



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
METALURGIA

**“Elaboración y Evaluación de las Propiedades
Mecánicas y Eléctricas de un Material Compuesto de
NBR-PANI por el Método de Hinchamiento”**

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

MARTINA JIMÉNEZ ESPARZA

Hermosillo, Sonora

Junio 2010

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

UNIVERSIDAD DE SONORA

VOTOS APROBATORIOS

Hermosillo, Sonora, a 16 de Junio de 2010.

M.C. JESÚS LEONEL SERVÍN RODRÍGUEZ
Jefe del Departamento
Ingeniería Química y Metalurgia

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del Jurado designado para revisar el Trabajo Profesional: **“Elaboración y Evaluación de las Propiedades Mecánicas y Eléctricas de un Material Compuesto de NBR-PANI por el Método de Hinchamiento”**, presentada por:

MARTINA JIMÉNEZ ESPARZA

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del Título de:

Ingeniero Químico

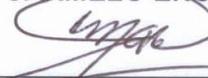
23/Junio/2010

Fecha



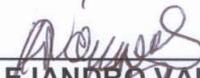
DR. JOSÉ CARMELO ENCINAS ENCINAS

23/Junio/2010



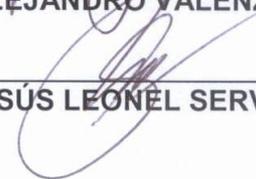
DR. MARTÍN ANTONIO ENCINAS ROMERO

23/Junio/2010



M.C. ALEJANDRO VALENZUELA SOTO

23/Junio/2010



M.C. JESÚS LEONEL SERVÍN RODRÍGUEZ

*Con todo mi cariño
a mis padres y hermanas.*

AGRADECIMIENTOS

A *Dios* por permitirme llegar hasta este momento tan importante de mi vida y lograr mi primera meta en mi carrera profesional.

A *mi familia* por su cariño, comprensión y apoyo incondicional brindado a lo largo de mi vida, especialmente durante mi etapa de estudio profesional, porque aunque no están presentes, se que procuran mi bienestar y está claro que si no fuese por su esfuerzo realizado, mi estudio profesional no hubiese sido posible.

A mi director de tesis *Dr. José Carmelo Encinas Encinas* por su disposición y ayuda brindada durante la realización de esta tesis.

A mis sinodales *Dr. Martín Antonio Encinas Romero, M.C. Alejandro Valenzuela Soto y M.C. Jesús Leonel Servín Rodríguez* por el tiempo dedicado en la revisión y corrección de este trabajo de tesis.

Al *Departamento de Investigación de Polímeros y Materiales* por proporcionar el equipo y materiales requeridos para la realización de esta tesis.

A *mis amigos* con los que he compartido tantas aventuras, experiencias y desveladas. A mis nuevas amigas las “hash” por hacer que mi estancia en la UNISON fuera súper divertida, *Jeanette, Cecilia, Antonieta* y la anexada *Ángeles*, A *Lupita Montijo* por la amistad sincera brindada desde nuestra infancia hasta los inolvidables días de universitarias, y por último a mi colega y amigo *Hugo Treviño* por su apoyo incondicional, sabios consejos y buenos momentos llenos de aventura y mucha diversión desde aquellos inolvidables viajes de congreso. Todos ellos personas increíbles, los quiero mucho.

A *cada uno de mis maestros* que participaron en mi desarrollo profesional, sin su ayuda y conocimientos no estaría en donde me encuentro ahora.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
ÍNDICE DE CONTENIDO	v
INDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	viii
RESUMEN	ix
I INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos.....	3
1.2.1 Objetivo General.....	3
1.2.2 Objetivos Particulares.....	3
II ANTECEDENTES	4
2.1 Polímeros.....	4
2.1.1 Clasificación de los Polímeros.....	4
2.1.2 Polímeros Conductores (PCs).....	8
2.1.2.1 Polianilina (PANI).....	10
2.1.3 Técnicas de Polimerización.....	14
2.2 Materiales Compuestos	16
III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
3.1 Materiales y Métodos.....	20
3.1.1 Preparación de las películas NBR/PANI.....	20
3.2 Caracterización.....	21
3.2.1 Pruebas Mecánicas.....	21
3.2.2 Medición de la Conductividad Eléctrica.....	21
3.2.3 Análisis Térmico (TGA/DTA).....	21
3.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	22

ÍNDICE DE CONTENIDO (CONTINUACIÓN)

	Página
IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1 Propiedades Mecánicas.....	23
4.2 Conductividad Eléctrica.....	25
4.3 Análisis Térmico.....	26
4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	31
CONCLUSIONES.....	35
RECOMENDACIONES.....	36
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Estructura del Poli(acrilonitrilo-co-butadieno) [NBR].....	7
Figura 2. Ilustración esquemática de los polímeros conductores más comunes: a) Polianilina(PANI); b) Polipirrol(PPy); c) Politiofeno.....	10
Figura 3. Estructura general de la PANI.....	11
Figura 4. Estados de oxidación de la PANI: a) Leucoemeraldina (LE); b) Pernigranilina base (PNB); y c) emeraldina base (EB).....	12
Figura 5. Obtención de la forma conductora de PANI (Emeraldina sal) a partir de la oxidación de la Leucoemeraldina base y reducción de la Emeraldina base.....	13
Figura 6. Curva de esfuerzo- deformación de las películas de NBR puro y películas compuestas de NBR/PANI diluida y concentrada.....	24
Figura 7. Termograma de PANI tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min ⁻¹	27
Figura 8. Termograma de NBR tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min ⁻¹	28
Figura 9. Termograma de NBR/PANI diluida tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min ⁻¹	28
Figura 10. Termograma de NBR/PANI concentrada tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min ⁻¹	29
Figura 11. Micrografía en SEM de NBR puro.....	32
Figura 12. Micrografía en SEM de NBR/PANI diluida.....	33
Figura 13. Micrografía en SEM NBR/PANI concentrada.....	34

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla I. Variación de las propiedades mecánicas y conductividad eléctrica en películas de NBR y NBR/PANI a distintas concentraciones	24
Tabla II. Conductividad eléctrica de las películas NBR/PANI como función del contenido de PANI	25
Tabla III. Resultados obtenidos en la medición de TGA y DTA.....	30

RESUMEN

Los polímeros conductores son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad, la conductividad es una propiedad intrínseca del material. Estos polímeros conductores, según su nivel de dopaje, exhiben una amplia gama de propiedades eléctricas yendo desde aislantes hasta semiconductores e incluso conductores eléctricos.

El problema principal asociado a la utilización eficiente de los polímeros conductores es debido a que estos materiales presentan propiedades mecánicas casi nulas. Con el fin de minimizar estas limitaciones se han desarrollado sistemas de compuestos de polímeros conductores y elastómeros. Este tipo de materiales han sido ampliamente utilizados como un enfoque para combinar conductividad eléctrica con resistencia mecánica deseable en polímeros. Diversos estudios enfocados en este principio han sido desarrollados anteriormente, con éxito limitado, ya que la mayoría de los casos una de las propiedades es alcanzada, pero no la combinación de ambas.

En este trabajo se elaboró un sistema compuesto de NBR/PANI por polimerización química in situ por el método de hinchamiento, a dos concentraciones distintas (diluida y concentrada). Al caracterizar estas películas se encontró una buena combinación de propiedades mecánicas y conductividad eléctrica (conductividad de 10^{-6} S cm^{-1} para las películas más concentradas) y una dispersión homogénea de la PANI en la matriz de NBR para películas diluidas y concentradas tras el análisis de las micrografías en SEM, aún cuando el análisis térmico (TGA/DTA) revela la existencia de los dos compuestos en el sistema polimérico NBR/PANI.

I INTRODUCCIÓN

La preparación y el estudio de mezclas es un área fascinante en la de investigación de materiales. La motivación inicial para el estudio de la preparación de mezclas fue tratar de reducir las limitaciones que algunos polímeros presentan, como la fragilidad y resistencia al bajo impacto¹.

La preparación de polímeros conductores procesables, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas constituye un gran desafío para los químicos en materiales. El objetivo principal de la preparación de mezclas es obtener un nuevo material que combine sinérgicamente las propiedades de sus compuestos².

Es bien conocido que los plásticos aislantes pueden ser conductores a través de la incorporación de relleno conductor³. La incorporación de un polímero conductor dentro de un sustrato de un polímero huésped o una red interpenetrada ha sido aprovechada últimamente para combinar las propiedades mecánicas y eléctricas del polímero¹.

Los polímeros electroconductores más estudiados son la polianilina (PANI), el polipirrol (PPY) y el politiofeno (PT), esto se debe a sus propiedades eléctricas, electroquímicas y ópticas, que les confiere un uso potencial en muchas aplicaciones incluyendo sensores, baterías recargables, recubrimientos resistentes a la corrosión y membranas^{4,5}.

La polianilina es uno de los polímeros más estudiados, debido a que presenta propiedades superiores a la de otros polímeros intrínsecamente conductores (PCIs). Los factores que atribuyen la superioridad de la PANI respecto a los otros PCIs son la buena procesabilidad y conductividad eléctrica, desde el punto de vista económico, el monómero de anilina es más barato que otros monómeros de PCIs. La síntesis es muy simple y las propiedades pueden ser ajustadas fácilmente, además de sus numerosas aplicaciones⁵.

En la actualidad diversos materiales compuestos basados en mezclas de PANI con materiales aislantes se han llevado a cabo. Varios elastómeros como el copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)¹, poli(acrilonitrilo-co-butadieno)

(NBR)^{6,7,8}, policloropreno⁹, Poli(*n*-butil metacrilato) (PBMA)¹⁰, entre otros, han sido utilizados como matriz para producir mezclas de elastómeros conductores.

A este tipo de materiales se les han encontrado varias aplicaciones tecnológicas importantes como el blindaje electromagnético, disipación de cargas electrostáticas, muestras optoelectrónicas y sensores. Los sensores electromecánicos tienen aplicación importantes en robótica, interruptores sensibles al tacto y otros sistemas de control remoto¹¹.

Diversos estudios de materiales compuestos de un elastómero y un polímero conductor se han reportado anteriormente. En la mayoría de los casos al sintetizar un material con buena conductividad, el resultado son materiales muy frágiles y viceversa. De acuerdo a estudios anteriores, mediante la preparación de películas compuestas por el método de hinchamiento es posible obtener un material que combine las propiedades mecánicas y eléctricas¹². Basados en esta idea, se decidió estudiar un sistema similar de polimerización in situ por el método de hinchamiento para películas compuestas de NBR-PANI.

Poli(acrilonitrilo-co-butadieno) (NBR) se eligió en este trabajo de tesis particularmente por su alta resistencia al ataque químico. NBR puede tener buena miscibilidad con polímeros conductores, especialmente con la polianilina⁷. Por otra parte la polianilina es uno de los polímeros conductores más estudiados debido a su alta conductividad eléctrica asociada a su buena estabilidad, facilidad de preparación y además el costo del monómero más barato comparado con otros polímeros conductores¹³.

La síntesis de la PANI en la matriz del polímero de NBR se llevó a cabo en dos pasos. En el primero, se incorporó el monómero de anilina en una solución de Tetrahidrofurano (THF) en la matriz del NBR. En el segundo, una solución de THF-Acetonitrilo que contenía el agente oxidante fue incorporada a la matriz donde se llevó a cabo la síntesis de PANI. Dos concentraciones de la solución que contenía el monómero de anilina fueron utilizadas en la síntesis de las películas.

La caracterización de las películas consistió en la evaluación de las propiedades mecánicas, conductividad eléctrica, morfología y análisis térmico.

1.2 Objetivos

En el presente trabajo de investigación se pretende cumplir con los objetivos siguientes:

1.2.1 Objetivo General

Desarrollar una metodología de síntesis para un material compuesto de NBR/PANI por el método de hinchamiento utilizando solventes orgánicos para la obtención de películas semiconductoras y posteriormente caracterizarlas.

1.2.2 Objetivos Particulares

- Elaborar un material compuesto de NBR/PANI por el método de hinchamiento utilizando distintas concentraciones de anilina en la solución.
- Evaluación de las propiedades mecánicas y de conductividad eléctrica en las películas de NBR/ PANI.
- Analizar la dispersión de la PANI y NBR utilizando métodos térmicos y de microscopia electrónica de barrido.

II 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 gigantes, que tienen pesos moleculares de 10,000 a 1, 000,000 g/gmol y se forman al unir muchos meros o unidades mediante enlaces químicos¹⁴.

La *polimerización* es el proceso por el cual se unen pequeñas moléculas para crear moléculas gigantes. Conforme aumenta el tamaño del polímero, se incrementa el punto de fusión o de reblandecimiento y el polímero se hace más resistente y rígido¹⁴.

2.1.1 Clasificación de los Polímeros

Existen varias formas de clasificar los polímeros:

Según su naturaleza:

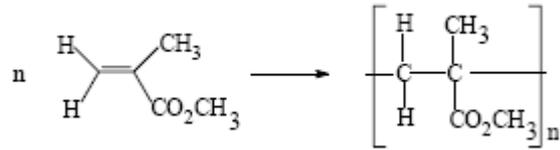
Polímeros naturales: provenientes directamente del reino vegetal o animal. Por ejemplo: celulosa, almidón, proteínas, caucho natural, ácidos nucleicos, etc¹⁵.

Polímeros modificados: son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos, de ciertos polímeros naturales. Ejemplo: nitrocelulosa, estonita, etc¹⁵.

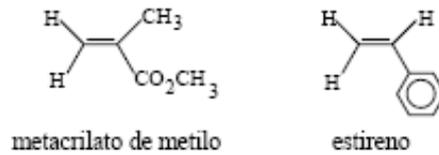
Polímeros sintéticos: son los que se obtienen por procesos de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de bajo peso molecular. Ejemplo: nylon, polietileno, cloruro de polivinilo, poliuretano, etc¹⁵.

Según su composición:

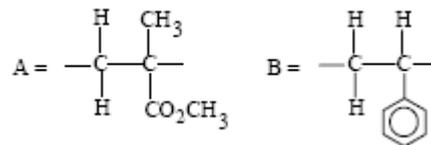
Homopolímeros: Polímero que consta de un único tipo de unidad de repetición. Ejemplo: metacrilato de metilo.



Copolímeros: Formados por más de una unidad de repetición. Ejemplo:



Unidades repetitivas:



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 condensación¹⁴.

Polímeros de red: Son estructuras reticulares tridimensionales producidas mediante un proceso de enlaces cruzados que implica una reacción de adición o de condensación¹⁵.

Según la reacción de polimerización:

Polímeros por adición: se producen uniendo covalentemente las moléculas, formando cadenas que pueden tener miles de elementos moleculares en su longitud.

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 agua¹⁵.

Según su comportamiento frente al calor:

Termoplásticos: Son moléculas bidimensionales que pueden ablandarse 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. Los polímeros termoplásticos son lineales¹⁶.

Termoestables: Son polímeros de red tridimensional que están constituidos por largas cadenas (lineales o ramificadas) de moléculas que están fuertemente unidas por enlaces cruzados¹⁴.

Según su área de aplicación:

Plásticos: Son polímeros que durante una etapa de su fabricación son llevados al estado líquido para moldearse por calor o presión en un molde¹⁶.

Fibras: Son materiales que tienen una relación longitud/diámetro muy grande. Las fibras están constituidas frecuentemente por macromoléculas lineales orientadas longitudinalmente¹⁴.

Elastómeros: Son materiales poliméricos de origen natural o sintético. Los cauchos se caracterizan por su capacidad de recuperar su forma rápidamente después de sufrir alguna deformación bajo la acción de una fuerza¹⁶.

Elastómeros

Los polímeros llamados *elastómeros* muestran una gran deformación elástica cuando se les aplica una fuerza. La deformación puede desaparecer completamente cuando se elimina el esfuerzo¹⁴.

Tienen un comportamiento intermedio pero, lo más importante, tienen la capacidad de deformarse elásticamente en alto grado sin cambiar permanentemente su forma¹⁷.

En los elastómeros, la gran cadena polimérica se encuentra enrollada debido al arreglo *cis* de 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 y el polímero regresa a su forma y tamaño originales¹⁵.

Poli(acrilonitrilo-co-butadieno) (NBR)

El caucho de nitrilo es un copolímero de butadieno y acrilonitrilo (Figura 1) con concentraciones relativamente diferentes del monómero común y este es un material aislante en su forma cruda o vulcanizada⁶. Los componentes del caucho son largamente usados en la industria para hacer mangueras debido a su resistencia al del ataque químico, particularmente de los lubricantes¹⁶. El caucho de nitrilo es en ocasiones resistente al ácido o alcalinidad y en su forma vulcanizada, muestra un bajo grado de hinchamiento con solventes orgánicos⁶. Así como también proporcionan buena resistencia a aceites y disolventes, además de mejorar la resistencia a la abrasión y el calor¹⁶.

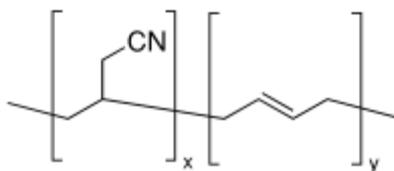


Figura 1. Estructura del Poli(acrilonitrilo-co-butadieno) [NBR].

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 son bastante diferentes, en el sentido de que ellos son intrínsecamente conductores, y no tiene ningún relleno como tal⁴.

Esta conductividad intrínseca única de estos materiales orgánicos, donde generalmente están compuestos solo por C, H y simple heteroátomos como N y S, y la gran cantidad de propiedades que emanan de éste, surgen únicamente de la conjugación de los enlaces π ⁴.

Esta conductividad de los polímeros conductores se alcanza a través de simple oxidación química o electroquímica, o en muchos casos oxidación, por un número simple de especies aniónicas o catiónicas llamadas “dopantes”. Es decir, la estructura polimérica de estos materiales necesita ser oxidada o reducida para introducir cargas centrales antes de que la conductividad sea observada⁴.

Las conductividades eléctricas de los sistemas de polímeros intrínsecamente conductores varían, desde el típico aislante ($<10^{-10}$ S/cm), hasta semiconductores ($\sim 10^{-5}$ S/cm) 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, una solución del monómero es oxidada con una molécula cuyo potencial corresponde al potencial de oxidación del monómero, formando un precipitado de polímero conductor. Por el método electroquímico se genera una película de 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 controlable⁴.

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 electroafinación¹⁰ y 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 superarse⁵.

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 y factores relativos, el interés por él, últimamente se ha limitado a sus aspectos científicos⁴. Polianilina (PANI), polipirrol (PPY) y politiofeno (PT) siguen siendo los polímeros conductores más extensamente estudiados hasta la fecha, desde los puntos de vista científico y práctico o comercial⁴, debido a que exhiben conductividades como los metales¹⁹, además del monómero de bajo costo, alta estabilidad química y ambiental, largo rango de conductividad y propiedades únicas de redox²⁰.

La representación de los polímeros conductores típicos se muestra en la Figura 2, donde “*n*” representa el grado de polimerización.

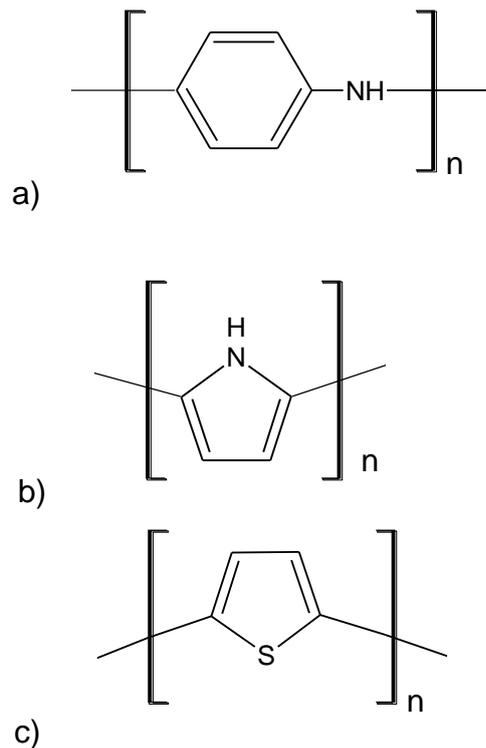


Figura 2. Ilustración esquemática de los polímeros conductores más comunes:
a) Polianilina (PANI); b) Polipirrol (PPy); c) Politiofeno (PT).

2.1.2.1 Polianilina (PANI)

De los polímeros conductores disponibles, se encontró más prometedora a la polianilina (PANI) debido a su facilidad de síntesis, monómero de bajo costo y mejor estabilidad en comparación con los otros polímeros conductores^{5,1}, además es considerada de gran importancia porque posee propiedades extraordinarias de comportamiento eléctrico y óptico²¹, además de interesantes aplicaciones en electrónica, óptica y áreas biológicas¹². Sin embargo, el principal problema asociado con la utilización eficaz de la PANI es su bajo nivel de conducción comparada con los metales⁵, bajos rendimientos en cuanto a propiedades mecánicas¹² y baja solubilidad en disolventes. Sin embargo, se puede alcanzar buenas propiedades físicas y eléctricas desarrollando sistemas compuestos por mezcla común de polímero con PANI²², y en cuanto a la solubilidad, ésta puede mejorarse con el dopaje⁵.

Su estructura pueden ser representada por la forma general mostrada en la Figura 3, 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 “ y ” el estado de oxidación que puede variar de 0 a 1⁴.

Para $y = 0$ se tiene el polímero completamente reducido, denominado como *leucoemeraldina* (Figura 4.a), con $y = 1$, se tiene la completa oxidación del polímero denominado como *permigramina* (Figura 4.b), una forma no conductora y con muchas limitantes para su uso. Y finalmente con $y = 0.5$ se tiene el grado de oxidación media, denominado *emeraldina base* (Figura 4.c)⁴.

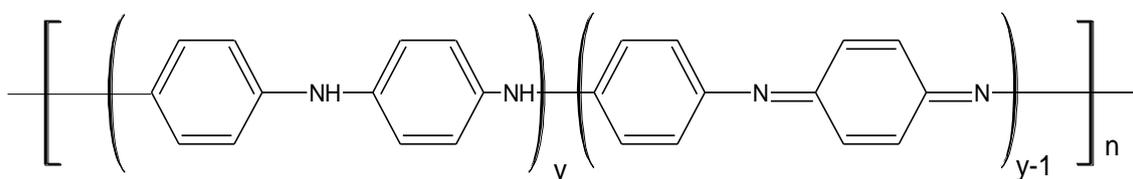


Figura 3 Estructura general de la PANI.

La forma protonada o dopada de la EB es altamente conductor, mientras que la LEB y PNB son aislantes por naturaleza⁵. Sin embargo, es posible lograr la forma conductora de la PANI, llamada sal de emeraldina (Figura 5), a partir de la oxidación de la leucoemeraldina (LE) o la protonación de la emeraldina base (EB)⁴. 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 PANI en buenos solventes de diferentes polímeros dieléctricos²⁰. Dopando PANI con ácidos inorgánicos 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. El uso de ácidos protonados voluminosos, como ácido sulfónico *p*-tolueno, hace a la PANI soluble en solventes orgánicos en el estado dopado y sus nuevas propiedades son mejores. De acuerdo con esto se ha comenzado a reemplazar el dopado con ácidos inorgánicos comunes por el de ácidos protónicos funcionalizados. Estos ácidos mejoran por un lado la solubilidad de

la PANI con ácidos protónicos en solventes orgánico y por otro lado la miscibilidad entre la PANI y los ácidos protónicos con los diferentes polímeros⁵.

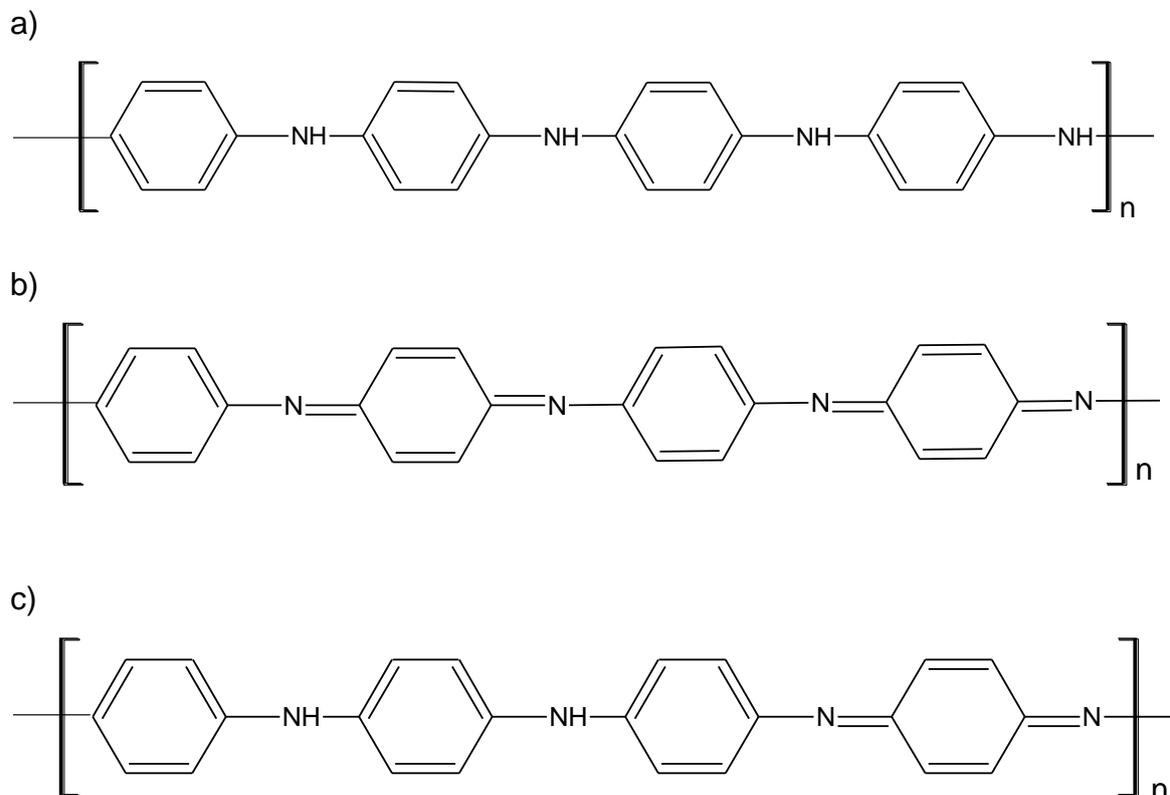


Figura 4.Estados de oxidación de la PANI: a) Leucoemeraldina (LE);
b) Pernigranilina base (PNB): y c) emeraldina base (EB).

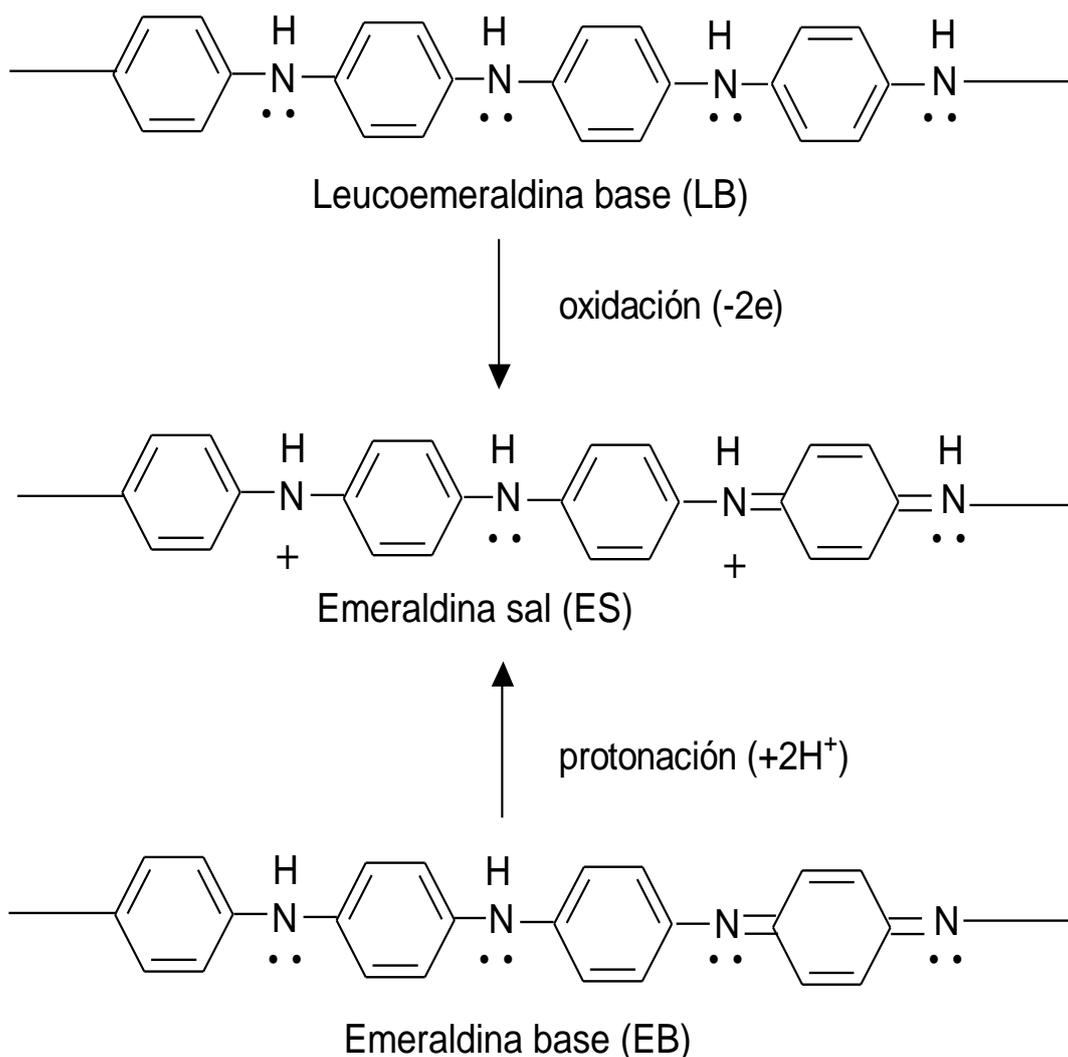


Figura 5. Obtención de la forma conductora de PANI (sal de emeraldina) a partir de la oxidación de la Leucoemeraldina base y reducción de la Emeraldina base.

Síntesis de la polianilina

La síntesis de la polianilina es generalmente sencilla. Es posible obtenerla por oxidación de la anilina con persulfato 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 obtenido es la forma conductora sal de emeraldina⁴.

Otra vía de síntesis es la electroquímica, que es menos empleada para grandes producción de PANI, sin embargo resulta muy eficaz, tanto que es posible controlar la forma y tamaño del polímero⁴.

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 depositada⁴.

2.1.3 Técnicas de Polimerización

Existen diversas técnicas para la obtención de un polímero, cada una de estas técnicas tiene condiciones especiales y éstas 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. En este caso la polimerización es iniciada térmicamente o por radiación. Por consiguiente, esta técnica es económica, además de producir polímeros con un alto grado de pureza. 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 la dispersión del calor de 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 en 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 polvo⁶.

La polimerización en solución tiene como ventaja la temperatura homogénea debido a la fácil agitación del sistema, que evita el problema del sobrecalentamiento. Entre tanto, el coste del disolvente y el retraso de la reacción son los inconvenientes de esta técnica⁶.

Polimerización en emulsión: La polimerización en emulsión es una polimerización heterogénea en medio líquido, que requiere una serie de aditivos con funciones específicas, como emulgente, taponadores de pH coloides, protectores, reguladores de tensión superficial, reguladores de polimerización (modificadores) y activadores⁶.

En esta polimerización, el iniciador es soluble en agua, mientras que el monómero es apenas parcialmente soluble. El emulsificante tiene como objetivo formar micelas, de tamaño entre 1 nm y 1 μ m, donde el monómero queda contenido. Algunas micelas son activas, o sea, la reacción de polimerización se procesa dentro de ellas, mientras que otras son inactivas (gotas de monómeros). A medida que la reacción ocurre, las micelas inactivas suplen a las activas con monómero, que crecen hasta formar gotas de polímero, originando posteriormente el polímero sólido. La polimerización en emulsión tiene una alta velocidad de reacción y conversión, siendo fácil de controlar la agitación y temperatura. Los polímeros obtenidos con esta técnica son de altos pesos moleculares y son difíciles de purificar por la cantidad de aditivos adicionados¹⁷.

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 agua¹⁷.

La polimerización se pasa dentro de las partículas en suspensión, las cuales tienen tamaño medio entre 2 a 10 μ m, y 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 partículas¹⁷.

Además del monómero el 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 medio⁶.

Polimerización interfacial: La polimerización ocurre en la interfase entre dos solventes inmiscibles, en que cada uno de los monómeros está en una de las fases. El polímero se forma en esta interfase, luego 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 necesarias¹⁷.

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 que utilizas una solución del monómero y oxidante con solventes volátiles, y por tanto, la oxidación cambia los valores de conductividad al polimerizar. En la polimerización electroquímica suele consistir en la polimerización de la solución del monómero dentro del polímero base que es absorbido o recubierto en un electrodo de metal como Pt¹⁷.

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 no obtenibles de alguna otra forma¹⁴. Sin embargo, en ese trabajo de tesis nos referiremos a un material compuesto como a aquel material en el que se incorpora un polímero conductor dentro de un sustrato de polímero anfitrión, formando una mezcla, material compuesto o red interpenetrada²⁴.

Estos polímeros son una clase diferente de materiales, que es una combinación de dos constituyentes, una matriz adhesiva o componente base de resina y un componente de refuerzo a base de fibras⁴. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a alta temperatura, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad²³.

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

- 1.- Consta de dos o más materiales físicamente distintos y separables mecánicamente²⁴.
- 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 óptimas²⁴.
- 3.- Las propiedades son superiores y únicas en un aspecto específico, a las propiedades de los componentes por separado²⁴.

Aunque existe una gran variedad de materiales compuestos, en todos se pueden 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. Transmite los esfuerzos a la fase de refuerzo, también lo protege y da cohesión al material²⁴.

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. Las resinas epóxicas se usan de manera ordinaria como materiales aglutinantes para compuestos como fibras de carbono y de aramida¹⁶.

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 impacto¹⁶. La principal ventaja de las fibras de carbono son sus altos valores de resistencia y módulo de elasticidad combinados con su baja densidad. Por esta razón los compuestos de fibra de carbono están sustituyendo a los metales en algunas aplicaciones¹⁶.

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 aspecto²⁴.

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 la procesabilidad, sin embargo, la conductividad eléctrica y propiedades electroquímicas deben mantenerse².

El interés de este tipo de mezclas poliméricas se incremento 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 impacto².

Para introducir un polímero conductor dentro de la matriz del elastómero aislante se han utilizado un gran número de técnicas, incluyendo fundición de termoplásticos con polímeros electroconductivos 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 o electroconductividad del aislante recubierto de la película polimérica, polimerización por emulsión y mezclado mecánico²⁵. Sin embargo, en todos los casos incluyen la polimerización química o electroquímica del monómero en la matriz aislante².

Elastómeros conductores convencionales (conteniendo grafito o negro de carbono o polvos metálicos) tienen muchas desventajas significantes comparada 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 40% en peso de la película en el elastómero. Las películas de negro de carbón tiene altos umbrales de percolación para conducción eléctrica y los valores de conductividad no son usualmente más altos que $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$. 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 compuesto⁷.

En años recientes, los compuestos poliméricos de elastómero-PANI han recibido mucha atención por sus potenciales aplicaciones en electrodos, biosensores, baterías, recubrimientos antiestática, sensores de gases, membranas, emisores de luz y diodos²⁵.

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 utilizadas como matriz para producir conductividades en las mezclas poliméricas¹¹.

Cuando se trata con mezclas entre un componente conductor mezclado en la matriz de un no conductor, como el componente conductor es adicionado, hay un punto en donde 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*. El umbral de percolación para mezcla de polímeros conductores generalmente es de 5-15% en peso⁴. 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 física⁴.

III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y Métodos

3.1.1 Preparación de las películas NBR/PANI

La elaboración de las películas compuestas NBR/PANI se realizó por polimerización química in situ de anilina por el método de hinchamiento, utilizando perclorato de cobre (II) hexahidratado (Aldrich) como agente oxidante. Se prepararon dos soluciones: Una solución 0.1M (solución 1) de 0.028 g de anilina (Aldrich) y 3mL de Tetrahidrofurano (THF) (Aldrich) y otra solución 0.45M (solución 2) de 0.25 g de perclorato de cobre (II) hexahidratado (Aldrich) y 1.5 mL de una solución de Acetonitrilo-THF (50-50) (Aldrich). Se utilizaron películas de NBR de 0.1 mm de espesor, las cuales fueron cortadas de acuerdo a la norma ASTM D 1708-96 y colocadas en una caja petri, en donde se pusieron en contacto con la solución 1 durante un minuto, las películas fueron retiradas de la solución y se dejaron secar en una superficie de vidrio durante un minuto a temperatura ambiente, posteriormente las películas se colocaron en otra caja petri y se sumergieron en la solución 2 durante cinco minutos, las películas se retiraron y fueron colocadas en una superficie de vidrio y se dejaron secar durante 24 horas a temperatura ambiente y finalmente se les aplicó un secado al vacío.

Otras películas fueron preparadas siguiendo el procedimiento anterior, excepto que la concentración de la solución 1 fue diluida en una relación 1:10, es decir, la nueva solución 1 de 0.01M contenía 0.0028 gramos de Anilina y 3 mL de THF.

Para evitar confusión, en este trabajo las películas fueron nombradas como concentradas y diluidas de acuerdo al contenido de anilina presente en la solución I que se utilizó al realizar la síntesis.

3.2 Caracterización

3.2.1 Pruebas Mecánicas

Las pruebas mecánicas se realizaron con una Máquina Universal de Ensayos Mecánicos marca UNITED modelo SSTM-5KN celdas de carga de 5 KN, de acuerdo a la norma ASTM D 1708-96 para propiedades microtensiles de plásticos. Se practicaron ensayos de resistencia a la tensión, elongación y módulo de Young para las películas de NBR y NBR/PANI con una velocidad de 10 mm/min. Se midió el espesor de las muestras con un micrómetro MITUTOYO.

3.2.2 Medición de la Conductividad Eléctrica

La medición de la conductividad eléctrica se llevó a cabo midiendo la resistencia volumétrica de las películas por el método estándar de dos puntos, haciendo uso de un multímetro STEREN MUL-040. Las películas fueron colocadas entre los dos electrodos de tungsteno de área constante, los electrodos fueron conectados a un multímetro y se midió la resistencia eléctrica. Después se midió el espesor de las películas con la ayuda de un micrómetro MITUTOYO. Los valores de conductividad eléctrica (σ) son encontrados sustituyendo en la ecuación (1) los valores de resistencia (R) y espesor (l) medidos y tomando en cuenta el área de contacto (A) la cual es constante e igual a 0.2827 cm², los valores de conductividad eléctrica son obtenidos en S/cm (Ω^{-1} cm⁻¹).

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (1)$$

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

3.2.3 Análisis Térmico (TGA / DTA)

Para el análisis térmico se utilizó un equipo SDT 2960 simultaneous DSC-TGA, TA instruments. Las muestras medidas fueron de un peso aproximado de 7 mg

y se calentó hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹ con un flujo de nitrógeno de 24 cm³ min⁻¹ por el método de rampa.

3.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las microfotografías fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV con un haz de electrones de 15 kV de intensidad a alto vacío. Se realizaron las microfotografías de una de las películas de NBR y para aquellas películas de NBR/PANI diluida y concentrada. Las muestras se lavaron con acetona, se dejaron secar y después se rompieron por estiramiento para observar la sección transversal, posteriormente se adhirieron a los portamuestras metálicos por medio de una cinta de carbono.

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Propiedades Mecánicas

Es bien sabido que el NBR es un material aislante con resistencia volumétrica en el orden de $10^{10} \text{ S cm}^{-1}$ con buenas propiedades mecánicas³, y la polianilina, un material que presenta conductividad de $10^{-2} \text{ s cm}^{-1}$ ¹², y propiedades mecánicas no muy buenas. Al caracterizar estas películas compuestas se encontró que presentan conductividad eléctrica y propiedades mecánicas combinadas. Los resultados de cada una de las pruebas son presentados a continuación.

Pruebas Mecánicas

Las curvas de deformación-tensión para las películas compuestas de NBR/PANI y NBR puro son mostradas en la Figura 6, en donde el eje x representa el porcentaje de elongación y el eje y el esfuerzo en MPa. La Figura 6 muestra la dependencia de la concentración de PANI en los parámetros de elongación, esfuerzo a la ruptura y módulo de Young. Al aumentar el contenido de PANI se observa una baja en los porcentajes de elongación y un aumento en los módulos de Young y resistencia a la tensión. Los resultados de las pruebas son resumidos en la Tabla I. Para las películas de NBR el resistencia a la tensión resultó de 10.377 MPa, y experimentó un ligero aumento para las películas diluida y concentrada, respectivamente. Este efecto es debido a que la PANI actúa como un relleno reforzante⁷. También se ha demostrado que la PANI contribuye al incremento de la densidad de entrecruzamiento de las cadenas del elastómero¹³, esto puede ser comprobado comparando los porcentajes de elongación en las películas, ya que para el caso de las películas de NBR el porcentaje de elongación registrado fue de 470.614%, observándose una disminución de los valores al aumentar la concentración de PANI, para las películas diluidas se observó la elongación alrededor de 358.665%, dando lugar a una disminución mayor en las películas concentradas, con un valor de 199.203% de elongación. Este efecto es debido a que la PANI modifica el comportamiento viscoelástico del elastómero a un material rígido⁷. Los módulos de Young también fueron modificados por efecto de la concentración de PANI, en el NBR se presentó el menor valor, de 5.32

MPa y se observa un aumento al incrementar la concentración de PANI, en las películas diluidas este valor promedio de 12.15 MPa y en aquellas concentradas se presentó el valor mayor de 72.54 MPa, valor promedio, por efecto reforzante de la PANI ¹³.

Tabla I. Variación de las propiedades mecánicas y conductividad eléctrica en películas de NBR y NBR/PANI a distintas concentraciones.

Compuesto	Resistencia a la tensión (MPa)	Elongación (%)	Módulo de Young (MPa)
NBR	10.377 ± 0.54	470.618 ± 15.62	5.32±0.508
NBR/PANI diluidas	11.408 ± 1.8	358.665 ± 52.36	12.15±3.7
NBR/PANI concentradas	10.491 ± 0.91	199.203 ± 57.73	72.54±34.1

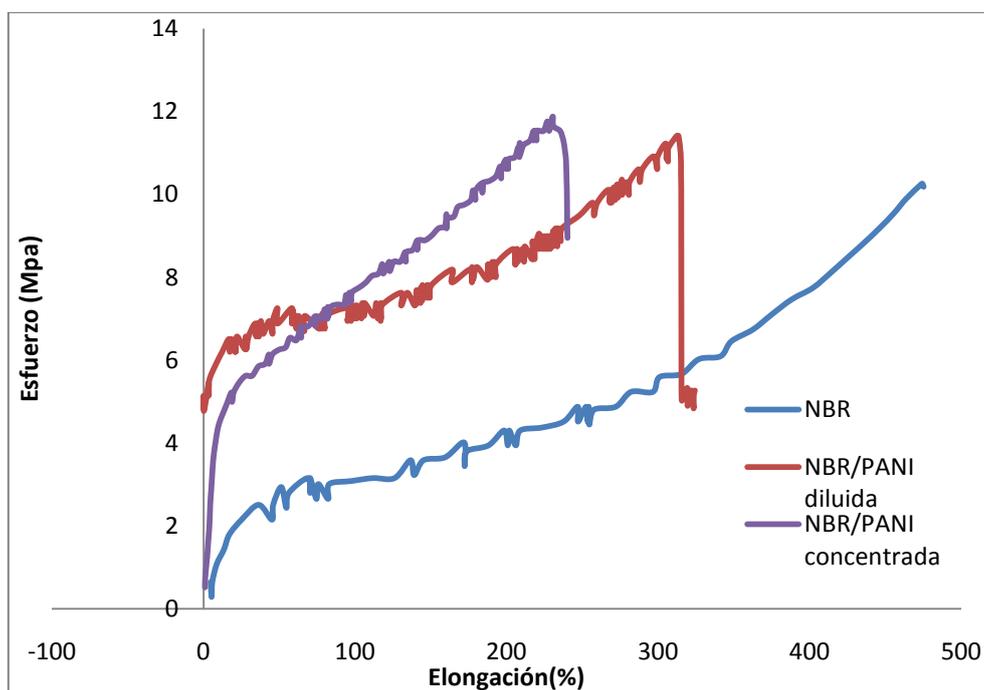


Figura 6. Curva de esfuerzo- deformación de las películas de NBR puro y películas compuestas de NBR/PANI diluida y concentrada.

4.2. Conductividad Eléctrica

Se investigó también el efecto de la cantidad del monómero de anilina en la solución inicial sobre la conductividad eléctrica. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla II.

Tabla II. Conductividad eléctrica de las películas NBR/PANI como función del contenido de PANI.

Compuesto	Resistencia Superficial (K Ω / \square)	Conductividad volumétrica (S cm ⁻¹)
NBR	> 100000	< 1x10 ⁻¹⁰
NBR/PANI diluida	1450	2.83x10 ⁻⁰⁸
NBR/PANI concentrada	640	3.001x10 ⁻⁰⁶

Las películas compuestas de NBR/PANI presentan resistencia superficial de 1450 y 640 K Ω / \square , valores correspondientes a las diluidas y concentradas, respectivamente. Se midió la resistencia volumétrica de las películas compuestas, y con ello se calculó la conductividad eléctrica volumétrica. En las películas diluidas se logró una conductividad de 2.83x 10⁻⁰⁸ S cm⁻¹ y se observó la disminución en dos órdenes de magnitud en las películas concentradas (3.001 x 10⁻⁰⁶ S cm⁻¹) respecto a las diluidas. Se puede observar la fuerte dependencia que tiene la concentración de la anilina en la solución I sobre la conductividad eléctrica en las películas compuestas.

En estudios anteriores se han realizado mezclas de diversos elastómeros con un polímero conductor, en la mayoría de los casos una de las propiedades (mecánicas o eléctricas) es pobre para los objetivos que se desean lograr. En la bibliografía consultada se realizó una mezcla de NBR/PANI preparada por mezclado mecánico y se obtuvieron propiedades mecánicas similares a las del NBR puro, con valores de conducción muy bajos (10⁻¹² S cm⁻¹), utilizando bajos contenidos de PANI, para contenidos de PANI mayores, la conductividad

aumenta a $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, dando como resultado un material con propiedades mecánicas similares a las de la PANI pura⁶. Cabe mencionar que en otros estudios se ha logrado obtener conductividades tan altas como de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ en una mezcla de NBR/PANI.DBSA preparadas por el mismo método anterior⁷ y de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ para una mezcla de PBMA/PANI por casting¹⁰ pero no se reportan las propiedades mecánicas. En una mezcla de EPDM/PANI.TSA¹³ preparada por mezclado mecánico se logró combinar las dos propiedades requeridas en este tipo de compuestos, conductividades entre 10^{-9} y $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, en cuanto a propiedades mecánicas hasta cierto punto limitadas, elongación de 100% y resistencia a la tensión de 7.6 MPa. Otra mezcla de EPDM/PANI.DBSA²³ se sintetizó por mezclado mecánico obteniéndose conductividades de hasta $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, para contenidos muy altos de PANI (80% en peso), se obtuvo un material con resistencia a la tensión de 4.5 MPa y un porcentaje de elongación no mayor a 80%.

A diferencia de las mezclas de polímeros mencionadas con anterioridad las películas NBR/PANI sintetizadas en este trabajo presentan una buena combinación de propiedades mecánicas y conductividad eléctrica. Las películas diluidas presentan una resistencia a la tensión mayor a la de NBR puro en un 9.93% y una elongación de 23.78% menor al mismo, logrando alcanzar una conductividad de $10^{-08} \text{ S cm}^{-1}$, asimismo las películas más concentradas presentaron una resistencia a la tensión mayor al del NBR de 1.09% y elongación de 57.64% menor al del NBR, y una conductividad de hasta $10^{-06} \text{ S cm}^{-1}$.

4.3 Análisis Térmico

En las Figuras 7, 8, 9 y 10 se muestran los termogramas de las diferentes muestras analizadas, PANI, NBR, NBR/PANI diluida y NBR/PANI concentrada, respectivamente. La curva superior representa el análisis termogravimétrico (TGA) y la curva inferior el análisis térmico diferencial (DTA).

En la curva de TGA de la Figura 7 se observa un perfil en donde se aprecian dos pérdidas de peso, la primera de un 5% en el intervalo de temperatura de 45 a 100°C, atribuido a la humedad de la PANI, debido a que es un material

higroscópico, y la segunda entre 233.58 y 258.77°C. En la misma figura observando la curva de DTA se pueden apreciar dos reacciones, una reacción endotérmica y posteriormente una exotérmica, en los rangos de temperatura antes mencionados, complementando con ello, que el inicio de la descomposición de la polianilina ocurre a la temperatura de 250.78°C.

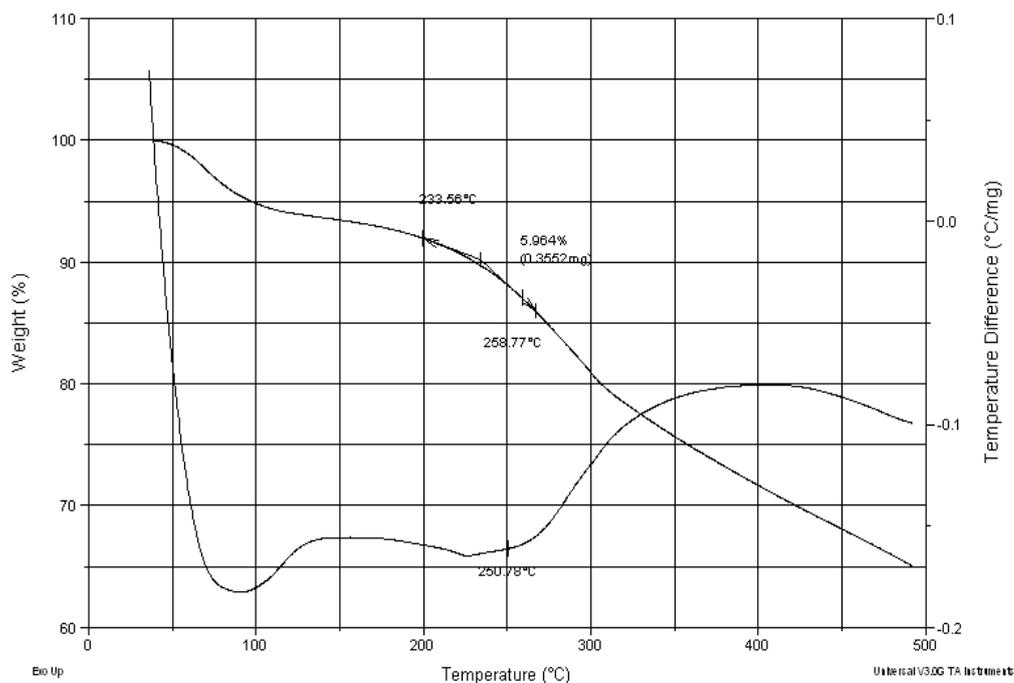


Figura 7. Termograma de PANI tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

En el caso de las películas de NBR (Figura 8), se exhibe un perfil con una sola etapa de degradación, la cual ocurre a la temperatura de 420.7°C, como puede ser observado en la curva de TGA. En la curva de DTA podemos apreciar que el material experimenta dos reacciones exotérmicas antes del inicio de su etapa de degradación, a las temperaturas de 292.32°C y 366.52°C, y una pequeña reacción endotérmica al iniciar la etapa de degradación de NBR.

El termograma de la Figura 9 es el correspondiente a las películas de NBR/PANI diluida, observando la curva de TGA ocurren dos principales pérdidas de peso, la primera en los rangos de temperatura de 231.97 y 255.60°C y la segunda entre los 330 y 400°C, complementando la información con la curva de DTA tenemos que ocurre una reacción exotérmica importante a los 251.28°C y una segunda reacción exotérmica similar a la observada en las

películas de NBR a los 366.52°C, y finalmente la misma reacción endotérmica al efectuarse la etapa de descomposición a los 422.8°C.

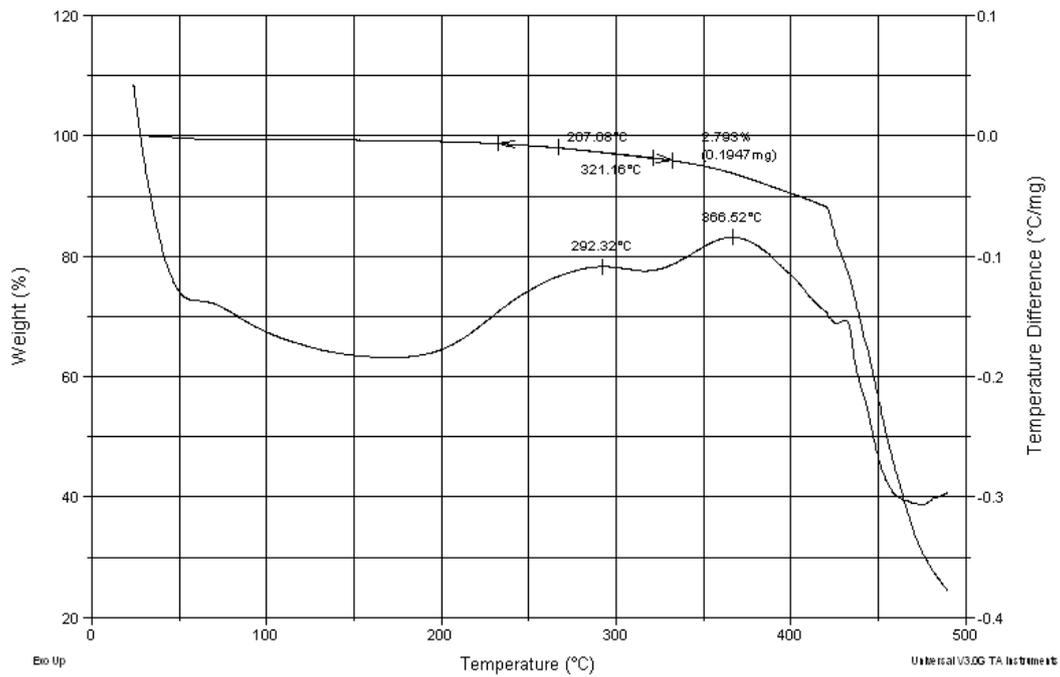


Figura 8. Termograma de NBR tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

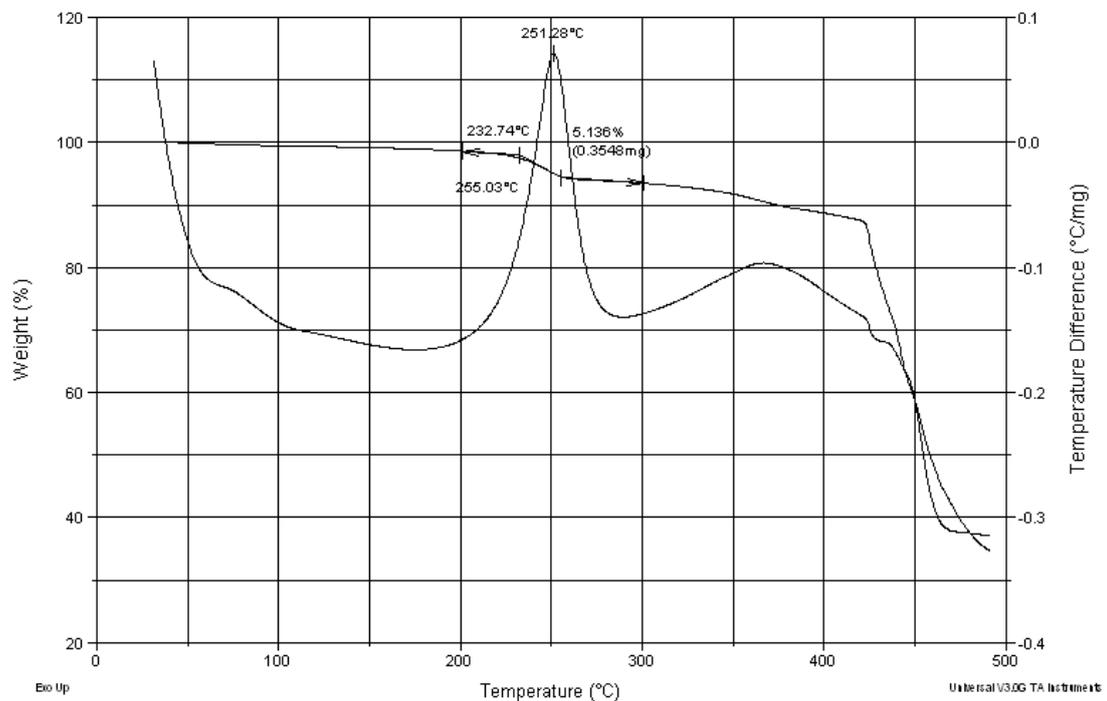


Figura 9. Termograma de películas de NBR/PANI diluida, tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

Un comportamiento similar se observa en el termograma de la Figura 10, que corresponde a las películas de NBR/PANI concentradas, en el cual dos pérdidas de peso importantes ocurren, la primera de ellas en el rango de temperatura de 233.16 y 253.06°C y la segunda entre los 350 y 380°C. En la curva de DTA podemos observar nuevamente una reacción exotérmica significativa en el rango de temperaturas en que ocurre la primera pérdida de peso, a los 251.12°C, la misma reacción exotérmica manifestada en las películas de NBR a los 366.08°C y finalmente la pequeña reacción endotérmica cuando ocurre la descomposición de material a los 422.6°C.

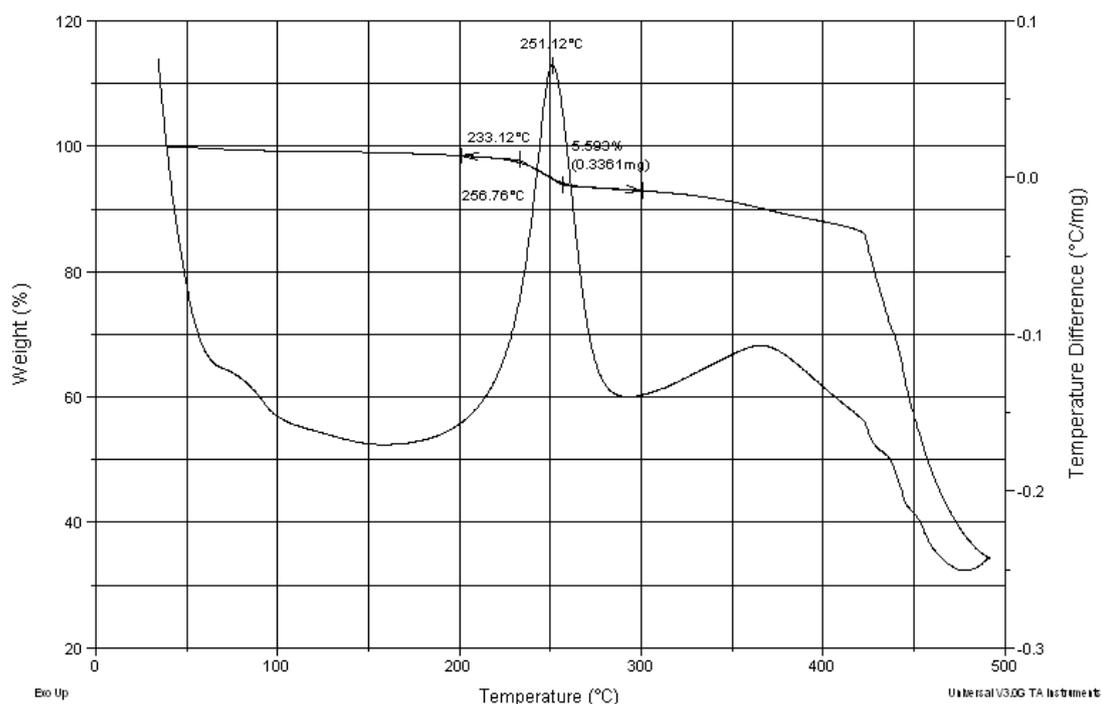


Figura 10. Termograma de películas de NBR/PANI concentrada, tratada térmicamente desde la temperatura ambiente hasta 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

Analizando los resultados obtenidos en los termogramas observamos una relación muy estrecha entre los resultados obtenidos de las mezclas y los componentes puros. La primera pérdida de peso observada en los mezclas fue encontrada en el mismo rango de temperaturas, y las mismas reacciones ocurren en ambas mezclas, esta pérdida se asocia a la descomposición de la PANI, que si bien, hacemos el comparativo con el termograma de la PANI (Figura 7) esta pérdida de peso también ocurre en el mismo rango de temperatura. La segunda pérdida de peso se asocia a la descomposición del

NBR que si bien, en los termogramas de las películas de NBR, diluidas y concentradas (Figuras 8, 9 y 10) las mismas reacciones ocurren, una exotérmica alrededor de los 366°C y una endotérmica muy pequeña entre los 422°C .

En los termogramas correspondientes a las películas diluidas y concentradas (Figura 9 y 10) se puede observar una ligera diferencia en las pérdidas de peso de las películas concentradas (5.59%) respecto a las diluidas (5.13%). Las películas concentradas presentaron una polimerización ligeramente mayor que las obtenidas con la solución diluida, sin embargo, el incremento es pequeño considerando que la concentración es diez veces mayor en la solución concentrada.

Los resultados obtenidos de los termogramas se resumen en la Tabla III. En la cual se hará mención a la etapa I como la degradación de la PANI y etapa II a la degradación asociada al NBR.

Tabla III. Resultados obtenidos en la medición de TGA y DTA

Composición del sistema	Etapas de degradación	Rango de temperaturas (°C)	T máx. ^a (°C)
PANI	I	232.56-258.77	250.78
NBR	II	330-400	366.52
NBR/PANI diluida	I	231.97-255.6	251.28
	II	350-400	366.48
NBR/PANI concentrada	I	233.16-253.07	251.12
	II	350-380	366.08

^a Obtenidos de las curvas de DTA

El valor de la temperatura máxima de la reacción exotérmica (Tmax) puede proporcionar información acerca de la miscibilidad de los componentes⁷. Un corrimiento grande de la temperatura indicaría que hay un buen mezclado entre los componentes. Sin embargo, en estas películas no se observa un corrimiento significativo, lo cual nos indica la separación de fases entre la PANI y el NBR, conservando sus propiedades individuales.

4.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

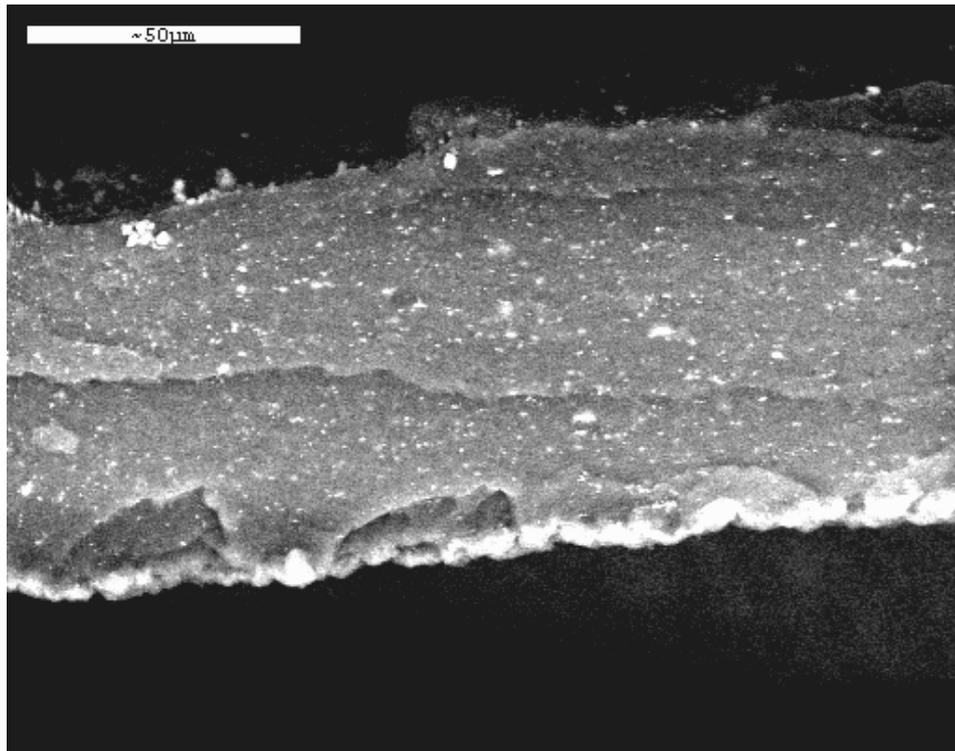
Con la finalidad de verificar la correcta dispersión de las partículas en la muestra, se realizaron observaciones en el microscopio electrónico de barrido. Para ello se tomó una muestra de películas de NBR y NBR/PANI en proporciones diluida y concentrada. Se registró una dispersión homogénea en toda la película.

La Figura 11 correspondiente a la película de NBR se observa la superficie de la película de espesor aproximado de 75 μm y no completamente lisa, se distinguen una serie de desniveles, esto debido la manera de romper el material (Figura 11.a). Observando la toma de mayor amplificación (Figura 11.b) se observa la existencia de ciertas partículas blancas, de tamaño aproximado de 2.4 μm , las cuales son impurezas existentes en el material antes de ser sintetizado, debidas posiblemente a los aditivos empleados en la elaboración del NBR.

Las imágenes mostradas en la Figura 12 son las correspondientes a las películas compuestas de NBR/PANI diluida. En la Figura 12.a, se observa que la película tiene un espesor aproximado de 104 μm y la existencia de imperfecciones como agrietamientos en las orillas del material, así como unas partículas blancas de un tamaño mayor a las observadas en el SEM de la Figura 11, esto posiblemente se debe a que las partículas ya existentes en el material antes de ser sintetizado (Figura 11.b) se aglomeraron debido a la utilización de solventes orgánicos durante la síntesis de las películas. En la Figura 12.b también se pueden observar unas partículas más oscuras que no fueron observadas en la Figura 11.b, estas son debido a la presencia de PANI en el material.

En la Figura 13 se muestran las micrográficas en SEM de las películas de NBR/PANI concentradas. No se observa una diferencia aparente entre los observados en la Figura 12, debido a la buena dispersión de la PANI en el material.

a)



b)

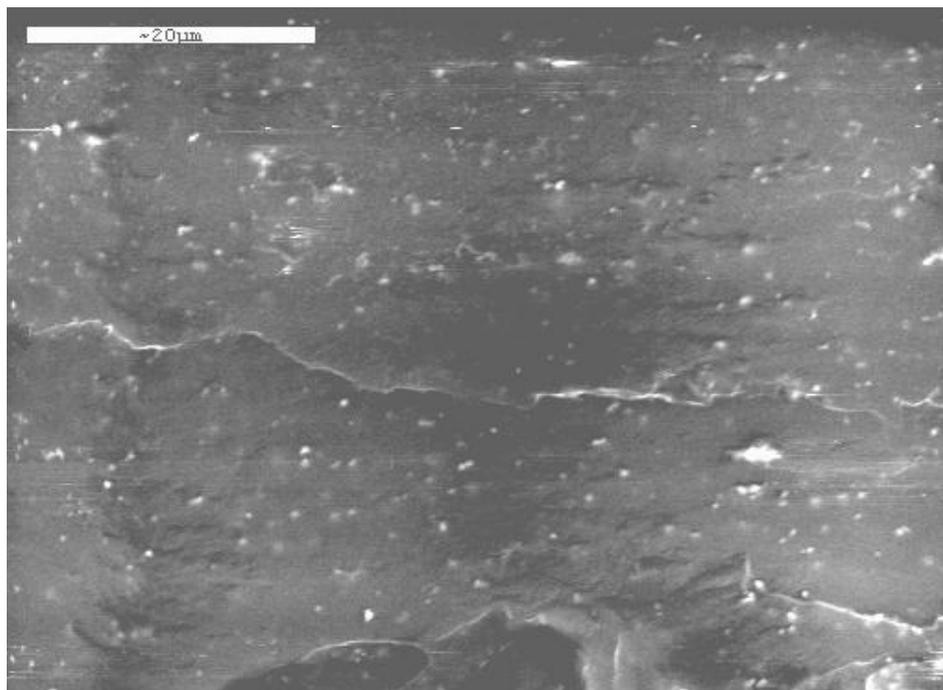
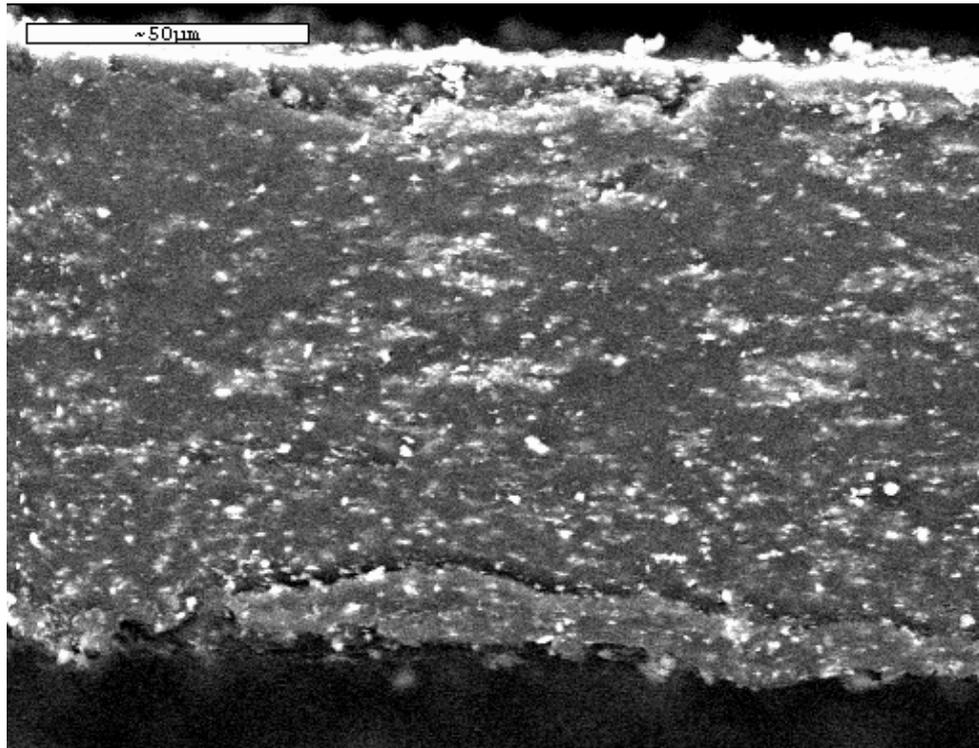


Figura 11. Micrografías en SEM de NBR puro.

a)



b)

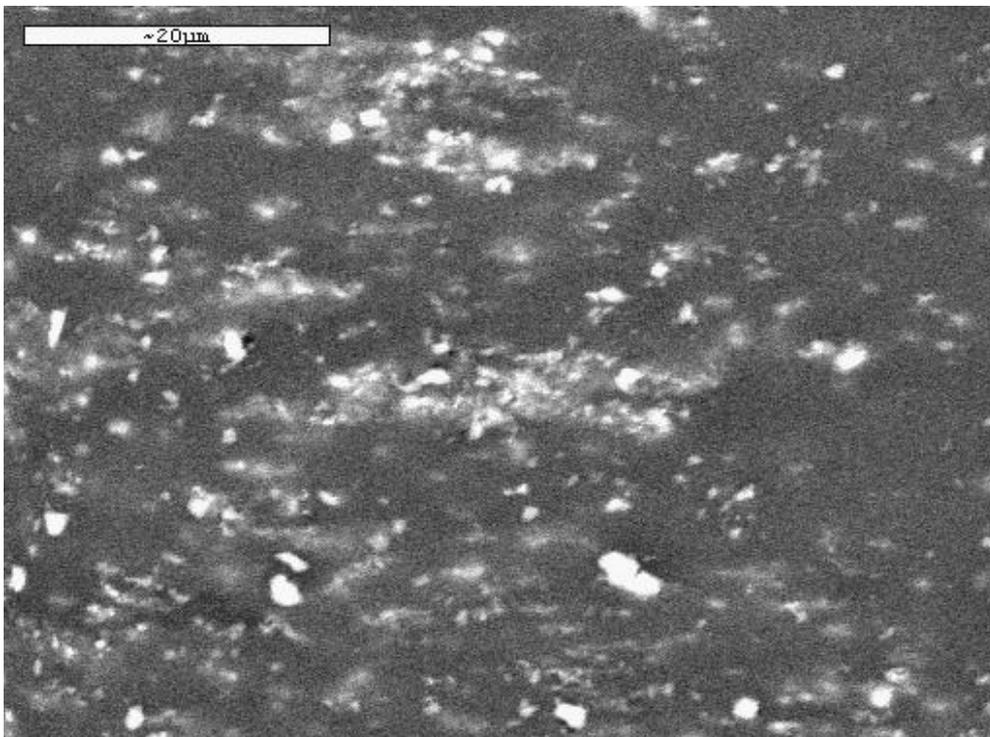
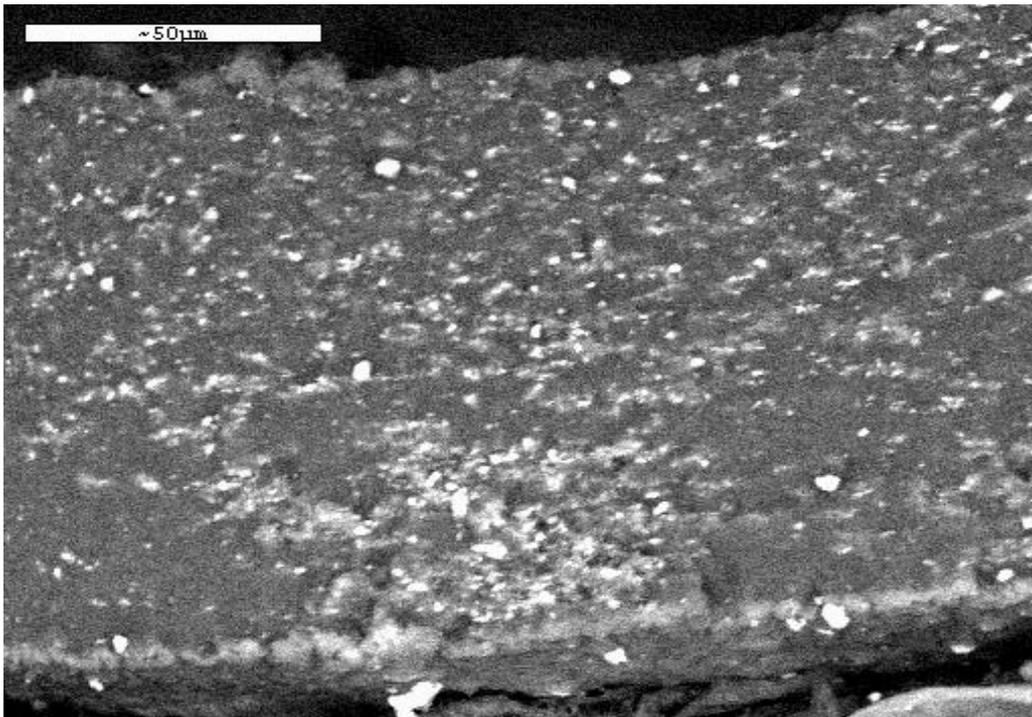


Figura 12. Micrográficas en SEM de NBR/PANI diluida.

a)



b)

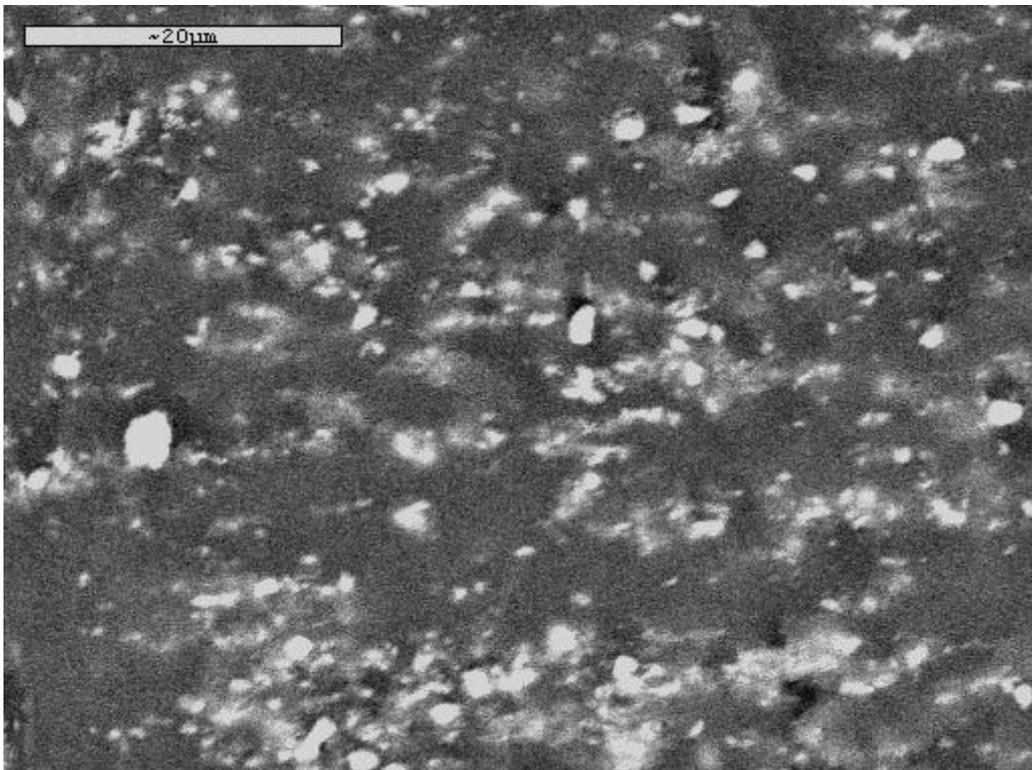


Figura 13. Micrografías en SEM de NBR/PANI concentrada.

CONCLUSIONES

Se logró elaborar de un material semiconductor a base de una matriz de NBR y utilizando como material de relleno un polímero conductor, por el método de hinchamiento.

Primeramente se analizaron las propiedades mecánicas y de conductividad eléctrica, encontrándose así, una combinación entre ambas propiedades. Conductividad de 10^{-6} S cm^{-1} con resistencia a la tensión de 10.49 MPa y elongación de 199.2%.

Se confirmó que existe un ligero incremento en la incorporación de la polianilina en la matriz de NBR al utilizar una solución de anilina más concentrada.

La polimerización ocurrió también dentro de la matriz de NBR, no únicamente en la superficie. A través de los estudios de propiedades térmicas se observó que hay separación de fases entre el NBR y PANI, a pesar de que por microscopia se observa muy buena dispersión.

RECOMENDACIONES

Para respaldar la conclusión de la existencia de los dos componentes en su forma pura en las películas de NBR/PANI sería conveniente analizar las mismas por DSC a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, para observar si existe algún corrimiento en la Tg del NBR.

Se recomienda controlar los parámetros ambientales como la humedad, que pueden afectar tanto en la síntesis de las películas como la caracterización de las mismas.

Realizar otro estudio en donde se analicen resultados tomando en cuenta mayor número de parámetros, como concentración de los componentes de las soluciones y tiempo de contacto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Faez, R.; De Paoli, M. A., A conductive rubber based on 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 fibre filled conductive composites based on nitrile rubber (NBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and their blend. *Polymer* 1998, 39 (25), 6461-6471.
4. Chandrasekhar; Prasanna, *Conducting Polymers, fundamentals and applications*. kluwer academic publishers: massachusetts, 1999.
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 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 ingenieria 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; p xxxvii, 913 p.
16. Smith, W. F.; Hashemi, J., *Foundations of materials science and engineering*. 3rd ed.; McGraw-Hill: Boston [Mass.], 2004; p xx, 908 p.
17. Odian, G. G., *Principles of polymerization*. 4th ed.; Wiley: Hoboken, N.J., 2004; p xxiv, 812 p.

18. Rupprecht, L., *Conductive polymers and plastics in industrial applications*. Plastics Design Library: Norwich, NY, 1999; p viii, 285 p.
19. Wang, Y.; Shi, Y. C.; Xu, X. K.; Liu, F.; Yao, H. L.; Zhai, 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 deposited on quartz-crystal in a microbalance. *Synthetic Metals* 2010, *160* (1-2), 42-46.
21. Srinivasan, S. S.; Ratnadurai, R.; Niemann, M. U.; Phani, A. R.; Goswami, D. Y.; Stefanakos, E. K., Reversible hydrogen storage in electrospun polyaniline fibers. *International Journal of 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 dodecylbenzenesulfonic acid as plasticizers. *Journal of Applied Polymer Science* 2001, *82* (7), 1768-1775.
24. Miravete, A., *Materiales Compuestos I*. 1ra ed.; Reverté: Barcelona, España, 2007.
25. Mo, Z. L.; Zhao, Z. L.; Chen, H.; Niu, G. P.; Shi, H. F., Heterogeneous preparation of cellulose-polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties. *Carbohydrate Polymers* 2009, *75* (4), 660-664.