

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y ELÉCTRICAS DEL
COMPUESTO COPOLÍMERO POLIPIRROL ESTIRENO-BUTADIENO (PPy-
SBR).**

JULIÁN ORLANDO YEPES MARTÍNEZ.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE.
FACULTAD DE INGENIERÍA.
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA.
SANTIAGO DE CALI.
2010.**

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y ELÉCTRICAS DEL
COMPUESTO COPOLÍMERO POLIPIRROL ESTIRENO-BUTADIENO (PPy-
SBR).**

JULIÁN ORLANDO YEPES MARTÍNEZ.

**Trabajo de tesis presentado como requisito para optar al título de Maestría
en Ingeniería con énfasis en Ingeniería Química.**

Director de tesis: Ing., Rubén Jesús Camargo Amado, M.sc, Ph.D.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE.
FACULTAD DE INGENIERÍA.
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA.
SANTIAGO DE CALI.
2010.**

NOTA DE ACEPTACIÓN.

Como director de la Tesis **“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y ELÉCTRICAS DEL COMPUESTO COPOLÍMERO POLIPIRROL ESTIRENO-BUTADIENO (PPy-SBR)”** realizado por el Ingeniero Julián Orlando Yepes Martínez, certifico que cumple satisfactoriamente con los requisitos para la aprobación de la tesis.

RUBEN JESUS CAMARGO AMADO
Director de Tesis

DEDICATORIA

A Dios, por que sin su respaldo no son posibles las cosas, Él pone los ayudadores, el tiempo y los recursos.

A mi familia, en especial a mi madre y esposa, varonas de corazón noble, trabajadoras y que me han demostrado con su amor lo importante de la unión familiar.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis sinceros agradecimientos al profesor Rubén Jesús Camargo por su colaboración, acompañamiento y paciencia en todo este proceso, a mis compañeros del grupo de investigación de Celdas de Combustible por el apoyo y Julián Rincón por los aportes.

Al laboratorio de Transiciones de Fases no metálicas de la facultad de ciencias en cabeza del profesor Rubén Antonio Vargas, como también a los estudiantes María Elena, Julián Ángel y Roberto Castillo.

Al laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales de la escuela de Ingeniería de Materiales y al estudiante Cristian Barbosa por el aporte en el tema de propiedades mecánicas.

A tod@s y cada uno de las personas que durante este proceso han aportado y me han enseñado.

Por último, pero no menos importante, a mi alma mater UNIVALLE, donde he pasado los postreros 10 años, institución que me ha acogido y me ha ofrecido lo mejor de sí.

TABLA DE CONTENIDO.

	pág.
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
1 OBJETIVOS	5
1.1 OBJETIVO GENERAL	5
1.2 OBJETIVO ESPECIFICO	5
2. MARCO DE REFERENCIA	6
2.1 POLÍMEROS CONDUCTORES	6
2.2 ELECTROQUÍMICA	8
2.3 SÍNTESIS DE POLÍMEROS CONDUCTORES	8
2.4 EL PIRROL	9
2.5 ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE PIRROL	11
2.6 TÉCNICAS EXPERIMENTALES ELECTROQUÍMICAS	12
2.7 VARIACIONES TEÓRICAS ENTRE LA POLIMERIZACIÓN DEL PIRROL Y DEL PIRROL- SBR.	13
2.8 CONDUCTIVIDAD DEL POLIPIRROL (PPY).	13
2.9 ESTABILIDAD TÉRMICA DEL POLIPIRROL (PPY).	14
2.10 COPOLÍMERO DE ESTIRENO-BUTADIENO (SBR).	17
2.11 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN.	17
2.11.1 Caracterización Térmica.	17

2.11.2	Caracterización Eléctrica.	19
2.11.3	Caracterización Mecánica	21
3.	METODOLOGÍA	23
3.1	CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES	24
3.2	DESARROLLO DE PRUEBAS	24
4.	REACTIVOS Y EQUIPOS	26
5.	ANÁLISIS Y RESULTADOS	29
5.1	RESULTADOS PRELIMINARES	29
5.2	PROPIEDADES TÉRMICAS	30
5.3	PROPIEDADES ELÉCTRICAS	41
5.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	44
6.	CONCLUSIONES	50
7.	RECOMENDACIONES	51
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
	ANEXOS	54

LISTA DE FIGURAS.

	pág.
Figura 2.1	Molécula de Pirrol. 10
Figura 2.2	Electropolimerización de Pirrol. 11
Figura 2.3	Resultados TGA de las relaciones PPy-SBR estudiadas y SBR puro 16
Figura 2.4	Resultados DSC para el SBR puro y las relaciones estudiadas. 16
Figura 2.5	Reacción química de síntesis del SBR. 17
Figura 2.6	Representación del voltaje (V) e Intensidad (I) a una frecuencia dada. 20
Figura 2.7	Representación de la impedancia en un diagrama vector. 21
Figura 2.8	Circuito equivalente para el caso de la impedancia. 21
Figura 2.9	Curva carga – descarga para una película. 22
Figura 5.1	Fotografía de películas electrogeneradas. 29
Figura 5.2	Crono-amperogramas relaciones estudiadas. 29
Figura 5.3	Resultados DSC Películas PPy-SBR. 31
Figura 5.4	Resultados Termogravimetría en ambiente Oxidante películas PPy-SBR. 32
Figura 5.5	Temperatura de degradación térmica Vs Relación de concentraciones PPy-SBR ambiente oxidante. 33
Figura 5.6	Porcentaje de pérdida de humedad en películas PPy-SBR ambiente oxidante. 35
Figura 5.7	Pérdida de masa total en películas PPy-SBR ambiente oxidante. 35

Figura 5.8	Resultados termogravimetría en ambiente inerte en Películas PPy-SBR.	37
Figura 5.9	Temperatura de degradación térmica Vs Relación de concentraciones PPy-SBR ambiente inerte.	37
Figura 5.10	Porcentaje de pérdida de humedad películas PPy-SBR ambiente inerte.	39
Figura 5.11	Porcentaje de absorción de humedad películas PPy-SBR ambiente inerte.	40
Figura 5.12	Seudo-diagrama de fases.	40
Figura 5.13	Variación de la conductividad con la frecuencia a diferentes temperaturas para la relación de concentraciones 40.	41
Figura 5.14	Variación de la conductividad con la frecuencia a diferentes relaciones de concentraciones a 160 °C.	42
Figura 5.15	Diagrama de impedancia compleja: PPy-SBR Rel. 40 a 25°C.	43
Figura 5.16	Variación de conductividad de películas con la relación de concentraciones y temperatura.	44
Figura 5.17	Curvas Carga desplazamiento para la indentación de los películas a 50, 80 y 120 a 50mN.	45
Figura 5.18	Curvas Carga desplazamiento para la indentación de los películas a 50, 80, 120, SBR Puro y Caucho industrial a 50mN.	45
Figura 5.19	Comportamiento de la dureza al variar la concentración de SBR/Py vs caucho vulcanizado industrial y SBR puro.	46
Figura 5.20	Comportamiento del modulo de elasticidad al variar la concentración de SBR/Py vs caucho vulcanizado industrial y SBR puro.	47
Figura 5.21	Almacenamiento de energía elástica a la carga aplicada al variar la concentración de SBR/Py vs caucho vulcanizado industrial y SBR puro.	48

Figura 5.22	Energía plástica absorbida a la carga aplicada al variar la concentración de SBR/Py vs caucho vulcanizado industrial y SBR puro.	48
Figura 5.23	Porcentaje de recuperación a la carga aplicada al variar la concentración SBR/Py vs caucho vulcanizado industrial y SBR puro.	49

LISTA DE TABLAS.

	Pág.
Tabla 2.1 Efecto en la Conductividad, el esfuerzo de tensión y la elongación hasta el punto de ruptura según concentración PPy/SBS.	14
Tabla 3.1 Valores límites de variables trabajadas.	23
Tabla 4.1 Reactivos utilizados.	26
Tabla 4.2 Descripción de equipos de síntesis y caracterización de películas.	27
Tabla 5.1 Zonas de pérdida de peso en Termogravimetría- Ambiente oxidante	34
Tabla 5.2 Zonas de pérdida de peso en termogravimetría-Ambiente inerte.	38
Tabla 5.3 Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a las concentraciones estudiadas.	46

RESUMEN

La presente investigación analiza la influencia que tiene el copolímero estireno-butadieno sobre las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas de las películas de polipirrol electroquímicamente generadas.

Para la síntesis electroquímica de las películas de PPy-SBR (Polipirrol-Copolímero de estireno-butadieno) se trabajó con el monómero de pirrol y soluciones acuosas de SBR (%p/p). La concentración de pirrol se mantuvo constante en 0.1M, mientras la concentración del SBR tomó valores de 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 y 14 %p/p.

Sobre los electrodos de trabajo se electrogeneraron películas estables de PPy-SBR, usando como fuente de potencia un potencióstato, suministrando una diferencia de voltaje de 1.4 V con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl, y para un tiempo de polimerización de 10800 seg.

El PPy-SBR se caracterizó térmicamente por DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido y TGA (termogravimetría); Los termogramas resultantes mostraron que las películas obtenidas tienen mayor estabilidad térmica en ambiente oxidante e inerte que cuando se sintetiza solo PPy, con temperaturas superiores de 340° C. Los resultados de DSC muestran tres regiones características, una primera región sin anomalías térmicas, la segunda región con la presencia de una anomalía térmica alrededor de los 25°C y la última región la cual presenta dos anomalías térmicas.

Para el caso del estudio de las propiedades eléctricas, se encontró que la concentración inicial de SBR afecta la conductividad de las películas de PPy-SBR, de forma inversamente proporcional, mientras la temperatura lo hace de forma proporcional.

Para el estudio de las propiedades mecánicas se hizo uso de un nanoindentador piramidal Berkovich acoplado a la cabeza de nanoindentación "IBIS" de Fischer – Cripps Labs y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES, en el cual, una vez sintetizadas las películas de PPy con la presencia de la macromolécula de Co-polímero de Estireno-Butadieno (SBR), se realizó la comparación con las propiedades del caucho vulcanizado industrialmente, así como el SBR puro; se calculó los módulos de elasticidad (E) y durezas (H), energía plástica (Ue), energía elástica (Up) y porcentaje de recuperación a la deformación utilizando el método Oliver – Pharr.

A través de la técnica de nanoindentación se determinaron las durezas de las películas con valores de 159,4 MPa, 143 MPa, 133,5 MPa, 120 MPa, 126,3 MPa, 129,4 MPa, 132,4 MPa, para las relaciones de concentración (%p/p SBR/Molaridad de pirrol), 40, 50, 70, 80, 100, 120, 140 respectivamente. Las películas presentaron mayores valores de modulo de dureza y de elasticidad y menores energías plásticas y elásticas comparado con el SBR puro y caucho vulcanizado industrialmente.

Los espesores de las películas variaron entre 6 y 16 μm .

INTRODUCCIÓN

Un polímero es una macromolécula que resulta de la repetición de unidades monoméricas unidas covalentemente entre sí a lo largo de la cadena. La naturaleza del monómero y el tipo de enlace covalente entre monómeros determina las propiedades físico-químicas y por tanto, el grado a ser procesado y sus posibles usos.

En las últimas tres décadas se ha producido un desarrollo en el campo de los materiales orgánicos con el avance de los polímeros conductores; un tipo de material que brinda la posibilidad de combinar en un mismo material propiedades de los polímeros tradicionales con algunas de los metales. Dentro de los materiales conductores encontramos el Polipirrol-Copolímero de Estireno-Butadieno (PPy-SBR) denominado así por el grupo de investigación de Celdas de Combustible de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle.

La existencia de éste material polimérico conductor se remonta a la década pasada. La primera síntesis electroquímica de una película PPy-SBR fue llevada a cabo en 1998, (Camargo-Amado, 1998) cuando se publicó que la oxidación anódica del pirrol en disolución de Copolímero Estireno-Butadieno Sulfonado (SBR) diluido se realizó sobre un electrodo de acero al carbón. Posteriormente, (Yepes-Martínez, 2006) realizó un estudio pero esta vez sobre electrodo de acero inoxidable y en 2008 (Maturana, 2008) continuo con estudios a un ambiente controlado de Nitrógeno; en cada uno de ellos se ha ratificado la estabilidad térmica del material, mejoras en su conductividad eléctrica y algunas propiedades mecánicas básicas.

A pesar de la extensa bibliografía en polímeros conductores, es necesario resaltar que no ha sido posible encontrar información de trabajos realizados con estos dos compuestos conjuntamente (SBR y Pirrol), ni de su mecanismo de formación; solo se cuenta con las investigaciones antes nombradas e información secundaria de la polimerización de PPy con algunos compuestos derivados del estireno.

Dichas películas se caracterizaron térmicamente, bajo atmósfera oxidante (oxígeno) e inerte (Nitrógeno); además, de la caracterización eléctrica de las películas obtenidas a diferentes temperaturas y relación de concentraciones y por último, un estudio mas detallado de las propiedades mecánicas se realizó comparando las propiedades de PPy-SBR con el SBR Puro y el caucho vulcanizado industrialmente.

El presente escrito se distribuye en siete capítulos incluyendo los "Objetivos" como el primer capítulo. El capítulo dos denominado "Marco Teórico", se compendian los aspectos más relevantes del proceso de electropolimerización, así como las propiedades del polipirrol y del SBR. En el capítulo tres, se describe la "Metodología", el cuarto capítulo contiene información de los "Equipos" utilizados durante todo el proceso de la investigación. En el quinto capítulo se muestran los "Resultados y Análisis" obtenidos en la investigación con las pruebas y caracterizaciones realizadas. Finalmente, el capítulo seis muestra las "Conclusiones", y en el séptimo las "Recomendaciones" para estudios futuros. Por último están la Bibliografía utilizada y los Anexos.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL.

- ✓ Determinar las propiedades térmicas y eléctricas del PPy-SBR electroquímicamente generado.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- ✓ Definir las variaciones en las propiedades térmicas de las películas obtenidas al variar la relación de concentraciones PPy-SBR, en ambiente oxidante e inerte.
- ✓ Construir un Seudo-diagrama de fases temperatura-composición del PPy-SBR.
- ✓ Detallar las modificaciones en las propiedades eléctricas de las películas al variar la composición del PPy-SBR y la temperatura.
- ✓ Analizar en forma crítica y comparativa las propiedades térmicas y eléctricas encontradas en el material de estudio.
- ✓ Difundir y dar a conocer la información adquirida sobre el material estudiado.

2. MARCO TEORICO

2.1 POLÍMEROS CONDUCTORES

Los polímeros electrónicamente conductores son complejos de alta conductividad, estructurado por cadenas carbonadas con enlaces alternados sencillos, dobles o triples.

En investigaciones anteriores, se ponen de manifiesto que ciertas estructuras poliméricas en las que existen sistemas π -electrónicos muy extendidos pueden transformarse, bajo la acción de agentes oxidantes y reductores, en complejos poliméricos de alta conductividad.

Ante la expectativa surgida de aquellos resultados, se produce un gran desarrollo en el estudio de estos materiales poliméricos y en la búsqueda de polímeros conjugados de alta estabilidad y fácil procesado. Así mismo, se inicia el desarrollo de teorías que intentan explicar la formación, propiedades y comportamiento de ellos.

En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través de estados discretos de energía, conocidos como bandas. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y las bandas también pueden estar vacías. El movimiento de los electrones ocurre únicamente entre bandas parcialmente llenas; la conducción de electricidad no puede llevarse a cabo ni en bandas completamente llenas ni en bandas vacías, como es el caso de los aislantes o de los semiconductores. Los polímeros conductores difieren de los polímeros aislantes debido, principalmente, a la presencia de agentes dopantes que modifican la cantidad de electrones en las distintas bandas.

La formación de un polímero conductor tiene lugar mediante el proceso de creación de un poli-ión (policatión o polianión) por vía química o electroquímica con la inserción simultánea de contraiones que mantengan la electroneutralidad local de la cadena. (Carrillo, 1996)

Dado que por lo general las propiedades mecánicas de los polímeros conductores son deficientes, con el fin de facilitar su procesado se están ensayando métodos diversos en esta dirección, entre ellos se encuentran los resultantes de la polimerización electroquímica, por ejemplo, del pirrol, anilina y tiofeno sobre electrodos modificados con matrices de polímeros no electroactivos o la utilización de polielectrólitos como agentes dopantes (Camargo, 1998).

Otros polímeros de especial atención para el desarrollo de diseños de baterías recargables, dispositivos laminados, lo constituye los polímeros conductores iónicos. En estos, una gran concentración de iones es deliberadamente introducida dentro de la estructura del polímero con finalidad de obtener una alta movilidad para los iones, algunos ejemplos de estos polímeros, conocidos también como polímeros electrolitos o iónicos, son los complejos de polímeros de alto peso molecular y sales metálicas o soluciones líquidas de sales metálicas inmovilizadas en una matriz polimérica como: poli (óxido de etileno) + LiClO_4 , carbonato de propileno. (Ruckenstein et al, 1996)

En la actualidad, se está investigando la aplicación de los polímeros conductores en sistemas ópticos de comunicación y en el desarrollo y reproducción de imágenes (Owen, 2000). Otros usos de los polímeros conductores se perfilan con gran interés son: electrodos con propiedades catalíticas, protectores electromagnéticos y electrostáticos y en el campo de la aeronáutica los polímeros conductores ofrecen unas características inmejorables con respecto a los semiconductores extrínsecos para su utilización como revestimientos invisibles al radar. (Lange, et al, 2008)

Una propiedad muy interesante de algunos polímeros conductores es la fotoconductividad, el aumento de la conductividad eléctrica mediante irradiación que les hace aislantes en la oscuridad y semiconductores cuando son iluminados. Los portadores de carga, electrones o huecos son generados por acción de la luz, esto ha permitido que polímeros como el poli(N-vinilcarbazol) sean utilizados en electrofotografía. Las aplicaciones de estos polímeros se dirigen a su utilización en las fotocopiadoras, impresoras laser, y como platos de impresión electrofotográficos (Owen et al, 2000).

La aplicación más conocida de los polímeros conductores es su uso como acumuladores de energía en baterías recargables, aprovechando la reversibilidad del proceso electroquímico de dopado. Otra de sus posibles aplicaciones es como membranas selectivas, por ejemplo, el PPy en forma neutra presenta menos resistencia al paso de iones que el PPy en estado oxidado. (Warren, 2006).

Sin embargo, su aplicación como sensores está basada en el cambio de conductividad por interacción del sistema π -electrónicos con ciertas sustancias, por ejemplo, el polifurano tiene en este campo su mayor potencialidad como sensor de humedad, debido a la variación que experimenta su conductividad con el contenido en agua (Carrillo, 1996).

Con polímeros conductores se han fabricado otros tipos de sensores entre los que están los detectores de gases tóxicos (PPy como detector de NO , NO_2 , CO y NH_3), detectores de radiaciones.

2.2 ELECTROQUÍMICA.

En toda reacción química se produce un aumento o una disminución neta de energía potencial, que en la mayoría de los casos, se manifiesta como calor cedido al medio o absorbido de él; sin embargo, hay ocasiones que tal variación aparece en forma de energía eléctrica, la electroquímica explora las relaciones existentes entre la energía eléctrica y química, examina el transporte de energía eléctrica a través de la materia, su conversión en energía eléctrica y la transformación recíproca (Owen, 2000).

A comienzos de siglo se tenía como conclusión que en cualquier reacción REDOX hay un intercambio de carga y se comenzó a pensar que los procesos electroquímicos podrían influir en muchas reacciones incluso en la polimerización. Hacia el año 1920 se habló concretamente de la "Electroquímica Orgánica", materia dedicada al estudio de los compuestos orgánicos capaces de electroreducirse o de electrooxidarse, dentro de la electroquímica orgánica se le dio relevancia entre otras a la síntesis compuestos orgánicos y la polimerización electroiniciada. (Baizar, 1999)

La electropolimerización que es la producción de polímeros por medios electroquímicos, se mostraba a comienzos de los años 70 como una novedosa forma de polimerizar, ejemplo de esto fue el experimento llevado a cabo por Shirakawa y colaboradores que descubren que la oxidación parcial con yodo y otros reactivos transforman una película obtenida por ellos años atrás, en un polímero de con alta conductividad. (Díaz-Kanazawa, 1979)

Los aspectos que despertaban el interés de los estudiosos eran que el nuevo método de polimerizar abría la posibilidad de un control fino de los pasos de iniciación y de terminación así como la posibilidad de utilizar como una herramienta para estudios fundamentales sobre los pasos de la polimerización y su cinética, necesita de la acción de un monómero, un solvente, un electrolito soporte, un par de electrodos y en ocasiones de un electroiniciador, adicionalmente, el segundo aspecto de interés era el económico, el potencial tecnológico con sus aplicaciones comerciales y la oportunidad de crear polímeros con propiedades diferentes e inusuales y hasta la posibilidad competir con los métodos modernos de polimerización. (Carrillo, 2006)

2.3 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES.

Para la síntesis de los polímeros conductores existen tres procedimientos:

- Síntesis química y su posterior dopado químico con un dopante aceptor o dador de electrones (Arribas, 1991)

- Síntesis química seguida de dopado electroquímico.
- Polimerización electroquímica y dopado simultáneo. (Carrillo, 1996)

La síntesis electroquímica consiste en la aplicación de una intensidad o potencial constante, o la variación de ambos en función del tiempo en un sistema electrolítico que provoca la descarga y por tanto, la oxidación o reducción del monómero comenzando la reacción de polimerización.

Ahora bien, cabe destacar que el método electroquímico de síntesis es mucho más ventajoso que el método químico, por diversas razones: la síntesis electroquímica se realiza a temperatura ambiente, el dopado del polímero con el ion necesario se hace *in situ* durante la electrooxidación o electroreducción, el grosor de las películas se puede controlar variando el potencial de oxidación, las películas de polímero se forman directamente sobre la superficie electrodica, se obtienen películas homogéneas y, además, se pueden obtener Copolímeros. (Owen, 2000).

Por el contrario, la vía química permite síntesis de polímeros en forma de polvo y el dopado se puede realizar posteriormente, lo que dificulta su manejo o procesabilidad y posterior uso industrial.

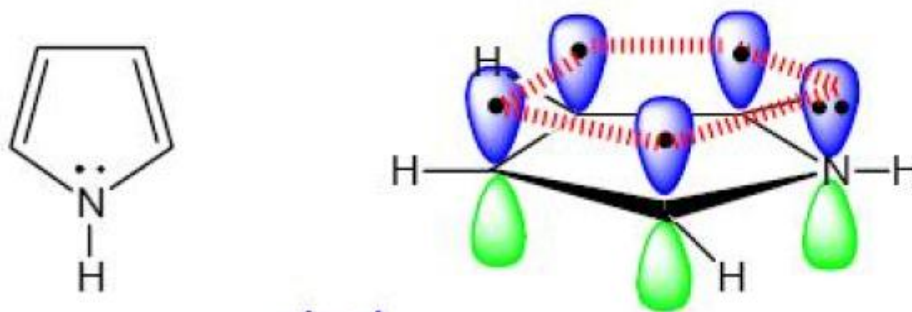
2.4 EL PIRROL.

El pirrol es un heterocíclico aromático de cinco eslabones formado por cuatro átomos de carbono y uno de nitrógeno. El nitrógeno presenta hibridación sp^2 , pero, al contrario de lo que ocurre con la piridina, el par electrónico libre del nitrógeno ocupa un orbital p y participa en el solapamiento con los orbitales p de los átomos de carbono adyacentes formando un anillo continuo de densidad electrónica.

Los dos electrones del nitrógeno y los cuatro electrones p de los enlaces doble C-C completan el sexteto electrónico. En la figura 2.1 se encuentra la estructura molecular del pirrol.

El pirrol es una base mucho más débil que la piridina, para enlazar el protón el pirrol necesita usar uno de los pares electrónicos del sexteto aromático. Cuando se protona el pirrol, el átomo de nitrógeno cambia su hibridación de sp^2 a sp^3 y se interrumpe el anillo continuo de densidad electrónica.

Figura 2.1 Molécula de pirrol.



El pirrol pierde su aromaticidad al protonarse y por lo tanto, la estabilidad asociada a los compuestos aromáticos, lo que explica una baja constante de equilibrio del proceso.

En solución ácida y en ausencia de oxidantes, el pirrol polimeriza por la adición dando lugar a la mezcla de varios productos de reacción, que se obtienen como un precipitado negro.

Los carbocationes originados por reacción del pirrol en medio ácido que al seguir reaccionando con más moléculas de pirrol originan los distintos productos de reacción, en los que intervienen ciclos saturados tipo pirrolidina, pirrolidona y anillos con insaturaciones entre los que se pierde la conjugación electrónica. Por ello, el polímero obtenido no es conductor electrónico.

El pirrol en medio ácido polimeriza dando lugar a un precipitado negro. Al obtener este polvo negro con diferentes oxidantes se observó que su composición dependía de las condiciones de reacción, ya que PPy obtenido incorpora el anión de la sal utilizada. La conductividad de estos polímeros no se midió entonces. (Arriba, 1990)

El oxidante químico utilizado para la síntesis de polipirrol debe satisfacer las siguientes condiciones:

- Su potencial de oxidación debe estar próximo al del pirrol.
- La reacción redox no debe acompañarse de reacciones secundarias
- La forma oxidada y reducida del oxidante han de ser separadas fácilmente del polímero sintetizado. Como oxidantes (Carrillo, 1999), (Arriba, 1990) se han utilizado FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, CuCl_2 .

2.5 ELECTROPOLIMERIZACIÓN DEL PIRROL.

La producción de polipirrol por medios electroquímicos, se mostraba a comienzos del año 70 como una novedosa forma de polimerizar, Baizer-1973 en su libro "Organic Electrochemistry" sostiene que en 1961 Lund había publicado que el PPy se podía sintetizar por polimerización electroquímica.

En el año 1968 Dall Oflío preparó películas brillantes de polipirrol (PPy) negro sobre un electrodo de platino durante la oxidación de pirrol (Py) en ácido sulfúrico diluido, dichas películas poseían una conductividad de $\sigma = 8 \text{ S/cm}$. Además, en el espectro de resonancia de spin electrónico presentaban una señal intensa, lo que indicaba una abundancia de spines libres. (Baizar, 1999).

En 1979 se obtuvo la primera película de PPy fuertemente adherida al electrodo de platino, estable y flexible, con una conductividad de 100 S/cm . Mediante la oxidación electroquímica del pirrol en acetonitrilo. (Díaz et al, 1979)

El mismo autor sugiere que la polimerización del pirrol comienza con la formación de radicales catiónicos π del pirrol en el ánodo quienes reaccionan con las moléculas vecinas.

El mecanismo de electropolimerización del pirrol aceptado hasta el momento sugiere tres etapas, formación, nucleación y crecimiento: En la etapa de formación se crea el radical catión como consecuencia de la electrooxidación del monómero en el ánodo y tiene lugar el acople entre radicales y moléculas de monómero; en la nucleación se generan sobre el ánodo las primeras mono-capas del polímero, ésta sirve de base para el crecimiento, etapa en la que se precipitan dímeros, trímeros y oligómeros dando cuerpo a la película polimérica, simultáneamente se mantiene el crecimiento de las cadenas de polímeros que continúen vivas. La figura 2.2 muestra un esquema simplificado del proceso de electropolimerización del pirrol. (Otero, 1996)

Figura 2.2 Electropolimerización del Pirrol



Las propiedades de las películas obtenidas por medio de la síntesis electroquímica se ven influenciadas por los parámetros que afectan el proceso tales como disolvente, electrolito, electrodo de trabajo, parámetros electroquímicos (potencial, intensidad.), temperatura de la polimerización. (Carillo,1999),

2.6 TÉCNICAS EXPERIMENTALES ELECTROQUÍMICAS.

Un proceso electródico en general y de síntesis en particular, representa el conjunto de cambios que tienen lugar en la superficie del electrodo durante la aplicación de un valor constante de uno de los parámetros eléctricos que intervienen en la síntesis. Así, las técnicas electroquímicas de formación de depósitos sobre un electrodo son: galvanostática (intensidad constante), potencioestática (potencial constante) y potenciodinámica (variación de la intensidad y potencial con el tiempo), la mayor parte de las técnicas que se utilizan en el estudio de las reacciones del electrodo y de la interfase electrodo-disolución pueden ser divididas en tres grupos: medidas del equilibrio, medidas del estado de reposo (esto indica que la función de medida no cambia con el tiempo, pero que el sistema no está en equilibrio), y medidas transitorias (la función de medida cambia rápidamente con el tiempo). En este grupo se incluyen técnicas como la cronoamperometría, cronovoltametría y voltametría cíclica.

Crono-amperometría.

La crono-amperometría ha sido una técnica ampliamente usada en electroquímica para la medición de coeficientes de difusión y constantes de velocidad de reacciones. La principal ventaja de este método es su simplicidad debido a que no existe dependencia complicada entre el potencial y el tiempo. Mediante esta técnica se somete al electrodo de trabajo a un cambio instantáneo de potencial, de E_1 a E_2 (normalmente de 0 a un potencial de oxidación, aunque también puede pasar de uno de oxidación a uno de reducción). El electrodo de trabajo se mantiene en el último potencial durante un tiempo determinado (Díaz. M, 2005).

El electrodo de trabajo, introducido en la disolución, se somete a un potencial inicial E_1 , correspondiente al potencial de doble capa eléctrica formada entre el electrodo y la disolución. Cuando se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica tiene que ajustarse al nuevo potencial E_2 , de manera que, al recogerse la variación de la densidad de corriente con el tiempo, se obtiene un gran pico inicial.

A continuación, al irse oxidando la especie en cuestión, su concentración en el seno de la disolución va disminuyendo, con lo que disminuye la fuerza impulsora del proceso (que es la diferencia de concentración entre las inmediaciones del electrodo y la concentración en la disolución). Es por este motivo que va disminuyendo la corriente, cada vez migra menos monómero hacia el electrodo, haciéndose la corriente asintótica a 0.

2.7 VARIACIONES TEÓRICAS ENTRE LA ELECTROPOLIMERIZACIÓN DEL PIRROL Y DEL PIRROL-SBR.

El mecanismo de electropolimerización del pirrol y particularmente la iniciación del proceso no han sido completamente explicados, de entre los mecanismos propuestos, el de mayor aceptación es dado por Díaz et al, este mecanismo sugiere que la etapa inicial es la oxidación del pirrol obteniéndose radicales catión de pirrol, que dan inicio al proceso de polimerización y el crecimiento de las incipientes cadenas.

Es conveniente resaltar que, la reacción de polimerización solo prosigue si el potencial es lo suficiente alto para poder oxidarlo.

En la etapa inicial de la electropolimerización del pirrol en presencia de SBR, sostiene que además de la generación de radicales pirrol, las macromoléculas de Estireno-butadieno son carboxiladas y el ion carboxilo le da al SBR carácter de polielectrolito, por tal razón el SBR en el proceso de electropolimerización se encarga de compensar carga y hacer conductora la solución. (Camargo-Amado, 1998)

2.8 CONDUCTIVIDAD DEL POLIPIRROL (PPY).

De acuerdo con la literatura, el Polipirrol (PPy) es un polímero conductor debido a que tiene enlaces dobles y sencillos alternados en la cadena principal, los electrones deslocalizados forman una nube electrónica que se desplaza por la estructura de la macromolécula, permitiendo el paso de corriente.

El Polipirrol tiene la facultad de cambiar su conductividad electrónica según el grado de dopado de oxidación o de sobre-oxidación presente (Radhakrishnan, 1994).

La sobre-oxidación es un estado del polímero en el cual la cantidad de carga almacenada en la estructura es tan alta que el proceso se hace irreversible. La sobre-oxidación del pirrol se puede alcanzar por encima de un voltio. Los parámetros que afectan la conductividad del polipirrol son: el tipo de solvente, el potencial aplicado, el electrolito y su concentración.

Al utilizar el acetonitrilo como solvente se pueden obtener conductividades cercanas a 10 S/cm, mientras que en soluciones acuosas se consigan conductividades alrededor de 0.01 S/cm y menores, a potenciales menores a 0.6 V respecto al ESC (electrodo saturado de calomel), la conductividad aumenta con el potencial, mientras que a potenciales por encima de 0.6V la conductividad cae con el potencial (Kaplin, 1995).

Sun et al, 1995 prepararon polipirrol por polimerización al oxidar una solución acuosa de pirrol disperso en una emulsión de una solución acuosa de FeCl_3 y una solución orgánica de un surfactante no iónico (Tolueno/isooctano, 1:1 vol/vol), dichas soluciones son la fase dispersa, y se depositan en un polímero de estireno butadieno conocido (SBS) donde los valores de conductividad de este material está en el rango de $2.4\text{-}2.5 \text{ S cm}^{-1}$, la elongación de punto de rompimiento esta en el rango de 166-38% y la fuerza de tensión en 10.9-7.8Mpa.

Se destaca los resultados (Tabla 2.1) de estudio del efecto de la conductividad, el esfuerzo de tensión y la elongación hasta el punto de ruptura según concentración PPy/SBS.

Sintetizaron elastómeros termoplásticos conductores por deposición del polipirrol en un enrejado de un copolímero estireno-butadieno-estireno(SBS) que contiene cantidades de cloruro férrico (FeCl_3). De este estudio se destaca, el registro de un descenso de la resistividad del SBS después de la deposición del PPy, también, los cambios bruscos de la resistividad según la temperatura y concentración de FeCl_3 que indican indirectamente un cambio de fase a temperaturas entre 0 y 26°C . Por último se establece una relación entre la resistividad eléctrica ρ y el esfuerzo mecánico (P) de tipo $\rho \propto P^n$, donde n tiene valores entre 3 y 4. (Radhakrishnan et al,1994)

Tabla 2.1 Efecto en la Conductividad, el esfuerzo de tensión y la elongación hasta el punto de ruptura según concentración PPy/SBS

Proporción en Peso de Py/SBS	Conductividad (S/cm)	Esfuerzo de Tensión (MPa)	Elongación hasta punto de ruptura
1.0:3.0	7.2×10^{-2}	8.1	246
1.5:3.3	2.4	10.9	166
2.0:3.0	2.8	7.8	96.6
2.5:3.0	3.5	8.1	38

2.9 ESTABILIDAD TÉRMICA DEL POLIPIRROL (PPY).

Se puede preparar un material polimérico de PPy con estabilidad térmica superior a temperaturas de 200°C , con pérdidas de peso en regiones de temperatura específicas, según el tipo de electrolito añadido (p-toluenosulfonato, BF_4^- , Cloro y tosylate), y la atmosfera presente en el estudio (inerte u oxidante).

Gwon Heo et al (1994) prepararon polipirrol utilizando p-toluenosulfonato como electrolito, luego realizaron pruebas termogravimétricas encontrando que el polímero comenzaba a perder peso a los 260 °C y la mayor pérdida de peso (35%) sucedía entre los 260 y 496 °C. Las pruebas DSC realizadas por los autores no muestran cambios de fase o temperatura de transición vítrea.

Ahora bien, las películas de PPy dopado con ion BF_4^- presentó tres regiones diferentes de pérdida de peso las dos primeras similares para atmosfera de nitrógeno y aire, la primera pérdida de peso del 3% sucedió entre 45 °C y 125 °C, mientras la segunda pérdida del 19,5% sucedió entre 125 °C y 285 °C, para la tercera región llega hasta 800 °C donde se obtiene una pérdida de 29% para atmosfera de Nitrógeno y 55% en aire, sin llegar a la degradación térmica. (Mohammad et al, 1995). Para el PPy dopado con tosylato bajo ambiente nitrógeno reportó una pérdida de peso del 3-4% entre 135 °C y 180 °C y una pérdida del 5% cerca de los 360 °C. Cuando se dopa con cloro y bajo ambiente nitrógeno decrece entre 10-12% de peso entre 30 °C hasta 390 °C y bajo aire muestra una pérdida de 4% cerca de los 150 °C y una caída más grande después de los 280 °C. La comparación de estudios de caracterización térmica del polipirrol con películas de tereftalato de polietileno (PET), PPy/PET, poli (alcohol vinilito) PVA, PPy/PVA, PPy/SBR. Arroja que la introducción de otra macromolécula al pirrol aumenta la temperatura a la cual inicia a perder peso comparado con el polipirrol puro. Cuando se compara la descomposición de tereftalato de polietileno (PET) y el PPy-PET no se encuentra diferencial sustancial en la estabilidad térmica y empieza a perder peso cerca de los 400 °C en atmosfera de nitrógeno. Mientras que, poli (Alcohol vinilito) (PVA) y PPy-PVA mostro que la máxima pérdida de peso se da después de los 290 °C y para el PPy-PVA. (Buckley et al, 1996).

Maturana-2008, caracterizó térmicamente por termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), cuatro muestras de Polipirrol con una concentración de 0.1 M y 4, 7, 11,14 % de SBR respectivamente.

A diferencia del estudio de *Gwon Heo, 1994 y otros*, donde las pérdidas de peso, en películas de polipirrol, más pronunciadas empiezan a una temperatura de 260°C, el material PPy-SBR empieza a degradar a 300°C.

Maturana, 2008 registró unas anomalías endotérmicas interesantes, explicadas en términos de interacciones de mezcla y solución La curva correspondiente al SBR puro presenta una anomalía endotérmica alrededor de 53 °C atribuida a la fusión de la parte cristalina del compuesto. En las curvas de las relaciones 40 y 140 se puede ver la aparición de este pico a 45 °C y 48 °C respectivamente, adicionalmente la relación 40 muestra otro pico a 175 °C y la relación 140 muestra un pico a 195 °C.

Figura 2.3 Resultados TGA de las relaciones PPy-SBR estudiadas y SBR puro

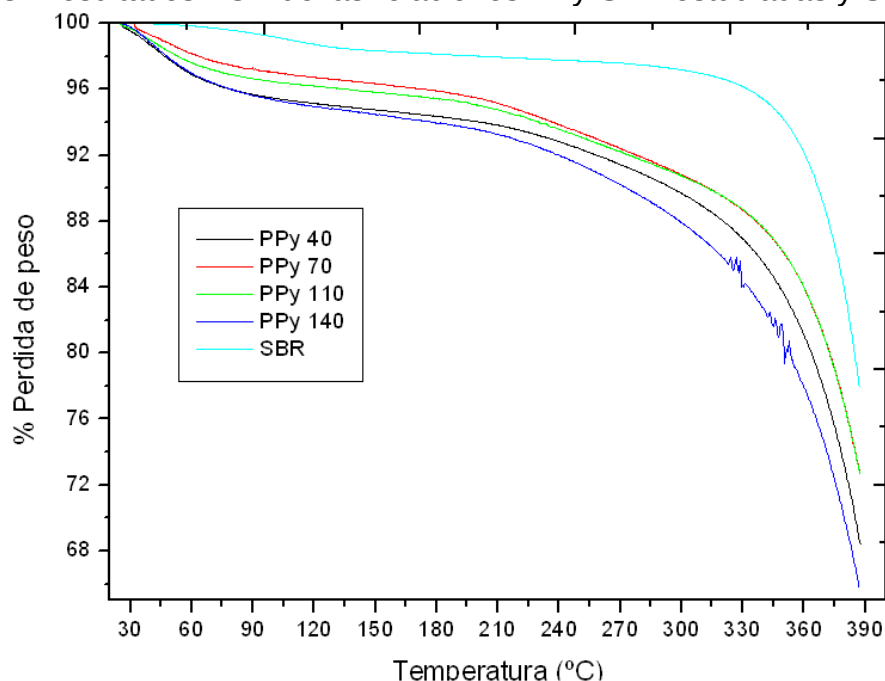
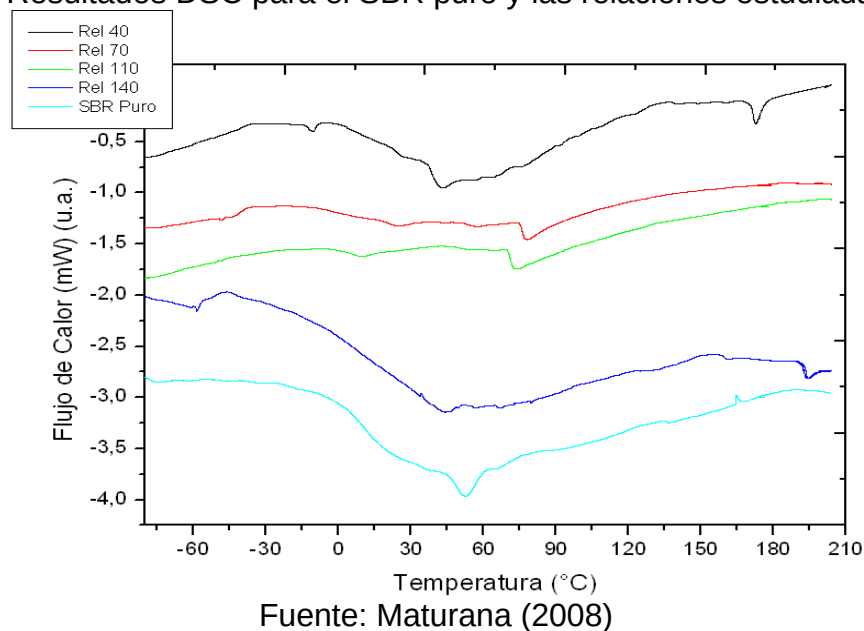


Figura 2.4 Resultados DSC para el SBR puro y las relaciones estudiadas



Fuente: Maturana (2008)

En cuanto a las relaciones 70 y 110 se observa un comportamiento diferente, estas relaciones solo presentaron un pico a los 75°C y 70°C. Estos resultados sugieren al menos dos formas de interacción en los polímeros de las relaciones estudiadas, una para las relaciones 40 y 140, y otra para las relaciones 70 y 110.

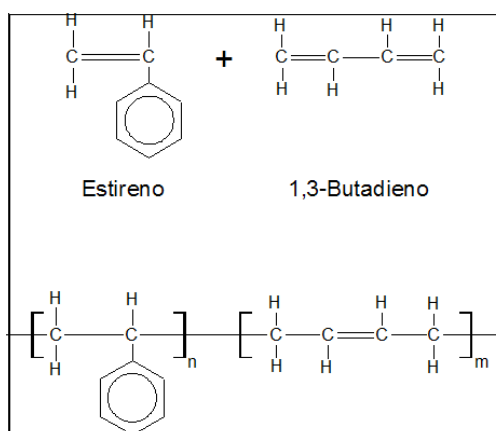
La espectroscopía infrarroja mostró que en la formación de la película no aparecen nuevos grupos funcionales, se mantienen los relacionados con los polímeros. Se observó la presencia de las interacciones y las vibraciones características tanto del pirrol como del SBR, solo vario la intensidad de acuerdo a la relación analizada.

2.10 COPOLÍMERO DE ESTIRENO-BUTADIENO (SBR).

El caucho Estireno Butadieno más conocido como (SBR), es un copolímero del estireno y el 1,3-butadieno, se obtiene por polimerización en frío en una emulsión jabonosa mixta, coagulado en un medio sal-acido, este es el caucho sintético mas utilizado a escala mundial, en la figura 2.5 se muestra su reacción.

En comparación con el caucho natural, el SBR es inferior a la goma natural para procesado, resistencia a la tracción y a la ruptura, en la vulcanización de SBR requiere más acelerador. Sin embargo, el SBR es superior en permeabilidad, envejecimiento, y resistencia al calor y desgaste, requerimientos menores de azufre en su vulcanización. Debido a su estructura molecular no permite la cristalización.

Figura 2.5 Reacción química de síntesis del SBR.



2.11 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN.

2.11.1 Caracterización Térmica.

El análisis térmico se basa en el cambio de una propiedad física o mecánica del material en función de la temperatura, o en función del tiempo a una temperatura

constante. Las técnicas termo-analíticas son muy numerosas, siendo las más importantes: termogravimetría (TGA), análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termomecánico (MTA), análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) y relajación dieléctrica, (DETA).

Las propiedades de un material que pueden estudiarse por estas técnicas son numerosas, encontrándose entre ellas las transiciones físicas como temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura de fusión, T_m , o transiciones entre fases cristalinas. Por otro lado, puede estudiarse la estabilidad térmica de un material mediante TG o la compatibilidad de polímeros o materiales compuestos.

Termogravimetría (TGA).

En el análisis termogravimétrico, TG, se detectan los cambios en la masa de la muestra. Para ello, en una atmósfera controlada, se varía la temperatura aplicada a la muestra a una cierta velocidad de calentamiento constante o con un programa preestablecido (variación de velocidades de calentamiento durante la medida), o bien, se mide la variación de masa en función del tiempo a una cierta temperatura fija (isoterma). Así mismo, se puede medir el gradiente de la variación de masa con la temperatura o el tiempo, análisis termogravimétrico diferencial, DTG.

Los cambios de masa, fundamentalmente pérdidas, que se producen en la muestra pueden ser debidos a distintos procesos de transformación de la misma durante el calentamiento.

Las aplicaciones de esta técnica termo-analítica son numerosas, ya que permite estudiar la estabilidad térmica en atmósfera inerte, la oxidación en aire o en atmósfera rica en oxígeno y la degradación térmica en polímeros. También se pueden realizar estudios de la cinética de degradación, así como, realizar estudios de control de calidad.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

En esta técnica se somete a una muestra encapsulada de la sustancia objeto de estudio (cuya masa es del orden de miligramos) y una referencia inerte (generalmente una cápsula vacía) a un calentamiento o enfriamiento a una velocidad de barrido programada. Para ello, se suministran cantidades de energía adecuadas para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura, éste es el llamado “principio de balance nulo”. La diferencia de

energía requerida para mantener las dos células a la misma temperatura es la que se representa, en el termograma, como función de la temperatura.

En DSC los procesos térmicos en una muestra aparecen como desviaciones de la línea base del termograma. Las reacciones endotérmicas se representan en la parte positiva del diagrama (sobre la línea base), ya que corresponden a una mayor transferencia de calor a la muestra que a la referencia.

Las transiciones térmicas de primer orden aparecen como picos, representando el área de cada uno la energía puesta en juego en dicha transición. Las transiciones de segundo orden aparecen como cambios abruptos en la pendiente y posición de la línea base del termograma. La transición vítrea en polímeros se manifiesta como un salto en la capacidad calorífica en la que no existe cambio de entalpía ($\Delta H = 0$).

Existen muchas variables experimentales que afectan a las curvas de DSC y que deben tenerse en cuenta a la hora de realizar un termograma, aunque muchas veces son difíciles de controlar, estos factores que afectan a los termogramas son de tipo instrumental y referente a la muestra o al material de referencia. Entre los factores de tipo instrumental están la velocidad de calentamiento, la geometría de las células y el tipo de sensor de temperatura o de registro del termograma. En cuanto a la muestra es importante tener en cuenta su tamaño, su grado de división y empaquetamiento, su historia térmica o tratamiento previo, y así mismo se debe controlar la atmósfera ambiente.

2.11.2 Caracterización Eléctrica.

La manera más usual de determinar la conductividad electrónica del volumen de un polímero conductor es el uso de la espectroscopia de impedancias. La base de este método es la medida de la impedancia para un rango de frecuencias y posteriormente graficar en el plano complejo, una vez se obtiene, se determina el valor de la componente de un circuito electrónico equivalente con los datos sin refinar podemos determinar la resistencia de la muestra, conociendo la resistencia y las dimensiones, se puede calcular la conductividad σ puesto que:

$$\sigma = l / (R \cdot A)$$

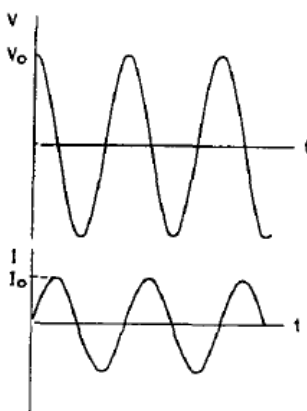
Ecuación 1

Donde l , A y R son el espesor de la muestra, el área de la sección transversal y la resistencia del bulto.

Espectroscopia de impedancias (EI).

Un experimento en corriente alterna, c.a., consiste en aplicar un voltaje sinusoidal a una celda, y determinar la intensidad de corriente que pasa a través de ella (Figura 2.6). Ambas magnitudes están relacionados a través de dos parámetros: la oposición al flujo de carga, $V_{\text{Max}}/I_{\text{Max}}$ (similar a la resistencia en las medidas en corriente continua) y la diferencia de fase entre el voltaje y la intensidad, θ . La combinación de ambos parámetros se denomina impedancia del sistema y en consecuencia depende de ellos. (Albinsson, 1994)

Figura 2.6 Representación del voltaje (V) e Intensidad (I) a una frecuencia dada.



La impedancia del material puede ser considerada como una magnitud vectorial y representada en un diagrama vector o diagrama de Argand por medio de un punto, según se muestra en la figura 2.7. La magnitud y la dirección de un vector se puede escribir como un número complejo: $\mathbf{Z}'' = \mathbf{Z}' - j\mathbf{Z}''$, siendo $\mathbf{Z}'$ y $\mathbf{Z}''$ la componente real ($\mathbf{Z}' = |\mathbf{Z}| \cos \theta$) e imaginaria ($\mathbf{Z}'' = |\mathbf{Z}| \sin \theta$), respectivamente, y $j = -1^{1/2}$.

Una forma diferente de describir los efectos de los electrodos es mediante un circuito equivalente. Puede obtenerse cambiando los dos capacitores C_e con otro circuito RC, (Figura. 2.8), donde R_e denota la resistencia de la región de la interfase entre el electrolito y los electrodos. (Spengler, 1993) La impedancia total está dada por:

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC_s} + \frac{R_e}{1 + j\omega R_e C_e} = Z' + jZ''$$

Ecuación 2

Expresión que corresponde a la suma vectorial de dos semicírculos

Figura 2.7 Representación de la impedancia en un diagrama vector

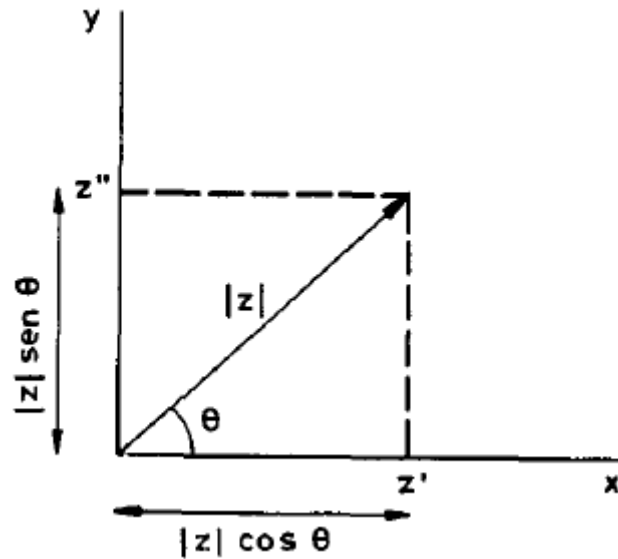
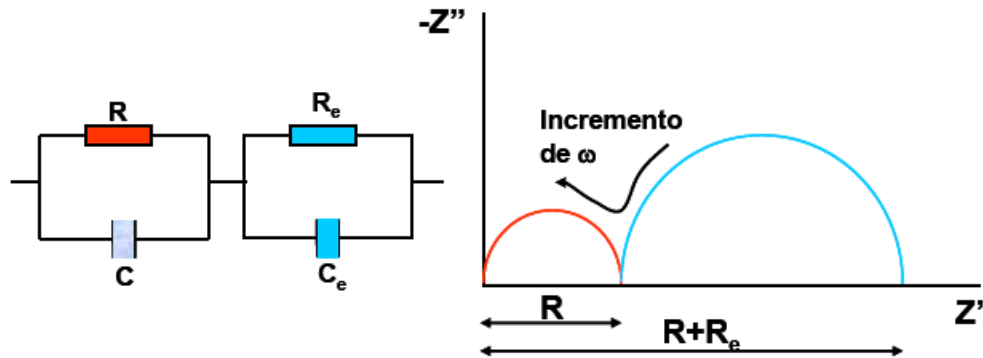


Figura 2.8 Circuito equivalente para el caso de la impedancia

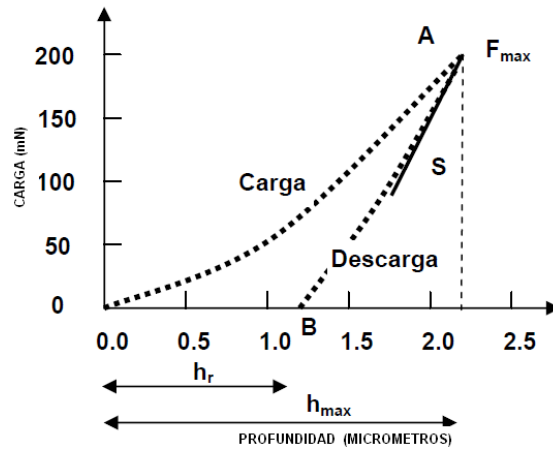


Se llega así a un tipo de espectro con dos semicírculos distintos, en la que se tendrán que realizar algunas suposiciones sobre las componentes en el circuito, a saber que $C_e \gg C_g$ y $R_e \gg R$.

2.11.3 Caracterización Mecánica.

La nanoindentación, es una técnica utilizada para medir la dureza y el módulo de elasticidad en una amplia gama de materiales que por características morfológicas o de proceso no pueden ser medidas por medios convencionales en ensayos de tensión, microindentación o aún, en ensayos especializados como la indentación Shore para polímeros.

Figura 2.9 Curva carga – descarga para una película.



Es necesario para este tipo de películas poliméricas de rango de espesor bajo (6 a 16 μm), que la medida no sea influenciada por el sustrato, por esta razón, dicha técnica de medición debe ser de características instrumentales (medición de cargas y desplazamientos en proceso) (Davide, 2009), con propósito de controlar el desplazamiento máximo del indentador y en muy pequeña escala, así la técnica de nanoindentación o indentación instrumentada permite hacer una medida en incrementos de la profundidad de penetración para diferentes cargas, en un rango de 0.01 a 500 mN, produciendo curvas carga - desplazamiento como se muestra en la figura 2.9 (Albella, 2003) (donde: h_{max} es la profundidad máxima, h_r profundidad residual de penetración, A punto máximo de la curva y S rigidez de contacto). La dureza, se puede medir directamente bajo las condiciones de la ecuación 3, donde F, es la carga máxima aplicada y A es el área proyectada de la huella de indentación.

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

Ecuación 3.

3. METODOLOGIA

El primer paso durante las pruebas consistió en explorar y establecer los valores límites de variables como: la relación de concentraciones SBR/PPy, la diferencia de voltaje aplicado, el tiempo de electro-reacción y crecimiento para generar un polímero adherente al electrodo. Empleando como solvente el agua.

Se trabajó con un potenciostato-Galvanostato el cual garantizó mejor control del potencial aplicado por medio del uso de un electrodo de referencia de Ag/AgCl y de esta forma mejorar las condiciones de repetitividad.

El pirrol marca Aldrich fue purificado por destilación al vacío, antes de ser utilizado y su almacenamiento se hace en un recipiente oscuro y baja temperatura para evitar la formación de oligómeros del mismo.

Las variables se analizaron dentro de los siguientes límites, diferencia de voltaje desde 1.2 v hasta 5 V con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl; tiempos de 20 min. Hasta 18000 seg; concentración SBR desde el 4 % en peso hasta 14 % en peso de SBR y concentración constante de pirrol (0.1M).

Tabla 3.1 Valores límites de variables trabajadas.

Variables	Limites
Diferencia de voltaje, V	1.2 – 5
Tiempo de electropolimerización, seg.	1200- 18000
Concentración SBR, %p/p	4-14
Concentración de pirrol, Molar	0.1

Para la síntesis electroquímica de las películas de PPy-SBR se trabajó con el monómero Pirrol y soluciones acuosas de SBR (%p/p.)

La concentración de pirrol se mantuvo constante en 0.1M, mientras la concentración del SBR tomó valores de 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,13 y 14 %.

Sobre los electrodos de trabajo se electrogeneraron películas estables de PPy-SBR, usando como fuente de potencia un potenciostato, suministrando una diferencia de voltaje seleccionada de 1.4 V con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl, y para un periodo tiempo seleccionado de polimerización de 10800 seg.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES.

Caracterización y análisis de las propiedades térmicas y de fases

En este punto del desarrollo metodológico se hizo uso de la vasta experiencia del Grupo de Transiciones de Fase. La planeación de la experimentación y el análisis de pruebas y resultados se hicieron en las instalaciones del Grupo. Se utilizaron los equipos de análisis térmico con los que cuenta el laboratorio, dos equipos de calorimetría diferencial de barrido DSC y un equipo de termogravimetría TGA.

Las pruebas se realizaron en los equipos DSC TA Instruments 2950, el DSC Q100, el equipo de termogravimetría TG 2050 de TA Instruments.

Caracterización y análisis eléctrico.

Se realizó el estudio por medio del método de impedancias (IS), se analizó la conductividad eléctrica de las películas, y como afecta la temperatura hasta 200°C en su desempeño. Este análisis se realiza en el laboratorio de Transición de Fase del Departamento de Física de la Universidad del Valle.

Caracterización y análisis Mecánico.

Se realizó el estudio por medio del método de la nanoindentación, se analizó los valores de dureza, modulo de elasticidad, energías elásticas y plásticas y porcentajes de recuperación. Este análisis se realiza en el laboratorio de Recubrimientos duros y aplicaciones industriales de la escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle.

3.2 DESARROLLO DE PRUEBAS.

Pruebas preliminares

Se hizo el ensamble del reactor, después se adecuó para alcanzar dos propósitos, por un lado permitir el uso de un electrodo de referencia Ag/ AgCl y por el otro, garantizar el ingreso de nitrógeno en el sistema con el fin de mantener un ambiente controlado inerte y evitar procesos oxidativos indeseados en la electropolimerización.

Posterior a esto, El pirrol marca Aldrich se purificó por destilación al vacío y se inicia la corridas de electropolimerizacion para determinas variables y sus intervalos de trabajo, explorando condiciones aptas para la generación de película.

Pruebas de caracterización

Se hizo la caracterización térmica y eléctrica de las películas generadas con una diferencia de potencial de 1.4V y un tiempo de electropolimerización de 10800 seg. Adicionalmente se realizó la caracterización mecánica de películas de PPy-SBR gracias a la ayuda del grupo de Recubrimientos duros y Aplicaciones Industriales de la Escuela de Ingeniería de Materiales.

4. REACTIVOS Y EQUIPOS

Reactivos

En La tabla 4.1, presenta un resumen de los reactivos y la justificación que se tuvo en cuenta para llevar a cabo la generación de películas

Tabla 4.1 Reactivos utilizados.

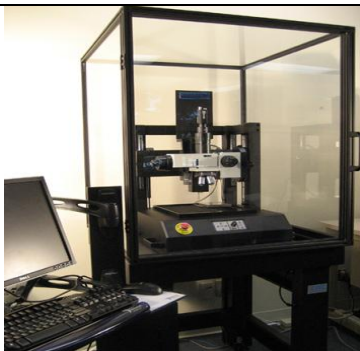
Reactivos	Material	Justificación
Solvente	Agua	Este solvente además de no ser toxico y de fácil consecución, disuelve todos los electrolitos de utilidad así como otros monómeros heterocíclicos.
Electrodo	Acero inoxidable	Confiere a las películas buenas propiedades de adherencia, además éste no reacciona con las demás sustancias del sistema; es más económico que los electrodos de platino
Monómero	Pirrol	Tiene la ventaja de ser muy estable en su forma oxidada, dicha estabilidad facilita la electropolimerizacion sobre materiales como el acero.
Macro-molécula	SBR	Por sus propiedades de resistencia al desgaste en ambientes oxidantes, al envejecimiento y por tener capacidad de formar partículas cargadas en solución, podrían conferir a las películas de polipirrol mejoras en sus propiedades de estabilidad térmica y conductoras

Equipos utilizados en la caracterización.

En la tabla 4.2 se organizan los equipos empleados en la generación y caracterización, se describen sus aspectos más relevantes

Tabla 4.2. Descripción de equipos de síntesis y caracterización de películas.

Equipos	Descripción	Imagen
Celda electroquímica	Reactor electroquímico, con compartimiento de 70 ml de capacidad, cuenta con dos orificios; el primero para permitir la entrada de nitrógeno y el otro para usar un electrodo de referencia.	
Potenciostato-Bipotenciostato-	Series G 750™ Potentiostat/Galvanostat/ZRA Marca GAMRY controlado por el software Gamry Electrochemistry Toolkit™	
Termogravimetría (TGA)	El equipo de caracterización térmica es el TGA 2050 de TA Instruments, con un rango de temperaturas de 25 a 1000°C, equipado de un sistema de lectura de datos TGA	

Calorímetro de Exploración Diferenciada	Tipo 2920 modulated DSC con refrigeración de TA Instruments	
Potenciostato-galvanostato. (espectroscopia de impedancia)	M 283 EG&G - PRINCETON APPLIED RESEARCH, rango de frecuencias entre 120kHz y 0.5 Hz. Programa Z View 2 para el análisis de resultados.	
Nanoindentador NANOVEA SERIES	nanoindentador piramidal Berkovich acoplado a la cabeza de nanoindentación "IBIS" de Fischer – Cripps Labs y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES.	

5. ANALISIS Y RESULTADOS.

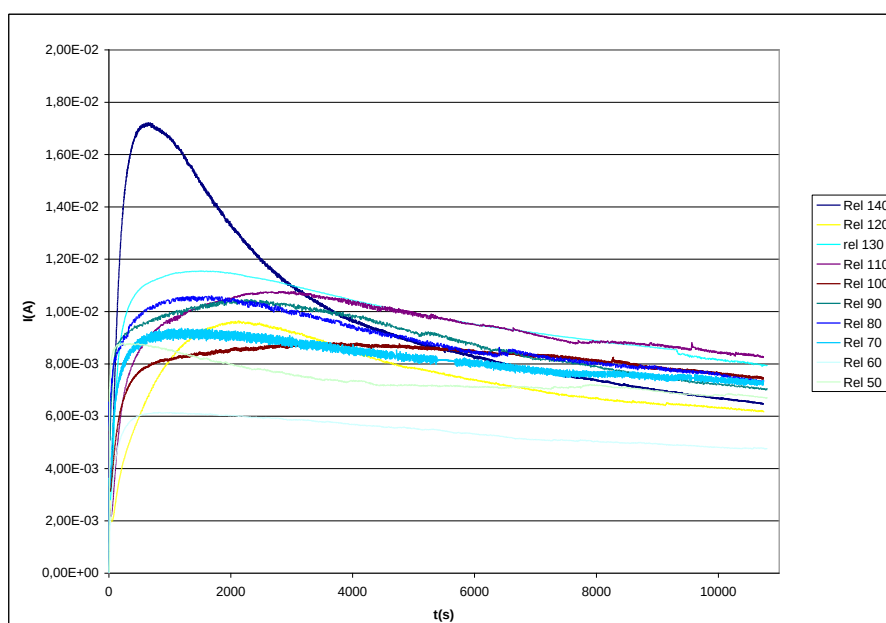
5.1 PRUEBAS PRELIMINARES.

Para la síntesis electroquímica propia de las películas se empleó la técnica de crono-amperometría. En la figura 5.1 se muestra imagen de las películas formadas sobre el electrodo de trabajo y en la figura 5.2 los crono-amperogramas resultantes.

Figura 5.1 Fotografía de películas electrogeneradas.



Figura 5.2 Crono-amperogramas relaciones estudiadas.



Se escogió finalmente como potencial de generación de las películas 1.4 V se tuvo en cuenta el aspecto morfológico de las películas y el grosor final obtenido sobre el electrodo, debido a que por debajo de 1.4V se obtenía una película muy delgada y por encima de 1.4 se presenta sobre-oxidación del polímero y crecimiento preferencial en sitios del electrodo de trabajo.

Los crono-amperogramas de la electrogeneración se caracterizaron por el incremento inicial de corriente, como respuesta al potencial aplicado. La formación de un pico característico para la nucleación y finalmente, la convergencia hacia a la corriente límite.

En los crono-amperogramas no se observa una relación directa entre la concentración de solución empleada y el pico de corriente. El mayor pico de obtuvo para la relación 140.

Para la selección de las condiciones más apropiadas se tuvo de manifiesto, el grosor de la película, la homogeneidad, el color. Del análisis de las pruebas preliminares teniendo en cuenta la cantidad de polímero requerida para las posteriores caracterizaciones térmicas, eléctricas y mecánicas, se estableció como tiempo de reacción para cada prueba de 10800 s. Se selecciono las películas generadas con una diferencia de voltaje de 1.4V y un tiempo de 10800 segundos para las pruebas de caracterización.

5.2 Propiedades Térmica.

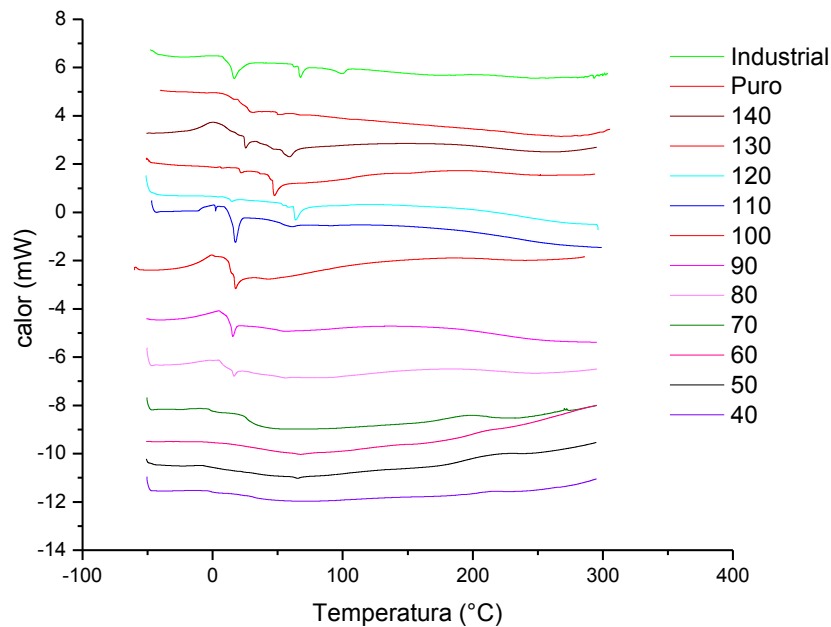
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Las películas obtenidas fueron sintetizadas a partir de soluciones acuosas con concentraciones de SBR y Pirrol. Las relaciones trabajadas y presentadas es el resultado de la división entre la concentración en %p/p del SBR y la Molaridad del Pirrol, obteniendo así una gama de relaciones entre 40 y 140; dichas películas sintetizadas son mantenidas en un ambiente inerte en bolsas selladas con nitrógeno para evitar la ganancia de humedad.

Para las pruebas de DSC, las muestras fueron llevadas desde -50°C donde inicia el experimento hasta 300 °C con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

Como se puede observar en la Figura 5.3, se presentan tres diferentes tipos de comportamientos térmicos, uno para las relaciones bajas desde 40 hasta 70, uno en las relaciones intermedio entre 80 y 110 y un tercero a relaciones altas entre 120 a 140.

Figura 5.3 Resultados DSC Películas PPy-SBR.



Antes de continuar con el análisis, es importante mencionar que el polipirrol (PPy) no presenta ninguna anomalía térmica en el rango de temperaturas trabajado (Gweon, 1994). Para la relación concentración más baja de SBR (relación 40, 50 60 y 70) se observa la ausencia de anomalías en el rango de temperaturas estudiadas, presentando un comportamiento térmico similar al PPy, en consecuencia, es factible suponer que la estructura polimérica del pirrol es la dominante.

Para la relación intermedia de SBR (relación 80, 90 100 y 110) se observa que el PPy presenta una anomalía térmica alrededor de los 25 °C, cuando el comportamiento térmico presenta cambios tan fuertes es evidencia de la formación de una fase diferente, se está entonces frente un material con propiedades diferentes.

Para las relaciones más altas de SBR (relación 120, 130 y 140) se observa la presencia de dos anomalías térmicas, una alrededor de los 28 °C y la otra a los 70 °C, tales anomalías se presentan a temperaturas diferentes a las observadas para las dos anomalías del SBR puro (27 y 50 °C).

Para el caso del caucho vulcanizado se observan tres anomalías térmicas una a 17 °C, otra a 67 °C y una a 100°C, se puede por tanto afirmar que, aunque existe influencia del comportamiento térmico del SBR en el sistema a medida que la relación aumenta, el comportamiento térmico de las muestras sintetizadas a

relaciones altas de SBR es diferente con respecto al SBR puro, al PPy y al caucho vulcanizado industrialmente.

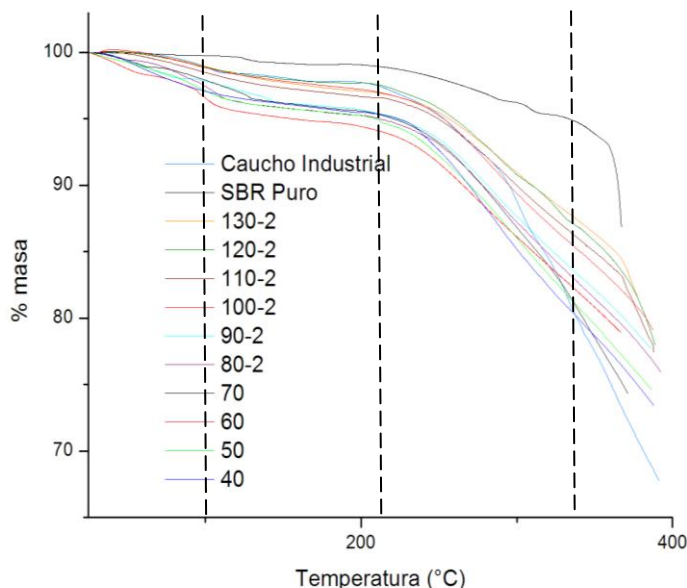
También es importante anotar que el diagrama de fase con respecto a las anomalías de temperatura va presentar las mismas tres regiones descritas anteriormente, la primera a partir de la relación 40 hasta la relación 70 donde no se presentan anomalías, la segunda región a partir de los 80 hasta los 110, en el cual solo hay presencia de un cambio, y la última sección a partir de la relación 120 hasta la 140, observándose una bifurcación del diagrama de fase debida a la presencia de dos anomalías térmicas.

Termogravimetría (TGA) en ambiente oxidante (O_2)

La termogravimetría se realizó utilizando oxígeno como gas de arrastre de los volátiles y como gas en el medio (ambiente oxidante). En todos los casos las muestras se deshidrataron previamente por medio de un barrido realizado en el mismo equipo a una rata de $5^{\circ}C/min$, variando la temperatura desde el ambiente hasta $120^{\circ}C$ y manteniendo una isoterma a $120^{\circ}C$ por 10 minutos.

En la figura 5.4 se muestran los termogramas obtenidos de las diferentes muestras de PPy-SBR, se pueden observar cuatro (4) zonas definidas, la primera y segunda zona debida a la pérdida de masa de la humedad presente superficial y agua connata, la tercera zona debida a los procesos oxidativos y la última zona correspondiente a la degradación térmica.

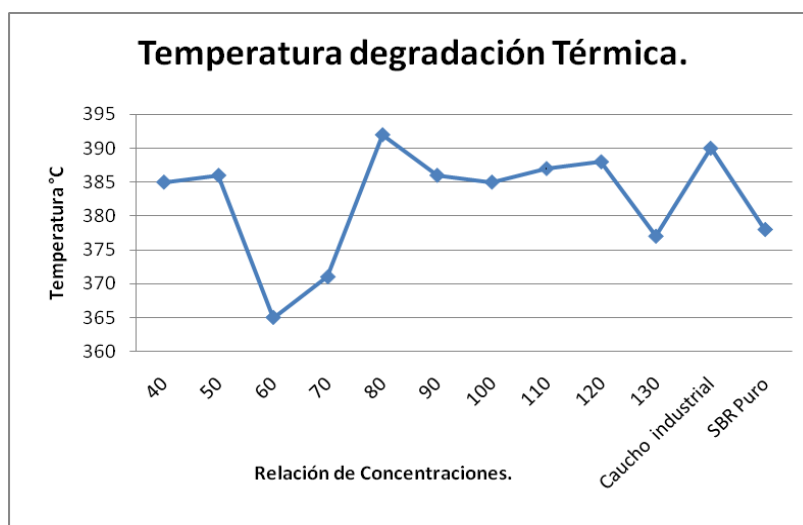
Figura 5.4. Resultados Termogravimetría en ambiente Oxidante películas PPy-SBR.



En la tabla 5.1 se puede apreciar los diferentes valores en porcentaje acumulado de pérdida de masa en las cuatro zonas determinadas en la termogravimetría en atmósfera oxidante, y los rangos de temperaturas en los cuales sucede. Es de anotar que la temperatura de inicio de degradación térmica más baja de las muestras de PPy-SBR en la sucede en la relación 60 con un valor de 365 °C, temperatura por encima de los 260 °C en la que comienza la degradación térmica del PPy (Gweon, 1994). Por otro lado la temperatura de inicio de la degradación térmica del SBR puro fue de 378 °C y la del Caucho Vulcanizado 390°C.

De la figura 5.5 se puede analizar que las películas PPy sintetizadas en presencia de SBR con relaciones entre 80 y 110, tienen mayor temperatura de degradación que el SBR Puro y específicamente el polímero con relación 80 presentó una temperatura de degradación superior al del caucho vulcanizado comercial. Las relaciones de concentraciones 60 y 70 presentaron propiedades térmicas y temperatura de degradación menores que el SBR puro pero superiores a las del PPy.

Figura 5.5 Temperatura de degradación térmica Vs Relación de concentraciones PPy-SBR ambiente oxidante.



Se puede también analizar de la figura 5.5, que los datos correspondientes a la primera zona o relaciones bajas de concentración (40 al 70), las temperaturas de degradación son relativamente más bajas que la del SBR Puro, para las relaciones intermedias, la temperatura de degradación sufre poco cambios con valores superiores a la degradación del SBR puro y similares al caucho vulcanizado industrialmente, y por último, las relación alta de concentraciones en el cual tiende al valor de la temperatura del SBR Puro.

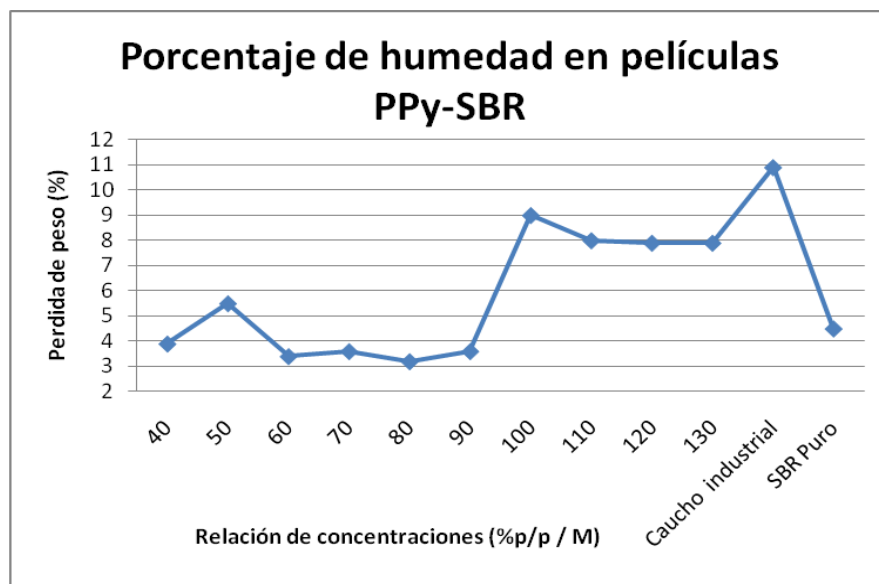
Tabla 5.1 Zonas de pérdida de peso en Termogravimetría- Ambiente oxidante.

Relación de Concentración SBR/Py (% p/p / M)	ZONAS DE PÉRDIDA DE MASA							
	Zona 1		Zona 2		Zona 3		Zona 4	
	Rango Temp. (°C)	% pérdida de masa acumulado	Rango Temp. (°C)	% pérdida de masa acumulado	Rango Temp. (°C)	% pérdida de masa acumulado	temperatura (°C)	% pérdida de masa Acumulado
40	28-56	1.9	56-143	3.9	143-195	4.5	385	26.3
50	27-97	2.9	56-213	5.5	231-259	9.2	386	25.5
60	25-45	1.0	45-100	3.4	100-274	11	365	20.9
70	26-57	0.9	57-126	3.6	126-326	6.5	371	25.7
80	24-41	0.4	41-106	3.2	106-275	9.8	392	24.2
90	26-59	1.1	59-141	3.6	140-284	10.6	386	22.4
100	32-92	0.9	92-287	9.0	284-385	20.8	385	22.3
110	32-94	1.3	94-290	8.0	290-368	17	387	22.5
120	32-90	0.7	90-289	7,9	289-326	11	388	21.8
130	32-98	0.8	98-289	7.9	289-377	15.9	377	18.36
Caucho industrial	32-108	1.4	108-299	10.9	299-329	17.5	390	32
SBR Puro	25-126	0.48	126-313	4.5	313-347.	5.9	378	13.0

En forma general, se denota la influencia en la temperatura de degradación del PPy a medida que la relación de concentraciones aumenta, mejorando la resistencia térmica de las diferentes películas de PPy-SBR inclusive mayores a los valores del SBR Puro.

Al analizar el porcentaje de humedad de las películas (figura 5.6) se pueden ver claramente dos regiones, la primera entre las relaciones 40 y 90 con menor porcentaje de pérdida de peso debida al agua entre las moléculas y/o connata y valor similar al del SBR Puro, y la segunda entre 100 y 130 con mayor pérdida de humedad; en ambos casos la cantidad de humedad porcentual es menor a la del caucho vulcanizado industrialmente.

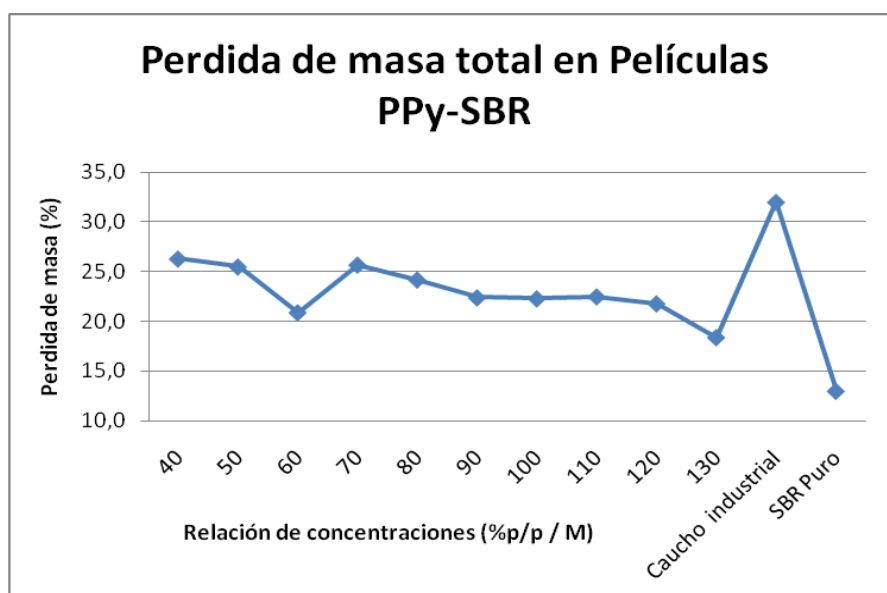
Figura 5.6 Porcentaje de pérdida de humedad en películas PPy-SBR ambiente oxidante.



La figura 5.6 permite mostrar como el aumento de la concentración de SBR le transfiere mayor capacidad de adsorción de humedad a las películas de PPy sintetizadas.

Para analizar el porcentaje de masa perdido en la cuarta zona por degradación térmica, se construyó la figura 5.7.

Figura 5.7 Pérdida de masa total en películas PPy-SBR ambiente oxidante.



A medida que la relación de concentraciones de SBR aumenta disminuye el porcentaje de peso perdido (figura 5.7), sigue la tendencia hacia el valor del SBR puro, es importante anotar que las mayores pérdidas las presenta el caucho vulcanizado.

Si comparamos las temperaturas de degradación con el porcentaje de pérdida de peso, es fácil notar que aunque el caucho vulcanizado industrialmente presenta mayor temperatura de inicio de degradación, también presenta la mayor pérdida de peso.

Es de notar que las películas generadas a relaciones entre 80 y 120 tienen similares temperaturas de inicio de degradación, pero la pérdida de peso varía hasta en un 5%.

Termogravimetría (TGA) en ambiente Inerte (N₂)

La termogravimetría se realizó utilizando nitrógeno como gas de arrastre de los volátiles y como gas en el medio (ambiente inerte). En todos los casos, las muestras se deshidrataron previamente por medio de un barrido realizado en el mismo equipo a una rata de 5 °C/min, variando la temperatura desde el ambiente hasta los 120°C y manteniendo una isoterma a 120 °C por 10 minutos.

En la figura 5.8 se muestran los termogramas obtenidos de las diferentes muestras de PPy-SBR, a diferencia del termograma en ambiente oxidante, se determinaron tres (3) zonas definidas, la primera zona debida a la pérdida de masa de la humedad presente superficial y agua connata, la segunda zona debida a los procesos de volatilización y la última zona correspondiente a la degradación térmica.

También se puede analizar de la figura 5.9, que los datos correspondientes a la temperatura de degradación térmica tienden a aumentar su valor en la medida que se aumenta la concentración de SBR en la solución de partida, a excepción de la relación 140 donde se presenta el menor de las temperaturas de inicio de degradación. Es de anotar que las relaciones 120 y 130 presentan valores mayores que las temperaturas de inicio de degradación inclusive mayores a las del SBR Puro y caucho vulcanizado.

Figura 5.8 Resultados termogravimetría en ambiente inerte en Películas PPy-SBR

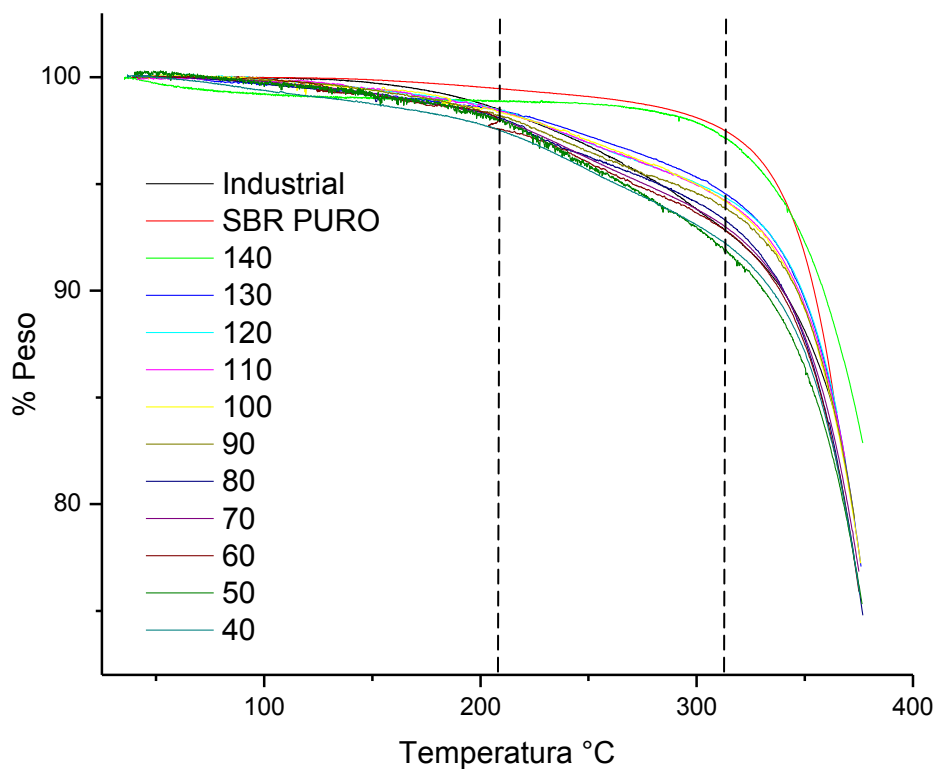
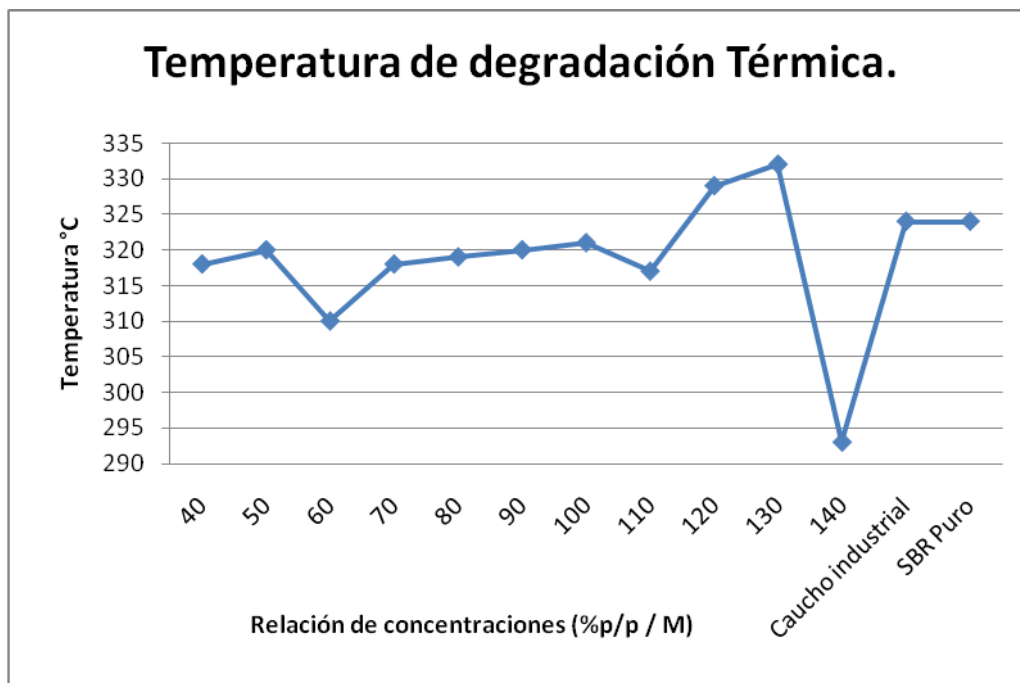


Figura 5.9 Temperatura de degradación térmica Vs Relación de concentraciones PPy-SBR ambiente inerte.



En la tabla 5.2 se puede apreciar los diferentes valores en porcentaje acumulado de pérdida de masa en las tres zonas determinadas en la termogravimetría en atmósfera inerte, y los rangos de temperaturas en los cuales sucede. Es de anotar que la temperatura más baja de las muestras de PPy-SBR en la cual empieza la degradación térmica sucede en la relación 140 con un valor de 293 °C, esta temperatura es mayor que la temperatura inicial de degradación térmica del PPy, pero menor que la temperatura de inicio de la degradación térmica del SBR puro a los 324 °C y la del Caucho Vulcanizado igualmente a 324 °C, para ambos casos en ambiente inerte.

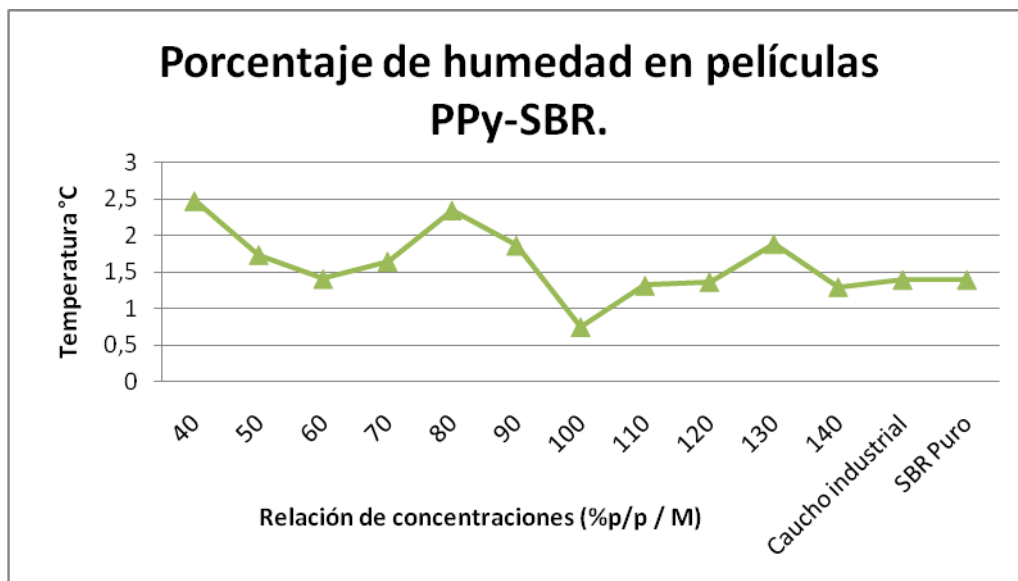
Tabla 5.2 Zonas de pérdida de peso en termogravimetría-Ambiente inerte.

Relación de Concentración SBR/Py (% p/p / M)	ZONAS DE PÉRDIDA DE MASA					
	Zona 1		Zona 2		Zona 3	
	Rango Temp. (°C)	% pérdida de masa acumulada	Rango Temp. (°C)	% pérdida de masa acumulada	temperatura (°C)	% pérdida de masa acumulada
40	38-208	2.48	208-318	8.22	318	25.21
50	38-192	1.74	192-320	8.85	320	24.69
60	38-189	1.41	189-310	6.93	310	22.78
70	38-198	1.65	198-318	7.38	318	24.11
80	38-220	2.35	220-319	7.22	319	23.16
90	38-212	1.87	212-320	6.61	320	22.92
100	38-176	0.75	176-321	6.38	321	21.20
110	38-199	1.32	199-317	6.02	317	17.81
120	38-202	1.37	202-329	6.82	329	17.14
130	38-224	1.89	224-332	7.9	332	16.08
140	38-293	1.30	---	---	293	15.73
SBR industrial	38-171	1.40	171-324	6.7	324	20.67
SBR Puro	38-324	1.40	---	---	324	15.55

En forma general, se denota la influencia en la temperatura de degradación del PPy a medida que la relación de concentraciones aumenta, mejorando la resistencia térmica de las diferentes películas de PPy-SBR inclusive mayores a los valores del SBR Puro.

En la figura 5.10 se observa que el valor de pérdida de peso por humedad varía entre de 0.75% y 2.48%. Las relaciones con mayores pérdidas de peso por pérdida de humedad son las relaciones 40 y 80, y la relación con menor pérdida de humedad es la relación 100, mientras que las relaciones 60, 110, 120 y 140 presentan pérdidas de humedad similares a las del SBR puro y caucho vulcanizado (1.4%).

Figura 5.10. Porcentaje de pérdida de humedad películas PPy-SBR ambiente inerte.



De la figura 5.11, se determina que al aumenta la relación de concentraciones de SBR disminuye el porcentaje de peso perdido, sigue la tendencia hacia el valor del SBR puro, es importante anotar que las mayores pérdidas la presenta la relación 40. Este mismo comportamiento fue posible obtenerla cuando se trabajo en ambiente oxidante, por lo tanto, la tendencia en ambos casos si depende de la relación de concentración trabajada.

Al observar la figura 5.12 encontramos el seudo-diagrama de fases de las películas obtenidas, determinando tres zonas definidas, la primera a bajas relaciones de concentraciones (entre 40 y 70) en el cual no se encuentra anomalías termicas, la segunda a concentraciones medias (80 a 110) donde solo se determina una sola anomalía y la última zona comprendida a relaciones mayores (120 a 140 y SBR) donde se determinaron dos anomalías. Es importante denotar que las películas de caucho vulcanizado industrialmente es el unico que presenta tres anomalías termicas.

Podemos determinar como la influencia de la concentración de SBR afecta las fases de las películas PPy-SBR generadas, mientras a bajas concentraciones la tendencia es debida a la influencia del PPy, a altas concentraciones, la tendencia la influencia el SBR, llegando a comportamientos similares al SBR puro.

Figura 5.11. Porcentaje de absorción de humedad películas PPy-SBR ambiente inerte.

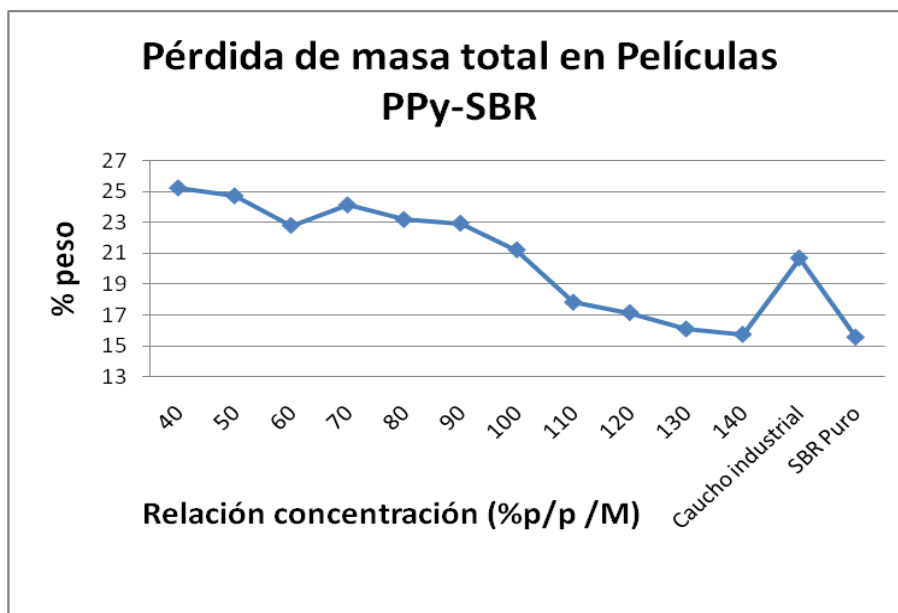
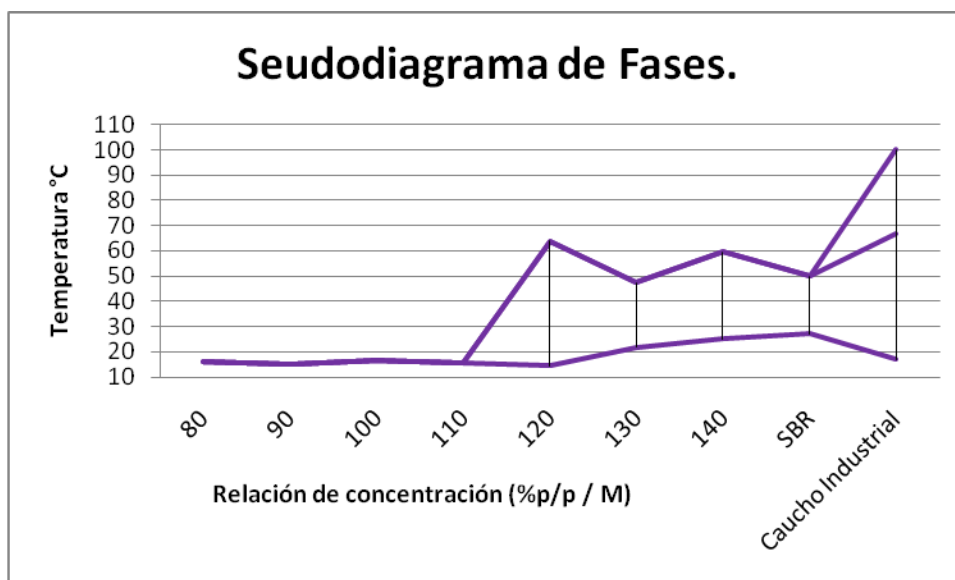


Figura 5.12 Seudo-diagrama de fases.



5.3 PROPIEDADES ELÉCTRICA.

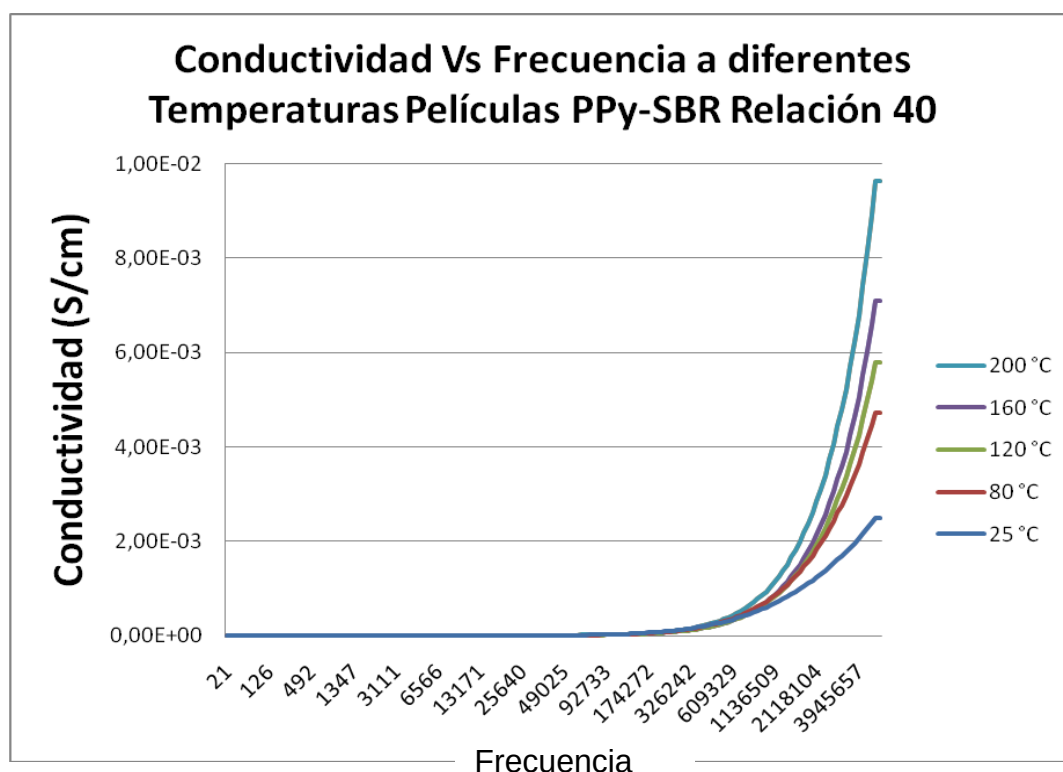
Las pruebas de análisis eléctricas se realizaron determinando la influencia de la temperatura, frecuencia y relación de concentraciones en la conductividad eléctrica.

En las diferentes figuras obtenidas, es apreciable la dependencia de la conductividad en forma exponencial o tipo arrenius de la temperatura y frecuencias.

En la figura 5.13 se representa la variación de la conductividad para la relación de concentración 40 en función de la temperatura, medido en ambiente constante de nitrógeno, a las temperaturas de 25, 80, 120, 160 y 200°C.

De la figura 5.13 se puede determinar la influencia de la temperatura en el comportamiento de la conductividad eléctrica, la cual sigue un comportamiento tipo exponencial y se reproduce en todas las relaciones trabajadas y las cuales se anexan al final para mayor soporte.

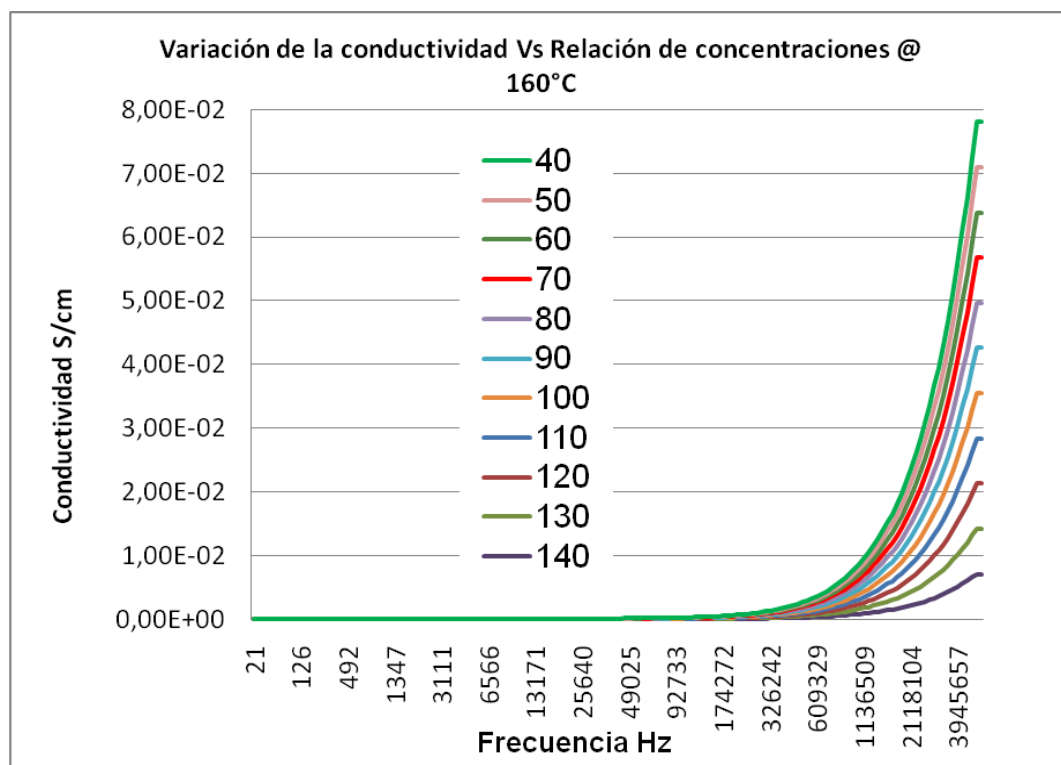
Figura 5.13 Variación de la conductividad con la frecuencia a diferentes temperaturas para la relación de concentraciones 40.



A todas las temperaturas estudiadas la dependencia tipo exponencial entre la conductividad y la frecuencia se . Los valores experimentales de la conductividad de estas muestras varían entre 10^{-6} y 10^{-2} S/cm dependiendo de la temperatura estudiada.

Para bajas frecuencias, la conductividad aumenta al aumentar la temperatura, si bien los valores de conductividad alcanzados en el intervalo de temperatura son pequeños, al aumentar la temperatura por encima del ambiente se observa un acrecimiento significativo de los valores de conductividad.

Figura 5.14 Variación de la conductividad con la frecuencia a diferentes relaciones de concentraciones a 160 °C.

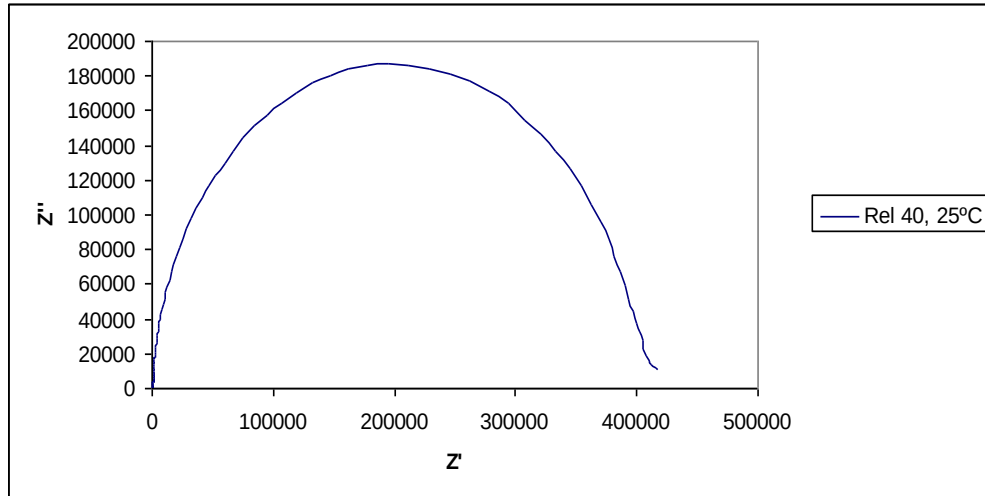


En la figura 5.14 se muestra la influencia que la concentración de SBR tiene sobre la conductividad de las películas de polipirrol. Para una mayor concentración de SBR se observa un descenso en el perfil de conductividades. La presencia de SBR en las películas de polipirrol favorece fenómenos opuestos a la transferencia electrónica.

De la figura 5.15 se observa el diagrama de fase de la relación 40, este diagrama está formado por un semicírculo de radio amplio que intercepta al eje real a

valores de frecuencia altos, este valor de corte nos representa la resistencia que presenta el material analizado.

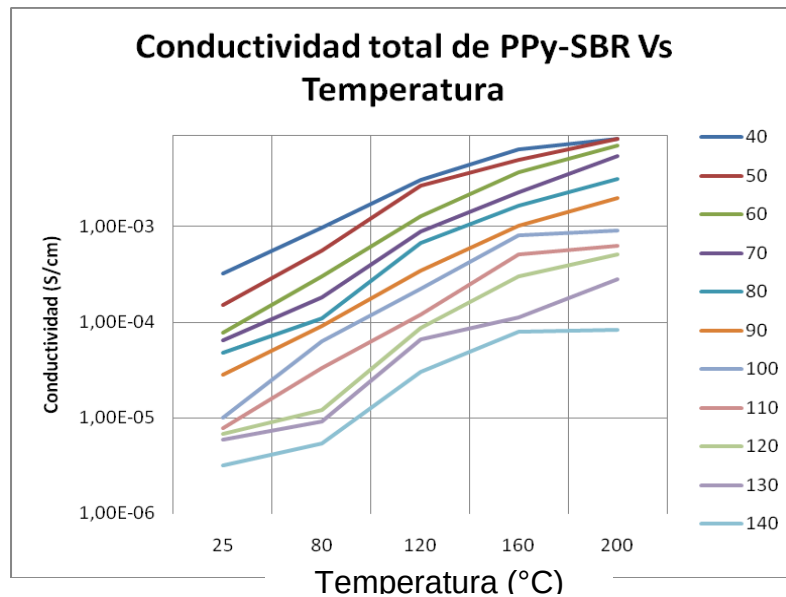
Figura 5.15 Diagrama de impedancia compleja: PPy-SBR Rel. 40 a 25°C



Un Comportamiento similar se puede observar en los diagramas de impedancia para las muestras con relaciones entre 40 y 140, y de los valores de la resistencia es posible obtener con la ecuación 1 el valor de la conductividad general de la películas trabajas, las cuales se exponen en la figura 5.16, determinando que la concentración del SBR afecta el desempeño de la conductividad eléctrica, que a medida que aumenta la temperatura las moléculas se encuentran en mayor actividad por la energía ganada, lo que se ve reflejado en un movimiento mayor y un aumento de la conductividad con el aumento de la temperatura. Caso similar con la dependencia de la frecuencia, que aumenta las posibilidades de transporte de electrones dentro del material en la medida que la frecuencia aumenta.

De la grafica 5.16 se resume todos los procesos seguidos en el estudio eléctrico, ya que se puede determinar como el aumento de la relación de concentraciones afecta con la disminución del valor de conductividad y como la temperatura beneficia el proceso de conducción eléctrica en las películas de PPy-SBR sintetizadas.

Figura 5.16 Variación de conductividad de películas con la relación de concentraciones y temperatura.



5.4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

En la figura 5.17, se muestran las curvas carga desplazamiento para la nanoindentación de los películas de PPy-SBR a diferentes relaciones de concentración, mostrando que la película de relación 120 tiene mayor pendiente de descarga, lo que indica un alto módulo de elasticidad con respecto a las demás curvas de 50 y 80 en concentración, así mismo menores profundidades de penetración indican mayor dureza, este hecho es dilucidado a partir de la ecuación 3, de la teoría de Oliver et al (Meza, 1993)

Así mismo en la figura 5.18 se puede apreciar este comportamiento en comparación con el SBR puro y el caucho vulcanizado industrial, dilucidando que las películas producidas por la técnica de electropolimerización tienen mayores valores de módulo de elasticidad y dureza (E y H) pero menores áreas bajo sus curvas lo que implica menor almacenamiento de energía frente a una carga mecánica.

Figura 5.17. Curvas Carga desplazamiento para la indentación de los películas a 50, 80 y 120 a 50mN.

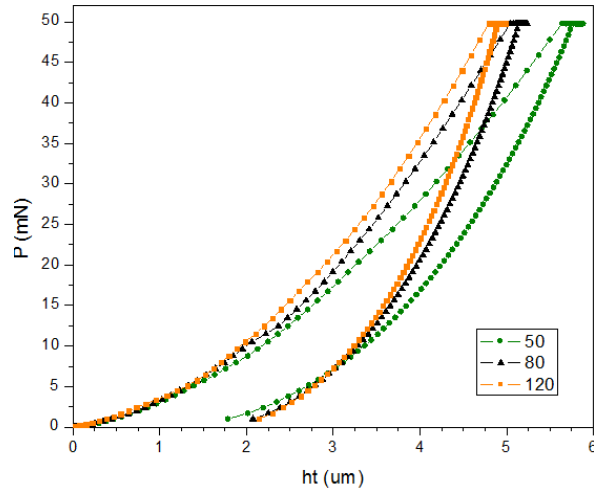
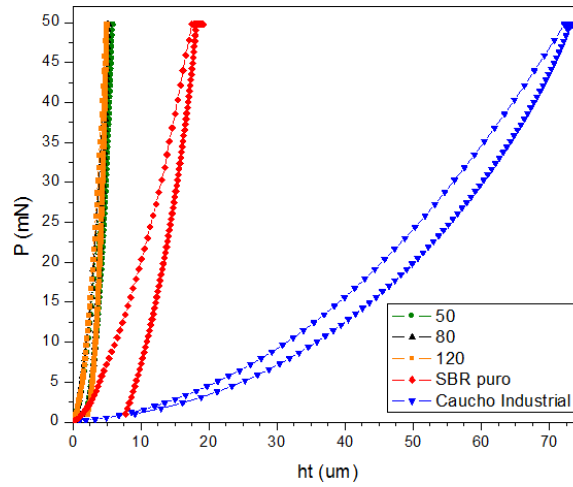


Figura 5.18. Curvas Carga desplazamiento para la indentación de los películas a 50, 80, 120, SBR Puro y Caucho industrial a 50mN



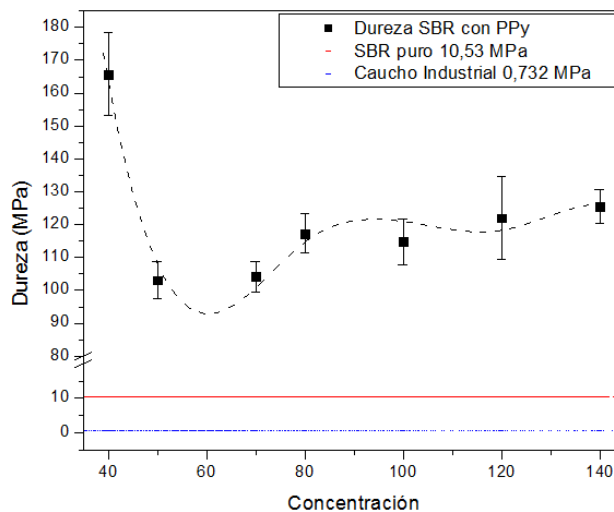
Los valores medios de dureza y modulo de elasticidad, para las películas estudiadas así como las energías plásticas elásticas y porcentaje de recuperación se encuentran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Valores medios de dureza, módulo de elasticidad, Energías plásticas, elásticas y porcentaje de recuperación de las películas a las concentraciones estudiadas.

	40	50	70	80	100	120	140	SBR Puro	Caucho Industrial
H (MPa)	165,75	103,05	104,23	117,29	114,75	122,00	125,50	10,53	0,73
E (GPa)	1,29	0,72	0,39	1,02	1,00	1,19	1,03	0,07	0,01
Ue (nJ)	56,03	78,57	127,50	59,41	60,10	52,48	60,25	258,33	1137,50
Up (nJ)	30,83	40,05	29,18	40,37	39,78	40,54	40,48	148,33	183,62
% de Recup.	25,03	27,02	41,64	23,10	23,05	20,95	24,21	27,07	31,48

La dureza de las películas depende directamente de la estructura molecular que presenta el elastómero o la película de caucho obtenida a diferente concentración, exponiendo el PPy-SBR una estructura con mayor dureza a medida que la relación de concentración aumentaba, encontrando que inclusive, la dureza presentada por las películas de PPy-SBR es mayor en comparación a el SBR puro y el caucho vulcanizado industrialmente.

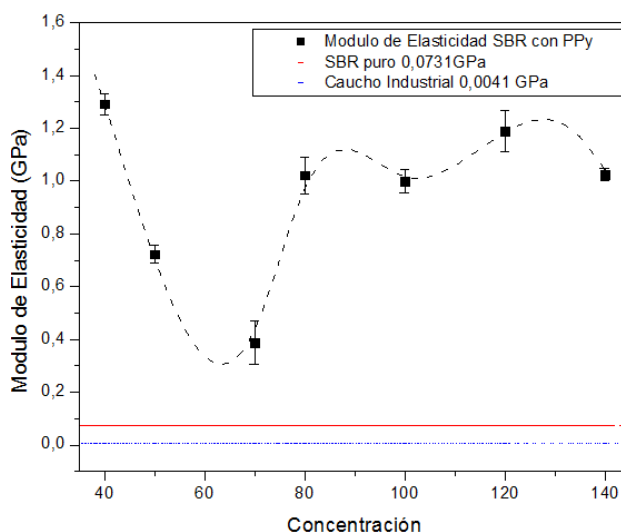
Figura 5.19 Comportamiento de la dureza al variar la concentración de SBR/Py vs caucho vulcanizado industrial y SBR puro



En la figura 5.19, se muestra la dureza de las películas de PPy-SBR en función de la concentración; a una relación de concentración de 40 presenta un alto valor de dureza, esto es atribuido a que es la relación con la mayor cantidad de Py presente en la solución donde se obtiene, por lo tanto, la película sintetizada tiene mayor presencia de cadenas poliméricas de Polipirrol, y cuando se aumentan las relaciones de concentraciones de 50 a 140 se observa una disminución de dureza que tiende a estabilizarse a mayor cantidad de SBR, observando que aunque el SBR puro presenta una dureza del 10,53 MPa, las películas tienden a estabilizarse sin que bajen de un valor promedio de dureza del de 110 MPa, resultando que la unión electroquímica del Py y el SBR mejora la dureza en el SBR.

En la figura 5.20, se muestra el módulo de elasticidad en función de la relación de concentración en proceso. Al aumentar la concentración de SBR se observa un comportamiento similar que la dureza (Figura 5.19), el comportamiento mecánico sugiere que las estructuras de reticulación son mayor en relación 40 y con mayor periodicidad, esto atribuido a la mayor cantidad de Py, mientras que para las relaciones de 80 a 140 tienden a estabilizarse en un valor promedio de 1,1 GPa, encontrando que de igual forma y en comparación con el SBR puro y el caucho vulcanizado, presenta mayores reticulaciones soportadas en las cadenas de Polipirrol creadas.

Figura 5.20 Comportamiento del módulo de elasticidad al variar la concentración de SBR/Py vs caucho vulcanizado industrial y SBR puro.



En la figura 5.21 se observa que se almacena menor energía en los sistemas producidos por el método electroquímico, lo que indica mayor reticulación entre cadenas y con menor periodicidad con respecto al SBR puro y al caucho industrial.

La energía disipada plásticamente por los sistemas es evidenciada en la comparación de la figura 5.22 donde se observa que las películas producidas debido a su rigidez (altos módulos de elasticidad) no almacenan mucha energía por flujo plástico en comparación con SBR puro y el Caucho industrial.

Figura 5.21. Almacenamiento de energía elástica a la carga aplicada al variar la concentración de SBR/Py vs caucho vulcanizado industrial y SBR puro

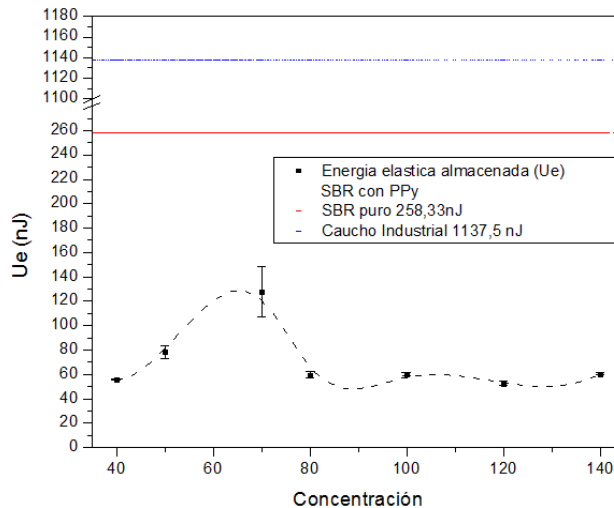
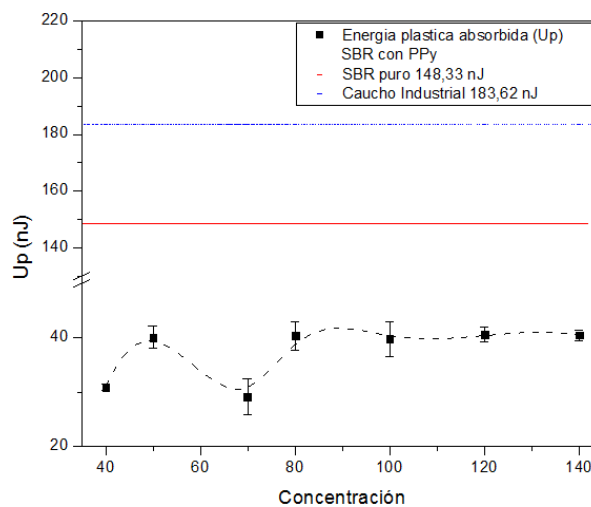
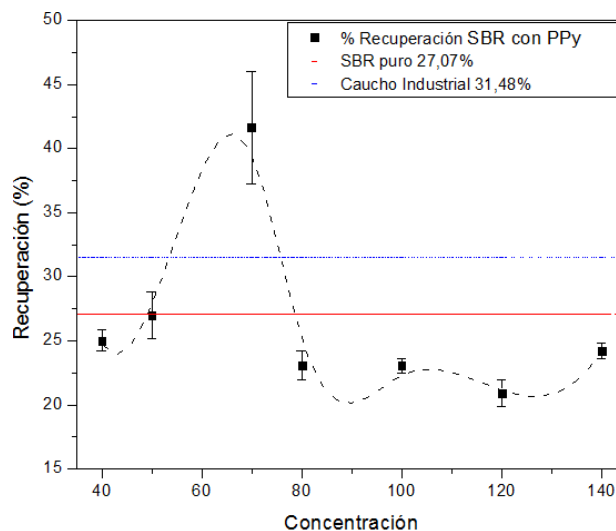


Figura 5.22 Energía plástica absorbida a la carga aplicada al variar la concentración de SBR/Py vs caucho vulcanizado industrial y SBR puro



En la figura 5.23 se observa el comportamiento de recuperación a la deformación, esto indica inicialmente que todos los sistemas estudiados son efectivamente elastomericos con porcentajes de recuperación mayores al 20%, y comparados con el SBR puro y el caucho vulcanizado son menores, ya que al generar más cadenas poliméricas de polipirrol baja la cantidad de recuperación sin que se pierda su característica mecánica elastomerica.

Figura 5.23 Porcentaje de recuperación a la carga aplicada al variar la concentración SBR/Py vs caucho vulcanizado industrial y SBR puro



6. CONCLUSIONES.

- ✓ La concentración inicial de SBR es determinante en el aumento de la estabilidad térmica de las películas de PPy-SBR, aumentando la temperatura de degradación a valores superiores de 365 y 293 °C en ambiente oxidante e inerte respectivamente comparado con los 260 °C que se reporta el PPy.
- ✓ Se construyó el pseudo-diagrama de fases que presenta tres zonas diferentes de fases, la primera a relaciones entre 40 y 70 sin presencia de anomalías térmicas, la segunda zona comprendida entre 80 y 110 que presenta una anomalía y la tercer zona a relaciones entre 120 y 140 que presenta dos anomalías térmicas.
- ✓ La conductividad eléctrica de las películas de PPy-SBR tienen un comportamiento tipo exponencial con respecto a la frecuencia aplicada.
- ✓ La conductividad eléctrica disminuye con el aumento de la concentración inicial de SBR y aumenta proporcionalmente a la temperatura expuesta.
- ✓ El aumento de la concentración de SBR en las películas de PPy-SBR obtenidas, transfiere un mayor valor del módulo de elasticidad y dureza comparado con el SBR puro y caucho vulcanizado industrialmente.
- ✓ Se encontró que las energías elásticas y las plásticas son menores a las del SBR puro y caucho vulcanizado industrialmente a medida que la concentración de SBR aumenta en las soluciones de síntesis. lo que indica mayor reticulación entre cadenas y con menor periodicidad con respecto al SBR puro y al caucho industrial.
- ✓ Las películas obtenidas de PPy-SBR conservan las características elastoméricas influencia del SBR, presenta mayor reticulaciones de cadenas pero con menos periodicidad.

7. RECOMENDACIONES.

Como parte de la mejoría continúa del proceso investigativo, los autores de la presente tesis recomiendan:

- ✓ La realización de estudios posteriores con análisis espectrales como FT-IR, XPS y SEM con el fin de determinar las estructuras químicas y la influencia de SBR en las estructuras obtenidas.
- ✓ Desarrollar investigaciones tendientes a escalar el proceso electroquímico con el fin de buscar aplicaciones más industriales.
- ✓ La utilización de aplicaciones de métodos matemáticos y computacionales para la simulación del crecimiento y características de algunas propiedades mecánicas con el fin de obtener mejoras en los procesos de síntesis.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Albella, J. M. “*Láminas Delgadas y Películas*”. Consejo Superior de Investigación Científica (CSIC). Madrid España 2003. p. 532 – 533.

Albinsson. I, “Dielectric and conductivity studies of polymer electrolytes”, Department of Physics-Chalmers University of Technology and University of Gothenburg, 1994.

Arribas, C. “*Investigación de Nuevos Materiales Conductores: Polipirrol Crecido En Polímeros Sulfonados*” Tesis de Doctorado Universidad complutense de Madrid. Madrid, 1996

Baizar, M. M. “*Organic Electrochemistry*”, (cap 1), Marcel Dekker INC, New York.1999

Buckley. L.J. Eashoo. M. “Polypyrrole-coated fibers as microwave and millimeterwave obscurants”, Synth. Met. 78. 1996, 1-6.

Camargo-Amado, R. “*Estudio de la Electropolimerización de Pirrol en Presencia de PS, PSS y SBR*”, Tesis de Maestría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 1998.

Carrillo, I. “*polímeros conductores de Polifurano. Síntesis y Caracterización Electroquímica, Estructura y Morfología*” Tesis de maestría, universidad complutense de Madrid. Madrid, 1996

Davide, T, Zbigniewb, B. “*Linking structure and nanomechanical properties via instrumented nanoindentations on well-defined and fine-tuned morphology poly(ethylene)*” Polymer 50 (2009) 1939–1947

Díaz. A. F, Kanazawa. K, “Electrochemical Polymerization of Pyrrole”. J.C.S. Chem. Comm. 1979, 635-636.

Díaz. M, Rojas A. and Vera E.. *Síntesis electroquímica y caracterización eléctrica de polímeros conductores a partir de pirrol*. Revista colombiana de física. (37), 2005, 1-4.

Gweon Heo, D Hoon Lee and K. Hong Kim, “Electropolymerization and physicochemical properties of Polypyrrole p-Toluenesulfonate” *J. App. Pol. Sc.*, 54, 1994, 849-857

Kaplin. D and Qutubuddin. S, "Electrochemically synthesized polypyrrole films: effects of polymerization potential and electrolyte type", *Polymer*, 36. 1995, 1275-1286.

Lange. U, Roznyatovskaya. N, Mirsky. Vladimir, "Conducting polymers in chemical sensors and arrays" *Analytica Chimica Acta*, 614, 2008. 1-26.

Maturana, P. "Síntesis electroquímica y caracterización térmica de polipirrol-SBR (PPy-SBR) bajo atmosfera inerte (Nitrógeno)" Tesis pregrado, Universidad del Valle. Cali, 2008.

Meza. J.M, Chávez. C, Vélez. J.M. "Indentation techniques: mechanical properties measurement of ceramics" *Dyna*, Año 73, Nro. 149, pp. 81-93. Medellín – Colombia.

Otero, T. F. Bengoechea, M. "*In situ* Absorption-reflection study of polypyrrolr composites-switching stability", *Electrochimica Acta*, 41, 11/12, **1996**, 1872-1876.

Owen, J. R. *Electrochemical Science and Technology of polymers*, R. F. Linford(Ed.), Elseiver Applied Science, London, 1987

Radhakrishnan, S. Saini, D. R. "*Structure and Electrical Properties of Polypyrrol-Thermoplastic Elastomer Blends*" *Polymer Int* 34(1994) 111-117
Spengler, E. Margarit I. C. P. and Mattos R., *Electrochimica Acta*, 38, 14, **1993**, 1999-2003.

Sun. Y and Ruckenstein. E, "Polypyrrole-bearing conductive composite prepared by an inverted emulsion pathway involving nonionic surfactants", *Synthetic Metals*. 72. 1995, 261-267

Ruckenstein. E and Hong. L. "inverted emulsion pathways To conductive polymers", Patente 5.508.348- 1996

Vortyntsev, M. A. Vieil E. and Heinze, J. *Electrochimica Acta*, 41, 11/12, 1996, 1913-1920.

Warren. M.R and Madden. J.J. "A structural, electronic and electrochemical study of polypyrrole as a function of oxidation state", *Synthetic Metals*, 156. 2006, 724-730.

Yepes-Martínez, J." *Electropolimerización de Pirrol en Presencia de SBR*", Tesis de Pregrado, Universidad del Valle, Cali, 2006

**ANEXO 1:
FIGURAS DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICAS.**

