

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES



TESIS

MATERIALES COMPUESTOS CON PROPIEDADES CONDUCTORAS A PARTIR DE
PANI/OMMT/TPE

Que para obtener el Grado de
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta
M. en C. Claudia María De León Almazán
D07070547

Director de Tesis
Dr. José Luis Rivera Armenta

Co-Director de Tesis
Dr. Iván Alziri Estrada Moreno



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tamps; a **21 de Febrero de 2019**

OFICIO No.: U3.035/19
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS.

M.C. CLAUDIA MARÍA DE LEÓN ALMAZÁN
NO. DE CONTROL D07070547
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARIO:	DR. IVÁN ALZIRI ESTRADA MORENO
VOCAL 1:	DR. RICARDO GARCÍA ALAMILLA
VOCAL 2:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
VOCAL 3:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
DIRECTOR DE TESIS:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. IVÁN ALZIRI ESTRADA MORENO

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"MATERIALES COMPUESTOS CON PROPIEDADES CONDUCTORAS A PARTIR DE PANI/OMMT/TPE"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

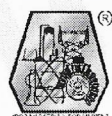
Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"

DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta
JAMB 'RDOM 'jar



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, e-mail: dir01_cdmadero@tecnm.mx

www.tecnm.mx | www.cdmadero.tecnm.mx

Índice General

	Página
Índice General.....	3
Índice de Figuras.....	6
Índice de Tablas	9
Índice de Ecuaciones.....	9
Agradecimientos	10
Dedicatoria.....	12
Resumen.....	13
Abstract.....	14
Introducción	15
Objetivo General.....	17
Objetivos Específicos.....	17
Justificación	18
1. Marco Teórico.....	19
1.1. Polímeros conductores	19
1.1.1. Orígenes	19
1.1.2. Definición	19
1.1.3. PANi	20
1.1.3.1. Historia	21
1.1.3.2. Síntesis.....	21
1.1.3.3. Propiedades.....	24
1.1.3.3.1. Solubilidad.....	24
1.1.3.3.2. Conductividad eléctrica	25
1.2. Arcillas	27
1.2.1. Clasificación de arcillas	27
1.2.2. Modificación de arcillas; organofilización	28
1.2.3. Montmorillonita (MMT).....	29
1.2.3.1. Cloisite 15A.....	30
1.3. Elastómeros termoplásticos (TPE).....	31
1.3.1. Estireno-Butileno-Etileno-Estireno (SEBS)	33
1.4. Materiales compuestos	33
1.4.1. Nanocompuestos.....	34

1.5.	Antecedentes	36
1.5.1.	Materiales compuestos PANi/TPE	36
1.5.2.	Materiales compuestos PANi/arcilla	37
1.5.3.	Materiales compuestos PANi/arcilla/elastómero	40
1.6.	Técnicas de caracterización.....	41
1.6.1.	Espectroscopía Raman	41
1.6.3.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	42
1.6.4.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	43
1.6.5.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	44
1.6.7.	Conductividad eléctrica	46
1.6.8.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	47
1.6.9.	Prueba de aplicación: Impresión 3D	50
2.	Metodología	52
2.1.	Materiales y reactivos.....	53
2.2.	Síntesis de PANi-HCl/OMMT	55
2.3.	Síntesis de PANi-DBSA/OMMT	55
2.4.	Preparación de PANi/OMMT/SEBS	56
2.5.	Diseño experimental.....	56
2.6.	Caracterización de los materiales compuestos	58
2.6.1.	Espectroscopía Raman	58
2.6.2.	Difracción de Rayos X (DRX).....	58
2.6.3.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	59
2.6.4.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	60
2.6.5.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	60
2.6.6.	Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	60
2.6.7.	Conductividad eléctrica. Método de las cuatro puntas	60
2.6.8.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	60
2.6.9.	Prueba de aplicación: Impresión 3D	61
3.	Resultados	62
3.1.	Preparación de materiales PANi/OMMT/TPE.....	62
3.1.1.	Síntesis de PNCs	62
3.1.2.	Mezclado mecánico	64
3.2.	Caracterización PNCs	66
3.2.1.	Espectroscopía Raman	66

3.2.2.	Difracción de Rayos X (DRX).....	69
3.2.3.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	71
3.2.4.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	74
3.2.5.	Conductividad Eléctrica.....	74
3.3.	Caracterización PANi/OMMT/TPE.....	78
3.3.1.	Espectroscopía Raman	78
3.3.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	80
3.3.3.	Análisis Termogravimétrico (TGA)	82
3.3.4.	Análisis Dinámico Mecánico (DMA).....	84
3.3.5.	Conductividad Eléctrica.....	89
3.3.6.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	91
3.3.7.	Prueba de aplicación; Impresión 3D	98
	Conclusiones	100
	Bibliografía	102
	Contribuciones	114
	Anexo 1. Participación en congresos	115
	Anexo 2. Publicación en <i>Synthetic Metals</i>	116
	Anexo 3. Publicación en <i>Microscopy and Microanalysis</i>	123
	Anexo 4. Carta de aceptación colaboración Polymat UPV/EHU	125

Índice de Figuras

No. de Figura	Página
1.1. Estructura de la cadena de PANi de acuerdo a sus estados de oxidación [22].....	20
1.2. Mecanismo de síntesis de PANi [20].....	23
1.3. Proceso de dopaje de PANi mediante la química ácido – base [23].....	25
1.4. Representación esquemática del modelo de conducción de la PANi [26]	26
1.5. Clasificación de las arcillas naturales [29,31].....	28
1.6. Proceso de organofilización de una arcilla natural	29
1.7. Estructura molecular de la arcilla montmorillonita natural.	30
1.8. Fórmula química del organomodificador de la arcilla Cloisite® 15A [36].....	31
1.9. Estructura en bloque de los TPE [37]	32
1.10. Estructura molecular del copolímero tribloque SEBS [42]	33
1.11. Representación esquemática de la Ley de Bragg [65]	43
1.12. Principio de operación de la técnica de DMA [66].....	44
1.13. Diagrama de una curva típica de esfuerzo-deformación [66]	45
1.14. Parámetros mecánicos de la técnica DMA [66].....	46
1.15. Esquema de un arreglo de cuatro puntas para medición de la conductividad eléctrica de materiales semiconductores [67].....	46
1.16. Diagrama de Nyquist para un circuito equivalente de Randles [68]	49
1.17. Esquema del funcionamiento de una impresora 3D [73].....	50
2.1. Diagrama de la metodología de desarrollo de los materiales PANi/OMMT/TPE	52
2.2. Ruta de síntesis de los PCNs precursores de PANi/OMMT/TPE	53
2.3. Diseño e instalación de equipo para síntesis de PNCs.....	54
2.4. Procedimiento de síntesis de los precursores PANi/OMMT	55
2.5. Variables y niveles del diseño experimental de los materiales PANi/OMMT/TPE.....	57
3.1. Cambios de coloración durante la polimerización oxidativa de anilina	62
3.2. Proceso de mezclado mecánico y obtención de compuestos PANi/OMMT/TPE	64
3.3. Espectros Raman de los PNCs dopados con HCl	67
3.4. Espectros Raman de los PNCs dopados con DBSA	68
3.5. Difractogramas de Rayos X en escala 2 θ de los PNCs dopados con HCl.....	70

3.6. Difractogramas de Rayos X en escala 2θ de los PNCs dopados con DBSA.....	70
3.7. Micrografías SEM de PANi y los PNCs del bloque 1 a 30,000x (100 nm)	72
3.8. Micrografías SEM de PANi y los PNCs del bloque 3 a 30,000x (100 nm)	73
3.9. Micrografías TEM de los PNCs del bloque experimental 1 a 10,000x	75
3.10. Micrografías TEM de los PNCs del bloque experimental 1 a 50,000x	76
3.11. Conductividad eléctrica en S/cm de PANi y los PNCs del bloque 1.....	76
3.12. Conductividad eléctrica en S/cm de los PNCs del bloque 3.....	78
3.13. Espectros Raman de los compuestos PANi/OMMT/TPE dopados con HCl.....	79
3.14. Espectros Raman de los compuestos PANi/OMMT/TPE dopados con DBSA.....	79
3.15. Micrografías SEM de PANi/OMMT/TPE del bloque experimental 2 a 10,000x	81
3.16. Micrografías SEM de PANi/OMMT/TPE a 1000x, procesados a alta temperatura (bloque 2) y baja temperatura (bloque 5).....	82
3.17. Termograma TGA de los materiales PANi/OMMT/TPE bloque 2 dopados con a) HCl y b) DBSA.....	83
3.18. Termograma DMA de la señal Tan δ de PANi/OMMT/TPE del bloque 2 dopados con a) HCl, b) DBSA y del c) SEBS	85
3.19. Termograma DMA de la señal del Módulo de almacenamiento de PANi/OMMT/TPE bloque 2.....	86
3.20. Termograma DMA de la señal Tan δ de PANi/OMMT/TPE del bloque 5	87
3.21. Termograma DMA de la señal de Módulo de almacenamiento de PANi/OMMT/TPE bloque 5.....	87
3.22. Conductividad eléctrica en S/cm de PANi/OMMT/TPE del bloque 4.....	90
3.23. Conductividad eléctrica en S/cm de PANi/OMMT/TPE del bloque 5.....	91
3.24. Diagrama de Nyquist de los materiales PANi/OMMT/TPE con 10% PNC.....	92
3.25. Diagrama de Nyquist de los materiales PANi/OMMT/TPE con 15% PNC.....	92
3.26. Diagrama de Nyquist de los materiales PANi/OMMT/TPE con 20% PNC.....	93
3.27. Diagrama de Nyquist de los materiales PANi/OMMT/TPE con 30% PNC.....	93
3.28. Diagrama de Nyquist del modelo de Maxwell-Wagner y su respectivo circuito equivalente [106]	94
3.29. Conductividad eléctrica en S/cm de PANi/OMMT/TPE del bloque 5 a diferentes temperaturas.....	95

3.30. Conductividad eléctrica en S/cm vs temperatura de PAni/OMMT/TPE a diferentes cargas de PNC.....	96
3.31. Gráfico de Arrhenius de PAni/OMMT/TPE a diferentes cargas de PNC	97
3.32. Prueba de impresión 3D de los materiales PAni/OMMT/TPE.....	99

Índice de Tablas

No. de Tabla	Página
2.1. Condiciones de preparación mecánica de los materiales PANi/OMMT/TPE.....	56
2.2. Sumario de caracterización de materiales PANi/OMMT/TPE.....	59
3.1. Diseño experimental de los materiales PANi/OMMT/TPE	63
3.2. Energía de activación de PANi/OMMT/TPE bloque 5	97

Índice de Ecuaciones

No. de Ecuación	Página
1.1.....	42
1.2.....	47
1.3.....	47
1.4.....	48
1.5.....	48
1.6.....	49
1.7.....	49
1.8.....	49

Agradecimientos

“El agradecimiento es la memoria del corazón” – Lao-Tsé

A Dios, por permitirme culminar esta etapa y por manifestar su presencia en cada paso de este proceso, a través de todas las personas, lugares y situaciones que formaron parte del mismo, sobre todo dándome fortaleza en los momentos más duros; en especial, por inspirar en mí la pasión por la ciencia.

A mis padres, María Almazán Reyes y Raúl Nemesio De León Chong, por su incondicional amor y apoyo en esta etapa, por escuchar con paciencia, por celebrar conmigo cada logro y brindar su aliento en mis caídas; por estar cerca aún en mis periodos de ausencia. A mi hermano, Raúl De León Almazán, por el apoyo recíproco y por nuestras bromas y risas que son mi mejor terapia. Al resto de mi familia por su cariño y por estar al pendiente de mí.

A Mariana Morales Regalado, porque sin importar cuanto tiempo pase o si estemos cerca o lejos, ambas seguimos contando con la amistad y apoyo moral de la otra. A mis compañeros y amigos de posgrado: Ariana Vázquez, Gaby Barbosa, Samantha Villarreal, Vicky Loredó, Samuel Zapién, Jessy Lozano, Juventino López, Josué Pérez, Jaime Sosa, Francisco Trejo, con quienes compartí la mayor parte de esta experiencia llevándome muy gratos recuerdos.

Al Dr. José Luis Rivera Armenta y al Dr. Iván Alziri Estrada Moreno, director y co-director de tesis, respectivamente; mi respeto y admiración por su conocimiento y experiencia en sus respectivas áreas y les extiendo mi especial agradecimiento por su apoyo y orientación en el desarrollo de este trabajo, esperando sea solo el principio de muchas más colaboraciones. Al Dr. José Luis Rivera un agradecimiento adicional por invitarme a formar parte de la Red de Materiales Compuestos MATCORED.

A los demás miembros de mi jurado: al Dr. Ulises Páramo García, al Dr. Ricardo García Alamilla, a la Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala y la Dra. Rebeca Silva Rodrigo por sus recomendaciones en la revisión de tesis y sus consejos para mejorar la calidad de este trabajo. Al ing. Abel Guerrero Mata por su colaboración durante la primer fase de la etapa experimental de este proyecto.

A mi alma máter, el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por abrirme una vez más sus puertas para llevar a cabo el último peldaño de formación académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca Nacional No. 401932 (No. de CVU: 490946 y No. de registro: 279281) y la beca Mixta (No. de convocatoria: 291250), otorgadas durante el doctorado para manutención y financiamiento de estancia de investigación en el extranjero, respectivamente.

Al Fis. Darío Pozas y al Dr. Juan Reyes de la Facultad de Ciencia de la Universidad de Colima por su colaboración en la caracterización por microscopía electrónica de los materiales.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV Chihuahua, por recibirme de estancia durante el periodo de septiembre a noviembre de 2016 y en mayo de 2017. Al Ing. Wilber Antúnez, a la M.C. Karla Campos, al M.C. Pedro Pizá, al Ing. Ernesto Guerrero, al M.C. Daniel Lardizábal, al M.C. Juan Cristóbal y al Dr. Francisco Paraguay, quienes brindaron su valiosa ayuda en la caracterización de los materiales de esta tesis. A todo el equipo de investigadores, técnicos y estudiantes de quienes recibí apoyo y con quienes compartí agradables momentos de convivencia. En especial, agradezco enormemente la hospitalidad de Iván Estrada y su esposa Mónica Mendoza al abrirme las puertas de su casa y su familia durante los periodos previamente mencionados.

Al instituto de investigación en polímeros POLYMAT de la Universidad del País Vasco UPV/EHU en Donostia–San Sebastián, en especial al Profesor David Mecerreyes Molero por la confianza depositada en mi persona para colaborar de mayo a octubre de 2018 y a Inés Plaza por su oportuna y apreciable ayuda en la gestión de la estancia. A Jorge Luis Olmedo Martínez, por su amistad y valioso apoyo a nivel profesional y personal, tanto en los trámites como en el transcurso de la estancia. A Bertha Teresa Pérez Martínez, por su entrañable amistad, confianza, cariño y apoyo. A mis colegas y amigos Aurélie Destephen y Pankaj Mathure, por todos los buenos momentos compartidos. A todo el equipo del Centro Joxe Mari Korta y la facultad de química de la UPV/EHU, en especial a Andere Basterrechea, Naroa Sadaba, Sara Marina, Leire Meabe, Esther Udabe y Luca Porcarelli por su apreciable ayuda.

Dedicatoria

*A Dios, le ofrezco este trabajo que es producto de mi esfuerzo y de los dones que Él recibo.
“Pon en manos del Señor todas tus obras y tus proyectos se cumplirán” – Proverbios 16:3*

A mis padres, María Almazán Reyes y Raúl Nemesio De León Chong, con todo mi amor, pues ustedes son mi motivación; siempre me han alentado a perseguir mis sueños y me han apoyado en el proceso.

A mi hermano Raúl De León Almazán, con mucho cariño y llena de orgullo porque culminas con éxito tu formación profesional de licenciatura.

Resumen

El desarrollo de compuestos poliméricos conductores ha dado origen a una rama de estudio de gran interés ante la prometedora posibilidad de reemplazar a los metales por materiales más flexibles, ligeros y económicos en una amplia gama de aplicaciones.

En este trabajo se llevó a cabo la preparación y caracterización de materiales trifásicos PAni-arcilla-elastómero (PAni/OMMT/TPE) semiconductores, siguiendo un procedimiento en dos etapas: 1) La síntesis de nanocompuestos polianilina (PNCs) por polimerización oxidativa in situ en presencia de arcilla, estudiando el efecto de dos ácidos dopantes – HCl y DBSA – y dos métodos para incrementar el espacio interlamilar de la arcilla – agitación mecánica y ultrasonificación – en la naturaleza, morfología y propiedades eléctricas de los PNCs; 2) La formación de los materiales PAni/OMMT/TPE mediante mezclado mecánico, evaluando su comportamiento termomecánico y eléctrico con respecto a las condiciones de preparación de los PNCs y la carga de PNC en la matriz de elastómero.

Los PNCs fueron caracterizados por medio de espectroscopía Raman; su estructura y morfología se estudió por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), respectivamente, y se midió su conductividad eléctrica aplicando el método de las cuatro puntas (también conocido como método Kelvin). Los materiales PAni/OMMT/TPE fueron caracterizados por espectroscopía Raman y SEM; su comportamiento termomecánico fue estudiado mediante análisis termogravimétrico (TGA) y análisis dinámico mecánico (DMA). La conductividad y propiedades eléctricas de estos materiales se midieron por medio de la técnica de dos puntos y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Se encontró que el tipo de ácido dopante es determinante en la intercalación o exfoliación de los PNCs y, por tanto, en su conductividad eléctrica. Por otra parte, si bien no se observa alteración morfológica significativa entre la agitación mecánica y el ultrasonido, este último induce una mayor conductividad eléctrica además de consumir menor tiempo y energía. Adicionalmente, los resultados demuestran que la presencia de la arcilla contribuye al incremento en la conductividad eléctrica tanto en los PNCs como en los compuestos trifásicos.

Por último, se logró la obtención de los materiales PAni/OMMT/TPE propuestos, utilizando un elastómero termoplástico estirénico como matriz (SEBS) e implementando una técnica novedosa de procesamiento a baja temperatura, con conductividad eléctrica semejante a la reportada en la literatura para materiales de naturaleza similar.

Abstract

The development of conducting polymer composites has given rise to a very interesting research line, towards the promising chance of replacing metals with more flexible, lighter and cheaper materials in a wide variety of applications.

In this work, the preparation and characterization of three-phase PANi-clay-elastomer semiconducting materials (PANi/OMMT/TPE) was performed by following a two-stage procedure: 1) The synthesis of Polyaniline nanocomposites (PNCs) by in situ oxidative polymerization in the presence of clay, studying the effect of two doping acids – HCl and DBSA – and two different methods to increase the interlamellar spacing – mechanical agitation and ultrasonication – on the nature, morphology and electrical properties of PNCs; 2) The formation of PANi/OMMT/TPE by means of mechanical mixing took place, evaluating their thermomechanical and electrical behavior with respect to the PNCs preparation conditions and PNC load in the elastomer matrix.

PNCs were characterized by means of Raman spectroscopy; their structure and morphology were studied through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) and their electrical conductivity was measured by the four probe method (also known as Kelvin method). PANi/OMMT/TPE materials were characterized by Raman spectroscopy and SEM; their thermomechanic behavior was studied through thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical analysis (DMA). The electrical properties and conductivity of these materials were measured by means of the two-point technique and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

It was found that the type of doping acid determines whether the intercalation or exfoliation of the PCNs occurs, and therefore it affects their electrical conductivity. Furthermore, even when there is no morphological change at first sight between mechanical agitation and ultrasonication, the later not only induces a higher electrical conductivity, but also is less time and energy consuming.

Finally, the proposed PANi/OMMT/TPE materials were successfully obtained, using a styrene type thermoplastic elastomer (SEBS) as matrix and implementing a novel low-temperature processing technique, with good thermomechanical performance and electrical conductivity values close to the ones reported on the literature for similar materials.

Introducción

Durante las últimas tres décadas, la polianilina (PANi) se ha convertido en uno de los polímeros conductores (PCs) más estudiados debido a sus propiedades físico-químicas, compatibilidad y estabilidad ambiental, inocuidad, facilidad de preparación y bajo costo, ganando lugar en una amplia variedad de aplicaciones, tales como baterías recargables, bloqueo de interferencia electromagnética, absorción de microondas, sensores, diodos, membranas, capacitores electroquímicos, dispositivos electrocrómicos, actuadores electromecánicos, entre otras [1]. La PANi se ha considerado además como una alternativa viable de reemplazo de aditivos con alto nivel de toxicidad utilizados en gran cantidad de recubrimientos protectores actuales [2–4], así como para la sustitución de polvos metálicos y otros rellenos conductores usualmente recurridos en la producción de matrices poliméricas semiconductoras [5,6].

Se ha reportado de manera recurrente el desarrollo de materiales compuestos a fin de combinar las propiedades eléctricas de los polímeros conductores (PCs) con las propiedades mecánicas y procesabilidad de polímeros comerciales. Los elastómeros han ganado particular aceptación como matrices en la formación de este tipo de compuestos, por su facilidad de procesamiento, flexibilidad y resistencia mecánica. El copolímero estireno butadieno (SBR) [3,7], el hule estireno propilendieno (EPDM) [8,9], el hule natural (NBR), [10] y elastómeros termoplásticos (TPEs) como el estireno-butadieno-estireno (SBS) [11,12] y estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) [13] han sido empleados en la producción tanto de elastómeros semiconductoras como de películas con carácter anticorrosivo. Dichos estudios revelan que diversos factores, tales como la proporción del polímero conductor en el material, el tipo de dopante y la técnica de mezclado, tienen efecto en la dispersión, morfología y desempeño electroquímico de estas mezclas [7].

Por otra parte, la preparación de nanocompuestos de PANi (PNCs) con materiales laminados (como las arcillas esmectitas) ha capturado el interés de diversas investigaciones debido al potencial mejoramiento de su resistencia mecánica, efecto barrera, estabilidad térmica y protección anticorrosiva [14–17]. El confinamiento a escala nanométrica de cadenas de PANi entre láminas de arcilla promueve la interrupción de la organización tridimensional de las cadenas de polímero y la reducción de sus interacciones moleculares [18] previniendo así la formación de

aglomerados; además, el régimen nanométrico favorece la conductividad eléctrica al facilitar la formación de redes conductoras y el transporte de carga a través de diferentes capas [5,18,19].

Estudios recientes han propuesto sistemas trifásicos que consisten en la combinación de nanocompuestos de polímero conductor y arcilla inmersos en una matriz elastomérica con el propósito de conseguir un efecto sinérgico de potencializar las propiedades de la PANi y, al mismo tiempo, incrementar su procesabilidad [5,18,19]. No obstante, la literatura existente con respecto a estas mezclas es escasa todavía, y difiere considerablemente tanto en las rutas de preparación de dichos materiales como en los tipos de arcilla y polímeros seleccionados como matriz, por lo que es necesaria la integración de un procedimiento de síntesis a partir de las propuestas previas.

Este trabajo abarca la polimerización in situ de anilina en presencia de arcilla montmorillonita organomodificada (OMMT) y posterior mezclado mecánico con elastómero termoplástico (TPE) para obtener materiales compuestos PANi/OMMT/TPE, implementando la ultrasonificación como técnica de intercalación de arcilla y TPEs de tipo estirénico como matriz.

En esta tesis, se presenta en el primer capítulo el marco teórico, con definiciones y conceptos fundamentales así como los antecedentes reportados en la literatura con respecto a los materiales PANi/OMMT/TPE. En el capítulo dos se detalla la metodología completa de esta investigación, desde la preparación y procesamiento de los materiales hasta su caracterización, mientras que en el tercer capítulo se muestran los resultados, así como su respectiva interpretación y análisis.

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar los materiales compuestos con propiedades semiconductoras a partir de PAni/OMMT/TPE.

Objetivos Específicos

A partir del objetivo general planteado, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

1. Implementar el uso de un TPE estirénico hidrogenado en la preparación de materiales PAni-arcilla-elastómero.
2. Determinar las condiciones de preparación y procesamiento adecuadas para la obtención de materiales PAni/OMMT/TPE semiconductores.
3. Contrastar dos ácidos dopantes (HCl y DBSA) y dos técnicas de intercalación de arcilla (agitación mecánica y ultrasonido) en la preparación de los nanocompuestos PAni/OMMT (PNC).
4. Estudiar el efecto de la relación arcilla:anilina y la relación PNC/TPE en la morfología y conductividad eléctrica de los materiales PAni/OMMT/TPE.
5. Contrastar dos tipos de procesamiento mecánico (por fundido a alta temperatura y por compresión a baja temperatura) implementados en la obtención de los materiales PAni/OMMT/TPE a fin de determinar el efecto de las condiciones de preparación en su comportamiento eléctrico y termomecánico.

Justificación

A pesar de que en el estado del arte abundan las referencias que tratan la obtención de compuestos PANi/TPE y PANi/arcilla, son muy pocas las investigaciones que han sugerido con anterioridad la formación de mezclas ternarias polímero conductor/arcilla/elastómero, las cuales además de ser sumamente divergentes en sus procedimientos de preparación poseen escaso o nulo seguimiento posterior, por lo que aún no se cuenta con información suficiente para correlacionar la ruta y condiciones de preparación con las propiedades finales de esta clase de materiales.

Sumado a lo anterior, este estudio propone la implementación del ultrasonido como técnica de delaminación de arcilla y el uso de un TPE estirénico como matriz en el desarrollo de sistemas ternarios PANi/OMMT/TPE, condiciones novedosas con respecto a los materiales trifásicos previamente reportados. Además, este trabajo proporciona un enfoque comparativo único entre la agitación mecánica tradicional y la ultrasonificación como técnicas de preparación de PNCs, que precursores de los materiales PANi/OMMT/TPE.

1. Marco Teórico

1.1. Polímeros conductores

1.1.1. Orígenes

Los materiales poliméricos de uso cotidiano son reconocidos por su efectiva capacidad de aislamiento térmico y eléctrico, reflejada en muchas de sus aplicaciones tales como los recubrimientos para cable y los guantes de seguridad, los cuales deben su función a dicha propiedad. No obstante, desde finales del siglo XX los investigadores han orientado sus esfuerzos en el estudio de un conjunto específico de polímeros que, a diferencia de los convencionales, exhiben propiedades semiconductoras intrínsecas [20].

El estudio de los PCs se remontan a los años 60's, cuando Pohl y Katon fueron pioneros en la obtención y caracterización de polímeros conjugados semiconductores [21]. Otro hecho que marcó la pauta hacia la investigación moderna de los PCs fue el descubrimiento de las propiedades eléctricas del polinitruro de azufre (SN)_x [21].

En la década de los 70's, Shirikawa y col., efectuaron accidentalmente la primera síntesis de películas de poliacetileno dopado al añadir exceso de catalizador en el reactor de polimerización, obteniendo una película plateada en lugar esperado polvo negro [20,21]. Por este descubrimiento y la investigación posterior, en el año 2000 recibieron el premio Nobel de química. Desde entonces, los PCs han ganado la atención de la comunidad científica [20].

1.1.2. Definición

Los PCs son polímeros orgánicos capaces de actuar como conductores o semiconductores [20]. Consisten en sales catiónicas de polímeros altamente conjugados, es decir, que presentan deslocalización de tipo π a lo largo de su cadena principal, lo que permite a los electrones moverse libremente de un extremo a otro. Dichas cualidades otorgan propiedades ópticas y eléctricas a los PCs [20,21].

La PANi, el polipirrol (PPy), el politiofeno (PT), el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), el poli(p-felino) (PPP) y los polifenilenvinilos (PPV) se destacan como los PCs más ampliamente estudiados [20,21].

1.1.3. PANi

Es un polímero de estructura única, cuya cadena principal consta en un arreglo alternado de anillos de benceno y átomos de nitrógeno [22]. La PANi se caracteriza por su estado de oxidación mixto, condición debida a que su cadena está compuesta por unidades con nitrógenos con hibridación sp^3 – *bencenoide* – y unidades con nitrógenos con hibridación sp^2 – *quinoide* – que se muestran en la Figura 1.1. La proporción de estas estructuras determina su estado de oxidación y, por consiguiente, su comportamiento eléctrico y óptico [20,22].

La PANi puede encontrarse en su forma totalmente reducida (leucoemeraldina), parcialmente oxidada (emeraldina base) y totalmente oxidada (pernigranilina). A su vez, el estado emeraldina base, al someterse a un proceso de dopaje – conocido también como protonación – da lugar a la formación del estado denominado sal emeraldina, la forma eléctricamente conductora de la PANi. Estos diferentes estados pueden reconocerse por su coloración como se indica en la Figura 1.1 [20,22].

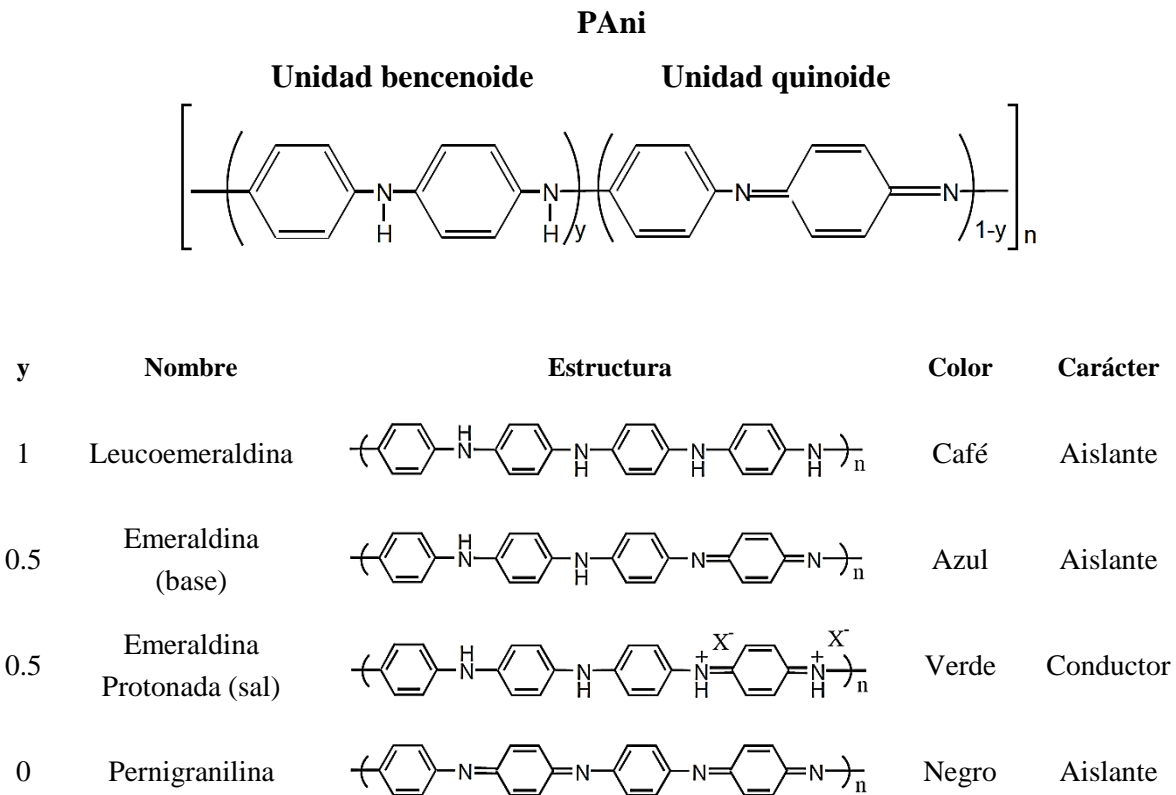


Figura 1.1. Estructura de la cadena de PANi de acuerdo a sus estados de oxidación [22]

1.1.3.1. Historia

Distinguida como uno de los polímeros conductores más antiguos, la PAni fue descubierta por Runge, quien reportó en 1834 la obtención de un material color verde oscuro que se tornaba negro al calentar una mezcla de cloruro cuproso y nitrato de anilina [1,20]. Posteriormente, Fritzsche (1840 – 1843) observó la formación de este mismo precipitado – cuya coloración variaba entre el azul índigo y el verde oscuro – al efectuar la oxidación de sal de anilina con ácido crómico y con clorato de potasio en solución acuosa de etanol y ácido clorhídrico [1]. Por su parte, Letheby reportó en 1862 la formación de un producto azul oscuro al efectuar la electrólisis de sulfato de anilina [1,21].

En el transcurso del siglo XIX se extendió el interés por la fabricación de productos de oxidación de la anilina con coloración verde, azul y violeta oscuros, los cuales adquirieron el nombre comercial de *negro de anilina* y ganaron amplia aceptación y uso como tintas [1,20,21].

En 1912, Green y Woodhead encontraron que el *negro de anilina* se compone de unidades reducidas y oxidadas que le confieren un estado de oxidación mixto [20]. Fue hasta 1947 que Brown y col., le asignaron el nombre de *polianilina* a los productos bajo la denominación de *negro de anilina* [1,20]. En 1985, Mac Diarmid y Travers, publicaron simultáneamente sus descubrimientos sobre el proceso de dopaje y sus repercusiones en las propiedades eléctricas de la PAni. Estos hallazgos sentaron las bases para la exploración e investigación de la extensa gama de posibilidades de aplicación de los PCs [1].

Durante las últimas tres décadas la PAni se ha convertido en uno de los polímeros conductores más investigados debido a su facilidad de síntesis, su peculiar naturaleza química, bajo costo, alta conductividad eléctrica y excelente estabilidad ambiental, cualidades que la posicionan en aplicaciones como baterías recargables, materiales antirradar, sensores, dispositivos electrocrómicos, supercapacitores, membranas, almacenamiento de energía, actuadores electroquímicos, recubrimientos anticorrosivos, celdas solares y de combustible, etc [1,20,22,23].

1.1.3.2. Síntesis

Numerosos trabajos de investigación se han dedicado al desarrollo y estudio de mecanismos de obtención de PAni, su estructura molecular, propiedades, procesamiento y aplicaciones [1]. En estos trabajos se han abordado diferentes metodologías de preparación, siendo la oxidación química y electrosíntesis las rutas más recurridas [20]. Técnicas menos

convencionales también se han empleado en la obtención de la PANi, tal es el caso de la síntesis enzimática con oxidorreductasa, peroxidasa del rábano y lacasa, la síntesis por radiación de rayos X en presencia de nitratos y de nanopartículas núcleo/coraza Ag/Au, polimerización por dispersión autoestabilizada en campo magnético de baja intensidad, polimerización por suspensión de clorhidrato de anilina en medio no acuoso, oxidación en fase sólida de clorhidrato de anilina con diferentes agentes oxidantes, entre otras [1,20].

La polimerización química oxidativa, consiste en oxidar la anilina en medio ácido, manteniendo la mezcla reactiva a baja temperatura y en constante agitación hasta que el polímero se forme y precipite. Los agentes oxidantes más utilizados en este proceso son el cloruro férrico (FeCl_3) y el persulfato de amonio ($[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$). No obstante, se ha incursionado en el uso de otros oxidantes, como el peróxido de benzoilo, compuestos de metales de transición – Mn(III), Mn(IV), Mn(VII), Cr(VI), Ce(IV), V(V) y Cu(II)–, compuestos de metales nobles –Au(III), Pt(IV), Pd(II) y Ag(I)–, entre otros [1,20].

El mecanismo de síntesis de PANi se representa en la Figura 1.2. Comienza con la oxidación de la anilina –la etapa más lenta de la reacción– produciendo un catión, el cual existe en tres diferentes formas de resonancia (Figura 1.2a). Posteriormente ocurre un acoplamiento cabeza–cola de dos especies catiónicas, formándose un dímero dicatiónico, el cuál pasa por un proceso de rearomatización que lo revierte a su estado neutro, dando lugar a la obtención de un producto intermedio conocido como p-aminodifenilamina, proceso acompañado por la eliminación de dos protones (Figura 1.2b). El dímero obtenido es oxidado, proceso seguido por la propagación de la cadena, produciéndose la sal pernigranilina (Figura 1.2c), la cual finalmente –una vez que el oxidante ha sido utilizado por completo– se reduce a su forma emeraldina al reaccionar con la anilina restante en la mezcla reactiva (Figura 1.2d)

Las condiciones de preparación de la PANi influyen directamente en su estructura y propiedades. Por ejemplo, el desarrollo de la reacción en medio ácido contribuye a la reducción de la tendencia a formar de ramificaciones en el producto y específicamente el ácido clorhídrico (HCl) conduce a la obtención de la PANi en su estado dopado. Por otra parte, las bajas temperaturas favorecen el rendimiento de la reacción y el incremento del peso molecular, mientras que la concentración de anilina puede marcar la diferencia entre que ésta se polimerice o se degrade [1,20].

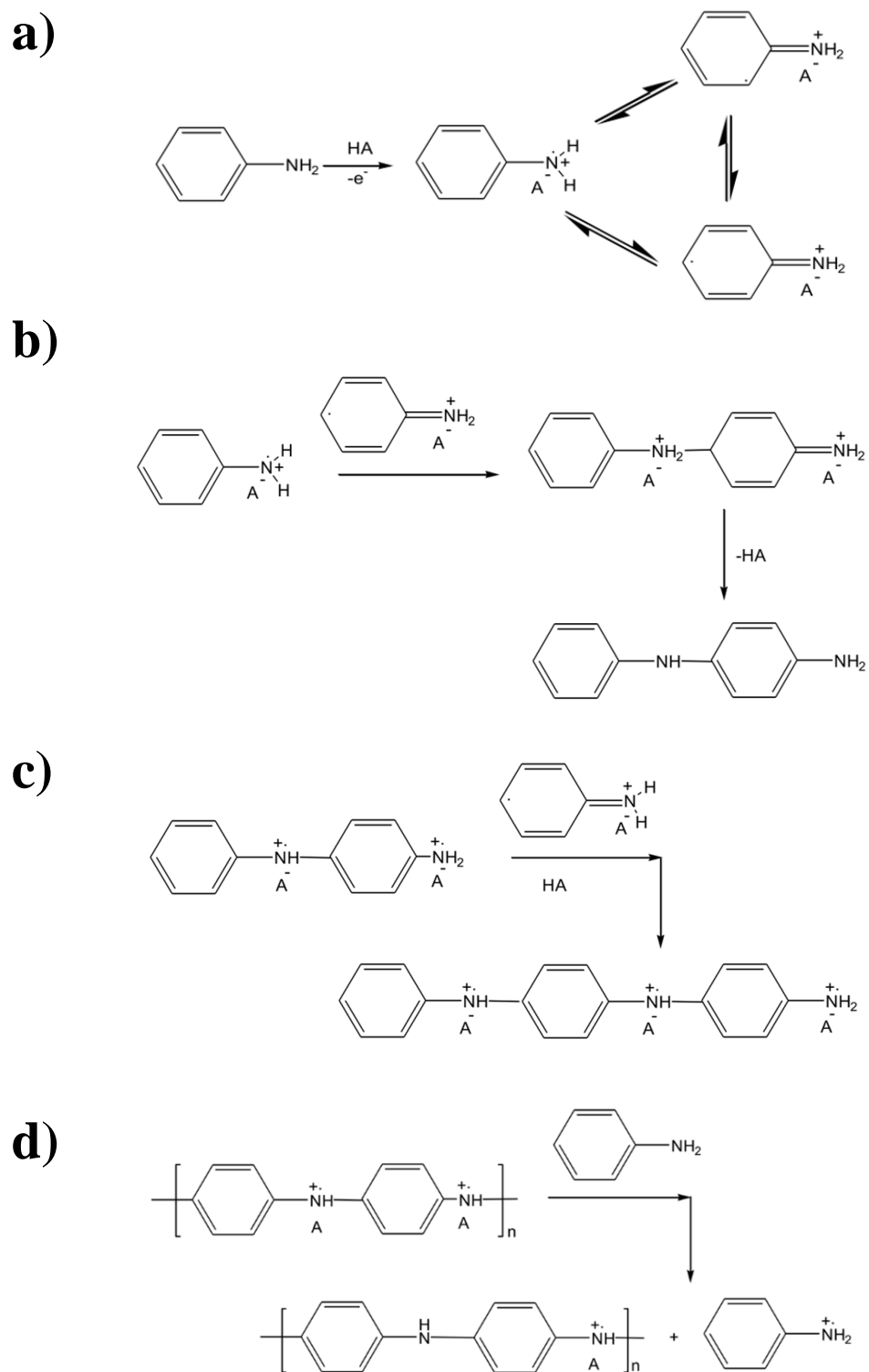


Figura 1.2. Mecanismo de síntesis de PANi [20]

1.1.3.3. Propiedades

1.1.3.3.1. Solubilidad

A pesar de que la sal emeraldina (protonada) se considera la forma más útil de PANi debido a su alta estabilidad a temperatura ambiente y su naturaleza semiconductor, su principal desventaja radica en su baja solubilidad y su limitada procesabilidad debida a la presencia de cargas catiónicas que confieren rigidez a la cadena base [20,22,23].

La solubilidad de la PANi puede modificarse a través de diferentes técnicas [20,23,24]:

1. Preparación de compuestos de PANi con polímeros termoplásticos, por polimerización *in situ* en presencia de una matriz polimérica o por copolimerización por injerto de monómeros olefínicos en la cadena de PANi.
2. Polimerización de un derivado de anilina.
3. Incorporación de grupos funcionales, cadenas poliméricas o cadenas alquílicas largas a la cadena de PANi.
4. Uso de ácidos protónicos funcionalizados –como el ácido p-toluensulfónico (TSA), el ácido canforsulfónico (CSA) y el ácido dodecibencensulfónico (DBSA)– en la protonación y dopaje de la PANi.

Esta última técnica aplica en forma eficiente la química ácido – base en el proceso de dopaje, cuyo mecanismo se detalla en la Figura 1.5. Se ha establecido que mediante la protonación con ácidos sulfónicos de cadena alquílica larga éstos actúan como plastificantes, suministrando a la PANi espacios voluminosos que mejoran su miscibilidad, haciendo posible su procesamiento y mezclado [23].

En el año 1993, Österholm y col., diseñaron un método de polimerización en emulsión de anilina, en presencia de DBSA como surfactante y anión dopante simultáneamente, buscando incrementar la afinidad de la PANi con solventes no polares. El complejo PANi-DBSA obtenido presentó alto peso molecular, alta conductividad eléctrica y alta solubilidad en solventes orgánicos [25].

1.1.3.3.2. Conductividad eléctrica

La peculiar estructura de la PANi, con enlaces π deslocalizados disponibles a lo largo de la cadena principal, es responsable de su comportamiento eléctrico y su conductividad eléctrica varía de acuerdo a su estado de oxidación y su nivel de protonación [20,26].

El proceso mediante el cual la PANi en estado emeraldina pasa a su forma conductora se conoce como dopaje, el cual consiste en la protonación y reacomodo de los sitios imino de la base emeraldina en medio ácido, dando lugar a la sal emeraldina conductora (Figura 1.3) [20,23].

Los valores más altos de conductividad eléctrica reportados para películas de PANi fluctúan en el orden de los 10^3 S/cm, encontrándose que factores como la temperatura del medio, el tipo de ácido dopante utilizado y el entrecruzamiento de las cadenas afectan dicha conductividad [1].

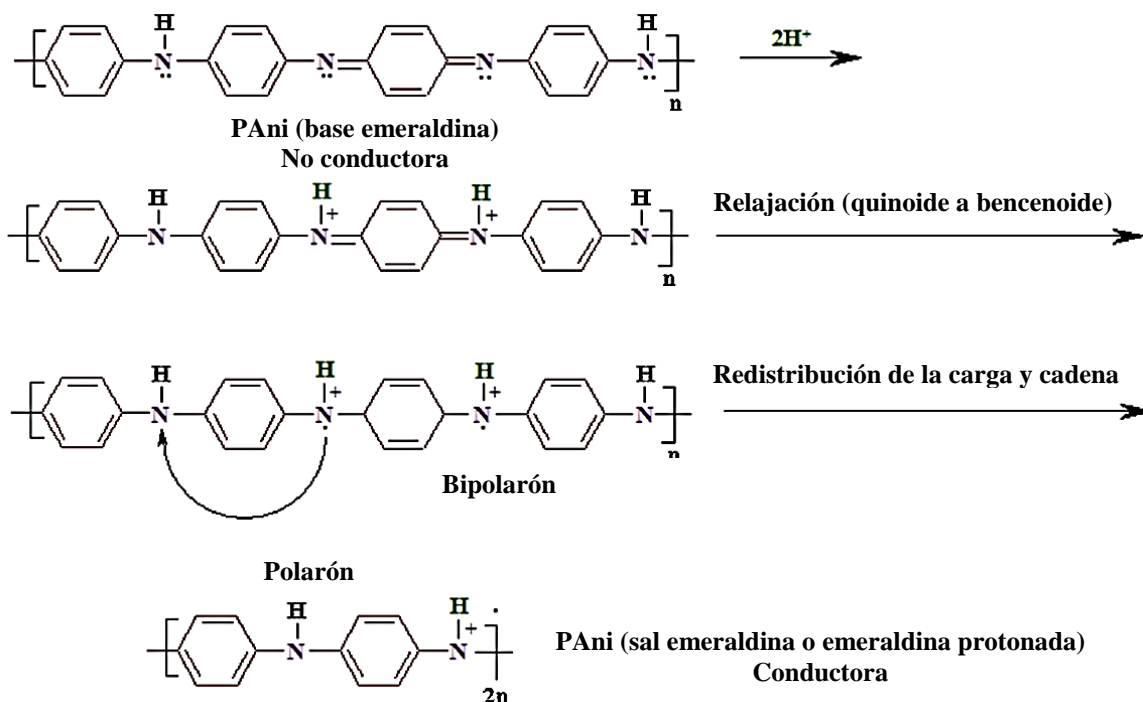


Figura 1.3. Proceso de dopaje de PANi mediante la química ácido – base [23]

De acuerdo con resultados experimentales de mediciones de efecto Hall, la PANi se ha catalogado como un semiconductor tipo p, debido a que la gran mayoría de sus portadores de carga son huecos (carga positiva) [26].

El mecanismo de conducción de la PANi es único entre los polímeros conductores [20] y se han propuesto varios modelos a fin de describirlo, como el *salto de rango variable* (VRH, por

sus siglas en inglés) que puede ser cuasi unidimensional (1D) o tridimensional (3D) [26–28]. En semiconductores desordenados con estados localizados en la banda prohibida, la conducción ocurre mediante un “salto” (*hopping*) que se refiere a una conducción por efecto túnel. El término cuasi 1D indica que la conductividad de la PAni es altamente anisotrópica, puesto que es considerablemente mayor a lo largo de la cadena, mientras que el modelo 3D se asemeja al de los metales convencionales [26].

El salto de portadores de carga se da a través de estructuras muy particulares denominadas *polarones*, los cuales se forman después de la protonación de la emeraldina base (Figura 1.3) [26]. En el polarón, el radical catión del nitrógeno actúa como hueco, mientras que un electrón del nitrógeno adyacente “salta” hacia el hueco, neutralizando la carga de éste y, en consecuencia, el nitrógeno originalmente neutro se transforma en un catión (adquiere carga positiva). De este modo, los huecos comienzan a moverse a lo largo de la cadena en una dirección determinada, mientras que los electrones lo hacen en sentido opuesto (como se representa en la Figura 1.4) dando origen a la conducción eléctrica [26].

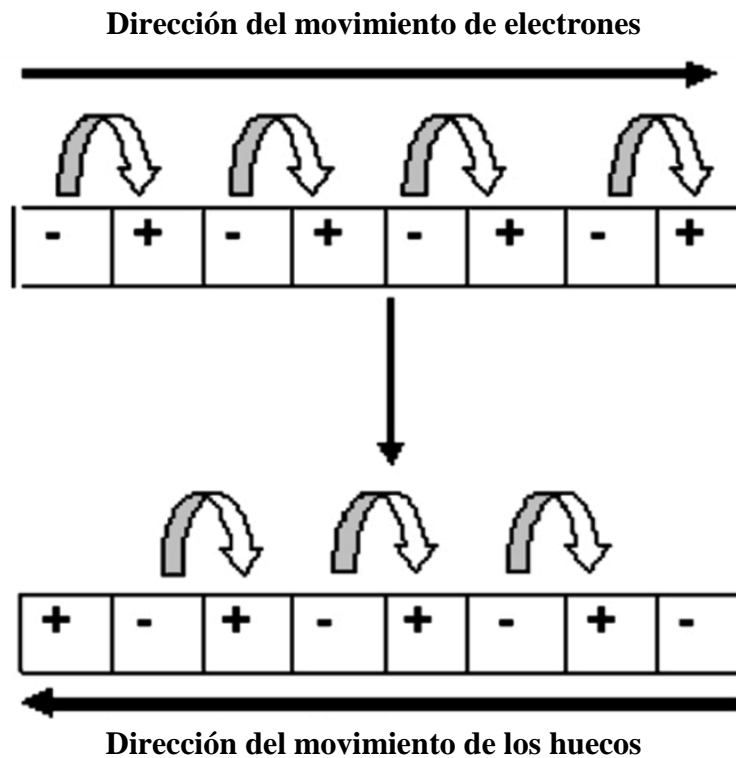


Figura 1.4. Representación esquemática del modelo de conducción de la PAni [26]

1.2. Arcillas

Debido a su abundancia en la naturaleza, las arcillas figuran entre los minerales más importantes a nivel industrial, ingenieril y científico y, con el advenimiento de la nanotecnología, han encontrado lugar en múltiples aplicaciones, en las cuáles coadyuvan al mejoramiento de la calidad del producto, reducción de costos y protección ambiental [29–31].

Cabe destacar que las arcillas no son nuevas para la humanidad, dado que han sido utilizadas para el desarrollo de productos desde la antigüedad, teniéndose reportes de objetos de la cultura China que datan del siglo III A.C. Sin embargo, a pesar de que la estructura y naturaleza de las arcillas se ha explorado desde tiempos remotos, su definición exacta continua siendo tema de debate permanente [29].

El término arcilla se refiere en general a los materiales compuestos por silicatos laminares estratificados (filosilicatos de aluminio hidratados, normalmente cristalinos) con trazas de materia orgánica, así como cantidades variables de cationes metálicos [29–32]. Las partículas de arcilla poseen dimensiones laterales en el orden de centímetros y en la dirección del apilamiento se encuentra en el orden de micras, mientras que el espesor de una lámina individual oscila en el orden de los nanómetros [31].

Las arcillas se componen por unidades básicas denominadas *capas*, las cuales (dependiendo el tipo de arcilla) están constituidas por 2–4 hojas de silicatos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ con estructura tetraédrica y/o aluminatos $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ con estructura octaédrica. Estas capas se organizan a sí mismas en un arreglo apilado, interactuando por medio de fuerzas de Van der Waals, y poseen carga negativa debido a la presencia de sustituyentes iónicos. La carga negativa es neutralizada por cationes ubicados en la espacio interlaminar (comúnmente Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}) los cuales pueden ser fácilmente reemplazados a conveniencia [29,32].

La versatilidad de las arcillas se atribuye tanto a su sorprendente docilidad a ser transformadas como a su capacidad de exfoliación (separase en láminas individuales) [29].

1.2.1. Clasificación de arcillas

Las arcillas se clasifican de manera general en dos categorías: naturales y sintéticas. A su vez, las primeras se clasifican de acuerdo a la proporción y disposición de estructuras tetraédricas y octaédricas ($[\text{SiO}_4]^{4-}:[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$) en arcillas de 2 hojas (1:1), 3 hojas (2:1) y 4 hojas (2:1:1) (ver Figura 1.5). [29,31,32].

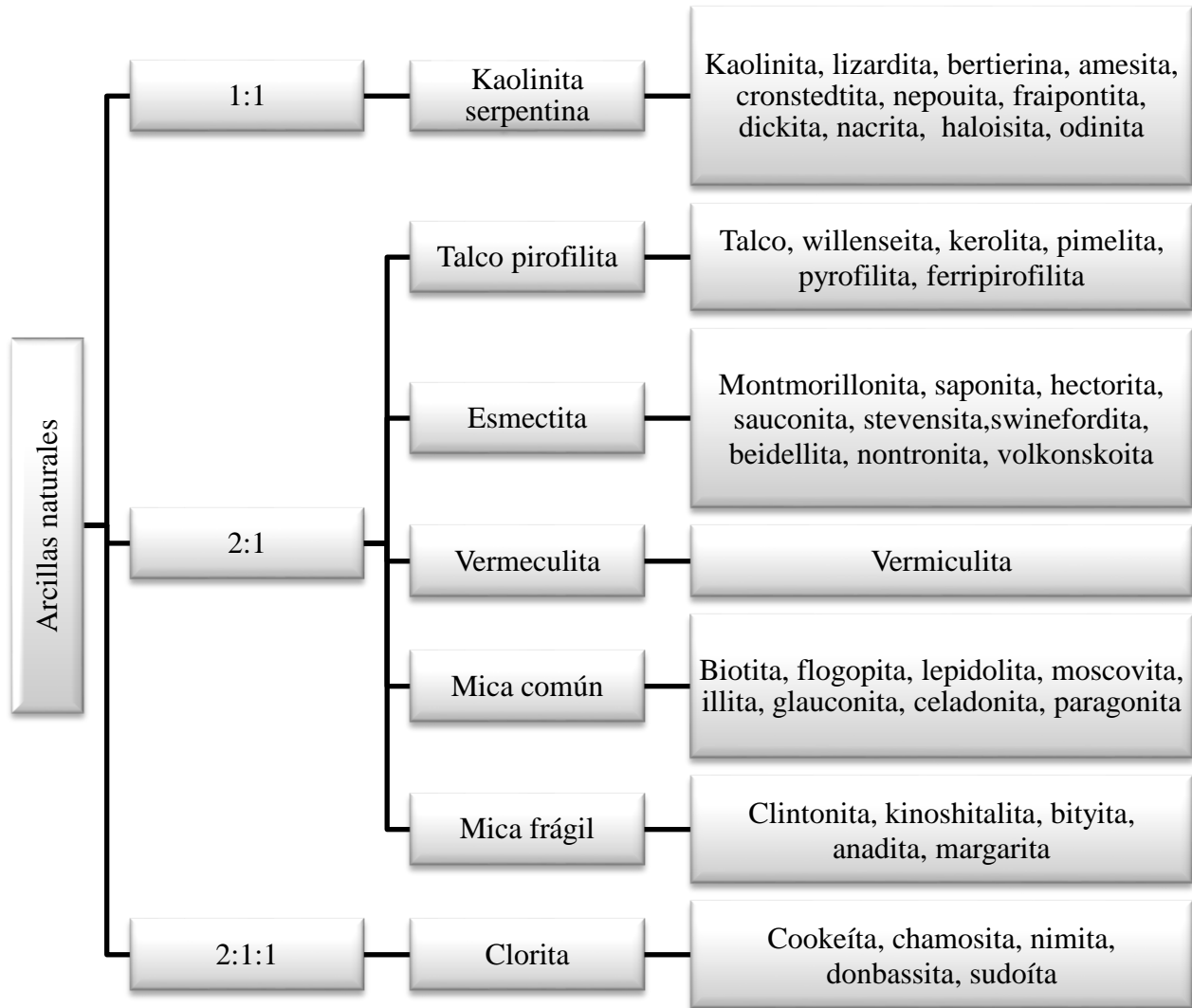


Figura 1.5. Clasificación de las arcillas naturales [29,31]

1.2.2. Modificación de arcillas; organofilización

El desarrollo de nanocompuestos poliméricos reforzados con arcilla (NCPs) ha recibido amplio reconocimiento debido al potencial mejoramiento en las propiedades térmicas, mecánicas y barrera de sus contrapartes a micro escala, aún a bajas cargas de relleno [16,29,31].

Para que una arcilla reporte estos beneficios debe generarse una dispersión nanoescala de la misma, lo que implica que debe estar exfoliada. Esto se logra con facilidad cuando existe afinidad entre la arcilla y la matriz [29]; de acuerdo a su naturaleza hidrofílica, las arcillas pueden combinarse sin mayor dificultad con resinas, ésteres y polímeros hidrofílicos [30]. Sin embargo, la mayoría de los polímeros derivados del petróleo no son compatibles con los minerales arcillosos

dadas las diferencias en sus energías superficiales [29]; además, las arcillas se caracterizan por sus fuertes enlaces covalentes intralaminares dificultando también su exfoliación y dispersión en una matriz polimérica para la formación de NCPs. Por tal motivo, la modificación de arcillas se ha convertido en una importante ruta de investigación [30,31].

La modificación superficial de una arcilla, sumada a su tendencia a delaminarse, proveen un amplio panorama de alteración de sus propiedades, tales como su polaridad, área superficial, distancia interbasal, acidez, tamaño de poro, entre otras que rigen su comportamiento en diferentes aplicaciones [29].

La capacidad de variación de las arcillas reside en la naturaleza de sus cationes interlaminares, los cuáles pueden ser reemplazados mediante procesos sencillos por cationes deseables de otras moléculas (ver Figura 1.6) [29]. Dicho intercambio se efectúa principalmente con surfactantes que tienen compatibilidad con polímeros orgánicos, a fin de cambiar su carácter hidrofílico por hidrofóbico, proceso conocido como *organofilización*. Los surfactantes poseen largas cadenas hidrocarbonadas, siendo las sales de alquilamonio: primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias las más comunes, pues además de reducir la disparidad entre la arcilla y la matriz polimérica contribuyen a incrementar el espacio interlaminar [29–31].

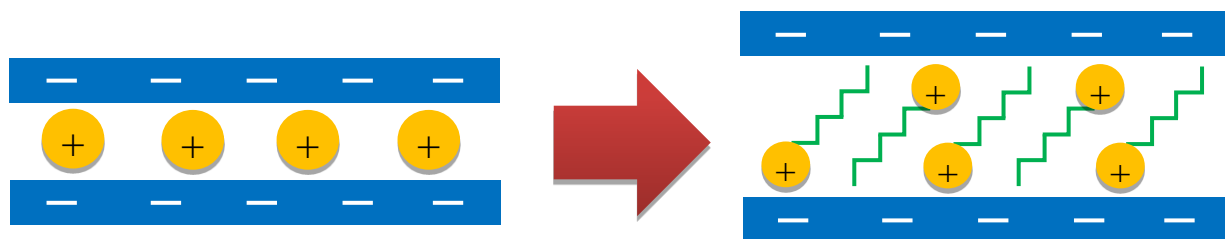


Figura 1.6. Proceso de organofilización de una arcilla natural

1.2.3. Montmorillonita (MMT)

Las esmectitas se destacan entre las arcillas naturales como las de mayor interés en la investigación de nanocompuestos [29]. Pertenecen a la familia de los filosilicatos 2:1, cuya estructura cristalina consiste en estratos apilados conformados por dos capas de sílice (tetraédricas) fusionadas con una capa de alúmina (octaédrica) formando una secuencia silicato–aluminato–silicato [31].

Reconocida como el más eficiente relleno de refuerzo[29], la montmorillonita (MMT) se posiciona como una de las esmectitas de mayor interés y aceptación debido a su conocida química

de intercalación/exfoliación, bajo tamaño de partícula, gran área superficial (y por consiguiente alta capacidad de intercambio catiónico) y capacidad de hinchamiento, así como su disponibilidad, abundancia natural y bajo costo [16,31,33–35].

La estructura de la MMT natural se muestra en la Figura 1.7. Cada estrato de MMT mide de 200–600 nm lateralmente, con un espesor de algunos nanómetros. Su fórmula química general es $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (siendo Na^+ y Ca^{2+} los contraiones intercambiables) y posee una capacidad de intercambio catiónico de 80–150 mequiv/100 g [29–31].

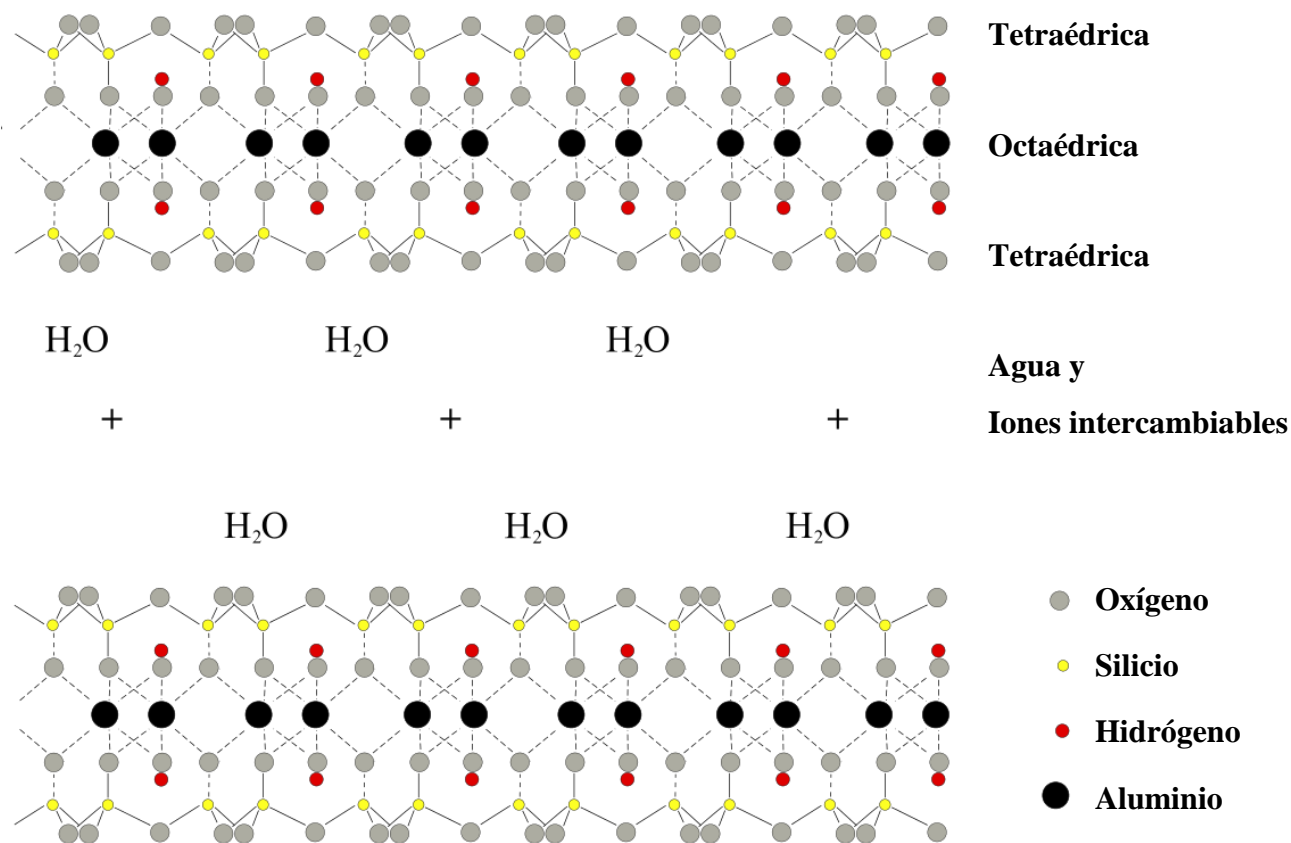


Figura 1.7. Estructura molecular de la arcilla montmorillonita natural.

Autor: Andreas Trepte. Licencia *Creative Commons Attribution-Share Alike 2.5 Generic*

1.2.3.1. Cloisite 15A

Cloisite® es el nombre comercial que recibe la MMT suministrada por la firma *Southern Clay Products*, disponible como MMT natural bajo la denominación Cloisite Na^+ y organomodificada (OMMT) en sus presentaciones Cloisite 10A, 15A, 20A, 25A, 93A y 30B, las cuales varían en la naturaleza de su organomodificador [29]; en el caso de la arcilla comercial

Cloisite 15A se trata de una sal de alquilamonio cuaternaria con dos sustituyentes metilo y dos grasas hidrogenadas de 14-18 carbonos (ver Figura 1.8) [29,36].

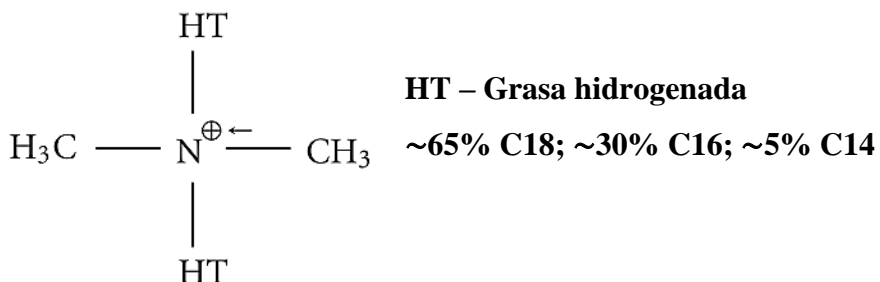


Figura 1.8. Fórmula química del organomodificador de la arcilla Cloisite® 15A [36]

1.3. Elastómeros termoplásticos (TPE)

Polímeros de gran trascendencia en la actualidad son los elastómeros, que se identifican principalmente por su excepcional comportamiento elástico, que les permite estirarse varias veces sus dimensiones originales sin romperse y recuperarse por completo rápidamente al liberar el esfuerzo aplicado [37].

Los elastómeros se componen de moléculas de cadenas irregulares que se mantienen unidas formando una red de enlaces entrecruzados (formada por enlaces covalentes o por fuerzas intermoleculares) que previenen la movilidad global, permitiendo a su vez la movilidad local de los segmentos de la cadena. Tienen bajas temperaturas de transición vítrea, generalmente en el rango de -50 a -70 °C [37].

La clasificación convencional de los elastómeros consta de los siguientes grupos: elastómeros termoplásticos (TPE, por sus siglas en inglés), hule procesable por fundido, vulcanizados termoplásticos, hule natural y hule sintético [38].

Los TPE son materiales que combinan las propiedades funcionales de los hules termofijos habituales y las características de procesamiento de los termoplásticos. Se integran por una fase ahulada dispersa en una matriz plástica. A diferencia de los elastómeros vulcanizados, los TPE no poseen enlaces entrecruzados permanentes, sino que resultan de la formación de dominios rígidos que crean una red estructural. Los TPE se distinguen también por su estructura en bloque, uno *suave* que consiste en cadenas largas y flexibles, y el otro *duro* compuesto de moléculas rígidas, como se observa en la Figura 1.9 [37].

Cada segmento de polímero cuenta con una temperatura de reblandecimiento (T_s). El rango útil de temperatura en los TPE se ubica por encima de la T_s de la fase suave y por debajo de T_s de la fase rígida. En dicho rango de temperatura, las moléculas de la fase flexible experimentan significativa movilidad, restringida por los enlaces entre las fases dura y suave. La acción reforzante de la fase dura desaparece por encima de la T_s de la fase rígida, punto en que el TPE se comporta como un líquido viscoso. Al enfriarse el proceso se revierte, la fase rígida se solidifica y el material se vuelve elástico nuevamente. Esta singularidad de los TPE permite su fabricación por medio de técnicas de moldeo tradicionales basadas en calentamiento [37].

Para el año 2000, el consumo mundial de elastómeros termoplásticos se estimó en alrededor de 2.5 billones de libras, con una tasa promedio de crecimiento anual de 6%, ubicándose el 40% de este consumo en Norteamérica [38].

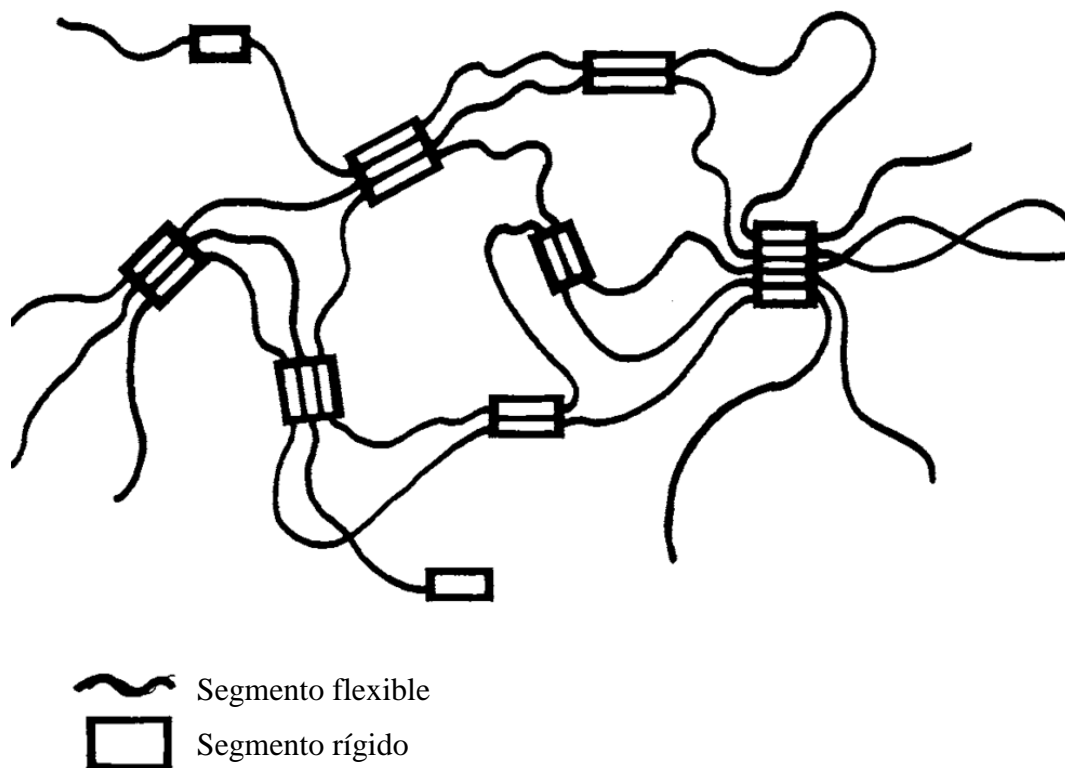


Figura 1.9. Estructura en bloque de los TPE [37]

1.3.1. Estireno-Butileno-Etileno-Estireno (SEBS)

Los TPEs estirénicos poseen propiedades similares a los hules vulcanizados con la ventaja del procesamiento termoplástico y el reciclado [39,40]. Entre sus aplicaciones más comunes se encuentran las suelas de calzado, adhesivos, productos moldeados, modificación de asfalto, utensilios de cocina, equipo médico, partes para automóviles, entre otras. Tal y como se describe para los TPEs en general, la estructura de los estirénicos consiste en dominios constituidos por dos fases: segmentos ahulados y terminaciones en bloques rígidos de estireno (con contenido aproximado del 30–40 porciento peso) que actúan como entrecruzantes reversibles que permiten la termoplasticidad, facilitando el procesado [37,38].

Los TPE estirénicos más comunes son el estireno-butadieno-estireno (SBS), el estireno-isopreno-estireno (SIS) y el estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) [38,40], éste último se destaca como uno de los más usados debido a su superior dureza, estabilidad térmica y resistencia a la degradación [40,41].

La peculiaridad del SEBS con respecto al SBS y el SIS radica en ser un material hidrogenado, es decir, que carece de insaturación en su estructura (ver Figura 1.10), lo cual influye en su resistencia a la intemperie y la radiación UV, destacándose como un material de gran utilidad para aplicaciones con requerimientos de larga durabilidad. Además la flexibilidad en la formulación de este polímero permite la producción de materiales con amplios intervalos de dureza para diferentes aplicaciones en la industria [42].

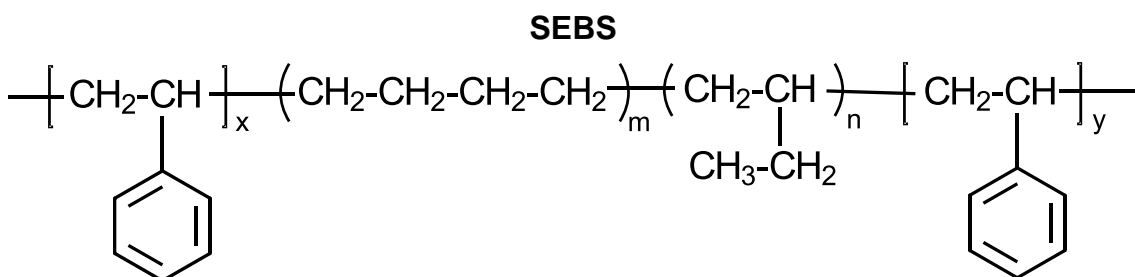


Figura 1.10. Estructura molecular del copolímero tribloque SEBS [42]

1.4. Materiales compuestos

Los materiales poliméricos forman parte del corazón de la sociedad moderna, con aplicaciones que abarcan desde el embalaje de alimentos, la industria textil, transporte, aeroespacial, electrónica y biomédica, entre otras [43]. No obstante, son pocos los polímeros que

en su forma pura constituyen un producto final, pues generalmente es necesaria la incorporación de rellenos y aditivos que modifiquen su comportamiento ante ciertas condiciones, o bien, mantengan y/o resalten algunos de sus atributos. Tal es el caso de los estabilizadores, retardantes de llama, antioxidantes, plastificantes, pigmentos, lubricantes, entre otros. Esta forma tradicional de intensificar las cualidades de los polímeros ha funcionado anteriormente para obtener mayor provecho de estos materiales; no obstante, cada vez es mayor la exigencia de mejorar su desempeño para aplicaciones especiales [38].

Por este motivo, la *multifuncionalidad*, es decir, la presencia de características adicionales en los materiales más allá de sus propiedades originales, ha adquirido relevancia en el contexto del estudio de los polímeros. Los nanocompuestos poliméricos son un ejemplo de este potencial de alcanzar combinaciones únicas de propiedades mecánicas, ópticas y térmicas. El verdadero reto consiste en su diseño y ajuste, piezas clave en el éxito de estos materiales [43].

1.4.1. Nanocompuestos

Los rellenos juegan un importante papel en la modificación de propiedades deseables de los polímeros, así como en la reducción de costos. En los compuestos poliméricos convencionales, diversos rellenos inorgánicos con dimensiones en el rango micrométrico han sido extensamente utilizados para enriquecer las propiedades mecánicas de los polímeros. Dichas propiedades pueden manipularse a voluntad, cambiando la fracción volumen, forma y tamaño de las partículas del relleno [32].

A medida que se reduce el tamaño de las partículas, éstas exhiben un incremento exponencial en el número de átomos localizados en la superficie, traducido en un incremento dramático en el área interfacial y, por consiguiente, en la interacción relleno–matriz (ver Figura 11) [43]. Por tal motivo, la dispersión de rellenos a escala nanométrica, mejor conocidos como *nanorellenos*, (como los silicatos laminares y nanotubos de carbono) promete un paso adelante en el mejoramiento del desempeño de los materiales a niveles anteriormente insospechados [32].

Algunos conceptos fundamentales en el estudio de nanocompuestos son el confinamiento nanoscópico de cadenas de polímero, los componentes inorgánicos nanoescala, el arreglo de nanopartículas y en incremento del área en la interface polímero–partícula [43].

Una ventajosa consecuencia de la presencia de nanopartículas en un sistema es que proveen la oportunidad de alterar muchas de sus propiedades básicas sin comprometer su comportamiento

mecánico, pues su tamaño es insuficiente para crear grandes concentraciones de estrés en la matriz [43]. Por otro lado, el principal desafío que enfrenta la dispersión de nanorellenos en matrices poliméricas es la marcada incompatibilidad entre ellos. Es por esto que se recurre al uso de surfactantes orgánicos con el propósito de promover dicha dispersión [32]. Igualmente retos son el control del nivel de interacción relleno–matriz y de la homogeneidad de la dispersión [43].

A pesar de que se han invertido cerca de tres décadas de investigación intensiva de los nanocompuestos y su multifuncionalidad con algunos resultados inspiradores, muchos de los resultados obtenidos hasta el momento no han cumplido las expectativas, sin mencionar que su explotación comercial es aún limitada por las dificultades que implica el manejo, procesamiento y fabricación de estos materiales, factores cruciales en el control de nanoestructuras [43].

El estado del arte con respecto a los nanocompuestos continúa motivando a los investigadores a orientar sus esfuerzos en la optimización de sus propiedades, así como su escalamiento a nivel industrial.

Desde la perspectiva del comportamiento mecánico, los polímeros presentan un mejoramiento sustancial con la introducción de arcilla, dependiendo de factores como el estado de dispersión/distribución, relación de aspecto y orientación espacial de la misma, pues se considera que las nanoestructuras actúan como plastificantes o entrecruzamientos temporales que retardan el crecimiento de fracturas en la matriz [43]. A bajas cargas de arcilla, se han reportado incrementos sustanciales en el módulo de Young de la poliamida 6 con respecto al uso de relleno tradicional (fibra de vidrio) [43] así como endurecimiento y aumento en la ductilidad [32]. Existen también reportes de reforzamiento mecánico de matrices poliméricas como el poliuretano [32], SBS y SEBS [39,44].

Por otro lado, se ha estudiado la reducción en la temperatura de cristalización de la Poliamida 66 a muy bajas cargas de arcilla ya que favorece una nucleación heterogénea, mientras que se ha encontrado que mejora la cinética de cristalización en Poliamida 6, además de modificar sus coeficientes de expansión térmica y su temperatura de flexión bajo carga [43].

Las propiedades barrera (impermeabilidad) de materiales poliméricos también se ven favorecidas con la incorporación de arcilla, debido al incremento en la tortuosidad en las rutas de difusión de especies a través de la matriz [43].

1.5. Antecedentes

La singularidad y atractivas aplicaciones de la PANi, han conducido en las últimas décadas al desarrollo de compuestos con diferentes matrices con el objetivo de contrarrestar sus deficiencias mecánicas y de procesamiento. Se presentan en orden cronológico los estudios más importantes en las líneas de investigación asociadas al compuesto PANi/OMMT/TPE planteado en este trabajo.

1.5.1. Materiales compuestos PANi/TPE

A continuación, se resumen los estudios previos más destacados con respecto a los avances en la implementación de estas técnicas de producción de compuestos de PANi con TPE:

- Faez y col., llevaron a cabo en 1999 la síntesis de PANi-TSA, combinándola con poli(etileno propileno dieno) (EPDM) por medio de mezclado mecánico empleando un mezclador rotatorio de doble husillo. Encontraron que al incrementar la temperatura de mezclado se favorece la homogeneidad y eficiencia de entrecruzado de la mezcla [8].
- En ese mismo año, Xie y col., prepararon PANi/SBS y PANi/polietileno clorosulfonado polimerizando anilina en una emulsión comprendida por agua y xileno conteniendo al elastómero en presencia de ácido dodecilmecanosulfónico (DBSA), aplicando el mezclado por fundido y en solución. Siendo entre los primeros en utilizar un TPE estirénico como matriz, encontraron que la metodología de procesamiento afecta tanto la conductividad eléctrica como las propiedades mecánicas del compuesto [11].
- Faez y De Paoli, obtuvieron en el año 2001 el compuesto PANi-DBSA utilizando el EPDM como TPE, y estudiaron el impacto de tres diferentes mecanismos de dopaje de PANi en las propiedades reológicas y morfológicas de esta mezcla [9], así como del efecto de dos técnicas de entrecruzado en sus propiedades reológicas y eléctricas [45]. De acuerdo a sus hallazgos, la PANi-DBSA actúa como relleno conductor y refuerzo mecánico simultáneamente [9] y exponen un mecanismo de formación de red conductora con el incremento en la carga de relleno conductor [45].
- En el 2001, Leyva y col., también aplicaron un TPE estirénico en la elaboración del compuesto PANi-DBSA/SBS en solución y analizaron el efecto de la técnica de agitación en la dispersión de las partículas de PANi-DBSA en la matriz de SBS. Estudiaron el efecto de la composición y condiciones de mezclado por fundido de este mismo compuesto,

logrando obtener materiales con bajo umbral de percolación con partículas de morfología microtubular [12].

- Gomes de Souza y col., llevaron a cabo en el 2007 el mezclado mecánico de PANi-DBSA con elastómero termoplástico vulcanizado (TPV) (el cual consiste en una mezcla de EVA y NBR) para producir un termoplástico semiconductor como sensor de presión, el cual mostró un bajo umbral de percolación con una gran variabilidad de dureza sin cambios significativos en su resistividad, convirtiéndolo en un material fácilmente ajustable para aplicaciones específicas [46].
- Barra y col., en el 2008, fue pionero en seleccionar el SEBS como matriz de compuestos con PANi-DBSA aplicando dos procedimientos diferentes: mezclado en solución y polimerización in situ de anilina en presencia de SEBS, investigando el impacto del sistema de mezclado, el grado de protonación de la PANi y la composición PANi-DBSA/SEBS en las propiedades eléctricas y mecánicas del material, encontrando que la presión aplicada influye en su conductividad eléctrica [47].
- En el año 2012, Mathew y Predeep efectuaron la electrosíntesis potencioestática de PANi sobre electrodos de acero inoxidable revestidos de SBR. Así mismo, evaluaron el comportamiento de la PANi electrodepositada como recubrimiento inhibidor de corrosión, mediante técnicas electroquímicas como las curvas de polarización de Tafel y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), cuyos resultados indican que la PANi provee protección anticorrosiva al metal (Mathew y Predeep, 2012) [3].
- De León Almazán y col., desarrollaron en el 2014 el compuesto PANi/SBR por polimerización oxidativa de anilina y mezclado en solución, utilizando dos ácidos dopantes (HCl y DBSA) y cuatro relaciones de PANi/SBR diferentes (5/95, 10/90, 15/85 y 20/80), formando películas de este material en sustratos de acero al carbón, las cuales fueron caracterizadas química, morfológica y electroquímicamente. Se encontró que tanto el tipo de ácido, como el contenido de PANi tienen efecto sobre la dispersión de la misma en la matriz de elastómero y, con ello, su carácter anticorrosivo [7,48,49].

1.5.2. Materiales compuestos PANi/arcilla

Simultáneamente, la investigación relacionada con los compuestos PANi/arcilla ha evolucionado de manera significativa en los últimos años. En seguida, los estudios más relevantes:

- En el año 2006, Chang y col., sintetizaron PANi-DBSA en presencia de dos diferentes tipos de arcilla, Na⁺MMT y OMMT y caracterizaron los materiales aplicando técnicas espectroscópicas, electroquímicas y microscópicas. Los resultados arrojaron que la incorporación de las arcillas incrementa el desempeño anticorrosivo de la PANi (siendo Na⁺MMT mejor con respecto a OMMT) al tiempo que disminuye su conductividad eléctrica [14,50].
- Do Nascimento y col., desarrollaron en el 2006 un exhaustivo estudio espectroscópico (Raman, rayos X y UV-VIS-NIR) de compuestos PANi/arcilla producidos por polimerización oxidativa, sentando bases sólidas para la identificación de la forma sal emeraldina de la PANi por medio de técnicas espectroscópicas. Además, sus hallazgos indican que el incremento en la relación polímero/arcilla produce un aumento en la conductividad eléctrica del compuesto [34].
- Olad y col., prepararon y caracterizaron compuestos PANi/Na⁺MMT y PANi/OMMT por voltametría cíclica y curvas de polarización de Tafel en el 2008, tras lo cual se determinó que la presencia de la arcilla promueve un comportamiento electroactivo reversible en la PANi y con ello, su eficiencia anticorrosiva (Olad y Rashidzadeh, 2008) [15].
- En el 2009, Soundararajah estudió el comportamiento mecánico de nanocompuestos PANi/MMT encontrando que varias de sus propiedades, tales como dureza, módulo de Young y resistencia al impacto entre otras, se vieron significativamente mejoradas con la presencia de MMT hasta en un 23% en peso, observando el efecto opuesto a concentraciones mayores [33].
- En el 2010, Bekri-Abbes y col., desarrollaron compuestos PANi/MMT por medio de síntesis mecanoquímica en estado sólido, los cuales presentaron mayor conductividad eléctrica que la PANi pura, preparada por polimerización oxidativa tradicional en solución acuosa. [51].
- Narayanan, en el 2010, efectuó el intercambio de los cationes interlaminares de la arcilla con metales de transición como alternativa económica de organofilización de arcilla, para después llevar a cabo la síntesis de PANi, obteniendo nanocompuestos exfoliados [52].
- Marins y Soares, implementaron en el 2012 una técnica simple de síntesis de nanocompuestos PANi/MMT, por polimerización in situ de anilina en presencia de la arcilla bajo condiciones de sonificación. Confirmaron la formación de nanofibras de PANi en la

superficie de las capas de arcilla, resultando una estructura ordenada con mayor conductividad y mejor desempeño anticorrosivo [53].

- En el 2012, Kalavaisan y col., desarrollaron una técnica de intercalación mecanoquímica de PANi-DBSA en MMT, determinando que cantidades moderadas de DBSA incrementan la protección de metal en relación a los recubrimientos PANi/MMT convencionales y que el contenido de PANi influye considerablemente en la morfología de los materiales. [54].
- Kulhánková y col., estudiaron en el 2012 la exfoliación de MMT con PANi mediante difracción de rayos X y modelado molecular [55].
- La incorporación de PANi y PANi/OMMT junto con resina epóxica como recubrimiento de aleaciones de magnesio se llevó a cabo por Zhang y col., en el año 2013. Sus resultados arrojaron que PANi/OMMT exhibió mejor comportamiento como protector que la PANi pura, tanto por efecto barrera como por pasivación [16].
- En el 2013, Baldissera y col., efectuaron un estudio de las propiedades térmicas, morfología y conductividad térmica de nanocompuestos PANi/MMT por polimerización in situ de anilina. Se confirmó la exfoliación de las capas de arcilla [56].
- Navarchian y col., en el año 2014 prepararon recubrimientos epóxicos incorporando PANi, PANi/Na⁺MMT y PANi/OMMT; los resultados de la caracterización de estos materiales indicaron que se logró intercalar la PANi en las capas de las arcillas e incrementar el desempeño anticorrosivo del epóxico (más evidente en PANi/OMMT). Sin embargo, la adherencia de estos materiales se vio mermada después de ser sometidos a prueba de inmersión en solución salina, donde PANi/OMMT presentó la menor reducción de todos los compuestos probados [17].
- Kulhánková y col., prepararon nanocompuestos PANi/OMMT como películas depositadas sobre vidrio en una sola etapa e investigaron su conductividad, morfología y propiedades térmicas y ópticas. Obtuvieron materiales con estructura organizada y alta conductividad eléctrica, a pesar de no conseguir la intercalación de la PANi entre las láminas de OMMT [57].
- Akbarinezhad y col., propusieron en el 2014 la síntesis de nanocompuestos PANi/arcilla en presencia de CO₂ supercrítico y evaluaron su desempeño como aditivos de pinturas epóxicas anticorrosivas, encontrando un incremento en su protección catódica y efecto barrera [58].

- Así mismo, Gupta y col., llevaron a cabo en ese año la polimerización in situ de PANi en presencia de OMMT utilizando FeCl_3 como agente oxidante; la caracterización de los compuestos preparados mostró que este proceso permite la intercalación de las cadenas de PANi con electroactividad reversible [6].
- En el año 2015, Abd El-Ghaffar y col., efectuaron la organofilización de MMT usando bromuro de cetil trimetil amonio como surfactante modificador y posteriormente realizó la polimerización in situ de hidrocioruro de anilina, obteniendo materiales tanto intercalados como exfoliados, con menor conductividad eléctrica que la PANi pura [59].

1.5.3. Materiales compuestos PANi/arcilla/elastómero

Además de la literatura correspondiente a los sistemas binarios PANi/TPE y PANi/arcilla, existen también reportes de la preparación de sistemas ternarios constituidos por PNCs dispersos en una matriz polimérica, los cuales constituyen las bases para los materiales PANi/OMMT/TPE planteados en este trabajo.

- Soto-Oviedo y col., desarrollaron en el 2006 un material híbrido basado en un nanocompuesto de PANi dopada con DBSA y bentonita organomodificada y EPDM (PANi-DBSA/OBNT/EPDM), obtenido por polimerización in situ de PANi-DBSA en presencia de la arcilla y posterior mezclado mecánico con EPDM. Este material fue caracterizado química, térmica y mecánicamente; así mismo se midió su conductividad eléctrica y su reflectancia a la radiación electromagnética. Los resultados de las pruebas de caracterización indican que los materiales formados presentan delaminación de la arcilla (debido a la intercalación de cadenas de PANi), estabilidad térmica, reforzamiento mecánico, alta conductividad eléctrica (10^{-3} S/cm) y adecuado desempeño antiestático y protección electromagnética [18].
- En el 2009, Sudha y col., diseñaron un nanocompuesto de BNT y PANi (sintetizada por polimerización in situ de anilina) dopada con dos agentes diferentes: DBSA y ácido 3-pentadecil fenol 4-sulfónico (PDPSA), utilizando etilenvinilacetato (EVA) como matriz por medio de mezclado en solución. Esta mezcla presentó intercalación y exfoliación parcial de la arcilla, con valores elevados de conductividad eléctrica (10^{-3} – 10^{-1} S/cm), con propiedades reológicas y estabilidad térmica superiores con respecto a la PANi, sumado a

propiedades de bloqueo de interferencia electromagnética (EMI) para dispositivos electrónicos [5].

- En el año 2010, lograron la preparación de materiales conductores en una sola etapa, implementando la polimerización in situ de PANi-PDPSA en presencia de arcilla bentonita y matriz de poliestireno (PANi-PDPSA/BNT/PS). Se encontró que la presencia de la arcilla exfoliada, propició el incremento en los valores de conductividad eléctrica (10^{-1} S/cm), mayor resistencia térmica y mejores propiedades mecánicas con respecto a compuestos sin arcilla [19].

1.6. Técnicas de caracterización

En esta sección se describe brevemente el fundamento teórico de las técnicas empleadas en la caracterización de PNCs y los materiales PANi/OMMT/SEBS.

1.6.1. Espectroscopía Raman

Consiste en la medición de la dispersión inelástica de la luz, usualmente proveniente de un láser, donde la frecuencia de los fotones sufre un desplazamiento (conocido como efecto Raman) al interactuar con una muestra que los absorbe y posteriormente reemite, recolecta y dirige mediante lentes a través de un filtro de interferencia o espectrómetro para obtener el espectro Raman de la muestra [60,61].

El efecto Raman se basa en deformaciones moleculares en el campo eléctrico determinadas por la polarizabilidad molecular, donde el haz del láser se considera una onda electromagnética oscilatoria que al interactuar con la muestra induce un momento dipolar eléctrico que deforma a las moléculas, las cuáles comienzan a vibrar con una frecuencia característica. Dichas moléculas excitadas se transforman en dipolos oscilatorios que emiten luz de tres diferentes frecuencias: Rayleigh, Stokes y antiStokes. Estas dos últimas constituyen la señal Raman [60] que proporciona información acerca de las transiciones rotacionales y vibracionales de las moléculas y su intensidad depende de la amplitud de la variación en la polarizabilidad asociada a las mismas [61].

1.6.2. Difracción de Rayos X (DRX)

A diferencia de los compuestos orgánicos de bajo peso molecular y los cristales inorgánicos tradicionales, muchos materiales poliméricos se distinguen por su carácter semicristalino [37,62].

La difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXS, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas más comunes en la determinación de la orientación molecular en polímeros semicristalinos. Es particularmente conveniente ya que provee una medición directa de la distribución de orientación de los ejes de un cristal con respecto al sistema coordinado de la muestra macroscópica en cuestión [61].

Los patrones de difracción de ciertos polímeros, a diferencia de los sólidos cristalinos simples, presentan señales agudas (asociadas a regiones con ordenamiento tridimensional o *cristalitos*) superpuestas sobre un fondo difuso, característico de los materiales amorfos. Estos patrones permiten elucidar la estructura semicristalina de un polímero como un conjunto de cristalitos embebidos en una matriz amorfa [37,61].

Por otra parte, los rayos X en ángulo bajo (SAXS, por sus siglas en inglés) permiten caracterizar la periodicidad estructural de materiales laminares (e.g. las arcillas) en el orden 5–50 nm [61,62]. Al igual que la longitud del periodo en una red cristalina, es posible determinar la distancia interlaminar por aplicación directa de la Ley de Bragg, la cual indica que para una radiación de longitud de onda λ incidente en un cristal cuyos planos se encuentran espaciados por una distancia constante d , el ángulo de difracción θ está dado por la Ecuación 1.1, siendo m un número entero (ver Figura 1.11) [61,63].

$$m\lambda = 2d \sin \theta \qquad \text{Ecuación 1.1}$$

1.6.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) es sin duda una de las más recurridas entre los instrumentos de haz electrónico [64], la cual básicamente consiste en un dispositivo de mapeo que produce y captura imágenes amplificadas de una muestra, con excelente resolución y profundidad de campo [62].

Para cumplir esta función, un equipo SEM se compone de una columna que alberga un filamento como fuente emisora de electrones, los cuales son dirigidos hacia un conjunto de lentes condensadoras para conformar un haz de electrones que se incide sobre la muestra, escaneando o “barriendo” una superficie determinada. A medida que dicho haz recorre la muestra e interactúa con ella, se generan múltiples electrones, fotones, fonones, etc., señales que permiten la formación de imágenes o patrones de difracción que proporcionan información espectroscópica [62].

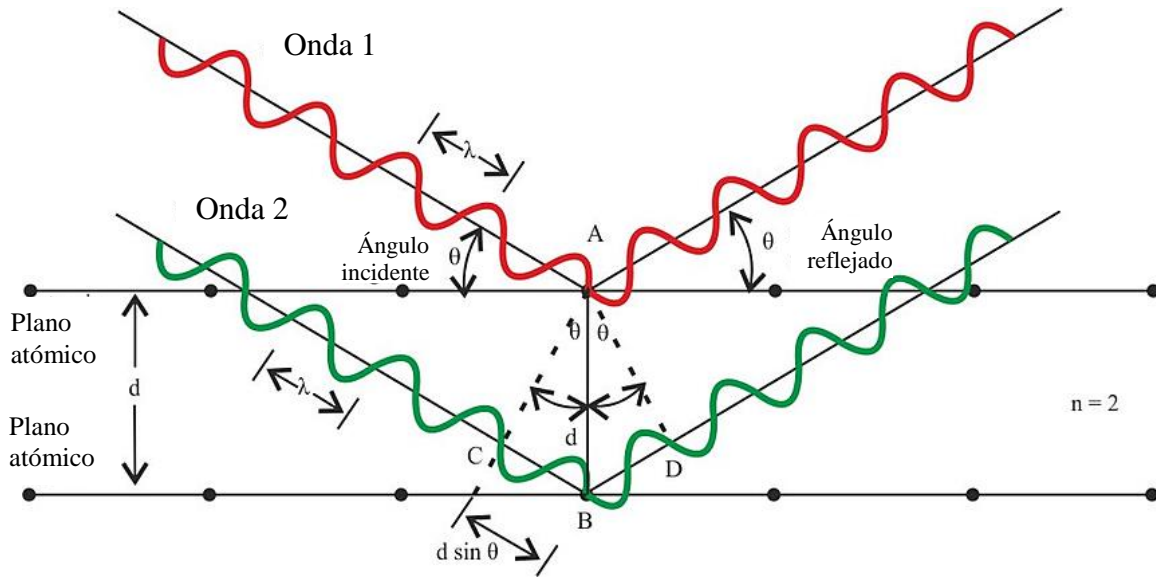


Figura 1.11. Representación esquemática de la Ley de Bragg [65]

El equipo mide el flujo de electrones secundarios expulsados por la muestra en cada una de sus localizaciones. Estas señales detectadas son amplificadas y convertidas en píxeles con valores en escala de grises que se visualizan en una pantalla de tubo de rayos catódicos, conformando una imagen bidimensional de la superficie del espécimen en tiempo real [62,64].

1.6.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Es una de las técnicas no destructivas predilecta en el estudio de la morfología de materiales lamelares [29,61]. Mientras que la microscopía SEM se basa en la detección de electrones secundarios que se generan con la interacción con la superficie de interés, el principio de la microscopía TEM reside, como su nombre lo indica, en la transmisión de electrones a través de la muestra en cuestión [62].

A diferencia de SEM, que opera voltajes de aceleración relativamente bajos, los análisis de TEM requieren voltajes de aceleración elevados, generalmente 100-400 kV. Los beneficios del manejo de alto voltaje incluyen el incremento en la resolución y una mayor penetración de la muestra, lo que convierte a la microscopía TEM en una pieza clave para la producción de imágenes de la microestructura interna de materiales ultradelgados [62,63].

Otro sello distintivo de esta técnica es la imperiosa necesidad de que el espesor del espécimen en cuestión no exceda de algunos cientos de nanómetros (<300 nm), de lo contrario éste será incapaz de transmitir electrones [62,63].

1.6.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría involucra el registro continuo de la masa de un espécimen con respecto al tiempo o la temperatura, al tiempo que es calentado a una tasa constante en un horno con atmósfera controlada.

Las principales aplicaciones del análisis TGA en los polímeros son la determinación de la estabilidad térmica de los polímeros, el análisis composicional y la identificación de polímeros mediante sus patrones de descomposición [62].

1.6.6. Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

La técnica de DMA se trata de la aplicación de esfuerzo oscilatorio a una muestra y la evaluación de su respuesta mecánica ante dicho estímulo (una deformación sinusoidal), como se representa en la Figura 1.12 [66].

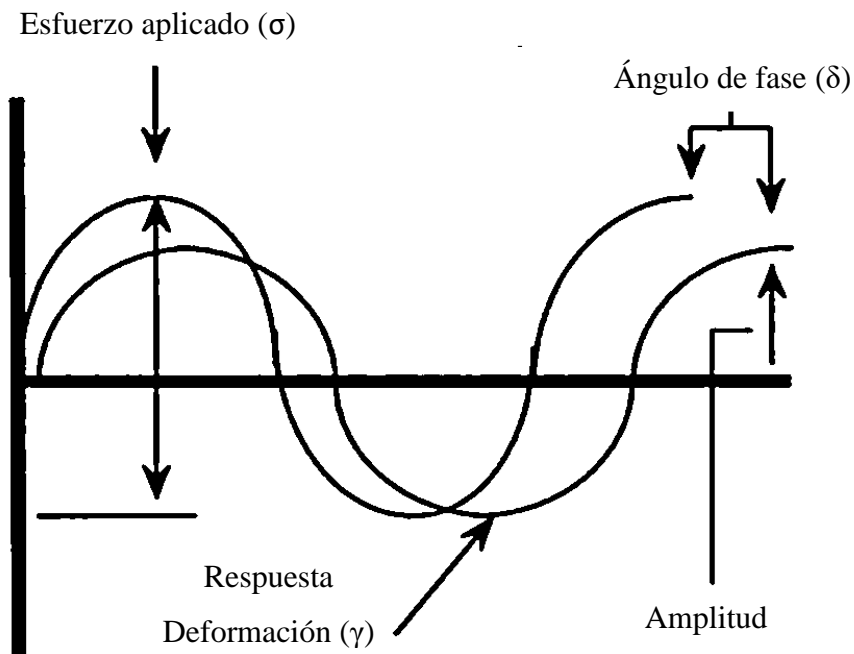


Figura 1.12. Principio de operación de la técnica de DMA [66]

Un solo análisis de DMA permite el estudio de la relajación de las cadenas de un polímero, mediante el cálculo de propiedades que describen su capacidad de perder energía en forma de calor y su habilidad de recobrase de una deformación (elasticidad). Otra de sus ventajas radica en que permite la obtención de datos “barriendo” rangos de temperaturas y frecuencias [62,66].

Cuando se aplica un esfuerzo (σ) (es decir, una fuerza a lo largo de una superficie determinada) se produce una deformación (γ) como respuesta. Al estudiar el comportamiento mecánico de un material, es común medir y graficar el esfuerzo contra la deformación, como se observa en la Figura 1.13. A la pendiente de la porción lineal de esta gráfica (o bien, a la relación σ/γ) se le conoce como módulo de Young (E), el cual se considera un parámetro de medición de la rigidez de un material y para la industria representa un indicador útil de su desempeño [66].

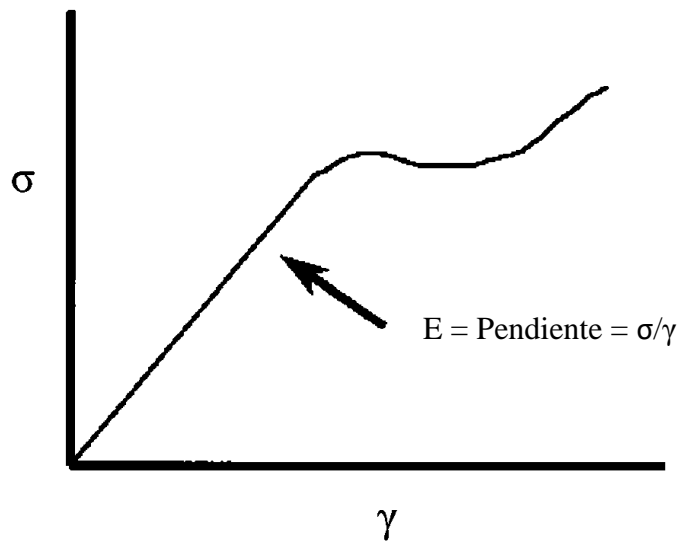


Figura 1.13. Diagrama de una curva típica de esfuerzo-deformación [66]

No obstante, la técnica de DMA no mide el módulo de Young de un material, sino que calcula un módulo complejo (E^*) a partir de su módulo elástico (E') que representa su capacidad de almacenar energía y un módulo de pérdida (E'') asociado a su habilidad de perder energía. La relación entre ambos efectos (E''/E') se le conoce como amortiguamiento o *damping* ($\tan \delta$) (ver Figura 1.14) [66]. Estos datos permiten identificar transiciones importantes en los materiales como la temperatura de transición vítrea (T_g).

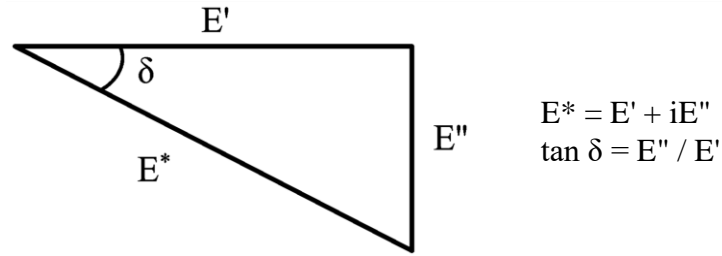


Figura 1.14. Parámetros mecánicos de la técnica DMA [66]

1.6.7. Conductividad eléctrica

La resistividad y conductividad eléctrica son propiedades fundamentales en los semiconductores, y constituyen parámetros críticos en la investigación y fabricación de materiales de esta índole y depende de factores como el dopaje y el procesamiento. La medición de la resistividad eléctrica, así como el cálculo y determinación del tipo de conductividad eléctrica figuran entre las pruebas eléctricas más comunes [67].

El método de las cuatro puntas (también conocido como método Kelvin) es el más popular para medir la resistividad de un semiconductor. Esta técnica, consiste en un arreglo de cuatro puntas colineales equidistantes y en contacto con el material de resistencia desconocida, dos de ellas utilizadas para proveer corriente y las dos restantes para medir la caída de voltaje por efecto del material (ver Figura 1.15).

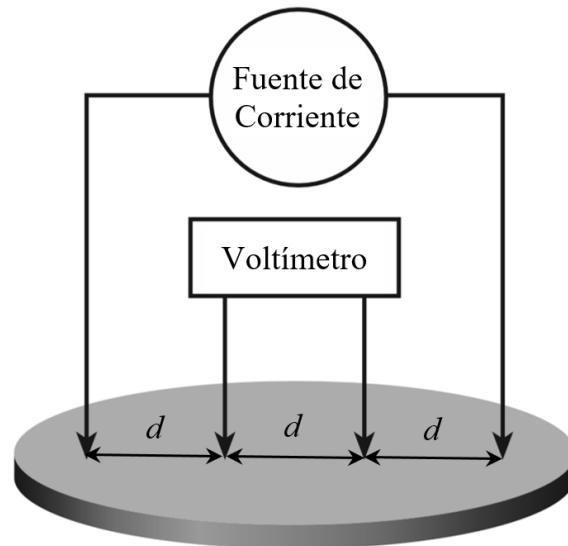


Figura 1.15. Esquema de un arreglo de cuatro puntas para medición de la conductividad eléctrica de materiales semiconductores [67]

Para calcular la resistividad eléctrica se aplica la Ecuación 1.2, conocida como ecuación de Van der Pauw [5,19,67]:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \times t \times k \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Donde ρ es la resistividad volumétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$), V el voltaje (V), I la corriente (A), t el espesor de la muestra (cm) y k un factor de corrección basado en la geometría y diámetro del espécimen y la distancia entre puntas. Nótese que, de acuerdo a la Ley de Ohm, $R = V/I$, por lo que al obtener mediciones de resistencia eléctrica estas se pueden sustituir directamente en la ecuación. Siendo la conductividad eléctrica σ ($1/\Omega \cdot \text{cm}$ ó bien S/cm) el inverso de la resistividad, se puede calcular entonces como se indica en la Ecuación 1.3:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Ecuación 1.3}$$

El uso de cuatro puntas elimina errores de medición debido a la resistencia de las puntas y al material semiconductor [67]; no obstante, para la medición de materiales altamente resistivos este error es despreciable, por lo que medir usando sólo dos puntas no supone una diferencia significativa.

1.6.8. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es un poderoso método de investigación de propiedades eléctricas de materiales e interfaces, así como de la cinética de sistemas electroquímicos complejos. Se fundamenta en la perturbación de un sistema electroquímico, desviándolo de su estado estacionario; parámetros característicos, como coeficientes de difusión y la resistencia a la transferencia, determinan la velocidad con que dicho sistema procede a un nuevo estado estacionario [68].

En EIS se registra la respuesta de un sistema ante una señal de corriente alterna como estímulo de frecuencia variable. El sistema en cuestión es sometido a un barrido de altas a bajas frecuencias con amplitud constante, con el propósito de reconocer y analizar procesos como reacciones electroquímicas, adsorción, difusión, etc., así como propiedades e interacciones del sistema [69].

La versatilidad de esta prueba radica en su carácter no destructivo y semiestacionario, lo cual permite visualizar de manera independiente fenómenos que se manifiestan en tiempos que varían en varios órdenes de magnitud [69].

Si un voltaje alterno $U(t) = U_m \sin(\omega t)$ es aplicado a un electrodo, y $I(t) = I_m \sin(\omega t - \vartheta)$ la corriente resultante, siendo U_m y I_m sus respectivas amplitudes y ϑ el ángulo de desfase entre ambos, la impedancia se define como:

$$Z = U(t)/I(t) = |Z|e^{j\vartheta} = Z' + jZ'' \quad \text{con} \quad j = (-1)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Siendo Z' y Z'' las componentes real e imaginaria de Z . Los datos impedancia son representados en gráficas de plano complejo como $-Z''$ vs. Z' conocidas como diagramas de Nyquist. Z' se define también como la resistencia eléctrica R [68].

Cualquier sistema electroquímico puede ser representado en términos de un circuito equivalente que comprende una combinación de resistencias, capacitancias o inductancias, así como componentes matemáticos. Un modelo ampliamente utilizado para simular de forma sencilla el comportamiento de la transferencia de carga en un sistema es el circuito de Randles (Figura 1.16), el cual consta de la resistencia de la solución R_Ω , la resistencia a la transferencia de carga R_{CT} , la capacitancia de la doble capa C_d y la impedancia de Warburg W .

La resistencia global del sistema, es decir $R_\Omega + R_{CT}$ puede determinarse fácilmente con el valor de Z' en la intersección con el eje horizontal del semicírculo obtenido en el diagrama de Nyquist (ver Figura 1.16) [68].

Al obtener la resistencia R , se puede calcular la conductividad eléctrica del sistema aplicando la siguiente ecuación:

$$\sigma = t/RA \quad \text{Ecuación 1.5}$$

Siendo t la distancia entre los electrodos (es decir, el espesor del material a medir) en cm, R la resistencia eléctrica en Ohms y A el área efectiva de contacto entre el material y el electrodo en cm^2 [70,71].

A partir de los valores de la conductividad eléctrica, es posible calcular la energía de activación (E_A) del sistema. El perfil de E_A de un sistema es un parámetro importante en la

caracterización del comportamiento eléctrico en materiales compuestos. De acuerdo con la teoría de transición de estado, la E_A se define como la diferencia en el contenido energético entre una configuración activada o de estado de transición y la configuración inicial correspondiente.

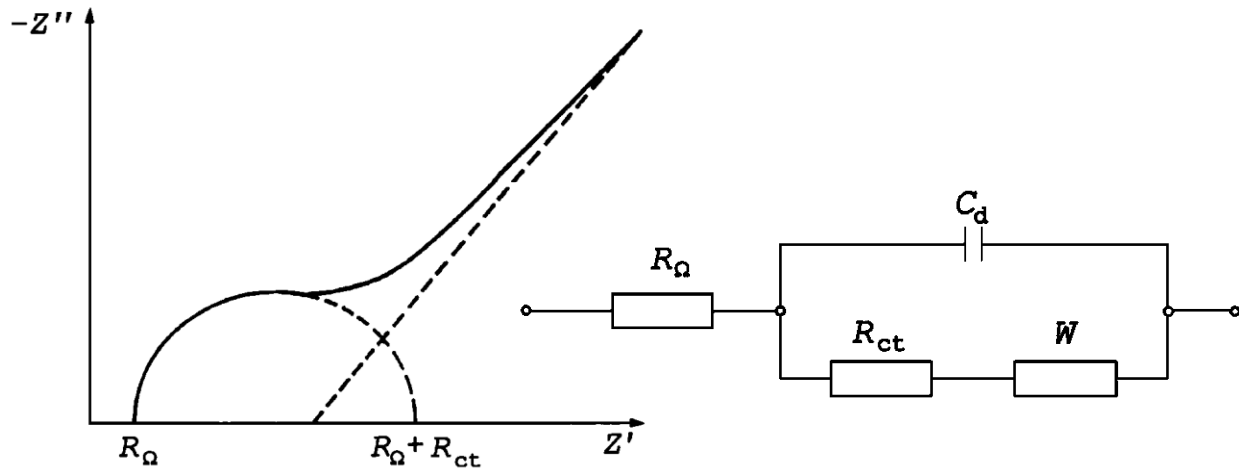


Figura 1.16. Diagrama de Nyquist para un circuito equivalente de Randles [68]

La E_A se determina a partir de la ecuación de conductividad de Arrhenius [71,72]:

$$\sigma = A \exp(E_A/K_b T) \quad \text{Ecuación 1.6}$$

Siendo K_b la constante de Boltzmann y T la temperatura en K. Al graficar $\ln \sigma$ vs. $1/T$, se obtiene una línea recta con pendiente E_A/K_b :

$$\ln \sigma = \ln A + \frac{E_A}{K_b} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Entonces, E_A puede calcularse aplicando la ecuación 2.8, siendo m la pendiente del gráfico de Arrhenius [71].

$$E_A = -K_b m \quad \text{Ecuación 1.8}$$

1.6.9. Prueba de aplicación: Impresión 3D

Con la Segunda Revolución Industrial, la automatización de procesos de fabricación permitió a la humanidad por primera vez producir bienes a gran escala en periodos de tiempo inimaginables mediante producción artesanal. La producción masiva ha permitido que actualmente se fabriquen a gran velocidad decenas, cientos o incluso miles de unidades diarias de un mismo objeto con un nivel mínimo de variación, con el propósito de asegurar que, sin importar el tiempo y lugar, el consumidor final obtenga los mismos beneficios y calidad del mismo [73].

La principal desventaja de este modelo radica en los elevados costos de producción – debido a moliendas, pretratamientos, moldeado de materias primas, etc. – y de transporte, los cuales se compensan con los grandes volúmenes de venta. No obstante, hoy en día el consumo ha evolucionado a la par de la sociedad, la cual ante la constante necesidad de cambio, renovación y actualización, demanda artículos con atributos específicos y no necesariamente repetitivos [73].

Ante esta inminente necesidad surge la manufactura aditiva como alternativa de solución. Este novedoso modelo de producción consiste, en primera instancia, en incorporar el diseño de un objeto (es decir, su forma) en un modelo computarizado. La computadora entonces “reimagina” el objeto tridimensional como una serie de capas que se apilan una sobre la otra hasta formar el objeto original y envía la señal al equipo de imprimir dichas capas una a una. Sin importar la geometría de la pieza final, el proceso inicia con la capa base y posteriormente construye las capas adicionales hasta completar el espécimen (ver Figura 1.17) [73].

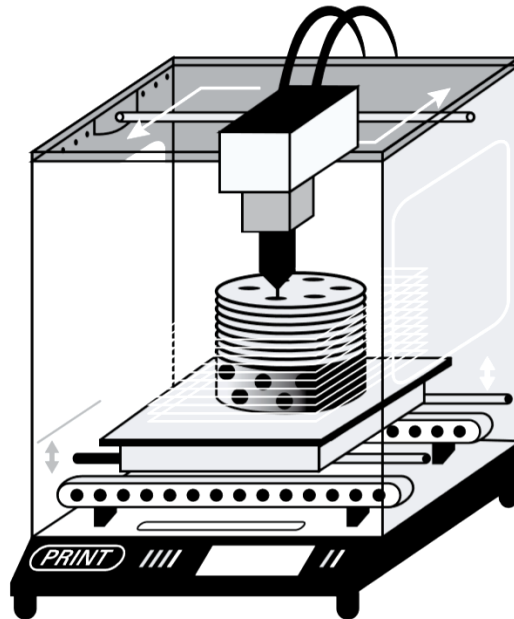


Figura 1.17. Esquema del funcionamiento de una impresora 3D [73]

La manufactura aditiva (popularmente conocida como impresión 3D) permite, a diferencia de los métodos de procesamiento tradicionales, la creación de piezas complejas con un mínimo de residuos, ya que los moldes tradicionales de los procesos de moldeo e inyección se sustituyen por modelos digitales, los cuáles –a diferencia de los primeros– pueden modificarse a voluntad editando parámetros, sin mencionar el ahorro en la fabricación/compra de moldes diferentes para cada tipo de pieza particular [73].

Una ventaja sustancial de esta técnica radica en la facilidad de elaborar, editar, compartir y descargar modelos tridimensionales como cualquier archivo digital [73].

Existen diversas modalidades de manufactura aditiva siendo las más importantes:

1. Estereolitografía, la cual utiliza luz UV para transformar fotopolímeros de líquido a sólido en cuestión de segundos.
2. Sinterización, en donde el polímero en forma de gránulos es conformado en una pieza sólida por medio de aglutinantes o calor (llevándolo a su temperatura de fusión).
3. Deposición por fundido (FDM, por sus siglas en inglés), en el cual se presiona un termoplástico fundido a través de una boquilla para formar un hilo que constituirá las capas del objeto a formar.
4. Deposición de solución, similar a FDM, con la diferencia de que emplea un polímero disuelto. Al evaporarse el solvente, deja el polímero conformado en una pieza sólida.

2. Metodología

En este capítulo, se mencionan a detalle las sustancias y equipo utilizado en la preparación de los PNCs y los materiales PAni/OMMT/TPE, así como una breve descripción de las técnicas empleadas en la caracterización de los mismos, indicando el modelo del equipo y las condiciones de análisis. Además, se desglosan las etapas seguidas en la metodología aplicada en este trabajo (representadas en la Figura 2.1), así como las variables del diseño experimental propuesto.

La ruta experimental de este estudio se divide fundamentalmente en dos etapas: 1) la síntesis de los PNCs precursores y 2) la obtención de los compuestos PAni/OMMT/TPE por mezclado mecánico de PNC y TPE. La primera etapa corresponde a una adaptación de procedimientos reportados en la literatura [5,18,53,56] y consiste en la polimerización oxidativa in situ de anilina en presencia de arcilla organomodificada, la cual se resume en la Figura 2.2 y se describe a detalle en las secciones 2.2 y 2.3, mientras que la segunda etapa se profundiza en la sección 2.4.

La metodología comprende también la respectiva caracterización de PNCs y compuestos PAni/OMMT/TPE y una prueba de procesamiento de estos materiales mediante impresión 3D.

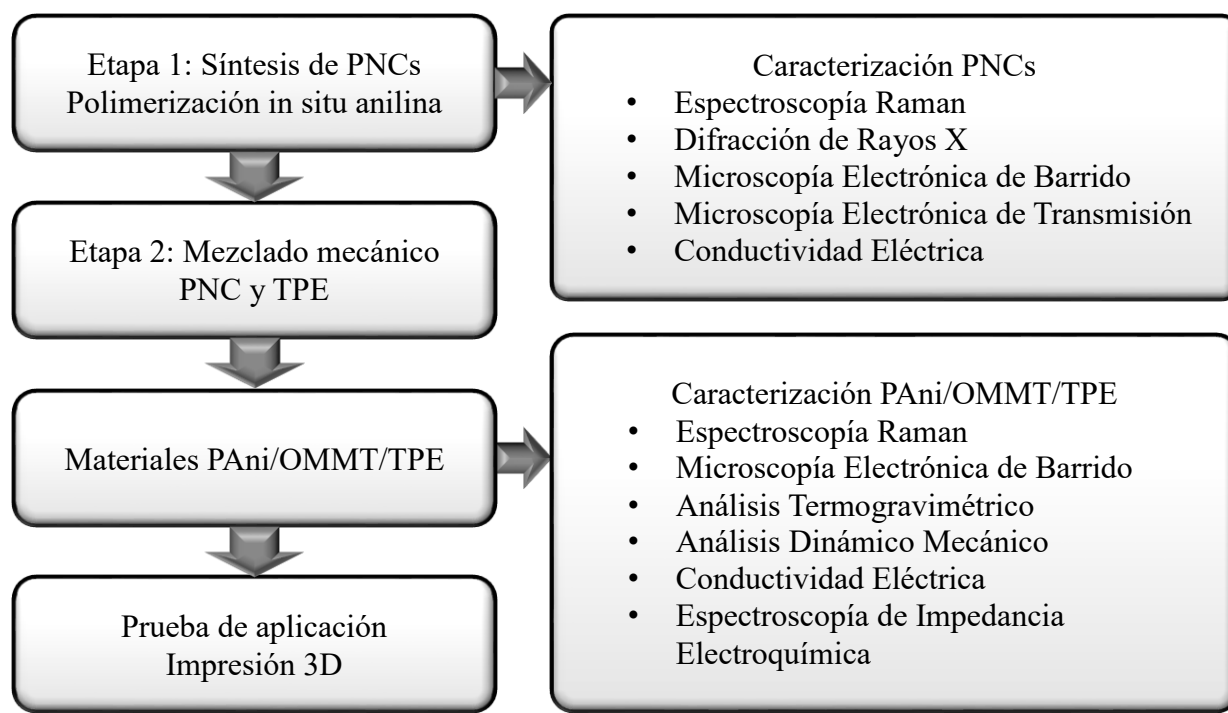


Figura 2.1. Diagrama de la metodología de desarrollo de los materiales PAni/OMMT/TPE

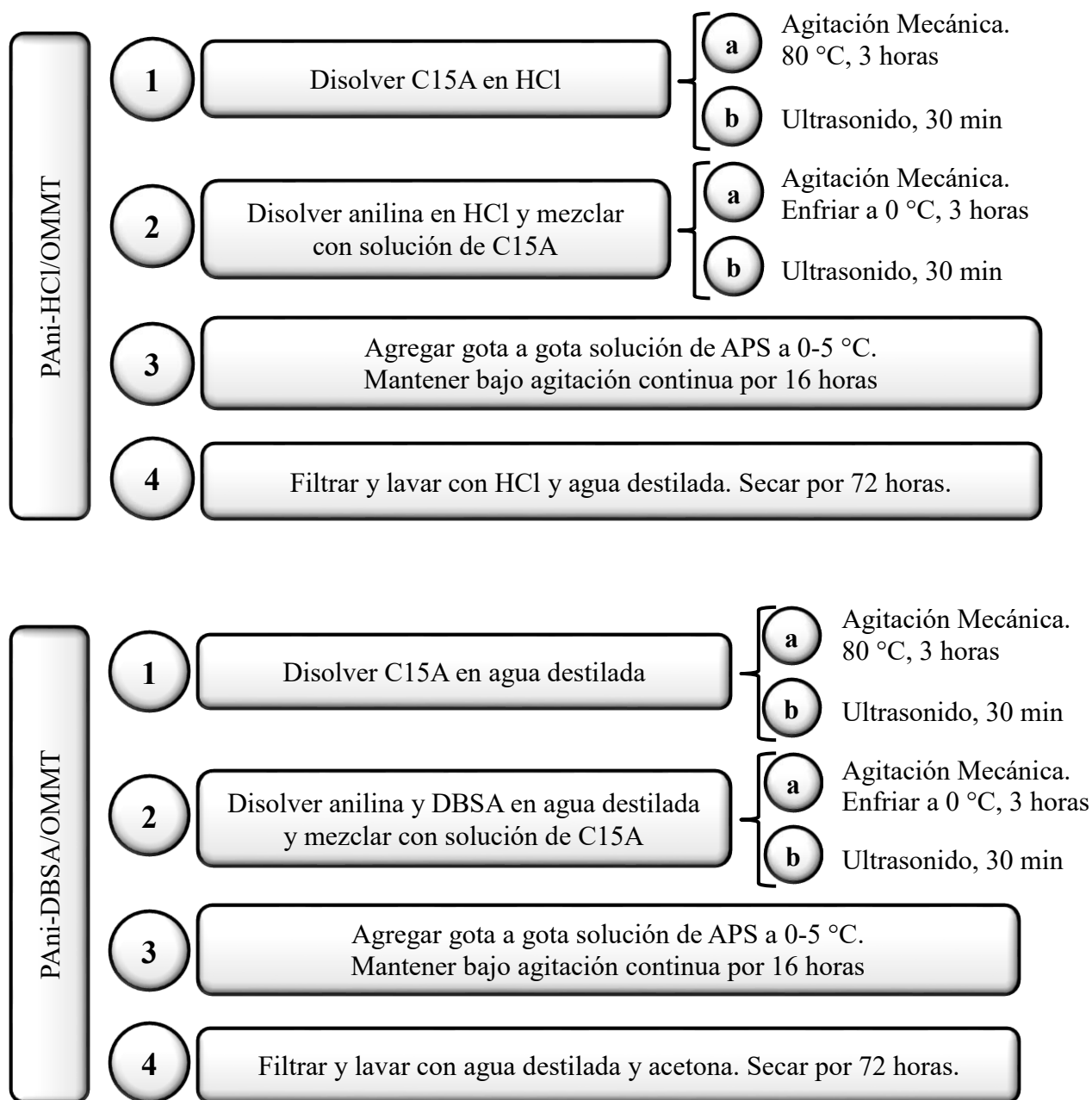


Figura 2.2. Ruta de síntesis de los PCNs precursores de PANi/OMMT/TPE

2.1. Materiales y reactivos

Para la síntesis de los PNCs se usó arcilla Cloisite 15A (C15A) [Southern Clay Products Inc.], anilina [Sigma-Aldrich, ACS, ≥99.5%], persulfato de amonio (APS) [Sigma-Aldrich, grado reactivo, 98%], DBSA [Sigma-Aldrich, mezcla de isómeros, ≥95%], solución de ácido clorhídrico

1.0 M (HCl) [Merck, ACS, fumante 37%], tolueno [Fermont, $\geq 99.5\%$], acetona [Fermont, grado técnico, $\geq 99.8\%$] y agua destilada [Quimicron]. Para la preparación del compuesto ternario se empleó el TPE hidrogenado SEBS, bajo la denominación comercial Calprene CH6170 [Dynasol].

Con el objetivo de incrementar el espacio interlamilar de la arcilla, se utilizó una sonda ultrasónica Hielscher UP200Ht con amplitud de 100%, potencia neta de 45 W y frecuencia de 25 kHz. La polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio con capacidad de 1 L marca Pyrex®, al cual se acopló un baño de hielo, un agitador IKA® Eurostar power control visc 6000 y una bureta de 50 ml marca Pyrex® para adición controlada de oxidante. En la Figura 2.3 se muestra un esquema del ensamblado del equipo descrito.

La preparación de los compuestos finales PANi/OMMT/TPE se efectuó por medio de una cámara de mezclado marca Brabender, modelo Intellitorque con cuchillas tipo Roller.

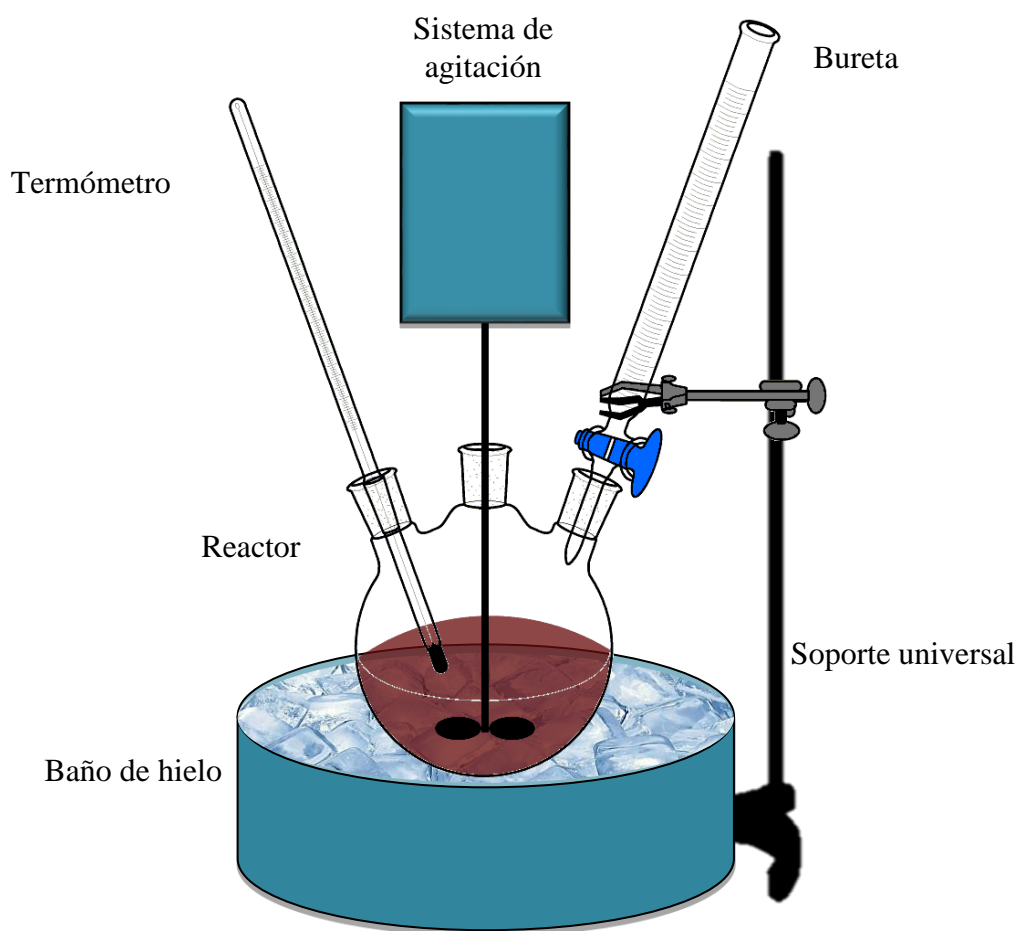


Figura 2.3. Diseño e instalación de equipo para síntesis de PNCs

2.2. Síntesis de PANi-HCl/OMMT

Se disolvieron 9.31 g de Cloisite 15A en 400 ml de HCl 1.0 M, aplicando: 1) Calentamiento a 80 °C y agitación mecánica (AM) por 3 horas (Figura 2.4.a), o 2) Ultrasonificación (US) durante 30 min (Figura 2.4.b-c). Posteriormente se disolvieron 0.1 mol (9.11 ml) de anilina en 100 ml de HCl 1.0 M. Ambas soluciones se mezclaron y agitaron por medio de: 1) AM y enfriamiento hasta llegar a 0 °C ó 2) US durante 30 min. La polimerización se llevó a cabo en un baño de hielo a 0-5 °C y se inició añadiendo gota a gota 100 ml de solución acuosa de 0.1 mol de APS (22.82 g) (Figura 2.4.d) y se mantuvo bajo agitación continua por 16 horas. Concluida la reacción el producto fue filtrado (Figura 2.4.e), lavado con HCl y agua destilada y secado durante 72 horas. Para efectos de comparación, se preparó también PANi-HCl sin arcilla [48,49] y con baja concentración de arcilla (1%, 3% y 5% peso con respecto a la anilina) [14,50,53,59].



Figura 2.4. Procedimiento de síntesis de los precursores PANi/OMMT

2.3. Síntesis de PANi-DBSA/OMMT

Se disolvieron 9.31 g de Cloisite 15A en 400 ml de agua destilada, aplicando: 1) Calentamiento a 80 °C y AM por 3 horas o 2) US durante 30 min. Posteriormente se disolvieron 0.1 mol de anilina y 0.15 mol (48.96 g) de DBSA en 150 ml de agua destilada. Ambas soluciones se mezclaron y agitaron mediante: 1) AM y enfriamiento hasta llegar a 0 °C o 2) US durante 30 min. La polimerización se llevó a cabo en un baño de hielo a 0-5 °C y se inició añadiendo gota a gota una solución acuosa 0.1 M de APS y se mantuvo bajo agitación magnética continua por 16 horas. Concluida la reacción el producto fue filtrado, lavado con agua destilada y acetona, y secado

durante 72 horas. Para efectos de comparación, se preparó también PANi-DBSA sin arcilla [48,49] y con baja concentración de arcilla (1%, 3% y 5% peso) [14,50,53,59].

2.4. Preparación de PANi/OMMT/SEBS

Los PCNs fueron mezclados y prensados cada uno con SEBS a diferentes relaciones en peso de PANi-OMMT:SEBS; 10:90, 15:85 y 20:80 y 30:70 en dos series, cuyas condiciones se detallan en la Tabla 2.1. Las condiciones de la serie A se basan en procedimientos reportados en la literatura [39,74,75].

La serie B es una propuesta original de procesamiento de los materiales a baja temperatura con el objetivo de evitar la exposición de la PANi a temperaturas que promuevan su sobreoxidación y degradación, mezclando y comprimiendo a temperatura inferior a su desprotonación.

Tabla 2.1. Condiciones de preparación mecánica de los materiales PANi/OMMT/TPE

Serie	Mezclado				Prensado			
	Etapas	Tiempo (min)	Velocidad (rpm)	Temperatura (°C)	Etapas	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Fuerza (ton)
A	-	20	100	215	1	10	235	0
					2	10	235	10
B	1*	7	100	50	1	5	50	3.1
	2**	7	100	50	2	720	25 [†]	1 [†]

*SEBS; **SEBS+PANi/OMMT; [†]Condiciones finales

2.5. Diseño experimental

El objetivo de este estudio fue determinar el efecto de diferentes variables en el desempeño y propiedades de los materiales PANi/OMMT/TPE, para lo cual se modificaron condiciones tanto en la síntesis de PNCs como en el mezclado mecánico. El diseño de experimentos planteado se esquematiza en la Figura 2.5, mostrando a detalle las variables estudiadas y sus respectivos niveles. El análisis de estas variables se efectuó mediante la formación de bloques experimentales independientes:

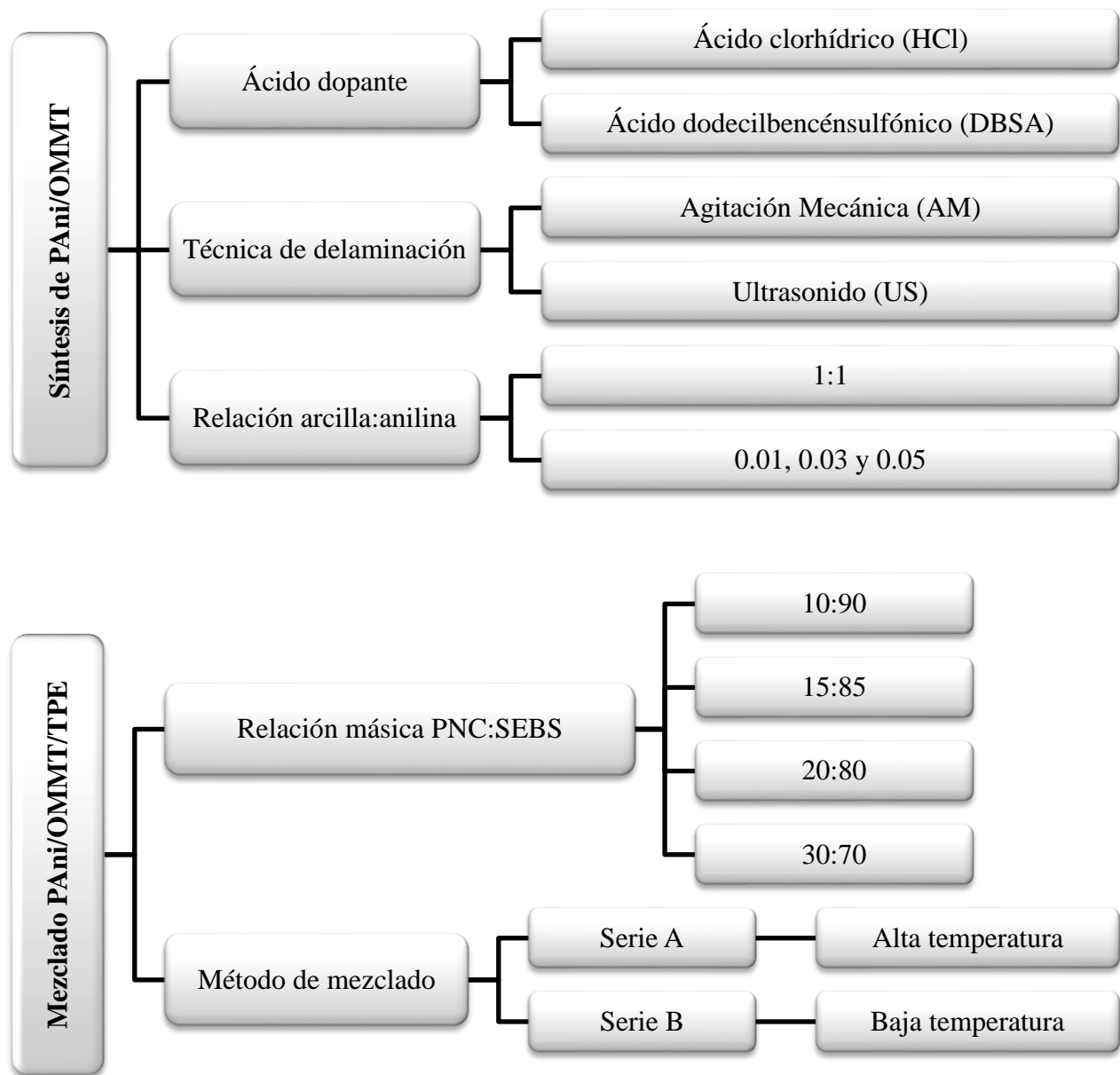


Figura 2.5. Variables y niveles del diseño experimental de los materiales PANi/OMMT/TPE

- **Bloque 1.** Síntesis de PNCs variando el ácido dopante y la técnica de delaminación con relación arcilla: anilina 1:1.
- **Bloque 2.** Obtención de PANi/OMMTSEBS a partir de PNCs preparados en bloque 1, mediante la serie A con relación másica PNC/SEBS de 10:90
- **Bloque 3.** Síntesis de PNCs dopados con HCl y tratados por medio de ultrasonificación, variando la relación arcilla: anilina.

- **Bloque 4.** Obtención de PANi/OMMTSEBS a partir de PNCs preparados en bloque 3, mediante la serie B con relación másica PNC/SEBS de 20:80.
- **Bloque 5.** Obtención de PANi/OMMTSEBS mediante la serie B a partir de PNCs dopados con HCl, tratados por medio de ultrasonificación y con relación arcilla: anilina 1:1, variando la relación másica PNC/SEBS.

2.6. Caracterización de los materiales compuestos

Las propiedades de los materiales PANi/OMMT/TPE fueron estudiadas aplicando técnicas de caracterización química, morfológica y termomecánica. Además, se midió su conductividad eléctrica y se implementó una prueba de procesamiento de estos materiales por impresión 3D.

La tabla 2.2 presenta un resumen de las técnicas de caracterización involucradas en el estudio de cada bloque de compuestos preparados, indicando la institución donde fueron efectuados. El resto de esta sección presenta un breve fundamento teórico y la justificación para el uso de cada una de las pruebas aplicadas, así como las especificaciones técnicas de los equipos utilizados.

2.6.1. Espectroscopía Raman

Se efectuaron análisis de espectroscopía RAMAN en un equipo Horiba Model LabRam HR VIS-633 equipado con un microscopio metalúrgico Olympus y un detector CCD, utilizando la línea láser de 632.8 nm, la cual se enfoca a la muestra con una lente 10x. Se realizaron 2 mediciones por muestra en el mismo punto, aplicando 5 escaneos, un tiempo de adquisición de 48 s y un filtro que reduce la potencia del haz al 1% a fin de evitar la degradación de la muestra [34].

Esta técnica permite identificar las interacciones entre los grupos funcionales presentes en los materiales estudiados y reconocer su estado de oxidación para así confirmar la obtención de la PANi en su estado emeraldina protonada en los PNCs y materiales PANi/OMMT/SEBS.

2.6.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La configuración estructural de los PNCs se caracterizó por medio de un difractor de Rayos X modelo PANalytical XpertPRO Philips, con una radiación CuK_α ($\lambda=1.5456 \text{ \AA}$), poniendo especial enfoque en los ángulos inferiores a 10° en la escala 2θ dado el interés en determinar el espaciamiento de la OMMT y así obtener información que revele su intercalación o exfoliación.

Tabla 2.2. Sumario de caracterización de materiales PANi/OMMT/TPE

Bloque	Caracterización	Técnica
1	Química	Espectroscopía Raman
	Morfológica	Difracción de Rayos X (DRX)
		Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
		Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
	Conductividad eléctrica	Método de las cuatro puntas
2	Química	Espectroscopía Raman
	Morfológica	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
	Térmica	Análisis Termogravimétrico (TGA)
	Mecánica	Análisis Dinámico Mecánico (DMA)
	Conductividad eléctrica	Método de las dos puntas
3	Morfológica	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
	Conductividad eléctrica	Método de las dos puntas
4	Conductividad eléctrica	Método de las dos puntas
5	Morfológica	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
	Conductividad eléctrica	Método de las dos puntas
		Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
	Aplicación	Impresión 3D

2.6.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se realizaron pruebas de SEM en un equipo JEOL JSM-7401F, con cañón de electrones de emisión de campo tipo *Cold*. Se aplicó un voltaje de aceleración de 2 kV y magnificaciones de 10,000x y 30,000x con el propósito de determinar el efecto de las variables de estudio en la morfología de los PNCs precursores y materiales PANi/OMMT/TPE.

2.6.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se efectuó un análisis TEM de los precursores PNCs en un equipo JEOL JSM-7401F, con cañón de electrones de emisión de campo tipo *Cold* aplicándose un voltaje de aceleración de 25 kV y magnificaciones de 10,000x y 50,000x con el objetivo de observar la estructura de la arcilla presente en dichos PNCs.

2.6.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se llevó a cabo la prueba de TGA para estudiar el comportamiento y estabilidad térmica de los materiales PAni/OMMT/TPE, para lo cual se empleó un equipo modelo SDT Q600 de la firma TA Instruments, partiendo de la temperatura ambiente hasta los 800 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min bajo purga de aire (50 ml/min).

2.6.6. Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Con el propósito de estudiar el efecto de las variables de interés en el comportamiento termomecánico de los materiales PAni/OMMT/TPE, estos fueron caracterizados utilizando un equipo DMA TA Instruments, empleando una mordaza tipo dual cantiléver. Los análisis se llevaron a cabo en un rango de temperatura de -80 a 220 °C, con velocidad de calentamiento de 5 °C/min, frecuencia de 1 Hz y amplitud de 20 µm.

2.6.7. Conductividad eléctrica. Método de las cuatro puntas

En este trabajo, la conductividad eléctrica de los PNCs precursores (comprimidos como tabletas) y los materiales PAni/OMMT/TPE se midió por medio de la técnica de las cuatro y dos puntas respectivamente, utilizando un multímetro Hewlett Packard Agilent 34401 para baja resistencia y un electrómetro Keithley 6517A para alta resistencia.

2.6.8. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Por medio de la técnica de EIS se obtuvieron los diagramas de Nyquist y los valores de conductividad eléctrica a diferentes temperaturas de los materiales PAni/OMMT/TPE utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT302N equipado con una microcelda Autolab HC para control de temperatura. Se aplicó una perturbación de 10 mV en un rango de frecuencia de 10^5 – 10^{-1} Hz (10 puntos por década) entre los 25 y 100 °C.

2.6.9. Prueba de aplicación: Impresión 3D

Ya que la procesabilidad es un tema importante en la aplicación comercial de polímeros conductores, existe la inquietud de determinar la factibilidad de moldear los materiales PAni/OMMT/TPE por medio de manufactura aditiva, por lo que se llevó a cabo una prueba piloto de impresión de los mismos utilizando un equipo Envision Tec 3D Bioplotter® en la modalidad de solución. Se prepararon soluciones 10% peso/volumen de PAni/OMMT/TPE en tetrahidrofurano, las cuales fueron procesadas a una temperatura de 50 °C, presión de 0.8 bar en y velocidades de 2.5 a 4.6 mm/s. Se probaron también soluciones de concentración similar en xileno a 25 °C, presión de 1 bar y velocidad de 3.2 mm/s.

3. Resultados

3.1. Preparación de materiales PAni/OMMT/TPE

En la Tabla 3.1 se listan todos los materiales preparados en este trabajo para cada uno de los bloques experimentales establecidos. Así mismo, en las secciones 3.1.1 y 3.1.2, se describen las observaciones registradas durante el proceso de obtención de los PNCs y los materiales PAni/OMMT/TPE, respectivamente.

3.1.1. Síntesis de PNCs

En la Figura 3.1 es posible observar los cambios de coloración en la mezcla reactiva que evidencian la formación de la PAni en su estado dopado (Figura 3.1.a-e) así como el producto obtenido al interrumpir la reacción (Figura 3.1.f) y posterior al lavado, filtrado y secado (Figura 3.1.g). Cabe mencionar que el aspecto de la mezcla reactiva durante el transcurso de la reacción no presentó cambios al variar el ácido dopante utilizado (bloque 1) o a la relación arcilla:anilina (bloque 3).

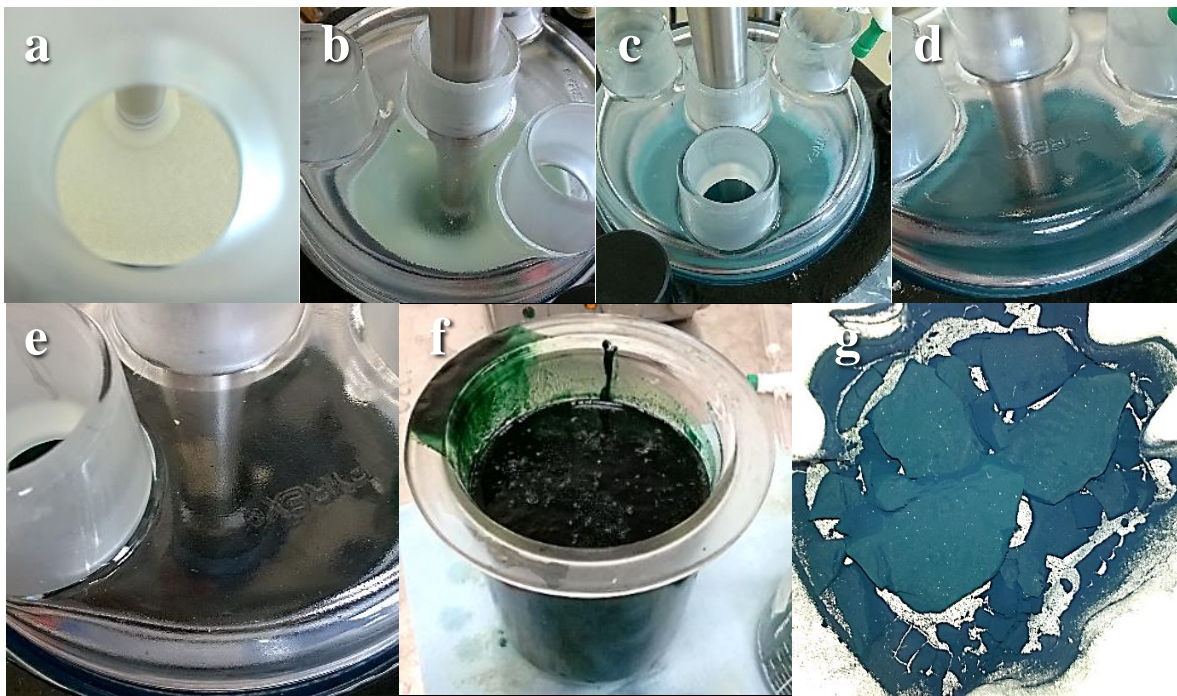


Figura 3.1. Cambios de coloración durante la polimerización oxidativa de anilina

Tabla 3.1. Diseño experimental de los materiales PANi/OMMT/TPE

Bloque	ID muestra	Ácido dopante	Técnica de delaminación	Relación arcilla:anilina	Relación PANi/OMMT:SEBS	Método de mezclado
1	PAni-HCl	HCl	-	0	-	-
	PAni-HCl/C15A AM	HCl	AM	1	-	-
	PAni-HCl/C15A US	HCl	US	1	-	-
	PAni-DBSA	DBSA	-	0	-	-
	PAni-DBSA/C15A AM	DBSA	AM	1	-	-
	PAni-DBSA/C15A US	DBSA	US	1	-	-
2	PAni-HCl/CH6170	HCl	-	0	10:90	A
	PAni-HCl/C15A/CH6170 AM	HCl	AM	1	10:90	A
	PAni-HCl/C15A/CH6170 US	HCl	US	1	10:90	A
	PAni-DBSA/CH6170	DBSA	-	0	10:90	A
	PAni-DBSA/C15A/CH6170 AM	DBSA	AM	1	10:90	A
	PAni-DBSA/C15A/CH6170 US	DBSA	US	1	10:90	A
3	PAni-HCl	HCl	-	0	-	-
	PAni-HCl/C15A 01	HCl	US	0.01	-	-
	PAni-HCl/C15A 03	HCl	US	0.03	-	-
	PAni-HCl/C15A 05	HCl	US	0.05	-	-
4	PAni-HCl/CH6170	HCl	-	0	20:80	B
	PAni-HCl/C15A/CH6170 01	HCl	US	0.01	20:80	B
	PAni-HCl/C15A/CH6170 03	HCl	US	0.03	20:80	B
	PAni-HCl/C15A/CH6170 05	HCl	US	0.05	20:80	B
5	PAni-HCl/C15A/CH6170 10/90	HCl	US	1	10:90	B
	PAni-HCl/C15A/CH6170 15/85	HCl	US	1	15:85	B
	PAni-HCl/C15A/CH6170 20/80	HCl	US	1	20:80	B
	PAni-HCl/C15A/CH6170 30/70	HCl	US	1	30:70	B

3.1.2. Mezclado mecánico

Así mismo, en la Figura 3.2 pueden apreciarse imágenes del procesamiento de los materiales, así como el aspecto final de los materiales PANi/OMMT/TPE obtenidos de acuerdo a los bloques experimentales 2, 4 y 5.

El bloque 2 corresponde a los compuestos formados por procesamiento tradicional, es decir, mezclado a alta temperatura (superior a la T_g de la matriz de elastómero) modificando el ácido dopante (HCl vs. DBSA) y la técnica de tratamiento de la arcilla (AM vs. US). Cabe destacar que estos materiales perdieron la coloración verde característica de la PANi, asociado a su desprotonación, sobreoxidación y degradación por efecto de la temperatura (a partir de los 100 °C [76,77]). Dicha coloración llevó a la predicción de que los materiales del bloque 2 se comportarían como eléctricamente aislantes, lo cual se constató al efectuar la medición correspondiente.

Los materiales de los bloques 4 y 5 fueron procesados implementando el método propuesto por etapas a baja temperatura. Después del tratamiento de SEBS (etapa 1), éste se mezcla manualmente con la PANi (Figura 3.2.a) para posteriormente mezclar en cámara (etapa 2). Es importante mencionar que los PNCs dopados con DBSA no se pudieron incorporar de manera homogénea a la matriz (Figura 3.2.b) dado que después del secado se obtuvieron aglomerados de gran tamaño, el cual no fue posible reducir debido a su dureza y consistencia ahulada. Los PNCs dopados con HCl en cambio, después del secado se obtuvieron como polvo fino fácil de incorporar a la matriz de SEBS y así formar los materiales ternarios, los cuales conservaron el color verde intenso de la PANi emeraldina (Figura 3.2.c).

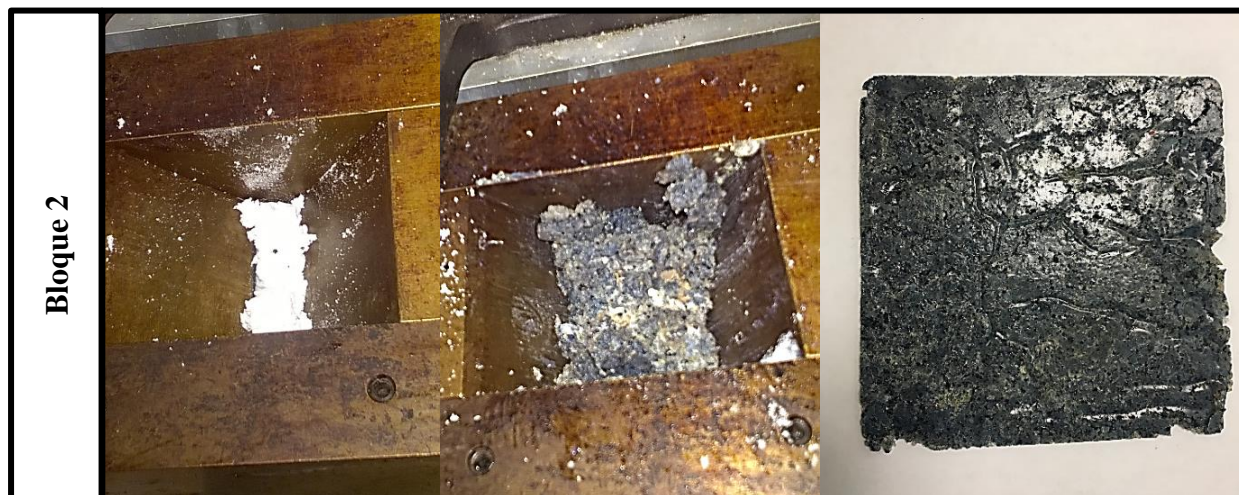


Figura 3.2. Proceso de mezclado mecánico y obtención de compuestos PANi/OMMT/TPE

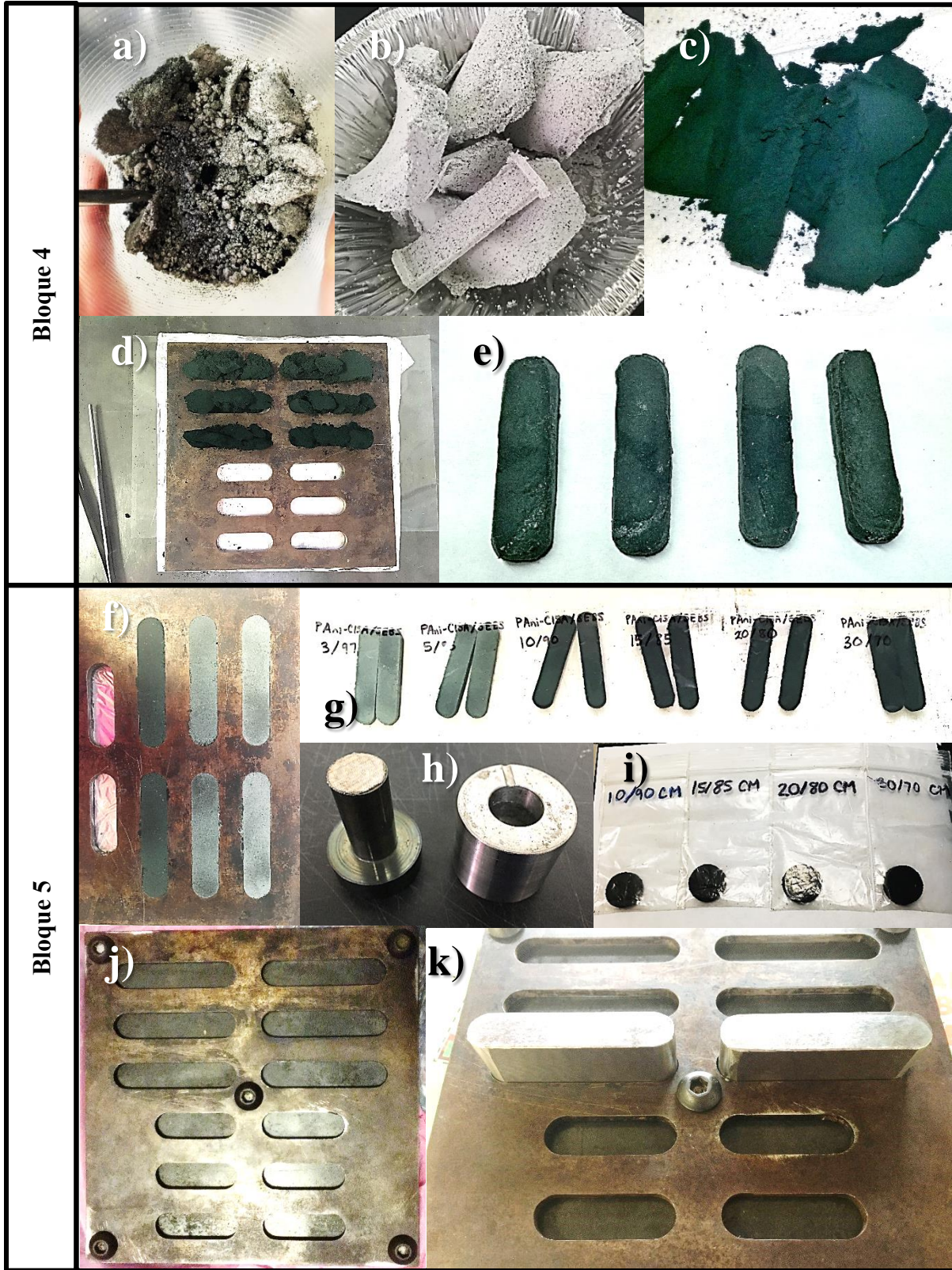


Figura 3.2. Proceso de mezclado mecánico y obtención de compuestos PANi/OMMT/TPE (continuación)

Los materiales de los bloques 4 y 5 se obtuvieron como probetas rectangulares con bordes redondeados (Figura 3.2.d-g), no obstante, estas presentaron cierta fragilidad debido a que las condiciones de temperatura establecidas en el método no son suficientes para que el elastómero fluya y rellene el molde; además, la presión suministrada por la prensa no resulta ser la presión neta aplicada sobre el material, pues queda limitada por el espesor del molde metálico.

Por este motivo, en el bloque 5 se implementó un sistema cilindro-émbolo (Figura 3.2.h) para la formación de probetas circulares (Figura 3.2.i), a fin de que la presión actúe directamente sobre el compuesto.

De acuerdo con lo reportado acerca del método de las cuatro puntas y la ecuación de Van der Pauw (descritos en la sección 1.6.8) ambos son aplicables en la medición de superficies planas con geometría arbitraria, siendo entonces la medición de conductividad eléctrica independiente de la forma de la pieza a medir [78]. Por lo tanto, el cambio de geometría en las probetas (de rectangular a circular) no compromete la validez de los resultados obtenidos por este método.

Por el contrario, este cambio de geometría representó un impedimento para la caracterización mecánica, ya que la mordaza disponible para los análisis de DMA no es apta para piezas circulares.

Por este motivo se llevó a cabo una modificación al molde rectangular con bordes redondeados a fin de ajustarse al modelo de molde de tipo cilindro émbolo. Se fabricaron barras de acero con la geometría adecuada al molde y se colocó una placa atornillada en la parte inferior del mismo (Figura 3.2.j) a fin de obtener un molde con fondo y émbolo (Figura 3.2.k). De este modo se obtuvieron probetas que, formadas bajo el mismo mecanismo de compresión que las de geometría circular, presentaron mayor estabilidad que las probetas rectangulares iniciales.

3.2. Caracterización PNCs

3.2.1. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de la PANi y los PNCs del bloque 1 obtenidos con la línea laser de 632.8 nm se presentan en las Figuras 3.3 y 3.4.

En la Figura 3.3 es posible identificar las señales características de PANi [34,57,79–83]: bandas alrededor de 1595, 1565 cm^{-1} y 1510 cm^{-1} atribuidas a estiramientos de los enlaces C=C aromáticos presentes en las estructuras bencenoide y quinoide, respectivamente, así como el enlace

N-H semiquinoide de la PANi. Así mismo, se ubica una señal a 1480 cm^{-1} identificada como el estiramiento C=N de las unidades quinoide y a 1330 cm^{-1} la señal asociada al enlace C~N⁺, característico de los polarones deslocalizados de la forma emeraldina de la PANi. Adicionalmente, la banda a 1250 cm^{-1} confirma la presencia de los enlaces C-N, mientras que la evidencia de flexión de enlaces C-H se localiza a 1170 cm^{-1} .

Existe además una banda a 1645 cm^{-1} relacionada con la presencia de unidades quinónicas [57,80] y fenazinas (estructuras cortas oxidadas) [34,79] y dos bandas ubicadas a 570 cm^{-1} y 1395 cm^{-1} que se asignan a anillos de fenoxacina (unidades entrecruzadas) presentes en la PANi, conocidos por formarse después de su confinamiento en diferentes tipos de materiales, dependiendo de las condiciones del medio de reacción [57,79,83].

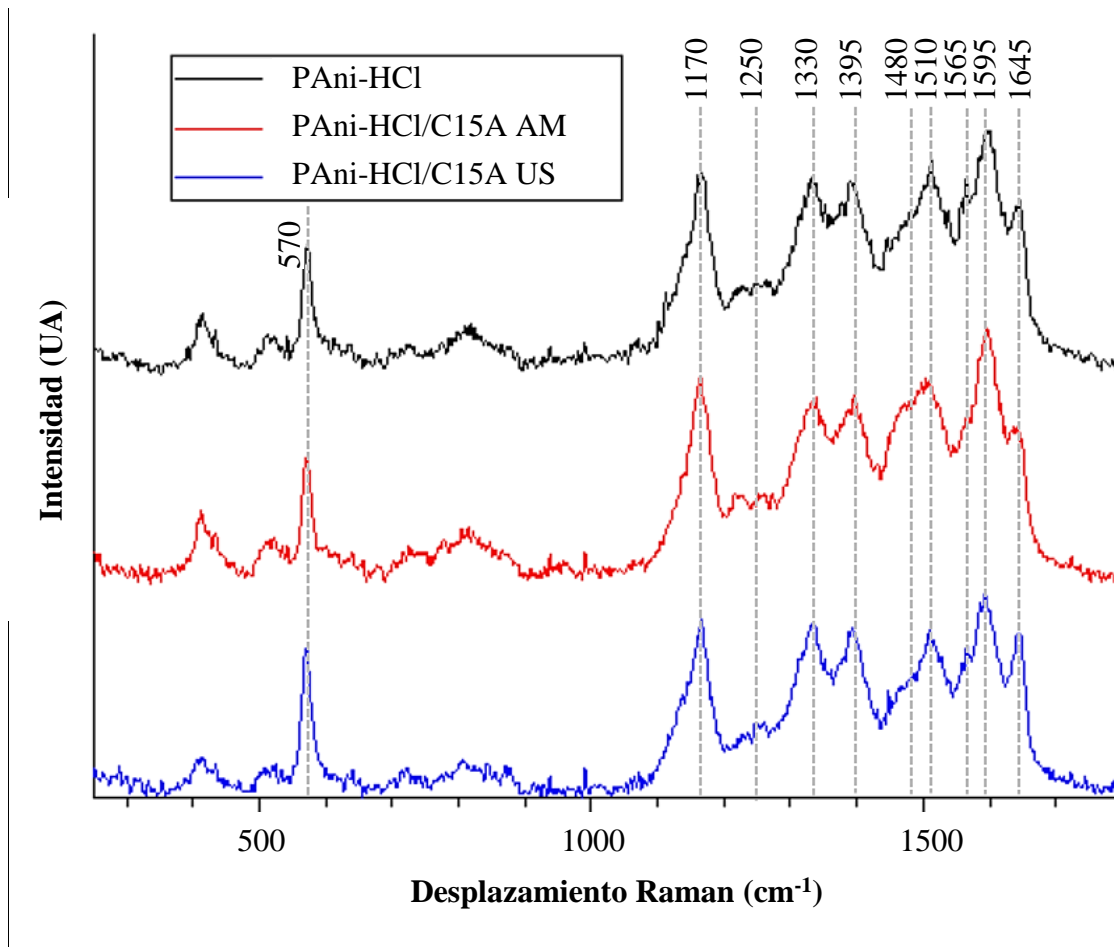


Figura 3.3. Espectros Raman de los PNCs dopados con HCl

Las mismas bandas que se observan en los espectros Raman de los PNCs dopados con HCl están presentes en los espectros de los PNCs dopados con DBSA (Figura 3.), con un ligero desplazamiento en la señal de 1330 a 1340 cm^{-1} debido a la presencia del anión de DBSA como dopante, el cual produce modificaciones en las interacciones de la PANi con respecto al anión del HCl debido a la larga cadena hidrocarbonada de su estructura [48], reflejada en la intensidad de la banda entre 1330 y 1375 cm^{-1} , correspondiente de deformaciones de grupos metilo y metileno ($-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$) [84].

La presencia de la señal asociada con el enlace $\text{C}\sim\text{N}^+$ indica la obtención exitosa de la forma emeraldina protonada (conductor) tanto en la PANi pura como en los PNCs preparados con ambos ácidos dopantes y las dos diferentes técnicas de espaciamento.

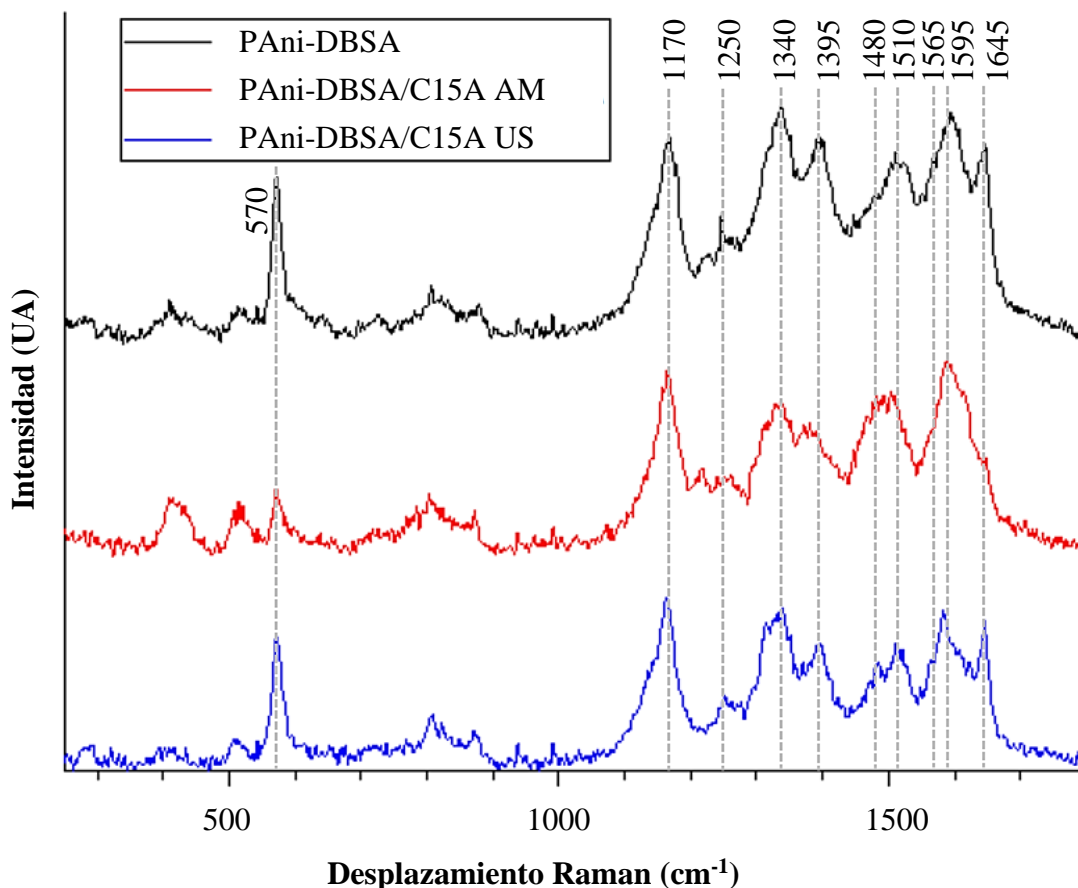


Figura 3.4. Espectros Raman de los PNCs dopados con DBSA

Se observa además que, en ambos ácidos dopantes, los espectros de los PNCs no presentan efecto significativo independientemente del método de delaminación de la arcilla aplicado, lo cual lleva a la conclusión de que puede utilizarse AM o US de manera indistinta sin alterar la naturaleza química de la PANi, siendo esta información de gran interés ya que no existe hasta el momento ningún reporte previo al respecto.

Vale la pena hacer mención de que antes de efectuar correcciones a la línea base de los espectros obtenidos, estos mostraron una marcada evidencia de fluorescencia (fenómeno característico de las arcillas) que también puede interferir con la identificación de las señales de PANi reportadas [35].

El bloque experimental 3 no fue caracterizado por espectroscopía Raman ya que se siguió la misma ruta de síntesis de PANi-HCl/C15A US.

3.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X en escala 2θ de la PANi y los PNCs del bloque 1 se presentan en las Figuras 3.5 y 3.6. El difractograma de la arcilla Cloisite 15A consiste en un pico intenso cerca en 4.8° y una señal débil alrededor de 7.0° , ambos relacionados con la distancia interplanar de la arcilla [17,34,36,58,85], correspondiente a 18.45 \AA y 12.65 \AA , respectivamente, de acuerdo con la Ley de Bragg.

En los PNCs dopados con HCl (Figura 3.6) el pico sufre un desplazamiento de 4.8° a 4.0° , debido a un incremento en la distancia interlaminar ($\sim 22.14 \text{ \AA}$), sugiriendo la formación de compuestos intercalados, es decir, con cadenas de PANi en el interior de las galerías de la arcilla [34,36,85]. Al contrastar AM y US como métodos de delaminación, se observa una ligera reducción de intensidad en el pico con la aplicación de US, lo que implica que este último es un poco más efectivo que AM en aumentar la distancia interplanar.

En el caso de los PNCs dopados con DBSA (Figura 3.7), la señal asociada al apilamiento de la arcilla desaparece completamente y sus difractogramas lucen similares al de PANi-DBSA pura. Este hecho indica la exfoliación de las capas que constituyen la estructura apilada de la arcilla [17,34,36,58,85].

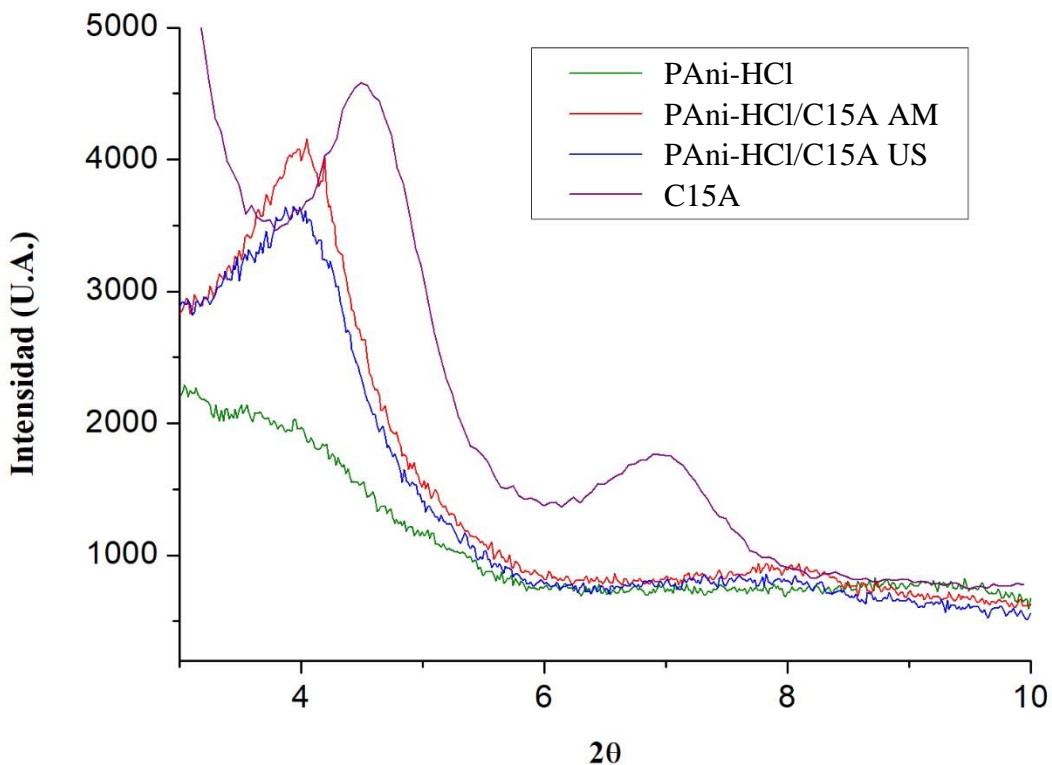


Figura 3.5. Difractogramas de Rayos X en escala 2θ de los PNCs dopados con HCl

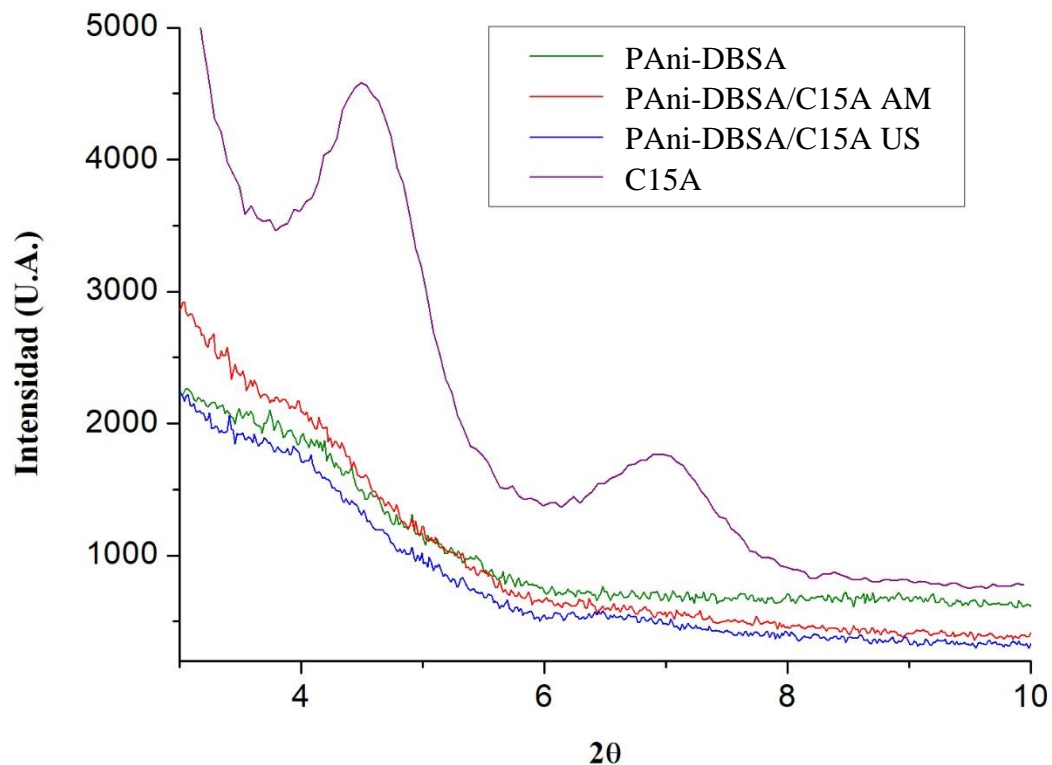


Figura 3.6. Difractogramas de Rayos X en escala 2θ de los PNCs dopados con DBSA

De acuerdo a estas observaciones, el efecto del tipo de ácido dopante en la separación de los estratos de arcilla es mucho más significativo en relación a la técnica de delaminación aplicada, dado que el dopaje con HCl da como resultado la obtención de PNCs intercalados, mientras el dopaje con DBSA conduce a la formación de PNCs exfoliados. Sumado a esto, US se destaca como mejor opción que AM para incrementar el espacio interlaminar, puesto que además de consumir menor tiempo y energía muestra una eficiencia superior.

El bloque 3 de PNCs no fue caracterizado por esta técnica ya que se siguió la misma ruta de síntesis de PANi-HCl/C15A US.

3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías de la PANi y los PNCs del bloque 1 con magnificación de 30,000x se muestran en la Figura 3.7. Es posible observar que la morfología de la PANi sin arcilla consiste en nanofibras de aproximadamente 50-100 nm de espesor, estructura extensamente reportada para la PANi [53,70,83,86–92].

Ante la presencia de arcilla, los PNCs dopados con HCl conservan esta tendencia morfológica, similar a los hallazgos de Abd El-Ghaffar [59] y Marins [53] pero contrario a los de Kulhánková [57] y Bober [35], que exhiben la típica estructura granular de la PANi. Esto se atribuye a que la morfología de PANi es altamente sensible a las diferencias en el proceso de polimerización [53]. Por otra parte, los PNCs dopados con DBSA presentan una estructura de fibras y laminar, semejante a lo reportado por Kalavasan [54].

Los resultados de DRX arrojaron que los PNCs dopados con HCl consisten en plaquetas de arcilla intercaladas por cadenas de PANi. Las micrografías sugieren además que las nanofibras recubren la superficie de la arcilla [58,59] rodeando sets de arcilla intercalada [34,58]. En contraste, siendo un ácido dopante de mayor tamaño que el HCl, el DBSA intensifica la separación de las láminas de la arcilla promoviendo la exfoliación, por lo cual pueden apreciarse estructuras laminares en las micrografías de los PNCs dopados con dicho ácido.

Cabe señalar el hecho de que la morfología de los PNCs no se ve afectada por el tipo de tratamiento aplicado a la arcilla (AM o US), ya que no se cuenta con reportes previos con respecto a esta comparación.

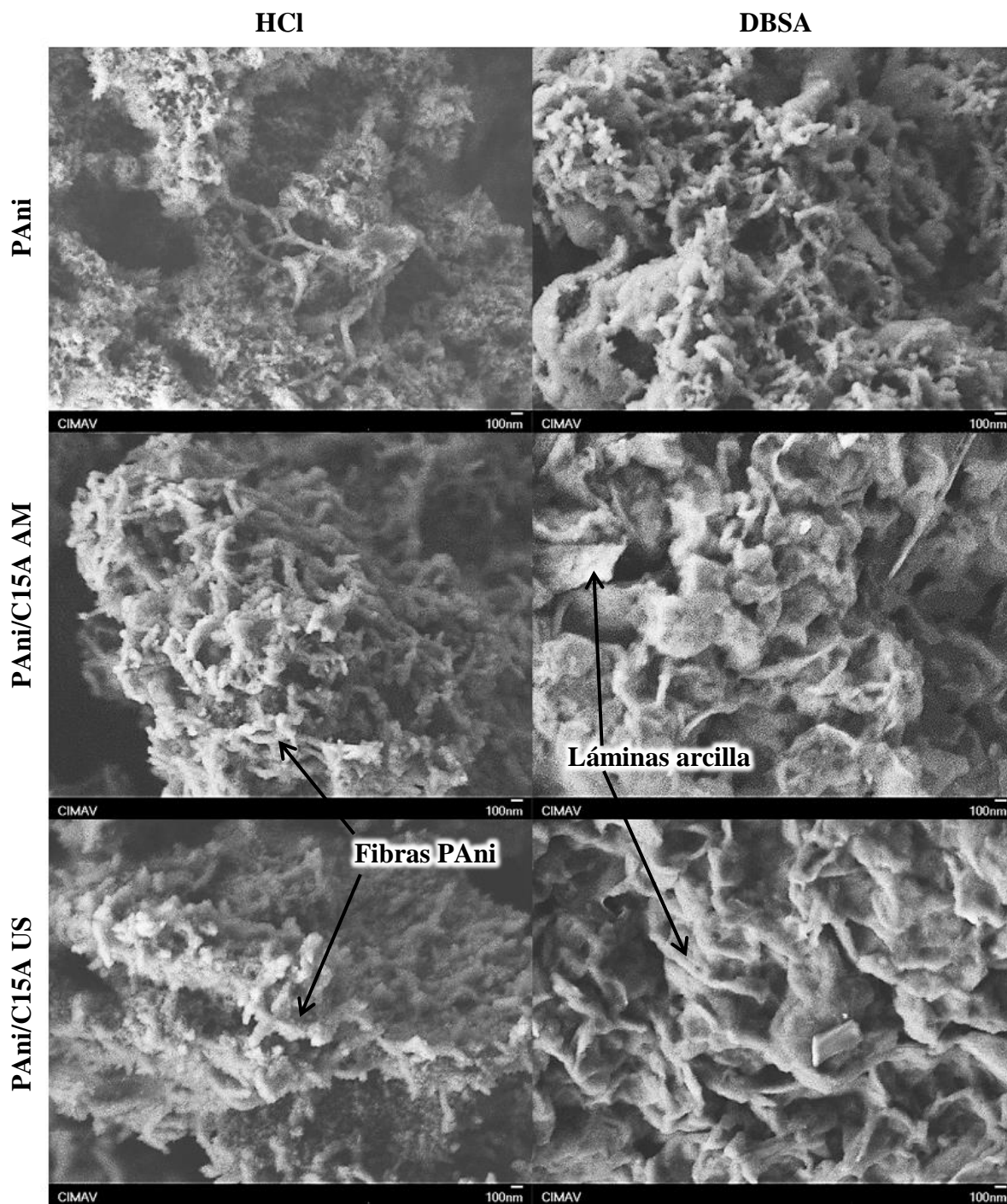


Figura 3.7. Micrografías SEM de PANi y los PNCs del bloque 1 a 30,000x (100 nm)

En la Figura 3.8 se exhiben las micrografías de los PNCs del bloque 3 con magnificación de 30,000x, donde se observa un efecto similar en la morfología con respecto al ácido dopante, mientras que la relación arcilla/anilina no presenta efecto significativo, contrario a lo reportado

por do Nascimento, quien puntualiza una transición morfológica de laminar (arcilla) a granular al reducir el contenido de arcilla [34].

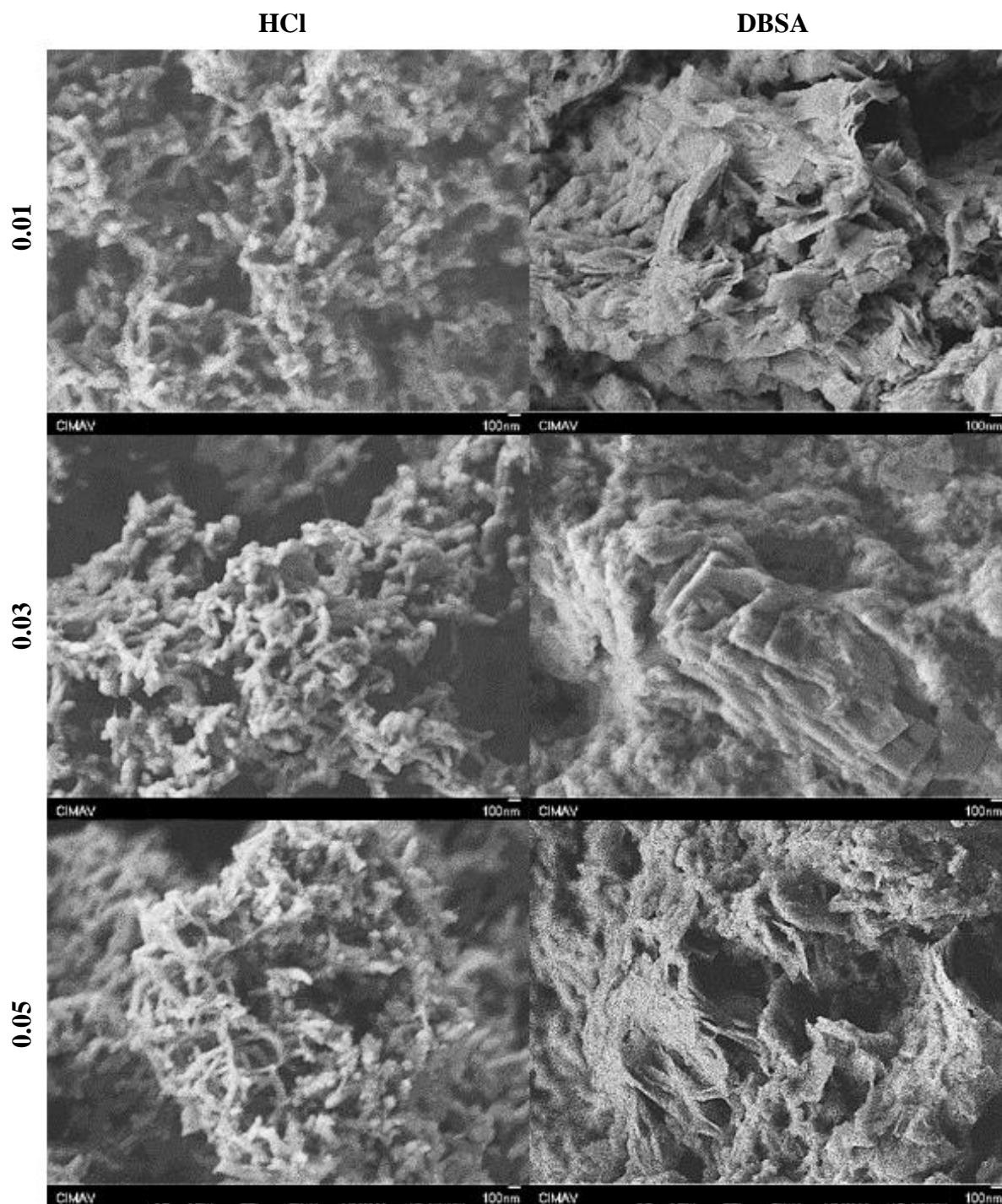


Figura 3.8. Micrografías SEM de PANi y los PNCs del bloque 3 a 30,000x (100 nm)

3.2.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías TEM de los PNCs del bloque 1 con magnificación de 10,000x y 50,000x se muestran en la Figura 3.9 y 3.10 respectivamente. En estas micrografías se confirma la marcada influencia de la naturaleza del contraíón dopante en la morfología y configuración de los PNCs, lo que concuerda con los resultados de SEM y DRX.

Aun cuando es complicado visualizar la estructura de los PNCs dopados con HCl debido a la aglomeración de las nanofibras de PANi, es posible apreciar conglomerados de PANi que cubren las capas de arcilla con cadenas atrapadas entre sí.

En el caso de las micrografías de los PNCs dopados con DBSA se aprecian láminas exfoliadas de arcilla entre las partículas de PANi, corroborando los resultados de DRX.

En la Figura 3.9, a diferencia de lo encontrado en las micrografías SEM, se observa que la técnica de espaciamiento presenta un ligero efecto en la delaminación de la arcilla de los PNCs dopados con HCl, reflejado en la aparición de estructuras translúcidas (que corresponden a las láminas de la arcilla) con la aplicación de US, mientras que con AM únicamente se aprecian agregados de PANi.

Los PNCs del bloque 3 no fueron analizados por TEM ya que se siguió la misma ruta de síntesis de PANi-HCl/C15A US.

3.2.5. Conductividad Eléctrica

Los valores de conductividad eléctrica de PANi y los PNCs del bloque 1 se presentan en la Figura 3.11. Todos los materiales medidos exhibieron valores de conductividad eléctrica en el rango de 10^{-3} –1 S/cm, similar a lo reportado para la PANi dopada con HCl y DBSA [12,26,93–102]. Se encontró que la conductividad de PANi-HCl es superior a la de PANi-DBSA, al igual que Li y col. [27]. Esto se debe al hecho de que el contraíón de DBSA es más voluminoso y complejo que el del HCl, lo cual reduce su grado de deslocalización y obstaculiza la transferencia de carga a través de la cadena [27,49].

La conductividad eléctrica de los PNCs dopados con HCl es superior a la reportada por Abbes y Kulhánková [51,55] y similar a la obtenida por Olad, Bober, Kulhánková y Abd El-Ghaffar [15,35,57,59] pero inferior a los valores obtenidos por Baldissera [56] con el mismo ácido dopante. Por su parte, los PNCs dopados con DBSA en este trabajo mostraron una conductividad eléctrica en el rango de los reportes de Chang y col. [50,85]

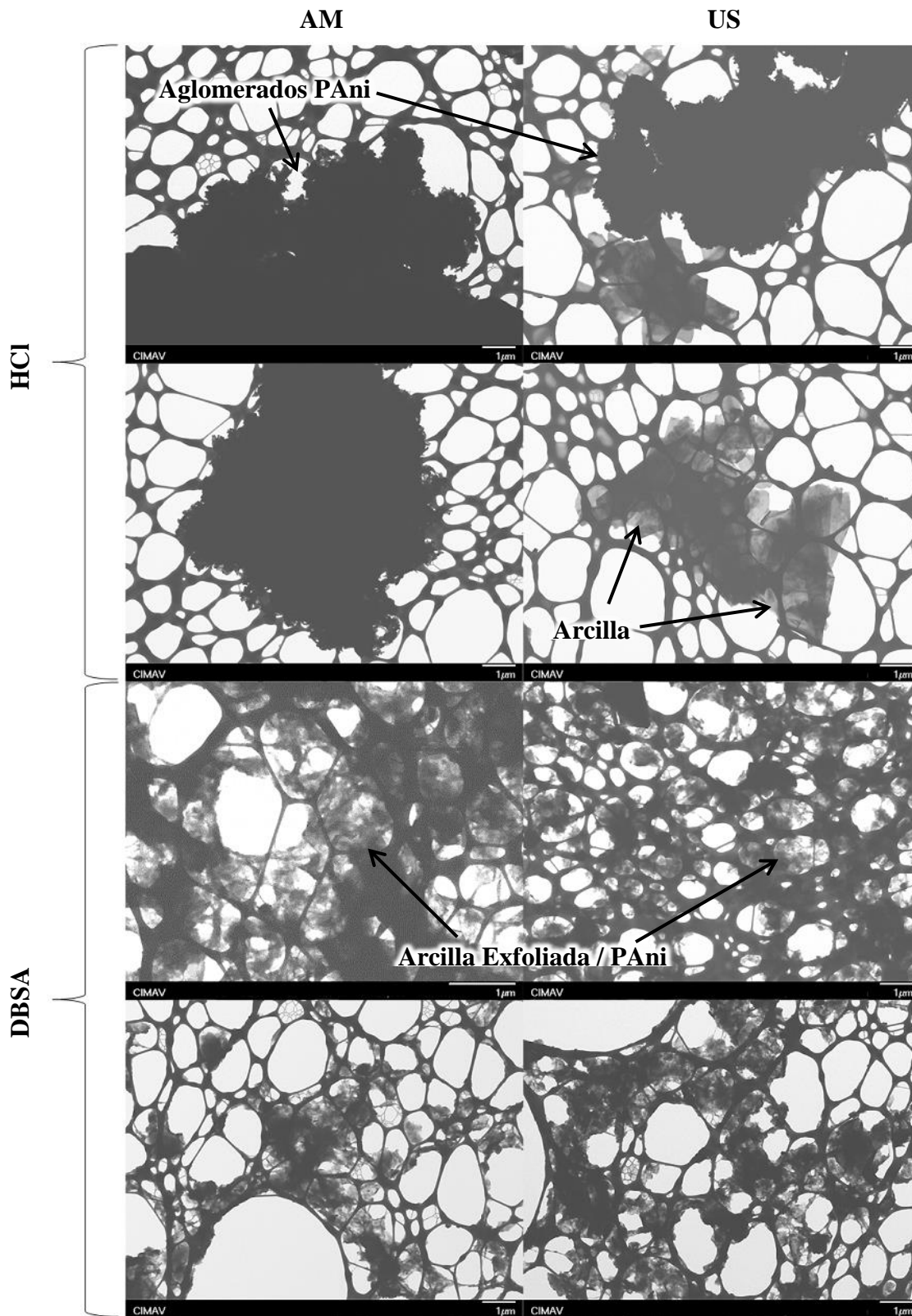


Figura 3.9. Micrografías TEM de los PNCs del bloque experimental 1 a 10,000x

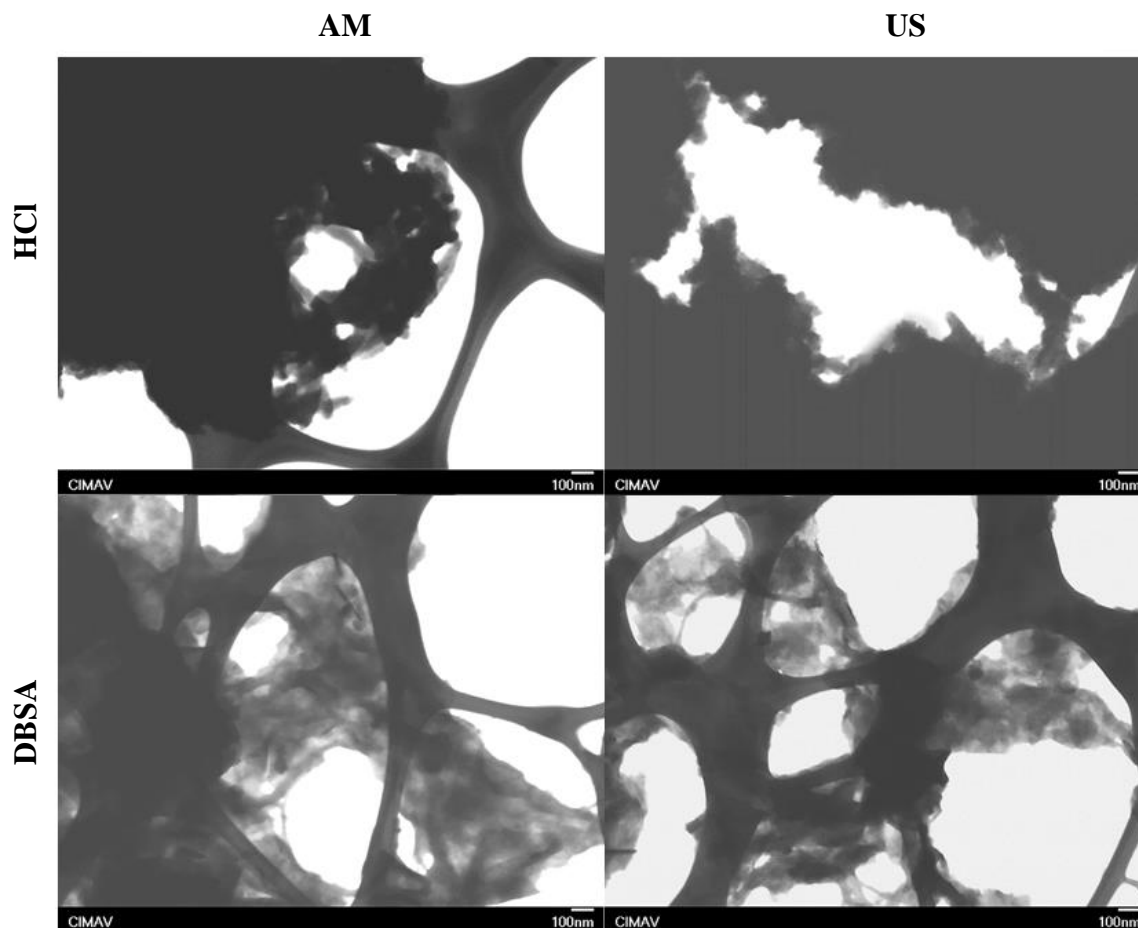


Figura 3.10. Micrografías TEM de los PNCs del bloque experimental 1 a 50,000x

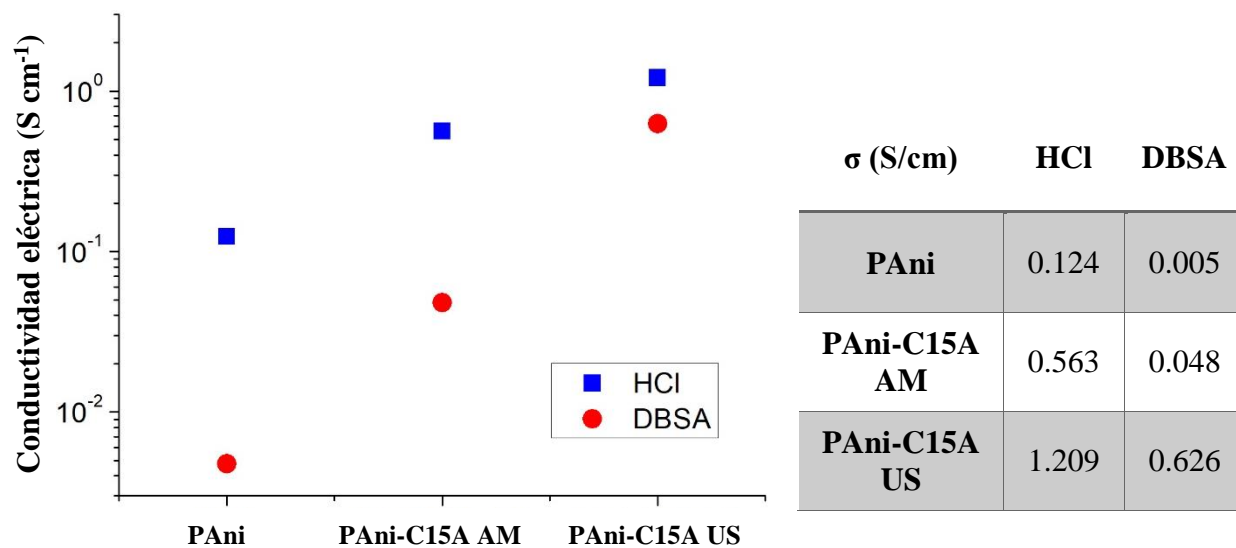


Figura 3.11. Conductividad eléctrica en S/cm de PAni y los PNCs del bloque 1

La presencia de arcilla produce un incremento en la conductividad eléctrica de la PANi en al menos un orden de magnitud. Esta mejoría en la conductividad que provee la arcilla (siendo un relleno eléctricamente no conductor) se debe al ordenamiento de las cadenas de PANi, pasando de conformar aglomerados a un conjunto estructurado de cadenas localizadas a lo largo de la superficie de las láminas de arcilla, lo que promueve la formación de redes conductoras y, por tanto, una conductividad eléctrica superior [53,57]. Sin embargo, estos resultados no concuerdan con los de Baldissera, Abd El-Ghaffar y do Nascimento, quienes reportan una disminución en la conductividad eléctrica en los nanocompuestos de PANi como resultado de la presencia de la arcilla y su carácter no conductor [34,56,59].

Originalmente se esperaba que la exfoliación sería más eficiente que la intercalación en estimular la conductividad eléctrica de los materiales, de acuerdo a los hallazgos de do Nascimento y col. [34]. Opuestamente, es evidente que los PNCs intercalados (es decir, los dopados con HCl) presentan una mayor conductividad eléctrica que los exfoliados (los dopados con DBSA), siendo este resultado uno de los aportes de mayor interés de esta caracterización.

Sumado al efecto de volumen del anión de DBSA sobre la transferencia de carga previamente descrito, una explicación posible radica en que en los PNCs exfoliados por las cadenas de PANi se encuentran aleatoriamente distribuidas a lo largo de las capas arcillosas de tal manera que no se encuentren lo suficientemente cercanas entre sí (como se observa en las micrografías de TEM) y, por consiguiente, no son tan capaces de transferir carga eléctrica como los materiales intercalados. Por el contrario, estos últimos consisten en cadenas de PANi cuyo arreglo permite que se mantengan en contacto debido a su confinamiento entre las galerías de arcilla, es decir, existe “conexión” entre las “islas” de polímero conductor, como explica Do Nascimento [34].

Con respecto al método de delaminación, para ambos tipos de ácido dopante, el US arrojó los valores más altos de conductividad eléctrica. El material con la mejor conductividad eléctrica del bloque 1 fue el dopado con HCl y con la aplicación de US. Este resultado fue pieza clave para el diseño de los bloques experimentales 3, 4 y 5.

La Figura 3.12 muestra los valores de conductividad eléctrica de los PNCs del bloque 3, ubicados en el orden de 10^{-1} S/cm.

Contrario a los reportes de disminución en la conductividad eléctrica con la incorporación e incremento en el porcentaje de arcilla [34,35,56,59] y semejante a lo obtenido en el bloque 1, a bajas concentraciones de arcilla, los PNCs también mostraron un aumento en su conductividad

eléctrica de manera proporcional a la relación arcilla/anilina. No obstante, la conductividad eléctrica óptima se obtiene con la relación 1:1, un resultado contrario a lo reportado en estudios previos, donde al incrementar la carga de arcilla se reduce la conductividad eléctrica debido a su carácter eléctricamente aislante [34,35,56].

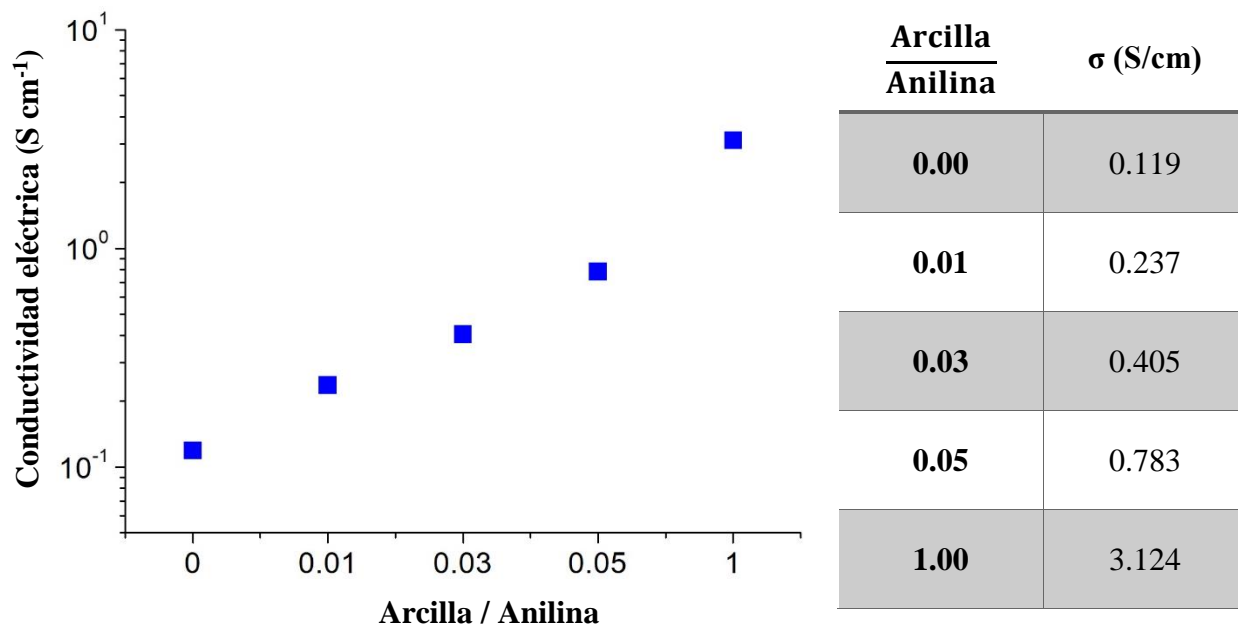


Figura 3.12. Conductividad eléctrica en S/cm de los PNCs del bloque 3

3.3. Caracterización PANi/OMMT/TPE

3.3.1. Espectroscopía Raman

En la Figura 3.13 y 3.14 se muestran los espectros correspondientes a los compuestos PANi/OMMT/SEBS del bloque 2, donde se reconocen las señales características de hules de tipo estirénico: a 3050 cm^{-1} , por estiramiento del enlace $=\text{C}-\text{H}$; a 2850 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} , por de metilos y metilenos; a 1640 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} , por estiramientos del enlace $\text{C}=\text{C}$; a 1580 y 1600 cm^{-1} , asociadas a estiramientos de enlaces aromáticos $=\text{C}-\text{H}$ y $-\text{C}=\text{CH}$; a 1430 cm^{-1} , señales de deformaciones de metilos y metilenos; a 1300 cm^{-1} , atribuida a la deformación del enlace $=\text{C}-\text{H}$, la torsión del grupo $-\text{CH}_2$ y la flexión del grupo $-\text{CH}$; a 1170 cm^{-1} se identifican vibraciones de enlaces $\text{C}-\text{H}$, a 1000 cm^{-1} corresponden estiramientos en el enlace $\text{C}-\text{CH}_2$ y a 620 cm^{-1} la señal asociada a la flexión del enlace $-\text{C}=\text{CH}$ aromático [84].

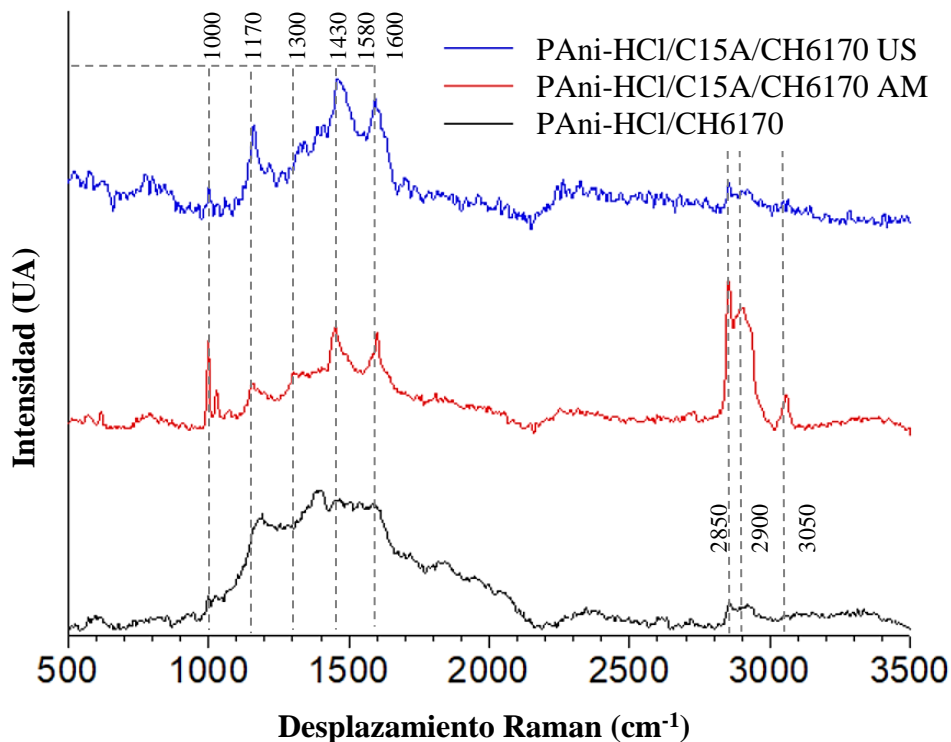


Figura 3.13. Espectros Raman de los compuestos PANi/OMMT/TPE dopados con HCl

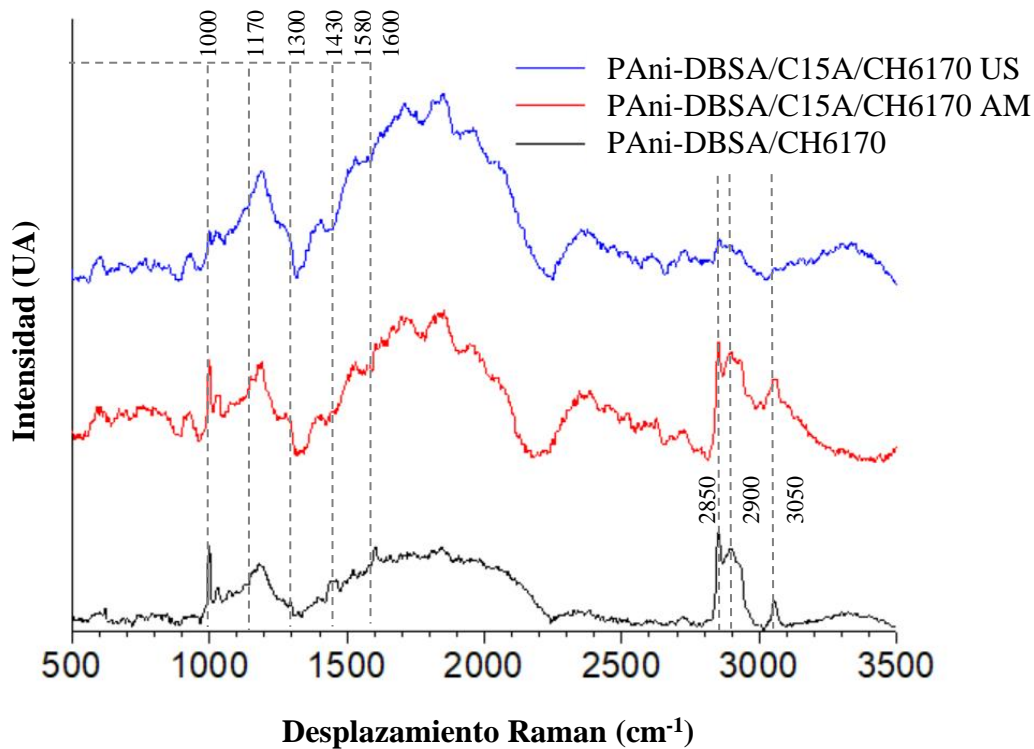


Figura 3.14. Espectros Raman de los compuestos PANi/OMMT/TPE dopados con DBSA

Las señales localizadas entre 1700 y 2700 cm^{-1} en los espectros de los materiales con PANi-DBSA no se encuentran reportadas en la literatura, sin embargo, se atribuyen tentativamente a la oxidación del hule por efecto del mezclado en cámara, debido a diferencias operativas con respecto a los materiales con PANi-HCl (durante el proceso de mezclado no se logró homogeneizar la PANi-DBSA y se percibió olor a quemado).

Debido a la baja proporción de PANi/OMMT en los materiales, no es posible visualizar sus señales características en los espectros debido a que estas se traslapan con las del SEBS. Los materiales de los bloques 4 y 5 no se caracterizaron por espectroscopía Raman pues debido al bajo contenido de PNC se espera un efecto similar.

3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 3.15 corresponde a las micrografías de los materiales PANi/OMMT/TPE del bloque 2 con magnificación de 10,000x.

Se observa que el dopaje con HCl promueve la dispersión de la PANi en la matriz de SEBS, contrario a lo que se esperaba de acuerdo a los resultados obtenidos en un trabajo previo [7], en el cual, fue el DBSA que mejoró considerablemente la dispersión de PANi en compuestos de SBR preparados en solución. Este cambio se atribuye al método de preparación del compuesto pues en el método en solución el DBSA favorece la solubilidad de la PANi en el solvente y, por consiguiente, su compatibilidad con la matriz.

Por el contrario, como se menciona en la sección 3.1.2, no fue posible dispersar los materiales dopados con DBSA al mezclar en la cámara, puesto que después del secado se conformaron partículas duras y difíciles de moler, a diferencia del polvo fino obtenido de los materiales dopados con HCl.

Finalmente, en la Figura 3.16 se muestra una comparación entre la morfología de los bloques 2 y 5 para observar el efecto del procesamiento a alta y baja temperatura (respectivamente). En el bloque 2 se observa principalmente una superficie lisa con algunas fracturas. A mayor magnificación se observa un conjunto de partículas muy similares entre sí. Mientras tanto, en las micrografías del bloque 5 se observan partículas claras (PNC) distribuidas en la matriz de SEBS.

De acuerdo con Tsurumi [103], los semiconductores tipo *p* lucen con mayor brillo ante la exposición a los electrones secundarios. Por tanto, puede inferirse de las micrografías que los

materiales procesados a baja temperatura conservan su carácter conductor, mientras que los otros se volvieron aislantes debido a la desprotonación provocada por la elevada temperatura de procesado.

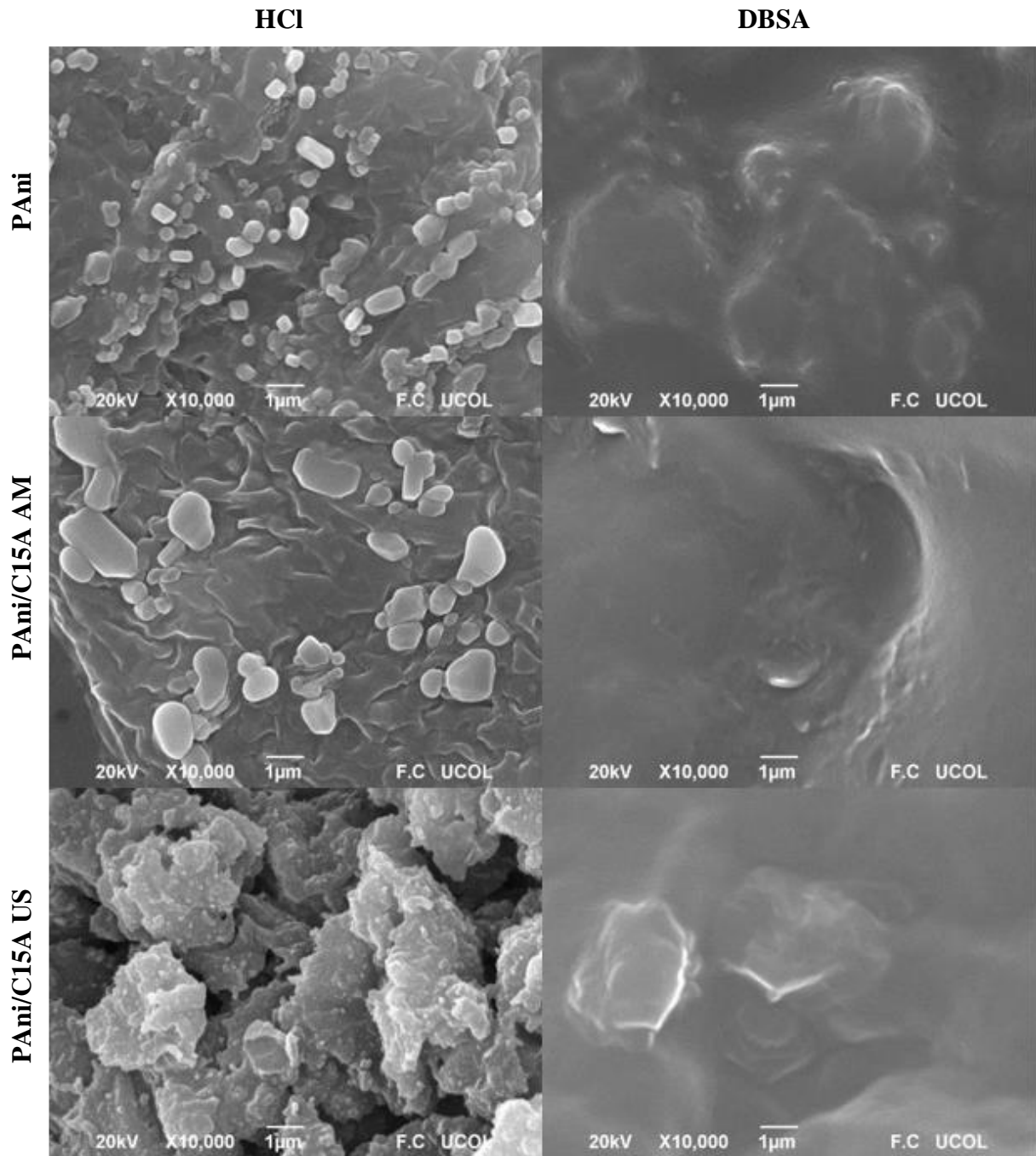


Figura 3.15. Micrografías SEM de PANi/OMMT/TPE del bloque experimental 2 a 10,000x

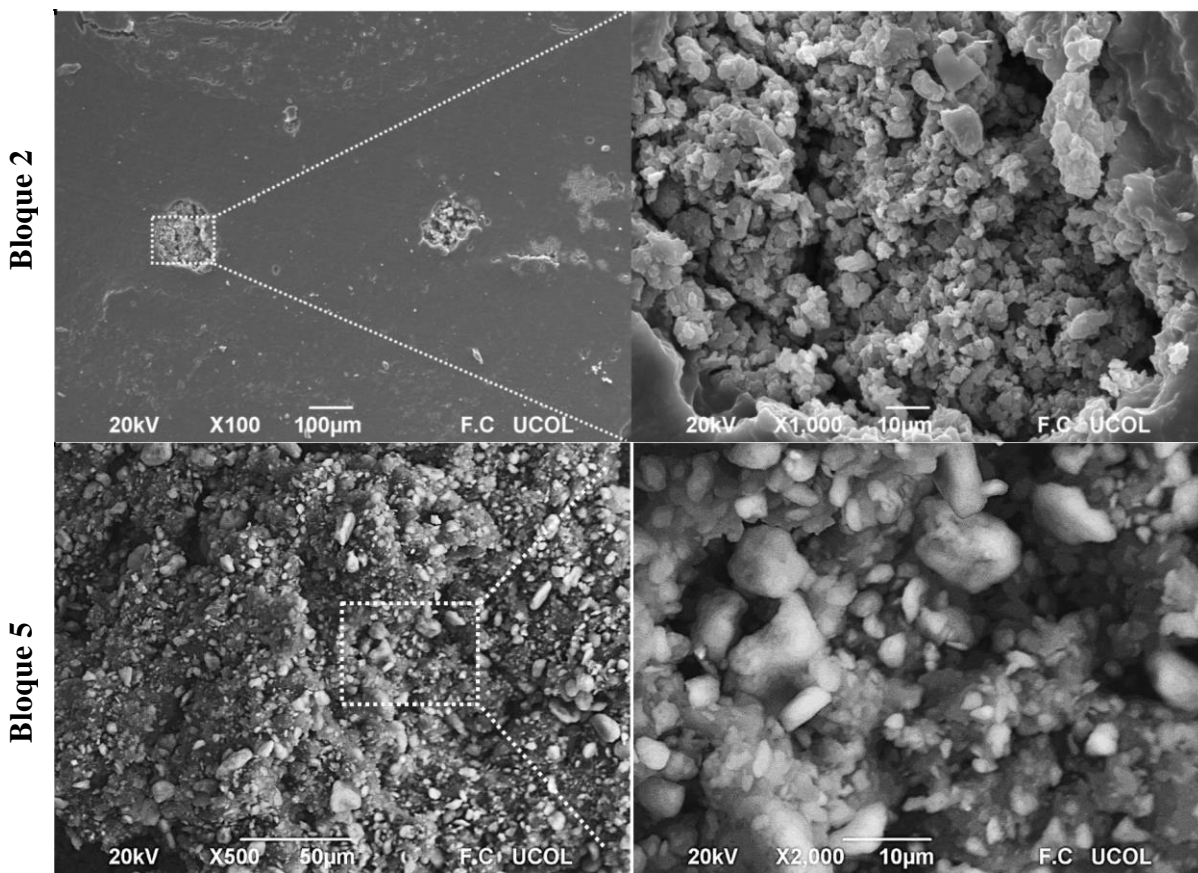


Figura 3.16. Micrografías SEM de PANi/OMMT/TPE a 1000x, procesados a alta temperatura (bloque 2) y baja temperatura (bloque 5)

3.3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se reportan los termogramas TGA de los materiales PANi/OMMT/TPE del bloque experimental 2 obtenidos a partir de PNCs dopados con HCl (Figura 3.17a) y DBSA (Figura 3.17b). De forma general, los materiales analizados reportan estabilidad térmica hasta los 250 °C, al igual que los materiales desarrollados por Sudha y col. [5], temperatura a partir de la cual ocurre la primera etapa de descomposición debida a la degradación de los aniones dopantes.

Nótese que para los materiales dopados de HCl, la incorporación de arcilla produce una ligera reducción en su estabilidad térmica, mientras que al dopar con DBSA se observa el efecto contrario, pues la presencia de la arcilla aporta un incremento en estabilidad térmica, traducido en la disminución significativa en la pérdida de peso en el rango de temperaturas de 250 – 400 °C.

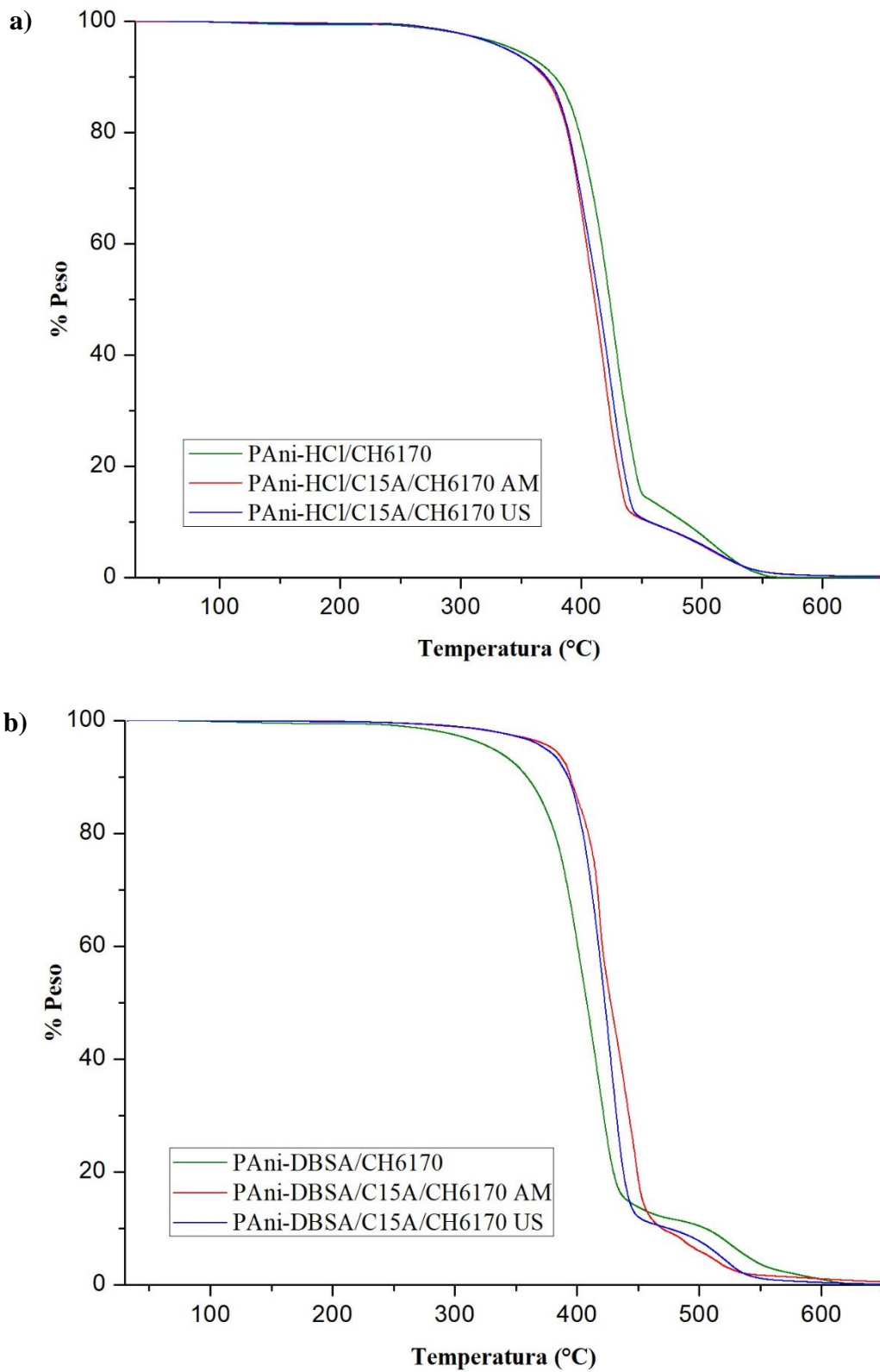


Figura 3.17. Termograma TGA de los materiales PAni/OMMT/TPE bloque 2 dopados con a) HCl y b) DBSA

La segunda etapa de descomposición (~70% peso) se ubica entre los 400 y 450 °C debida a la descomposición del SEBS en una sola etapa [104]. La última etapa a partir de los 450 se atribuye a la degradación de PANi y componentes orgánicos modificadores de la arcilla [5].

De manera global, la estabilidad térmica de los materiales PANi/OMMT/TPE es suficiente para aplicaciones de materiales semiconductores, dado a que el carácter eléctricamente conductor de la PANi se pierde con a partir de los 100 °C debido a desprotonación y sobreoxidación térmica [76,77].

3.3.4. Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

En la Figura 3.18 se muestran las gráficas de $\tan \delta$ contra temperatura de los materiales PANi/OMMT/SEBS correspondientes al bloque 2, donde se observan transiciones a -22 °C y 132 °C, relacionadas con la fase suave (etileno-butileno) y rígida (estireno) del SEBS, respectivamente. La transición de 132 °C, la cual muestra un significativo incremento en intensidad con respecto al blanco, se atribuye también a la cadena rígida de PANi [77] Por otra parte se observa un hombro a 85 °C y 90 °C asociado a la PANi, cuya variación es atribuida a las diferencias entre ácidos dopantes [28,77].

Es evidente, además, que la adición de arcilla y el método de delaminación de la misma no presentan efecto significativo sobre el comportamiento termomecánico de los compuestos finales, excepto para el material PANi-DBSA/C15A/CH6170 US, donde se observa una reducción importante en la intensidad de la $\tan \delta$ a 90 °C y a 132 °C, lo que representa un incremento en el comportamiento elástico del material, asociado a una mejor dispersión de PANi-DBSA en la matriz de SEBS.

Así mismo, se encontró que el módulo de almacenamiento de dicho bloque (Figura 3.19) es muy semejante entre los materiales analizados hasta los 70 °C, temperatura a partir de la cual el material dopado con DBSA y tratado con AM presenta una reducción en este parámetro, por consiguiente, un comportamiento termomecánico más deficiente. Este hecho refuerza la preferencia del US como método de delaminación ya que, al presentar un mayor módulo de almacenamiento, reflejan reforzamiento mecánico debido a un mayor grado de interacción relleno-matriz [18].

Por otra parte, se presenta en la Figura 3.20 el gráfico de $\tan \delta$ contra temperatura de los materiales PANi/OMMT/SEBS del bloque 5.

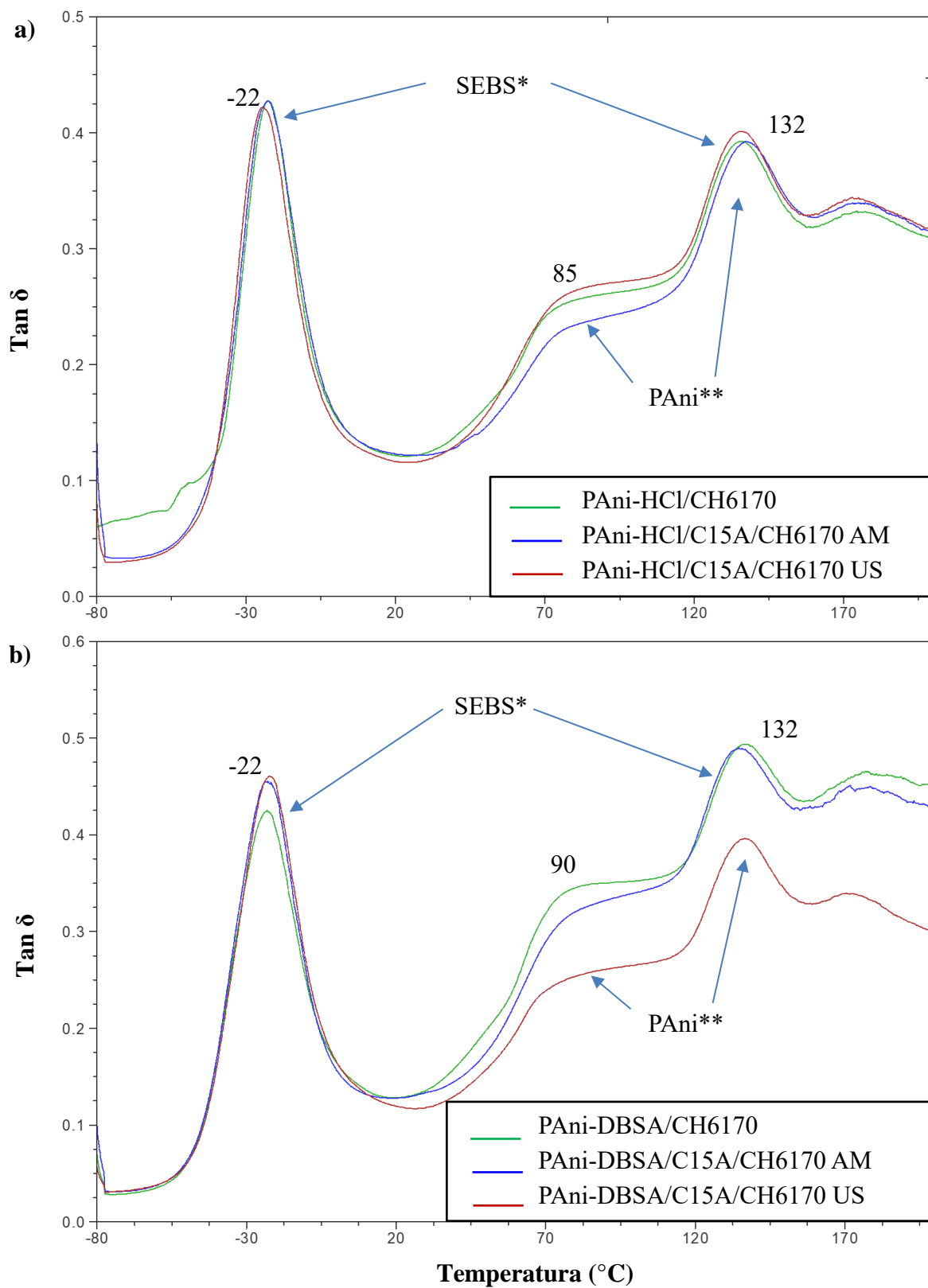


Figura 3.18. Termograma DMA de la señal Tan δ de PAni/OMMT/TPE del bloque 2 dopados con a) HCl, b) DBSA y del c) SEBS

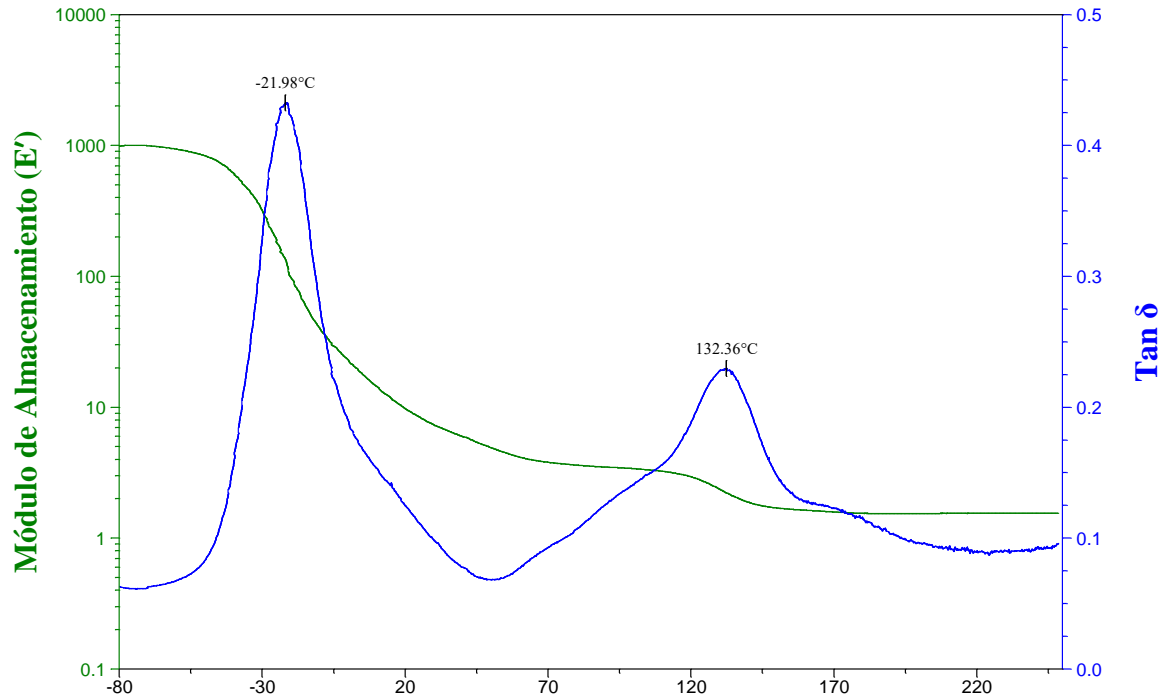


Figura 3.18. (Continuación)

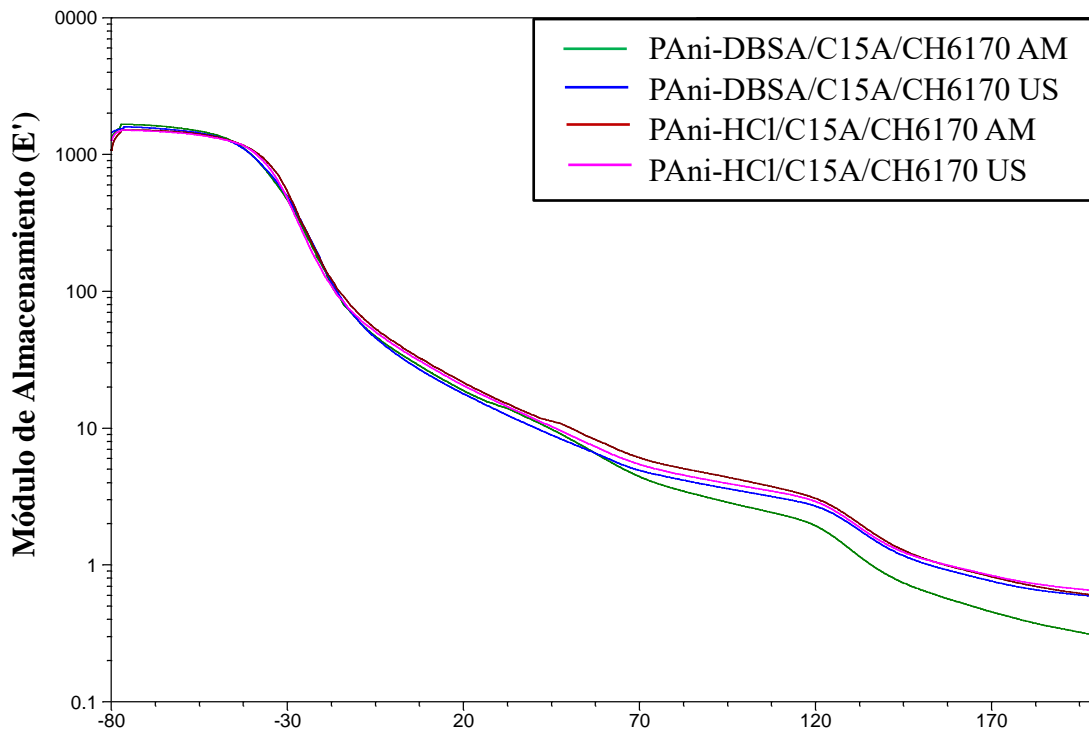


Figura 3.19. Termograma DMA de la señal del Módulo de almacenamiento de PANi/OMMT/TPE bloque 2

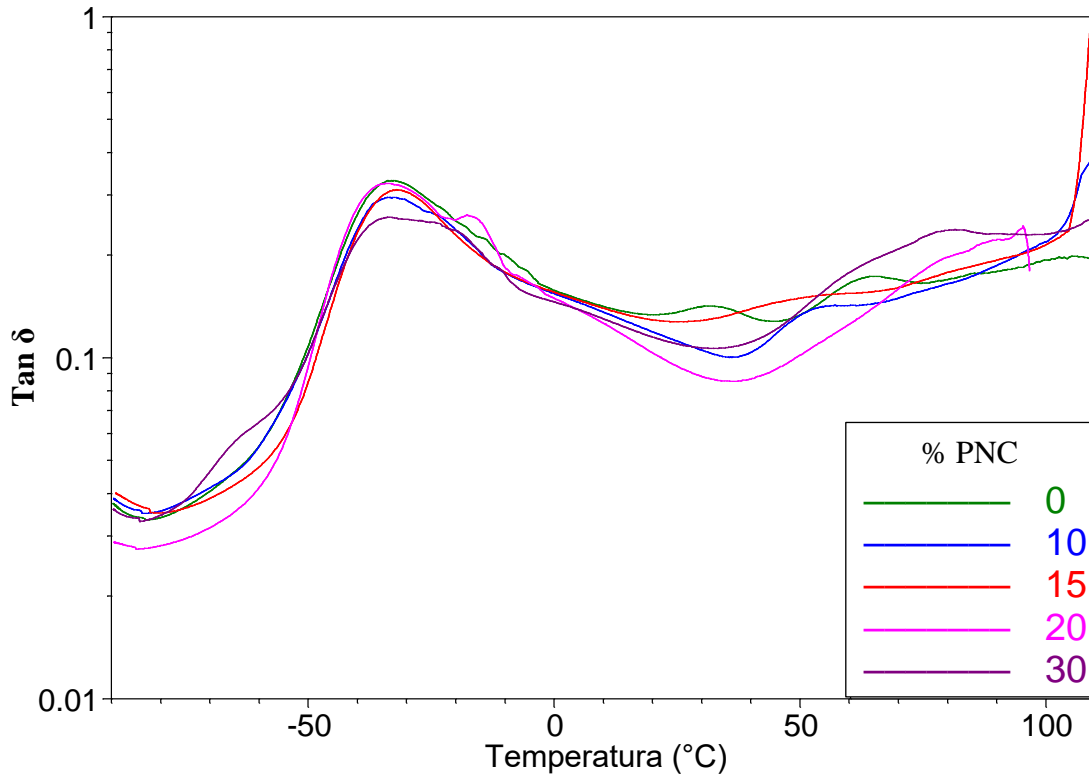


Figura 3.20. Termograma DMA de la señal $\text{Tan } \delta$ de PANi/OMMT/TPE del bloque 5

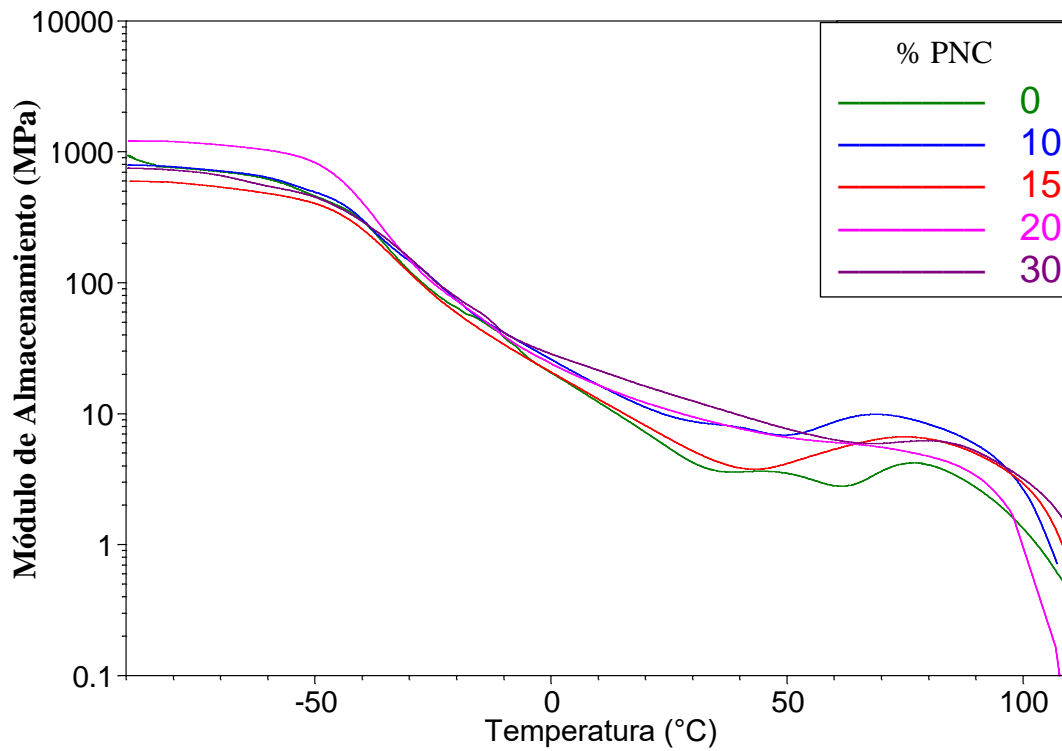


Figura 3.21. Termograma DMA de la señal de $\text{Módulo de Almacenamiento}$ de PANi/OMMT/TPE bloque 5

La curva del blanco (0% PNC), al igual que la del resto de los materiales, presenta una transición a $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$ atribuida al grupo etileno-butileno del SEBS [105], misma que presenta un desplazamiento de $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ con respecto al blanco del bloque 2.

En concepto las transiciones térmicas de los materiales se ven influidas por los cambios en el volumen libre del material, el cual es resultado de la historia térmica y el procesamiento del mismo [66], por lo que al contrastar los métodos de procesamiento de los bloques 2 y 5 (serie A y B, respectivamente) se encuentra que la temperatura es responsable de la modificación en la transición de la fase suave del SEBS.

Si bien no sucede en forma proporcional a la cantidad de PNC, el amortiguamiento de todos los materiales PANi/OMMT/TPE se ve reducido con respecto al del blanco de SEBS, indicando una menor flexibilidad en los bloques etileno-butileno debido a la incorporación de PNC [105].

Al incrementar la temperatura se observa que la variación en el amortiguamiento es muy irregular en la región asociada a la transición de la PANi e independiente de la carga de PNC en el material; siendo que la $\tan \delta$ es un indicador de la eficiencia del material en perder energía debido a reordenamientos y fricción interna [66] la ausencia de correlación indica baja interacción entre SEBS y PNC, por lo que no logra darse un efecto de reforzante.

Cabe añadir que todas las piezas probadas del bloque 5, a pesar de su aparente integridad a simple vista antes de ser sometidas al análisis, sufrieron desmoronamiento al llegar a temperaturas cercanas a los $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta falla se explica con la expansión volumétrica que sufre el SEBS con el incremento de temperatura. Debido a que la cohesión en los materiales de este bloque está dada primordialmente por efecto de la compresión aplicada (ya que en este método el material no fue fundido), los movimientos de fricción propiciados por la expansión de la matriz son suficientes para romper el estado de cohesión del material en su conjunto, provocando así el colapso y la ruptura de la pieza.

En la Figura 3.21 se muestra el comportamiento del módulo de almacenamiento de los materiales PANi/OMMT/TPE del bloque 5, el cual tiene carácter decreciente con respecto al incremento en la temperatura indicando una reducción en la capacidad elástica del material a altas temperaturas [18].

Con respecto al contenido de PNC, a excepción del material con 20% PNC, todos los materiales poseen un módulo inferior al SEBS en el rango de bajas temperaturas, lo cual denota una reducción en el comportamiento elástico del material con la incorporación de PNC en la matriz

SEBS. No obstante, con el incremento de la temperatura se observa la tendencia opuesta, reflejada en un aumento considerable en el módulo, aunque no proporcional a la carga de PNC tal y como se discutió previamente con la $\tan \delta$. Esto refleja que, si bien, el carácter elástico del SEBS se ve aumentado con la presencia de PNC, la interacción entre ellos no es suficiente para reflejar una tendencia, esto dado como consecuencia de los movimientos que vencen la cohesión del material al incrementar la temperatura.

3.3.5. Conductividad Eléctrica

A diferencia de trabajos reportados en la literatura, donde se obtuvieron mezclas elastoméricas semiconductoras con altas temperaturas de mezclado mecánico (~ 150 °C) [8,9,11,18,45,46], los materiales PANi/OMMT/TPE del bloque 2 procesados a alta temperatura presentaron un carácter altamente aislante, con valores de resistencia eléctrica en el orden de 10^{15} Ω , los cuáles no se presentan debido a su nula utilidad.

Los valores de conductividad eléctrica en S/cm de los materiales PANi/OMMT/TPE del bloque 4 se muestran en la Figura 3.22, en el rango de $10^{-8} - 10^{-6}$ S/cm, similares a los reportados por Faez con matrices de EPDM [8,45] sin embargo no se logró superar las conductividades eléctricas obtenidas por Leyva y Xie con matriz de SBS ($10^{-2} - 1$ S/cm) [11,12], tampoco las reportadas por Barra con matriz de SEBS ($\sim 10^{-3}$ S/cm) [47] ni las reportadas con Soto Oviedo y Sudha ($\sim 10^{-3}$ S/cm) para sistemas ternarios [5,18].

La tendencia de la conductividad eléctrica de los materiales del bloque 4 manifiesta una importante discrepancia con la de sus precursores (bloque 3), pues se observa una disminución en la conductividad eléctrica con el incremento del porcentaje de arcilla a bajas concentraciones, con un incremento abrupto de alrededor de un orden de magnitud con arcilla/anilina = 0.05. Esto puede deberse a que exista una concentración mínima de arcilla a superar a fin de que el efecto en la conductividad eléctrica sea positivo en el sistema.

Al comparar los materiales con baja carga de arcilla con el de relación 1:1 del bloque 5 (manteniendo fija la carga de PNC en el SEBS) se aprecia una reducción significativa en la conductividad eléctrica, debido a que esta relación implica una mucho menor proporción de PANi (relleno conductor) en la matriz de TPE con respecto a los materiales con bajo contenido de arcilla, ergo, menor conductividad eléctrica.

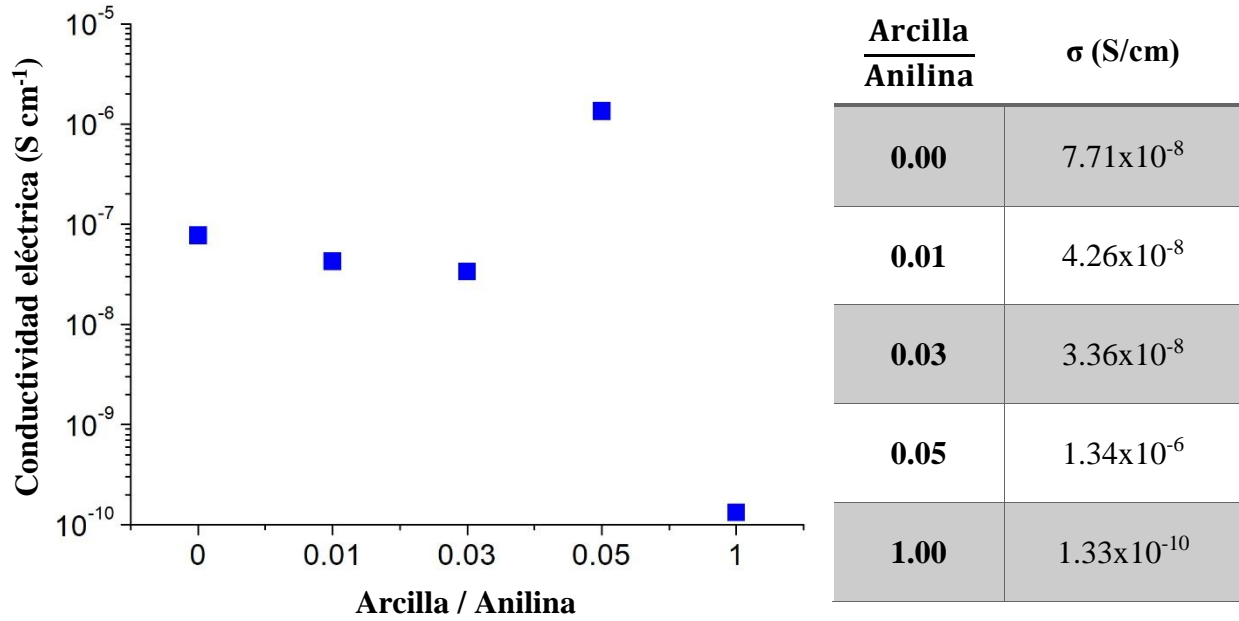


Figura 3.22. Conductividad eléctrica en S/cm de PANi/OMMT/TPE del bloque 4

Por otra parte, en la Figura 3.23 se muestran los valores de conductividad eléctrica de los materiales PANi/OMMT/TPE del bloque 5 con relación arcilla/anilina 1:1 a diferentes concentraciones de PNC, utilizando el molde tipo cilindro-émbolo. Tal y como se esperaba, la conductividad eléctrica de los materiales incrementa con el aumento de relleno conductor en un rango de más de tres órdenes de magnitud entre la concentración mayor y menor. No obstante, los valores de conductividad eléctrica obtenidos son significativamente menores a los reportados por Soto-Oviedo y Sudha para cargas de PNC similares [5,18]

Cabe mencionar que el tipo de molde aplicado influyó significativamente en la medición, puesto que con el molde rectangular con bordes circulares el comportamiento eléctrico de los materiales de este bloque fue altamente aislante, debido al efecto de la presión explicado en la sección 3.1, repercutiendo en la proximidad de las partículas conductoras y su facilidad de transferir carga eléctrica.

Es importante resaltar además que la conductividad eléctrica de las matrices utilizadas por Soto-Oviedo y Sudha se encuentra en el orden de 10^{-12} S/cm para el EPDM [45] y 10^{-13} S/cm para el EVA [5], mientras que en el caso del SEBS no fue posible medir su resistencia eléctrica ya que ésta excede el rango de medición del electrómetro, es decir, posee una resistividad superior al orden de los P Ω cm, es decir, una conductividad eléctrica inferior a los 10^{-15} S/cm. Esto conduce

al hecho de que, si bien no se obtuvieron materiales con conductividad eléctrica similar o superior a la de los materiales de referencia, se logró un incremento en conductividad eléctrica de entre 8 y 9 órdenes de magnitud en una matriz altamente aislante.

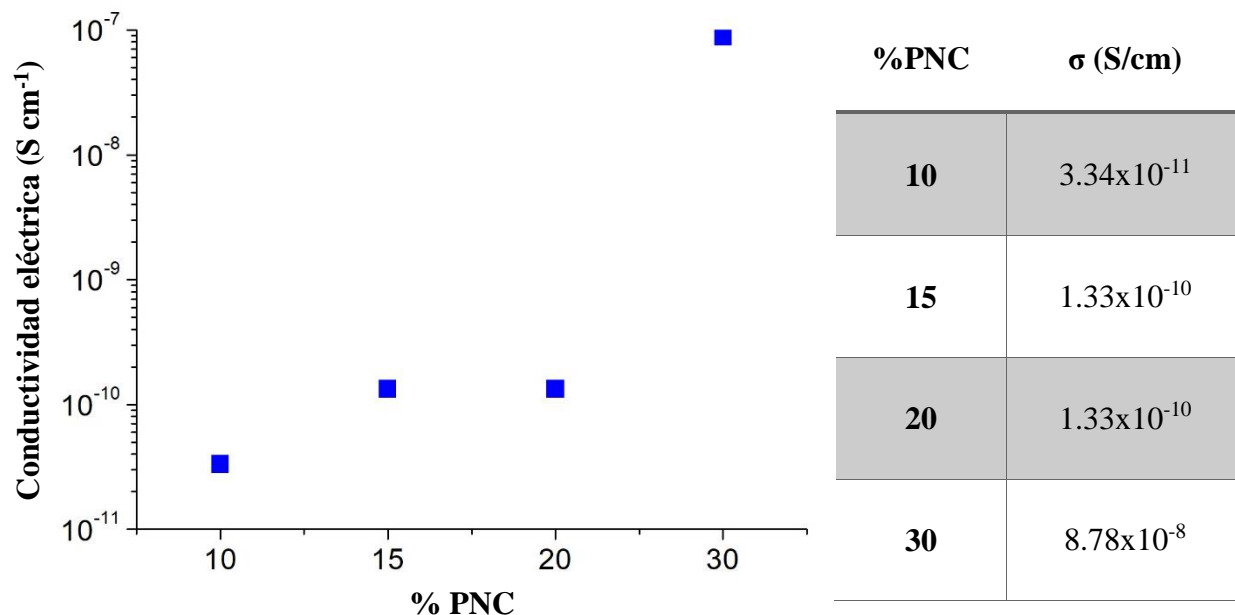


Figura 3.23. Conductividad eléctrica en S/cm de PAni/OMMT/TPE del bloque 5

3.3.6. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los diagramas de Nyquist de los materiales PAni/OMMT/TPE del bloque 5 a diferentes temperaturas se presentan en las Figuras 3.24-27.

Para el material con menor concentración de PNC (Figura 3.24) no se observa una correlación clara entre la temperatura y la magnitud de Z' , mientras que a mayores concentraciones (Figuras 3.25-27) se registra una reducción en Z' al incrementar la temperatura del sistema, similar a lo reportado por Chang para nanocompuestos PAni/arcilla semejantes [50].

Por otro lado, con respecto a la carga de PNC en el material, es evidente que con 10% y 15% el comportamiento electroquímico del sistema se ajusta a un circuito equivalente de Randles (ver Figura 1.16). No obstante, a cargas mayores de PNC el diagrama de Nyquist presenta un segundo semicírculo (constante de tiempo), indicando la presencia de un fenómeno de transferencia de carga adicional [106–108].

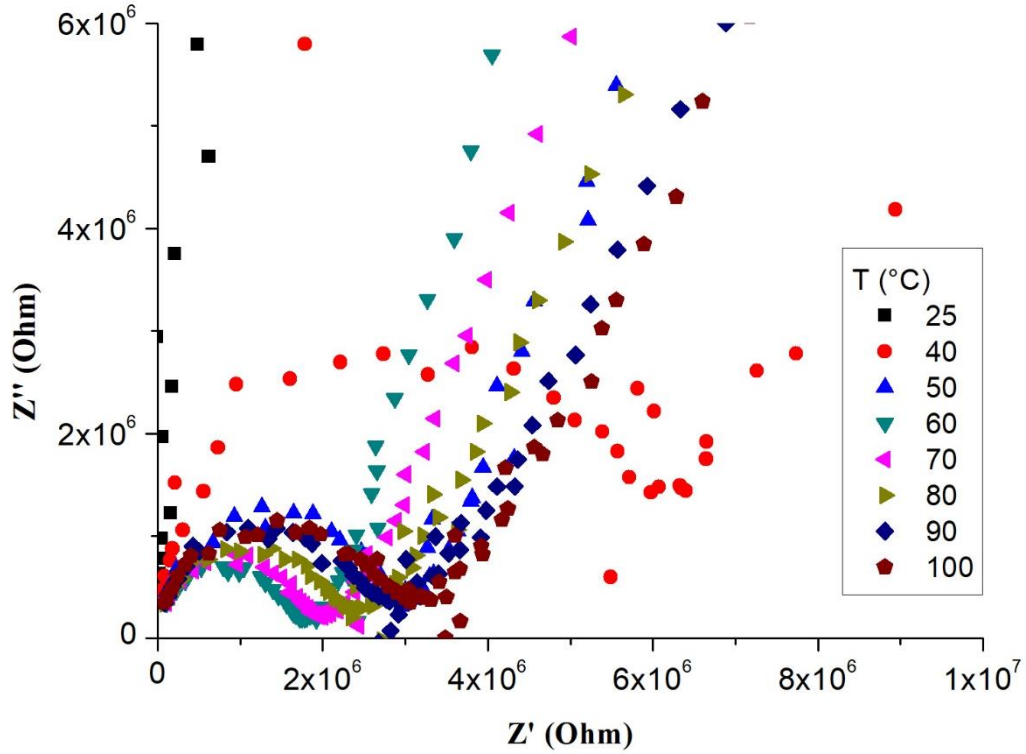


Figura 3.24. Diagrama de Nyquist de los materiales PANi/OMMT/TPE con 10% PNC

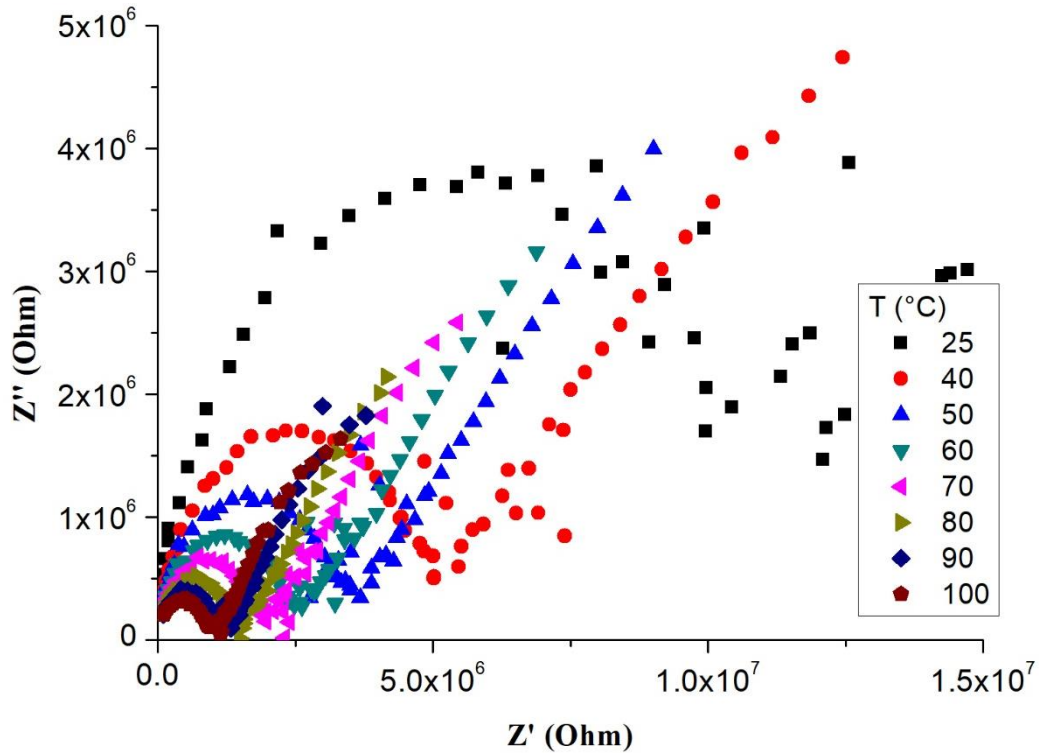


Figura 3.25. Diagrama de Nyquist de los materiales PANi/OMMT/TPE con 15% PNC

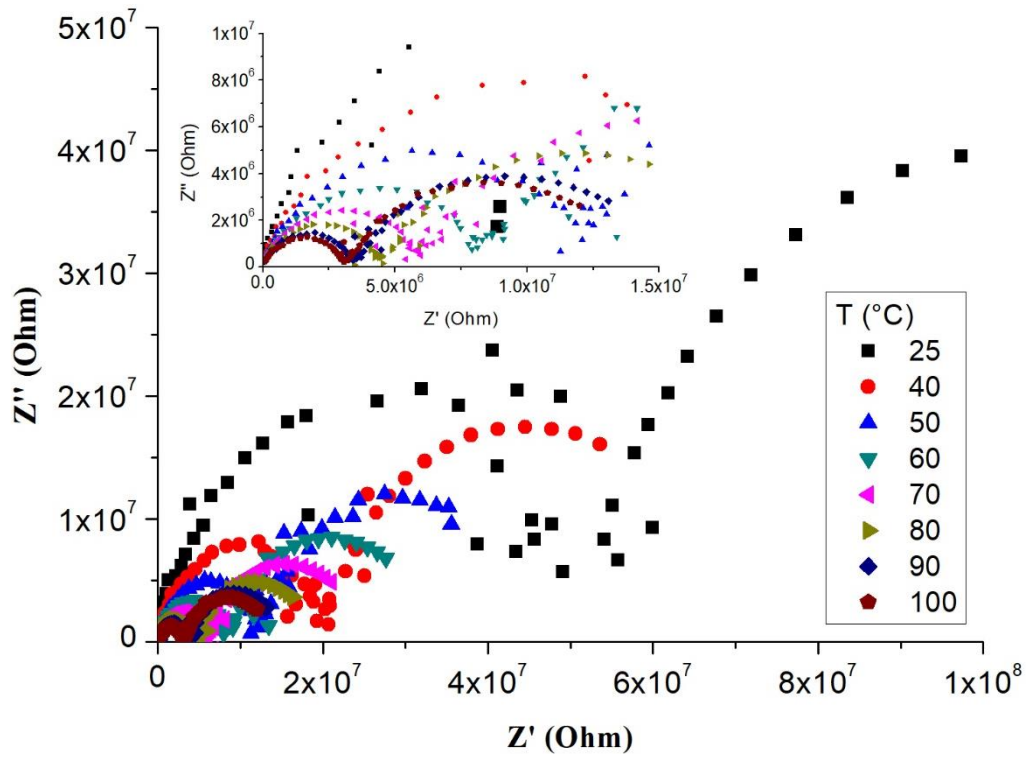


Figura 3.26. Diagrama de Nyquist de los materiales PANi/OMMT/TPE con 20% PNC

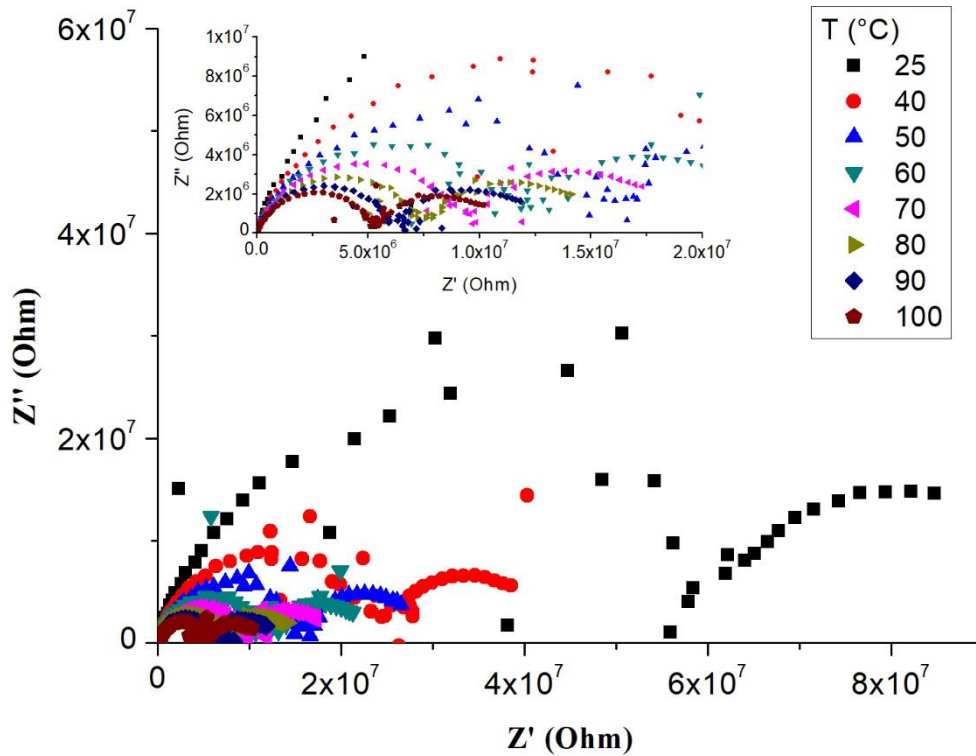


Figura 3.27. Diagrama de Nyquist de los materiales PANi/OMMT/TPE con 30% PNC

El comportamiento electroquímico de los materiales con 20% y 30% de carga de PNC se ajusta a un circuito equivalente de dos constantes de tiempo en paralelo, conocido como modelo de Maxwell-Wagner (ver Figura 3.28), que en el caso de materiales compuestos describe una red interpenetrada de dos fases. Este modelo representa fenómenos de transferencia de carga asociados a la microestructura relleno-matriz y la percolación de las fases [106,109].

Lo anterior implica que a concentraciones mayores al 15% de PNC se ha rebasado el umbral de percolación del relleno, modificándose así la microestructura interfacial entre las partículas de PNC y la matriz de SEBS y, con ello, el mecanismo de conducción del sistema.

En la Figura 3.29 se muestra la conductividad eléctrica de los materiales PAni/OMMT/TPE con respecto a la carga de PNC a diferentes temperaturas, calculada mediante la ecuación 1.5 a partir de los valores de Z' obtenidos de los diagramas de Nyquist.

En el material con menor carga de PNC no se observa una correlación entre la conductividad y la temperatura, posiblemente debido a que la concentración de portadores de carga es insuficiente para que las partículas se encuentren con la proximidad necesaria para producir un efecto túnel que pueda favorecer térmicamente. (ver Sección 1.1.3.3.2).

A mayor carga de PNC la conductividad eléctrica incrementa con respecto a la temperatura, al igual que en los nanocompuestos PAni/arcilla reportados por Chang y col. [50]. Esto se debe a que la probabilidad de tunelización de portadores de carga es sensible a la energía de la partícula y su ancho de banda prohibida, por lo que al aumentar la temperatura, la tunelización de los portadores de carga a través de la interfase relleno-matriz es térmicamente asistida [72].

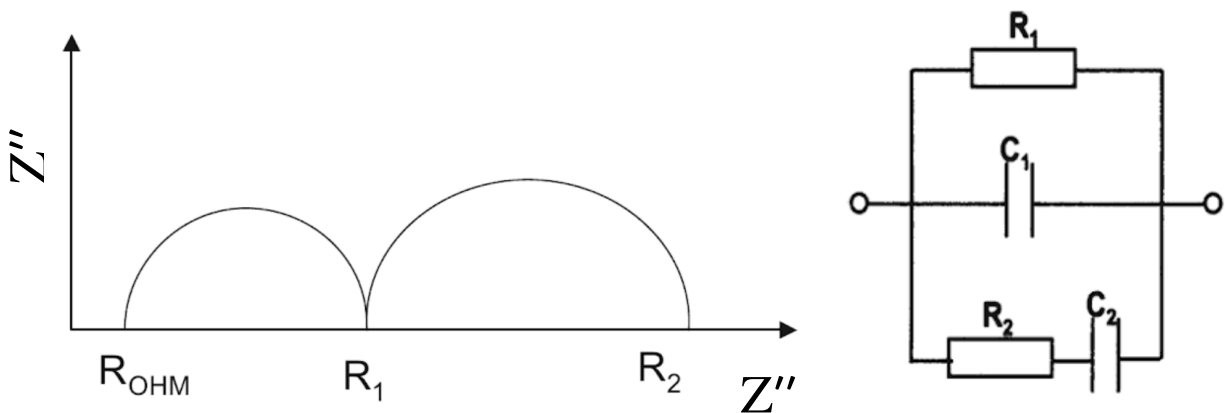


Figura 3.28. Diagrama de Nyquist del modelo de Maxwell-Wagner y su respectivo circuito equivalente [106]

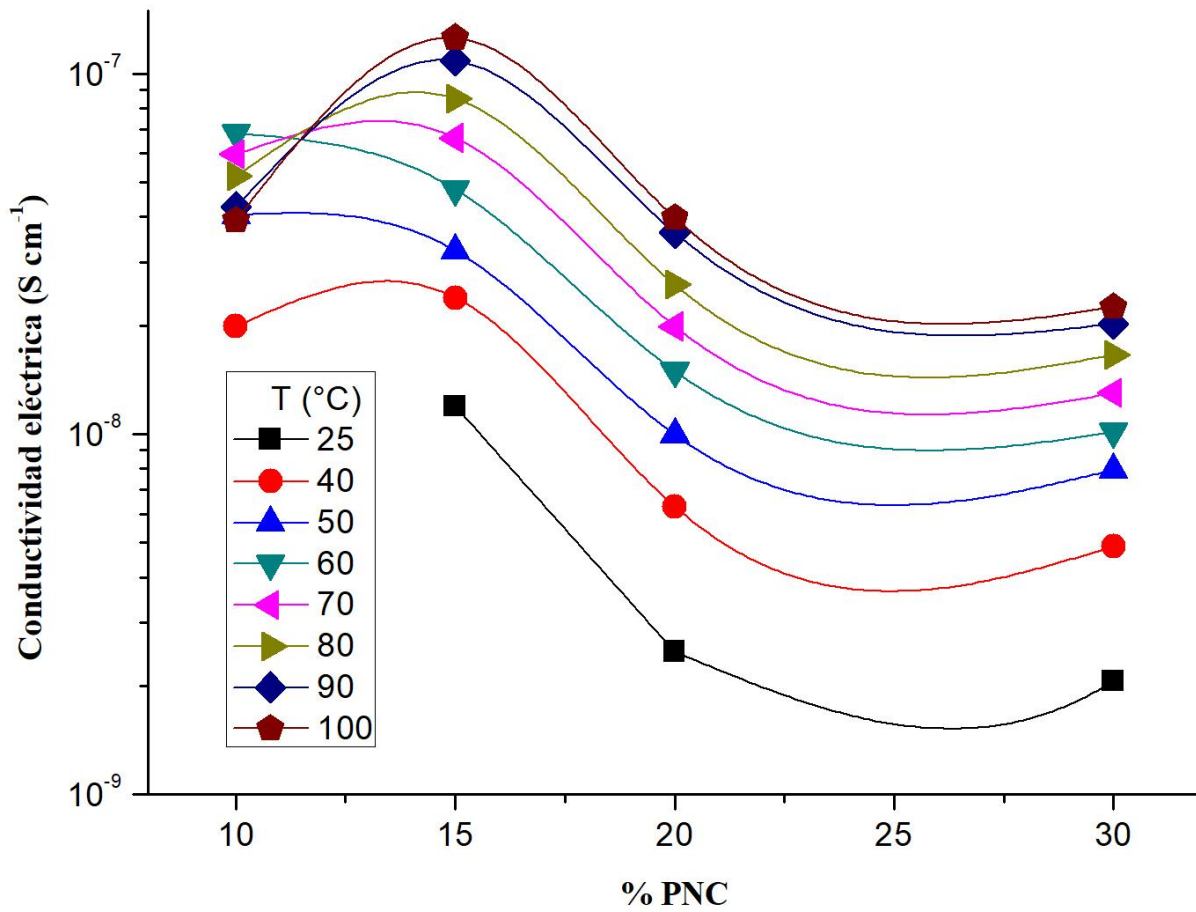


Figura 3.29. Conductividad eléctrica en S/cm de PANi/OMMT/TPE del bloque 5 a diferentes temperaturas

Para cada una de las temperaturas evaluadas, la conductividad eléctrica alcanza un valor máximo con 15% de PNC (1.5×10^{-7} S/cm), mientras que a cargas mayores de PNC comienza a disminuir, tendencia que se aprecia también en la Figura 3.30. Este fenómeno es asociado a la saturación de portadores de carga en el sistema, generándose un campo eléctrico que obstaculiza la difusión de los mismos [67].

Si bien este comportamiento difiere totalmente de lo expuesto en la Figura 3.23 para temperatura ambiente, cabe recordar que las técnicas empleadas operan bajo principios diferentes; mientras que la técnica de las cuatro puntas mide la resistividad superficial de una pieza como respuesta a una corriente continua, EIS suministra corriente alterna al sistema confinado en una celda entre dos electrodos y mide su respuesta.

La Figura 3.31 muestra el gráfico que resulta del ajuste de los datos a la ecuación de Arrhenius (Ecuación 1.6-7). La tabla 3.2 muestra las pendientes de las rectas obtenidas, con las cuales se efectuó el cálculo de la energía de activación a partir de la Ecuación 1.8. Si bien, las E_A de los materiales no presentan una correlación directa, sus valores son relativamente similares, mientras que se observa que con el aumento en %PNC los datos se alejan del comportamiento lineal, confirmado con la disminución de R^2 , siendo 15% la concentración de PNC que mejor se ajusta al modelo.

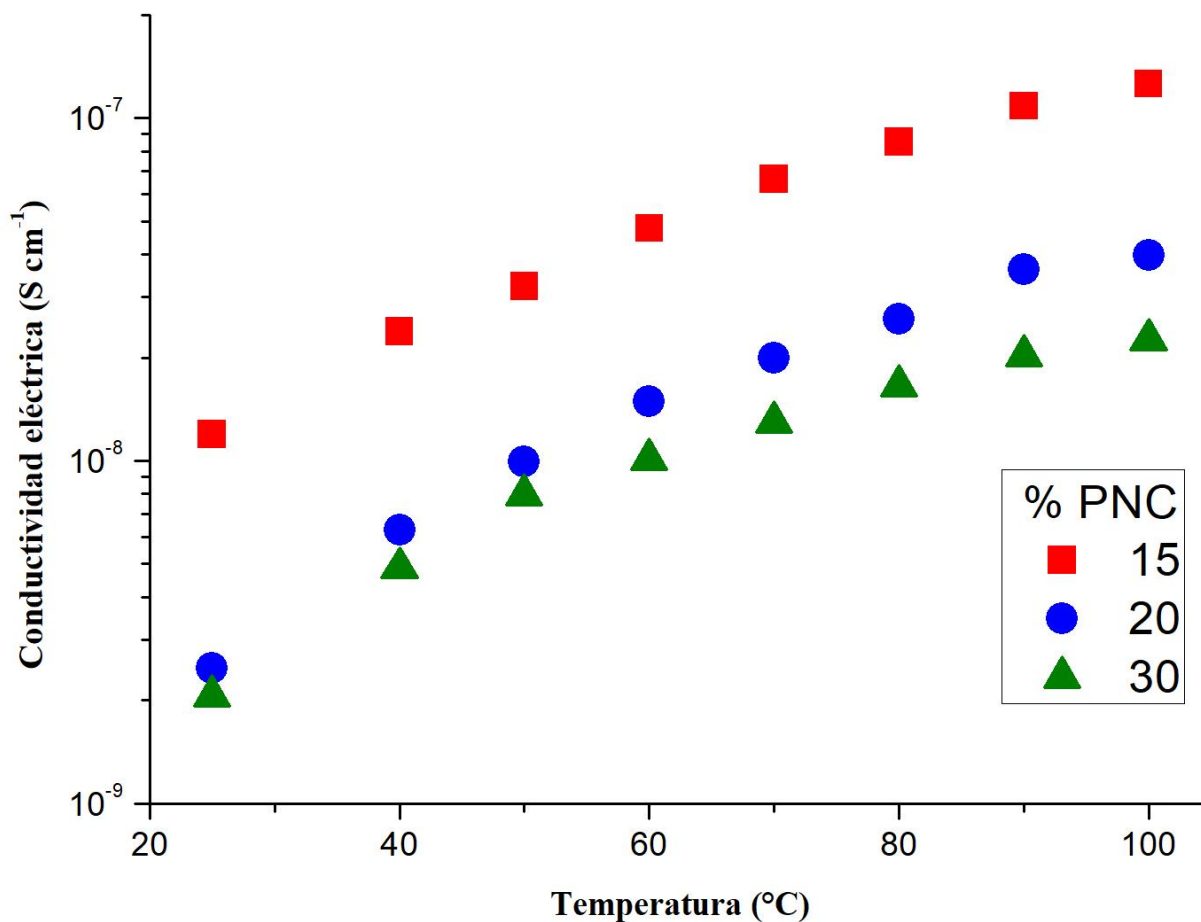


Figura 3.30. Conductividad eléctrica en S/cm vs temperatura de PANi/OMMT/TPE a diferentes cargas de PNC

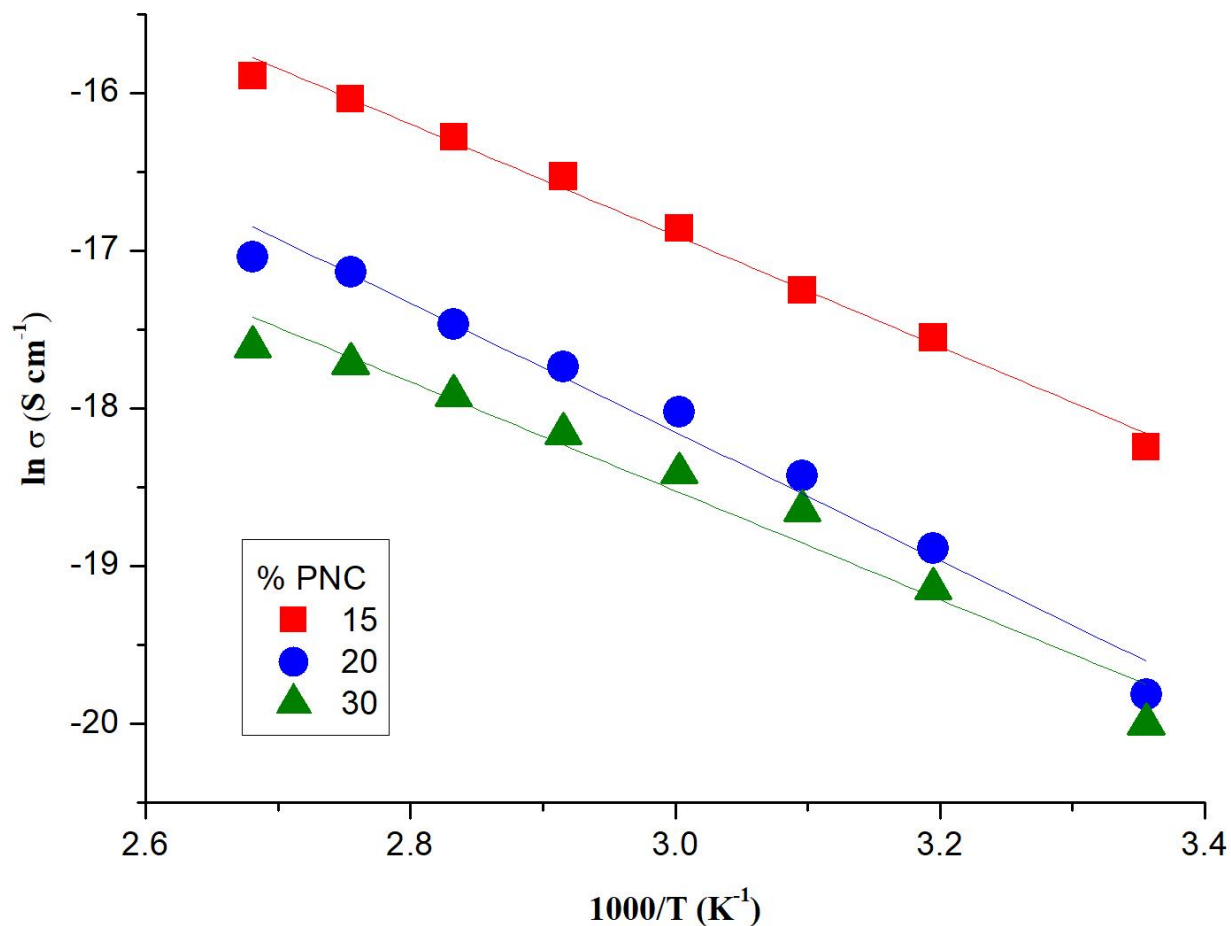


Figura 3.31. Gráfico de Arrhenius de PANi/OMMT/TPE a diferentes cargas de PNC

Tabla 3.2. Energía de activación de PANi/OMMT/TPE bloque 5

% PNC	E_A/K_B	R^2	E_A (eV)
15	-1.53	0.99	0.132
20	-1.77	0.98	0.153
30	-1.50	0.96	0.129

3.3.7. Prueba de aplicación; Impresión 3D

Tras realizar una prueba piloto de impresión (manufactura aditiva) de los materiales PANi/OMMT/TPE, se logró la obtención de piezas sólidas a partir de las soluciones de tetrahidrofurano. Sin embargo, se presentaron problemas que influyen en la calidad de los especímenes, tales como la no uniformidad del “hilo” de solución al momento de imprimir o el atascamiento de la punta por secado prematuro del solvente.

La volatilidad del solvente juega un papel importante en la calidad de la impresión, por lo que una buena selección del mismo se basa en su presión de vapor. Se busca que el solvente, además de ser capaz de disolver al material a imprimir, se volatilice lo suficientemente rápido para que el material seque una vez impreso antes de colocar la siguiente capa, pero no tanto como para secarse antes de salir de la punta y provocar su obstrucción.

Al utilizar xileno como solvente se logró la formación de hilos que permitían una buena impresión (Figura 3.32.a–c) hasta alcanzar una pieza completa (Figura 3.32.d–e), sin embargo, durante el proceso se producía atascamiento en la punta, por lo que era necesario pausar la operación para corregir el problema. Esto se atribuyó a la baja presión de vapor del xileno (29 hPa, 20 °C) por lo que se optó por el uso del tetrahidrofurano (173 hPa, 20 °C). Con este solvente no se imprimió de forma correcta el material, además de que el problema de obstrucción de la punta no se resolvió debido a la formación de grumos, asociado a una mala disolución del material.

De forma general esta prueba permitió demostrar que los materiales PANi/OMMT/TPE pueden ser manufacturados aditivamente en caso de requerirse geometrías complejas para aplicaciones específicas, tal es el caso de los andamios (*scaffolds*) para ingeniería tisular. No obstante, a fin de obtener las condiciones idóneas de impresión es necesario llevar a cabo un estudio reológico que permita obtener la información necesaria para ajustar la viscosidad y velocidad de secado del material de interés. Dicho estudio no se realizó debido a que excede el alcance de este trabajo.

Si bien la impresión de estos materiales es factible, la principal desventaja de este método radica en las consideraciones toxicológicas debido a los solventes utilizados.

Cabe añadir que la impresora dispone también de la modalidad de procesamiento por fundido, la cual se descartó debido a que implica temperaturas de procesamiento muy elevadas, lo cual repercute en la conductividad eléctrica como se ha descrito anteriormente (ver resultados del bloque 2 en Secciones 3.1.2 y 3.3.5).

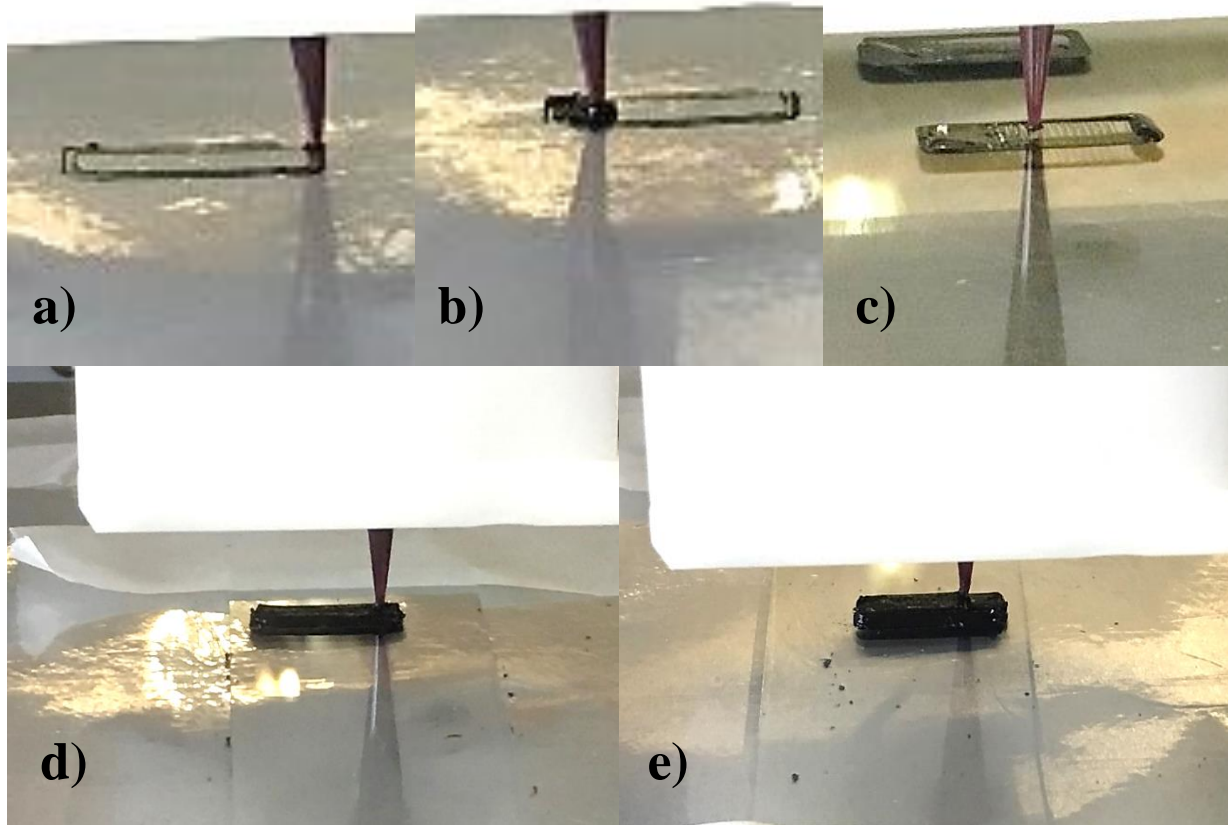


Figura 3.32. Prueba de impresión 3D de los materiales PANi/OMMT/TPE

Conclusiones

La metodología propuesta en este trabajo permitió la preparación exitosa de materiales compuestos con propiedades semiconductoras a partir de PANi/OMMT/TPE. La aportación más destacable de esta investigación radica en el desarrollo de una nueva técnica de procesamiento de elastómeros semiconductores por compresión que no requiere el uso de altas temperaturas ni solventes y que, si bien no arrojó resultados positivos desde el punto de vista mecánico, ha permitido sentar las bases para su posterior optimización, a fin de producir materiales con la combinación de las propiedades eléctricas de los semiconductores y el desempeño mecánico de los termoplásticos.

La obtención de la PANi y los PNCs en su estado conductor fue confirmada por pruebas de espectroscopía Raman. El dopaje de PNCs con DBSA conduce a la obtención de PNCs exfoliados con morfología fibrosa-laminar, mientras que el HCl induce a la formación de nanofibras intercaladas que exhiben valores altos de conductividad eléctrica, debido a la formación de redes conductoras a causa del confinamiento de las cadenas entre las láminas de arcilla. El método de separación interlaminar no afecta de forma significativa la morfología de los materiales. El US demostró ser una mejor opción con respecto a MA, ya que promueve la obtención de valores más altos de conductividad eléctrica en los PNCs.

La preparación de los materiales PANi/OMMT/TPE por medio de mezclado mecánico se constató al identificarse las señales características del SEBS por medio de espectroscopía Raman, al confirmarse la ausencia de interacción química entre el PNC y la matriz de elastómero. A su vez, se determinó que las condiciones del método de procesamiento son un factor crucial en sus propiedades mecánicas, ya que los materiales tratados con el método a alta temperatura mostraron un buen desempeño termomecánico, siendo los materiales dopados con DBSA tratados con US los que denotan mayor comportamiento elástico, mientras que los procesados a baja temperatura y compresión prolongada resultaron mecánicamente inestables. No obstante, fueron estos últimos los materiales que presentaron carácter electroconductor (a diferencia de los obtenidos a alta temperatura), con una conductividad eléctrica en el orden de 10^{-7} S/cm a 15% de carga de PNC.

Pese a que no se consiguió superar la conductividad de los materiales predecesores, se logró la formación de un material con carácter semiconductor (es decir, con una conductividad eléctrica de $\sim 10^{-7}$ Scm⁻¹) a partir de una matriz de elastómero altamente resistiva. Además, este estudio

ofrece un enfoque comparativo nunca antes abordado entre la agitación mecánica y el ultrasonido como técnicas para delaminar la arcilla en la formación de un nanocompuesto.

Este trabajo constituye una relevante aportación en el área de la elastómeros semiconductores, ya que da continuidad a los estudios relacionados con el desarrollo de este tipo de sistemas trifásicos con la introducción de TPE de tipo estirénico (SEBS), una matriz con mayor resistencia y mejores propiedades mecánicas que las matrices previamente reportadas (EPDM, EVA).

Bibliografía

- [1] Marjanović, G.Ć., Ciric-Marjanovic, G.: Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals*, **177**, 1–47 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>.
- [2] Kukačková, H., Kalendová, A.: Investigation of mechanical resistance and corrosion-inhibition properties of surface-modified fillers with polyaniline in organic coatings. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **73**, 1556–1561 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.11.041>.
- [3] Mathew, A.M., Predeep, P.: Styrene butadiene co-polymer based conducting polymer composite as an effective corrosion protective coating. *Progress in Organic Coatings*, **74**, 14–18 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.011>.
- [4] Diniz, F.B., De Andrade, G.F., Martins, C.R., De Azevedo, W.M.: A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel. *Progress in Organic Coatings*, **76**, 912–916 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.02.010>.
- [5] Sudha, J.D., Sivakala, S., Prasanth, R., Reena, V.L., Radhakrishnan Nair, P.: Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties. *Composites Science and Technology*, **69**, 358–364 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.026>.
- [6] Gupta, B., Rakesh, A., Melvin, A.A., Pandey, A.C., Prakash, R.: In-situ synthesis of polyaniline coated montmorillonite (Mt) clay using Fe⁺³ intercalated Mt as oxidizing agent. *Applied Clay Science*, **95**, 50–54 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.009>.
- [7] De León Almazán, C.M.: Desarrollo de materiales compuestos PANi/SBR como recubrimiento anticorrosivo en sustratos de acero al carbón, 2014.
- [8] Faez, R., Gazotti, W.A., De Paoli, M.A.: An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing. *Polymer*, **40**, 5497–5503 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00775-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00775-7).
- [9] Faez, R., De Paoli, M.A.: A conductive rubber based on EPDM and polyaniline. I. Doping method effect. *European Polymer Journal*, **37**, 1139–1143 (2001).

- [10] Tassi, E.L., De Paoli, M.A.: An electroactive elastomer: polyaniline / nitrile rubber. *Polymer*, **33**, 2427–2470 (1992).
- [11] Xie, H.-Q.Q., Ma, Y.-M.M., Guo, J.-S.S.: Conductive polyaniline-SBS composites from in situ emulsion polymerization. *Polymer*, **40**, 261–265 (1999).
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00224-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00224-9).
- [12] Leyva, M.E., Barra, G.M.O., G., S.B., Soares, B.G.: Conductive polyaniline-SBS blends prepared in solution. *Synthetic Metals*, **123**, 443–449 (2001).
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(01\)00319-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(01)00319-8).
- [13] Barra, G.M.O., Martins, R.R., Kafer, K.A., Paniago, R., T., V.C., Pires, A.T.N.: Thermoplastic elastomer/polyaniline blends: Evaluation of mechanical and electrochemical properties. *Polymer Testing*, **27**, 886–892 (2008).
- [14] Chang, K.-C.C., Lai, M.-C.C., Peng, C.-W.W., Chen, Y.-T.T., Yeh, J.-M.M., Lin, C.-L.L., Yang, J.-C.C.: Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets. *Electrochimica Acta*, **51**, 5645–5653 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.039>.
- [15] Olad, A., Rashidzadeh, A.: Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites. *Progress in Organic Coatings*, **62**, 293–298 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.007>.
- [16] Zhang, Y., Shao, Y., Zhang, T., Meng, G., Wang, F.: High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys. *Progress in Organic Coatings*, **76**, 804–811 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.01.008>.
- [17] Navarchian, A.H., Joulazadeh, M., Karimi, F.: Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces. *Progress in Organic Coatings*, **77**, 347–353 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.008>.
- [18] Soto-Oviedo, M.A., Araújo, O.A., Faez, R., Rezende, M.C., De Paoli, M.A.: Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber. *Synthetic Metals*, **156**, 1249–1255 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.09.003>.
- [19] Sudha, J.D., Sivakala, S., Patel, K., Radhakrishnan Nair, P.: Development of

- electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polystyrene polyaniline-clay nanocomposite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41**, 1647–1652 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.015>.
- [20] Molapo, K.M., Ndangili, P.M., Ajayi, R.F., Mbambisa, G., Mailu, S.M., Njomo, N., Masikini, M., Baker, P., Iwuoha, E.I.: Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline. *International Journal of Electrochemical Science*, **7**, 11859–11875 (2012).
- [21] Stenger-Smith, J.D.: Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. *Progress in Polymer Science*, **23**, 57–79 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00024-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00024-5).
- [22] Ramakrishnan, S.: From a laboratory curiosity to the market place. *Resonance*, **16**, 1254–1265 (2011). <https://doi.org/10.1007/s12045-011-0141-x>.
- [23] Jaymand, M.: Recent progress in chemical modification of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, **38**, 1287–1306 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.015>.
- [24] Gazotti, W.A., De Paoli, M.A.: High yield preparation of a soluble polyaniline derivative. *Synthetic Metals*, **80**, 263–269 (1996). [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(96\)80212-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(96)80212-8).
- [25] Österholm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F., Smith, P.: Emulsion polymerization of aniline. *Synthetic Metals*, **55**, 1034–1039 (1993). [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90195-3](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90195-3).
- [26] Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N.K., Lee, J.H.: Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **34**, 783–810 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>.
- [27] Li, J., Fang, K., Qiu, H., Li, S., Mao, W.: Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines. *Synthetic Metals*, **142**, 107–111 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.08.014>.
- [28] Bhadra, S., Khastgir, D.: Glass-rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation. *Synthetic Metals*, **159**, 1141–1146 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.01.052>.
- [29] Nazir, M.S., Haa, M., Kassim, M.: Nanoclay Reinforced Polymer Composites. 35–56 (2016). <https://doi.org/10.1007/978-981-10-1953-1>.
- [30] Chiu, C.W., Huang, T.K., Wang, Y.C., Alamani, B.G., Lin, J.J.: Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Progress in Polymer Science*, **39**, 443–485 (2014).

- <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.002>.
- [31] Kotal, M., Bhowmick, A.K.: Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, **51**, 127–187 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001>.
- [32] Tjong, S.C.: Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*, **53**, 73–197 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.06.001>.
- [33] Soundararajah, Q.Y., Karunaratne, B.S.B., Rajapakse, R.M.G.: Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties. *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 850–855 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.055>.
- [34] do Nascimento, G.M., Constantino, V.R.L., Landers, R., Temperini, M.L.A.: Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay. *Polymer*, **47**, 6131–6139 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.06.036>.
- [35] Bober, P., Stejskal, J., Špírková, M., Trchová, M., Varga, M., Prokeš, J.: Conducting polyaniline-montmorillonite composites. *Synthetic Metals*, **160**, 2596–2604 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.10.010>.
- [36] Dimonie, D., Constantin, R., Vasilievici, G., Popescu, M.C., Garea, S.: The dependence of the XRD morphology of some bionanocomposites on the silicate treatment. *Journal of Nanomaterials*, **2008**, (2008). <https://doi.org/10.1155/2008/538421>.
- [37] Ebewele, R.O.: *Polymer Science and Technology*, CRC Press, 2000.
<https://books.google.com.mx/books?id=jzc0CwAAQBAJ>.
- [38] Harper, C.A.: *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, McGraw-Hill, 2002.
<https://books.google.com.mx/books?id=e8-FS0s9PAkC>.
- [39] Zapién-Castillo, S., Rivera-Armenta, J.L., Chávez-Cinco, M.Y., Salazar-Cruz, B.A., Mendoza-Martínez, A.M.: Physical and rheological properties of asphalt modified with SEBS/montmorillonite nanocomposite. *Construction and Building Materials*, **106**, 349–356 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.099>.
- [40] Xia, W., Shao-long, P., Jun-he, Y., Fan, Y.: Structure and properties of SEBS/PP/OMMT nanocomposites. (2006). www.csu.edu.cdysxb/.
- [41] Lai, S.M., Chen, W.C., Chen, C.M.: Preparation, structure, and properties of styrene-

- ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors. *European Polymer Journal*, **44**, 3535–3547 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.09.002>.
- [42] Zapién-Castillo, S.: Obtención de mezclas de asfalto modificado con SEBS y nanoarcilla, Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, 2015.
- [43] Dasari, A., Zhong-Zhen, Y., Mai, Y.-W.: *Polymer Nanocomposites: Towards Multi-Functionality*, 2016. <https://doi.org/10.1021/bk-2002-0804>.
- [44] Tjong, S.C., Bao, S.P.: Fracture toughness of high density polyethylene/SEBS-g-MA/montmorillonite nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **67**, 314–323 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.08.006>.
- [45] Faez, R., Schuster, R.H., De Paoli, M.A.: A conductive elastomer based on EPDM and polyaniline: II. Effect of the crosslinking method. *European Polymer Journal*, **38**, 2459–2463 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00133-7](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00133-7).
- [46] Gomes de Souza, F., Almeida, M., Soares, B.G., Carlos Pinto, J.: Preparation of a semi-conductive thermoplastic elastomer vulcanizate based on EVA and NBR blends with polyaniline. *Polymer Testing*, **26**, 692–697 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.04.008>.
- [47] 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*, **27**, 886–892 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.07.004>.
- [48] De León Almazán, C.M., Chávez-Cinco, M.Y., Páramo-García, U., Mendoza-Martínez, A.M., Estrada-Moreno, I.A., Rivera-Armenta, J.L.: PANI/SBR composites as anticorrosive coatings for carbon steel I. Chemical, morphological and superficial characterization. *Polymer Bulletin*, **73**, 1595–1605 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1565-3>.
- [49] De León-Almazán, C.M., Onofre-Bustamante, E., Rivera-Armenta, J.L., Ángeles San Martín, M.E., Chávez-Cinco, M.Y., Gallardo-Rivas, N. V., Páramo-García, U.: PANi/SBR composite as anticorrosive coating for carbon steel, part II: electrochemical characterization. *Polymer Bulletin*, **74**, 1145–1155 (2017). <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1768-2>.

- [50] Chang, K.C., Jang, G.W., Peng, C.W., Lin, C.Y., Shieh, J.C., Yeh, J.M., Yang, J.C., Li, W.T.: Comparatively electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings. *Electrochimica Acta*, **52**, 5191–5200 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.088>.
- [51] Bekri-Abbes, I., Srasra, E.: Characterization and AC conductivity of polyaniline-montmorillonite nanocomposites synthesized by mechanical/chemical reaction. *Reactive and Functional Polymers*, **70**, 11–18 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2009.09.008>.
- [52] Narayanan, B.N., Koodathil, R., Gangadharan, T., Yaakob, Z., Saidu, F.K., Chandralayam, S.: Preparation and characterization of exfoliated polyaniline/montmorillonite nanocomposites. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, **168**, 242–244 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.12.027>.
- [53] Marins, J.A., Soares, B.G.: A facile and inexpensive method for the preparation of conducting polyaniline-clay composite nanofibers. *Synthetic Metals*, **162**, 2087–2094 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.10.015>.
- [54] Kalaivasan, N., Syed Shafi, S.: Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized Polyaniline/MMT clay nanocomposites. *Arabian Journal of Chemistry*, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.06.018>.
- [55] Kulhánková, L., Tokarský, J., Peikertová, P., Mamulová Kutlákova, K., Ivánek, L., Čapková, P.: Montmorillonite intercalated by conducting polyanilines. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **73**, 1530–1533 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2011.11.043>.
- [56] Baldissera, A.F., Souza, J.F., Ferreira, C.A.: Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. *Synthetic Metals*, **183**, 69–72 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.022>.
- [57] Kulhánková, L., Tokarský, J., Matějka, V., Peikertová, P., Vallová, S., Mamulová Kutlákova, K., Stýskala, V., Čapková, P.: Electrically conductive and optically transparent polyaniline/ montmorillonite nanocomposite thin films. *Thin Solid Films*, **562**, 319–325 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.05.006>.

- [58] Akbarinezhad, E., Ebrahimi, M., Sharif, F., Ghanbarzadeh, A.: Evaluating protection performance of zinc rich epoxy paints modified with polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite. *Progress in Organic Coatings*, **77**, 1299–1308 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.009>.
- [59] Abd El-Ghaffar, M.A., Youssef, A.M., Abd El-Hakim, A.A.: Polyaniline nanocomposites via in situ emulsion polymerization based on montmorillonite: Preparation and characterization. *Arabian Journal of Chemistry*, **8**, 771–779 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.001>.
- [60] Princeton Instruments: Raman Spectroscopy Basics - Application Note. Internet:
<http://content.piacton.com/Uploads/Princeton/>, 1–5 (2012).
http://content.piacton.com/Uploads/Princeton/Documents/Library/UpdatedLibrary/Raman_Spectroscopy_Basics.pdf.
- [61] Chalmers, J.M., Meier, R.J.: *Molecular Characterization and Analysis of Polymers*, Elsevier Science, 2008. <https://books.google.com.mx/books?id=XQSIYghprwoC>.
- [62] Seidel, A., Wiley: *Characterization and Analysis of Polymers*, Wiley, 2008.
<https://books.google.com.mx/books?id=IWqmp9oMTtoIC>.
- [63] Kelsall, R., Hamley, I.W., Geoghegan, M.: *Nanoscale Science and Technology*, Wiley, 2005. <https://books.google.com.mx/books?id=zVup78hPrU0C>.
- [64] Yao, N., Wang, Z.L.: *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, Springer US, 2005.
<https://books.google.com.mx/books?id=XqFviwQsJEwC>.
- [65] Waesermann, N.: Structural transformations in complex perovskite-type relaxor and relaxor-based ferroelectrics at high pressures and temperatures. (2012).
- [66] Menard, K.P.: *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, Second Edition, CRC Press, 2008. <https://books.google.com.mx/books?id=qdd7mYa7ZdEC>.
- [67] Keithley: Measuring the Resistivity and Determining the Conductivity Type of Semiconductor Materials Using a Four-Point Collinear Probe and the Model 6221 DC and AC Current Source. Source, 1–4 (2005).
- [68] Scholz, F.: *Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications*, 2010.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-02915-8>.
- [69] Ángeles San Martín, M.E.: Efecto de la temperatura en la evaluación de recubrimientos anticorrosivos., Universidad Nacional Autónoma de México, 2006.

- [70] Krukiewicz, K., Katunin, A.: The effect of reaction medium on the conductivity and morphology of polyaniline doped with camphorsulfonic acid. *Synthetic Metals*, **214**, 45–49 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.01.017>.
- [71] Sudha, L.K., Roy, S., Rao, K.U.: Evaluation of Activation Energy (E_a) Profiles of Nanostructured Alumina Polycarbonate Composite Insulation Materials. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing*, **2**, (2014). <https://doi.org/10.7763/IJMMM.2014.V2.108>.
- [72] Patidar, D., Rathore, K.S., Saxena, N.S., Sharma, K., Sharma, T.P.: ENERGY BAND GAP AND CONDUCTIVITY MEASUREMENT OF CdSe THIN FILMS. **5**, 21–25 (2008).
- [73] Horne, R., Kirk Hausman, K.: 3D printing for dummies, John Wiley & Sons, 2014.
- [74] Ismail, M.N., Ibrahim, M.S., El-gha, M.A.A.: Polyaniline as an antioxidant and antirad in SBR vulcanizates. **3910**, (1998).
- [75] Leyva, M.E., Soares, B.G., Khastgirb, D.: Dynamic-mechanical and dielectric relaxations of SBS block copolymer: Polyaniline blends prepared by mechanical mixing. *Polymer*, **43**, 7505–7513 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00613-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00613-4).
- [76] Pud, A., Ogurtsov, N., Korzhenko, A., Shapoval, G.: Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **28**, 1701–1753 (2003). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001>.
- [77] Gyu, M., Jin, Y., Woen, S., Soon, S.: Physical properties and thermal transition of polyaniline film. **124**, 337–343 (2001).
- [78] Flygare, J.D., Riet, A.A., Mazzeo, B.A., Wheeler, D.R.: Mathematical Model of Four-Line Probe to Determine Conductive Properties of Thin-Film Battery Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, A2136–A2144 (2015). <https://doi.org/10.1149/2.0571510jes>.
- [79] Trchová, M., Morávková, Z., Bláha, M., Stejskal, J.: Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films. *Electrochimica Acta*, **122**, 28–38 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.133>.
- [80] Jafarzadeh, S., Claesson, P.M., Sundell, P.E., Tyrode, E., Pan, J.: Active corrosion protection by conductive composites of polyaniline in a UV-cured polyester acrylate

- coating. *Progress in Organic Coatings*, **90**, 154–162 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.008>.
- [81] da Silva, J.E.P., de Torresi, S.I.C., Torresi, R.M.: Polyaniline/poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: The effect of passivating dopants on different metals. *Progress in Organic Coatings*, **58**, 33–39 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.11.005>.
- [82] Torresi, R.M., Souza, S. De, Silva, J.E.P. Da, Torresi, S.I.C. De: Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: Corrosion protection mechanism. *Electrochimica Acta*, **50**, 2213–2218 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.003>.
- [83] do Nascimento, G.M., Silva, C.H.B., Izumi, C.M.S., Temperini, M.L.A.: The role of cross-linking structures to the formation of one-dimensional nano-organized polyaniline and their Raman fingerprint. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71**, 869–875 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.02.009>.
- [84] Prasertsri, S., Lagarde, F., Rattanasom, N., Sirisinha, C., Daniel, P.: Raman spectroscopy and thermal analysis of gum and silica-filled NR/SBR blends prepared from latex system. *Polymer Testing*, **32**, 852–861 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.04.007>.
- [85] Chang, K.C., Lai, M.C., Peng, C.W., Chen, Y.T., Yeh, J.M., Lin, C.L., Yang, J.C.: Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na⁺-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets. *Electrochimica Acta*, **51**, 5645–5653 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.039>.
- [86] Xia, L., Wei, Z., Wan, M.: Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **341**, 1–11 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.029>.
- [87] Yang, C., Zhang, L., Hu, N., Yang, Z., Su, Y., Xu, S., Li, M., Yao, L., Hong, M.: Rational design of sandwiched polyaniline nanotube / layered graphene / polyaniline nanotube papers for high-volumetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, **309**, 89–97 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.115>.
- [88] Kumar, L., Rawal, I., Kaur, A., Annapoorni, S.: Flexible room temperature ammonia

- sensor based on polyaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **240**, 408–416 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.173>.
- [89] Liu, H., Xu, B., Jia, M., Zhang, M., Cao, B., Zhao, X., Wang, Y.: Polyaniline nanofiber/large mesoporous carbon composites as electrode materials for supercapacitors. *Applied Surface Science*, **332**, 40–46 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.129>.
- [90] Soares, B.G., Celestino, M.L., Magioli, M., Moreira, V.X., Khastgir, D.: Synthesis of conductive adhesives based on epoxy resin and polyaniline. DBSA using the in situ polymerization and physical mixing procedures. *Synthetic Metals*, **160**, 1981–1986 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.07.021>.
- [91] Xi, X., Liu, R., Huang, T., Xu, Y., Wu, D.: Strongly coupled polyaniline/graphene hybrids with much enhanced capacitance performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, **483**, 34–40 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.008>.
- [92] Thekkayil, R., John, H., Gopinath, P.: Grafting of self assembled polyaniline nanorods on reduced graphene oxide for nonlinear optical application. *Synthetic Metals*, **185–186**, 38–44 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.035>.
- [93] Kane, M., Krafcik, K.: Nanostructured soluble conducting polyaniline produced by emulsion polymerization. *Synthetic Metals*, **181**, 129–135 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.08.021>.
- [94] Sharma, I.D.: Synthesis and Characterization of Dodecylbenzenesulfonic Acid Doped Polyaniline. **9**, 133–137 (2014). <https://doi.org/10.1142/S1793604711001804>.
- [95] Çolak, N., Sökmen, B.: Doping of chemically synthesized polyaniline. *Designed Monomers & Polymers*, **3**, 181–189 (2000).
<https://doi.org/10.1163/156855500300142870>.
- [96] Stejskal, J., Gilbert, R.G.: Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **74**, 857–867 (2002).
<https://doi.org/10.1351/pac200274050857>.
- [97] Atassi, Y., Tally, M., Ismail, M.: Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative chemical polymerization. Doping effect on electrical conductivity. **15** (2008). <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>.
- [98] Haba, Y., Segal, E., Narkis, M., Siegmann, A.: Polymerization of aniline in the presence

- of DBSA in an aqueous dispersion. *Synthetic Metals*, **106**, 59–66 (1999).
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00100-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00100-9).
- [99] Barra, G.M.O., Leyva, M.E., Soares, B.G., Sens, M.: Solution-cast blends of polyaniline-DBSA with EVA copolymers. *Synthetic Metals*, **130**, 239–245 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00115-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00115-7).
- [100] Han, D., Chu, Y., Yang, L., Liu, Y., Lv, Z.: Reversed micelle polymerization: A new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **259**, 179–187 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.017>.
- [101] Kim, J., Kwon, S., Ihm, D.: Synthesis and characterization of organic soluble polyaniline prepared by one-step emulsion polymerization. *Current Applied Physics*, **7**, 205–210 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.cap.2006.05.001>.
- [102] Han, Y.G., Kusunose, T., Sekino, T.: One-step reverse micelle polymerization of organic dispersible polyaniline nanoparticles. *Synthetic Metals*, **159**, 123–131 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.08.011>.
- [103] Tsurumi, D., Hamada, K.: Dopant mapping of semiconductors with scanning electron microscopy. *SEI Technical Review*, **1**, 141–146 (2013).
- [104] Zahra, M., Zulfiqar, S., Yavuz, C.T., Kweon, H.S., Sarwar, M.I.: Conductive nanocomposite materials derived from SEBS-g-PPy and surface modified clay. *Composites Science and Technology*, **100**, 44–52 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.05.025>.
- [105] Ferreira, C., Kuester, S., Merlini, C., Barra, G.M.O., Lucas, A., Souza, A.C. De, Soares, B.G.: Processing and characterization of conductive composites based on poly (styrene-b-ethylene-ran-butylene-b-styrene) (SEBS) and carbon additives : A comparative study of expanded graphite and carbon black. *Composites Part B*, **84**, 236–247 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.001>.
- [106] Lvovich, V.F.: *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, Wiley, 2015. <https://books.google.com.mx/books?id=FGFfcwAAQBAJ>.
- [107] Gamry Instruments: *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Application Note., n.d. <https://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf>.
- [108] Lai, Y.-H., Chiu, C.-W., Chen, J.-G., Wang, C.-C., Lin, J.-J., Lin, K.-F., Ho, K.-C.:

Enhancing the performance of dye-sensitized solar cells by incorporating nanosilicate platelets in gel electrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 1860–1864 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.06.027>.

- [109] Jennings, H.M., Garboczi, E.J.: An improved model for simulating impedance spectroscopy. *Computational Materials Science*, **3**, 465–474 (1995).

Contribuciones

Los resultados obtenidos a raíz del desarrollo de este proyecto se han presentado en modalidad póster y oral en diferentes congresos internacionales, los cuales se listan a continuación y se anexan los reconocimientos correspondientes (Anexo 1).

- **XXV International Materials Research Congress.** Sociedad Mexicana de Materiales. Cancún, México. Agosto 2016. Ponencia Póster.
- **8° Congreso Internacional de Investigación Científica y Tecnológica.** Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey. Campus Chihuahua. México, Noviembre 2016. Ponencia Oral.
- **International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT – 2017.** Santa María de Huatulco, México. Octubre 2017. Ponencia Oral.
- **6th Young Polymer Scientist Conference 2018 / 10th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites.** Donostia–San Sebastián. Octubre 2018. Ponencia Oral y Póster.

Así mismo se logró la aceptación de dos publicaciones en revistas indexadas en JCR (Anexos 2 y 3), además de contar con una tercera publicación en proceso de redacción.

- De León-Almazán, C.M., Estrada-Moreno, I.A., Páramo-García, U., Rivera-Armenta, J.L.: **Polyaniline/Clay nanocomposites. A comparative approach on the doping acid and the clay spacing technique.** *Synthetic Metals*. 236 (2018) 61–67.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.01.006>
- C. M. De León-Almazán, I. A. Estrada-Moreno, J.L. Rivera-Armenta, U. Páramo-García. **Effect of Clay Loading in the Morphology and Electrical Conductivity of Polyaniline-Clay/Elastomer Semiconductors.** *Microscopy and Microanalysis*. 24 (Suppl 1), (2018).
<https://doi.org/10.1017/S1431927618009364>

Otro producto de este trabajo fue la colaboración con el Profesor David Mecerreyes de Polymat Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU) en el grupo de *Polymers for Bioelectronics*, que consistió en el desarrollo de copolímeros *graft* de poli(3 4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y de *iongels* para impresión 3D (Anexo 4)

Anexo 1. Participación en congresos



Anexo 2. Publicación en *Synthetic Metals*

Synthetic Metals 236 (2018) 61–67



Contents lists available at ScienceDirect

Synthetic Metals

journal homepage: www.elsevier.com/locate/synmet

Polyaniline/clay nanocomposites. A comparative approach on the doping acid and the clay spacing technique



Claudia María De León-Almazan^a, Iván Alziri Estrada-Moreno^b, Ulises Páramo-García^a, José Luis Rivera-Armenta^{a,*}

^a Centro de Investigación en Petroquímica, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Prol. Bahía de Aldair y Ave. de las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, Altamira, Tams., 89600, México

^b CONACYT – Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., 31136, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Polyaniline
Clay
Nanocomposites

ABSTRACT

Polyaniline/clay nanocomposites (PCNs) have been synthesized by oxidative polymerization of aniline by using two different clay treatment techniques (mechanical agitation and ultrasonication), as well as two different doping acids (hydrochloric acid – HCl – and dodecylbenzene sulfonic acid – DBSA –). The effect of both conditions on their chemical nature, structure and morphology has been studied by Raman spectroscopy, X-ray Diffraction (DRX), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). PCNs electrical conductivity was measured by the 4-probe technique. The results reveal that the type of clay treatment shows no impact on the PCNs morphology, but it does determine their final structure – either intercalation or exfoliation – which has a remarkable effect on the electrical conductivity. Moreover, the doping acid presented a strong influence on both morphology and electrical conductivity of the prepared PCNs. In this work, HCl doping and ultrasonication are highlighted as the optimal PCN synthesis conditions, since the highest electrical conductivity is reached with less time and energy consumption.

1. Introduction

Since the early 90s, the study of conducting polymers (CPs) has attracted the attention of the scientific community due to their singular electrical, optical and optoelectronic properties [1,2]. Polyaniline (PANi) ranks as one of the most studied CP because of its high electrical conductivity, ease of preparation, low cost, environmental stability and non-toxicity [1–5]. These remarkable features have taken this peculiar polymer to several interesting applications such as electrostatic charge dissipation, touch control switches, electromagnetic interference shielding, pressure sensor, electrochromic equipment, photochemical cells, rechargeable batteries, separation membranes, sensors and anticorrosive coatings [2–4,6].

However, in spite of its multiple advantages, PANi cannot be easily used as filler due to its poor mechanical and thermal stability [6]. For this reason, the control and improvement of PANi properties have become one of the most significant challenges of PANi research [7].

The formation of PANi composites with inorganic materials has opened a new approach to get synergistic properties with respect to their pristine constituents [1,8]. Recently, there is a growing interest on

the development of PANi nanocomposites with increased electrical, thermal and mechanical stabilities [1,7,9]. Since chain alignment is a very important factor in CP systems, the exploitation of PANi properties can be achieved by the inclusion of plate-like inorganic structures to raise the ordering degree of PANi chains as a result of their non-bond interaction with the inorganic surface. This phenomenon leads to a reduced percolation threshold – i.e. the minimum concentration of conductive filler required to build a conductive network – and thus, enhanced electrical conductivity [7,9,10].

Over the last decade, the interest has been oriented to polymer/clay composites, aiming at a strengthening of their original properties [11,12]. Layered phyllosilicates, such as smectite clays, stand out as the most commonly used materials to get PANi/clay nanocomposites (PCNs), being montmorillonite (MMT) the most popular one because of its small particle size, large surface area, cation exchange properties and swelling capability [7,8] and also due to its attractive inexpensiveness and natural abundance [5,11]. Nevertheless, clays show hydrophilic nature, hindering their compatibility with polymers. Therefore, compatibilizing agents – usually quaternary alkylammonium salts – are used to shift clays polarity and hence, to increase their affinity to

* Corresponding author.

E-mail address: jriveraarmenta@itcm.edu.mx (J.L. Rivera-Armenta).

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.01.006>

Received 26 October 2017; Received in revised form 23 December 2017; Accepted 14 January 2018
0379-6779/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

organic components [12,13].

PCNs can be obtained by either intercalation or exfoliation of clay. The first structure consists of a group of extended polymer chains confined within the clay silicate layers, to get a multilayered ordered structure. On the other hand, an exfoliated structure is accomplished by full separation and dispersion of the clay platelets among the polymer matrix. This special structure is preferred with respect to the previous one since it maximizes polymer-clay surface interaction [8].

Several nanocomposite preparation methodologies are reported in the literature, such as solution intercalation, melt state intercalation and in-situ polymerization [13]. In particular, PCNs can be prepared by different routes: electrochemical polymerization, mechanochemical intercalation and in-situ oxidative polymerization [14]. The latter stands out as the most frequently used since the monomer can be easily intercalated by cation exchange [6] by means of mechanical stirring [1,2,5,8,11,15] or sonication [6,7,13,16].

Even though these studies claim the attainment of intercalated and exfoliated clay structures, none of them contrasts both delamination techniques and consequently, their effect on the final structure has not been reported yet.

This work aims to provide a comparative analysis on the impact of the clay treatment method and the doping acid on the PCNs morphology and electrical properties. For that purpose, PCNs were synthesized by applying two different spacing techniques – mechanical agitation (MA) and ultrasonication (US) – as well as the most common PAni doping acids – hydrochloric acid (HCl) and dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) [2,9,13,15,17].

2. Experimental

2.1. Materials

Organomodified montmorillonite (OMMT) clay known as Cloisite 15A (Southern Clay) and analytical grade reagents: aniline (Aldrich), ammonium persulfate (APS) (Aldrich), DBSA (Aldrich), HCl (Aldrich), toluene (Fermont), acetone (Fermont) and distilled water (DW) (Fermont) were used to develop PAni-HCl/OMMT and PAni-DBSA/OMMT synthesis. Polymerization reactions were carried out in glass reaction Kettle (Pyrex[®], 1 L), coupled to an ice bath. Clay intercalation was performed by using either an IKA[®] Eurostar power control visc 6000 agitation system or a Hielscher UP200Ht ultrasound probe.

2.2. PAni-HCl/OMMT synthesis

PAni-HCl/OMMT preparation was carried out following a compilation of procedures previously reported in the literature [2,13]. An OMMT solution was prepared by dissolving 9.31 g of Cloisite 15A in 400 mL of HCl aqueous solution (1.0 M). This solution is submitted to a) MA at 80 °C for 3 h or b) US for 30 min.

The monomer solution was prepared by dissolving 0.1 mol of aniline (9.31 g, to keep a 1:1 clay/aniline ratio) in 100 mL of HCl 1.0 M. This solution is added to the OMMT-HCl solution and the obtained solution is treated by a) MA while cooling to 5 °C for 3 h or b) US for 30 min and further cooling to 5 °C.

Oxidant solution was prepared by dissolving 0.1 mol of APS in 100 mL of DW and, after cooling to 5 °C, it was added drop-wise to the monomer-clay solution under constant agitation and ice bath. Once the APS addition was completed, agitation and cooling were kept overnight. The product was then filtered and washed several times with HCl 1.0 M acetone and DW. The final dark green product was left to dry at room temperature for at least 72 h. Pure PAni-HCl with no clay was also prepared for comparison.

2.3. PAni-DBSA/OMMT synthesis

PAni-DBSA/OMMT preparation was conducted as formerly reported

in the literature [10,15,18]. An OMMT solution was prepared by dissolving 9.31 g of Cloisite 15A in 400 mL of DW. This solution is submitted to a) MA at 80 °C for 3 h or b) US for 30 min.

The monomer solution was prepared by dissolving 0.1 mol of aniline (9.31 g, to keep a 1:1 clay/aniline ratio) and 0.15 mol of DBSA in 150 mL of DW. This mixture is added to the previous OMMT-water solution and this new solution is treated by a) MA while cooling to 5 °C for 3 h or b) US for 30 min and further cooling to 5 °C.

Oxidant solution was prepared by dissolving 0.1 mol of APS in 100 mL of DW and, after cooling to 5 °C, it was added drop-wise to the monomer-clay solution under constant agitation and ice bath. Once the APS addition was completed, agitation and cooling were kept overnight. The reactive mixture was then poured into acetone, filtered and washed several times with acetone and DW. The final dark green product was left to dry at room temperature for at least 72 h. Pure PAni-DBSA with no clay was also prepared for comparison.

2.4. Characterization

PCNs were characterized using a Horiba Model LabRam HR VIS-633 Raman microscope containing Olympus metallurgical microscope and CCD detector. A 632.8 nm laser line was used as exciting radiation to identify PAni emeraldine state. The laser beam was focused on sample by 10× lens. To avoid sample degradation a filter that allows 1% of the power was employed. Clay structure in PCNs was determined by using a PANalytical XpertPRO Philips X-ray diffractometer with CuK_α radiation ($\lambda = 1.5456 \text{ \AA}$). PCNs morphology was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and by Transmission Electron Microscopy (TEM) with a JEOL JSM-7401F equipment, using an acceleration voltage of 2 kV and 25 kV respectively. The room temperature electrical conductivity of PAni and PCNs was measured by a Hewlett Packard Agilent Multimeter 34401 using a 4 probe device. All tested materials were cold pressed to form circular pellets about 0.3–0.6 mm thick. Calculations were performed by applying Van-der-Pauw equation:

$$\sigma = \ln 2 / \pi d R$$

where d is the thickness of the pellet and R the electrical resistance [10,19].

3. Results

3.1. Raman spectroscopy

Raman spectra from the prepared PCNs and pure PAni at 632.8 nm laser line are presented in Figs. 1 and 2 and their respective signals are

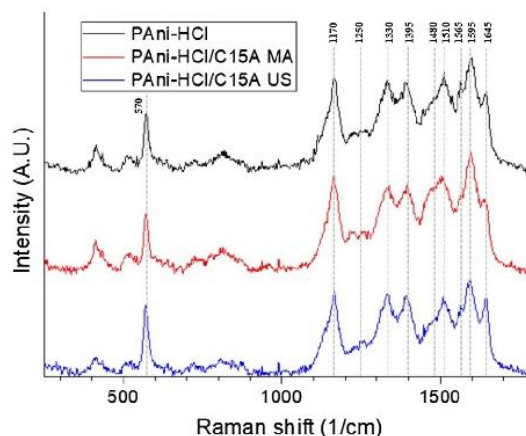


Fig. 1. Raman spectra of pure PAni-HCl and HCl-doped PCNs.

Table 1
 Assignment of Raman bands at 632.8 nm laser line of PCNs.

Wavenumbers (cm^{-1})		Assignment
HCl	DBSA	
1645	1645	Phenazine units [7,20] Quinonic units [9,21]
1595	1595	Benzenoid C=C stretching [9,20,21]
1565	1565	Quinoid C=C stretching [9,20,21]
1510	1510	Semiquinoid N-H bending [20] Benzenoid ring vibrations [21]
1480	1480	Quinoid C=N stretching [9,20]
1395	1395	Benzidine units [7] Phenoxazine [9,24]
1330	1340	Polaronic C ~ N ⁺ bond [9,20,21]
1250	1250	C-N stretching [7,20,21]
1170	1170	C-H bending [7,9,20,21]
570	570	Phenoxazine units [9,20,21,24]

listed in Table 1.

It is possible to identify PANi characteristic signals [7,9,20–24]. Bands about 1595, 1565 and 1510 cm^{-1} are attributed to ring C=C stretching vibrations from PANi benzenoid and quinoid structures respectively, as well as the N-H semiquinoid bending. In addition, a band around 1480 cm^{-1} is also identified as the C=N stretching from quinoid units, and at 1330 cm^{-1} there's a band associated to C ~ N⁺ bond in delocalized polaronic structures from PANi emeraldine salt. The band at 1250 cm^{-1} confirms the presence of C-N bonds, while the evidence of bending vibrations from benzenoid C-H bonds is located at 1170 cm^{-1} .

Additionally, the band at 1645 cm^{-1} is related to the presence of phenazine units – short oxidized structures – [7,20] and quinonic units [9,21], while bands located at 570 cm^{-1} and 1395 cm^{-1} are assigned to phenoxazine rings – crosslinking units– present in PANi chains which are known to be formed after confinement in several types of hosts [9,20,24]. The presence and amount of these moieties are directly dependent on the acidity conditions of the synthetic media [20,24].

The same bands already described in Fig. 1 are also shown in Fig. 2 for DBSA-doped PCNs, with a slight displacement in the band at 1330 cm^{-1} to 1340 cm^{-1} and slight changes in their intensities which are associated to the DBSA as a dopant, since it may cause differences in PANi bond interactions [4]. The presence of the C ~ N⁺ band confirms the formation of PANi as emeraldine salt whether HCl or DBSA are used as doping acid.

It is worth mentioning that, before any kind of baseline correction was performed, PCNs spectra presented strong fluorescence – typical from clays – which can also interfere with PANi signals as previously reported [5]. Finally, for both doping acids, PCNs spectra show no

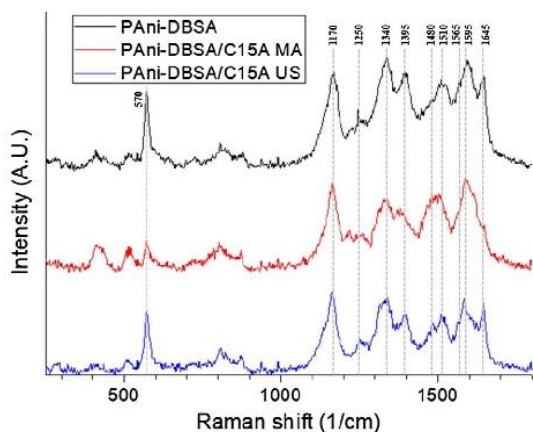


Fig. 2. Raman spectra of pure PANi-DBSA and DBSA-doped PCNs.

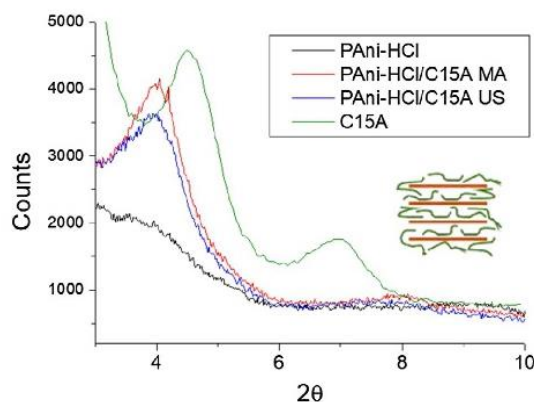


Fig. 3. X-ray diffraction patterns in 2θ scale of pure PANi-HCl and HCl-doped PCNs.

effect regardless the delamination method.

3.2. X-ray diffraction (XRD)

The X-ray diffraction patterns in 2θ scale of the prepared pure PANi and PCNs are shown in Figs. 3 and 4. Pure Cloisite C15A diffractogram consists of a strong peak around 4.8° and a weak signal around 7°, related to clay interlayer spacing [7,17,25–27], corresponding to 18.45 Å and 12.65 Å – respectively – according to Bragg's law ($\lambda = 2d\sin\theta$).

In HCl-doped PCNs this signal is displaced to 4°, owing to an increased interlayer distance (~22.14 Å), suggesting the formation of intercalated nanocomposites with PANi chains within the clay platelets [7,17,25] as represented in Fig. 3. When contrasting MA and US as delamination treatments, a fewer intensity is observed when US is applied, which means that this type of treatment is more effective on increasing the space between clay galleries than MA.

In the case of DBSA-doped PCNs, the signal associated to clay stacking is absent, – since PANi-DBSA/C15A diffractograms are similar to that of neat PANi – explained by the exfoliation of clay layers [7,17,25–27], i.e. total loss of the clay ordered structure and thus, clay lamellae are fully separated and randomly arranged.

According to these observations, the effect of the doping acid nature on the separation of clay platelets is more significant compared to the one of the spacing technique applied, given that HCl doping results in intercalated PCNs while DBSA leads to exfoliated PCNs. Furthermore, US appears to be a better option than MA as spacing treatment, not only because of its higher clay separation efficiency but also for being less time and energy consuming.

3.3. Scanning electron microscopy (SEM)

SEM micrographs from PANi and PCNs at 30,000× magnification are shown in Fig. 5. It is observed that the morphology of bare PANi consists of nanofibers about 50–100 nm thick, which has been extensively reported [16,24,28–35].

HCl-doped PCNs keep this morphological trend, similar to that observed by Abd El-Ghaffar [14] and Marins [16] but different to the ones obtained by Kulhánková [9] and Bober [5], exhibiting the typical PANi granular structure. This fact is attributed to differences in the polymerization procedure, to which PANi morphology is highly sensitive [16]. On the other side, DBSA-doped PCNs display a fiber-lamellar structure, as also found by Kalaivasan [36].

XRD test results indicate that the structure of HCl-doped PCNs consists of clay platelets intercalated by PANi chains. The micrographs suggest that HCl-doped PCNs consist of a bunch of PANi nanofibers covering the clay surface [14,26] surrounding the intercalated clay packs [7,26]. Besides, since it is a considerably larger doping acid,

C.M. De León-Almazan et al.

Synthetic Metals 236 (2018) 61–67

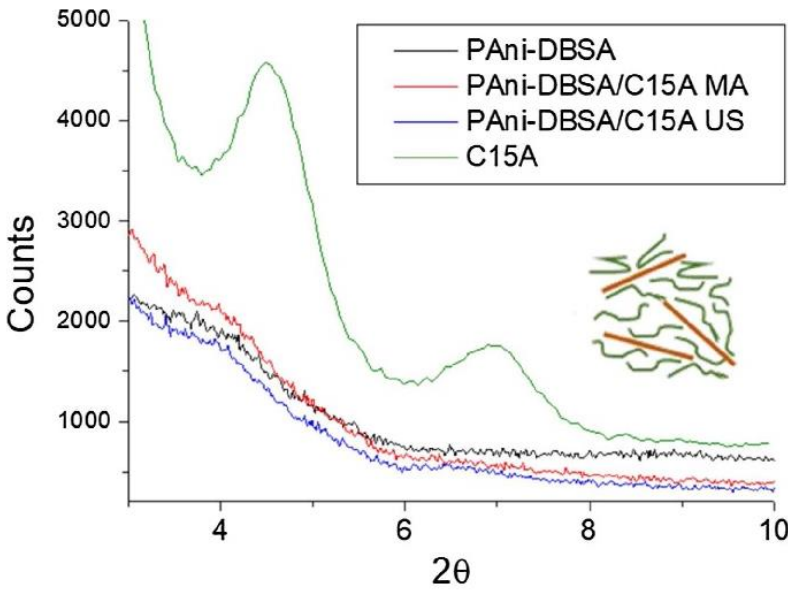


Fig. 4. X-ray diffraction patterns in 2θ scale of pure PAni-HCl and HCl-doped PCNs.

DBSA enhances the separation of clay sheets towards exfoliation, so their presence is more evident in the images.

It should be noted that PCNs morphology does not seem to be affected by the type of agitation applied, which is a novel and interesting

piece of information since there is no previous record of a comparison between traditional stirring and ultrasonication.

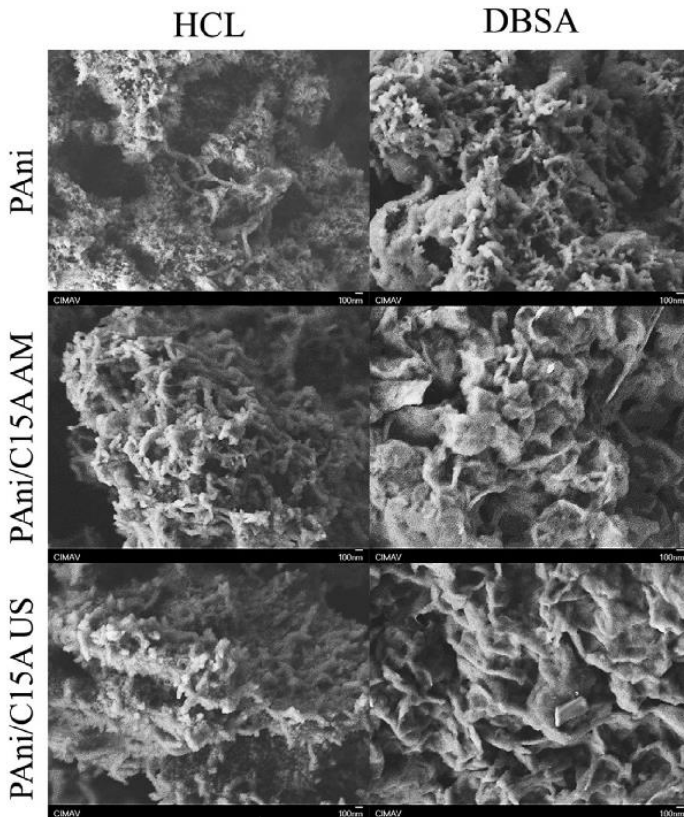


Fig. 5. SEM micrographs from PAni and PCNs at 30,000× magnification.

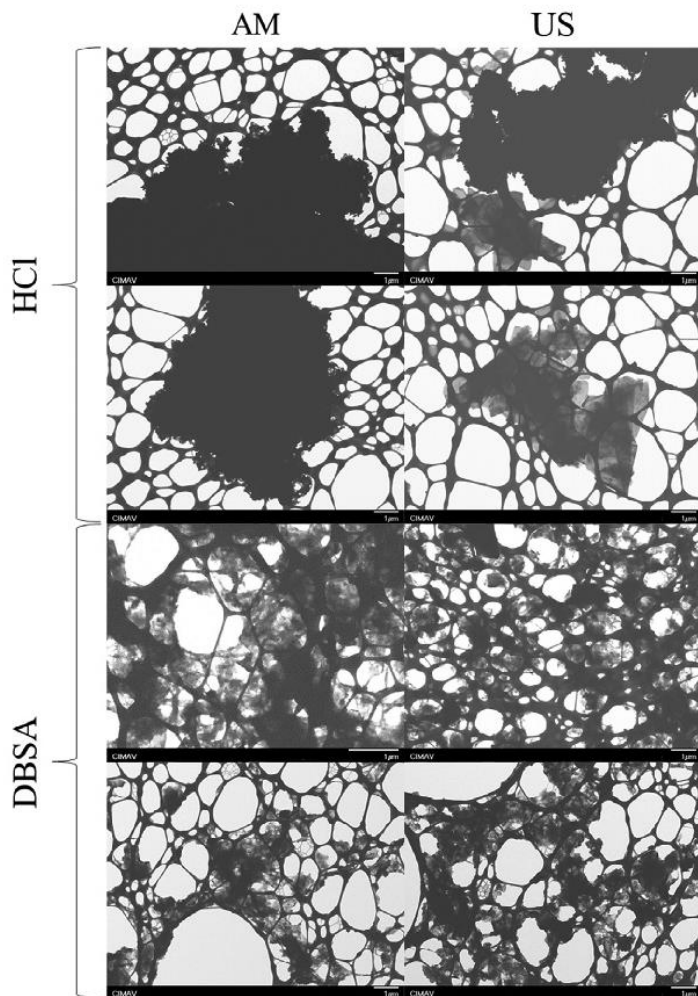


Fig. 6. TEM micrographs from PCNs at 10,000 × magnification.

3.4. Transmission electron microscopy (TEM)

TEM micrographs from PCNs at 10,000 × and 50,000 × magnification are shown in Figs. 6 and 7 respectively, where it is clearly noted that PCNs structure is strongly influenced by the doping counterion as revealed by SEM micrographs.

Although it is hard to see the clay structure of HCl-doped PCNs due to the agglomeration of PANi fibers in the surface, it is evident that PANi clusters are covering the clay layers with trapped PANi fibers. In DBSA-doped PCNs it can be appreciated the exfoliated clay lamellae among PANi as displayed in the micrographs, in agreement with XRD results.

The spacing technique presents a slight effect on the degree of intercalation of HCl-doped PCNs, given that some sheet-like structures are obtained when applying US as clay delamination treatment, while just bulk PANi aggregates are observed with MA, Fig. 6.

3.5. Conductivity measurements

The electrical conductivity values of prepared PANis and PCNs are presented in Fig. 8. All tested materials showed an electrical conductivity in the range of 10^{-3} –1 S/cm as reported for PANi and PANi based composites [2,7,15–17]. It is found that PANi-HCl electrical conductivity is higher than PANi-DBSA one, in agreement with Li [37].

This can be explained by the fact that DBSA is bulkier and more complex than HCl and it reduces the delocalization degree and hinders the charge transfer along the polymer backbone [3,37].

The electrical conductivity in PCNs (with 1:1 clay/aniline ratio) is increased with respect to that of bare PANi by at least one order of magnitude. This conductivity enhancement achieved by clay – a non-conductive filler – is caused by a rearrangement of PANi chains from tangled agglomerates to a structured set of chains located along the clay platelets. This chain ordering promotes the formation of conductive networks, thus, an increased electrical conductivity [7,9,16]. Notwithstanding, these results do not match with Chang, Baldissera and Abd El-Ghaffar, who reported a diminishing on the electrical conductivity of PANi nanocomposites as a result of the presence of clay [13,14,17].

First, it was expected that exfoliation would be more efficient than intercalation on stimulating the electrical conductivity [7]. Oppositely, it is noticeable that intercalated PCNs (HCl-doped ones) present a higher electrical conductivity value than exfoliated ones (DBSA-doped). In the latter, PANi chains may be randomly distributed throughout the clay layers in a way that they are not close enough each other (as observed in TEM micrographs) and therefore, they are not so able to transfer electrical charge as intercalated materials do. On the contrary, intercalated PCNs consist of confined PANi chains that might stay in

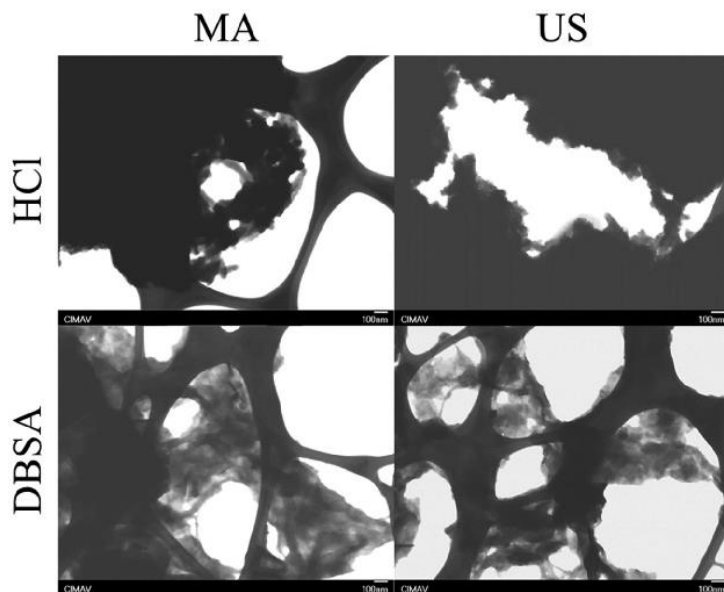


Fig. 7. TEM micrographs from PCNs at 50,000× magnification.

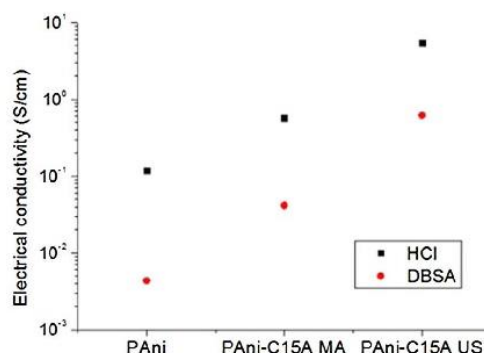


Fig. 8. Electrical conductivity (S/cm) of pure PANi and PCNs (1:1 clay/aniline) at room temperature.

PCN	Doping acid	
	HCl	DBSA
<i>PAni</i>	0.1192	0.0044
<i>PAni-C15A MA</i>	0.5767	0.0418
<i>PAni-C15A US</i>	5.4093	0.6225

touch among each other.

Regarding the type of clay treatment, US displayed the highest electrical conductivity values with both doping acids. The highest value in this study is reached by using HCl as doping acid and US treatment as clay spacing method.

4. Conclusions

PCNs were successfully synthesized as confirmed by Raman tests. It was found that the nature of the doping acid has a strong influence on PCNs morphology and structure. By doping with HCl, intercalated nanocomposites were obtained while exfoliated ones were attained with DBSA. Besides, the highest electrical conductivity was observed in intercalated PCNs due to easier formation of conductive networks.

Clay treatment did not show any significant effect on PCNs morphology but it produced a meaningful improvement in electrical properties, which is an interesting finding since a comparison between clay delamination techniques has not been reported yet. US stands out as the best option since it improves electrical conductivity and it is less time and energy consuming than MA.

Acknowledgements

The authors would like to thank M. Sc. Karla Campos Venegas, Eng Wilber Antunez Flores, M. Sc. Pedro Pizá Ruíz, technicians from CIMAV, who provided their kind help to characterize the materials of this work. Also, acknowledgments are given to Laboratorio Nacional de Nanotecnología in Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. for their support in the use of the facilities.

References

- [1] B.N. Narayanan, R. Koodathil, T. Gangadharan, Z. Yaakob, F.K. Saidu, S. Chandralayam, Preparation and characterization of exfoliated polyaniline/montmorillonite nanocomposites, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 168 (2010) 242–244, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2009.12.027>.
- [2] A. Olad, A. Rashidzadeh, Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites, Prog. Org. Coat. 62 (2008) 293–298, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.007>.
- [3] C.M. De León-Almazán, E. Onofre-Bustamante, J.L. Rivera-Armenta, M.E. Ángeles San Martín, M.Y. Chávez-Cinco, N.V. Gallardo-Rivas, U. Páramo-García, PANi/SBR composite as anticorrosive coating for carbon steel, part II: electrochemical characterization, Polym. Bull. 74 (2017) 1145–1155, <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-016-1768-2>.
- [4] C.M. De León-Almazán, M.Y. Chávez-Cinco, U. Páramo-García, A.M. Mendoza-Martínez, I.A. Estrada-Moreno, J.L. Rivera-Armenta, PANi/SBR composites as anticorrosive coatings for carbon steel I. Chemical, morphological and superficial

- characterization, *Polym. Bull.* 73 (2016) 1595–1605, <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-015-1565-3>.
- [5] P. Bober, J. Stejskal, M. Špírková, M. Trchová, M. Varga, J. Prokeš, Conducting polyaniline-montmorillonite composites, *Synth. Met.* 160 (2010) 2596–2604, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.10.010>.
- [6] B. Gupta, A. Rakesh, A.A. Melvin, A.C. Pandey, R. Prakash, In-situ synthesis of polyaniline coated montmorillonite (Mt) clay using Fe + 3 intercalated Mt as oxidizing agent, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 50–54, <http://dx.doi.org/10.1016/j.day.2014.02.009>.
- [7] G.M. do Nascimento, V.R.L. Constantino, R. Landers, M.L.A. Temperini, Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite clay, *Polymer (Guildf)* 47 (2006) 6131–6139, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.06.036>.
- [8] Q.Y. Soundararajah, B.S.B. Karunaratne, R.M.G. Rajapakse, Montmorillonite polyaniline nanocomposites: preparation, characterization and investigation of mechanical properties, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 850–855, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.055>.
- [9] L. Kulháňková, J. Tokarský, V. Matějka, P. Peikertová, S. Vallová, K. Mamulová Kutláková, V. Stýskála, P. Čapková, Electrically conductive and optically transparent polyaniline/montmorillonite nanocomposite thin films, *Thin Solid Films* 562 (2014) 319–325, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2014.05.006>.
- [10] J.D. Sudha, S. Sivakala, R. Prasanth, V.L. Reena, P. Radhakrishnan Nair, Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: preparation and properties, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 358–364, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.026>.
- [11] Y. Zhang, Y. Shao, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, High corrosion protection of a polyaniline/organophilic montmorillonite coating for magnesium alloys, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013) 804–811, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.01.008>.
- [12] M. Kotal, A.K. Bhowmick, Polymer nanocomposites from modified clays: recent advances and challenges, *Prog. Polym. Sci.* 51 (2015) 127–187, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.001>.
- [13] A.F. Baldissera, J.F. Souza, C.A. Ferreira, Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites, *Synth. Met.* 183 (2013) 69–72, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.022>.
- [14] M.A. Abd El-Ghaffar, A.M. Youssef, A.A. Abd El-Hakim, Polyaniline nanocomposites via in situ emulsion polymerization based on montmorillonite: preparation and characterization, *Arab. J. Chem.* 8 (2015) 771–779, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.001>.
- [15] K.C. Chang, G.W. Jang, C.W. Peng, C.Y. Lin, J.C. Shieh, J.M. Yeh, J.C. Yang, W.T. Li, Comparative electrochemical studies at different operational temperatures for the effect of nanoclay platelets on the anticorrosion efficiency of DBSA-doped polyaniline/Na + -MMT clay nanocomposite coatings, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5191–5200, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.01.088>.
- [16] J.A. Marins, B.G. Soares, A facile and inexpensive method for the preparation of conducting polyaniline-clay composite nanofibers, *Synth. Met.* 162 (2012) 2087–2094, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.10.015>.
- [17] K.C. Chang, M.C. Lai, C.W. Peng, Y.T. Chen, J.M. Yeh, C.L. Lin, J.C. Yang, Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na + -MMT and organophilic organo-MMT clay platelets, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5645–5653, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.039>.
- [18] M.A. Soto-Oviedo, O.A. Araújo, R. Faez, M.C. Rezende, M.A. De Paoli, Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber, *Synth. Met.* 156 (2006) 1249–1255, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.09.003>.
- [19] J.D. Sudha, S. Sivakala, K. Patel, P. Radhakrishnan Nair, Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polystyrene polyaniline-clay nanocomposite, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 1647–1652, <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.015>.
- [20] M. Trchová, Z. Morávková, M. Bláha, J. Stejskal, Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films, *Electrochim. Acta* 122 (2014) 28–38, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.133>.
- [21] S. Jafarzadeh, P.M. Claesson, P.E. Sundell, E. Tyrode, J. Pan, Active corrosion protection by conductive composites of polyaniline in a UV-cured polyester acrylate coating, *Prog. Org. Coat.* 90 (2016) 154–162, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.008>.
- [22] J.E.P. da Silva, S.I.C. de Torresi, R.M. Torresi, Polyaniline/poly(methylmethacrylate) blends for corrosion protection: the effect of passivating dopants on different metals, *Prog. Org. Coat.* 58 (2007) 33–39, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.11.005>.
- [23] R.M. Torresi, S. De Souza, J.E.P. Da Silva, S.I.C. De Torresi, Galvanic coupling between metal substrate and polyaniline acrylic blends: corrosion protection mechanism, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2213–2218, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.003>.
- [24] G.M. do Nascimento, C.H.B. Silva, C.M.S. Izumi, M.L.A. Temperini, The role of cross-linking structures to the formation of one-dimensional nano-organized polyaniline and their Raman fingerprint, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 71 (2008) 869–875, <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2008.02.009>.
- [25] D. Dimonie, R. Constantino, G. Vasilievici, M.C. Popescu, S. Garea, The dependence of the XRD morphology of some bionanocomposites on the silicate treatment, *J. Nanomater.* (2008) 2008, <http://dx.doi.org/10.1155/2008/538421>.
- [26] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi, F. Sharif, A. Ghanbarzadeh, Evaluating protection performance of zinc rich epoxy paints modified with polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1299–1308, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.009>.
- [27] A.H. Navarchian, M. Joulazadeh, F. Karimi, Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 347–353, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.10.008>.
- [28] K. Krulikiewicz, A. Katunin, The effect of reaction medium on the conductivity and morphology of polyaniline doped with camphorsulfonic acid, *Synth. Met.* 214 (2016) 45–49, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.01.017>.
- [29] L. Xia, Z. Wei, M. Wan, Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors, *J. Colloid Interface Sci.* 341 (2010) 1–11, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.09.029>.
- [30] C. Yang, L. Zhang, N. Hu, Z. Yang, Y. Su, S. Xu, M. Li, L. Yao, M. Hong, Rational design of sandwiched polyaniline nanotube/layered graphene/polyaniline nanotube papers for high-volumetric supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 309 (2017) 89–97, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.115>.
- [31] L. Kumar, I. Rawal, A. Kaur, S. Annapoorni, Flexible room temperature ammonia sensor based on polyaniline, *Sens. Actuators B Chem.* 240 (2017) 408–416, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.173>.
- [32] H. Liu, B. Xu, M. Jia, M. Zhang, B. Cao, X. Zhao, Y. Wang, Polyaniline nanofiber/large mesoporous carbon composites as electrode materials for supercapacitors, *Appl. Surf. Sci.* 332 (2015) 40–46, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.129>.
- [33] B.G. Soares, M.L. Celestino, M. Magioli, V.X. Moreira, D. Khastgir, Synthesis of conductive adhesives based on epoxy resin and polyaniline/DBSA using the in situ polymerization and physical mixing procedures, *Synth. Met.* 160 (2010) 1981–1986, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.07.021>.
- [34] X. Xi, R. Liu, T. Huang, Y. Xu, D. Wu, Strongly coupled polyaniline/graphene hybrids with much enhanced capacitance performance, *J. Colloid Interface Sci.* 483 (2016) 34–40, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.008>.
- [35] R. Thekkayil, H. John, P. Gopinath, Grafting of self assembled polyaniline nanorods on reduced graphene oxide for nonlinear optical application, *Synth. Met.* 185–186 (2013) 38–44, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.09.035>.
- [36] N. Kalaivasan, S. Syed Shafi, Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized polyaniline/MMT clay nanocomposites, *Arab. J. Chem.* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.06.018>.
- [37] J. Li, K. Fang, H. Qiu, S. Li, W. Mao, Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines, *Synth. Met.* 142 (2004) 107–111, <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2003.08.014>.

Anexo 3. Publicación en *Microscopy and Microanalysis*

1776
doi:10.1017/S1431927618009364

Microsc. Microanal. 24 (Suppl 1), 2018
© Microscopy Society of America 2018

Effect of Clay Loading in the Morphology and Electrical Conductivity of Polyaniline-Clay/Elastomer Semiconductors

C. M. De León-Almazán¹, I. A. Estrada-Moreno², J.L. Rivera-Armenta¹, U. Páramo-García¹

¹ Centro de Investigación en Petroquímica Secundaria. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Prol. Bahía de Aldair y Av. de las Bahías, Parque de la pequeña y mediana industria, Altamira, Tamaulipas, México.

² CONACyT – Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chihuahua, 31136, México

Polyaniline (PANi) has ranked as one the most studied conducting polymers due to its outstanding combination of chemical nature, high electrical conductivity, environmental stability, harmlessness, ease of preparation and low cost. These attributes have positioned PANi in a wide range of applications such as rechargeable batteries, EMI shielding, microwave absorption, capacitors, electrochromic devices, electromechanical actuators, anticorrosion coatings and sensors[1]. Also, PANi has been considered as a viable alternative to replace metals as electrically conductive fillers in the production of semiconducting elastomers [2]. However, the main drawback of PANi lies in its lack of solubility and processability [3].

A nanoscaled conductive filler may easily form a conductive network even at low filler loadings. The confinement of PANi chains within the spaces of layered inorganic materials – like clays – is the most common strategy to prepare nanostructured PANis. The preparation of PANi-clay nanocomposites (PCNs) is intended to improve both the affinity and electrical conductivity of PANi [2] to obtain a semiconducting elastomer suitable as a pressure sensor. Soto-Oviedo [4] and Sudha [2] pioneered at the study of PANi-clay/elastomer (PCE) blends. However, since both of them follow a 1:1 clay:aniline ratio, the effect of low clay loads in the morphology and electrical behavior of PCE materials has not been evaluated so far.

PANi-clay/elastomer materials are prepared by a two-step procedure: first, the synthesis of PCNs by in situ oxidative polymerization of aniline in the presence of clay[1] modifying clay/aniline ratio, and then, the preparation of PCE by mechanical mixing of PCN with SEBS (Dynasol) employing a Brabender Intellitorque mixing chamber, keeping a 20:80 PCN:SEBS ratio. PCNs morphology was analyzed by using a JEOL JSM-7401F equipment. The electrical conductivity of PCNs and PCEs was measured with a HP Agilent Multimeter 34401 and a Keithley 6517A electrometer, respectively, by using a 4-probe device.

Figure 1.a-e shows the SEM micrographs of bare PANi and PCNs at 30,000x magnification. It is observed that bare PANi morphology (Figure 1.a) consists of 50-100 nm thick nanofibers, as already reported [1]. The presence of clay does not produce a significant effect on PANi morphology at any clay/aniline ratio (Figure 1.b-e) since PCNs keep the nanofiber structure trend. This result does not match with the one from Do Nascimento, who reported a shift to granular morphology with decreasing clay loading [5].

Figure 2 presents the electrical conductivity measurements of PCNs and PCEs. Opposite to the findings from Do Nascimento [5], it is observed that electrical conductivity of PCNs is increased along with clay/aniline ratio and the highest value is reached at 1:1 ratio, an unexpected result since 1:1 PNC has the highest amount of clay –a non-conducting filler–. On the contrary, the addition of clay produces a reduction in electrical conductivity of PCEs at 0.01 and 0.03 ratio, but it is slightly increased at 0.05, which corresponds to the percolation threshold concentration. Notwithstanding, a dramatic decrease is

observed at 1:1 ratio, as consequence of a lower PANi content in the PCE blend due to a higher amount of clay. This different behavior is not fully understood yet.

In conclusion, the variation of clay loading in the preparation of PCE blends does not affect PCNs morphology, but it does impact the electrical conductivity of both PCNs and PCEs in a significant way.

References:

[1] C.M. De León-Almazan, *et al.*, *Synth. Met.* **236** (2018) 61–67.
 [2] J.D. Sudha, *et al.*, *Compos. Sci. Technol.* **69** (2009) 358–364.
 [3] M. Jaymand, *Prog. Polym. Sci.* **38** (2013) 1287–1306.
 [4] M.A. Soto-Oviedo, *et al.*, *Synth. Met.* **156** (2006) 1249–1255.
 [5] G.M. do Nascimento, *et al.*, *Polymer* **47** (2006) 6131–6139.
 [6] The authors thank Eng. Wilber Antunez Flores from CIMAV because of his kind help and Laboratorio Nacional de Nanotecnología, CIMAV.

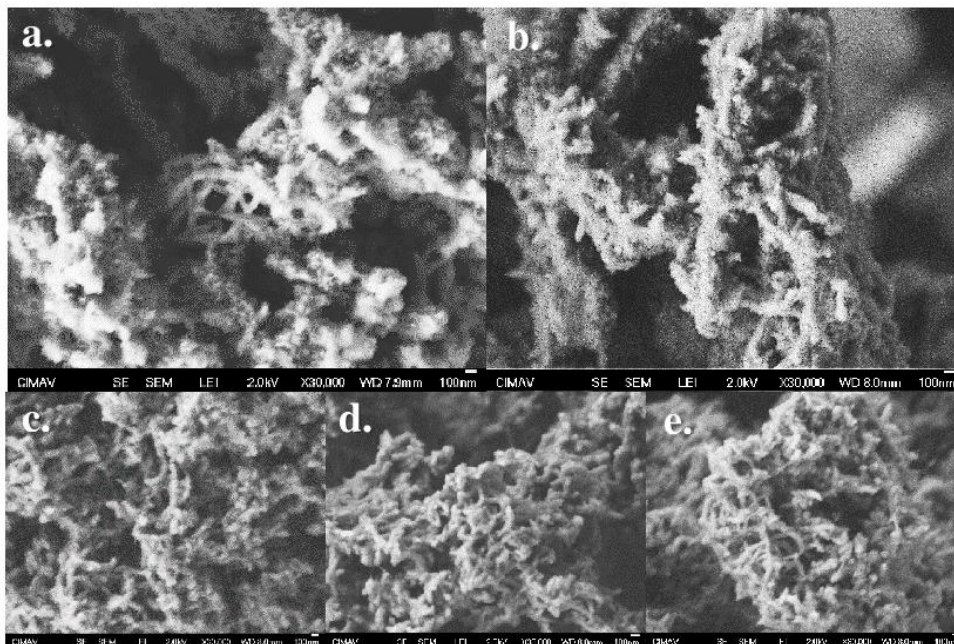


Figure 1. SEM micrographs of bare PANi (a) and PCNs with 1:1 (b), 0.01 (c), 0.03 (d) and 0.05 (e) clay/aniline ratio at 30,000x

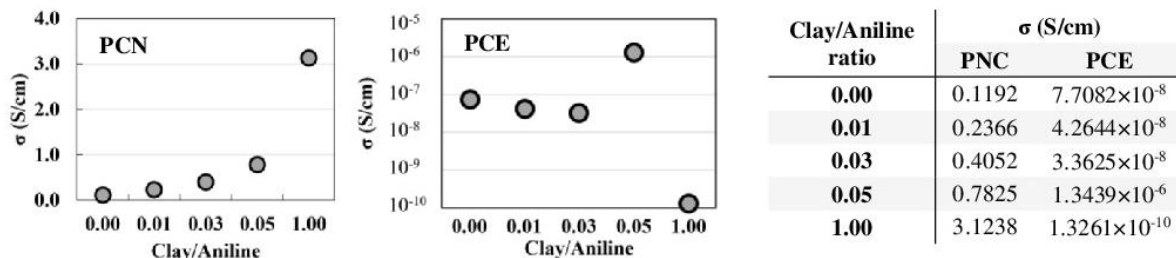


Figure 2. Electrical conductivity (S/cm) of PCNs and PCEs

Anexo 4. Carta de aceptación colaboración Polymat UPV/EHU



TEL (+34) 943.01.5333
EMAIL: polymat@ehu.es
FAX (+34) 943.01.7065

Centro Joxe Mari Korta
Avenida de Tolosa, 72
20018 Donostia-San Sebastián, Spain
www.polymat.eu

San Sebastian, 14 de Marzo de 2018

Referencia: Carta de Admisión

A quién corresponda,

Es un placer el extender la siguiente carta de Invitación a la investigadora **Dña. Claudia María De León Almazán** proveniente del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero para realizar una estancia de investigación pre-doctoral en el Instituto POLYMAT de la Universidad del País Vasco, UPV/EHU (Donostia-San Sebastián, España).

Dña. Claudia María De León trabajará en un proyecto de investigación de nuevos iongeles *de lunes a viernes en horario de 9 a 17 h*. La estancia tendrá una duración de aprox. 6 meses a partir del 1 de mayo hasta el 26 de octubre de 2018. Como supervisor de su estancia informo que una beca del CONACyT cubrirá los gastos de alojamiento, seguro y viaje.

No duden en contactarme para cualquier información adicional,

Un cordial saludo,



Prof. David Mecerreyes
POLYMAT, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, UPV/EHU
20018 Donostia-San Sebastian, Spain
Phone: +34 943 018018
e-mail: david.mecerreyes@ehu.es

Merging Academic and Industrial Research in Polymer Materials

