

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES**

Evaluación de un material compuesto de poli(acrilonitrilo-co-butadieno)
con polianilina para su uso como sensor de esfuerzos.

Que para obtener el título de

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

1942

Presenta

ING. JORGE URREA PERALTA

HERMOSILLO, SONORA

Febrero de 2015

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

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
RESUMEN	x
CAPÍTULO 1	
INTRODUCCIÓN	12
1.1. Objetivos	17
1.1.1. Objetivo general	17
1.1.2. Objetivos particulares	17
CAPÍTULO 2	
ANTECEDENTES	18
2.1. Polímeros	18
2.2. Clasificación de los polímeros	18
2.1.2 Polímeros conductores (Pcs)	23
2.1.2.1 Polianilina (PANI)	26
2.1.3 Técnicas de polimerización	30
2.2 Materiales compuestos	33
2.3 Mezclas de polímeros	38
2.3.1 Mezclas de polianilina con polímeros	38
2.4 Propiedades mecánicas en polímeros	40
2.5 Sensores piezo-resistivos	41
2.6 Aplicaciones de películas de polímeros electroconductores	44

CAPÍTULO 3	
EXPERIMENTAL	46
3.1	Materiales y metodología 46
3.1.1	Preparación de las películas 46
3.1.1.1	Preparación de las películas de NBR 46
3.1.1.2	Recubrimiento de PANI en películas de NBR 46
3.2	Técnicas de caracterización 47
3.2.1	Pruebas mecánicas 47
3.2.2.	Medición de conductividad eléctrica 47
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) 48
3.2.4	Análisis térmico (TGA/DTA) 48
3.2.5	Análisis FTIR 49
3.2.6	Estudios de piezo-resistividad 49
CAPÍTULO 4	51
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1	Propiedades mecánicas 51
4.2	Conductividad eléctrica 52
4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) 54
4.4	Pruebas de FTIR 58
4.5	Análisis térmico 60
4.6	Pruebas cíclicas de piezo-resistividad 64

CONCLUSIONES	76
RECOMENDACIONES	78
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
ANEXOS	86

LISTA DE FIGURAS

Figura

1	Ejemplo de homopolímeros, poli (metil metacrilato).	19
2	Ejemplo de copolímeros, estireno y 1,3 butadieno.	20
3	Estructura del poli (acrilonitrilo-co-butadieno).	23
4	Ilustración de los polímeros conductores más comunes: a) Polianilina (PANI); b) Polipirrol (PPy); c) Politiofeno (PT); d) Poliacetileno (PA).	26
5	Estructura general de PANI.	27
6	Estados de oxidación de la PANI: a) pernigranilina base (PNB); b) emeraldina base (EB) y c) leucoemeraldina (LE).	29
7	Obtención de la forma conductora de PANI (sal de emeraldina) a partir de la oxidación de la leucoemeraldina base y reducción de la emeraldina base.	29
8	Cambios de dimensión de una resistencia bajo un estrés longitudinal.	43
9	Micrografías de las muestras en SEM con una magnificación de 2000x, en la parte superficial de la película. a) NBR con Peróxido y b) NBR recubierto con PANI.	56
10	Micrografías de las muestras en SEM con una magnificación de 700x, en la parte transversal de la película. a) NBR con Peróxido y b) NBR recubierto con PANI.	57
11	Espectros de FTIR de NBR, NBR + Peróxido de Dicumilo y NBR + Peróxido de Dicumilo + PANI.	59

12	Termograma de PANI tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min ⁻¹ .	61
13	Termograma de una muestra de NBR puro, tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min ⁻¹ .	62
14	Termograma de una muestra de NBR recubierta con PANI, tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min ⁻¹ .	63
15	A) Gráfica de la resistencia del material en función del tiempo de cada ciclo para las muestras de NBR recubiertas de PANI en las pruebas cíclicas de 5mm a una velocidad de 5mm/min, B) Gráfica de $\Delta R/R_0$ en función de la deformación.	66
16	A) Gráfica de la resistencia del material en función del tiempo de cada ciclo para las muestras de NBR recubiertas de PANI en las pruebas cíclicas de 10mm a una velocidad de 10 mm/min, B) Gráfica de $\Delta R/R_0$ en función de la deformación.	69
17	A) Gráfica de la resistencia del material en función del tiempo de cada ciclo para las muestras de NBR recubiertas de PANI en las pruebas cíclicas de 15mm a una velocidad de 15mm/min, B) Gráfica de $\Delta R/R_0$ en función de la deformación.	71
18	A) Gráfica de la resistencia del material en función del tiempo de cada ciclo para las muestras de NBR recubiertas de PANI en las pruebas cíclicas de 20mm a una velocidad de 20 mm/min, B) Gráfica de $\Delta R/R_0$ en función de la deformación.	72
19	A) Gráfica de la resistencia del material en función del tiempo de cada ciclo para las muestras de NBR recubiertas de PANI en las pruebas cíclicas de 25mm a una velocidad de 25mm/min, B) Gráfica de $\Delta R/R_0$ en función de la deformación.	73
20	Gráfica de resistencia en función del tiempo, para una prueba de 80 ciclos de 5mm, con velocidad de 5mm/min, en una muestra de NBR recubierta con PANI.	74

- 21 Gráfica de resistencia en función del tiempo, para una prueba de 75
80 ciclos de 5mm, con velocidad de 5mm/min, en una muestra de
NBR recubierta con PANI, con acercamiento en los tiempos de 70
a 80 s.

LISTA DE TABLAS

Tabla

1	Variación de las propiedades mecánicas en películas de NBR, NBR/Peróxido de Dicumilo, y NBR/Peróxido de Dicumilo/ PANI.	9
2	Conductividad eléctrica de las películas NBR/PANI en función del contenido de PANI, donde R1 representa la resistencia superficial y R2 representa la resistencia transversal.	19
3	Principales bandas de la PANI en FTIR.	19
4	Temperaturas de inicio de la degradación de los polímeros de PANI, NBR y NBR/PANI.	19

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrilo
NBR	Poli(acrilonitrilo-co-butadieno)
PANI	Polianilina
PPy	Polipirrol
THF	Tetrahidrofurano

RESUMEN

En esta tesis se presenta la obtención de películas elastoméricas de poli (acrilonitrilo-co-butadieno) conocido comercialmente como NBR, recubiertas con el polímero conductor de polianilina (PANI). Las muestras se caracterizaron mediante mediciones de conductividad eléctrica, espectroscopia de IR, termogravimetría, microscopía electrónica de barrido (SEM), pruebas cíclicas de piezo-resistividad.

Como primera parte del trabajo, se seleccionaron los polímeros a trabajar, utilizando los elastómeros SBR y NBR. Con espectroscopia de IR se pudo demostrar, que mediante la polimerización química in situ por el método de hinchamiento, no se pudo mezclar la SBR y la PANI debido a su baja afinidad química por el anillo aromático en la estructura de la polianilina. En cambio, en el material compuesto NBR-PANI se observó una buena afinidad entre los componentes, lo que se atribuyó a la interacción van der Waals que se produce entre el grupo Ciano del Nitrilo y el anillo aromático en la estructura de la PANI, por lo que se eligió trabajar con el NBR para la etapa siguiente del trabajo.

En la segunda parte del trabajo, se prepararon películas electroconductoras, modificando algunos de los reactivos y procesos realizados en trabajos anteriores, con el propósito de obtener la conductividad y resistencia mecánica óptimas, que posteriormente nos permita evaluar su uso como sensor de esfuerzos.

Al caracterizar mecánicamente las películas NBR-PANI se encontró una deformación 562% para NBR y 356% en el recubrimiento de NBR con PANI,

obteniendo una resistencia a la tensión de 0.775MPa para NBR y 1.07MPa en NBR/PANI. El módulo de Young mostró valores cercanos con 0.52 y 0.49 MPa para el NBR Y NBR/PANI, respectivamente, los que se consideran valores adecuados para la aplicación que se busca, debido a su vulcanización con Peróxido de Dicumilo. Se obtuvo una dispersión homogénea de la PANI en la matriz de NBR lo que pudo ser comprobado, tras el análisis de las micrografías de SEM. La conductividad promedio de las películas fue de $1.6 \times 10^{-04} \text{ S cm}^{-1}$.

En las caracterizaciones principales de este trabajo, se llevaron a cabo pruebas cíclicas de piezo-resistividad, las cuales se realizaron para utilizar este material compuesto como sensor de esfuerzos. Estas se realizaron con películas de NBR/PANI, usando estiramientos de 5, 10, 15, 20 y 25 mm con velocidad de 5 mm/min; al mismo tiempo se midió el comportamiento de la resistencia eléctrica al variar en cada ciclo, y se calculó el factor de sensibilidad para cada una de estas.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los polímeros convencionales se consideran materiales aislantes eléctricos, sin embargo, desde hace varias décadas se ha trabajado con un grupo de polímeros que conducen electricidad.

Los polímeros conductores, llamados también metales sintéticos fueron descubiertos en 1977, cuando los profesores Alan J. Heeger , Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa encontraron que al exponer películas de poliacetileno a vapores de yodo, cloro, bromo y pentafluoruro de arsénico, su conductividad eléctrica aumentaba drásticamente, alcanzando valores 10^7 veces mayores que los hasta ese momento reportados. Desde entonces los polímeros conductores han despertado gran interés en el ámbito científico y su uso ha tenido un rápido crecimiento en la electrónica^[1,2].

Los polímeros se han distinguido por sus propiedades de resistencia mecánica y plasticidad que les permite competir con los metales y que han llevado a sustituirlos en algunas aplicaciones; sin embargo, las propiedades que siempre han diferenciado a los polímeros de los metales es su conductividad eléctrica.

Los polímeros conductores son moléculas que presentan una distribución de enlaces dobles y sencillos alternados entre los átomos de carbono de su cadena principal. Esta alternancia origina la deslocalización de los electrones que es

causa principal de que bajo condiciones electrónicas específicas, presenten una alta conductividad. Los polímeros conductores más estudiados son la polianilina (PANI), el polipirrol, (PPY) y el politiofeno (PT), esto se debe a sus propiedades electroquímicas y ópticas, que les confiere posibilidades de uso en muchas aplicaciones incluyendo sensores, baterías recargables, recubrimientos resistentes a la corrosión y membranas ^[3,4].

La PANI es uno de los polímeros más estudiados, debido a que presenta mejores propiedades que la destacan de los otros polímeros intrínsecamente conductores (PCIs). Entre los factores que evidencian la potencialidad de la PANI se encuentran la procesabilidad y valores altos de conductividad eléctrica. Desde el punto de vista económico, la anilina es más barato (\$2,067.00 por litro) comparada con el pirrol (\$8,418.00 por litro) y el tiofeno (\$17,320 por litro). Además, la síntesis es relativamente simple y las propiedades pueden ser ajustables fácilmente, de acuerdo a ello, se ha implementado en múltiples aplicaciones ^[5].

A este tipo de materiales electroconductores se les han encontrado varias aplicaciones tecnológicas importantes como el blindaje electromagnético, disipación de cargas electrostáticas, dispositivos optoelectrónicos y sensores. Los sensores electromecánicos tienen aplicaciones importantes en la robótica, interruptores sensibles al tacto y otros sistemas de control ^[6]. Los sensores electromecánicos pueden ser de tipo piezo-resistivo, tal como los desarrollados en este trabajo.

La piezo-resistividad es la propiedad de algunos materiales conductores de cambiar la resistencia eléctrica cuando se les somete a un esfuerzo o deformación. El desarrollo de estos materiales, fue el resultado de la investigación de semiconductores realizado por Bell Telephone Laboratories a principios de 1950. Esta investigación finalmente condujo al transistor. Los sensores piezo-resistivos están hechos de materiales semiconductores generalmente de silicio con boro en los cuales la dispersión de la carga dentro de la matriz produce una red de percolación adecuada para usarse como sensores electrónicos. Una característica importante es la red eléctrica la cual puede ser muy sensible a los cambios ambientales. Estos sensores pueden ser fabricados en procesos similares a los circuitos electrónicos integrados y se puede hacer a escala micrométrica, mediante procesos de microfabricación. Estos dispositivos se usan comúnmente en las áreas de ingeniería mecánica y disciplinas afines.

Por otra parte, se han reportado anteriormente diversos estudios de materiales compuestos a partir de la combinación de un elastómero y un polímero conductor. En la mayoría de los casos, al preparar un material con una alta conductividad eléctrica, se obtiene una baja resistencia mecánica y viceversa. De acuerdo a estudios anteriores, mediante la preparación de películas compuestas por el método de hinchamiento es posible obtener un material con un balance adecuado entre las propiedades mecánicas y eléctricas [7]. Tomando en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se estudió la preparación de películas compuestas de matriz elastomérica mediante polimerización in situ por el método de hinchamiento.

Los elastómeros que se utilizaron fueron el poli(acrilonitrilo-co-butadieno) (NBR) y el poli(estireno-co-butadieno) (SBR). El NBR es un elastómero polar, lo que lo hace altamente resistente a sustancias no polares tales como hidrocarburos y aceites, también presenta propiedades mecánicas y tribológicas adecuadas para la aplicación final que se pretende. El SBR es un elastómero de baja polaridad, por lo tanto, es resistente a las sustancias polares tales como el agua y los alcoholes; también tiene mayor elasticidad y es menos costoso que el NBR (NBR \$7,984.00 y SBR \$784.00, por kilo).

El elastómero que mostró una mayor afinidad química con la polianilina fue el NBR, por lo que los estudios posteriores se realizaron usando este sistema.

La preparación de la muestra consistió en cortar el polímero de NBR en cantidades de 2.5 g para posteriormente hacer un proceso de vulcanización con peróxido de dicumilo. Una vez terminado este proceso, se preparó una película usando una prensa con temperatura controlada. La película se cortó de acuerdo a la norma ASTM D-1708 correspondiente al método de pruebas estándar para las propiedades de tensión de los plásticos.

La síntesis de la PANI en la matriz del polímero de NBR se llevó a cabo en dos pasos. En el primero, se expuso la matriz de NBR a una solución de anilina en tetrahidrofurano (THF). En el segundo, el material se expuso a una solución del agente oxidante, el perclorato de cobre II, en acetonitrilo, lo que permitió la polimerización in situ de la anilina previamente incorporada en el primer paso.

La caracterización de las películas se llevó a cabo mediante ensayos de propiedades mecánicas, medición de conductividad eléctrica, microcopia electrónica de barrido, análisis térmico gravimétrico y pruebas cíclicas de piezo resistividad.

1.1. Objetivos

1.1.1 Objetivo general

Preparar películas semiconductoras de un material compuesto de NBR-PANI por el método de hinchamiento utilizando solventes orgánicos con el propósito de aplicarlas en un sensor de esfuerzos.

1.1.2 Objetivos particulares

Encaminados hacia el logro del objetivo general de la presente investigación, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Preparar películas de NBR mediante el proceso de vulcanización.
- Obtener materiales compuestos de NBR-PANI por el método de hinchamiento.
- Caracterizar las películas de NBR-PANI mediante ensayos mecánicos, mediciones de conductividad eléctrica, análisis térmicos, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de infrarrojo.
- Evaluar el comportamiento piezo-resistivo de las películas a tensión.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Polímeros

La palabra polímero se deriva del griego poli y meros, que significa muchos y partes, respectivamente. Los polímeros son moléculas orgánicas, que tienen pesos moleculares de 10,000 a 1,000,000 g/mol y se forman al unir muchos meros o unidades mediante enlaces químicos^[14].

La polimerización es el proceso por el cual se unen pequeñas moléculas para crear macromoléculas. Conforme aumenta el tamaño del polímero, se incrementa el punto de fusión y el polímero se hace más resistente mecánicamente y rígido^[14].

2.1.1 Clasificación de los polímeros

Existen varias formas de clasificar los polímeros:

Según su naturaleza:

Polímeros naturales: provenientes directamente del reino vegetal o animal. Ejemplos de estos polímeros son la celulosa, el almidón, las proteínas, el caucho natural, los ácidos nucleicos, etc^[15].

Polímeros modificados: son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos, de ciertos polímeros naturales como por ejemplo la nitrocelulosa, la estonita, etc^[15].

Polímeros sintéticos: son los que se obtienen por procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de bajo peso molecular. Ejemplos de estos polímeros son el nylon, el polietileno, el cloruro de polivinilo, el poliuretano, etc^[15].

Según su composición:

Homopolímeros: polímero que consta de un único tipo de unidad de repetición. Por ejemplo, se puede obtener un homopolímero a partir de la polimerización de metacrilato de metilo, tal como se representa en la Figura 1.

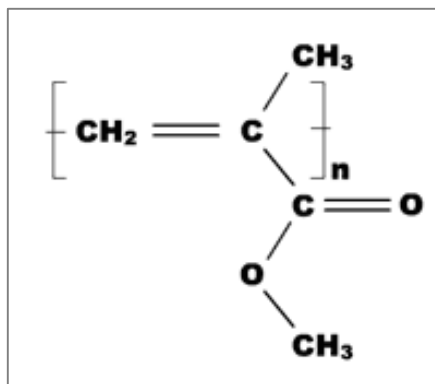


Figura 1. Ejemplo de homopolímero, poli (metil metacrilato). Fuente: ^[39].

Copolímeros: es una macromolécula compuesta por dos o más monómeros o unidades repetitivas distintas, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos. Un ejemplo de copolímero se muestra en la Figura 2.

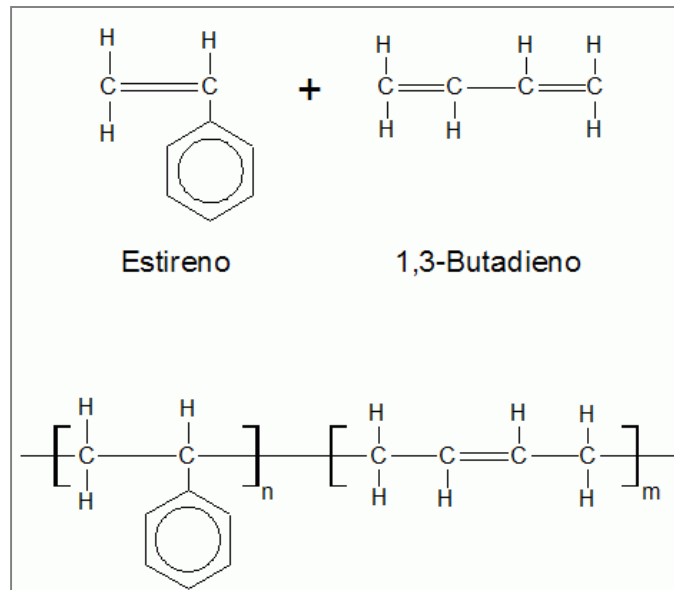


Figura 2. Ejemplo de copolimero, estireno y 1,3 butadieno. Fuente: [39].

Estas unidades repetitivas pueden distribuirse de distintas formas a lo largo de la cadena polimérica, por ejemplo: al azar (ABBBAAB), en forma alternada (ABABABA) o en bloques (AAABBBAAABBB)^[16].

Según su estructura:

Polímeros lineales: forman largas cadenas que contienen millones de moléculas. Estas cadenas pueden ser formadas por una reacción de adición o de condensación^[14].

Polímeros de red: son estructuras reticulares tridimensionales producidas mediante un proceso de enlaces cruzados que implica una reacción de adición o de condensación^[16].

Según la reacción de polimerización:

Polímeros por adición: se producen cuando se van agregando unidades de monómero sin pérdida de átomos, es decir, la composición química de la cadena resultante es igual a la suma de las composiciones químicas de los monómeros que la conforman.

Polímeros de condensación: son producidos cuando se unen dos o más tipos de moléculas mediante una reacción química que libera un producto colateral, como el agua^[15].

Según su comportamiento frente al calor:

Termoplásticos: Son moléculas bidimensionales que pueden hacerse deformables con el calor y volver a su estado inicial al enfriarse. La naturaleza de su enlace no se modifica radicalmente cuando la temperatura se eleva. Los polímeros termoplásticos pueden ser conformados a temperaturas elevadas, enfriados y después recalentados o conformados sin afectar el comportamiento del polímero^[16].

Termoestables: son polímeros que cambian irreversiblemente bajo la influencia del calor, de la luz, de agentes fotoquímicos y de agentes químicos, pasando de un material fusible y soluble a otro no fusible e insoluble, por la formación de un retículo tridimensional covalente^[14].

Según su área de aplicación:

Plástico: son polímeros los cuales durante una etapa de su fabricación son llevados al estado líquido para moldearse por calor o presión de un molde^[16].

Fibras: Son materiales que tienen una relación longitud/diámetro muy grande. Las fibras están constituidas frecuentemente por macromoléculas lineales orientadas longitudinalmente^[14].

Elastómeros: son materiales poliméricos de origen natural o sintético. Se caracterizan por su capacidad de recuperar su forma rápidamente después de sufrir alguna deformación bajo la acción de una fuerza^[16].

Elastómeros

Los polímeros llamados elastómeros muestran una capacidad de deformación elástica que puede soportar extensiones de hasta 300 %, cuando se les aplica una fuerza. La deformación puede desaparecer completamente cuando se elimina el esfuerzo^[14].

En función de la distribución y grado de unión de los polímeros, los materiales elastómeros pueden disponer de unas características o propiedades semejantes a los materiales termoestables o a los materiales termoplásticos^[17].

En los elastómeros, la gran cadena polimérica se encuentra enrollada debido al arreglo CIS en los enlaces. Idealmente, cuando se aplica una fuerza, el polímero se alarga al desenredarse la cadena lineal. Cuando el esfuerzo es liberado, las cadenas vuelven a enrollarse, el polímero regresa a su forma y tamaño originales^[15].

Poli (acrilonitrilo-co-butadieno) (NBR)

El caucho de hule nitrilo es un copolímero de butadieno y acrilonitrilo (Figura 3). Pertenece a la familia de copolímeros no saturados, de 2-propenonitrilo (acrilonitrilo) y varios monómeros de butadieno (1,2-butadieno y 1,3-butadieno), y es un material aislante en su forma cruda o vulcanizada^[6]. Este caucho se usa en la industria para hacer mangueras debido a su resistencia al ataque químico, particularmente de los lubricantes^[16]. Se considera en ocasiones resistente a condiciones ácidas o alcalinas y en su forma vulcanizada, muestra un bajo grado de hinchamiento con solventes orgánicos^[6]. Así como también proporciona buena resistencia a los aceites y disolventes, además de mejorar la resistencia a la abrasión y el calor^[16].

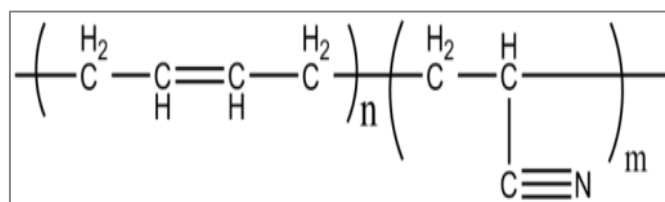


Figura 3. Estructura del poli (acrilonitrilo-co-butadieno). Fuente: ^[40].

2.1.2 Polímeros Conductores (PCs)

Cuando hablamos de polímeros, generalmente imaginamos un plástico, como el polietileno, que está presente en nuestro entorno. Si uno evoca un polímero conductor, uno puede imaginar estos plásticos rellenos de algún material conductor como un metal o partículas de carbón. Los polímeros conductores no tienen ningún relleno como tal en su estructura^[4].

La conductividad intrínseca única de estos materiales orgánicos, compuestos por C,H y heteroátomos como N y S, así como la gran cantidad de propiedades que emanan de estos, surgen únicamente de la conjugación de los enlaces π ^[4].

La conductividad de estos polímeros se alcanza a través de procesos redox químicos o electroquímicos, en presencia de especies aniónicas o catiónicas llamadas “dopantes”. Es decir, la estructura polimérica de estos materiales necesita ser oxidada o reducida para introducir cargas en la cadena principal que permiten que la conductividad sea observada ^[4].

Las conductividades eléctricas de los sistemas de polímeros intrínsecamente conductores varía, desde el típico aislante ($<10^{-10}$ S/cm), hasta semiconductores ($\sim 10^{-5}$) y puede llegar a ser tan grande como los conductores (10^4 S/cm, para el cobre es 10^5 S/cm)^[18].

Los polímeros conductores intrínsecos pueden ser sintetizados principalmente por vía química o electroquímica. Por la primera vía, una solución del monómero es oxidada por una especie cuyo potencial corresponde al estado de oxidación del monómero, formando un precipitado del polímero conductor. Por el método electroquímico se genera una película del polímero conductor sobre un substrato metálico en una celda electroquímica que contiene el monómero, el solvente y la molécula dopante; la polimerización ocurre por oxidación a través de una corriente eléctrica. La vía electroquímica permite controlar rigurosamente los parámetros de síntesis (corriente eléctrica, concentraciones, electrodos, temperatura, etc.) por lo que es posible obtener polímeros con propiedades

altamente reproducibles, además de la ventaja de obtener un material en forma de película de espesor controlable^[4].

El estudio de los polímeros conductores es un tema interesante de investigación debido a las propiedades que estos presentan: baja energía de transición óptica, bajo potencial de ionización y alta electro-afinidad ^[10], así como sus aplicaciones potenciales en áreas multidisciplinarias tales como eléctrica, electrónica, electroquímica, electro-luminiscencia, electro-reológicas, sensores, etc. Sin embargo, muchos de los posibles usos de los polímeros conductores aún no han sido explorados, debido a una serie de obstáculos que deben superarse^[5], como la baja conductividad, la baja precisión de los resultados obtenidos, que se deben trabajar generalmente a bajas temperaturas, etc.

El poliacetileno fue en un principio el polímero conductor más estudiado desde ambos puntos de vista, científico y práctico. Sin embargo, debido a su alta inestabilidad química en el aire, el interés por este polímero últimamente se ha limitado a sus aspectos científicos^[4]. Los polímeros conductores como la polianilina (PANI), el polipirrol (PPY) y el politiofeno (PT) siguen siendo los polímeros conductores más extensamente estudiados hasta la fecha, desde los puntos de vista científico y práctico o comercial^[4], debido a que exhiben conductividades como los metales ^[19], además del monómero de bajo costo, alta estabilidad química y ambiental, amplio rango de conductividad y propiedades redox únicas^[20].

Una representación de los polímeros conductores típicos se muestra en la Figura 4.

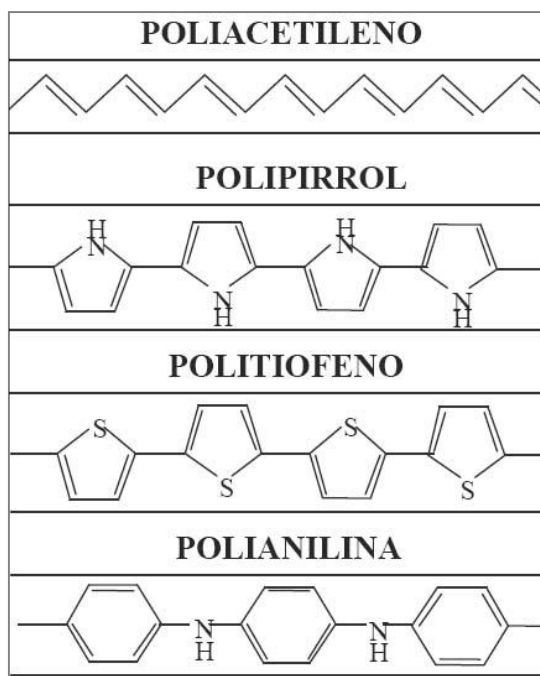


Figura 4. Ilustración de los polímeros conductores más comunes: a) Polianilina (PANI); b) Polipirrol (PPy); c) Politiofeno (PT); d) Poliacetileno (PA). Fuente: ^[41].

2.1.2.1 Polianilina (PANI)

De los polímeros conductores disponibles, se encontró y se investigó la PANI debido a su facilidad de síntesis, monómero de bajo costo y mejor estabilidad en comparación con los otros polímeros conductores^[5,1]. Por otro lado, es considerada de gran importancia porque posee propiedades extraordinarias de comportamiento eléctrico y óptico^[21], además de interesantes aplicaciones en la

electrónica, óptica y áreas biológicas. Sin embargo, el principal problema asociado con la utilización eficaz de la PANI es su bajo nivel de conducción comparada con los metales^[5], bajos rendimientos en cuanto a propiedades mecánicas ^[12], y baja solubilidad en disolventes. Sin embargo, se pueden alcanzar buenas propiedades físicas y eléctricas desarrollando sistemas compuestos por una mezcla de polímeros convencionales con PANI^[22]. En cuanto a la solubilidad, esta puede mejorarse con el dopaje^[6].

Su estructura pueden ser representada por la forma general mostrada en la Figura 5, la cual contiene alternadamente unidades reducidas (contenidas en el paréntesis de la izquierda) y unidades oxidadas (contenidas en el paréntesis de la derecha). En la fórmula, “n” representa el grado de polimerización, “y” el estado de oxidación, el cual puede variar de 0 a 1^[4].

Cuando $y=0$, el polímero se encuentra completamente reducido y se denomina como leucoemeraldina (LE) (Figura 6.c), con $y=1$, se tiene la completa oxidación del polímero denominado como permigranilina (PNB) (Figura 6.a), una forma no conductora y con muchas limitantes para su uso. Finalmente con $y=0.5$, se tiene el grado de oxidación medio, denominado emeraldina base (EB) (Figura 6.b.)^[4].

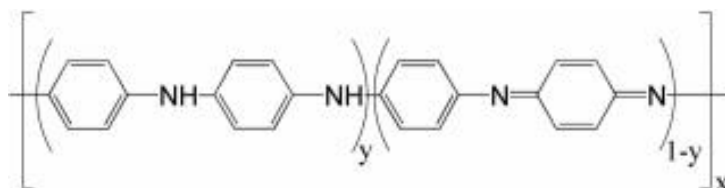


Figura 5. Estructura general de la PANI. Fuente ^[1].

La forma protonada o dopada de la EB es altamente conductora, mientras que la LEB y PNB son aislantes por naturaleza ^[5]. Sin embargo, es posible lograr la forma conductora de PANI, llamada sal de emeraldina (Figura 7), a partir de la oxidación de leucoemeraldina (LE). Debido a que la PANI es un polímero difícil de procesar por su baja solubilidad con la mayoría de los disolventes orgánicos, se utilizan distintas estrategias para disolver a la PANI en solventes de diferentes polímeros dieléctricos ^[20]. Dopando PANI con ácidos inorgánicos se produce un material inestable e insoluble, sin embargo, recientemente se ha logrado una gran estabilidad por medio de un método de dopaje con ácidos orgánicos protonados^[4]. El uso de ácidos protonados voluminosos, como el ácido p-tolueno sulfónico, hace a la PANI soluble en solventes orgánicos en el estado dopado y sus posibilidades de procesamiento mejoran. De acuerdo con esto, se ha comenzado a reemplazar el dopado con ácidos inorgánicos comunes por el de ácidos protónicos funcionalizados. Estos ácidos mejoran la solubilidad de la PANI en solventes orgánicos y también su miscibilidad con diferentes polímeros ^[5].

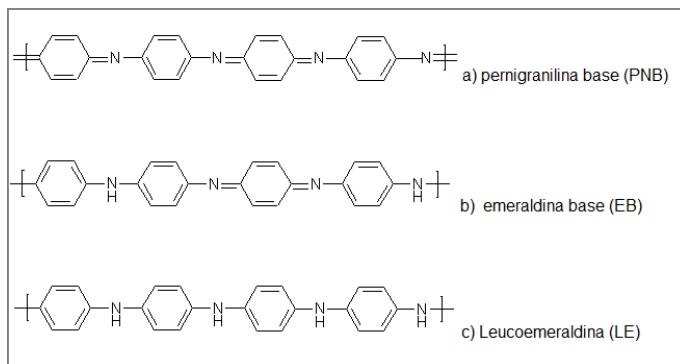


Figura 6. Estados de Oxidación de la PANI: a) pernigranilina base (PNB); b) emeraldina base (EB) y c) leucoemeraldina (LE). Fuente: [43]

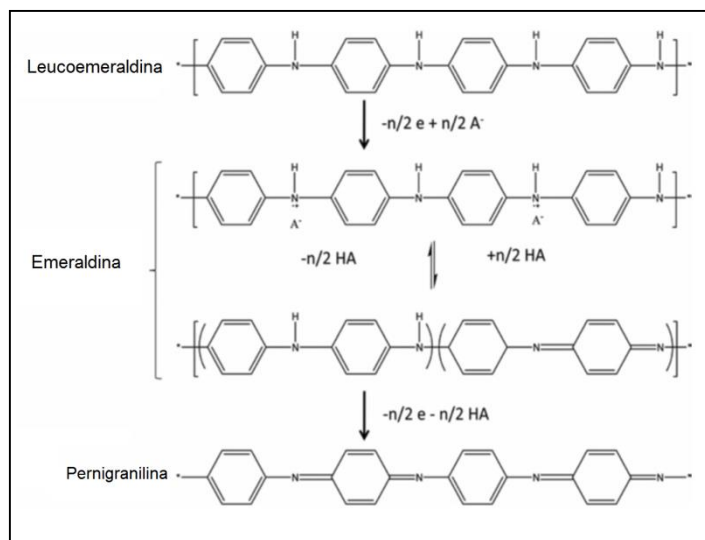


Figura 7. Obtención de la forma conductora de PANI (sal de emeraldina) a partir de la oxidación de la leucoemeraldina base y reducción de la emeraldina base. Fuente [43]

Síntesis de la Polianilina

La síntesis de la PANI es generalmente sencilla. Es posible obtenerla por oxidación de la anilina con persulfato de amonio en la presencia de un medio ácido; sin embargo, esta vía de síntesis propicia la generación de subproductos indeseables y la generación de desechos químicos. El producto se obtiene en la forma conductora sal de emeraldina [4].

Otra vía de síntesis es la electroquímica, que es menos empleada para grandes volúmenes de producción de la PANI; sin embargo, resulta muy eficaz, tanto que es posible controlar la forma y tamaño del polímero [4].

En un procedimiento típico, el monómero de anilina es disuelto en una solución acuosa de ácido sulfúrico. Un potencial de alrededor de +0.9 V es aplicado al electrodo en donde la PANI será depositada [4].

2.1.3 Técnicas de Polimerización

Existen diversas técnicas para la obtención de un polímero, cada una de estas técnicas tiene condiciones especiales las cuales dan origen a polímeros con características diversas.

Polimerización en Masa: la polimerización en masa es una técnica simple, homogénea donde el monómero y el iniciador únicamente están presentes en el sistema. La polimerización es iniciada térmicamente o por radiación. Por consiguiente, esta técnica es económica, además de producir polímeros con un alto grado de pureza. Sin embargo, esta polimerización es altamente exotérmica,

ocurriendo dificultades en el control de la temperatura y de la agitación del medio reaccionante, ya que se vuelve viscoso desde el inicio de la polimerización. La agitación durante la polimerización debe ser vigorosa para que haya dispersión del calor generado por la formación del polímero. La polimerización en masa es muy usada en la fabricación de lentes plásticas amorfas, debido a las excelentes cualidades ópticas conseguidas en las piezas moldeadas, sin presión, como el caso del poli(metacrilato de metilo)^[6].

Polimerización en Disolución: en la polimerización en disolución se emplea el monómero, iniciador y un disolvente, que forman un sistema homogéneo. Al final de esta polimerización, el polímero formado puede ser soluble o no en el disolvente usado. En caso de que el polímero sea insoluble, se obtiene un lodo fácilmente separado del medio reaccionante por filtración. Si el polímero fuese soluble, se utiliza un no-disolvente para precipitarlo en forma de fibras o de polvo^[6].

La polimerización en solución tiene como ventaja la temperatura homogénea debido a la fácil agitación del sistema, que evita el problema del sobrecalentamiento. En tanto, el costo de disolvente y el retraso de la reacción son los inconvenientes de esta técnica ^[6].

Polimerización en emulsión: la polimerización en emulsión es una polimerización heterogénea en medio líquido que requiere una serie de aditivos con funciones específicas, como soluciones reguladoras de pH, protectores,

reguladores de tensión superficial, reguladores de polimerización (modificadores) y activadores ^[6].

En esta polimerización, el iniciador es soluble en agua, mientras que el monómero es parcialmente soluble. El emulsificante tiene el objetivo de formar micelas, de tamaño entre 1nm y 1mm, donde el monómero queda contenido. Algunas micelas son activas, es decir, la reacción de polimerización ocurre 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 un 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 ^[17].

Polimerización en suspensión: la polimerización en suspensión, también conocida como polimerización en perlas, por la forma como los polímeros son obtenidos, es una polimerización heterogénea donde el monómero y el iniciador son insolubles en el medio dispersante, generalmente agua^[17].

La polimerización ocurre dentro de las partículas en suspensión, las cuales tienen tamaño medio entre 2 a 10 μ m, donde se encuentran el monómero y el iniciador. La agitación del sistema es un factor muy importante en esta técnica, pues según la velocidad de agitación empleada, varía el tamaño de las partículas ^[17].

Además del monómero iniciador y el solvente, también se adicionan agentes tensoactivos, sustancias químicas que auxilian en la suspensión del polímero formado, evitando la adhesión entre las partículas y, como consecuencia, la precipitación del polímero sin la formación de las perlas. La precipitación del polímero también puede ser evitada adicionando un polímero hidrosoluble al medio de reacción, el cual debe ser de elevado peso molecular para aumentar la viscosidad del medio [6].

Polimerización en la interfase I: la polimerización ocurre en la interfase de dos solventes inmiscibles, estando en una de las fases el monómero. El polímero formado en la interfase, se remueve a fin de permitir la continuidad de la polimerización. Este método es limitado a un pequeño número de polimerizaciones en etapas, debido a las condiciones de reacción necesarias [17].

Polimerización in situ: existen dos tipos de polimerización de este tipo, vía química o electroquímica. En la química, un polímero base convencional es utilizado para absorber los vapores del monómero, después es expuesto al oxidante. Como resultado, el monómero absorbido es polimerizado. Una variante de la polimerización química es la que utiliza una solución del monómero y oxidante con solventes volátiles, y por lo tanto, la oxidación cambia los valores de conductividad al polimerizar. En el método electroquímico ocurre la polimerización de la solución del monómero dentro del polímero base que es absorbido o recubierto en un electrodo de metal como Pt [17].

2.2 Materiales compuestos

Los materiales compuestos se forman incorporando componentes de fases múltiples en un material, de tal manera que las propiedades del material resultante sean únicas y diferentes de las propiedades de los componentes individuales [14]. En este trabajo de tesis nos referimos a un material compuesto, como aquel material en el que se incorpora un polímero conductor dentro de un sustrato de polímero anfitrión, formando una mezcla, material compuesto o red interpenetrada [24].

En general, los materiales compuestos se obtienen de una combinación de dos constituyentes, una matriz adhesiva o componente base de resina y un componente de refuerzo a base de fibras [4]. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad[23].

Hay tres puntos principales a incluir en la definición de material compuesto:

1. Consta de dos o más materiales físicamente distintos y separables mecánicamente [24].
2. Puede fabricarse mezclando los distintos materiales de tal forma que la dispersión de un material en el otro pueda hacerse de manera controlada para alcanzar las propiedades óptimas[24].
3. Las propiedades son superiores y únicas en un aspecto específico, a las propiedades de los componentes por separado [24].

Aunque existe una gran variedad de materiales compuestos, en todos se puede distinguir las siguientes partes: la fase de refuerzo, que es una fase de carácter discreto y su geometría, es fundamental a la hora de definir las propiedades mecánicas del material; y la matriz, que tiene carácter continuo y es la responsable de las propiedades físicas y químicas. La matriz también transmite los esfuerzos a la fase de refuerzo, y da cohesión al material [24].

Dos de las matrices de resinas más importantes para los plásticos reforzados con fibra son las resinas de poliéster no saturado y las resinas epóxicas. Esta última se usa de manera ordinaria como materiales aglutinantes para compuestos como fibras de carbono y de aramida [16].

En materiales compuestos a base de fibras de carbón, las fibras aportan las propiedades de rigidez y resistencia a la tensión, mientras que el aglutinante (matriz) es el vehículo para la alineación de las fibras y aporta cierta resistencia al impacto [16].

La importancia que tiene para la ingeniería un material compuesto es que dos o más materiales diferentes se combinan para formar otro cuyas propiedades son superiores a la de sus componentes individuales o tienen importancia en algún otro aspecto [21].

El principal objetivo de la preparación de mezclas es obtener un nuevo material que combine sinérgicamente las propiedades de sus compuestos. Específicamente en polímeros conductores, esto es necesario para mejorar las

propiedades mecánicas y de procesabilidad; sin embargo, la conductividad eléctrica y propiedades electroquímicas deben mantenerse [2].

El interés de este tipo de mezclas poliméricas se incrementó considerablemente después de 1970, cuando se comprobó que esta nueva producción polimérica se había convertido en un proceso costoso. La motivación inicial para estudiar la fabricación de mezclas fue para tratar de eliminar las limitaciones que algunos polímeros presentan, como fragilidad y resistencia al impacto [2].

Para introducir un polímero conductor dentro de la matriz de un elastómero aislante se han utilizado un gran número de técnicas, incluyendo fundición de termoplásticos con polímeros electro-conductivos utilizando solventes, polimerización oxidativa de adsorbentes de monómeros de pirrol o anilina dentro de la matriz aislante, polimerización electroquímica del monómero de pirrol o anilina en una solución conteniendo el termoplástico disuelto, electrodeposición de película conductora sobre matriz aislante, polimerización por emulsión y mezclado mecánico [25]. Sin embargo, en todos los casos incluyen la polimerización química o electroquímica del monómero en la matriz aislante [2].

Elastómeros conductores convencionales (conteniendo grafito o negro de carbono o polvos metálicos) tienen muchas desventajas significantes comparados con los nuevos elastómeros conductores (donde contienen polímeros conductores intrínsecamente). Las películas de carbón son relativamente pobres conductores, proporcionando útil blindaje a la interferencia electromagnética (IEM)

eficientemente solo con un 40% en peso de la película en el elastómero. Las películas de negro de carbón tienen altos umbrales de percolación para conducción eléctrica y los valores de conductividad no son usualmente más altos que $10^{-08} \text{ S cm}^{-1}$. Las películas de polvos metálicos tienen alta densidad, y fracciones en peso de 60% son a menudo necesarias para alcanzar buen blindaje IEM. Otra desventaja es que la superficie metálica puede llegar a ser oxidada y esto reducirá el efecto de conductividad del material compuesto [7].

En años recientes, los compuestos poliméricos de elastómeros-PANI han recibido mucho la atención por sus potenciales aplicaciones en electrodos, biosensores, baterías, recubrimientos antiestáticos, sensores de gases, membranas, emisores de luz y diodos [10].

Varios plásticos insaturados como copolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), estireno-butadieno (SBR), caucho de nitrilo (NBR) y termoplásticos como el poli(estireno-co-etileno-co-butileno)(SEBS) y poliuretano han sido utilizados como matriz para producir conductividades en las mezclas poliméricas [10].

Cuando se trata con mezclas en donde se encuentra presente un componente conductor hay un valor de concentración de esta fase en el que la conductividad de la mezcla experimenta un incremento repentino, finalmente equilibrado hasta su límite o valor de saturación. Este punto es llamado umbral de percolación. Dicho umbral de percolación para mezcla de polímeros conductores generalmente es de 5-15% en peso [4]. Por esta razón es que los polímeros conductores pueden formar una interconexión en la matriz a través de la red

polimérica en proporciones significativamente menores que las requeridas para conexiones físicas^[4].

2.3 Mezclas de Polímeros

La combinación de propiedades y precio de las mezclas poliméricas condiciona el desarrollo de éstas. Por tanto es de gran interés el conocimiento de la dependencia de las propiedades más importantes con la composición. Estas relaciones dependerán, en muchos ejemplos, de la interacción entre los componentes. Para una mezcla compatible, ésta información está contenida en el calor de mezcla, mientras que en las incompatibles se manifiesta como la adhesión entre las fases. En principio se puede esperar que el valor de la propiedad de interés sea igual, mayor o menor del promedio entre los valores de los componentes puros. Generalmente las propiedades mecánicas de las mezclas son menores que las promedio, lo cual disminuye su utilidad. Los factores como la morfología de las fases y su adhesión, que influyen decisivamente, deben ser estudiados para una elección apropiada de los componentes para mejorar las propiedades.

2.3.1 Mezclas de Polianilina con polímeros

El principal objetivo del desarrollo de polímeros conductores ha sido siempre el obtener un material que pueda combinar la conveniente procesabilidad de los plásticos, con las propiedades eléctricas de los metales.

Se ha trabajado en el desarrollo de polímeros conductores para que estos, aunque infusibles, puedan ser dispersados en una matriz termoplástica, con el fin de aprovechar mezclas conductivas convencionalmente moldeables^[8].

El principal requerimiento es que el polímero conductor sea capaz de dispersarse rápidamente en los polímeros de la matriz termoplástica empleada, y que posea suficiente estabilidad térmica para no degradarse durante el proceso de mezclado. La morfología del polímero es el principal factor determinante para el control de la dispersión, mientras que la estabilidad térmica es una función del polímero elegido y del dopante que se emplee^[8].

La PANI es un polímero conjugado que ofrece la combinación crítica de las propiedades necesarias para obtener mezclas procesables por fusión, usando matrices termoplásticas. Se ha demostrado que la PANI tiene muy alta estabilidad térmica, siendo capaz de soportar una exposición prolongada a temperaturas en el orden de 300°C. También se ha reconocido que dopantes como el ácido sulfónico, el ácido clorhídrico y el perclorato de cobre (II), permiten compuestos conductivos que muestran un alto grado de estabilidad térmica^[8].

La incorporación de un polímero conductor en la matriz de un elastómero constituye un aporte relevante en el desarrollo de materiales inteligentes que combinen la conductividad con las propiedades mecánicas^[31]. Actualmente se han investigado acerca de estas mezclas, y en algunos casos los llaman "elastómeros conductores". Se han reportado mezclas que involucran a la PANI con elastómeros como etileno propileno dieno (EPDN)^[32], estireno butadieno (SBR)^[33],

nitrilo butadieno (NBR)^[34], muchas de estas mezclas fueron preparadas por un mezclado mecánico y presentan valores de conductividad bajos en el rango de 10^{-6} a $10^{-9}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

2.4 Propiedades Mecánicas en Polímeros

La primera consideración para determinar la utilidad general de un polímero es su comportamiento mecánico, esto es, su deformación y características de flujo bajo esfuerzo. El comportamiento mecánico de un polímero puede ser caracterizado por sus propiedades mecánicas a la tensión. El ensayo involucra determinar el comportamiento de un polímero cuando se aplica una carga de tensión uniaxial a velocidad constante hasta el punto de ruptura^[11].

Durante el estiramiento de la muestra se mide la fuerza (F) que se está ejerciendo. Para calcular el esfuerzo a la tensión que experimenta la muestra, se divide la fuerza entre el área transversal de la muestra (A). Los resultados son mostrados generalmente en Newton por centímetro cuadrado (N/cm^2). La elongación es una medida de la deformación de la muestra. La elongación se reporta como el incremento fraccional en la longitud de la muestra del polímero (alargamiento de la muestra después del estiramiento), dividido por el largo original (L_0) en valor porcentual.

Algunas de las propiedades más importantes caracterizan el comportamiento de esfuerzo-elongación de un polímero:

Módulo de Young: es un parámetro característico de cada material que indica la relación existente entre los incrementos de tensión aplicados ($d\sigma$) en el ensayo

de tracción y los incrementos de deformación longitudinal unitaria ($d\varepsilon$) producidos.

$$E = d\sigma/d\varepsilon. \quad (Ec\ 1)$$

Esfuerzo último o esfuerzo a la ruptura: el esfuerzo ejercido en el momento de romper la muestra.

Elongación elástica: la elasticidad medida como el límite de estiramiento reversible.

Los polímeros varían ampliamente en su comportamiento mecánico y de acuerdo a este, el material puede ser usado como una fibra, un plástico rígido, plástico flexible o elastómero^[13]. Las diferencias entre ellos se pueden ver en las curvas típicas de esfuerzo- elongación.

2.5 Sensores Piezo-Resistivos

Un sensor es un dispositivo capaz de detectar magnitudes físicas o químicas, llamadas variables de instrumentación, y transformarlas en variables eléctricas. Las variables de instrumentación pueden ser, por ejemplo: temperatura, intensidad lumínica, distancia, aceleración, inclinación, desplazamiento, presión, fuerza, torsión, humedad, movimiento, pH, etc. Existe una diferencia entre sensor y transductor, y esta se da debido a que el sensor está siempre en contacto con la variable de instrumentación, con lo que puede decirse también que es un dispositivo que aprovecha una de sus propiedades con el fin de adaptar la señal que mide para que la pueda interpretar otro dispositivo, y el transductor es capaz de transformar o convertir un determinado tipo de energía de entrada en otra diferente salida siempre en forma proporcional. También puede decirse que un

sensor es un dispositivo que convierte una magnitud física en una forma de señal eléctrica [21].

El concepto de efecto piezo-resistivo, descubierto por primera vez por Lord Kelvin en 1856, es utilizado principalmente para indicar, cómo una resistencia eléctrica puede cambiar su resistencia eléctrica cuando se experimenta una tensión y efecto de deformación. Este mecanismo proporciona una transducción de energía a una señal fácil y directa entre los dominios mecánicos y eléctricos. Actualmente se utiliza, como el caso de los MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems), para una amplia variedad de aplicaciones de detección, incluyendo acelerómetros, sensores de presión, la rotación del girocompás, sensores de velocidad, sensores táctiles, sensores de flujo, sensores para monitorearla integridad estructural de mecánica elementos y sensores químicos / biológicos. El valor de la resistencia eléctrica de un material con la longitud L y el área de sección transversal A se expresa con la ecuación (2) como:

$$R = \rho L / A \quad (\text{Ec 2})$$

Donde (R) es la resistencia que ofrece un material al paso de la corriente eléctrica; es necesario conocer cuál es el coeficiente de resistividad o resistencia específica (ρ) de dicho material, la longitud que posee (L) y el área de su sección transversal (A). Por consiguiente, hay dos maneras importantes en las que el valor de resistencia puede cambiar con el esfuerzo aplicado. En primer lugar, las dimensiones, incluyendo la longitud y la sección transversal, van a cambiar con el esfuerzo.

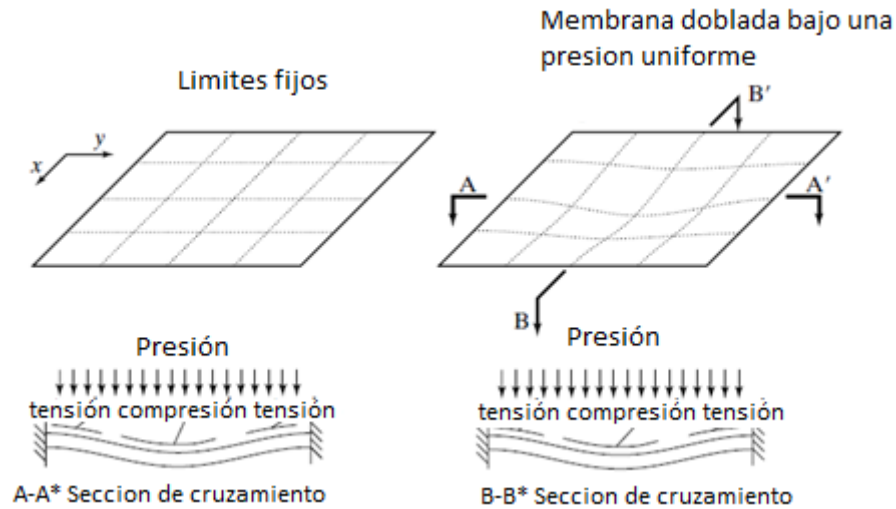


Figura 8. Cambios de dimensión de la resistencia bajo un estrés longitudinal.
Fuente [11].

Esto es fácil de entender, aun que el cambio relativo en las dimensiones es generalmente pequeño. Se tiene en cuenta que las deformaciones transversales pueden ser desarrolladas en respuesta a la carga longitudinal. Por ejemplo, si la longitud se incrementa, la sección transversal disminuirá probablemente en virtud del valor de la relación de Poisson (Figura8). En segundo lugar, la resistencia eléctrica de ciertos materiales puede cambiaren función del esfuerzo. La magnitud del cambio de resistencia eléctrica derivada de este último principio es mucho mayor que lo que es alcanzable a partir de los cambios dimensionales. Por definición estricta, los piezo-resistores se refieren a las resistencias cuya resistividad cambia al aplicarse un esfuerzo^[19].

Cuando un material conductor o semiconductor es sometido a un esfuerzo, se deforma y cambian sus dimensiones y resistividad eléctrica. Como consecuencia, varía su resistencia eléctrica. Los dispositivos basados en este principio se

denominan galgas extensiométricas y su factor de sensibilidad (o factor de galga) es una constante K que es la relación entre la variación de la resistividad y el cambio de longitud, cuando la galga está sometida a una deformación y se representa con la siguiente ecuación:

$$K = \left(\frac{\Delta R}{R_0} \right) / \epsilon \quad (\text{Ec 3})$$

K es el factor de galga, ΔR representa la variación de la resistividad, R_0 es la resistencia inicial de la muestra, y ϵ es el cambio de la longitud.

2.6 Aplicaciones de Películas de Polímeros Electroconductores

Las aplicaciones que se pueden dar a las películas compuestas de polímeros electroconductores y elastómeros son muy variadas, y van desde baterías recargables, membranas de separación de gases, ventanas inteligentes, telas eléctricamente conductoras, dispositivos electrónicos flexibles, biosensores, hasta nervios artificiales.

Por ejemplo, se ha reportado en trabajos de Song y colaboradores ^[29], mezclas usando un elastómero conductor basado en negro de carbón que funciona como un sensor piezo-resistivo. Ellos mencionan que estos sensores son de 1.5 mm de longitud y 0.4 mm de ancho, 20 a 50 micras de espesor y reportan valores de resistividad de $11 \Omega \text{ cm}$ ^[29]. Song y colaboradores también mencionan lo importante del costo de fabricación, el cual en este caso es muy reducido, y se menciona un amplio campo de aplicaciones para un circuito flexible. Entre las mezclas de polímeros y rellenos electroconductores, destacan los

obtenidos a partir de nanotubos de carbono. Wang y colaboradores^[30] estudiaron una mezcla de nanotubos de carbono y silicona, encontrando que los cambios en la resistividad eléctrica están directamente relacionados con los cambios en la red tridimensional formada por los nanotubos de carbono. Deducen que la conductividad eléctrica aumenta con el aumento del contenido de los nanotubos de carbono, pero sus propiedades mecánicas se ven disminuidas al comprobarlo con las pruebas cíclicas ^[30].

Debido a que la PANI en algunas mezclas de polímeros pueda variar de manera importante su conductividad eléctrica, permite su uso en sensores químicos. Los sensores basados en la PANI tienen más alta sensibilidad a los radicales libres que a la presencia de ácidos orgánicos u otras sustancias presentes en el medio. Por consiguiente, el uso de este polímero provee un medio de obtención de sensores de alta especificidad y de amplio rango dinámico.

Actualmente y debido a la alta demanda del uso de baterías, se han fabricado baterías recargables a base de polímero conductor tanto de naturaleza orgánica (PANI-tetrafluoruro de litio) con eficiencias aceptables: 3 V y 440 W h/Kg.

De acuerdo a la importancia que presentan las mezclas de polímeros elastoméricos y polímeros electroconductores, en este trabajo se preparará un material formado por una matriz de caucho NBR recubierto con PANI.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y Métodos

3.1.1 Preparación de las películas

3.1.1.1 Preparación de una película de NBR

Para la preparación de las películas de acrilonitrilo-co-butadieno (NBR) (Sigma-Aldrich), primeramente se cortaron pequeñas cantidades del elastómero, hasta alcanzar un peso de 2.5 g. Una vez obtenido el peso deseado, se le adicionaron 0.025 g de peróxido de dicumilo (1% en peso) para llevar a cabo el proceso de vulcanización. Los componentes se mezclaron en un mortero y seguidamente la mezcla se colocó en papel aluminio. El material se comprimió en una prensa hidráulica (Carver 4386) con una carga de 3 Tm durante 1 min. Posteriormente la prensa se calentó a 300°C y la muestra se colocó nuevamente en el papel aluminio esta vez aplicando un dobléz, comprimiéndola con una carga de 5Tm por un tiempo de 3min. Una vez terminado este proceso, se retiró la muestra y se cortó de acuerdo a la norma de la ASTM D1708-93.

3.1.1.2 Recubrimiento de PANI en película de NBR

Una vez preparada la película de NBR, el recubrimiento se realizó con una polimerización química in situ de anilina por el método de hinchamiento, utilizando perclorato de cobre (II) hexahidratado (Aldrich) como agente oxidante. Primeramente se prepararon dos soluciones: 6 mL de una solución de anilina

(Aldrich) 0.4M (solución 1) en tetrahidrofurano (THF)(Aldrich) y 3 mL de solución de perclorato de cobre (II) hexahidratado (Aldrich) 0.9M en acetonitrilo (Aldrich). Se utilizaron las películas de NBR anteriormente cortadas con aproximadamente 0.8 mm de espesor. Las películas se colocaron en una caja de Petri, en donde se pusieron en contacto con la solución 1 durante 2 min. Seguidamente, las películas fueron retiradas de la solución y se dejaron secar en una superficie de vidrio durante 1 min a temperatura ambiente. Después, las películas se colocaron en otra caja de Petri y se sumergieron en la solución 2 durante 6 min. Posteriormente, las películas se retiraron de la segunda solución, fueron colocadas en una superficie de vidrio y se dejaron secar durante 24 h a temperatura ambiente. Finalmente, se lavaron durante 3 s en acetonitrilo y se secaron al vacío.

3.2 Técnicas de Caracterización

3.2.1 Pruebas Mecánicas

Las pruebas mecánicas se realizaron con una Máquina Universal de Ensayos Mecánicos marca UNITED modelo SSTM con celda de carga de 5KN, de acuerdo a la norma ASTM D1708-96 para propiedades micro-tensiles de plásticos. Se llevaron a cabo ensayos de tensión para la determinación de la resistencia a la tensión, elongación y módulo de Young en las películas de NBR y NBR/PANI usando una velocidad de 10mm/min. Se midió el espesor de 3 probetas de cada concentración con un micrómetro marca MITUTOYO modelo IP65.

3.2.2 Medición de Conductividad Eléctrica

La evaluación de la conductividad eléctrica se llevó a cabo midiendo la resistencia eléctrica de las películas recubiertas por el método estándar de dos puntos, haciendo uso de un multímetro AGILENT 34410A. Las películas fueron colocadas entre los dos electrodos de área constante, y se midió la resistencia eléctrica. Después se midió el espesor de las películas con la ayuda de un micrómetro marca MITUTOYO modelo IP65. Los valores de conductividad eléctrica (σ) fueron encontrados sustituyendo en la ecuación (3) los valores de resistencia (R) y espesor (l) medidos y tomando en cuenta el área de contacto (A) la cual fue constante e igual a 0.2828 cm². Los valores de conductividad eléctrica fueron obtenidos en S/cm.

$$\sigma = l/RA \quad (\text{Ec } 4)$$

La resistencia superficial también se midió con un multímetro, colocando los electrodos sobre la superficie de las películas con una separación de 1 cm.

3.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido (Pemtron ss-300) con un haz de electrones de 15 kV de intensidad a alto vacío. Se obtuvieron micrografías para las muestras de NBR con peróxido de dicumilo y NBR recubierto con PANI. Las muestras se colocaron en porta-muestras metálicos por medio de una cinta de carbono. Posteriormente, fueron analizadas en su parte superior y en su sección transversal, para lo cual fueron fracturadas enfriando estas muestras con nitrógeno líquido.

3.2.4 Análisis Térmico (DSC-TGA)

Para el análisis térmico se utilizó un equipo SDT 2960 simultáneo DSC-TGA, de TA instruments. Las muestras medidas fueron de un peso aproximado de 7 mg. Se calentó hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹ usando un flujo de nitrógeno de 24 mL min⁻¹.

3.2.5 Análisis FTIR

En el análisis de infrarrojo se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer GX. Se realizó el análisis utilizando una pequeña porción de las muestras de NBR, NBR con peróxido de dicumilo y NBR recubierto con PANI, cada muestra fue lo más homogénea posible. Estas se colocaron en una placa porta muestras.

3.2.6 Estudios de Piezo-Resistividad

Las pruebas de piezo-resistividad se realizaron usando el material recubierto con PANI. Las muestras se cortaron con las medidas estándar para propiedades micro-tensiles de plásticos antes mencionadas, posteriormente fueron colocadas con sus caras superiores e inferiores haciendo contacto eléctrico con electrodos planos de cobre. Los electrodos fueron colocados entre la muestra y las mordazas de una máquina universal de ensayos mecánicos United modelo SSTM equipada con una celda de carga de 5 kN.

La resistencia eléctrica se capturó utilizando un electrómetro marca Agilent modelo 34410A con interfase de alta velocidad USB/GPIB código 82357B que permite el registro de los datos en una PC. Los datos de esfuerzo-deformación fueron obtenidos con una PC con el software de operación de la máquina

universal de ensayos. Finalmente el comportamiento piezo-resistivo se obtuvo de la correlación de los datos mecánicos y eléctricos con base al tiempo de duración del experimento.

Adicionalmente se estudió la respuesta piezo-resistiva del material recubierto durante la aplicación de ciclos repetidos de estiramiento-relajación. Se programaron ciclos con un estiramiento máximo de 5, 10, 15, 20 y 25 mm a una velocidad de 5 mm/min. La aplicación de cargas dinámicas cíclicas simula el uso al que puede estar sometido un sensor y puede ofrecer información sobre el fenómeno de fatiga mecánica del material.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Propiedades Mecánicas

El NBR es un material aislante con resistencia volumétrica en el orden de $10^{10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Su elongación es 300% y su resistencia a la tracción de 10 N/mm y con propiedades de resiliencia^[3]. En cambio, la PANI, es un material que presenta una conductividad de $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ^[12]; existen pocos estudios sobre las propiedades mecánicas de la PANI pura debido a las dificultades en su procesado (fibras o probetas), específicamente, el procesado en disolución presenta problemas por la baja solubilidad de la PANI. Es por esto que se propuso agregar el peróxido de dicumilo, a la muestra de NBR/PANI, el cual produce un entrecruzamiento de las cadenas y cuyo efecto se ve reflejado en la disminución del porcentaje de elongación del material compuesto. Al caracterizar estas películas se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla 1.

Los resultados, resumidos en la Tabla 1, muestran los promedios obtenidos de 8 muestras de cada compuesto. En esta tabla se puede observar como la resistencia a la tensión del NBR aumenta considerablemente al agregar peróxido de dicumilo (desde 0.775 MPa a 1.705 MPa), y prácticamente conserva los mismos valores cuando se realiza el recubrimiento. Se ha demostrado que la PANI contribuye al incremento de la densidad de entrecruzamiento de las cadenas del elastómero ^[13]. En el presente trabajo se obtuvo un porcentaje de deformación a la fractura de las películas de NBR puro de 562.26%. Para las películas con NBR y

peróxido de dicumilo se observó una deformación de 371.80 %, valor inferior en relación al NBR puro. Al aplicar el recubrimiento de PANI se conserva el valor de deformación del NBR vulcanizado, obteniéndose un 356.24% en las películas de NBR/peróxido de dicumilo/PANI. Este efecto es debido a que la PANI modifica el comportamiento visco elástico del elastómero a un material rígido^[7]. Los módulos de Young también fueron modificados por la concentración de PANI, en el NBR se presentó el mayor valor con 0.52 MPa y se observa una disminución ligera al agregar el peróxido de dicumilo con de 0.49 MPa, y este valor también disminuye así al agregar la PANI y peróxido de dicumilo con 0.49 MPa.

Tabla 1. Variación de las propiedades mecánicas en películas de NBR, NBR/peróxido de Dicumilo, y NBR / peróxido de dicumilo/ PANI.

Compuesto	Deformación (%)	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo de Young (MPa)
NBR	562.26 (± 133.30)	0.775 (± 0.106)	0.52 (± 0.255)
NBR + PANI	*ND	*ND	*ND
NBR+ Peróxido de Dicumilo (5%)	371.80 (± 57.47)	1.705 (± 0.25)	0.49 (± 0.221)
NBR+ Peróxido de Dicumilo (5%) + PANI	356.24 (± 56.69)	1.707 (± 0.277)	0.49 (± 0.239)

El número en paréntesis denota la desviación estándar (s) de cada uno de los compuestos.

* No determinado

4.2 Conductividad Eléctrica

Se investigó el efecto de la cantidad del monómero de anilina en la solución inicial sobre la conductividad eléctrica de NBR entrecruzado con dos concentraciones diferentes de peróxido de dicumilo. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades eléctricas de las películas NBR/PANI como función del contenido de PANI y el porcentaje de peróxido de dicumilo, donde R1 representa la resistencia superficial y R2 representa la resistencia transversal.

ANILINA	NBR/Peróxido de Dicumilo			
	1%		5%	
	R1 (k Ω)	R2 (k Ω)	R1 (k Ω)	R2 (k Ω)
0.1 M	680	303	459	54
0.2 M	88	26	67	18
0.4 M	48	15	12	14

En las películas entrecruzadas con NBR-PANI-peróxido de dicumilo se variaron las concentraciones de peróxido de dicumilo del 1% y 5%, también se realizaron pruebas de recubrimiento con diferentes molaridades de anilina, para ver la interacción que tienen y la forma en cómo cambia la resistencia con la cantidad de PANI en el material final.

En la Tabla 2 podemos ver que la resistencia del material entrecruzado con 1% en peso de peróxido de dicumilo es más alta. En cambio con el 5% de peróxido, la resistencia es más baja para todas las concentraciones de anilina utilizada, este comportamiento se atribuye a que el entrecruzamiento evita la

disolución del polímero y que un volumen adecuado de anilina penetre dentro de la matriz del NBR.

Las películas con menor resistencia eléctrica se obtuvieron al utilizar una concentración de 0.4M de anilina. Se considera que las películas preparadas presentan una relación adecuada de propiedades mecánicas y de conductividad eléctrica. Las películas compuestas presentaron una resistencia a la tensión mayor al obtenido en el NBR puro, y se logró alcanzar una conductividad de $6.23 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, por lo que se procedió a evaluar su potencialidad de uso en un sensor de esfuerzos.

En este trabajo de tesis, se presenta una buena combinación de propiedades mecánicas y conductividad eléctrica. Las películas sintetizadas presentaron una resistencia a la tensión mayor a la del NBR puro, y logrando alcanzar una conductividad de $6.23 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, a partir de estos resultados, se realizaron las siguientes caracterizaciones encaminadas para su uso como sensor de esfuerzos.

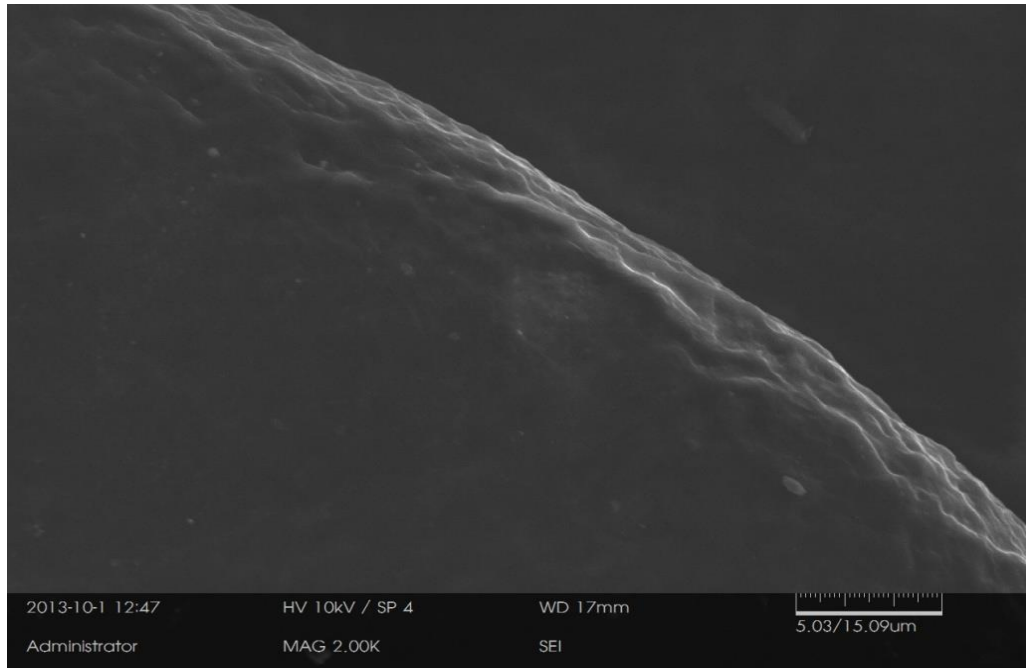
4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con la finalidad de verificar la correcta dispersión de las partículas en la muestra, se realizaron observaciones en el microscopio electrónico de barrido. La micrografía mostrada en la Figura 9.a) corresponde a la zona superficial de la película de NBR con el peróxido de dicumilo, con una magnificación de 2000x. Se observa que la superficie de la película de espesor aproximado de 80 μm no es completamente lisa, se distinguen una serie de desniveles que puede ser debido a

la composición del material y su interacción con el entrecruzante. En la micrografía Figura 9.b) correspondiente a la parte superficial de la muestra de NBR recubierta de PANI, se distingue la existencia de grietas y rugosidades más grandes, esto es debido a la presencia de la PANI.

La imagen mostrada en la Figura 10.a) corresponden a la micrografía de 700x de magnificación, correspondiente a un corte transversal de las películas compuestas de NBR con peróxido, en la cual se observa la existencia de algunos agrietamientos. La Figura 10.b) se presenta la micrografía de la misma magnificación de las muestras de NBR recubiertas con PANI, en la que no se aprecian diferencias notorias con respecto a las películas de NBR; se siguen observando ciertas grietas, y existen partículas de PANI debido a la percolación en el NBR.

a)



b)

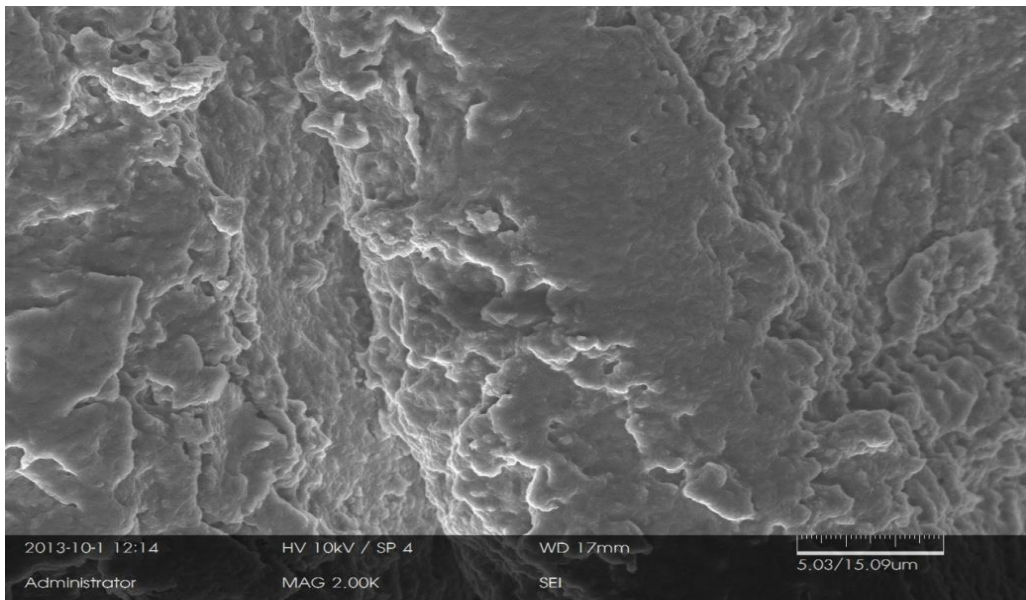
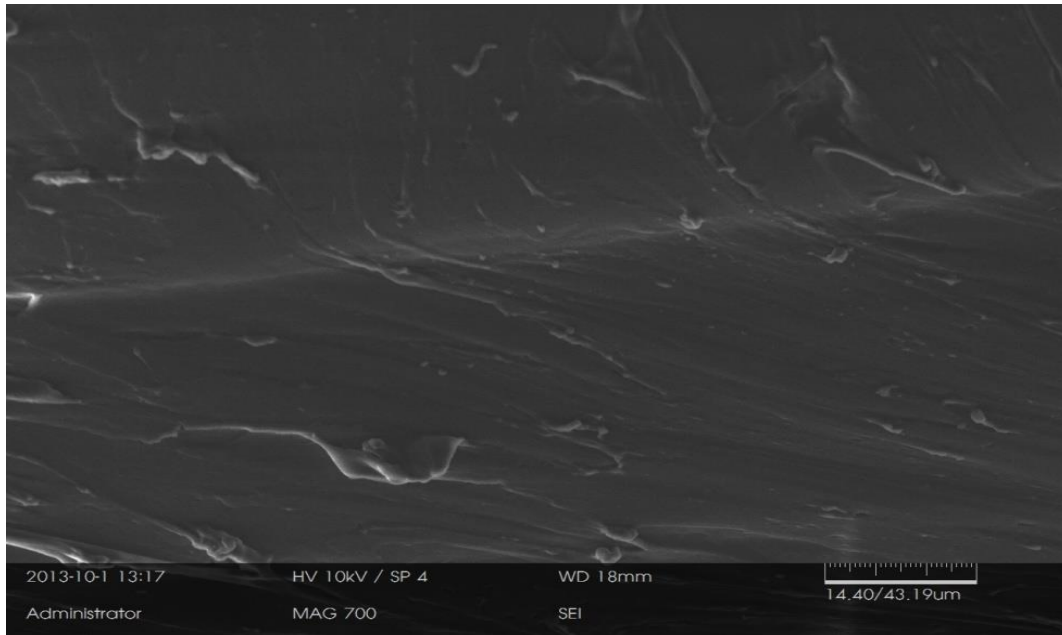


Figura 9. Micrografías de las muestras en SEM con una magnificación de 2000x, en la parte superficial de la película. a) NBR con Peróxido y b) NBR recubierto con PANI.

a)



b)

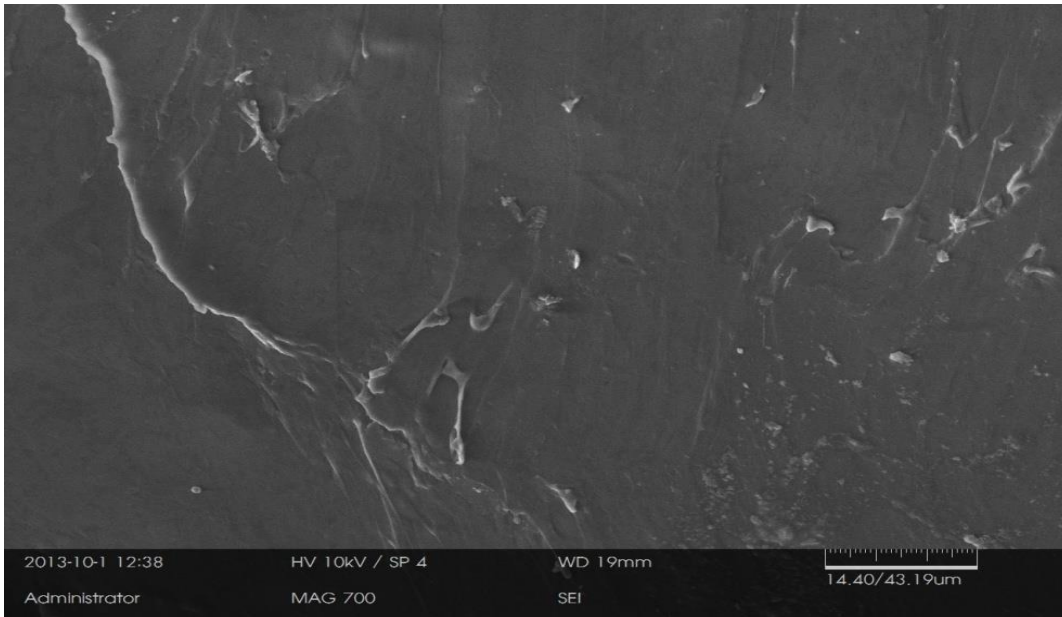


Figura 10. Micrografías de las muestras en SEM con una magnificación de 700x, en la parte transversal de la película. a) NBR con Peróxido y b) NBR recubierto con PANI.

4.4 Pruebas FTIR

La Figura 11 muestra espectros de las muestras de NBR, NBR con peróxido y NBR recubierto con PANI. En el espectro de NBR, claramente se distingue el pico característico del triple enlace $C\equiv N$ del acrilonitrilo, alrededor de los 2240 cm^{-1} y en 969 cm^{-1} , se encuentra el pico que corresponde al doble enlace $C=C$ del butadieno. En el caso del NBR con peróxido, la banda del grupo $C\equiv N$ es de menor intensidad al igual que el grupo del $C=C$ se reduce. En la muestra que tiene el recubrimiento se detecta muy ligeramente la señal del grupo $C=C$ en los 969 cm^{-1} . En la muestra de NBR recubierta de PANI la banda ubicada entre los 3250 y 3500 cm^{-1} se asigna al estiramiento N-H de aminas secundarias y puede asociarse a diferentes tipos de interacciones intra- e inter- moleculares por puente de hidrógeno^[36]. En la Tabla 3 también se resumen algunas bandas características de la PANI, correspondientes al espectro C) en donde las bandas en 2923 y 2825 cm^{-1} , se deben a los estiramientos asimétrico y simétrico de CH y estiramientos simétricos de CH estiramiento respectivamente, así como en las bandas intensas ubicadas en los $600-620\text{ cm}^{-1}$ que se deben a las transiciones $n-\pi^*$ de grupos quinina – imina. Estas señales evidencian la presencia de la PANI después del proceso de recubrimiento llevado a cabo.

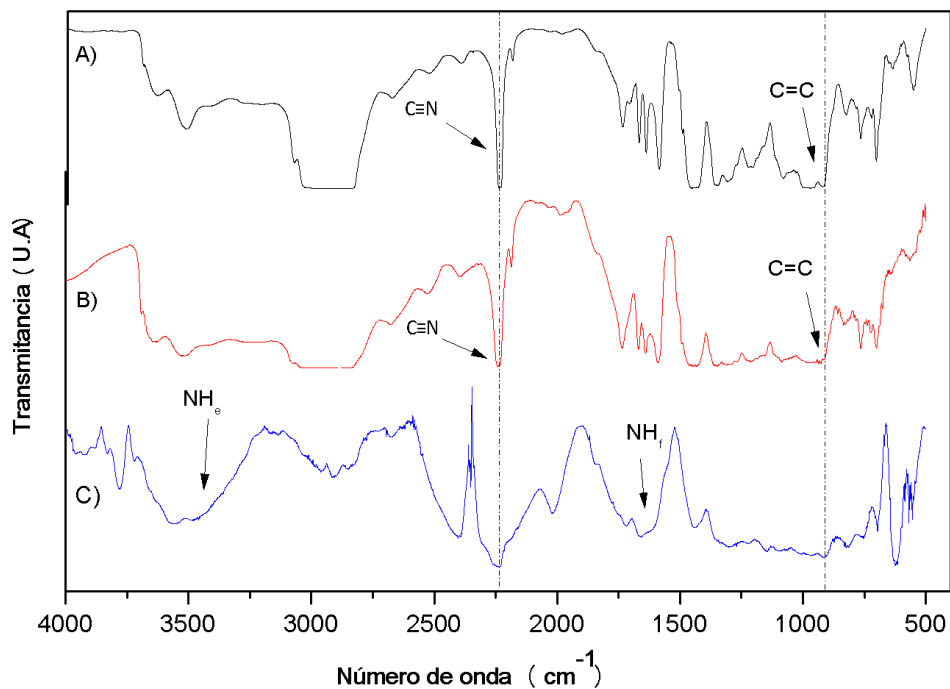


Figura 11. Espectros de FTIR de A) NBR, B) NBR + Peróxido de Dicumilo y C)NBR + Peróxido de Dicumilo + PANI.

Tabla 3. Principales bandas de la PANI en FTIR.

Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)
n- π *	600-620
C-H (asimétrico)	2923
C-H (simétrico)	2825

4.5 Análisis Térmico

En las Figuras 12, 13 y 14 se muestran los termogramas de las muestras de PANI, NBR puro y NBR con PANI, respectivamente.

En la curva del TGA de la PANI se observa una pérdida de masa que inicia entre los 30 y 40°C, el cual se corresponde en la curva del DSC con un pico endotérmico que cae de los -5 a -14 mW. Se ha reportado por parte de Wang^[26] en estudios de PANI, que en este intervalo de temperatura, existe una evaporación de componentes de bajo peso molecular, y ocurre en la cadena principal durante el calentamiento de la muestra^[26]. Siguiendo con el análisis de la curva de TGA, a los 165°C se aprecia una nueva pérdida de masa y en la curva del DSC se observa un cambio exotérmico visible. Esta es la pérdida de masa más pronunciada del TGA, y termina a los 359°C, la cual es atribuida a la degradación del agente dopante, al llegar a esta temperatura, se detecta un residuo de PANI de un 89% de peso. Se ha reportado recientemente según Wang y colaboradores^[26], que la pérdida de masa se reduce más al observar un TGA de PANI en una atmósfera de aire cuando llega a valores de los 600°C, obteniéndose un material de residuo del 8 o 9% de la masa, que es resultado de la degradación del alto peso molecular del polímero^[26]. Tanto en la atmósfera de nitrógeno o en la atmósfera de aire reportada, se observan principalmente dos etapas de pérdida de masa de PANI; la primera pérdida de masa a más baja temperatura se asocia con la evaporación de la humedad y quizás de la desgasificación de pequeñas moléculas. La segunda pérdida de masa indica una descomposición en la estructura del polímero^[27]. También se ha reportado, según estudios de Ding y

colaboradores, que estas pérdidas de masa pueden estar relacionadas a los diferentes tipos de polimerización; en el caso de la polimerización acuosa con ácidos, se reportaron 4 pérdidas de masa principales; la primera pérdida está relacionada con el grado de cristalinidad de los compuestos, debido a la liberación de los aniones dopantes. La segunda pérdida, es consecuencia del porcentaje de PANI en el compuesto correspondiente. La tercera pérdida de masa la atribuyen a la descomposición después de la eliminación de los aniones dopantes. La cuarta pérdida de masa corresponde a la correlación entre la cantidad de PANI y los valores de temperatura de fusión (T_m), que inicia entre los 500 y 600°C, ellos deducen que por el aumento de la proporción de PANI ocurre una disminución de la estabilidad térmica del material compuesto [28].

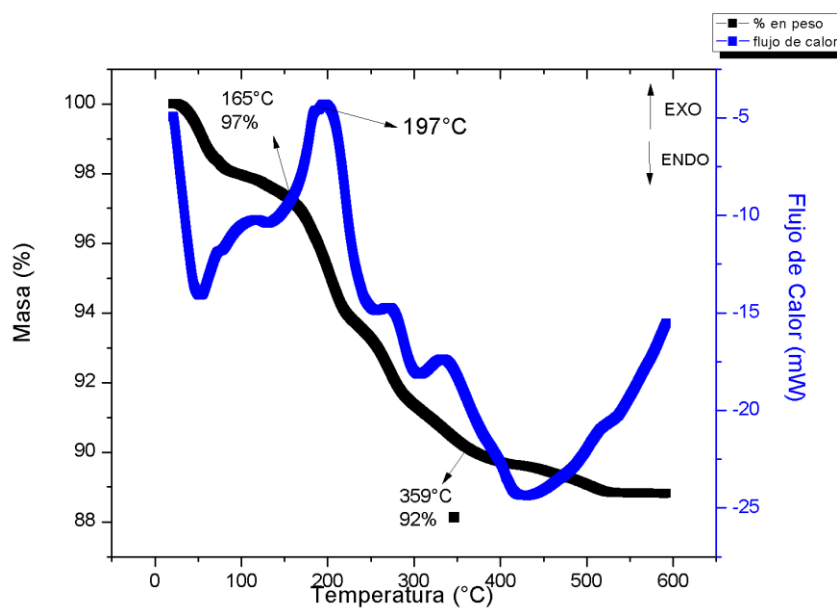


Figura 12. Termograma de PANI tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

En el TGA de la película de NBR (Figura 13) se observa una pérdida de masa del 12 % de los 5°C a los 402°C por motivo de la evaporación de solventes. A partir de los 402°C la masa del NBR es de 82 % y tiene una caída muy pronunciada hasta llegar a los 500°C, quedando un 18% de masa, este cambio es mejor apreciado en la curva del DSC, en el tercer pico endotérmico.

Con base a los dos termogramas anteriores, se establece que las temperaturas de inicio de degradación son para el NBR de 402°C y para la PANI de 165°C. Estas temperaturas se pueden usar como referencia para analizar si en el material compuesto existe miscibilidad de los componentes^[15].

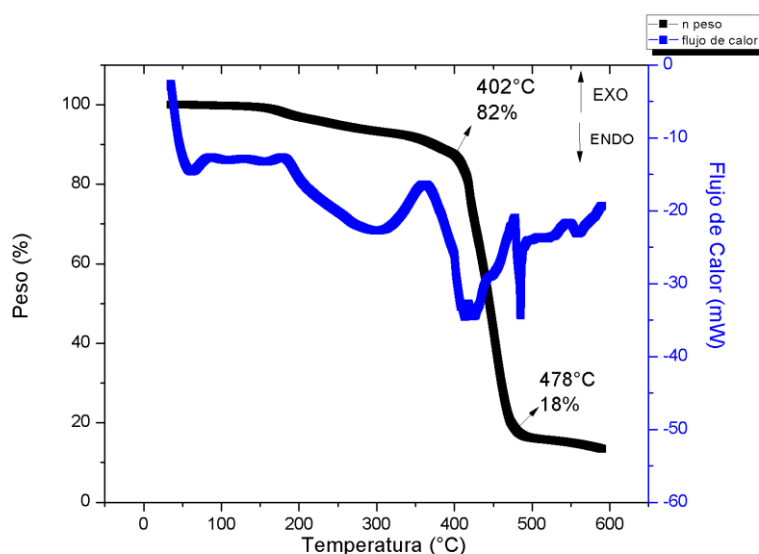


Figura 13. Termograma de una muestra de NBR puro, tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

En el termograma de la muestra de NBR recubierto con PANI (Figura 14) se observa que la temperatura de inicio de degradación no coincide con la muestra

de PANI pura. En la curva de DSC de esta figura, el 3er pico más exotérmico presenta su máximo a 248°C, y comparándolo con la Figura 12, en el DSC de la muestra de PANI pura, el pico que se asocia con la degradación de este polímero se presenta a 197°C. El corrimiento de la temperatura de inicio de la degradación de la PANI en el material compuesto con respecto a su valor en la muestra de PANI pura permite deducir, que existe una cierta miscibilidad en el compuesto. Según estudios de PANI realizados por Wang, un sistema compuesto de una mezcla de polímeros con PANI, es más estable térmicamente si se compara con la PANI pura, debido a que hay un corrimiento en las temperaturas de inicio de la degradación, esto puede ser explicado por la fuerte interacción entre las cadenas de la PANI y el polímero matriz, lo que le da una mayor estabilidad térmica al material compuesto^[26].

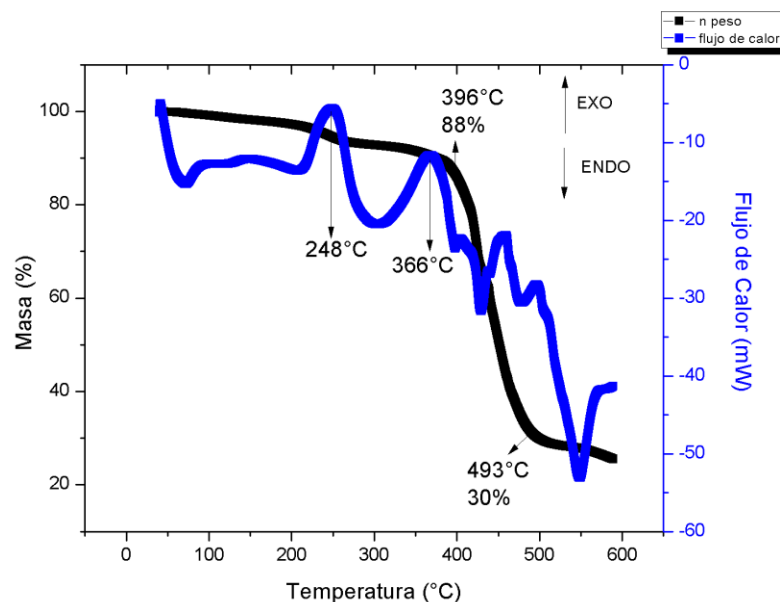


Figura 14. Termograma de una muestra de NBR recubierta con PANI, tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

La Tabla 3 muestra cada una de las temperaturas de inicio de degradación, en las cuales se observa claramente como el compuesto de NBR se ve afectado en una disminución de su inicio de degradación, al pasar de 365 a 248 °C con el recubrimiento de PANI, a lo que se atribuye a la percolación de la PANI en la estructura del compuesto de NBR.

Tabla 4. Temperaturas de inicio de la degradación de los polímeros de PANI, NBR y NBR/PANI.

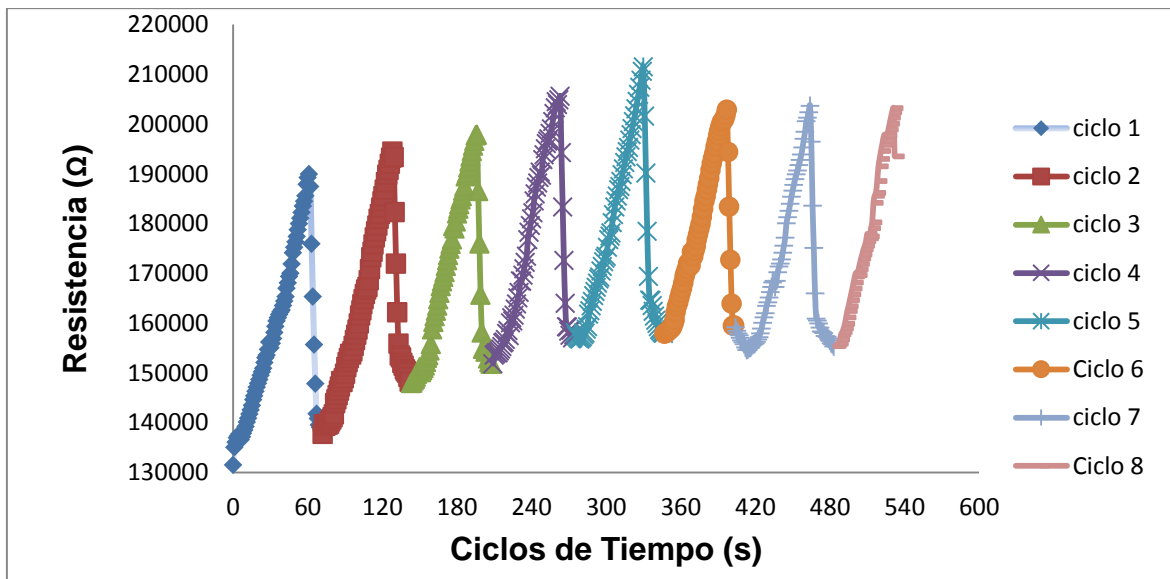
Compuesto	Temperatura de inicio de la degradación (°C)
PANI	197
NBR	365
NBR+ PANI	248

4.6 Pruebas cíclicas de piezo-resistividad

Se realizó un análisis combinando las pruebas de resistencia eléctrica en función de la deformación de los ciclos en las pruebas mecánica. Para ello se realizaron estas pruebas con NBR/PANI en ciclos de estiramientos máximos de 5, 10, 15, 20 y 25mm.

La Figura 15 muestra la respuesta piezo-resistiva (cambio de resistencia eléctrica) durante la deformación de una muestra de NBR-PANI en función del tiempo. La deformación máxima alcanzada fue de 5 mm que corresponde a un valor de deformación unitaria de 22%. Se realizaron deformaciones repetidas (ciclos de estiramiento – liberación de estiramiento) con una velocidad de 5 mm min⁻¹.

A)



B)

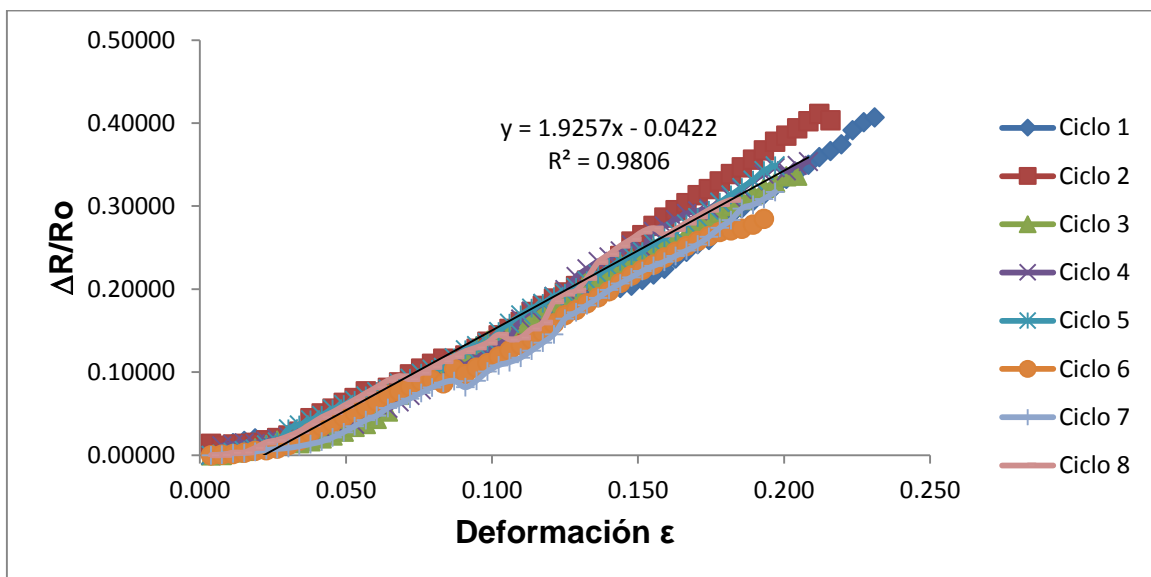


Figura 15. A) Gráfica de la resistencia del material en función del tiempo de cada ciclo para las muestras de NBR recubiertas de PANI en las pruebas cíclicas de 5 mm a una velocidad de 5 mm/min, B) Gráfica de $\Delta R/R_o$ en función de la deformación.

Durante el estiramiento, la resistencia eléctrica de la muestra aumenta en forma proporcional a la deformación, después de alcanzar la deformación máxima se tiene un tiempo de recuperación para retornar a sus dimensiones originales, la velocidad de recuperación depende de la elasticidad del material y se ve reflejada en el comportamiento de la resistencia eléctrica con respecto al tiempo. En el instante que se alcanza la deformación del 22%, se tiene un aumento en la resistencia eléctrica de aproximadamente 200 K Ω que corresponde a un aumento cercano al 100 % con respecto al valor original. Después se tiene un tiempo de recuperación de 45 s.

En los primeros ciclos (Figura 15 A) se observa una reducción en la capacidad de recuperación que se puede relacionar con la relajación de las cadenas del polímero en el retorno a sus dimensiones originales. En las primeras pruebas se realizaron un máximo de 8 repeticiones y se encontró que el material tiende a estabilizarse en un valor mínimo de conductividad para el estado relajado.

El valor de la resistencia en el estado relajado no es el mismo después de cada ciclo de estiramiento y se incrementa al aumentar el número de ciclos. En la Figura 15 A) se puede apreciar que después del cuarto ciclo, el valor mínimo de resistencia eléctrica en el estado relajado tiende a estabilizarse, con leves cambios al finalizar la prueba. Se puede observar que el valor inicial de la resistencia no se mantiene constante iniciando en 130KΩ, y terminando en el 8vo ciclo en valores cercanos a los 160 KΩ. A pesar de este aumento, se considera que los valores se mantienen dentro de un rango aceptable, lo que demuestra que la muestra de NBR recubierta con PANI, en las pruebas cíclicas de 5mm a una velocidad de 5 mm/min, presenta un comportamiento favorable para usarse como un sensor de esfuerzos. En la Figura15B) se puede observar una dependencia lineal entre $\Delta R/R_0$ y la deformación.

El factor de sensibilidad se calculó utilizando la siguiente ecuación.

$$K = \left(\frac{\Delta R}{R_0} \right) / \varepsilon \quad (\text{Ec. 4})$$

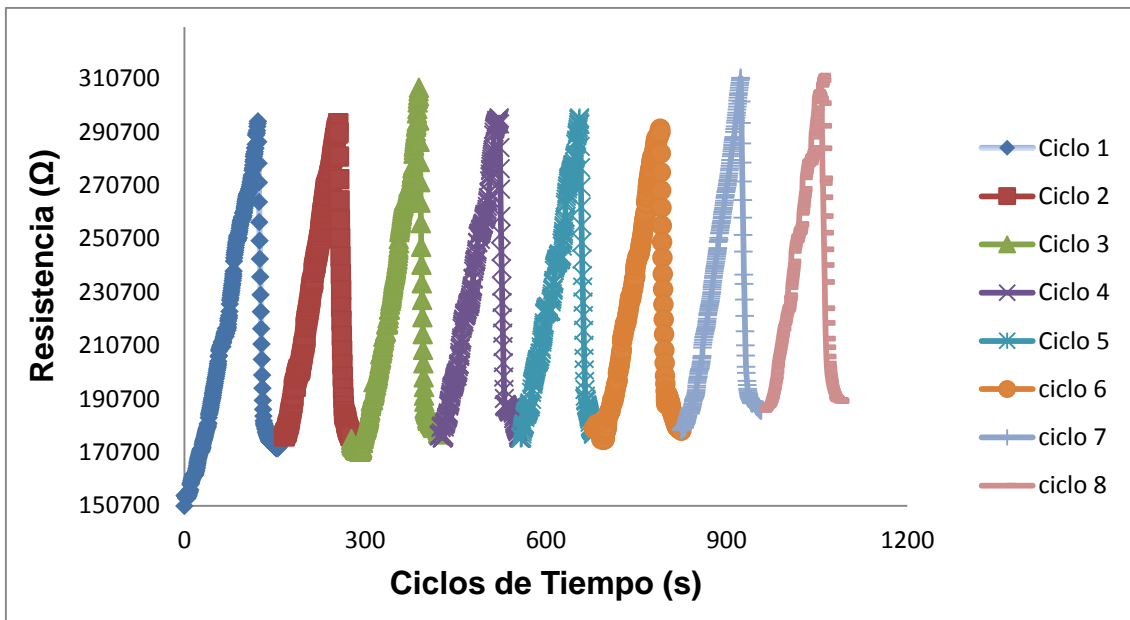
Este factor de calculado fue de 1.92, teniendo una correlación lineal de 0.9806. En comparación con otros materiales compuestos como polipropileno/negro de carbono que su valor de sensibilidad es de 5.5 y su

comportamiento no es lineal más bien tiende a ser un comportamiento exponencial por lo tanto, se puede decir que el material de NBR/PANI tiene un mejor comportamiento y tiende a captar una mayor respuesta ante un estímulo externo.

En la Figura 16A) muestra las resistencias relativas en correspondencia con la deformación máxima (10%) para cada ciclo, se puede observar como en cada ciclo la resistencia eléctrica en su punto donde no hay deformación presenta variaciones, y manteniéndose en el rango de $170\text{k}\Omega$ y $190\text{k}\Omega$ entre el primer y último ciclo. También se puede observar que el punto más bajo de resistencia al iniciar cada ciclo tiende a ser relativamente mayor con respecto al ciclo anterior. Zhang y colaboradores muestran un comportamiento similar al realizar esta prueba con nanotubos de carbono y un elastómero, comentan que la curva alcanza una linealidad al final de la prueba, lo que significa que el material tiene una dependencia de la deformación en función de la resistencia eléctrica, la cual se estabiliza por carga cíclica^[39].

En la Figura 16 B) se muestra la resistencia relativa en función de la deformación y se puede deducir que el polímero de NBR con el recubrimiento de PANI para una deformación máxima de 10 mm sigue teniendo propiedades relativamente buenas para su uso como sensor de esfuerzos debido a que el material no presenta grandes cambios tanto en la deformación unitaria como en su resistencia relativa, teniendo un factor de sensibilidad calculado de 2.0. Este valor aumenta ligeramente con relación a la prueba de ciclos hasta 5 mm de extensión, que presentó un valor de 1.92, observándose prácticamente la misma correlación lineal con valores de 0.98 para ambas pruebas.

A)



B)

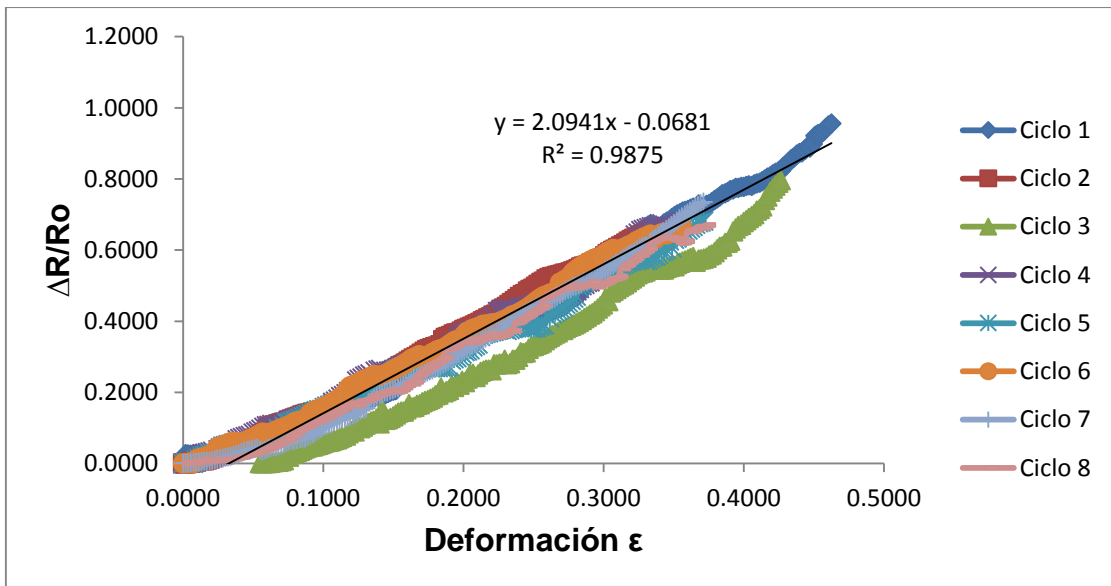
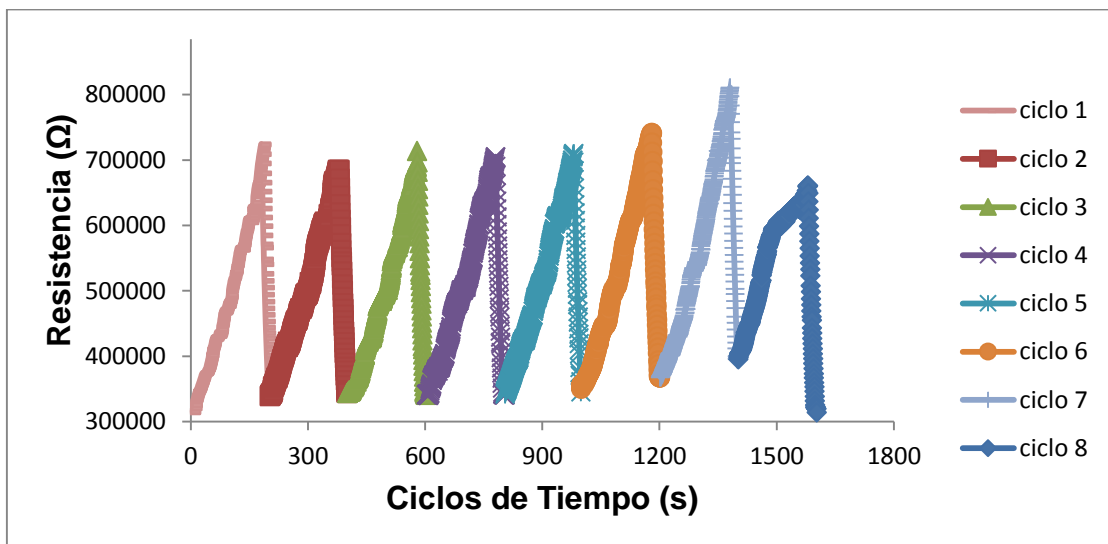


Figura 16. A) Gráfica de la resistencia del material en función del tiempo de cada ciclo para las muestras de NBR recubiertas de PANI en las pruebas cíclicas de 10 mm a una velocidad de 5 mm/min, B) Gráfica de $\Delta R/R_o$ en función de la deformación.

En la Figura 17 A) se puede observar la resistencia relativa en función del tiempo para estiramientos hasta 15 mm. Se observa que en estos 8 ciclos de estiramiento con una velocidad de 5 mm/min, se mantienen constante los datos de resistencia eléctrica pero al final de los ciclos 6, 7 y 8, comienza a notarse una variación importante de este parámetro debido a que la muestra comienza a tener una deformación mayor. En la Figura 17 B) se distingue como el último ciclo se desvía notoriamente de los demás valores de cada ciclo de la resistencia relativa en función de la deformación unitaria y se desfasa de los ciclos anteriores que se ven lineales. El factor de sensibilidad se ve disminuido en relación a la prueba de 5 y 10 mm de estiramiento, con un valor de 1.7. La correlación lineal se conserva igual que en las pruebas anteriores con un valor de 0.98.

A)



B)

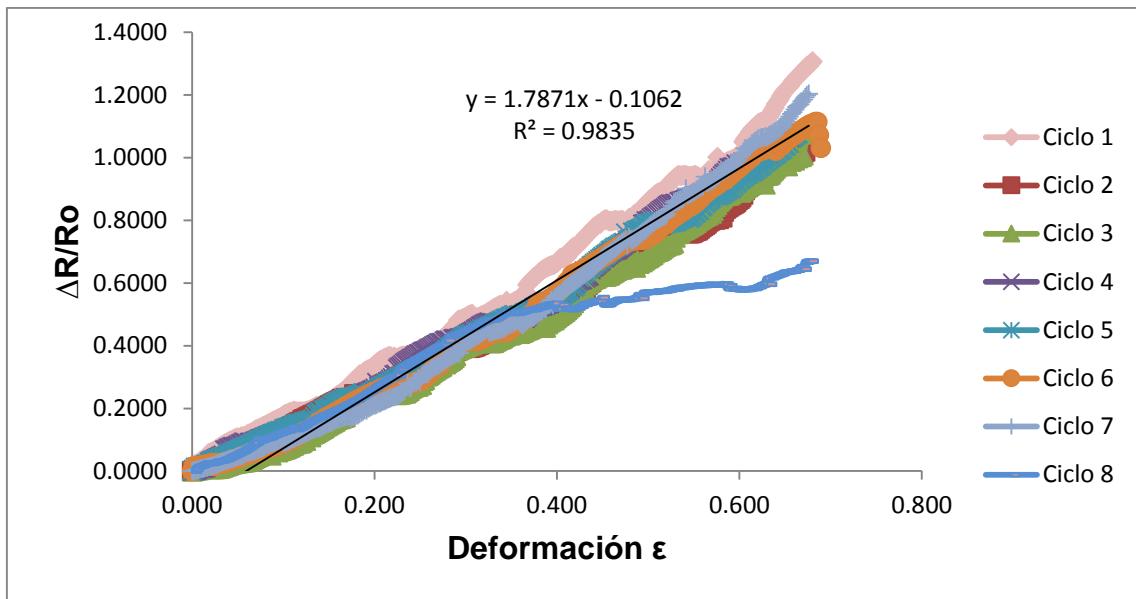
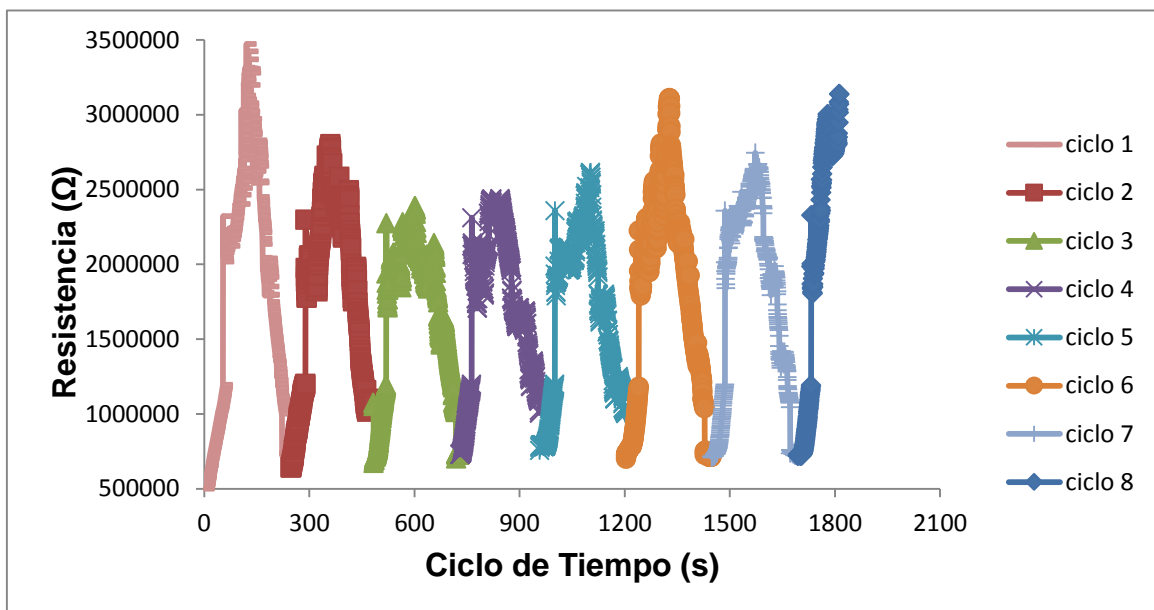


Figura 17. A) Gráfica de la resistencia del material en función del tiempo de cada ciclo para las muestras de NBR recubiertas de PANI en las pruebas cíclicas de 15 mm a una velocidad de 5 mm/min, B) Gráfica de $\Delta R/R_o$ en función de la deformación.

En las Figuras 18 y 19 que corresponden a los ciclos de extensión máxima de 20 y 25 mm, respectivamente, se observa, como el comportamiento cambia de ciclo en ciclo. Esto se atribuye a que en estiramientos de 20 o 25 mm, la resistencia eléctrica supera la escala de 1 M Ω , por lo que al medirlas en el multímetro digital, el cambio de escala de K Ω a M Ω arroja un cambio en el software que no hace posible una buena lectura de la resistencia. Como consecuencia los valores de resistencia relativa y deformación unitaria no son los resultados esperados. Además, se considera que para estos valores de deformación, las cadenas del NBR se estiran demasiado y la resistencia eléctrica no es confiable poder darle el uso como sensor de esfuerzos.

A)



B)

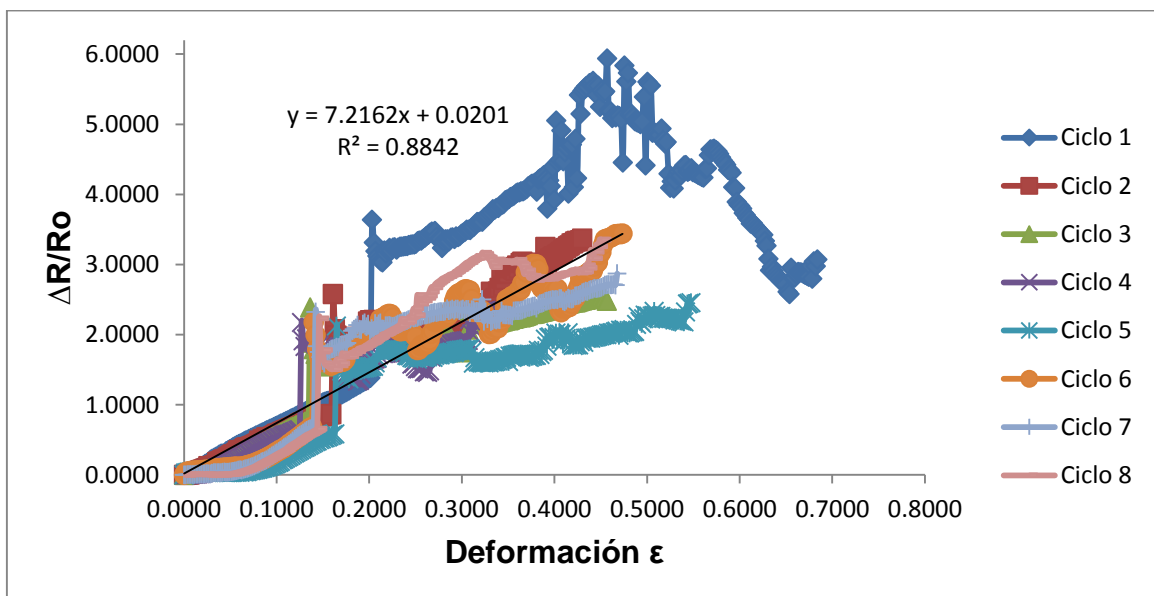
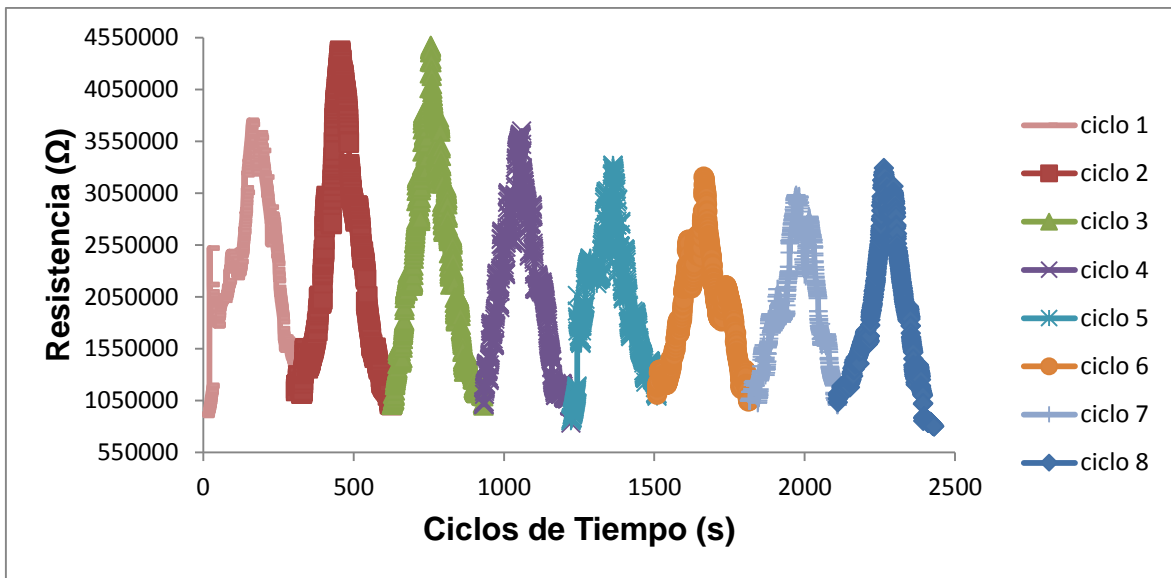


Figura 18. A) Gráfica de la resistencia del material en función del tiempo de cada ciclo para las muestras de NBR recubiertas de PANI en las pruebas cíclicas de 20 mm a una velocidad de 5 mm/min, B) Gráfica de $\Delta R/R_o$ en función de la deformación.

A)



B)

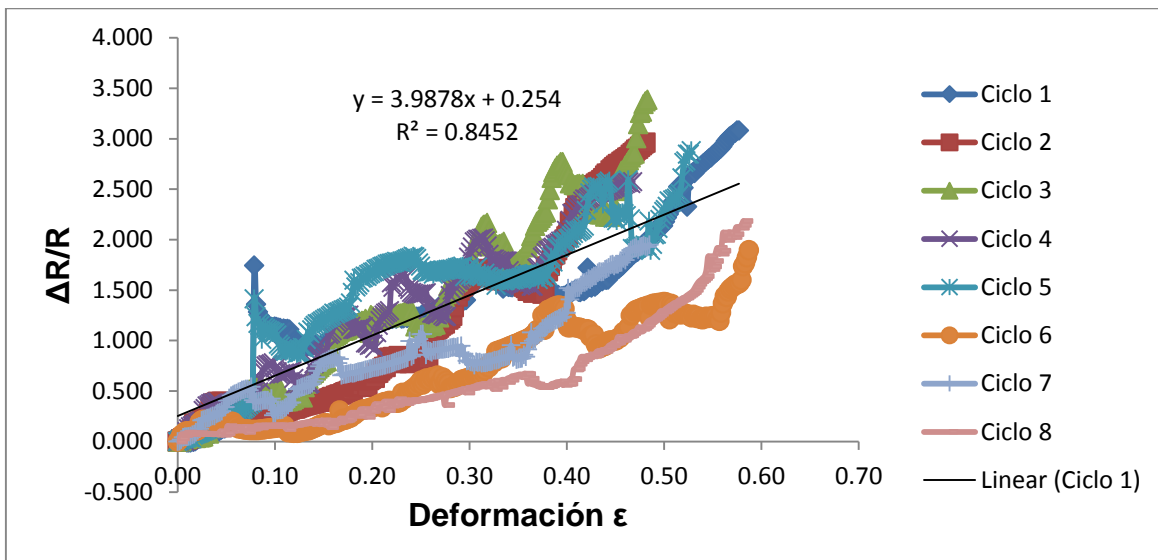


Figura 19. A) Gráfica de la resistencia del material en función del tiempo de cada ciclo para las muestras de NBR recubiertas de PANI en las pruebas cíclicas de 25 mm a una velocidad de 5 mm/min, B) Gráfica de $\Delta R/R_0$ en función de la deformación.

En la Figura 20, se repitió la prueba cíclica de deformación de 5 mm, a una velocidad de 5 mm/min debido a que fue el experimento que presentó la mejor estabilidad en cuanto a cada ciclo, esta vez aumentando a 100 ciclos, y se graficó la resistencia eléctrica contra el tiempo. Se observa que al iniciar la prueba en los primeros 20 ciclos la resistencia eléctrica varía en los mínimos y máximos, esto puede ser debido a que el material está reordenando los caminos conductores de la PANI. Al continuar los ciclos, el comportamiento se estabiliza lo que lo hace más factible su implementación como sensor de esfuerzos. En la Figura 21, se realizó un acercamiento de la misma prueba para poder observar mejor la variación de la resistencia que oscila entre los 750 Ω y los 1150 Ω , que al llegar al final de la prueba muestra un comportamiento relativamente estable.

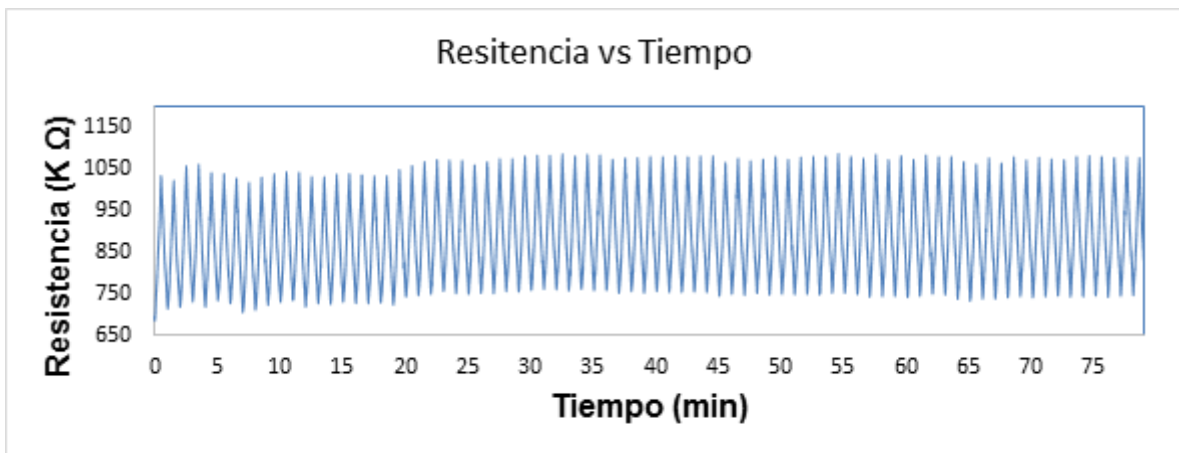


Figura 20. Gráfica de resistencia en función del tiempo, para una prueba de 80 ciclos de 5mm, con velocidad de 5 mm/min, en una muestra de NBR recubierta con PANI.

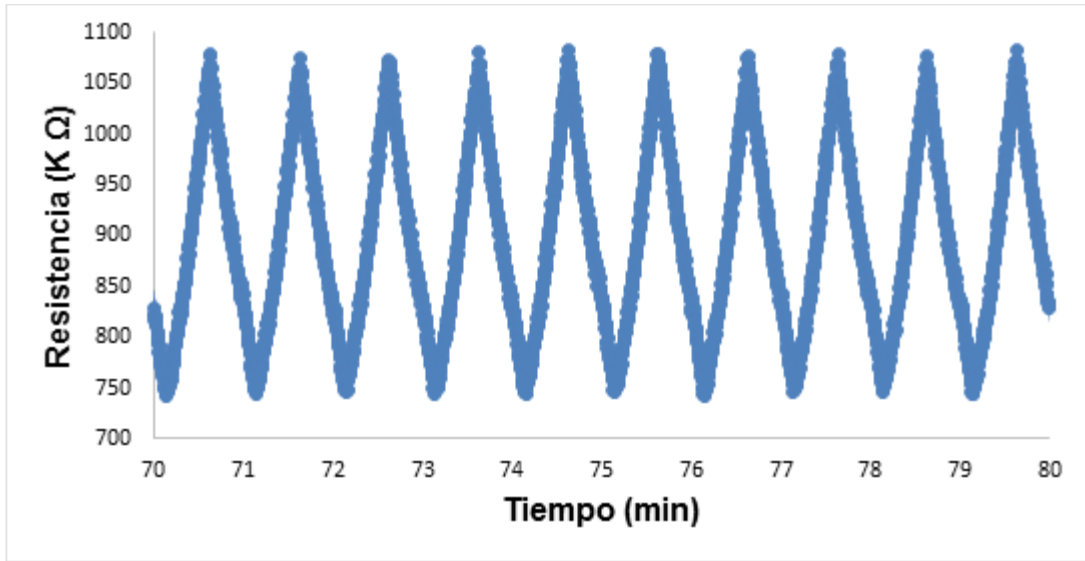


Figura 21. Gráfica de resistencia en función del tiempo, para una prueba de 80 ciclos de 5mm, con velocidad de 5 mm/min, en una muestra de NBR recubierta con PANI, con acercamiento en los tiempos de 70 a 80 segundos.

CONCLUSIONES

Se prepararon películas de NBR – PANI con propiedades de conductividad eléctrica, utilizando peróxido de dicumilo para entrecruzar el NBR.

Se comprobó la reacción de entrecruzamiento en la cadena del NBR, al agregar 1 y 5% de peróxido de dicumilo, la cual se vio reflejada con el cambio en las propiedades mecánicas y en la caracterización por FTIR.

Las mejor combinación entre propiedades eléctricas y mecánicas se logró al utilizar NBR entrecruzado con 5% de peróxido de dicumilo y una concentración de 0.4 M de anilina.

Las micrográficas de SEM muestran una capa de PANI sobre la superficie de NBR la cual proporciona las propiedades de conductividad eléctrica.

La caracterización por TGA muestra un corrimiento del inicio de la degradación lo que indica que existe miscibilidad entre los compuestos de PANI y NBR. La miscibilidad de los compuestos se lleva a cabo en la interfase y aumenta el grado de adhesión de la PANI.

En las pruebas de piezo-resistividad, la resistencia eléctrica de la muestra aumenta en forma proporcional a la deformación.

Existe una relación lineal entre el cambio de resistividad y la deformación de la muestra. Se logró un ajuste lineal en las muestras con deformaciones de hasta 15 mm.

Los factores de sensibilidad calculados para las muestras con estiramientos de 10 y 15 mm fueron de 2.09 y 1.78 respectivamente.

En los primeros ciclos podemos observar una reducción en la capacidad de recuperación que se puede relacionar con la relajación de las cadenas del polímero.

El material se probó con un máximo de 80 ciclos de estiramiento, encontrando que los valores mínimos de conductividad tienden a estabilizarse para el estado relajado a repeticiones mayores de 20 ciclos.

RECOMENDACIONES

Es necesario tener en cuenta el entorno en el que se apliquen este tipo de sensores piezoresistivos, debido a que sus propiedades de resistencia eléctrica se ven afectadas por factores como humedad y temperatura, así como su diseño es de un espesor pequeño, lo que lo hace tener una difícil maniobrabilidad. Por otro lado es importante elaborar el compuesto con distintas concentraciones de PANI, con el fin de poder determinar el umbral de percolación, y así utilizar la mínima concentración necesaria para que se presente la conductividad.

REFERENCIAS

1. **Faez, R. De Paoli, M. A.**, A conductive rubber base don EPDM and polyaniline- I. Doping method effect. European Polymer Journal 2001, 37 (6), 1139-1143.
2. **Zoppi, R. A.; De Paoli, M. A.**, Chemical preparation of conductive elastomeric blends: polypyrrole/EPDM – III. Electrochemical characterization. Journal of Electroanalytical Chemistry 1997,437 (1-2) 175-182.
3. **Sau, K. P.; Chaki, T. K.; Khastgir, D.** Carbon fiber filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend. Polymer 1998, 39 (25), 6461-6461.
4. **Chandrasekhar Prasanna**, conducting Polymers, fundamentals and applications, Kluwer academic publishers: Springer Science & Business Media, 4-16.
5. **Bhadra, S; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Lee, J. H.**, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. Progress in Polymer Science 2009, 34, (8), 783-810.
6. **Vallim, M.R.; Felisberti, M. I.; De Paoli, M. A.**, Blends of polyaniline with nitrilic rubber. Journal of Applied Polymer Science 2000, 75 (5), 677-684.

7. **Yong, K. C.; Foot, P. J. S.; Morgan, H.; Cook, S.; Tinker, A. J.,** Conductive poly (butadiene-co-acrylonitrile) polyaniline dodecylbenzenesulfonate NBR-PANI.DBSA blends prepared in solution. *European Polymer Journal* 2006, 42,(8),1716-1727.

8. **De Souza, F.G.; Almeida, M.; Soares, B. G. Pinto, J. C.,** Preparation of a semi-conductive thermoplastic elastomer vulcanizate based on EVA and NBR blends with polyaniline. *Polymer Testing* 2007, 26 (5), 692-697.

9. **Pinho, M. S.; Gorelova, M. M.; Dezzoti, M.; Soares, B.G.; Pertsin, A.J.,** Conductive polyaniline-polychloroprene blends. *Journal of Applied Polymer Science* 1998, 70(8), 1543-1549.

10. **Castillo- Ortega, M. M.; Del Castillo-Castro, T. Encinas, J. C.; Perez Tello, M.; De Paoli, M.A; Olayo, G.,** Electrically conducting polyaniline-PBMA composite films obtained by extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 89 (1), 179-183.

11. **Barra, G.M.O.; Matins, R. R.; Kafer, K,A.; Paniago, R.; Vasques, C. T.; Pires, A.T.N.,** Thermoplastic elastomer/polyaniline mechanical mixing blends: Evaluation of mechanical and electromechanical properties. *Polymer Testing* 2008, 27 (7), 886-892.

12. **Pinho, M. S.; Dezotti, M.; Gorelova, M. M.; Soares, B.G.**, Electroconducting composites based on polyaniline and monomer-swollen polychloroprene. . Journal of Applied Polymer Science 1999, 71 (14), 2329-2334.
13. **Faez, R.; Gazotti, W.A.; De Paoli, M.A.**, An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing. Polymer 1999, 40 (20),5497-5503.
14. **Askeland, D.R.; Phulé, P.P.**, Ciencia e ingeniería de los materiales. 4ta ed.; Thomson: México, D.F, 2004.
15. **Seymour, R.B.; Carraher, C. E.** Seymour/ Carraher's polymer chemistry. 6th ed.; M. Dekker: New York,2003; 913 p.
16. **Smith, W. F.; Hashemo, J.**, Foundations of materials science and engineering, 3rd ed.; McGraw-Hill: 2004; 908 p.
17. **Odian, G. G.**, Principles of polymerization. 4th ed.; Wiley: Hoboken, N.J., 2004; 812 p.
18. **Rupprecht, L.**, Conductive polymers and plastics in industrial applications. Plastics Design Library: Norwich, NY, 1999, 285p.

19. **Wang, Y.; Shi, y.C.; Xu, X. K.; Yao, H. L.; Zahi, G. Y.; Hao, J.C.; Li, G.Z.**, Preparation of PANI-coated poly (styrene-co-styrene sulfonate) nanoparticles in microemulsion media. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 2009, 345 (1-3), 71-74.
20. **Ayad, M. M.; Prastomo, N. Matsuda, A. Stejskal, J.**, Sensing of silver ions by nanotubular polyaniline film deposite don quartz-crystal in a microbalance. *Synthetic Metals* 2010,160 (1-2), 42-46.
21. **Srnivasan, S.S.; Ratnadurai, R.; Niemann, M. U.; Phani, A. R.; Goswami, D. Y.; Stefanakos, E. K., Reversible** Hydrogen Energy 2010, 35 (1),225-230.
22. **Park,S.J.; Cho, K. S.; Ryu, S. K.**, Filler- elastomer interactions: influence of oxygen plasma treatment on surface and mechanical properties of carbon black/rubber composites. *Carbon* 2003, 41 (7), 1437-1442.
23. **Faez, R., De Paoli, M. A.**, Elastic polyaniline with EPDM and dodecylbenzensulfonic acid as plasticizers. *Journal of Applied Polymer Science* 2001, 82 (7), 1768-1775.
24. **Miravete, A.**, *Materiales Compuestos I*. 1ra ed.; Reverte: Barcelona España, 2007.

25. **Mo, Z. L.; Zhao, Z, L. Chen, H.; Niu, G. P.; Shi, H. F.**, Heterogeneous preparation of cellulose-polianiline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. *Carbohydrate Polymers* 2009, 75 (4),660-664.
26. **Shaoxu Wang, Zhicheng Tan, Yansheng Li, Lixian Sun, Tao Zhang.**, Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005,192-193.
27. **Lili Ding, Xingwu Wang, R.V. Gregory.** Thermal properties of chemically synthesized polyaniline EB/ powder January 1999 (74-75).
28. **Ali H. Gemeay , Ikhlas A. Mansour, Rehab G. El-Sharkawy, Ahmed B. Zaki.** Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids. 2005, 2575–2583.
29. **Avishek R Aiyar, Chao Song, Seong-Hyok Kim and Mark G Allen.** An all-polymer airflow sensor using a piezoresistive composite elastomer. *Smart Materials and Structures*. September 2012, pages 448-449.
30. **Anand J, Palanapian S, Sathyanarayana DN.** Characteristics, Nano-Dispersibility and Application of Conducting Polypyrrole Inserted into Nitrile Rubber by Single-Step in situ Polymerization, *Prog PolymSci* 1998, Pages 873-881.

31. **Schmidt V, Domenech SC, Soldi MS, Pinheiro E.** Thermal stability of polyaniline/ethylene propylene diene rubber blends prepared by solvent casting. March 2004, Pages 519–527.
32. **Tsanov T, Ditchewa-Kortchakova M, Terlmezyan L.** Conducting Elastomer Blends Based on Nitrile Rubber and Pani.DBSA. Polym & PolymComp 2006, Pages 95-101.
33. **Bluma G. Soares, Gabriel S. Amorim, Marcia G. Oliveira, J.E. Pereira da Silva.** Conducting Elastomer Blends Based on Nitrile Rubber and Pani.DBSA. Macromol. Symp. 2006, 233, 95–101.
34. **Luheng Wang, Chuanguo Xu, Yanling Li.** Piezoresistive response to changes in contributive tunneling film network of carbon nanotube/silicone rubber composite under multi-load/unload. Sensors and Actuators A: Physical, 15 January 2013, Pages 45–54.
35. **Leidy Acevedo, Harwin Moya, Andrés Gualdron, Ángela Montaña, Claudia González** Electropolimerizacion de polianilina dopada con cenizas volantes y clinker sobre acero al carbono en solución de ácido oxálico. Colombiana de Materiales N. 5 pp. 323-331.
36. **Marcela A. Bavio, Gerardo G. Acosta, Teresita Kessler.** Síntesis y Caracterización de Nanoestructuras de Polianilina y Nanotubos de Carbono. Facultad de Ingeniería, INTELYMEC-CIFICEN, UNCPBA.
37. http://www.owlnet.rice.edu/~msci301/Pollock%20table%204_6.jpg

38. **Rui Zhang, Hua Deng, Renata Valenca, Junhong Jin, Qiang Fu, Emiliano Bilotti, Ton Peijs.** Strain sensing behaviour of elastomeric composite films containing carbonnanotubes under cyclic loading. (T. Peijs).Composites Science and Technology (2013) 1–5.

39. **Antonio J. Fernández Garrido.** Copolímeros del Estireno (II): Copolímero estireno-butadieno y Copolímero estireno-metacrilato de metilo.27 Febrero 2014.

40. <http://www.quiminet.com/articulos/acrilonitrilo-butadieno-estireno-abs-descripcion-propiedades-y-aplicaciones-4433.htm>

41. **Víctor M. Ovando-Medina, Miguel A. Corona-Rivera, Francisco J. Martínez-López.** Departamento de Ingeniería Química, COARA – Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San José de las Trojes, Matehuala, SLP, México. 25, págs. 395.

42. **Know, O., MC Kee, L. M.** Calculations of band gaps in polyaniline from theoretical studies of oligomers. J. phys. Chemistry.2013,1686-1694.

ANEXOS

Presentación de poster en congreso, basado en el trabajo de tesis.

1. "COMPOSITE EVALUATION BASED ON FILMS OF POLY (NITRILE-BUTADIENE) COATED WITH POLYANILINE, FOR USE AS A SENSOR OF STRESS" by Jorge Urrea, symposium 4D, New Trends in polymer chemistry and characterization at the XXII International Materials Research Congress, Cancun Quintana Roo, August 11 - 15, 2013.