CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

"PREPARACION DE FLUIDOS ELECTRO-REOLOGICOS CON BASE EN NANOPARTICULAS POLIMERICAS"

CASO DE ESTUDIO

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACION EN QUIMICA APLICADA

OPCION: INGENIERIA EN PROCESOS DE POLIMERIZACION

PRESENTA:

ALBA NIDIA ESTRADA RAMIREZ

SALTILLO,COAH. **AGOSTO 2006**

CENTRO DE INFORMACIÓN
13 OCT 2006
RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO TITULADO:

"PREPARACION DE FLUIDOS ELECTRO-REOLOGICOS CON BASE EN NANOPARTICULAS POLIMERICAS"

PRESENTADO POR:

ALBA NIDIA ESTRADA RAMIREZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN DE QUÍMICA APLICADA

OPCION: INGENIERIA EN PROCESOS DE POLIMERIZACION

HA SIDO DIRIGIDO POR:

Esther Treviño

M. C. MARÍA ESTHER TREVIÑO MARTINEZ

SALTILLO, COAH. **AGOSTO, 2006.**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

A TRAVÉS DEL JURADO EXAMINADOR HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO

"PREPARACION DE FLUIDOS ELECTRO-REOLOGICOS CON BASE EN NANOPARTICULAS POLIMERICAS"

QUE PRESENTA:

ALBA NIDIA ESTRADA RAMIREZ

HA SIDO ACEPTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

ESPECIALIZACIÓN DE QUÍMICA APLICADA

OPCION: INGENIERIA EN PROCESOS DE POLIMERIZACION

PRESIDENTE
DR. EDUARDO RAMIREZ VARGAS

VOCAL
DR. ENRIQUE J. JIMENEZ REGALADO

SALTILLO, COAH. **AGOSTO, 2006.**

INDICE

I Introducción 1

II Objetivo 3

III Justificación 3

IV Revisión Bibliográfica 4

4.1 Fluidos electo-reológicos 4

4.1.1 Composición de los fluidos electro-reológicos 4

4.1.2 Propiedades de los fluidos electro-reológicos 5

4.2 Polímeros conductores 7

4.2.1 Mecanismo de conducción en polímeros conductores 8

4.2.2 Efecto del dopaje en polímeros conductores 11

4.2.3 Características de los polímeros conductores 14

4.2.4 Diferencias entre polímeros conductores y otros materiales conductores 15

4.3 Generalidades de la polianilina 17

4.3.1 Técnicas de dopaje para la polianilina 19

V Estado del arte 22

5.1 Técnicas de polimerización para la obtención de partículas de PMMA 22

5.2 Técnicas de polimerización para la obtención de las partículas PMMA/PANI 23

5.3 Caracterización de partículas de PMMA/PANI (núcleo-coraza) 25

5.4 Preparación de fluidos electro-reológicos con base en partículas de PMMA/PANI 29

5.5 Caracterización de fluidos electro-reológicos con base en partículas de PMMA/PANI 29

5.6 Propiedades de fluidos electro-reológicos preparados con base en partículas de PMMA/PANI 32

VI Conclusiones 36

Bibliografía 37

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

INDICE DE TABLAS:

Tabla 4.1 Conductividades eléctricas de algunos polímeros conductores dopados con diferentes moléculas. 12

Tabla 5.1 Propiedades eléctricas de partículas de PMMA/PANI en función del espesor de la coraza 33

INDICE DE FIGURAS:

Figura 4.1 Efecto electro-reológico: a) suspensión sin campo eléctrico; b) suspensión bajo un campo eléctrico 6

Figura 4.2 Representación gráfica de la banda de valencia (BV), banda de conducción (BC), anchura de banda de valencia (AB), energía de Grap (Eg), afinidad electrónica (AE), potencial de ionización (PI) y la energía de Fermi (Ef) 9

Figura 4.3 Ejemplos de estructuras de polímeros conductores 11

Figura 4.4 Moléculas de poliacetileno sin dopar y dopada 13

Figura 4.5 Comportamiento de la conductividad de materiales con respecto a la temperatura 14

Figura 46 Gráfico comparativo de las conductividades de diversos materiales. 16

Figura 4.7 Estructura de la polianilina (PANI) 17

Figura 4.8 Reducción de la polianilina en una solución acuosa de HCl 18

Figura 4.9 Mecanismo de polimerización y dopaje de la polianilina $(PANI{\cdot}DBSA)_{redopado}$ 20

Figura 4.10 Mecanismo de polimerización y dopaje de la polianilina $(PANI{\cdot}DBSA)_{emulsión}$ 21

Figura 5.1 Procedimiento de polimerización de PMMA/PANI 25

Figura 5.2 Partículas de PMMA de 4.5 μm de diámetro 26

Figura 5.3 Partículas de PMMA de 4.5 μm de diámetro (45-20) 26

Figura 5.4 Partículas de PMMA/PANI (90-20) de μm de diámetro 27

Figura 5.5 Partículas de PMMA/PANI de 9.2 μm de diámetro 27

Figura 5.6 Partículas de PMMA/PANI de forma irregular 28

Figura 5.7 Espectro de FTIR de PANI y de PMMA/PANI 29

Figura 5.8 Celda utilizada para la caracterización electro-reológica de un FER 30

Figura 5.9 Estructura del FER de sílice-aceite de silicón ante un campo eléctrico 31

Figura 5.10 Viscosidad aparente vs velocidad de corte de un FER compuesto de partículas de sílice-aceite de silicón 32

Figura 5.11 Comportamiento electro-reológico de FER preparados con partículas de PMMA/PANI, en función del espesor de la coraza 33

Figura 5.12 Comportamiento electro-reológico de un FER compuesto de partículas de PANI a) de PMMA/PANI (20-20) b) ante un campo eléctrico de 2 kV/mm 34

Figura 5.13 Comportamiento del esfuerzo de corte de diferentes tamaños de partícula y diferentes grosores de PANI 35

I.- INTRODUCCIÓN

Los fluidos electro-reológicos (FER) son suspensiones de partículas dieléctricas dispersas en un fluido de naturaleza oleosa. Bajo la influencia de un campo eléctrico externo las partículas se polarizan e interactúan para formar cadenas o estructuras fibrosas, con lo cual se origina un cambio drástico en las propiedades reológicas de la suspensión, la cual puede incrementar su viscosidad hasta en un factor de 10^5. Lo anterior representa una transición del sistema desde un estado prácticamente líquido a un estado semisólido. Este cambio de viscosidad es reversible, por lo que el FER puede volver a su estado original una vez que se retira el campo eléctrico.[1]

La respuesta de un FER es muy rápida, del orden de 1-10 ms, lo cual permite su aplicación en dispositivos tales como embragues eléctricamente controlados, válvulas, sistemas de amortiguamiento y juntas robóticas, entre otros. Una de sus aplicaciones más notables se encuentra en la fabricación de músculos artificiales hechos de una suspensión de partículas poliméricas en un gel polimérico.[1]

Existe un buen número de aceites que pueden ser usados como fase continua (medio aislante), tales como el aceite de silicón, los hidrocarburos clorinados, el aceite de silicón fluorinado y el aceite mineral. Las partículas dieléctricas pueden ser de naturaleza líquida o sólida. Los FER compuestos por un líquido disperso en aceite tienen dos grandes inconvenientes, su efecto electro-reológico es débil y son inestables, es decir, pueden separarse muy fácilmente en dos fases. Las partículas sólidas pueden ser inorgánicas o poliméricas. Las primeras tienen un efecto electro-reológico fuerte, aunque tienen el problema de ser muy duras y abrasivas, además de que tienden a sedimentarse. Las segundas tienen un efecto electro-reológico menor, pero son más estables y menos abrasivas. El efecto electro-reológico se acentúa con el aumento en la concentración de partículas, por lo que en sistemas convencionales se requieren altas concentraciones de éstas para lograr viscosidades aceptables, lo que implica efectos adversos como la abrasión.[1]

Los polímeros empleados para preparar FER se caracterizan por tener enlaces π conjugados o un grupo muy polar. El poliacrilonitrilo y las polianilinas son ejemplos de los primeros, mientras que el poli(ácido metacrílico) es un ejemplo de los últimos. Las técnicas más comunes utilizadas para la preparación de los FER con base en materiales poliméricos utilizan partículas con diámetros relativamente grandes ($10^2 - 10^3$ nm).[2, 3]

Una buena opción para incrementar el efecto electro-reológico de las partículas poliméricas, podría ser el incrementar la relación superficie/volumen de la fase dispersa del FER mediante el uso de nanopartículas, ya que con esto se incrementaría la interacción entre grupos electroatractivos por unidad de volumen.[1] Además, la estabilidad del FER sería mayor ya que las partículas pequeñas son menos afectadas por las fuerzas de gravedad.[4]

En este trabajo se presenta el análisis de la información publicada sobre la preparación de FER formados por partículas de estructura núcleo-coraza, donde el núcleo esté formado por poli(metacrilato de metilo), PMMA, y la coraza por polianilina, PANI. Esta información será considerada como base para plantear el procedimiento mediante el cual se prepararán nanopartículas con la misma estructura.

II.- OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es recopilar información sobre las diferentes técnicas de preparación de fluidos electro-reológicos con base en partículas poliméricas de estructura núcleo-coraza, donde el núcleo deberá ser de poli(metacrilato de metilo) y la coraza de polianilina.

III.- JUSTIFICACIÓN

Se sabe que el efecto electro-reológico de un FER se acentúa con el aumento en la concentración de partículas, por lo que en sistemas convencionales se requieren altas concentraciones de éstas para lograr viscosidades aceptables, lo que implica efectos adversos como la abrasión.[1]

Una salida a este problema podría ser el uso de partículas nanométricas, ya que se incrementaría la relación superficie/volumen de la fase dispersa con un consecuente incremento en la interacción entre grupos electroatractivos por unidad de volumen. Con lo anterior se esperaría lograr altos esfuerzos de cedencia a concentraciones de partículas relativamente bajas.

Actualmente se cuenta con el procedimiento para la obtención de partículas de PMMA de 20 nm de diámetro. La información conseguida en el presente trabajo de investigación permitirá establecer la metodología mediante la cual se podrá utilizar partículas de escala nanométrica como semilla para la formación de nanopartículas de estructura núcleo-coraza (PMMA/PANI).

IV.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

4.1 Fluidos electro-reológicos

Los fluidos electro-reológicos (FER) son suspensiones de baja viscosidad cuyas propiedades de flujo pueden cambiar abruptamente en presencia de un campo eléctrico. A principios de la década de los 30, Winslow observó que la viscosidad de una suspensión de partículas sólidas semiconductoras dispersas en un aceite muy aislante y de baja viscosidad, se incrementaba en varios órdenes de magnitud bajo la aplicación de un campo eléctrico de 3 kV/mm. Winslow es considerado un pionero en el estudio de los fluidos electro-reológicos, ya que encontró que la formación de las estructuras fibrilares era la causa del aumento en la viscosidad de dichas suspensiones, a este efecto le llamó *efecto electro-reológico*.[1]

4.1.1 Composición de los fluidos electro-reológicos

Los FER están formados por una fase continua, generalmente un líquido aislante, y un medio disperso que puede ser sólido, o líquido. En el primer caso son llamados suspensiones electro-reológicas y en el segundo, emulsiones electro-reológicas.[5]

Fase continua (líquida): La fase continua de los FER la compone un aceite aislante como por ejemplo: aceite de silicona, aceite mineral, aceite vegetal, parafina, keroseno, hidrocarbonatos clorinados, aceite de fenilsilicona o fracciones de petróleo. Un dispersante líquido debe tener las siguientes características:[1]

- Bajo punto de ebullición y bajo punto de solidificación.
- Baja viscosidad para mantener la viscosidad de toda la suspensión aún a un bajo nivel de campo eléctrico.
- Alta resistencia y alto esfuerzo a la ruptura.
- Alta densidad (> 1.2 g/cm^3), para minimizar la sedimentación de partículas.
- Alta estabilidad química.

***Fase dispersa*:** Cuando se trata de una fase dispersa sólida, ésta puede estar constituida de materiales de óxidos inorgánicos, materiales de óxidos no inorgánicos o materiales poliméricos y orgánicos.[1]

Materiales de óxidos inorgánicos:

Algunos ejemplos de este tipo de materiales son los siguientes: cerámicos piezoeléctricos, óxidos de hierro (II y III), dóxido de titanio y Al_2O_3 , Cu_2O , MgO, ZnO ,La_2O_3, ZrO_2 ,Ta_2O_3 , MnO_2 , Nb_2O_3.

Materiales de óxidos no inorgánicos:

Los materiales usados son: aluminosilicato, zeolita cristalina, silicato, sílica-alùmina, aluminosilicato con 1-25% de agua cristalizada, $LiN_2H_2SO_4$, BN, AlN, B_4C y Si.

Materiales poliméricos y orgánicos:

- Materiales que tienen enlaces π conjugados en su estructura. Este tipo de materiales pueden ser altamente polarizables bajo la acción de un campo eléctrico. Algunos de ellos son los polipirroles, las polianilinas, el polifenil, el poliacetileno, el politiofeno y el polifurano.

- Materiales que tienen un grupo altamente polarizable (hidroxilo, ciano o amida etc.) en la cadena molecular. Estos materiales son polielectrolitos y tienen una alta densidad de carga. Algunos de ellos son el poli(ácido metacrílico) y el almidón.

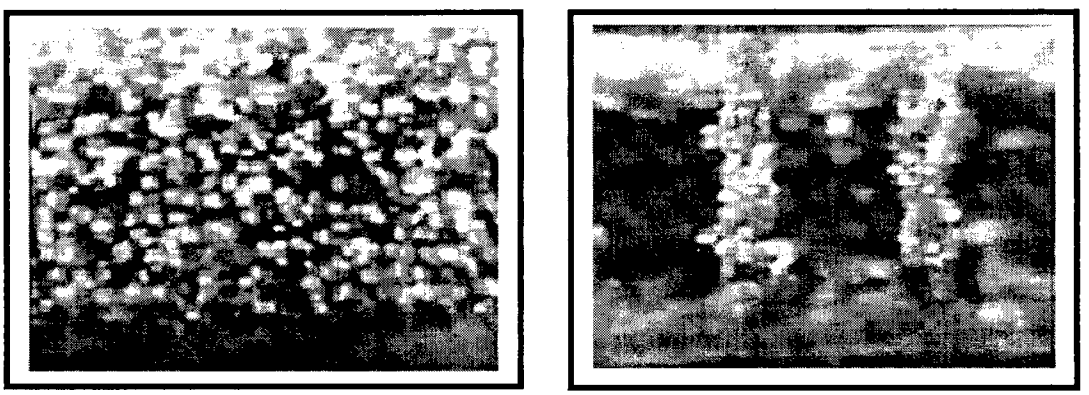
4.1.2 Propiedades de los fluidos electro-reológicos

Bajo la acción de un campo eléctrico externo, las propiedades reológicas de un FER (viscosidad, esfuerzo de cedencia, módulo de corte, etc.) pueden sufrir cambios en varios órdenes de magnitud. Estos cambios en las propiedades reológicas son reversibles y pueden ser fácilmente controlados (desde un líquido viscoso hasta un sólido elástico, o viceversa) al variar la intensidad del campo eléctrico.[5]

De acuerdo al modelo fenomenológico, bajo la influencia de un campo eléctrico, las

partículas suspendidas son polarizadas debido al desacoplamiento dieléctrico entre ellas y el medio continuo; la interacción entre las partículas polarizadas ocasiona que se arreglen en hileras orientadas en la dirección del campo eléctrico. Por lo anterior, es evidente que el desempeño de un FER depende en forma crítica de las propiedades eléctricas de las partículas suspendidas.[6]

El efecto electro-reológico puede explicarse como un cambio en el arreglo estructural de la dispersión, desde un acomodo aleatorio a uno uniforme de tipo fibrilar, debido a la polarización de la fase dispersa en presencia de un campo eléctrico. En la Figura 4.1 se muestra en el inciso a) una suspensión previa a la aplicación del campo eléctrico, donde las partículas se encuentran distribuidas al azar en la fase continua, mientras que en el inciso b) se muestra cómo al aplicarse el campo eléctrico, las partículas se orientan en la dirección de la aplicación del mismo.[5]



a) b)

Figura 4.1.- Efecto electro-reológico: a) suspensión sin campo eléctrico; b) suspensión bajo un campo eléctrico (1kV/mm).[5]

El incremento en la viscosidad del FER es debido a las fuerzas de atracción entre las partículas provocadas por una combinación de los mecanismos de polarización y de conducción del sistema. La resistencia que opone la estructura fibrilar a ser deformada es conocida como esfuerzo a la cedencia y se considera un factor determinante para la aplicación práctica de estos sistemas.[5]

Una propiedad interesante en los fluidos electro-reológicos es el tiempo de respuesta que presentan y que puede ser del orden de 10^{-3} s. Esta respuesta tan rápida los hace sumamente atractivos para aplicaciones prácticas en sistemas auto controlados.[5] Entre las aplicaciones más importantes destacan su uso en: absorbedores de choques, armas robóticas, frenos, válvulas, sistemas de amortiguamientos, embragues, aplicaciones biomédicas, aplicaciones ópticas, aplicaciones militares y en procesos de impresión.[5, 6, 7]

El efecto electro-reológico depende de algunos parámetros como son: fuerza y frecuencia del campo eléctrico, conductividad y propiedades dieléctricas de las partículas, fracción volumen de la fase dispersa, temperatura, contenido de agua y la naturaleza del medio líquido.[1]

A continuación se enlistan algunas de las características que debería tener un FER de alto desempeño:[1]

- Corto tiempo de respuesta de 10^{-3} s.
- Alto esfuerzo de cedencia igual o preferentemente mayor a 5 k Pa (bajo la acción del campo eléctrico de 2 kV/mm).
- Respuesta en un amplio intervalo de temperaturas (-30 a 120°C).
- Alta estabilidad de sedimentación de las partículas.
- Buena estabilidad química.
- Reversible a su estado original al ser retirado el campo eléctrico.
- Bajo consumo de energía.

4.2 Polímeros Conductores

Una característica de los materiales poliméricos tradicionales es su incapacidad para conducir la electricidad, razón por la cual se les conoce como materiales aislantes. De hecho, esta propiedad es un requisito en muchas de sus aplicaciones, como lo es el recubrimiento de cables eléctricos, los cuales son protegidos de un corto circuito al recubrirlos con un polímero aislante como el polietileno.[8]

En 1977 se obtuvo por primera vez un poliacetileno con una conductividad eléctrica mil millones de veces mayor que la esperada y comparable a la de los metales. Este descubrimiento tuvo lugar a raíz de la equivocación cometida por un estudiante del doctor Hideki Shirakawa (Instituto Tecnológico de Tokio), quien por error generó cambios sorprendentes en este polímero, al agregar 1000 veces más catalizador (yodo) que el requerido en las instrucciones. Los polímeros basados en poliacetileno se han constituido en un prototipo de especies conductoras, ya que puede llegar a tener una conductividad de hasta 80,000 S/cm, lo cual lo hace casi tan conductor como el cobre metálico. [8]

Después de esto, se ha logrado sintetizar polímeros que son buenos conductores de la electricidad, tan buenos que se han denominado *metales sintéticos.* Los polímeros conductores reúnen las ventajas de los plásticos y las propiedades eléctricas de los metales. La conductividad se debe a la presencia de enlaces conjugados que permiten el paso de un flujo de electrones, pero se incrementa con la adición de ciertas cantidades de otros productos químicos (dopaje).[9]

Existen dos tipos de materiales conductores eléctricos con matriz polimérica: los conductores *extrínsecos* y los *intrínsecos*. Los conductores *extrínsecos* son materiales compuestos formados por un polímero (generalmente termoplástico) y una carga (negro de humo, polvo metálico, hilos metálicos, etc), la cual, por encima de la concentración de percolación, forma caminos conductores de electricidad a lo largo del material.[10] Por su parte, los conductores *intrínsecos* son materiales poliméricos formado por largas cadenas hidrocarbonadas con enlaces C=C alternos o conjugados, cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad.[10, 11]

4.2.1 Mecanismo de conducción en polímeros conductores

Los polímeros están constituidos en un gran porcentaje por grupos de átomos de hidrógeno y carbono, los cuales poseen en su capa de valencia uno y cuatro electrones respectivamente. En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través de estados discretos de energía

conocidos como *bandas*. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones, aunque también pueden estar vacías. El movimiento de los electrones ocurre únicamente entre bandas parcialmente llenas; la conducción de electricidad no puede llevarse a cabo ni en bandas completamente llenas ni en bandas vacías.[12]

Existen dos tipos de bandas que determinan la conducción de electricidad de un material. Por un lado, la banda con el mayor grado de ocupación es llamada *banda de valencia*, mientras que a la banda superior se le llama *banda de conducción*. La separación energética entre las dos bandas, conocida como energía de Grap (Eg), será más grande cuanto más aislante sea el compuesto y más pequeña cuanto más conductor (ver Figura 4.2).[13]

En general los polímeros tienen la banda de valencia llena y la de conducción vacía, lo que hace que tengan buenas propiedades aislantes, ya que es muy complicado que se genere la movilidad de electrones. Esto se debe al gran salto de energía (Eg) que hay que superar para que el electrón que se encuentra en un nivel de energía más alto de la banda de valencia (con una energía Ef) alcance a la banda de conducción.[13]

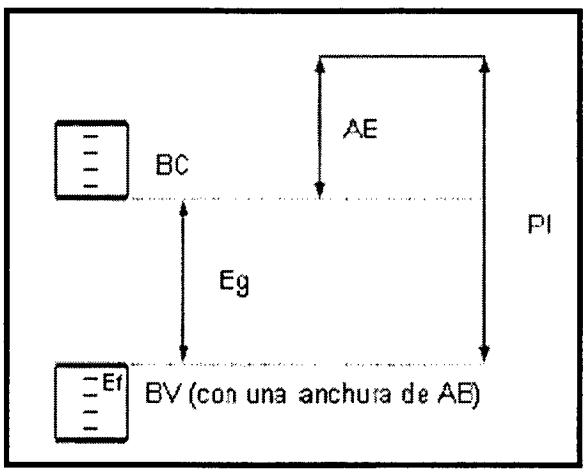


Figura 4.2.- Representación gráfica de la banda de valencia (BV), la banda de conducción (BC), anchura de la banda de valencia (AB), energía de Grap (Eg), afinidad electrónica (AE), potencial de ionización (PI) y la energía de Fermi (Ef).[13]

La anchura de la banda de valencia (AB) está relacionada con el mayor o el menor grado de conjugación de los electrones π. En los polímeros conductores existe una elevada conjugación, lo cual implica una deslocalización de electrones, por lo tanto una cierta movilidad de los mismos.[13]

Los polímeros ordinarios se comportan como aislantes, ya que tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. En el caso de los materiales aislantes existe una importante separación energética entre estas dos bandas, mientras que el caso de los semiconductores esta separación es algo menor.[13]

El hecho de que una banda este del todo llena o vacía no permite el movimiento de los electrones, como en los materiales aislantes. Por otro lado si las bandas están semillenas puede producirse el movimiento de los electrones y, por lo tanto, el material será conductor. De esta forma, para obtener un polímero conductor, debe tener algunos de sus electrones dispuestos de manera tal que puedan moverse libremente a través de su estructura.[13]

En la Figura 4.3 se presentan las estructuras químicas de algunos polímeros conductores. Como se puede observar, en todos los casos hay estructuras conjugadas de enlaces simples y dobles. No obstante, un material conjugado con un balance completo de cargas solo será un semiconductor, es decir, tendrá una brecha de energía entre la banda ocupada de electrones (banda de valencia) y la banda de conducción. Si se desea obtener un polímero conductor, es necesario romper el balance electrónico, ya sea por inyección de electrones (reducción) o por extracción de electrones (oxidación).[14]

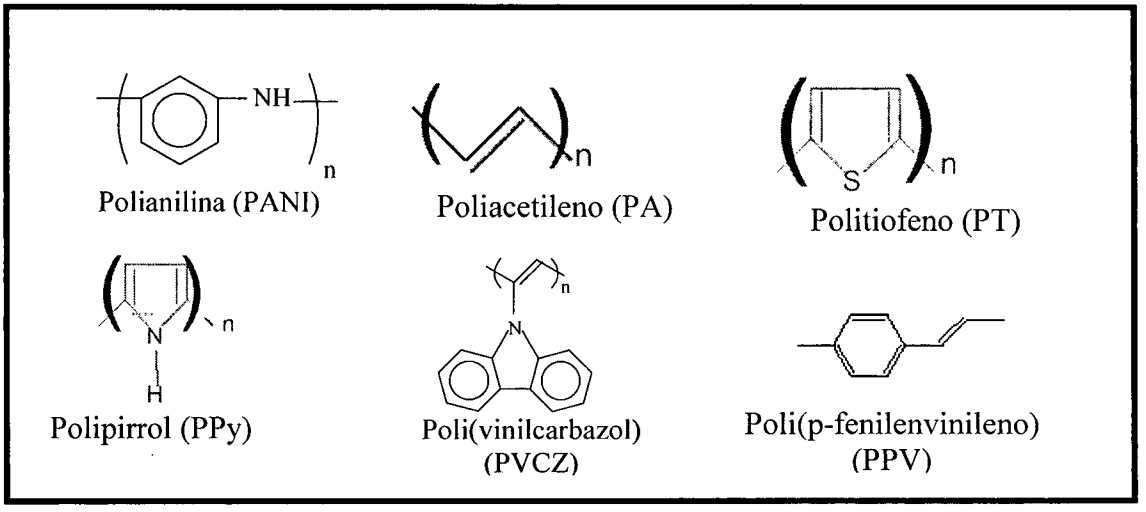


Figura 4.3.-Ejemplos de estructuras de polímeros conductores.[8]

4.2.2 Efecto del dopaje en polímeros conductores

A la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos que modifican las propiedades físicas de un material polimérico, provocando una perturbación por la extracción (oxidación) o el agregado (reducción) de electrones a la cadena, se le conoce como dopaje de polímeros.[15]

Como ocurrió en el caso del poliacetileno, donde se logró aumentar su conductividad en mil millones de veces mediante el uso del dopaje, esta técnica ha sido empleada para aumentar la conductividad eléctrica de diversos polímeros como polianilinas, polipirroles y politiofenoles.[8]

Los dopantes conocidos como tipo *p* remueven electrones de la capa de valencia, dejando a la molécula cargada positivamente. En cambio, los dopantes conocidos como tipo *n*, agregan electrones a la banda de conducción, dejando a la molécula cargada negativamente.[8] En la Tabla 4.1 se presentan algunos materiales que se han utilizado para dopar a diferentes polímeros conductores.

Tabla 4.1.- Conductividades eléctricas de algunos polímeros conductores dopados con diferentes moléculas.[8]

Polímero	**Material Dopante**	**Conductividad aproximada (S/cm)**
Poliacetileno	I_2 , Br_2 , Li , Na , AsF_5	10000
Polipirrol	BF_4^-, ClO_4^-, tosilato	500-7500
Politiofeno	BF_4^-, ClO_4^-, $FeCl_4^-$, tosilato	1000
Poli(3-alquiltiofeno)	BF_4 , ClO_4^-, $FeCl_4^-$	1000-10000
Polifenilen sulfuro	AsF_5	500
Polifenilenvinileno	AsF_5	10000
Polietilenvinileno	AsF_5	2700
Polifenilen	AsF_5 , Li , K	1000
Poliisotianafteno	BF_4^- , ClO_4^-	50
Polifurano	BF_4^- , ClO_4^-	100
Polianilina	HCl	200

Mediante el proceso de dopaje, la carga removida o agregada al polímero, produce un cambio en la posición de los átomos. Este cambio conduce a la aparición de islas de carga alrededor de los iones de la sustancia dopante, conocidos como: [9]

***Solitrones*:**

Estos son ondas aisladas que se propagan sin disipar energía sobre regiones cada vez más grandes del espacio; exhiben propiedades de partícula porque en cada instante su energía se encuentra confinada en una región del espacio limitada y finita.

Polarones:

Son objetos que resultan cuando un electrón de la banda de conducción deforma la red cristalina de un aislante o de un semiconductor.

Bipolarones:

Son los responsables de la conducción de polímeros ya que crean nuevas bandas de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia.

Cuando se tienen altos niveles de dopado en las cadenas poliméricas, las islas se empiezan a traslapar dando como resultado bandas semillenas, a través de las cuales los electrones pueden fluir libremente convirtiendo al polímero en un conductor de la electricidad.[8]

El dopante o las moléculas contaminantes no reemplazan átomos del polímero, sino que actúan como meros donadores/aceptores de carga, la cual se reparte por el resto de la cadena. En la Figura 4.4 se presentan dos moléculas de poliacetileno: sin dopar (arriba) y con moléculas dopantes (abajo). Los enlaces dobles bien definidos de la molécula sin dopar la hacen ser mala conductora, mientras que en los enlaces difusos (líneas discontinuas) representan a las bandas semillenas de la molécula conductora.[15]

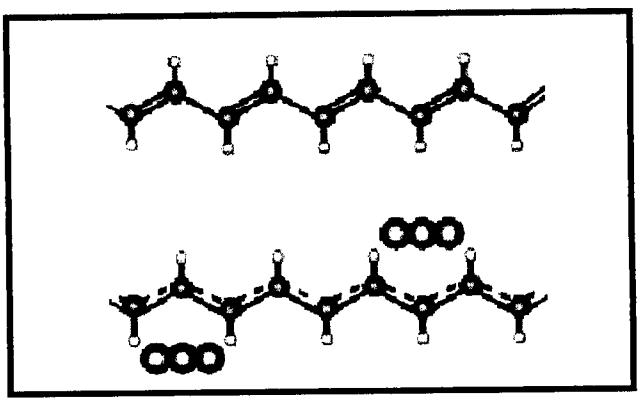


Figura 4.4- Moléculas de poliacetileno sin dopar (arriba) y dopada (abajo).[15]

4.2.3 Características de los polímeros conductores

En el inicio del desarrollo de los polímeros conductores se supuso que estos materiales iban a tener las propiedades de los polímeros clásicos, como la flexibilidad, combinadas con las de los metales o semiconductores. Sin embargo, esto no es posible porque la conductividad macroscópica implica la existencia de una deslocalización electrónica en toda la masa, por lo que será más rígida que la de un polímero dieléctrico. De hecho, las aplicaciones tecnológicas que hasta ahora tienen estos materiales conductores se basan en sus propiedades y no en la conductividad intrínseca, que hasta ahora, es menor que la de los metales.[14]

Los polímeros conductores tienen interacciones fuertes entre cadenas lo que permite que conduzcan la electricidad, debido a esto muestran baja procesabilidad, no funden sin descomponerse y no son solubles en solventes comunes. Para mejorar estas propiedades se han utilizado diferentes estrategias como: la modificación química de los polímeros base, la copolimerización con monómeros sustituidos, el mezclado con polielectrolitos y el uso de contraiones anfífilos.[14]

En la Figura 4.5 se representa el efecto de la temperatura sobre la conducción de diferentes materiales. Se ha observado que en polímeros semiconductores la conductividad aumenta con el incremento de la temperatura, mientras que en los polímeros dopados disminuye debido a la descomposición del dopado.[9]

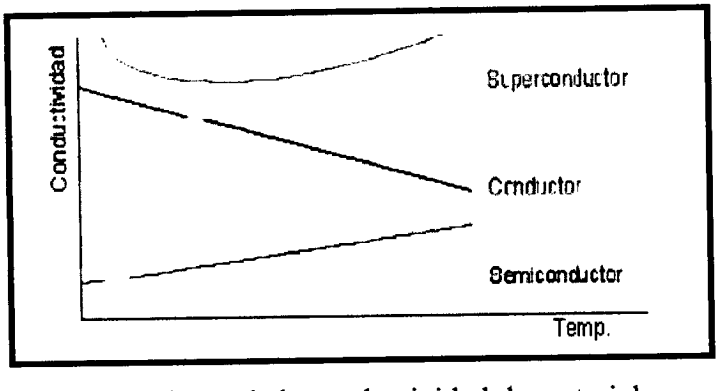


Figura 4.5.- Comportamiento de la conductividad de materiales con respecto a la temperatura. [9]

4.2.4 Diferencias entre polímeros conductores y otros materiales conductores.

Es importante tener en cuenta que existen diferencias entre los metales y semiconductores inorgánicos y, los materiales poliméricos conductores. En los primeros, las propiedades del material provienen de un conjunto de átomos más o menos ordenado en tres dimensiones. En cambio, en los polímeros conductores proviene de moléculas cuya disposición atómica (estructura química) no puede cambiar sin que se alteren profundamente las propiedades del material.[14]

Los metales y semiconductores inorgánicos presentan propiedades diferentes cuando se encuentran divididos en ensambles (partículas, alambres, tubos, películas, esferas huecas, películas porosas, etc.) de dimensiones nanométricas. Esto se debe a dos razones: la primera porque la relación de átomos superficiales a átomos dentro del ensamble aumenta drásticamente; los primeros tienen propiedades diferentes porque no pueden compartir todos sus electrones con otros átomos iguales. La segunda aún más importante es la existencia del confinamiento cuántico de los portadores de carga (electrones, huecos) y/o partículas cuánticas (fotones, plasmones). Si las dimensiones del ensamble son menores o comparables a la longitud de onda asociada a la partícula, cambiarán las propiedades electrónicas tales como la brecha de bandas de semiconductores y otras como las propiedades ópticas. La parte negativa de esta cuantización de propiedades es que si se disminuyen mucho las dimensiones, las propiedades serán diferentes a las del material masivo. Por lo que no se pueden diseñar dispositivos de escala nanométrica usando las propiedades medidas en mayor escala.[14]

Dado que los polímeros conductores son moléculas, no existen cambios derivados de disminuir el tamaño de la pieza de material desde cm a nm. Solo podrán observarse algunos cambios en las propiedades derivadas de las interacciones entre cadenas. Este hecho implica que podemos diseñar el sistema de dimensiones nanométricas usando las propiedades medidas en escala macroscópica.[14]

Por otra parte, la cantidad de materiales diferentes que pueden producirse a partir de metales o de semiconductores inorgánicos, está determinada por la suma de los materiales

puros y sus aleaciones, mientras que la cantidad de compuestos orgánicos diferentes que se pueden sintetizar es técnicamente infinita.[14]

En la Figura 4.6 se muestra un gráfico comparativo de las conductividades de diversos materiales. Como se puede observar, las más altas conductividades de polímeros conductores (10,000 S/cm) son similares a las del aluminio. Sin embargo, estas conductividades se han medido en materiales muy puros y de poca estabilidad química (poliacetileno). La conductividad que presenta el cobre es de 59.6 x10^6 S/cm. [14]

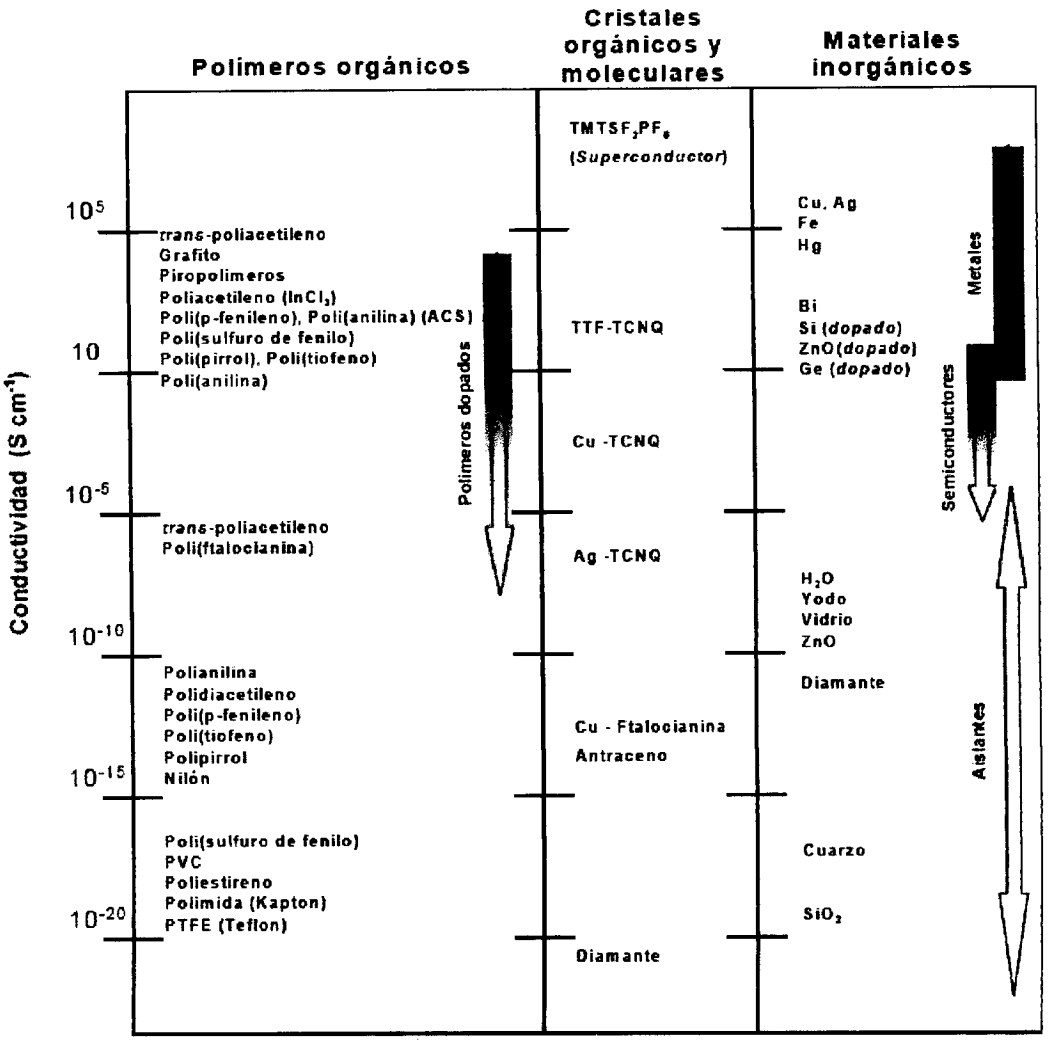


Figura 4.6.- Gráfico comparativo de las conductividades de diversos materiales.[14]

4.3 Generalidades de la polianilina

La polianilina (PANI) es un polímero con una buena estabilidad química, fácil de sintetizar, de bajo costo y de una conductividad eléctrica relativamente alta, razón por la cual es considerada como el polímero conductor con un mayor número de aplicaciones, entre las que se puede mencionar a la construcción de electrodos para ser utilizados en celdas de combustible. Por otra parte, la polianilina es considerada como el único miembro de la familia de los polímeros conductores que puede ser dopado en un medio ácido alcanzando un régimen de alta conductividad, lo cual es atribuido a que puede lograrse la movilidad de los electrones a lo largo de las cadenas.[16]

La unidad repetitiva de la polianilina, cuya fórmula química es $C_6H_5NH_2$, se presenta en la Figura 4.8. [16] Su anillo aromático, específicamente sus dobles enlaces, le proveen de una nube de electrones que, junto con los que rodean al nitrógeno, hacen de este polímero un conductor eléctrico.[17]

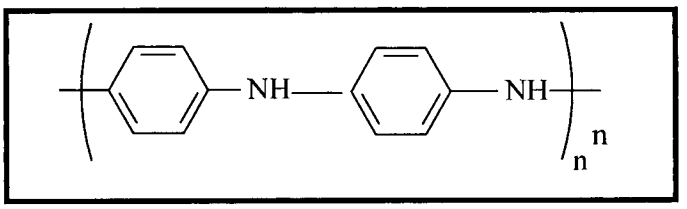


Figura 4.7- Estructura de la polianilina (PANI).[16]

La polianilina puede presentar varios estados de oxidación (Figura 4.8): leucoemeraldina (forma completamente reducida), pernigranilina (forma completamente oxidada) y emeraldina (forma de oxidación intermedio).[16]

La emeraldina es de especial interés ya que se puede incrementar su conductividad eléctrica mediante el dopaje, este procedimiento se rige por una reacción ácido-base en la que pueden obtenerse distintos grados de conductividad eléctrica.[17]

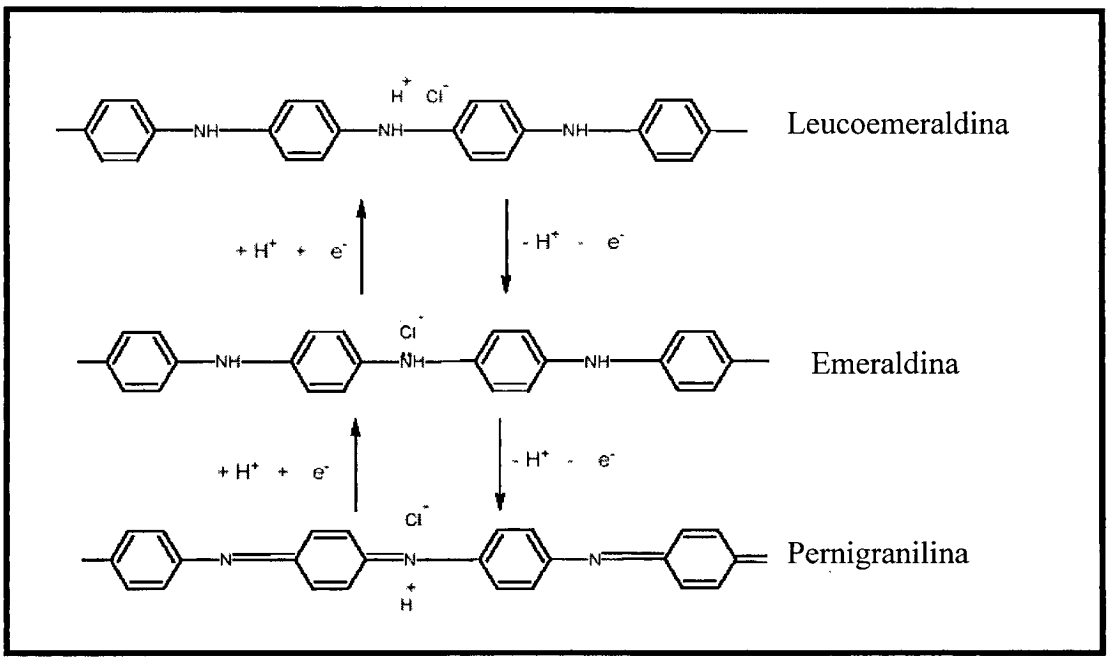


Figura 4.8.- Reducción de la polianilina en una solución de HCl.[18]

Cuando la polianilina se somete al proceso de dopaje las moléculas sufren una redistribución en su nube electrónica, formándose polarones que permiten el desplazamiento de los electrones a lo largo de la molécula. Con esto se incrementa considerablemente su conductividad eléctrica y de ser un material semiconductor pasa a ser un material conductor.[19]

Como ya se mencionó anteriormente, en un proceso de dopaje no se modifica la estructura del polímero sino que sólo se agregan o se quitan electrones con la adición de los materiales dopantes. En los casos en los cuales se modifica la estructura química del polímero, la conductividad puede disminuir con respecto a la del polímero base. Un ejemplo de ello es cuando a la polianilina, con una conductividad de entre 5 y 10^{-3} S/cm, se le incorporan sustituyentes de tipo sulfonil entre anillos y se obtiene la poli (p-fenilsulfonil-anilina), con una conductividad de entre 10^{-4} y 10^{-6} S/cm. Esto hace evidente el efecto negativo de introducir sustituyentes a la estructura base de la polianilina.[16]

4.3.1 Técnicas de dopaje para la polianilina

La naturaleza de los agentes protonantes es muy importante en el caso de la sal de emeraldina que es uno de los estados oxidados de la polianilina, ya que le imparten solubilidad a ésta. A continuación se mencionan tres diferentes técnicas reportadas por Soares et al,[20] mediante las cuales se puede obtener polianilina dopada con el uso del ácido dodecilbencensulfónico (DBSA).

Estas técnicas pueden ser útiles para nuestro caso de estudio, ya que el DBSA además de actuar como agente protonante, puede actuar como surfactante y como ayuda para mezclar a la polianilina con otros polímeros aislantes:

1.- Preparación de PANI·DBSA por el proceso de redopado[20]

Como primer paso se lleva a cabo la polimerización química oxidativa a 0°C de la anilina en un medio acido acuoso con ácido clorhídrico (HCl) 1 M y peroxisulfato de amonio (APS) como oxidante. Después de un tiempo de reacción de 3 h, se forma la PANI·HCl. Como segundo paso se lleva a cabo la deprotonación del polvo de PANI·HCl agitándolo en una solución acuosa de hidróxido de amonio 0.1 M durante 24 hrs a temperatura ambiente. De esta manera se obtiene emeraldina base (PANI-EB), la cual se lava varias veces con agua y se seca a vacío por 48 h a temperatura ambiente.

La PANI-EB no es un material conductor por lo que debe someterse a un tercer tratamiento que consiste en mezclarla en un mortero con DBSA con una relación 1:3 (peso:peso), para obtener la forma conductiva de $(PANI{\cdot}DBSA)_{redopado.}$ *La pasta obtenida se lava con metanol varias veces y se seca. El mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la polimerización y el proceso de dopaje se presenta en la Figura 4.9*

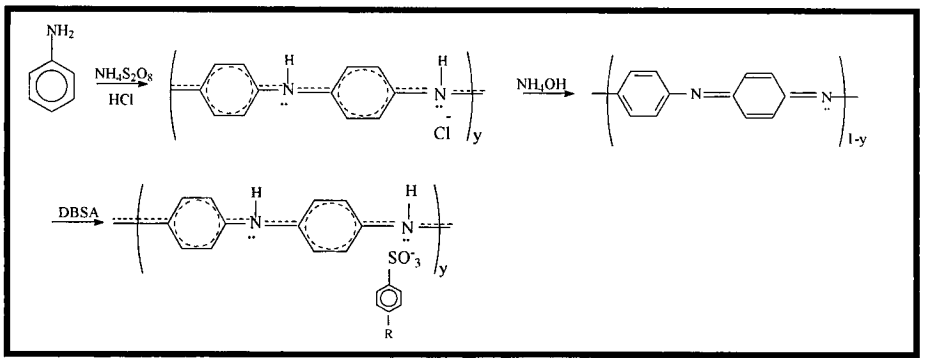


Figura 4.9.- Mecanismo de polimerización y dopaje de la polianilina (PANI·DBSA)$_{redopado}$[20]

2.- Preparación de PANI·DBSA por polimerización en emulsión inversa de anilina en tolueno

Se lleva a cabo la polimerización en emulsión inversa de la anilina en una solución en tolueno de DBSA, usando APS como oxidante. Primero se disuelven, bajo agitación constante, 24.5 g (0.075 mol) de DBSA y 4.5 mL (0.051 mol) de anilina en 250 mL de tolueno. La polimerización se realiza a una temperatura de 0° C y es iniciada con la adición lenta, por un periodo de 10 minutos, de una solución acuosa de 4.68 g (0.021 mol) de APS en 20 mL de agua. Después de 6 h de reacción el látex obtenido es vertido en metanol para obtener un precipitado color verde obscuro (PANI·DBSA)$_{emulsión}$. Este producto es filtrado, lavado y secado a vacío a una temperatura ambiente. El mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la polimerización y el proceso de dopaje se presenta en la Figura 4.10.

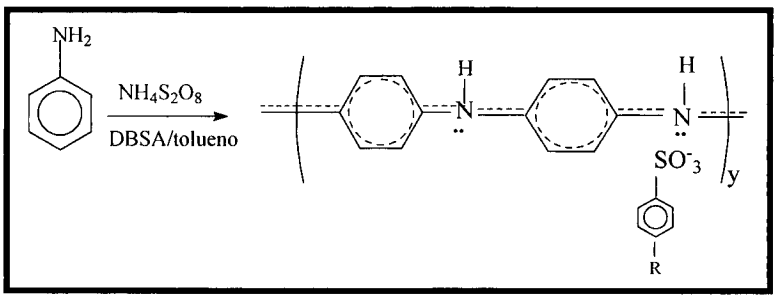


Figura 4.10.- Mecanismo de polimerización y dopaje de la polianilina (PANI·DBSA)$_{emulsión}$[20]

3.- Preparación de PANI·DBSA por polimerización in-situ de anilina en un medio acuoso

Se mezclan 0.01 mol de anilina en una solución acuosa de 0.01 mol de APS en 5 mL de agua des-ionizada. Se mantiene la mezcla bajo agitación y se le adicionan 100 mL de una solución acuosa 0.1 M de DBSA. La polimerización se lleva a cabo a 0° C durante 4 h. La dispersión obtenida se vierte en metanol y se obtiene un polvo verde obscuro $(PANI{\cdot}DBSA)_{acuosa}$. Este polvo es lavado con metanol y secado a vacío por 48 h a temperatura ambiente. El mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la polimerización y el proceso de dopaje es igual al de la Figura 4.10 con la diferencia de que se lleva a cabo en una solución acuosa en lugar de tolueno.

Deprotonación de la PANI·DBSA

Los productos de PANI·DBSA obtenidos mediante las tres técnicas anteriormente mencionadas pueden ser utilizados para obtener la emeraldina base (PANI-EB), mediante la deprotonación (dedopado) de los polvos obtenidos, los cuales se mezclan y se mantienen bajo agitación durante 24 h a temperatura ambiente en una solución acuosa 0.1 M de hidróxido de amonio (NH_4OH). La emeraldina base obtenida se filtra, se lava varias veces y finalmente se seca a vacío por un tiempo de 48 h a temperatura ambiente.

V.- ESTADO DEL ARTE

Después de haber realizado una búsqueda de información sobre la preparación de FER a escala laboratorio, se encontró que están constituidos por partículas relativamente grandes (diámetros de entre 2 y 9 μm), por lo que tienden a sedimentarse cuando son almacenados por periodos prolongados. Algunos ejemplos de los FER, cuya preparación se encuentra reportada en la literatura sobre el tema, son los siguientes:

- PMMA/PANI-aceite de silicona
- Poliestireno (PS)/PANI-aceite de silicona
- Partículas de sílice-aceite de silicona
- Copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN)/nanocompuestos de arcilla-aceite de silicona
- Copolímero de etileno-vinil acetato (EVA)-aceite de silicona

El interés del presente Caso de Estudio se centró en la preparación de FER con base en partículas núcleo-coraza de PMMA-PANI. A continuación se presentan las diferentes técnicas utilizadas para preparar las partículas de PMMA y la forma en que son recubiertas con PANI para obtener las partículas de PMMA-PANI. También se presentan algunos de los resultados que se han reportado sobre el efecto electro-reológico de este tipo de partículas. Es importante mencionar que en la mayoría de los reportes se utiliza la misma técnica de preparación.

5.1 Técnicas de polimerización para la obtención de partículas de PMMA

Choi et al. obtuvieron partículas de PMMA mediante polimerización en dispersión de MMA, utilizando azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador, metanol como medio de reacción y 4% en peso de polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizador. Trabajaron en atmósfera inerte utilizando nitrógeno para purgar el sistema. La reacción la llevaron a cabo a una temperatura de 55° C por 24 h. Con esta técnica estos autores obtuvieron partículas con diámetros de 2 , 4.5 y 9 μm.[7, 21, 22, 23]

Medeiros et al. Prepararon partículas de PMMA mediante polimerización en emulsión.

Se adicionaron 0.25g de MMA y 0.25% en peso de dodecilsulfato de sodio a 250 mL de agua y mediante la ayuda de una fuerte agitación mecánica se formó una emulsión estable, la cual fue transferida a un reactor con agitación magnética provista de un condensador. La polimerización fue iniciada con la adición de 0.125 g de persulfato de sodio ($Na_2S_2O_8$) y se llevó a cabo a una temperatura de 85 °C por 15 min. Después de esto, la temperatura se elevó a 90 °C por 3 h, durante la primera y segunda hora de reacción le adicionaron nuevamente 0.125 g $Na_2S_2O_8$,, dejando que la reacción prosiguiera durante 1 h mas.[24]

5.2 Técnicas de polimerización para la obtención de las partículas PMMA/PANI

Barthet, et al., reportó un método mediante el cual preparó partículas de PS/PANI, mismo que después fue adoptado por otros autores para la preparación de PMMA/PANI. En este método se menciona que la anilina fue destilada a vacío sobre zinc o magnesio y se almacenó a -15° C antes de su uso. Este látex con las partículas de PS se mezcló con agua y SDS, agitando suavemente para permitir la adsorción del SDS sobre la superficie de las partículas de PS. Posteriormente, el látex se mezcló con polivinilpirrolidona (PVP) y se le añadió persulfato de amonio ($[NH_4]_2S_2O_8$) ó NH_4VO_3. El látex fue acidificado, con HCl, hasta un pH de 0.7 ó de 0.3, para cuando se usó $[NH_4]_2S_2O_8$ ó NH_4VO_3, respectivamente. La relación molar de oxidante/monómero fue de 1.25 y 2, para $[NH_4]_2S_2O_8$ ó NH_4VO_3, respectivamente. La anilina se añadió con una jeringa y se permitió que procediera la polimerización durante 24 h a temperatura ambiente. Al final se obtiene un látex verde de partículas de PS recubiertas con PANI, el cual fué purificado con varios ciclos de centrifugación-redispersión (reemplazando el supernadante con una solución 1.2 M de HCl en agua. En este proceso de purificación se eliminan los oligómeros y los subproductos inorgánicos resultantes de la polimerización de la anilina.[25]

Barthet, et al., reportó un segundo método mediante para la preparación de partículas de PS/PANI. En este método utiliza como monómero la anilina hidroclorada, la cual fue disuelta en una solución acuosa que contenía el látex de PS. En este caso no se adicionaron ácidos externos. La mezcla de monómero-látex se enfrió a 0 °C en un baño con hielo durante 60 min. Posteriormente, se añadió el oxidante y se dejó que procediera la reacción de polimerización durante 5 h a la misma temperatura. La purificación del látex se llevó a cabo de la manera descrita en el método anterior.[25]

Cho, et al., prepararon partículas de PMMA/PANI siguiendo la metodología propuesta por *Barthet*. Utilizaron partículas de PMMA, obtenidas mediante polimerización en dispersión, de 3 diferentes tamaños (2, 4.5 y 9 μm). Primero mezclaron el látex de PMMA con una solución de agua y SDS, para permitir que el surfactante recubriera la superficie de las partículas. Después, adicionaron la anilina en una cantidad predeterminada por el espesor de la coraza que deseaban obtener. [7, 21, 22, 23]

Medeiros, et al., mediante polimerización oxidativa de la anilina, mezclaron con agitación mecánica la anilina y una solución 1M de HCl; posteriormente le agregaron una dispersión de partículas de PMMA y $Na_2S_2O_8$. La relación molar de $Na_2S_2O_8$/anilina utilizada fue de 1:1. La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a una temperatura de 0 °C, durante 3 h. Después se agregaron 100 mL de alcohol etílico para que las partículas coagularan completamente, manteniéndose la agitación por 15 minutos a temperatura ambiente. Las partículas obtenidas se filtraron a vacío y se dejaron bajo agitación magnética en una solución de NH_4OH al 30 % en peso, durante 24 h. El polvo resultante fue filtrado y lavado en repetidas ocasiones con agua destilada. Finalmente se secó en un desecador a vacío.[24]

Lee, et a.l., utilizaron partículas de PMMA obtenidas mediante polimerización en dispersión y las recubrieron con PANI utilizando el mecanismo de polimerización que se presenta en la Figura 5.1. Las partículas de PMMA, de 6.5 μm de diámetro, fueron sometidas a un hinchamiento con metacrilato de glicidilo (GMA). Una vez que se hincharon las partículas, se les adicionó peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador y se dejó que la

reacción procediera durante 24 h, con agitación vigorosa, a una temperatura de 75 ° C.

Las partículas de PMMA funcionalizadas con grupos glicidilo (PMMA/PGMA), se dispersaron en acetona con oxidianilina a una temperatura de 55 °C y se llevó a cabo la reacción entre los grupos glicidilo y la amina (An-PGMA). La polimerización de la anilina en presencia de las partículas PMMA/An-PGMA se llevó a cabo en un medio ácido usando poli (vinilalcohol) (PVA) como estabilizador de la dispersión. Se agregó APS y se dejó que procediera la reacción durante 24 h a una temperatura de 0° C, para finalmente obtener las partículas de PMMA/PANI. [6]

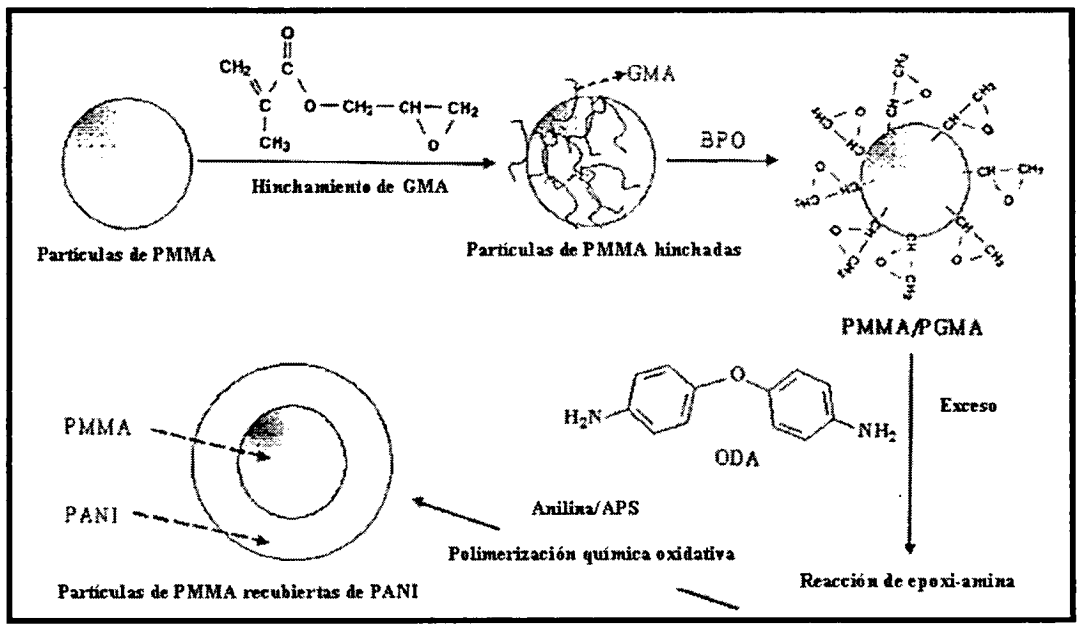


Figura 5.1.- Procedimiento de polimerización de PMMA/PANI. [6]

5.3 Caracterización de partículas de PMMA/PANI (núcleo-coraza)

En los reportes encontrados sobre la preparación de partículas de PMMA y de PMMA/PANI, se encontró que el uso de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), fueron muy útiles para caracterizar las partículas y comprobar si se estaba obteniendo una estructura núcleo-coraza.

Caracterización de partículas por SEM

Choi, *et al.*, observaron por SEM que las partículas de PMMA tenían una forma esférica y una superficie lisa (Figura 5.2). Mientras que las partículas PMMA/PANI mantenían la forma esférica pero tenían una superficie rugosa, tal como se puede apreciar en las Figuras 5.3 y 5.4, donde se presentan partículas preparadas con diferentes cantidades de PANI para la obtención de diferentes espesores de la coraza. [21]

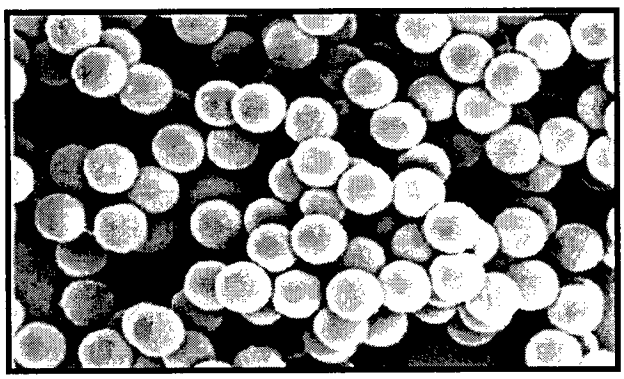


Figura 5.2-Partículas de PMMA de 4.5 μm de diámetro. [21]

Figura 5.3.- Partículas de PMMA/PANI (45-20). [21]

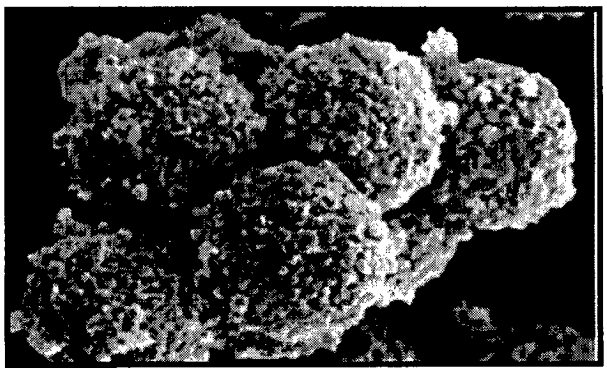


Figura 5.4.- Partículas de PMMA/PANI (20-90)

Lee, et al. También obtuvieron partículas de PMMA/PANI esféricas y con una superficie rugosa (Figura 5.5). [6]

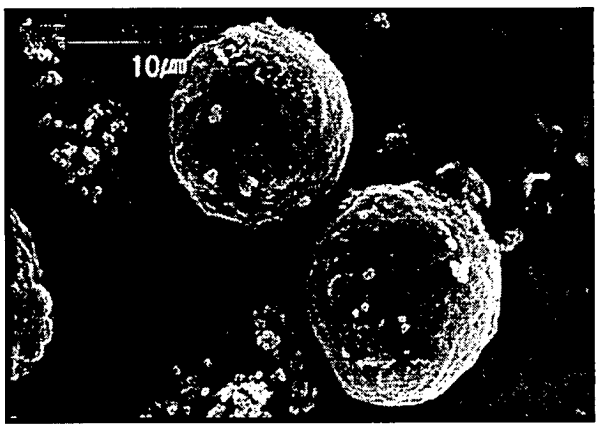


Figura 5.5.- Partículas de PMMA/PANI de 9.2 μm de diámetro. [6]

No ocurrió lo mismo con el grupo de investigación de Madeiros, quienes observaron la misma superficie rugosa, pero las partículas tenían una morfología irregular (Figura 5.6). [24]

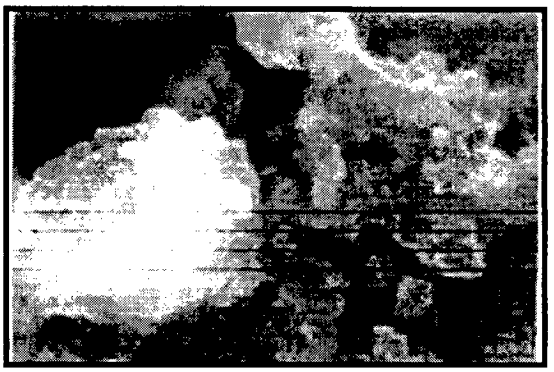


Figura 5.6.- Partículas de PMMA/PANI de forma irregular. [24]

Medeiros, explica que la razón por la cual no obtuvieron partículas de PMMA/PANI de forma regular es porque las moléculas de surfactante pueden estabilizar la polianilina durante la polimerización oxidativa, debido a que con mas polianilina estabilizada, la probabilidad de que las partículas de PMMA de ser recubierta con polianilina incrementa. [24]

Caracterización de partículas por FTIR

En la Figura 5.7 se muestra el espectro de FTIR obtenido del análisis de las partículas de PMMA/PANI preparadas por *Cho, et al.*. Como puede observarse, el espectro correspondiente a la PANI muestra picos a 824, 1144, 1309, 1490 y a 1586 cm^{-1} que indican la presencia de grupos C-H, aromáticos, amina aromática y vibraciones de estiramiento C-C, mientras que en el espectro de las partículas de PMMA/PANI aparece un pico a 1749 cm^{-1} que corresponde a los grupos carbonilo correspondiente al núcleo de PMMA.[7]

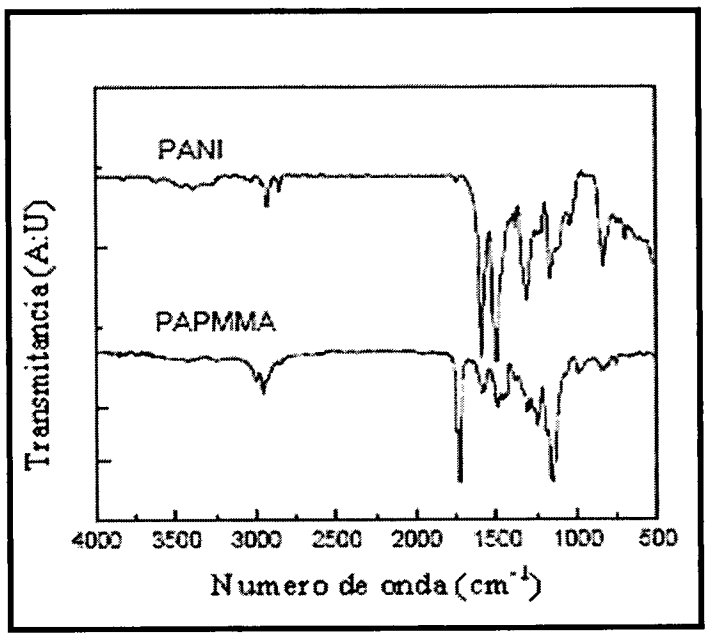


Figura 5.7.- Espectro de FTIR de PANI y de PMMA/PANI. [7]

5.4 Preparación de fluidos electro-reológicos con base en partículas de PMMA/PANI

Normalmente, los FER son preparados dispersando las partículas de PMMA/PANI en aceite de silicona con contenido de sólidos del 10 % en volumen. Para preparar los FER se necesitan partículas de PMMA/PANI con una conductividad de 10^{-9} S/cm ya que es el intervalo óptimo para un buen desempeño de estos materiales. Antes de ser utilizadas, las partículas se secan a vacío a temperatura ambiente.[7, 21, 22, 23]

5.5 Caracterización de fluidos electro-reológicos con base en partículas de PMMA/PANI

La caracterización electro-reológica se hace utilizando un reómetro rotacional con un generador de alto voltaje y un baño de aceite para controlar la temperatura, todas las mediciones para caracterizar a estos fluidos se hacen a una temperatura de 25° C ± 1° C, se recomienda hacer la redispersión de las partículas cada vez que se vaya a hacer la caracterización para poder lograr datos reproducibles.[7, 21, 22, 23]

Como ejemplo se presenta la caracterización realizada por R.G. Leonardo[5] a un FER compuesto de partículas de sílice-aceite de silicón. Con la ayuda de un arreglo experimental formado por un microscopio, una cámara de video, un monitor, un sistema capaz de registrar imágenes a alta velocidad y una fuente de poder, le fue posible observar los cambios que ocurrieron el material electro-reológico cuando se encontraba bajo la aplicación de un campo eléctrico.[5]

En la Figura 5.8 se presenta un esquema de la celda empleada en el experimento. Esta celda esta constituida por láminas de cobre de un 1 mm de espesor, utilizadas como electrodos, que fueron unidas a una base de vidrio con una separación de 1 mm. Los electrodos se conectaron a una fuente de poder con la que se aplicó el voltaje requerido. La celda se colocó en un microscopio para observar los cambios presentados en la estructura del FER.[5]

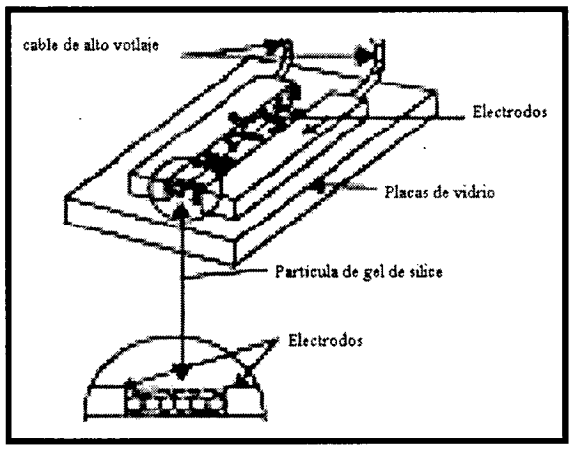


Figura 5.8 Celda utilizada para realizar la caracterización electro-reológica de un FER. [5]

Se colocó una cantidad de 500 mL a lo largo de la abertura entre los dos electrodos de la celda y se procedió a realizar la caracterización del FER. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en el intervalo de voltaje de 0 a 2.5 kV/mm y con la ayuda de la cámara de video, pudieron observarse los cambios en la estructura del FER, tal como se ejemplifica en la Figura 5.9 y en la figura 5.10[5]

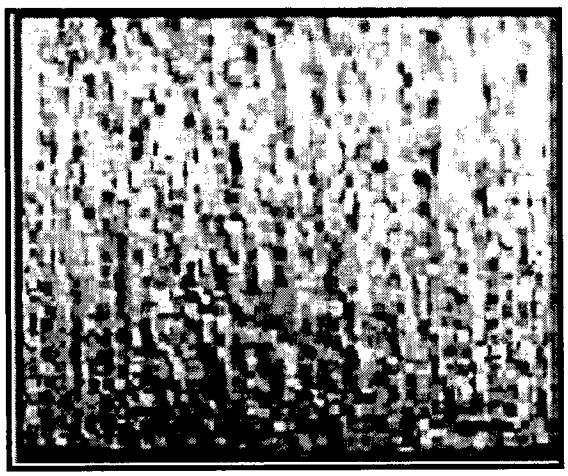


Figura 5.9.- Estructura del FER de sílice-aceite de silicón ante un campo eléctrico.[5]

En esta figura se observa como las partículas de sílice comienzan a alinearse en la dirección del campo eléctrico, este tipo de FER presenta un aumento en la viscosidad debido a las interacciones entre partículas. Este comportamiento ante la presencia de un campo eléctrico se muestra en la figura 5.10 en la que se observa una gráfica típica de viscosidades en función de la velocidad de corte de un FER, sometido a diferentes intensidades de campo eléctrico. En este tipo de gráficas es posible observar el incremento en la viscosidad que se genera a bajas velocidades de corte, el cual puede ser de varios órdenes de magnitud. También es posible observar como, a medida que se incrementa la velocidad de corte, el efecto electro-reológico se reduce sustancialmente. Lo anterior se debe principalmente al rompimiento de las estructuras inducidas por el campo eléctrico, por lo que a mayores velocidades de corte la viscosidad del sistema es comparable con la del fluido sin campo.[5]

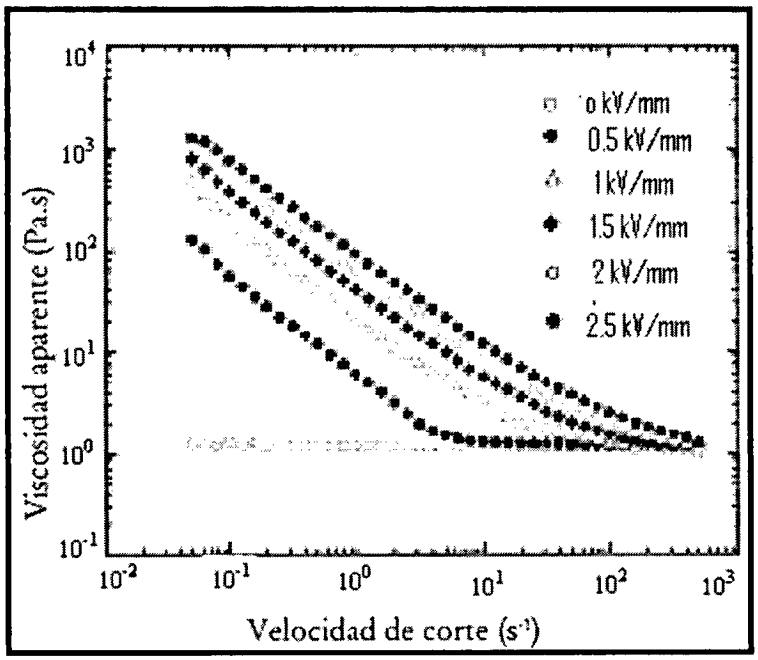


Figura 5.1.0.- Viscosidad aparente vs. velocidad de corte de un FER compuesto de partículas de sílice-aceite de silicón.[5]

5.6 Propiedades de fluidos electro-reológicos preparados con base en partículas de PMMA/PANI

En la Tabla 5.1 se presentan las propiedades eléctricas de partículas de PMMA/PANI en función del espesor de la coraza de PANI. Asimismo, en la Figura 5.11 se presentan los resultados de la evaluación del comportamiento electro-reológico. Es notoria la diferencia que existe entre las partículas conformadas solamente por PANI y las partículas con estructura núcleo/coraza de PMMA/PANI. También existe un efecto notorio cuando se varía el espesor de la coraza.[21]

Tabla 5.1.- Propiedades eléctricas de partículas de PMMA/PANI en función del espesor de la coraza.[21]

Muestra	Espesor de la coraza (nm)	Conductividad (S/cm)	Constante dieléctrica (a 1 kHz)
PMMA/PANI (20-20)	51.7	8.02×10^{-9}	15.75
PMMA/PANI (20-45)	130.7	2.54×10^{-9}	20.65
PMMA/PANI (20-90)	261.4	5.14×10^{-9}	35.85
PMMA/PANI (100-20)	226.8	9.65×10^{-10}	25.49
PANI		1.0×10^{-11}	6.99

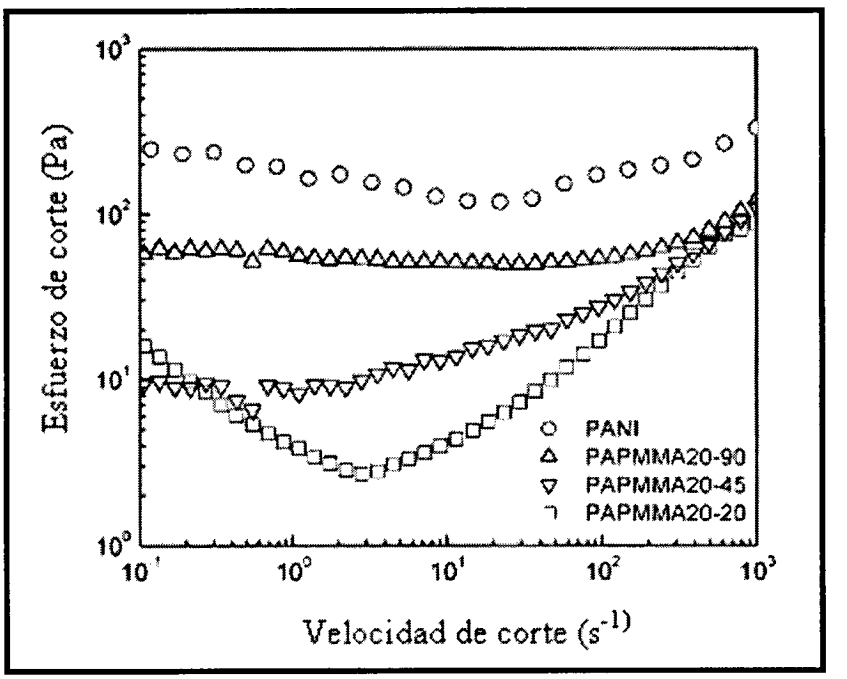
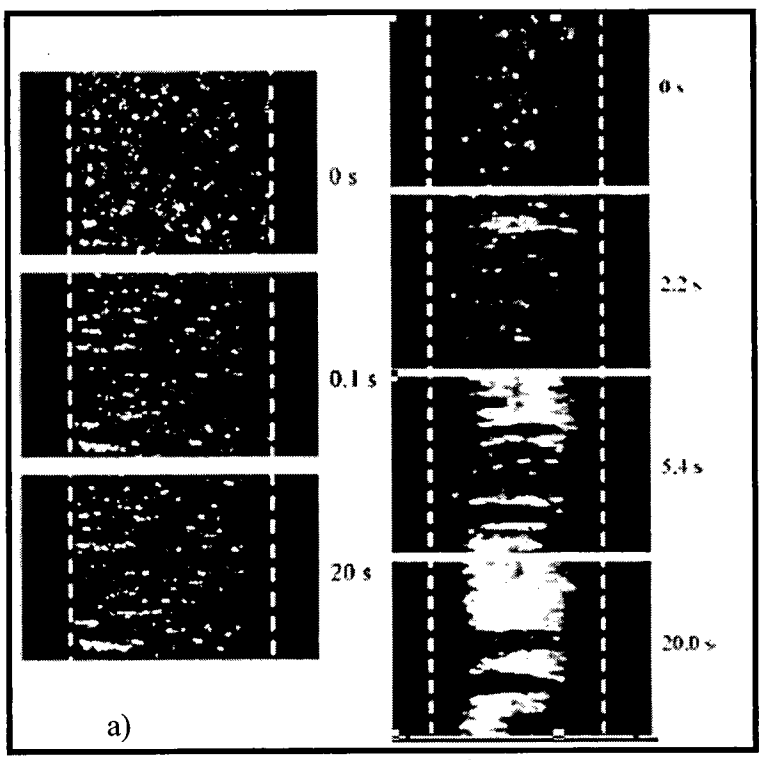


Figura 5.11.- Comportamiento electro-reológico de FER preparados con partículas de PMMA/PANI, en función del espesor de la coraza.[21]

En la Figura 5.12 representa el proceso de polarización de partículas en un FER bajo la aplicación de un campo eléctrico de 2 kV/mm durante 20 segundos, donde se observa claramente la fibrilación de las partículas. Las partículas de PANI inciso a) forman delgadas y densas cadenas de partículas bajo la aplicación del campo eléctrico en 0.1 segundos, mientras que en b) las partículas de PMMA/PANI (20-20), forman cadenas gruesas con una baja densidad de partículas acumuladas en ambos electrodos, esto se debe a la alta concentración de partículas en el fluido y a su distribución no uniforme.[21]



b)

Figura 5.12.- Comportamiento electro-reológico de un FER compuesto de partículas de PANI (a) y de PMMA/PANI (20-20) (b), ante un campo eléctrico de 2 kV/mm.[21]

En la Figura 5.13 se presentan un análisis del comportamiento electro-reológico de FER preparados con partículas de PMMA/PANI en función del diámetro de la partícula y del espesor de la coraza.

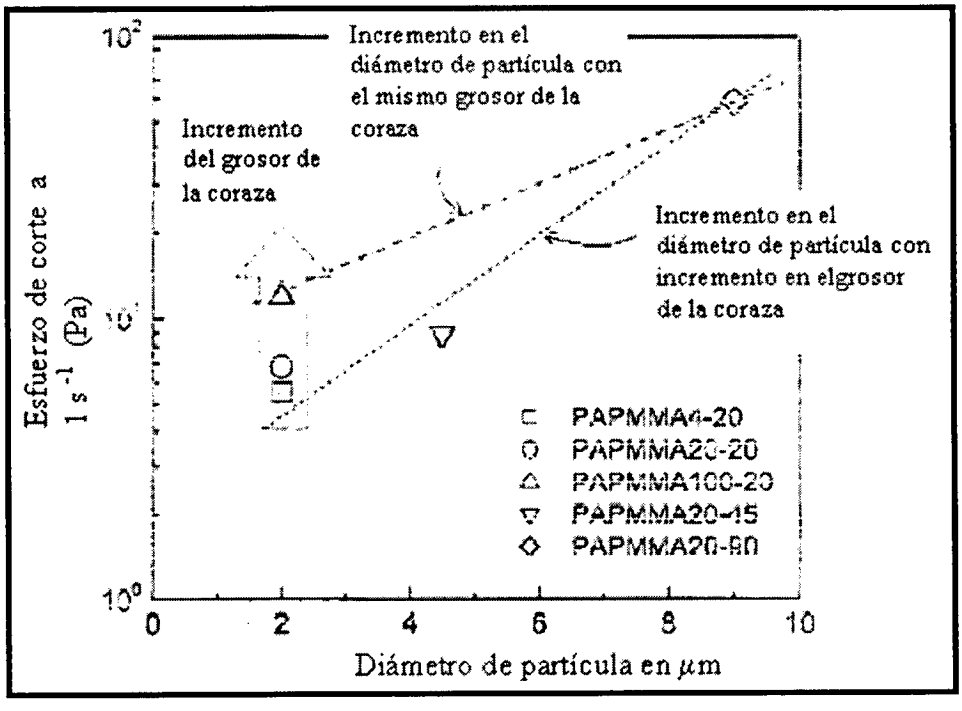


Figura 5.13.- Comportamiento del esfuerzo de corte de diferentes tamaños de partícula y diferentes grosores de PANI.[23]

En esta figura se muestra el diferente esfuerzo de corte que se tiene que aplicar a los fluidos cuando se mantiene el mismo diámetro de la semilla y un incremento en el grosor de la coraza, cuando se incrementa el diámetro de la semilla y se mantiene el mismo grosor de la corza y para cuando se incrementan tanto el diámetro de la semilla y el grosor de la coraza.
Estos esfuerzos van en aumento, para los primeros el esfuerzo de corte aumenta al mantener el mismo diámetro de la semilla, mientras que se obtiene un mayor esfuerzo de corte al mantener el mismo diámetro de la semilla y variando el grosor de la coraza que el variar ambas cosas.

VI.- CONCLUSIONES

El análisis de la información recabada sobre los fluidos electro- reológicos a partir de partículas de PMMA/PANI revela que los autores coinciden en la metodología seguida para la obtención de las partículas de PMMA, así como para su recubrimiento con PANI para la formación de la coraza. El diámetro de las partículas obtenidas hasta el momento son del orden de micras y no se encontró ningún reporte sobre partículas de tamaño nanométrico.

A pesar de que no se encontró una gran cantidad de reportes sobre el tema, los estudios hasta ahora realizados indican que este tipo de partículas tienen un buen efecto electro-reológico, el cual aumenta conforme se incrementa el diámetro de la partícula. Mientras que al aumentar el tamaño de la coraza en la partícula el efecto electro-reológico no se ve lo suficientemente favorecido como en el caso del diámetro de la semilla como se muestra en la Figura 5.13.

Para formar el FER en todos los casos, los autores coincidieron en utilizar el aceite de silicona como medio aislante, debido a que cumple con las características requeridas para su utilización en este tipo de fluidos.

Este análisis podría ser utilizado como base para futuras investigaciones en el área, debido a que actualmente en el laboratorio de procesos de polimerización se cuenta con las condiciones de reacción necesarias a las cuales se obtienen partículas de PMMA de escala nanométrica que se utilizarían como semillas para su recubrimiento con polianilina. Y así mismo para la preparación de los FER.

BIBLIOGRAFÌA

1. Hao T. Adv Colloid Interface Sci 2002;97:1-35

2. Podszun W, Bloodworth R, Oppermann G. US Patent 4,503,763,1996

3. Qi M, Shaw MT. J Appl Polym Sci 1997;65:539-47

4. W. L. Badger, J. T. Banchero, „introdción a la ingeniería química", MacGraw-Hill 1981.

5. R. G. Leonardo.; L. G. Francisco.; M. T. Gerardo.; M. B. Octavio.; Fluidos Electroreologicos; http: //www.iie.org.mx/boletin012003/tecni1.pdf

6. S. L. Lee.; M. S. Cho.; H. J. Choi.; Polymer,2005,46,1317

7. http://www.e-polymer.org ; e-polymers 2004, Nº 030

8. wwwprof.uniandes.edu.co/~infquimi/revista01/id89.htm - 5k –

9. html.rincondelvago.com/polimeros-conductores_1.html - 59k

10. F. O. Toribio, Revista Iberoamericana de Polímeros ; Volumen 4(4), Diciembre de 2003

11. wwwprof.uniandes.edu.co/~marcorte/ polimeros_conductores_intrinsecos.htm - 11k

12. www.sociedadcolombianadefisica.org.co/revista/Vol35_2/articulos/pdf/3502283 .pdf -

13. bibliotecnica.upc.es/PFC/arxius/migrats/41352-1.pdf

14. www.materiales-sam.org.ar; Septiembre 2005

15. www.cinvestav.mx/publicaciones/avayper/enefeb/NOBEL%20QUIMICA.pdf

16. R. Díaz Fernando., O. Christiano.; Del Valle M. Angèlica: Bol. Soc. Chil. Quím. v.45 n.2 Concepción jun. 2000

17. Feast, W. J.; Tsibouklis, J. ; Pouwer, K. L.; Gronendaal, L.; Meijer, E. W.; polymer 1996, 37, 5017.

18. http://www.e-polymer.org ; e-polymers 2003, N° 041

19. Gregory, R. V.; Kimbrell, W. C.; Kuhn, H. H.; Synth. Met, 1989, 28, 823

20. - B. G. Soares,; M. E. Leyva.; G. M. O. Barra.; D. Khastgir; European Polymer Journal 2006,42,676.

21. M. S. Cho. ; Y. H. Cho. ; H. J. Choi. ; M. S. Jhon. ; Langmuir, 2003,19,5875

22. Y. H. Cho. ; M. S. Cho. ; H. J. Choi. ; M. S. Jhon. ; Colloid Polym. Sci., 2002, 280,1062.

23. H. J. Choi. ; M. S. Cho. ;S. Y. Park. ; C. H. Cho. ; M. S. Jhon. ; Designer Monomers and Polymers, 2004, vol 7, N° 1-2, 111

24. D. W. Medeiros. ; F. J. Pavinatto. ;A. E. Job. ; J. A. Giacometti. ; T. N. C. Dantas, Journal of Dispersion Science and Technology, 2005, 26, 267

25. C. Barthet. S. P. Armes. ; S. F. Lascelles. S. Y. Luk. ;H. M. E. Stanley, Langmuir,1998,14,2032.