al respecto.

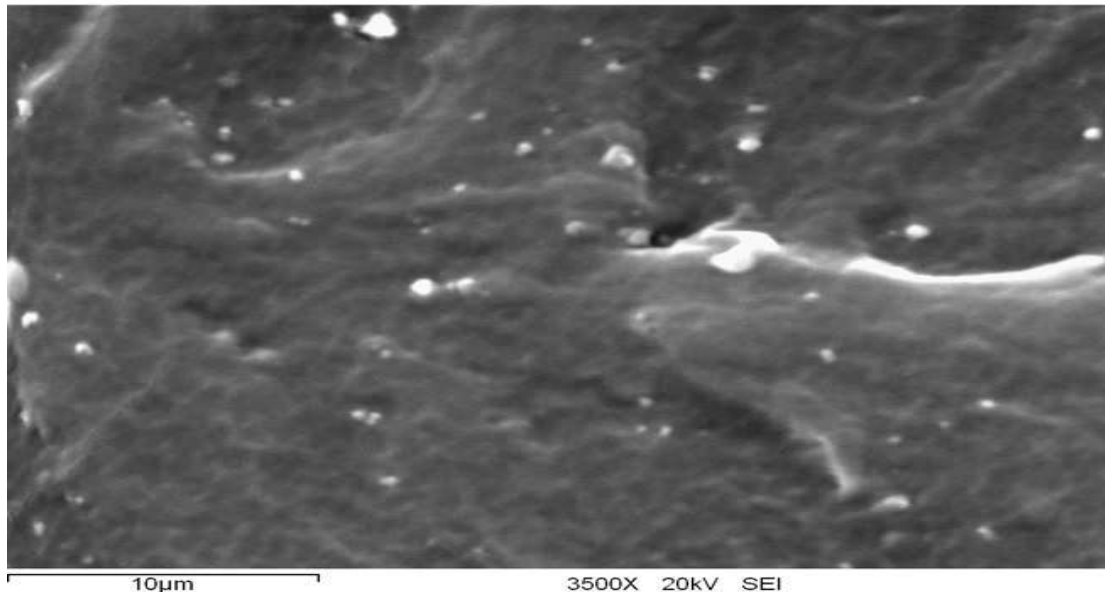


Figura 41: Micrografía por microscopio electrónico de barrido del compuesto PPy-NBR con amplificación de 3500 veces.

4.1.8. Pruebas Cíclicas del Compuesto PPy-NBR

Esta técnica evalúa de forma más real la aplicación del sensor, ya que la muestra se somete a varios ciclos de estiramiento y relajación para evaluar su comportamiento y funcionalidad [92,93]. La velocidad utilizada en el equipo de pruebas mecánicas United SSTM para los estiramiento de cada ciclo fue de 5 mm min^{-1} , en tanto que la velocidad de relajación se fijó a 1 mm min^{-1} , con el objeto de que la muestra tuviera una mayor recuperación a sus condiciones iniciales, debido a que a mayores velocidades, la lectura de datos registraba notorias alteraciones provocadas por ruido y menor cantidad de datos obtenidos para este análisis. Además, los ensayos se efectuaron a longitudes de estiramiento de 22, 44, 67, 89 y

112%, con el propósito de detectar si la muestra perdía propiedades elásticas y conductivas de forma notoria.

Al configurar el equipo de ensayos United, para cada diferente longitud de estiramiento de la muestra, se daba un reposo a la misma de entre 3 y 5 minutos, antes de iniciar con el siguiente ensayo, tratando de que la muestra tuviera una mayor recuperación a sus condiciones iniciales y reducir así posibles alteraciones en las mediciones provocadas por esta situación.

Se definió un mínimo de 8 ciclos por ensayo de estiramiento, esto con el propósito de intentar obtener una tendencia del comportamiento piezorresistivo de la muestra.

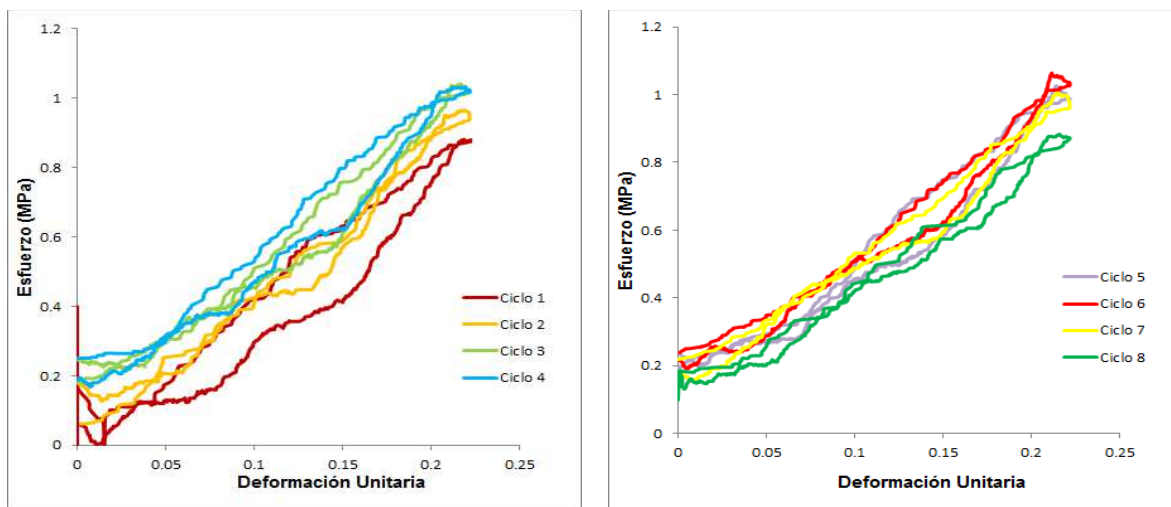
Las siguientes gráficas (Figura 42a hasta 46c) corresponden a resultados obtenidos de los diferentes ensayos de estiramiento. Cada ensayo presenta máximo tres gráficas, de las cuales las primeras dos de cada bloque tienen relación a las pruebas de esfuerzo vs deformación unitaria (se contempla máximo 4 ciclos por gráfica, a manera de que no se dificulte su visualización), en tanto que la última de ellas (inciso c), se hace referencia a la relación de resistencia vs. Deformación unitaria.

En base a que las gráficas de esfuerzo vs. deformación unitaria de todos los ensayos reportaron bastantes alteraciones por ruido, los datos se suavizaron mediante el software Origin versión 8.6 por el procedimiento de promedios adyacentes, tomando agrupamientos de 20 datos. Con esto, se redujo la

visualización de ruido, manteniendo la tendencia de la señal de cada ciclo de los diferentes ensayos.

Pruebas de estiramiento al 22%

Esfuerzo - Deformación unitaria:



Figuras 42a y 42b. Gráficas de esfuerzo-deformación unitaria.

Resistencia - Deformación unitaria:

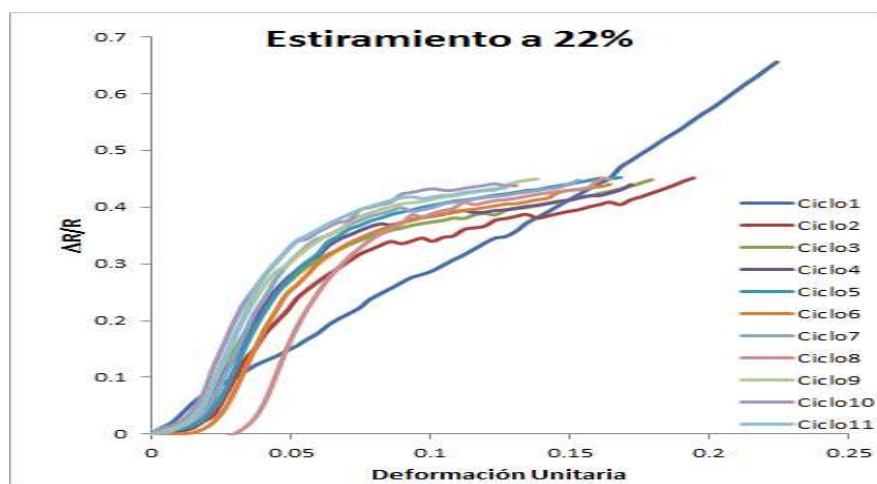
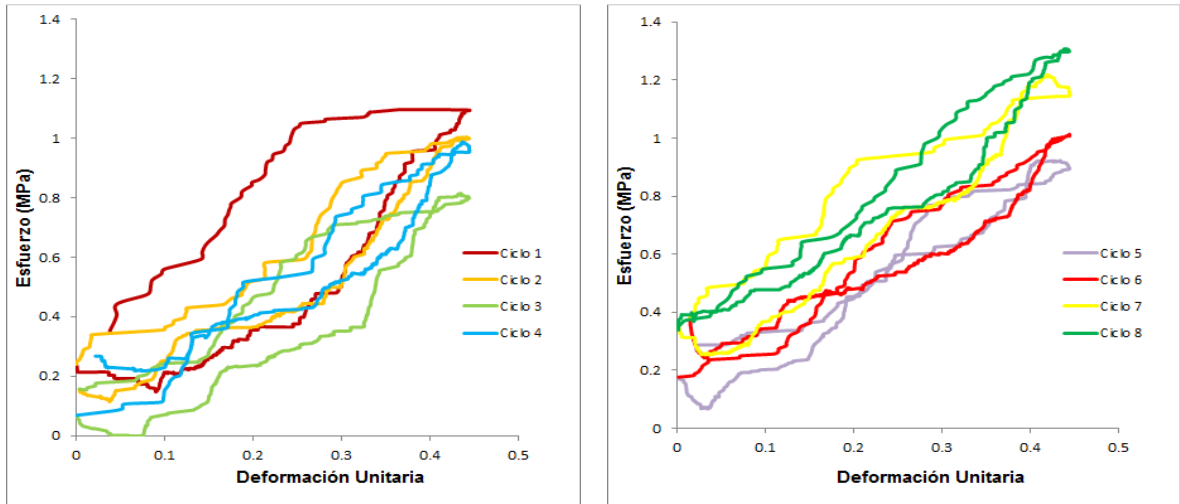


Figura 42c. Gráfica de resistencia-deformación unitaria para estiramientos al 22%.

Pruebas de estiramiento al 44%

Esfuerzo - Deformación unitaria:



Figuras 43a y 43b. Gráficas de esfuerzo-deformación unitaria.

Resistencia - Deformación unitaria:

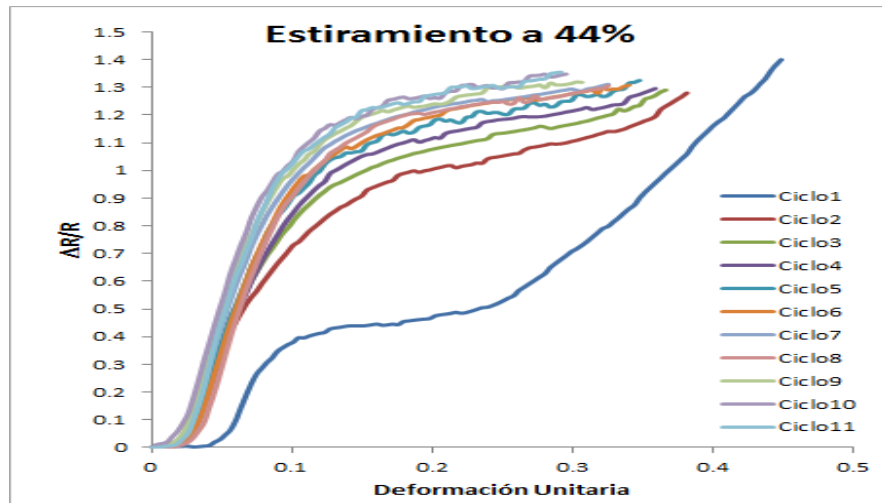
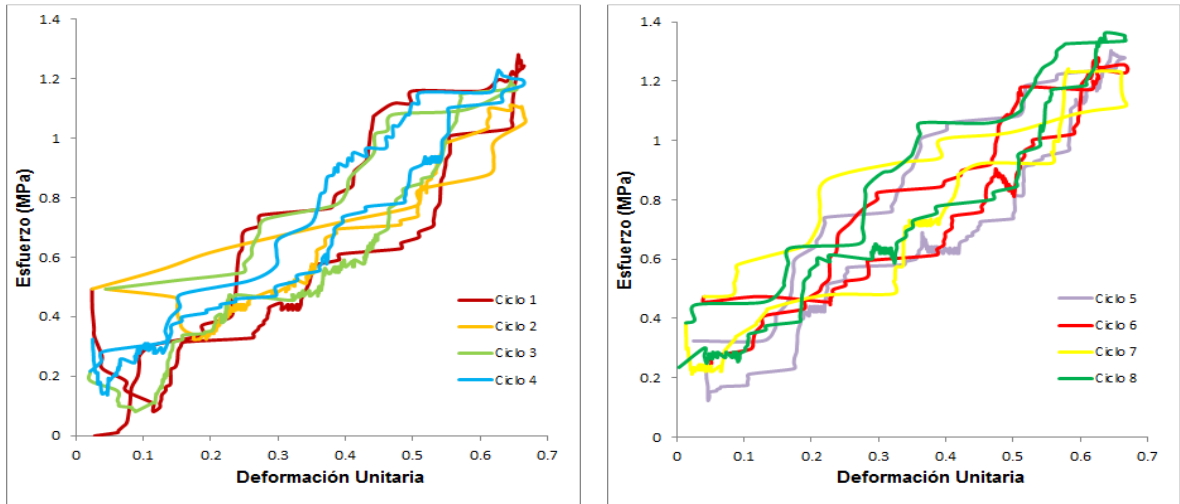


Figura 43c. Gráfica de resistencia-deformación unitaria para estiramientos al 44%.

Pruebas de estiramiento al 67%

Esfuerzo - Deformación unitaria:



Figuras 44a y 44b. Gráficas de esfuerzo-deformación unitaria.

Resistencia - Deformación unitaria:

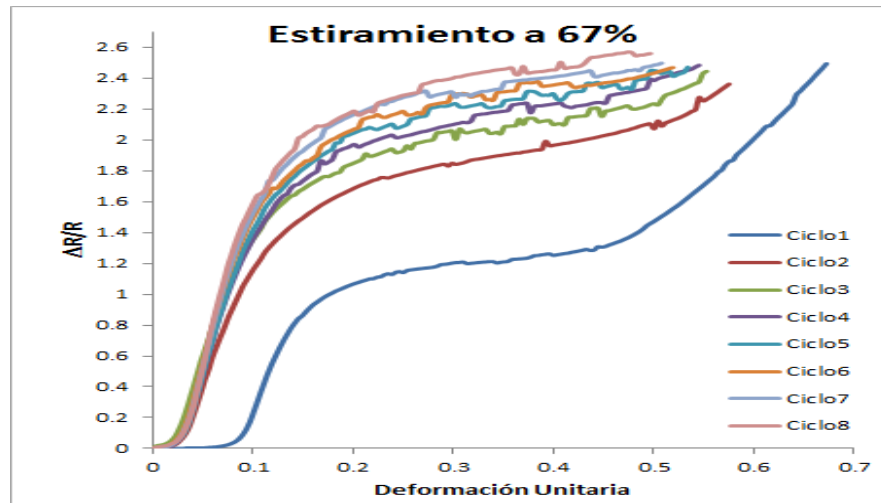
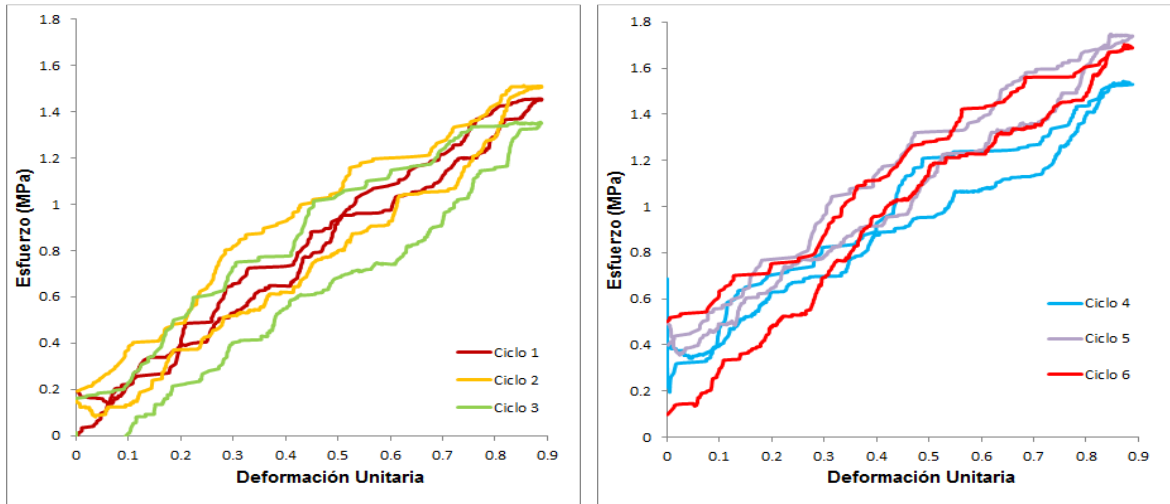


Figura 44c. Gráfica de resistencia-deformación unitaria para estiramientos al 67%.

Pruebas de estiramiento al 89%

Esfuerzo - Deformación unitaria:



Figuras 45a y 45b. Gráficas de esfuerzo-deformación unitaria.

Resistencia - Deformación unitaria:

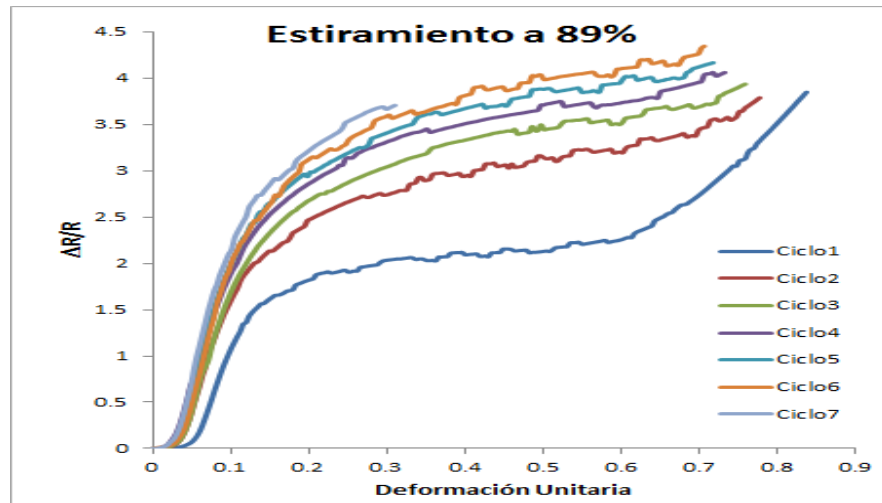
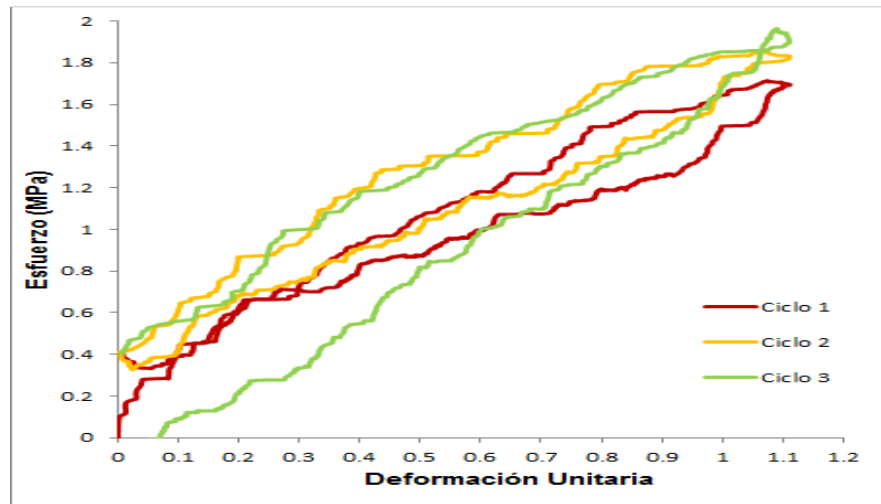


Figura 45c. Gráfica de resistencia-deformación unitaria para estiramientos al 89%.

Pruebas de estiramiento al 112%

Esfuerzo - Deformación unitaria:



Figuras 46a. Gráfica de esfuerzo-deformación unitaria.

Se realizaron pruebas de 3 ciclos, por motivo de que el software del equipo de pruebas mecánicas depura información de forma arbitraria al especificar un mayor número de ciclos, aun modificando los parámetros de la cantidad de datos a registrar, distintas velocidades de la prueba, cambio de longitud de estiramiento, etc. Este suceso se presentó en cada uno de 7 ensayos efectuados con longitudes de estiramiento superiores al 85% de la muestra.

La histéresis de los ciclos tensión-relajación disminuye con el número de ciclos.

Resistencia - Deformación unitaria:

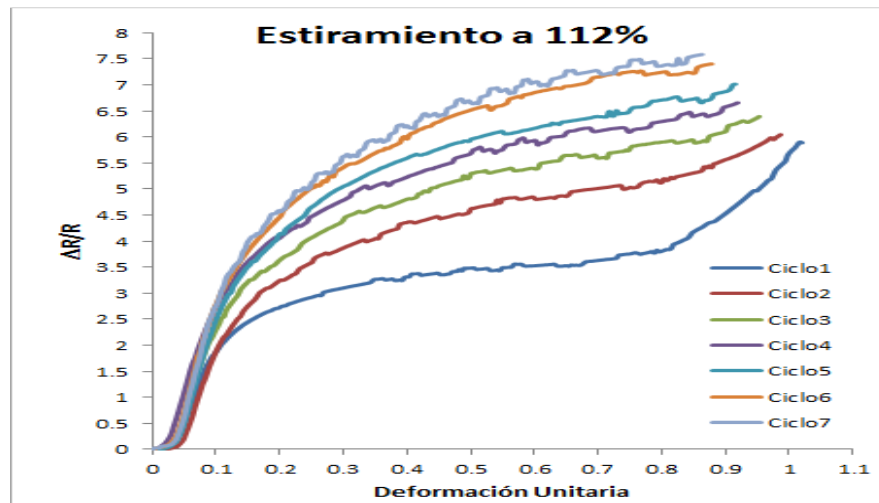


Figura 46b Gráfica de resistencia-deformación unitaria para estiramientos al 112%.

En la Figura 47 se puede apreciar que conforme más ciclos se realicen en el ensayo y/o mayor estiramiento se realice a las muestras, la señal tiende a tener un comportamiento de señal senoidal. Esto resulta importante, ya que al hacer una interpretación o manejo electrónico del sensor, este requerirá una menor cantidad de circuitos a su alrededor para su operación.

Conforme los ensayos se realizan con una mayor longitud de estiramiento, los valores resistivos aumentan en un intervalo aceptable desde valores de 38.4 K Ω para el ciclo1 del ensayo de 22%, hasta 802.1 k Ω para el ciclo 8 del ensayo de 112%,

maneándose en intervalos de valores esperados, es decir, sin llegar a valores mayores de 200 MΩ.

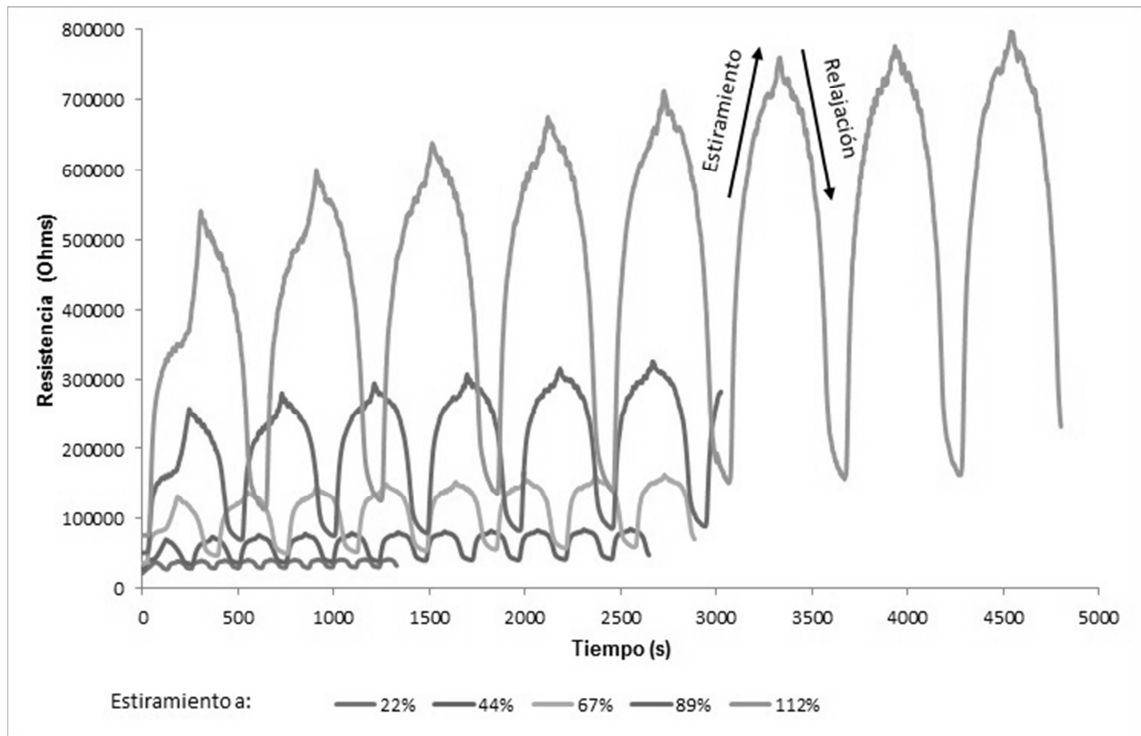


Figura 47. Comportamiento de resistencia vs. tiempo durante ciclos de estiramiento-relajación para diferentes deformaciones máximas.

Durante el proceso de relajación de la muestra para cada ciclo, pudo detectarse que se lograba una recuperación bastante cercana a las condiciones iniciales de la muestra, esto es, se mantenía en un buen grado las propiedades elásticas de la muestra, sin llegar a su comportamiento plástico.

El hecho de que en cada ciclo, aumente tanto su valor de resistencia mínimo como máximo se puede atribuir al efecto de Mullins, el cual considera que en cada

ciclo se requiere una mayor fuerza aplicada, provocada por una pérdida de rigidez de la muestra que genera el efecto mencionado [92].

4.1.9. Factor de sensibilidad o factor de galga

Se realizaron los cálculos para obtener el factor de sensibilidad de las muestras de compuesto de PPy-NBR, mediante el método de cálculo empleando valores de resistencia.

De los resultados obtenidos se detectó cierta similitud a los trabajos realizados por Zetina Hernández y asociados [94], donde se interpretan que las muestras presentan un comportamiento tanto elástico como plástico (Figura 48).

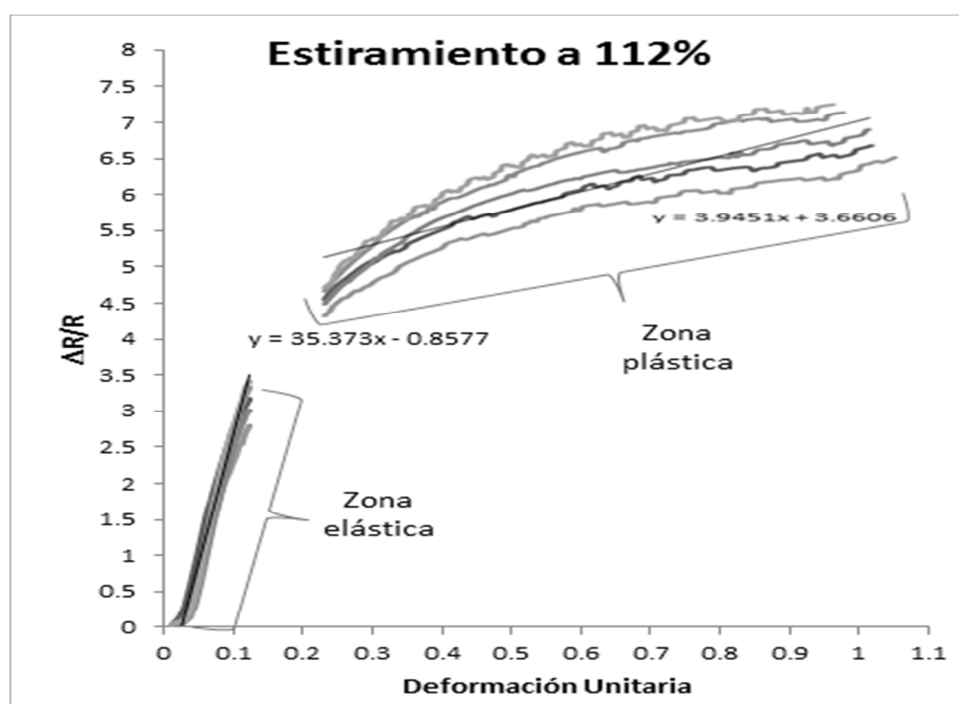


Figura 48: Identificación de zonas elástica y plástica en una gráfica de comportamiento de cambio de resistencia vs. deformación unitaria.

Se tomó en cuenta el valor mínimo y máximo de resistencia obtenidos en cada ensayo de estiramiento (22, 44, 67, 89 y 112%), considerando todos los ciclos efectuados para cada ensayo, así como también se determinaron los límites o regiones de las zonas elásticas y plásticas de los mismos.

Tabla 6. Resultados del factor de galga obtenidos para muestras de PPy-NBR a distintos estiramientos.

Estiramiento	Factor de Galga			
	Longitud (L)		GF	GF
	Final	Inicial	Elastica	Plastica
22%	27.3	22.3	8.89	0.95
44%	32.3		13.30	1.29
67%	37.3		20.72	1.60
89%	42.3		25.32	2.44
112%	47.3		35.37	3.94

En base a la tabla 6, se confirma el comportamiento observado en la figura 46, donde a mayor estiramiento, se presenta mayor valor resistivo ocasionado por una mayor separación de inter-partículas de PPy incorporadas en la matriz polimérica.

Adicionalmente puede detectarse que a mayor estiramiento de la muestra la linealidad de la zona elástica se incrementa.

Valores de factor de sensibilidad reportados, indican un intervalo comprendido entre 1.3 y 5.1 [94,95].

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Se establecieron las condiciones de síntesis para obtener un material compuesto de NBR y PPy con propiedades de buena conductividad eléctrica, con potencialidad para un sensor piezoresistivo.

De las pruebas eléctricas obtenidas se logró un menor valor promedio de resistencia comparado a trabajos realizados por otros autores, lo que indica una mejor conductividad que favorece la respuesta piezoresistiva del compuesto. Las pruebas mecánicas, arrojan una muy buena elongación a la ruptura, similar a la de muestras de NBR puro.

Los espectros de IR, XPS, TGA y DSC del compuesto de PPy-NBR, confirman polimerización del Py, presencia de enlaces por puentes de hidrógeno, tolerancia a altas temperaturas y miscibilidad entre el PPy y el NBR.

En pruebas cíclicas se detectó una reducción de la histéresis con cada ciclo efectuado y con un comportamiento resistivo en el tiempo con tendencia senoidal. Además, los compuestos presentaron un comportamiento resistivo lineal a pequeñas deformaciones, que se identifica como la zona elástica de los mismos.

Con base en los resultados de las propiedades antes descritas, se considera viable al compuesto para su uso como sensor piezoresistivo.

PERSPECTIVAS

Los compuestos de PPy-NBR presentan un favorable comportamiento para su uso como sensor piezoresistivo, pero en algunos casos, deberán aplicarse en ambientes y sistemas muy controlados a manera de que no aceleren el desgaste o afecten su funcionamiento como sensor. Tienen las ventajas de tener un bajo costo de fabricación y de poseer gran facilidad de elaboración, lo que los lleva a ser viables en aplicaciones donde se requiera de pequeños y controlados estiramientos del sensor, así como pequeñas magnitudes de corriente que eviten su alteración o desintegración.

Sus posibles aplicaciones pueden darse en la industria microrrobótica, biomédica, industria de la impresión, electrónica, etc., ya que no solo puede emplearse como sensor piezorresistivo, sino que también es factible su uso como dispositivo de switcheo y de ultracapacitor.

RECOMENDACIONES

Se debe tener en cuenta el entorno en el que se apliquen este tipo de sensores piezoresistivos como el diseñado durante esta tesis, debido a que el sustrato empleado posee un espesor muy pequeño, lo que lo hace frágil y de complicada maniobrabilidad. Por estas mismas razones, debe tenerse en consideración que no pueden utilizarse tenazas o mordazas dentadas que puedan romper la muestra durante su operación práctica, así como tampoco es recomendable utilizar mordazas lisas que no logren una adecuada sujeción de la muestra, y que pueda provocar que la misma se suelte durante una sesión de trabajo.

Es importante elaborar el compuesto con distintas concentraciones de PPy, con el fin de poder determinar el umbral de percolación y obviamente, la mínima concentración necesaria para que se presente la conductividad.

REFERENCIAS

- [1] D. Kumar, R. C. Sharma, Eur. Polym. J., 1998. 34: p. 1053.
- [2] H. Letheby, J. Chem. Soc., 1862. 15, p. 161.
- [3] J. Cohen, A. F. Garito, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, C. M. Mikulski, M. S. Saran, J. Kleppinger, Journal of American Chemical Society, 1976. 98, p. 3844.
- [4] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Journal of Chemical Society-Chemical Communications, 1977, p. 578.
- [5] M.J. Gonzalez-Tejera, E. Sanchez de la Blanca, I. Carrillo, Synthetic Metals, 158 (5), 165-189.
- [6] R. N. Singh, Madhu and R. Awasthi, Electropolymerization, ISBN 978-953-307-693-5, 2011, p. 131-147.
- [7] P. Saville, Defense Research and Development Canada Atlantic TM, 2005-004.
- [8] F. Dierschke, K. Müllen, Macromol. Chem. Phys. 2007, 208, 37–43.
- [9] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns & A. B. Holmes, *Nature* 347, 1990, p. 539–541.
- [10] J. Rault-Berthelot, J. Simonet, J. Electroanal. Soc., 1985. 182, p. 187. 56.
- [11] S. Kaplan, E. M. Conwell, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, Synthetic Metals, 1989. 29(1), p. 235.
- [12] K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi, Solid State Commun., 1983. 46(5), p. 389.
- [13] K. Yoshino, Y. Kohno, T. Shiraishi, K. Kaneto, S. Inoue, K. Tsukagoshi, Synthetic Metals, 1985. 10(5), p. 319.
- [14] C. K. Chiang, C. Fincher Y. W. P., A.J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gua and A.G. MacDiarmid, Phy. Rev. Lett, 1977. 39, p. 1098.

- [15] Diaz A. F., Kanazawa K. K., Gardini G. P., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 635.
- [16] E.M. Genies, G. Bidan and A.F. Diaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1983, 149, 101.
- [17] M.Satoh, K.Caneto, K.Yoshino, Synth. Met., 14, 289 (1986).
- [18] Shi S, Zhang L, Li J (2009) J Mater Sci 44 p. 945.
- [19] C. A. Barbero, Polímeros conductores y semiconductores: De la biología a la nanotecnología, N°ISSN 1668-4788, p. 4-5.
- [20] Lin-Xia Wang, Xin-Gui Li, Yu-Liang Yang, Preparation, properties and applications of polypyrrole, (2000), p. 125.
- [21] A. Kros, S.W.F.M. Van Hövel, R.J.M. Nolte, N.A.J.M. Sommerdijk, Sensors And Actuators, B 80 (2001) p. 229.
- [22] J. Chen, A.K. Burrell, G.E. Collis, D.L. Officer, G.F. Swiegers, C.O. Too, G.G. Wallace, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2715.
- [23] D. Kincal, A. Kumar, A.D. Child, J.R. Reynold, Synth. Met. 92 (1998) p. 53.
- [24] N.T. Kemp, G.U. Flanagan, A.B. Kaiser, H.J. Trodahl, B. Chapman, A.C. Partridge, R.G. Buckley, Synth. Met. 101 (1999) p. 434.
- [25] C. Jérôme, D. Labaye, I. Bodart, R. Jérôme, Synth. Met. 101 (1999) p. 3.
- [26] E. Smela, J. Micromech. Microeng. 9 (1) (1999) 1.
- [27] S.C. Yang, H. Liu, R.L. Clark, PCT Int. Appl. WO 99 22,380(CI.H01 B1/00).
- [28] John R. Miller and P. Simon, *The Electrochemical Society Interface*, Spring 2008, p. 31-32.

- [29] M. S. Freund, G. Suppes, B. Deore, *Electrochemical Supercapacitors*, Defense Research and Development Canada, 2nd Report, 2008.
- [30] T.A. Skotheim, R. Elsenbaumer, J. Reynolds (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1998, p. 695-703.
- [31] T.A. Skotheim, R. Elsenbaumer, J. Reynolds (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1998, p. 1015-1026.
- [32] G.G. Wallace, G. Spinks, P.R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers*, Technomic, New York, 1997, p. 27-29.
- [33] J.O. Iroh, C. Williams, *Synth. Met.* 99 (1999) p. 1.
- [34] Hua Dong, Xiaodong Cao, Chang Ming Li, *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 1, No. 7, 1599–1606, 2009.
- [35] S.U. Rahman, *Surface & Coatings Technology*, 205, 2011, p. 3035–3042.
- [36] K. Fraoua, S. Aeiyaich, J. Aubard, M. Delamar, P.C. Lacaze, C.A. Ferreira, J. *Adhes. Sci. Technol.* 13 (4) (1999) 517.
- [xx] J. L. Bredas and G. B. Street, *Accounts of Chemical Research*, 18, 309, (1985).
- [37] Yosomiya R, Hirata M, Haga Y, An H and Seki M, *Macromol Chem Rapid Commun* 7:697 (1986).
- [38] Kelkar DS and Bhat NV, *Polymer* 34:986 (1993).
- [39] Ruckerstein E and Yang S, *Polymer* 34:4655 (1993).
- [40] Armes SP, Miller JF and Vincent B, *J Colloid Interface Sci* 118:410 (1987).
- [41] Armes SP and Vincent B, *J Chem Soc Chem Commun* 288 (1987).
- [42] Simmons MR, Chaloner PA and Armes SP, *Langmuir* 11:4222 (1995).

- [43] Omastova M, Kosina S, Pionteck J, Jenke A and Pavlinec J, *Syn Met* 81:49 (1996).
- [44] Sun Y and Ruckerstein E *Syn Met* 73:261 (1995).
- [45] Zoppi RA and DePaoli MA, *Polymer* 37:1999 (1996).
- [46] Inohue M, Castillo MM and Inohue MB, *Synthetic Metals*, 28 (1989) C65-C70.
- [47] G. Odian, *Principles of Polimerization*, 4th, 2004, p. 218.
- [48] G. Odian, *Principles of Polimerization*, 4th, 2004, p. 250.
- [49] <http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Acetonitrile.html>
- [50] <http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Tetrahydrofuran.html>
- [51] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A.P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers*, 2, 2003, p.62.
- [52] Carmen Arribas Arribas, Tesis Investig. de Nuevos Materiales Conductores: Polipirrol Crecido en Polímeros Sulfonados, Univ. Complutense de Madrid, (1991), 7.
- [53] González Milà Héctor, Construcción de un sistema de movimiento biomimético empleando polímeros conductores, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Upcommons – UPC, <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3129/1/41352-1.pdf>, p. 15.
- [54] J. L. Bredas, J. C. Scott, K. Yakushi, and G. B. Street, *Physical Review B*, Vol 30, 2, 1984, 1023-1025.
- [55] L. H. Sperling, *Introduction To Physical Polymer Science*, 4Th, 2006, p. 472-473.
- [56] T. Hernández-Pérez, M. Morales, N. Batina, M. Salmón, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (5), 2001, p. C369-C375.

- [57] J.E. Mark, *Physical Properties of Polymer Handbook*, 2th, 2006, p. 497-499.
- [58] Suarez, M. F.; Compton, R. G. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999, 462, p. 211.
- [59] D. R. Askeland, P.P. Phulé, *Ciencia e Ingenieria de los Materiales*, 4ª. Ed., p. 240.
- [60] <http://www.plusformacion.com/Recursos/r/Familiarizar-al-estudiante-mecanica-del-solido-pruebas-destructivas-tension-mas-com>
- [61] <http://en.wikipedia.org/wiki/Hysteresis>
- [62] L. D. Hanke, *Handbook Of Analytical Methods For Materials*, 2001, p. 15-16.
- [63] L. C. Scienza, G. E. Thompson, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 3, 2001, p. 146.
- [64] L. D. Hanke, *Handbook Of Analytical Methods For Materials*, 2001, p. 43-44.
- [65] R. Rajagopalan, J. O. Iroh, *Applied Surface Science* 218, (2003), p. 64.
- [66] L. D. Hanke, *Handbook Of Analytical Methods For Materials*, 2001, p. 41-42.
- [67] M. A. Zenasni, B. Meroufel, S. Benfarhi, M. Chehimi, S. Molina, B. George, M. Ragoubi, A. Merlin4, *International Journal of Chemistry*, 2013[03], ISSN 2306-6415.
- [68] L. D. Hanke, *Handbook Of Analytical Methods For Materials*, 2001, p. 41-42.
- [69] Skoog, Holler, Nieman, *Analisis Instrumental*, 4ª. Ed., p. 868.
- [70] L. D. Hanke, *Handbook Of Analytical Methods For Materials*, 2001, p. 35-38.
- [71] H. T. Chiu, T. Y. Chiang, C. Y. Chang y K. M. T., *e-Polymers* 2011, no. 037, p. 10.
- [72] L. Wang, X. Wang, Y. Li, *Composites: Part A* 43 (2012) 268–274.

- [73] A. P. Tjahyono¹, K. C. Aw, J. Travas-Sejdic, Proc. of SPIE Vol. 8409 84090K-1.
- [74] M. Taya, W.J. Kim, K. Ono, Mechanics of Materials 28, 1998. 53–59.
- [75] Z S Levin, C Robert, J F Feller, M Castro and J C Grunlan, Smart Mater. Struct. 22 (2013) 015008 (9pp).
- [76] S. Yang, N. Lu, Sensors 2013, 13, 8577-8594.
- [77] B. Berkowitz, R. P. Ewing, Surveys in Geophysics 19: 23–72, 1998.
- [78] <http://www.cs.sunysb.edu/~jgao/CSE590-fall06/Slides/lecture13.pdf>
- [79] Jiménez Esparza Martina, Tesis Elaboración y Evaluación de las Propiedades Mecánicas y Eléctricas de un Material Compuesto de NBR-PANI por el Método de Hinchamiento, Universidad de Sonora, (2010), p. 29.
- [80] H.T. Chiu, T.Y. Chiang, L.Y. Chen, C.Y. Chang, M.T. Kuo, Y.X. Wang, R. Lee, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 50: 873–881, 2011.
- [81] Manik A. Chougule, Shailesh G. Pawara, Prasad R. Godsea, Ramesh N. Mulika, Shashwati Senb, Vikas B. Patila, *Soft Nanoscience Letters*, 2011, 1, p. 6-10.
- [82] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley, 2004, p. 83.
- [83] T K Vishnuvardian, V R Kulkarni, C Basavaraja, S C Raghavendra; Bull. Mater. Sci., Vol. 29, No. 1, February 2006, pp. 77–83.
- [84] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley, 2004, p. 49-50.

- [85] Scienza Lisete C., Thompson George E., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 11, nº 3, p. 142-148, 2001
- [86] E.T. Kang, K.L. Tan, K.G. Neoh, H,S,O. Chan, and B,T.G, Tan, *Polymer Bulletin* 21, (1989), p. 53-57.
- [87] Ramakrishnan Rajagopalan, Jude O. Iroh, *Applied Surface Science* 218 (2003) 58–69.
- [88] L. Atanasoska, K. Naoit, W. H. Smyrl, *Chem. Mater.* 1992, 4, 988-994.
- [89] H. T. Chiu, T. Y. Chiang, C. Y. Chang y K. M. T., *e-Polymers* 2011, no. 037, p. 3.
- [90] R. N. Singh, Madhu and R. Awasthi, *Electropolymerization*, ISBN 978-953-307-693-5, 2011, p. 137.
- [91] Jiménez Esparza Martina, Tesis *Elaboración y Evaluación de las Propiedades Mecánicas y Eléctricas de un Material Compuesto de NBR-PANI por el Método de Hinchamiento*, Universidad de Sonora, (2010), p. 32-34.
- [92] Castillo-Castro T., Castillo-Ortega M. M., Encinas J. C., Herrera Franco P. J., Carrillo-Escalante H. J., *J Mater Sci* (2012) 47: p. 1794–1802.
- [93] T.-W. Shyr, J.-W. Shie, Y.-E. Jhuang, *Sensors* 2011, 11, p. 1693-1705.
- [94] O. Zetina-Hernández, S. Duarte-Aranda, A. May-Pat, G. Canché-Escamilla, J. Uribe-Calderon, P. I. Gonzalez-Chi, F. Avilés, *J Mater Sci* (2013) 48,7587–7593.
- [95] <http://www.instron.com.ar/wa/glossary/Elastic-Hysteresis.aspx>

[96] D. Wang, D.D.L. Chung, *Carbon* 60 (2013) 129–138.

ANEXOS

PRESENTACION DE CARTEL RELACIONADO CON TRABAJO DE TESIS

1. J.A. Huitron-Gamboa, M.M. Castillo-Ortega, T. del Castillo-Castro, M. Sotelo, J. C. Encinas, P.J. Herrera-Franco, "Preparación y Caracterización de un Polímero Conductor Basado en Películas Elásticas de Nitrilo Butadieno Recubiertas de Polipirrol para Aplicación como Sensores Piezoresistivos", en XVII Reunión Universitaria de Investigación de Materiales, UNISON, Noviembre 2012, Hermosillo, Sonora.
2. J.A. Huitron-Gamboa, M.M. Castillo-Ortega, T. del Castillo-Castro, M. Sotelo, J. C. Encinas, P.J. Herrera-Franco, "Preparación y Caracterización de un Polímero Conductor Basado en Películas Elásticas de Nitrilo Butadieno Recubiertas de Polipirrol para Aplicación como Sensores Piezoresistivos", en X Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales, UNISON, Abril 2013, Hermosillo, Sonora.