



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

**DESARROLLO DE ELASTÓMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES PARA
APLICACIONES EN CELDAS GALVÁNICAS**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. I. ALBERTO ROSAS ABURTO

TUTOR PRINCIPAL
DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

COMITÉ TUTOR
MARTÍN GUILLERMO HERNÁNDEZ LUNA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM
JAVIER RAÚL REVILLA VÁZQUEZ, PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. MAYO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. HERNÁNDEZ LUNA MARTÍN GUILLERMO

Secretario: DR. GIMENO SECO MIQUEL

Vocal: DR. VÁZQUEZ TORRES HUMBERTO

1^{er.} Suplente: DR. SANIGER BLES A JOSÉ MANUEL

2^{d o.} Suplente: DR. ROQUERO TEJEDA PEDRO

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE QUÍMICA, LABORATORIO 102 EDIFICIO F
Y LABORATORIO 324B EDIFICIO D
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TUTOR DE TESIS:

DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA



FIRMA

ÍNDICES Y PREÁMBULO

I. DEDICATORIA.

A Dios por permitirnos terminar este trabajo...

*A mis Padres Norma y Alberto con todo mi cariño porque me
han apoyado siempre...*

A Paty mi esposa con quien emprendemos un nuevo camino...

A nuestra futura hija, para que nunca se rinda en la vida...

A mi abuelita María

II. AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo de tesis no habría sido posible sin el apoyo de muchas personas e instituciones, por ello quiero darle las gracias en este espacio a:

- A mi comité tutorial el Dr. Pedro roquero Tejeda, el Dr. Martín Guillermo Hernández Luna de la UNAM y el Dr. Javier Raúl Revilla Vázquez en Dynasol Elastómeros.
- Dr. Eduardo Vivaldo Lima en la UNAM.
- Dr. Alfonso González Montiel exdirector del CID.
- Dra. Leticia Flores Santos.
- M. en I. Luis Enrique Mille Loera.
- M. en C. Ismael Alberto Gabaldón Saucedo.
- Ing. Rosario Suárez Reyes.
- Ing. Paulina Medina Alegría.
- Dr. Manuel Román Aguirre, CIMAV Chihuahua.
- Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal, CIMAV Chihuahua.
- Dr. Francisco Espinosa Magaña, CIMAV Chihuahua.
- Dra. Martha Teresa Ochoa Lara, CIMAV Chihuahua.
- Sergio Veruette Amaya, CIMAV Chihuahua.
- Dr. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez CIMAV Chihuahua.
- Dr. Raul Armando Ochoa Gamboa, CIMAV Chihuahua.
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT):
 - Proyecto C003-2009-01-110696.
 - Proyecto S0017-2010-01-146851. Secretaría de Economía.
 - Proyecto C0003-2011-01-150039.
- Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal, actualmente SECITI:
 - Proyecto PICSA 11-56
- Centro de Investigación en Materiales Avanzados Chihuahua (CIMAV Nanotech).
- Facultad de Química de la UNAM.

III. ÍNDICE.

ÍNDICES Y PREÁMBULO	iii
I. DEDICATORIA.....	iv
II. AGRADECIMIENTOS.....	v
III. ÍNDICE.....	vi
IV. GLOSARIO DE TÉRMINOS.....	viii
V. ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
VI. ÍNDICE DE TABLAS.....	xvi
VII. OBJETIVOS.....	1
VIII. HIPÓTESIS.....	2
IX. PREFACIO.....	5
X. INTRODUCCIÓN.....	6
PARTE 1. MARCO TEÓRICO	7
1. ELECTRÓNICOS IMPRESOS FLEXIBLES.....	8
2. POLÍMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES.....	28
3. CAUSAS AMBIENTALES QUE AFECTAN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE UN POLÍMERO CONDUCTOR	52
4. VARIABLES ESTRUCTURALES Y QUÍMICAS QUE AFECTAN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE UN POLÍMERO CONDUCTOR	55
5. ELASTÓMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES, VARIABLES DE PROCESO QUE AFECTAN SU CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y SU MODELAMIENTO	
73	
PARTE 2. PROPUESTA DE TRABAJO	94
6. PROPUESTA GENERAL.....	95
7. SISTEMAS ICP:DOPANTES.....	100
8. CONDUCTOR IÓNICO.....	108
9. OBTENCIÓN DE LOS PROTOTIPOS DE ELASTÓMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES.....	111
10. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELASTÓMEROS CONDUCTORES.....	118
11. ENSAMBLE DE CELDAS GALVÁNICAS.....	123

PARTE 3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	126
12. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS Y LA CARACTERIZACIÓN DEL CONDUCTOR ELÉCTRICO.....	127
12.1 Análisis Térmico.....	127
12.2 Conductividad Eléctrica.	137
12.3 Adsorción Física de Nitrógeno.	138
12.4 Difracción de Rayos X.	142
12.5 Microscopia Electrónica SEM y TEM.....	145
13. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL CONDUCTOR IÓNICO.....	152
14. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS ELASTÓMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES Y SU MODELADO.....	156
15. RESULTADOS DEL ENSAMBLE DE CELDAS GALVÁNICAS CON EL ELASTÓMERO ELÉCTRICAMENTE CONDUCTOR.....	188
16. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DE TRABAJO FUTURO.	194
PARTE 4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	200
17. REFERENCIAS CONSULTADAS.	201
PARTE 5. APÉNDICES	214
18. APÉNDICE 1. GRÁFICAS DE TGA DE LOS ELASTÓMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES.....	215
19. APÉNDICE 2. RESULTADOS DE LOS MODELOS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA PARA LOS ELASTÓMEROS CONDUCTORES.	220
20. APÉNDICE 3. PRODUCTOS DEL TRABAJO DOCTORAL.	228

IV. GLOSARIO DE TÉRMINOS.

Abreviatura	Significado
FPE	Electrónicos Impresos Flexibles
SBS	Elastómero bloques estireno-butadieno-estireno
SBR	Elastómero estireno-butadieno-estireno
SEBS	Elastómero bloques estireno-butadieno-estireno hidrogenado
PMMA	Poli(metil metacrilato)
HT	Haloisita
EDOT	3,4-Etilendioxitiofeno o 2,3-Dihidrotien[3,4-b]-1,4-dioxina
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PSS	Poli(p-estiren sulfonato de sodio)
PANI	Poli(anilina)
PC	Policarbonato
PVF	Poli fluoruro de vinilideno
PI	Poliimida
PEI	Polietilenimina
PEN	Poly(2,6-naftalato de etileno)
PET	Poli(tereftalato de polietileno)
ICP	Polímero Inherentemente Conductor
ECP	Polímero Extrínsecamente Conductor
ITO	Óxido de Indio-Estaño (Indium-Tin Oxide)
PPC	Propilen carbonato

TGA	Análisis Termogravimétrico
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
DMA	Análisis Dinámico-Mecánico
EDAX	Espectroscopía Dispersiva de Rayos X
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo
FT-NIR	Espectroscopía de Infrarrojo Cercano
ESD (materiales)	(Materiales con propiedades) de Disipación Electrostática

Ⓜ Para las figuras que tienen este símbolo, en la versión electrónica se muestran como animaciones o videos.

V. ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Evolución tecnológica y proyecciones futuras de los teléfonos.....	10
Figura 2. Diferentes procesos de manufactura de impresión de dispositivos electrónicos flexibles; a) Proceso de impresión por flexografía, b) proceso de impresión por grabado, c) proceso de impresión offset, d) proceso de impresión para pantallas, e) proceso de impresión por inyección de tinta.	12
Figura 3. Ejemplos de líneas de ensamble de dispositivos impresos flexibles; a) Línea Nilpeter (© Niclas Kindahl, Fotofabriken) para el ensamble de un dispositivo electrocrómico; b) Línea de ensamble (Novalia) de la batería impresa flexible Blue Spark Technologies.	13
Figura 4. Arreglo del dispositivo electrocrómico.	15
Figura 5. Representación esquemática de la secuencia del proceso de ensamble de la batería flexible de la compañía Blue Spark Technologies, ejemplificando los procesos de manufactura de impresión.	18
Figura 6. Gráfico de producción vs tamaño de formato de impresión para distintos procesos.	21
Figura 7. Pronóstico de crecimiento del mercado global de electrónicos impresos (P.E.'s) pronóstico del 2010 al 2020 [7].	24
Figura 8. Ejemplos de algunos dispositivos impresos flexibles que se emplean o desarrollan por diferentes compañías. De arriba hacia abajo y de izquierda a derecha: Piel artificial, celda fotovoltaica flexible y transparente, pantalla flexible, ropa deportiva inteligente, páncreas artificial.	27
Figura 9. Escala de conductividad eléctrica de diversos materiales.....	32
Figura 10. ☺ Representación en el espacio de una cadena polimérica del poli(3,4-etilendioxitiofeno) formado por 12 unidades de monómeros.....	38
Figura 11. Esquemas de reacción de la síntesis por vía oxidativa del poli(3,4-etilendioxitiofeno). a) A partir de cloruro férrico, PEDOT:FeCl ₄ ; b) a partir de persulfato de amonio, PEDOT:PSS.	39
Figura 12. ☺ Secuencia que describe parte del mecanismo del desplazamiento de un electrón a lo largo de una molécula de PEDOT:PSS, donde se muestra el cambio en la alternancia de la estructura π -conjugada.....	40
Figura 13. Celda electrocrómica empleada como letrero estático de PET / ITO / PEDOT:PSS // Polielectrolito // PANI:PSS / ITO / PET en estado neutro (transparente), al hacer pasar corriente con el fondo claro y al invertir la corriente con el fondo obscurecido.	46
Figura 14. Voltamperometría cíclica de una celda electrocrómica de PET / ITO / PEDOT:PSS // Polielectrolito // PANI:PSS / ITO / PET, mostrando la diferencia de potencial de 1.2 Volts entre los pares redox de PEDOT:PSS y PANI:PSS.....	48

Figura 15. Conductividad eléctrica de distintos polímeros en función de la temperatura de trabajo, conforme a la ley de Mott para la temperatura.	53
Figura 16. Prueba de envejecimiento y conductividad eléctrica de la PANI:HCl en función del tiempo a distintas humedades relativas.	54
Figura 17. Conductividad eléctrica de PANI:HCl emeraldina en función de su peso molecular, [59].	56
Figura 18. Representaciones esquemáticas de la polianilina en redes y ciclada, [59].	56
Figura 19. Curva del perfil de potencial vs el tiempo de polimerización para la mezcla de síntesis con anilina para formar PANI:HCl empleando persulfato de amonio como agente oxidante, [59].	59
Figura 20. Gráfica de conductividad eléctrica en función del pH para la formación del sistema PANI:HCl empleando persulfato de amonio como agente oxidante, [59].	61
Figura 21. Gráfica conductividad eléctrica del PEDOT en función de la temperatura empleando distintos agentes dopantes.	63
Figura 22. Análisis termogravimétrico TGA de los sistemas PEDOT:Dopantes de la Figura 21	63
Figura 23. Análisis termogravimétrico TGA de los sistemas PEDOT:HCl y PEDOT:PSS.	64
Figura 24. Microfotografía en TEM de nanotubos de haloisita.	69
Figura 25. Formación y estructura de la haloisita.	70
Figura 26. Productos en los que se usan los elastómeros conductores descritos en la patente US 5,993,696.	75
Figura 27. Gráfica logaritmo de la conductividad eléctrica de una mezcla en función de la fracción volumen del material conductor.	78
Figura 28. Representación esquemática bidimensional y tridimensional del problema planteado por Waff para la medición de la conductividad eléctrica en el manto.	85
Figura 29. Representación esquemática bidimensional de la esfera aislada para llevar a cabo el balance de carga eléctrica.	86
Figura 30. Representación esquemática de la dispersión de los polímeros inherente y extrínsecamente conductores en la matriz de elastómero, formando los microcapacitores.	96
Figura 31. Memoria de cálculos y formulación para la síntesis del sistema PANI:TAMOL.	102
Figura 32. Memoria de cálculos y formulación para la síntesis del sistema PEDOT:TAMOL.	103
Figura 33. Memoria de cálculos y formulación que ejemplifica la síntesis de los distintos sistemas PEDOT:HT.	105
Figura 34. Caracterización de peso molecular del polimetil metacrilato Silux empleado para generar el polielectrolito.	109
Figura 35. Proceso de integración de los polímeros conductores con la matriz de elastómero en una cámara de mezclado para la obtención de un elastómero eléctricamente conductor.	115
Figura 36. Fotografía del electrómetro Keithley empleado en las mediciones de conductividad eléctrica.	119

Figura 37. Gráfica de conductividad vs tiempo a diferentes voltajes ejemplificando el registro de los resultados en cada prueba de medición de conductividad.	120
Figura 38. Curvas de pérdida de peso en función de la temperatura para las muestras del diseño de experimentos de la.....	128
Figura 39. Resultados de análisis termogravimétrico de muestras PEDOT:HT sintetizadas a 200 rpm.....	131
Figura 40. Resultados de análisis termogravimétrico de muestras PEDOT:HT sintetizadas a 1500 rpm.....	131
Figura 41. Descripción del proceso de descomposición en el TGA de los compósitos PEDOT:HT.....	132
Figura 42. Gráficas de distribuciones de tamaño de poro medidas por adsorción de nitrógeno, para cada compósito PEDOT:HT.	140
Figura 43. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos PEDOT:HT sintetizados: a) Haloisita; b) A-1 APS/EDOT = 0.5 200 rpm; c) A-2 APS/EDOT = 0.5 1500 rpm; d) B-1 APS/EDOT = 1.0 200 rpm; e) B-2 APS/EDOT = 1.0 1500 rpm; f) C-1 APS/EDOT = 3.0 200 rpm; g) C-2 APS/EDOT = 3.0 1500 rpm.	143
Figura 44. Microfotografías en TEM de los compósitos PEDOT:HT mostrando su cobertura polimérica.	146
Figura 45. Microfotografías en TEM de un tubo de PEDOT:HT, mostrando que el PEDOT recubre todo el nanotubo y rellena todos los espacios del mismo.	147
Figura 46. Resumen de análisis elemental EDS-TEM de una muestra de haloisita antes de polimerizar EDOT sobre su superficie.	148
Figura 47. Resumen de análisis elemental EDS-TEM de una muestra de un compósito PEDOT:HT.....	149
Figura 48. Análisis de la estructura radial de un compósito de PEDOT:HT; a) EDS tomado radialmente a un tubo de PEDOT:HT analizando la abundancia relativa del aluminio. b) EDS tomado radialmente a un tubo de PEDOT:HT analizando la abundancia relativa del silicio. c) Esquema representativo de la estructura radial de un tubo de PEDOT:HT.	150
Figura 49. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del polielectrolito base PMMA-Propilen carbonato-Litio.....	153
Figura 50. Medición experimental de la viscosidad en función de la temperatura para el polielectrolito de PMMA-propilen carbonato-perclorato de litio empleado en las mezclas con los elastómeros.....	154
Figura 51. Predicción de la conductividad eléctrica en función de la temperatura al insertar los datos de viscosidad a diferentes temperaturas en la ecuación de Nernst-Einstein que relaciona la conductividad eléctrica con la viscosidad.....	154
Figura 52. Mediciones de conductividad eléctrica realizadas al polielectrolito de PMMA-Propilen carbonato y Litio.	155
Figura 53. Elastómero eléctricamente conductor obtenido después del bandeado en molino de rodillos. En la fotografía se encuentra conectado en serie con una pila de 9 V y un multímetro.....	156
Figura 54. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor SBSM-1.	157

Figura 55. Microfotografía de SEM a 1200x de la mezcla del elastómero SBR-1 con PEDOT:TAMOL y polielectrolito.	160
Figura 56. Microfotografía de SEM a 1250x de la mezcla del elastómero SBSM-1 con PEDOT:HT y polielectrolito.	160
Figura 57. Microfotografía de SEM a 313x de la mezcla del elastómero SBSM-1 con PEDOT:HT y polielectrolito. Las partículas claras están constituidas de gotas del polielectrolito de PMMA con perclorato de litio y propilen carbonato y presentan forma irregular.	161
Figura 58. Ejemplo de la toma de muestra del elastómero SBSM-1 para la reconstrucción 3D de las partes que lo constituyen. a) Muestra original donde se aprecian los cortes en lámina (tamaño real del cuadro mayor 1.5 cm x 1.5 cm). b) Pozo formado por los cortes de láminas.	162
Figura 59. Mapeo realizado por microscopia SEM-EDS a las láminas de una muestra del SBSM-1. De izquierda superior a derecha inferior: a) Superposición de las imágenes de los elementos analizados.	164
Figura 60. ☺ Diferentes tomas de la reconstrucción en 3D del elastómero conductor. La parte en color naranja representa al elastómero SBSM-1, el color rosa representa espacio vacío, mientras que los huecos presentes representan el volumen que ocuparían los polímeros conductores PEDOT:HT y polielectrolito.	165
Figura 61. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBR-1, sin aditivos (SBR), cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).	169
Figura 62. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBR-2, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).	170
Figura 63. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBR-3, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).	171
Figura 64. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBS-1, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).	172
Figura 65. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBS-2, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).	173
Figura 66. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBS-3, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).	174
Figura 67. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBSR-1, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).	175
Figura 68. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBSR-2, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).	176

Figura 69. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBSM-1, sin aditivos (SBS), el polielectrolito iónico (PE), el SBSM-1 cargado con el polielectrolito iónico (SBS/PE), y el SBSM-1 cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBS/PE/PEDOT:HT).....	177
Figura 70. Gráfica conductividad eléctrica medida en función del contenido total de polímeros conductores polielectrolito iónico y PEDOT:TAMOL en diferentes elastómeros de matriz SBS-1. La relación masa del polielectrolito y del PANI:TAMOL es la misma en cada caso.	179
Figura 71. Modelo de percolación ajustado a datos experimentales para distintos elastómeros conductores de matriz SBS-1 conteniendo polielectrolito iónico y PEDOT:TAMOL en las mismas proporciones masa.	180
Figura 72. Gráfica de datos experimentales y predicciones hechas a partir del modelo Hashin-Shtrikman construido por Xu y reportado en [251], considerando diferentes valores del parámetro de ajuste L.....	184
Figura 73. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBSM-1 con polielectrolito y el SBSM-1 con polielectrolito y PEDOT:HT.....	185
Figura 74. Celdas ensambladas, con distintos volúmenes de elastómero conductor, para la medición de capacitancia y resistencia de la celda. A) 15x15x0.166 cm. B) 12x12x0.121 cm. C) 6x6x0.062 cm.....	188
Figura 75. Medición de la capacitancia de la celda en función del volumen de elastómero empleado.....	189
Figura 76. Potenciales redox de las distintas especies empleadas como electrodos en las celdas galvánicas. Corrige el nombre arriba de la barra verde.	190
Figura 77. Prueba de un elastómero SBR-1 con polielectrolito y PEDOT:TAMOL en diferentes celdas galvánicas empleando diferentes electrodos y soportes, ciclos de carga y descarga.	191
Figura 78. ☺ Accionamiento de una bocina empleando la celda Aluminio/nano WO ₃ /SBR-1+PE+PEDOT:HT/PANI:PSS/Acetato.....	193
Figura 79. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBR-1.	215
Figura 80. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBR-2.	216
Figura 81. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBR-3.	216
Figura 82. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBS-1.	217
Figura 83. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBS-2.	217
Figura 84. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBS-3.	218
Figura 85. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBSR-1.....	218

Figura 86. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBSR-2.....	219
Figura 87. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBR-1 con polielectrolito y el SBR-1 con polielectrolito y PEDOT:HT.	220
Figura 88. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBR-2 con polielectrolito y el SBR-2 con polielectrolito y PEDOT:HT.	221
Figura 89. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBR-3 con polielectrolito y el SBR-3 con polielectrolito y PEDOT:HT.	222
Figura 90. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBS-1 con polielectrolito y el SBS-1 con polielectrolito y PEDOT:HT.	223
Figura 91. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBS-2 con polielectrolito y el SBS-2 con polielectrolito y PEDOT:HT.	224
Figura 92. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBS-3 con polielectrolito y el SBS-3 con polielectrolito y PEDOT:HT.	225
Figura 93. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBSR-1 con polielectrolito y el SBSR-1 con polielectrolito y PEDOT:HT.....	226
Figura 94. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBSR-2 con polielectrolito y el SBSR-2 con polielectrolito y PEDOT:HT.....	227
Figura 95. Solicitud de patente MX/a/2013/014435 y PCT/MX2014/000193 [257, 258].	228
Figura 96. Artículo in extenso publicado en “Microscopy and Microanalysis 18 (Suppl 2), 2012” titulado “Synthesis and Characterization of Halloysite Nanotubes and Polyethylene-Dioxithiophene Nanocomposites”.....	229
Figura 97. Carátula del artículo enviado a “Microporous & Mesoporous Materials”, intitulado “Intercalation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) within halloysite nanotubes: synthesis of composites with improved thermal and electrical properties”.....	230
Figura 98. Comprobante de presentación oral en el “NANOMEX 2011” titulado “Estudio de Sistemas Nano-Estructurados de PEDOT para Aplicaciones Selectas”.....	231
Figura 99. Comprobante de presentación oral en el “64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry” titulado “Aging Studies and Polymer Structure Influence On Conductive Thermoplastic Elastomers For Batteries”.....	232
Figura 100. Comprobante de presentación en poster en el “64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry” titulado “Physicochemical Characterization Of Pedot:Halloysite Nano-Tubes As Conductive Fillers In Polymers”.....	233
Figura 101. Póster presentado en el “International Microscopy Congress (IMC) 2014” titulado “DualBeam™ methodology enables linking 3D spatial orientation & bulk structure in polymeric composite materials to performance”.....	234

VI. ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Tabla comparativa de las características representativas de los sustratos empleados en dispositivos impresos flexibles. Simbología: 0 = malo/pobre, 1 = regular/aceptable, 2 = muy bueno.	20
Tabla 2. Tabla comparativa de las características propias de diferentes procesos de impresión en relación a su productividad y la viscosidad de las tintas a imprimir.	21
Tabla 3. Constantes para el cálculo de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para la polianilina (PANI:DBSA) y el polipirrol (PPy:DBSA) dopados con ácido dodecil bencensulfónico y el poly(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT:PSS) dopado con el ácido poli(p-estiren sulfónico). Intervalo de temperatura de 20 K a 300 K [73, 132].	53
Tabla 4. Estructura y estados de oxidación de la polianilina, [59].	58
Tabla 5. Ejemplos de sistemas ICP:Dopantes nanoestructurados.	66
Tabla 6. Diseño de experimentos para la síntesis del sistema PEDOT:HT.	106
Tabla 7. Elastómeros empleados para llevar a cabo las mezclas con los polímeros conductores.	112
Tabla 8. Condiciones de procesamiento en la cámara de mezclado Brabender para obtener los elastómeros conductores.	116
Tabla 9. Condiciones de prensado para obtener placas de los elastómeros conductores para medir su conductividad eléctrica.	117
Tabla 10. Resumen de caracterización por TGA de los compósitos PEDOT:HT.	136
Tabla 11. Resumen de mediciones de conductividades eléctricas medidas a los compósitos PEDOT:HT.	137
Tabla 12. Áreas superficiales medidas por el método B.E.T. para los compósitos PEDOT:HT.	141
Tabla 13. Estimaciones de la cantidad de PEDOT intercalada en los compósitos PEDOT:HT.	144
Tabla 14. Resumen de los valores del parámetro L que mejor ajusta a los datos experimentales de cada elastómero empleado, basados en el modelo Hashin-Shtrikman propuesto por Xu.	186

VII. OBJETIVOS.

- Obtener elastómeros eléctricamente conductores de 10^{-3} S/cm con propiedades de capacitancia para ser empleados en celdas galvánicas (baterías flexibles recargables) a partir de mezclas físicas entre:
 - Una matriz elastomérica aislante, basada en hules SBR y SBS, que le de soporte y flexibilidad al material resultante.
 - Una serie de “micro-capacitores” basados en polímeros conductores (electrónicos y iónicos), los cuales al estar dispersos en la matriz elastomérica, le conferirán sus propiedades eléctricas y capacitadoras.
- Explicar los principales fenómenos involucrados en el transporte de la carga eléctrica mediante la caracterización fisicoquímica, eléctrica y el modelamiento de estos fenómenos.

VIII. HIPÓTESIS.

- A partir de mezclas físicas empleando una matriz elastomérica aislante, es posible obtener una dispersión de “micro-capacitores” basados en polímeros eléctricamente conductores (conductor electrónico y conductor iónico), que dependiendo del grado de percolación en dicha matriz, harán que el compuesto final (elastómero conductor) funcione como un capacitor flexible para celdas galvánicas (baterías recargables).
- Referente al sistema del conductor electrónico para formar el “micro-capacitor” se espera que al soportar un polímero inherentemente conductor (ICP) sobre una arcilla tratada superficialmente con ácidos minerales (un silico-aluminato tubular de 70 nm diámetro x 500 nm de longitud) y que debido a las interacciones entre ambos se observe lo siguiente:

- Se incremente la conductividad eléctrica del sistema ICP:Arcilla, respecto del sistema ICP:Ácido tradicionalmente empleado.
- Que el sistema ICP:Arcilla sea térmicamente más estable respecto del sistema ICP:Ácido tradicionalmente empleado.
- Referente al sistema del conductor iónico se espera:
 - Obtenerlo a partir de mezclar acrílicos hinchados en una solución de sales de litio, con propilen carbonato formando un polímero extrínsecamente conductor (ECP).
 - Que el propilen-carbonato y el litio de éste ECP funcione como electrolito, permitiendo el transporte de los iones.
 - Que el acrílico del ECP evite la segregación entre la matriz elastomérica y el conductor electrónico (ICP:Arcilla), compatibilizándolos.
- Referente a la matriz elastomérica flexible base elastómeros estireno-butadieno aleatorios o en bloque (SBR o SBS):
 - Para elastómeros con diferente arquitectura (lineales, bloque, estrella, peine) o peso molecular o relación estireno/butadieno, se obtendrán elastómeros conductores

con diferente conductividad eléctrica y capacitancia a pesar de tener igual contenido en fracción peso de “micro-capacitores” (material conductor ICP:Arcilla y ECP).

- Se espera que las diferencias en conductividad eléctrica y capacitancia se expliquen a partir de:
 - Restricciones en el transporte de la carga electrónica (movilidad eléctrica) del sistema ICP:Arcilla, debido a la “rigidez” de la matriz elastomérica, relacionadas con el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento de cada elastómero empleado y de su dispersión en la matriz elastomérica (percolación).
 - Restricciones en el transporte de los iones (difusión iónica) debido a la viscosidad del ECP (Relación de Stokes-Einstein) y de su dispersión en la matriz elastomérica (percolación).

IX. PREFACIO.

El presente trabajo de tesis se originó en el extinto Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S.A. de C.V. de KUO (CID), como una idea para generar proyectos académicos e industriales los cuales estaban enfocados en cubrir los siguientes puntos:

- A partir de materiales poliméricos “commodity” generar con el mínimo de cambios materiales poliméricos de mayor valor agregado.
- Generar nuevas alternativas de negocio y de oportunidades de mercado a partir de nuevos desarrollos.
- Poder incursionar en nuevos nichos de mercado no existentes hasta ese momento para los negocios del grupo.

Sin embargo, el CID cerró operaciones a los pocos meses de haber iniciado con los proyectos y como no fueron absorbidos por otras unidades de negocio, se retomaron por fuera del ámbito industrial. Este proyecto tenía como intención tomar los materiales “commodity” de Dynasol Elastómeros, Resirene y Plastiglás y con los aditivos de especialidad de Macro-M S.A. de C.V. para generar los elastómeros eléctricamente conductores.

Al tener el proyecto financiamiento del CONACyT que contemplaba el desarrollo de posgrados, y al no haber espacio en la empresa para estos proyectos, se tomó la decisión de llevarlos a cabo fuera del ámbito industrial y terminarlos en una patente resguardada por una institución pública, tratando de retribuir en algo el financiamiento recibido por el Estado Mexicano.

X. INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo de tesis muestra las bases de un proceso para generar elastómeros eléctricamente conductores capaces de servir como materiales capacitores para aplicaciones en baterías recargables flexibles, pensadas en dispositivos electrónicos impresos, donde la flexibilidad y ligereza son características primordiales de este tipo de componentes.

El elastómero se compone de la matriz de hule o elastómero convencional, de un polielectrolito conductor iónico basado en una dispersión de polimetil metacrilato (PMMA) y perclorato de litio en propilen carbonato, así como de un compósito o sistema de polímero inherentemente conductor, los cuales son mezclados mecánicamente mediante una cámara de mezclado para formar al elastómero eléctricamente conductor.

Salvo la matriz de elastómero que se consigue comercialmente, cada uno de estos materiales es sintetizado y caracterizado para entender las interacciones entre ellos en la mezcla y con ello entender los procesos para incrementar la conductividad eléctrica de la mezcla final del elastómero, así como su propiedad como capacitor.

Estos elastómeros eléctricamente conductores fueron probados en celdas galvánicas como materiales capacitores y se emplearon las celdas como baterías recargables flexibles con éxito.

PARTE 1. MARCO TEÓRICO

1. ELECTRÓNICOS IMPRESOS FLEXIBLES.

Desde finales del siglo XIX y durante el siglo XX, el avance científico permitió el surgimiento de diferentes tecnologías que nos permitían a los seres humanos llevar a cabo acciones que en épocas pasadas se consideraban inverosímiles o imposibles. Desde transportarse sin el uso de la tracción animal hasta volar y viajar al espacio exterior, desde enviar información mediante líneas de transmisión, como el telégrafo, hasta su almacenamiento masivo en medios aparentemente no tangibles o físicos, como sucede con el internet y la nube.

En el siglo XXI, por otra parte, a diferencia del siglo anterior, los avances tecnológicos, si bien son espectaculares, no han sido radicales o disruptivos como en el siglo anterior. Esto es, seguimos usando automóviles, aviones, cámaras, teléfonos, iluminación eléctrica, video y comunicaciones, todas inventadas en los siglos XIX y XX. Lo que sí es palpable, es el tiempo de reemplazo de una generación de dispositivos existentes, por la nueva generación o modelo. Dicho reemplazo se lleva a cabo en tiempos relativamente más cortos que en el siglo XX, esto empujado por la comercialización y el marketing de las empresas que manufacturan los dispositivos electrónicos.

A pesar de esta aparente falta de creatividad disruptiva en la tecnología de inicios del siglo XXI, se pueden destacar dos aspectos positivos que realmente caracterizan el verdadero aporte tecnológico de estas generaciones.

El primero de estos aspectos es el refinar la idea de integrar diferentes máquinas y funciones en un solo dispositivo, esto es, haber hecho pleno el concepto de Alan Turing de la “máquina automática”; es decir, una herramienta capaz de seguir instrucciones para llevar a cabo una o más tareas asignadas a través de ingresarle datos. Este concepto, si bien no es nuevo y es la base de la automatización perfeccionada a lo largo del siglo XX, tiene su mejor versión en nuestros dispositivos actuales como son las computadoras [1]. El segundo aspecto que destaca el avance tecnológico del siglo XXI, es el llevar estos dispositivos, constantemente reemplazados, al terreno de la interconexión y la personalización, que, si bien nuevamente su origen conceptual y funcional está en el siglo XX, no es sino que recientemente cada individuo tiene la capacidad de acceder a estos dispositivos y de poderlos portar consigo a cualquier lugar en el que se encuentren. Pongamos como ejemplo la evolución de los aparatos telefónicos, **Figura 1**, que ha pasado de ser de un sistema electromecánico, con cables que permitía solamente tener una comunicación verbal con otra persona a distancia, a uno analógico y por último a uno digital durante el pasado siglo y a ser portátil, ligero y complementado con distintas funciones o máquinas: cámara, video, calculadora, máquina de escribir, linterna, computadora, biblioteca de medios, etc. Ya existen prototipos que en el futuro cercano no usarán pantallas sino que emplearán sistemas holográficos. Por último, quizá en el futuro más lejano se emplearán sistemas implantados a nuestros cuerpos para establecer comunicación con máquinas o entre dos personas directamente sin la necesidad de un medio físico [2-4].



Figura 1. Evolución tecnológica y proyecciones futuras de los teléfonos.

Esta búsqueda de la portabilidad, se vuelve en la promotora de la creación de nuevos desarrollos y equipos. En cada nueva versión de un dispositivo o gadget se busca que éste sea más ligero, se le añadan funciones no existentes, se mejoren las ya existentes, se reduzca el peso y dimensiones del dispositivo, se cambie la plataforma de diseño, entre otras actualizaciones y cambios.

Pero más allá de los cambios banales que sufren estos dispositivos, esto ha llevado al surgimiento de una nueva rama con diferentes soluciones tecnológicas que buscan principalmente la portabilidad y ligereza de los componentes. Estas soluciones están englobadas dentro del grupo de los equipos *electrónicos impresos y flexibles (FPE)* [5-16].

Electrónicos impresos y flexibles, es la designación que se le da a toda una nueva línea tecnológica dedicada a la manufactura de dispositivos electrónicos a través de procesos o tecnologías “tradicionales de impresión” como la flexografía, gravure, offset, pantalla, inyección de tinta, ablación láser, depositación a vacío en áreas de gran formato, litografía en todas sus variantes, y otras técnicas de impresión por rolado que adhieren películas delgadas de materiales electro-activos o eléctricamente conductores, para generar productos delgados, ligeros, flexibles, además de conceptualizar a esos mismos productos y sus procesos de manufactura como amigables con el medio ambiente [7, 9-11, 17].

Estas tecnologías de procesamiento funcionan de igual forma que las tecnologías para imprimir etiquetas, periódicos o libros. En la **Figura 2** se muestran las representaciones esquemáticas de estas tecnologías de impresión [6, 16].

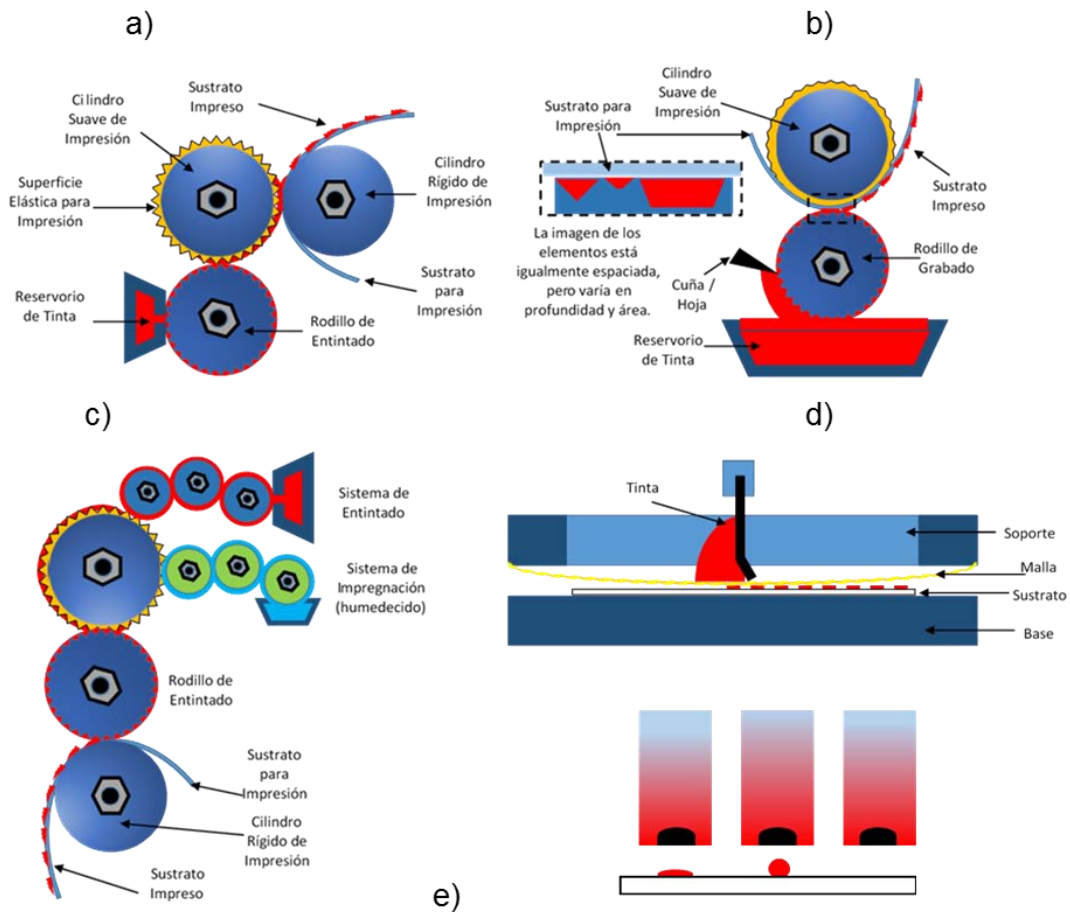


Figura 2. Diferentes procesos de manufactura de impresión de dispositivos electrónicos flexibles; a) Proceso de impresión por flexografía, b) proceso de impresión por grabado, c) proceso de impresión offset, d) proceso de impresión para pantallas, e) proceso de impresión por inyección de tinta.

En una línea de ensamblaje de un dispositivo impreso electrónico flexible, se requiere más de uno de los procesos de los descritos en la **Figura 2**, por lo que conlleva establecer una secuencia coordinada de ellos. Tal es el caso de la fabricación de un dispositivo electrocrómico flexible, base de polímeros inherentemente conductores, **Figura 3.a)** [18], y la fabricación de baterías impresas flexibles **Figura 3.b)** [19].

a) Dispositivo Electrocrómico



b) Batería Flexible

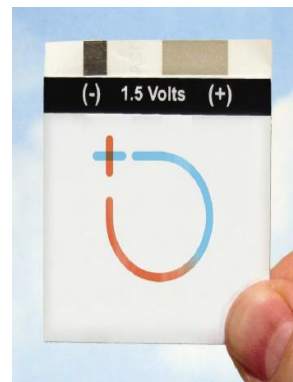


Figura 3. Ejemplos de líneas de ensamblaje de dispositivos impresos flexibles; a) Línea Nilpeter (© Niclas Kindahl, Fotofabriken) para el ensamblaje de un dispositivo electrocrómico; b) Línea de ensamblaje (Novalia) de la batería impresa flexible Blue Spark Technologies.

Antes de explicar cómo funcionan las líneas de ensamble de los ejemplos de la **Figura 3** es necesario entender la función y partes de los dispositivos mostrados en esa misma figura.

El dispositivo electrocrómico de la **Figura 3.a)**, es un display o pantalla hecha de un sustrato polimérico (puede ser una hoja de PET) y capas delgadas de polímeros electroactivos. Este dispositivo muestra números de forma similar a la de una pantalla de cristal líquido en un reloj o una calculadora, con la diferencia de que esta pantalla es flexible, plegable hasta cierto punto.

Se compone de un emparedado de láminas de acetato o PET flexibles que sirven como sustrato en ambas caras exteriores del dispositivo, sobre las cuales, en las caras interiores se imprimen capas de polímeros eléctricamente activos, en este caso el poli(3,4-etilendioxitiofeno) acoplado (dopado) a una molécula de poli(p-estiren sulfonato de sodio) (sistema abreviado como PEDOT:PSS), los cuales con el paso de la corriente eléctrica, diferenciada en estas zonas impresas, se oscurecen o aclaran haciendo aparecer el patrón de números que se observa en la **Figura 3.a)**. Este tipo de polímero inherentemente conductor (ICP), se aplica en forma de tintas dispersas en agua, generalmente al 3 % de sólidos y tiene la capacidad de conducir electrones, por ello se le considera un conductor electrónico de la corriente eléctrica. Esto es debido a su estructura química característica, la cual se describirá más adelante.

En medio de este emparedado hay una capa de electrolito sólido que permite, mediante la conducción de iones, conectar ambas láminas, además que ayuda a mantener el obscurecimiento de los números sin necesidad de un suministro constante de energía eléctrica, **Figura 4**.

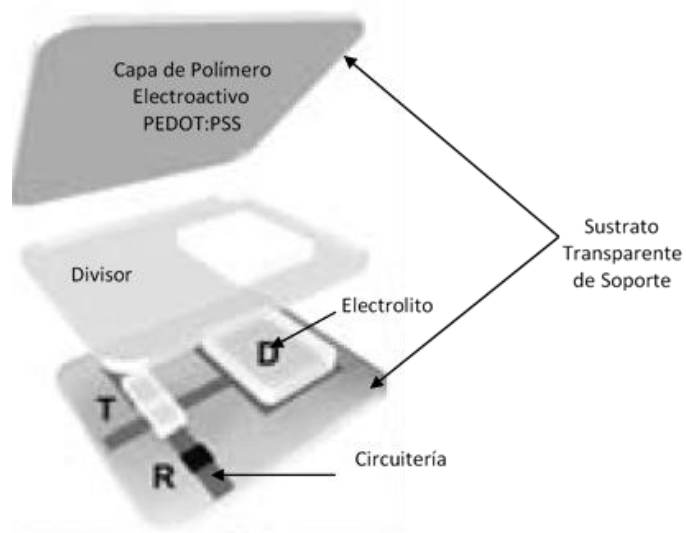


Figura 4. Arreglo del dispositivo electrocrómico.

Como se puede apreciar, este dispositivo es una sucesión de capas delgadas de materiales diversos. Esto le da su característica flexible, pero también permite emplear procesos masivos de impresión para su ensamble. Así el sustrato se trata primero con un adhesivo, para después fijar sobre ellos una capa de tinta de PEDOT:PSS de alta conductividad para difundir la corriente en toda la superficie, esto mediante un proceso similar a la impresión offset **Figura 2.c**); posteriormente se añade el electrolito por un proceso como el de inyección de tinta **Figura 2.e**) o también por un proceso similar al de impresión de pantallas **Figura 2.d**). Por último, se integra la circuitería por inyección de tinta y se ensambla el emparedado.

Por otro lado tenemos en la **Figura 3.b)** la fotografía de la línea de ensamble de una batería flexible. La compañía que fabrica las baterías flexibles se llama Blue Spark Technologies. Esta compañía surge en el 2002 del licenciamiento que Eveready hace de su tecnología de baterías impresas. Ahora bien, la línea de ensamble como tal es un desarrollo de otra compañía llamada Novalia Printing Electronics, la cual incorpora diferentes procesos, tipo impresión de pantalla y de impresión por gravado por rodillos, así como estaciones de secado de las tintas.

Estas baterías, de 500 micras de espesor como lo indica su proveedor, se basan en el sistema electroquímico zinc y carbono-óxido de magnesio.

El ensamble de esta batería lo lleva a cabo esta compañía de la siguiente forma [19] y se describe gráficamente en la **Figura 5**:

- a) Empieza con una lámina de poliéster que debe presentar las siguientes características:
 - a. Debe presentar propiedades de barrera contra la humedad.
 - b. Debe ser fácil de imprimir por una cara al menos.
 - c. Debe brindar estabilidad mecánica y química.
 - d. Debe ser delgada, menos de 200 micras.
- b) Después, mediante una tinta se deposita el cátodo de carbón:
 - a. Éste debe ser de baja resistividad para distribuir la corriente.
 - b. La tinta debe cubrir grandes áreas.
 - c. Se debe adherir a la superficie del poliéster.

- c) Cátodo de contacto de plata:
 - a. Debe servir como contacto para conexiones externas con caimanes o clips.
 - b. Se aplica mediante una tinta base acetona por rodillos.
 - c. Se debe adherir a la superficie poliéster y debe ser mecánicamente resistente.
- d) Cátodo Carbono / Óxido de Magnesio:
 - a. Este cátodo es parte del sistema óxido reducción que genera la diferencia de potencial.
 - b. Se aplica por un método de impresión de pantalla.
- e) Adición del ánodo como lámina de cinc:
 - a. Este es el ánodo que cierra la celda electroquímica.
 - b. Debe ser mecánicamente resistente.
 - c. Debe ir preparada para adherirse al sustrato de poliéster.
- f) Adhesivo sellador:
 - a. Debe ser sensible a la temperatura y presión para adherirse a las diferentes superficies.
 - b. Se aplica por rolado en caliente.
 - c. Debe aislar el contenido interior.
- g) Adición del carrier o separador:
 - a. Sirve para contener al electrolito.
 - b. Debe tener propiedades de conductividad eléctrica.
 - c. Debe ser impermeable.
 - d. Adición del electrolito base cloruro de cinc (ZnCl_2).
- h) Cierre de la batería:
 - a. Se emplea otra lámina de poliéster, la cual con presión y calor se adhiere a la superficie expuesta del adhesivo.

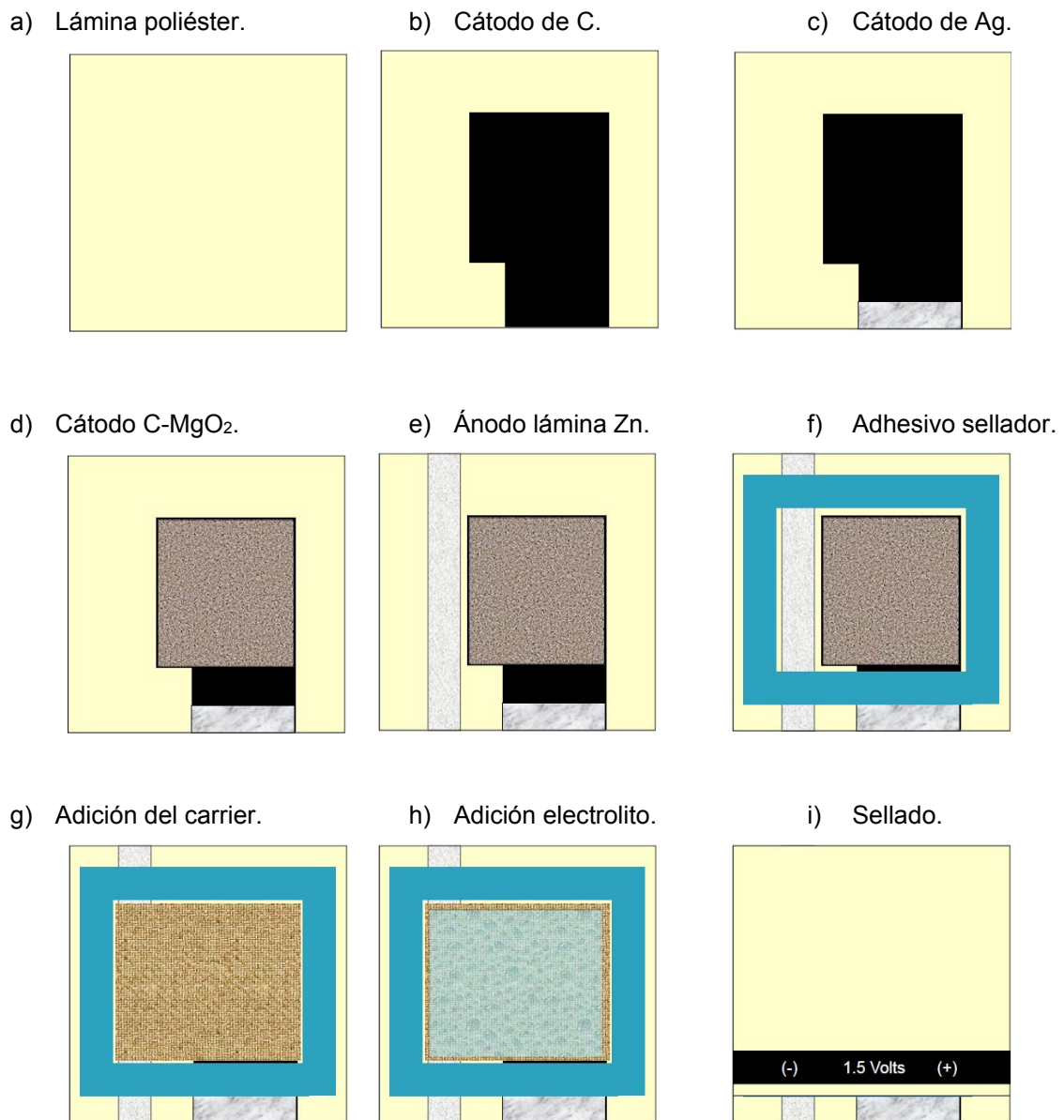


Figura 5. Representación esquemática de la secuencia del proceso de ensamble de la batería flexible de la compañía Blue Spark Technologies, ejemplificando los procesos de manufactura de impresión.

Estos dos ejemplos, muestran la forma en como distintos procesos de impresión se integran para manufacturar una serie de dispositivos diferentes.

Ahora bien esto, se debe a que los materiales empleados para estos dispositivos requieren de ciertas características para poder ser procesados bajo estas condiciones y más aún ser completamente funcionales en la aplicación deseada, con la característica de que el material junto con el dispositivo sea ligero, flexible, confiable, etc. Desde el punto de vista del procesamiento y manufactura de dispositivos impresos flexibles, estos materiales deben cubrir ciertas características. Por ejemplo, el material que se emplea como sustrato que tiene la finalidad de soportar todo el dispositivo y, a su vez, de recibir las tintas o las subsecuentes capas electroactivas, debe ser térmicamente y mecánicamente resistente para soportar los procesos de manufactura y secado de tintas, así como la vida funcional del dispositivo; además, deben ser altamente absorbentes para poder ser impresos en procesos de alta o baja velocidad y muy flexibles. En la **Tabla 1** se comparan diferentes materiales poliméricos empleados para este propósito y algunas características deseadas que deben tener [6, 9]. En esta tabla observamos materiales como el papel, que cubre muchas de las características para estos dispositivos, salvo la transparencia; el policarbonato, PET, que es muy competente y transparente aunque de mayor costo, u otros materiales mecánicamente más resistentes como el poli(fluoruro de vinilo) o la polietilenimina.

Tabla 1. Tabla comparativa de las características representativas de los sustratos empleados en dispositivos impresos flexibles.

Simbología: 0 = malo/pobre, 1 = regular/aceptable, 2 = muy bueno.

	Papel	PET	PEN	PC	PI	PEI	PVF
Rugosidad Superficial	0	1	1	1	0	0	0
Resistencia Térmica	0	1	1	0	2	2	2
Flexibilidad Plegable	2	2	2	2	2	2	2
Transmitancia Óptica	0	2	2	2	0	0	0
Propiedades de Barrera	0	1	1	1	1	1	1
Costo Relativo	2	1	1	1	0	0	0

Otro ejemplo de la adaptación de materiales, son las tintas eléctricamente conductoras. Por ejemplo, éstas deben tener tamaños de partícula significativamente menores al tamaño del diámetro de los dosificadores de inyección de tinta, generalmente entre 30 y 50 micras de claro.

A su vez, deben tener las viscosidades idóneas para poder ser aplicadas en los diferentes procesos de impresión, ya sea baja o alta velocidad, para formatos pequeños, líneas delgadas o en grandes formatos, como se aprecia en la **Tabla 2** y la **Figura 6** [6, 9].

Tabla 2. Tabla comparativa de las características propias de diferentes procesos de impresión en relación a su productividad y la viscosidad de las tintas a imprimir.

Método de Impresión	Velocidad de Impresión (m/min)	Resolución de Impresión (μm)	Espesor de Impresión (μm)	Viscosidad de la Tinta ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)
Flexografía	50-80	20-50	0.5-2	0.05-0.5
Gravado	20-100	20-50	0.5-2	0.05-0.2
Offset	15-100	15	0.5-2	30-100
Pantalla	10-100	80-100	5-25	0.5-50
Inyección	n.d.	20	100-500	0.002-0.025

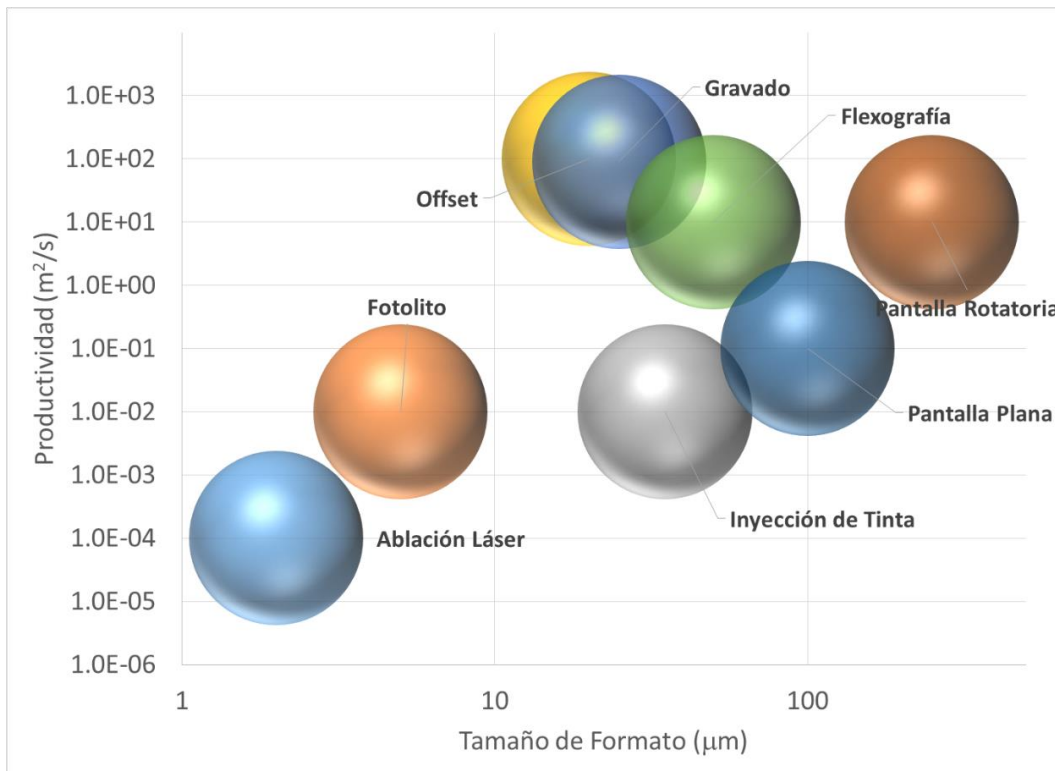


Figura 6. Gráfico de producción vs tamaño de formato de impresión para distintos procesos.

Ahora bien, estos dispositivos, procesos, materiales se vienen desarrollando por la creciente demanda de artículos electrónicos con estas características, incentivando a empresas de distintos tamaños a trabajar en algún eslabón de esta grande y variada cadena de producción.

A este respecto, la compañía IDTechEx, dedicada a la inteligencia tecnológica avocada a dispositivos electrónicos de vanguardia, generó una serie de pronósticos para el periodo 2010 al 2020, donde estimaban que de los casi 2,000 millones de dólares en ventas para el año 2010, se esperaba que el 16 % del volumen de estas ventas vinera por dispositivos flexibles, pero para el 2020 se estimaba que los dispositivos flexibles ocuparán un 79 % del volumen de ventas totales, con un volumen de ventas en dinero 30 veces mayores a las del inicio de la década. Para el 2010 se esperaba que el volumen de ventas creciera en un 8 % respecto del 2009 y para 2020 el pronóstico es que llegue a los 57,000 millones de dólares, **Figura 7** [7, 8].

Un aspecto importante es que esta compañía generó una clasificación y segmentación de negocios, en función de las principales líneas tecnológicas, en las que se puede clasificar la enorme variedad de dispositivos, gadgets y equipos. Así, encontramos aplicaciones clasificadas en los siguientes conceptos, conforme lo difundido por la compañía IDTechEx:

- Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLED). Dispositivos que emiten luz intensa como “focos” pero sin usar resistencias incandescentes o gases excitados. Se encuentran en la industria electrónica, automotriz, e iluminación en general.
- Dispositivos Fotovoltáicos (PVD). Estos son conocidos como celdas solares y permiten captar luz del sol para transformarla en electricidad. Existen desde paneles solares en casas y granjas, hasta dispositivos portátiles como calculadoras, relojes (desde digitales hasta más sofisticados como el Citizen Eco-Drive).
- Otras Tintas Conductoras. Tienen amplio mercado en la industria electrónica, por ejemplo para touch-screens, mouse-pads en las lap-tops, electrodos transparentes, ventanas inteligentes, etc.
- Sensores. Esta industria presenta una infinidad de dispositivos y aplicaciones, niveles de líquidos, sensores de proximidad y de seguridad (cinturón de seguridad) en vehículos, de luz, etc.
- Pantallas Tipo E-Paper. Este segmento en específico si bien empezó a crecer en la primera década del siglo XXI con la construcción de dispositivos como el Kindle de Amazon, ha ido decayendo debido a la aparición de las tabletas electrónicas de Apple-Mac o Samsung.
- Pantallas Electroluminiscentes Inorgánicas. Industria que ya ha venido creciendo principalmente bajo el concepto de los LED's (Light Emitting Diodes), en televisores de pantalla plana, y monitores de computadora.

- Dispositivos Lógicos y de Memoria. Esta industria es la que genera y produce las memorias USB, flash, discos duros externos, etc. La miniaturización del dispositivo con el incremento en capacidad de almacenamiento y la confiabilidad es el impulsor de este segmento.
- Otros. En este segmento entra una variedad de aplicaciones predominantemente optoelectrónicas, y de almacenamiento de energía en dispositivos o baterías flexibles.

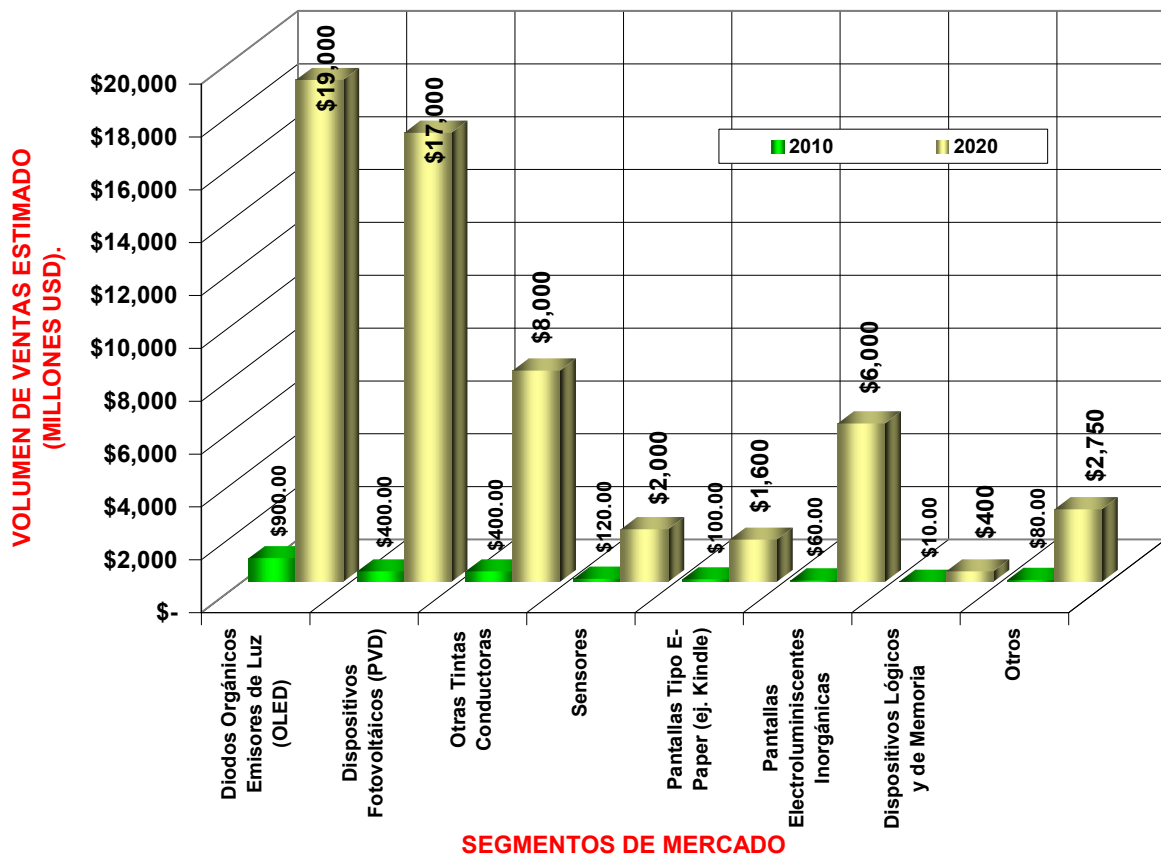


Figura 7. Pronóstico de crecimiento del mercado global de electrónicos impresos (P.E.'s) pronóstico del 2010 al 2020 [7].

*El tamaño de las figuras representa el % de volumen de ventas estimadas para el año respectivo.

En este mercado de aplicaciones no sólo entran compañías dedicadas a crear dispositivos electrónicos como Intel®, sino compañías y centros de investigación dedicados a la generación de materiales de especialidad o compañías que venden productos de consumo masivo [5, 7, 20, 21].

Kimberly-Clark Corporation™, dedicada a la fabricación de todo tipo de fibras no tejidas (non-wovens) entre ellos los pañuelos faciales, está investigando en el desarrollo de non-wovens susceptibles de servir como dispositivos RFID y magnetoactivos, enfocados a manufacturar ropa inteligente y aplicaciones militares [21].

Adidas Group®, dedicada a la fabricación de ropa y artículos deportivos convencionales y en este caso inteligentes los cuales monitorean desde el número de pasos de un atleta hasta su rendimiento, ritmo cardiaco, energía y calorías consumidas, durante una sesión de ejercicio y entrenamiento [5].

Procter & Gamble, empresa dedicada a la fabricación de productos de limpieza y consumo en general buscan, mediante de dispositivos inteligentes, por un lado tener rastreabilidad empleando etiquetas RFID que sustituirían a los códigos de barras y, por otro, atraer al consumidor a través de una notoriedad, al hacer más llamativos los empaques de sus productos con dispositivos flexibles luminiscentes, aromatizados o audibles, donde se habla de más de un millón de empaques (botellas, cajas o bolsas) diarios a nivel mundial [8].

Todos estos dispositivos son tan sólo algunos de los ejemplos de los prometedores campos de aplicaciones de los materiales orgánicos para electrónicos impresos, basados en la producción en masa de materiales semiconductores y eléctricamente conductores. Es así que estos negocios potenciales o actuales integran, mediante líneas de ensamblaje como las descritas en la **Figura 3**, especialistas en materiales, diseño, electrónica, etc., para generar dispositivos tales como: identificadores de radio frecuencia (RFID) accesibles en costo para usarse como sustitutos del código de barras en los supermercados, transistores orgánicos de todo tipo (OFET), pantallas plegables, celdas solares flexibles independientes o integradas a un dispositivo o artefacto, dispositivos portátiles para diagnóstico médico y monitoreo deportivo, prótesis de alto desempeño, videojuegos portátiles, lentes inteligentes conectados a videocámaras u otros dispositivos, pieles artificiales, escáneres flexibles como hojas de papel o dispositivos holográficos tipo brazaletes [2, 5, 6, 9, 11, 13-17, 21-28],

Hay que destacar algo muy importante al respecto: toda esta variedad de dispositivos, gadgets, y equipos requerirá de un medio que les proporcione energía y que, a su vez, se adapte a las características de flexibilidad, ligereza, procesamiento, que sea amigable con el medio ambiente, que permita la recarga rápida de la fuente de energía, entre otras características. Es en este punto donde observamos una gran área de oportunidad que da origen a este trabajo y que en el futuro abre la oportunidad para el desarrollo de materiales, baterías y al final distintos negocios.

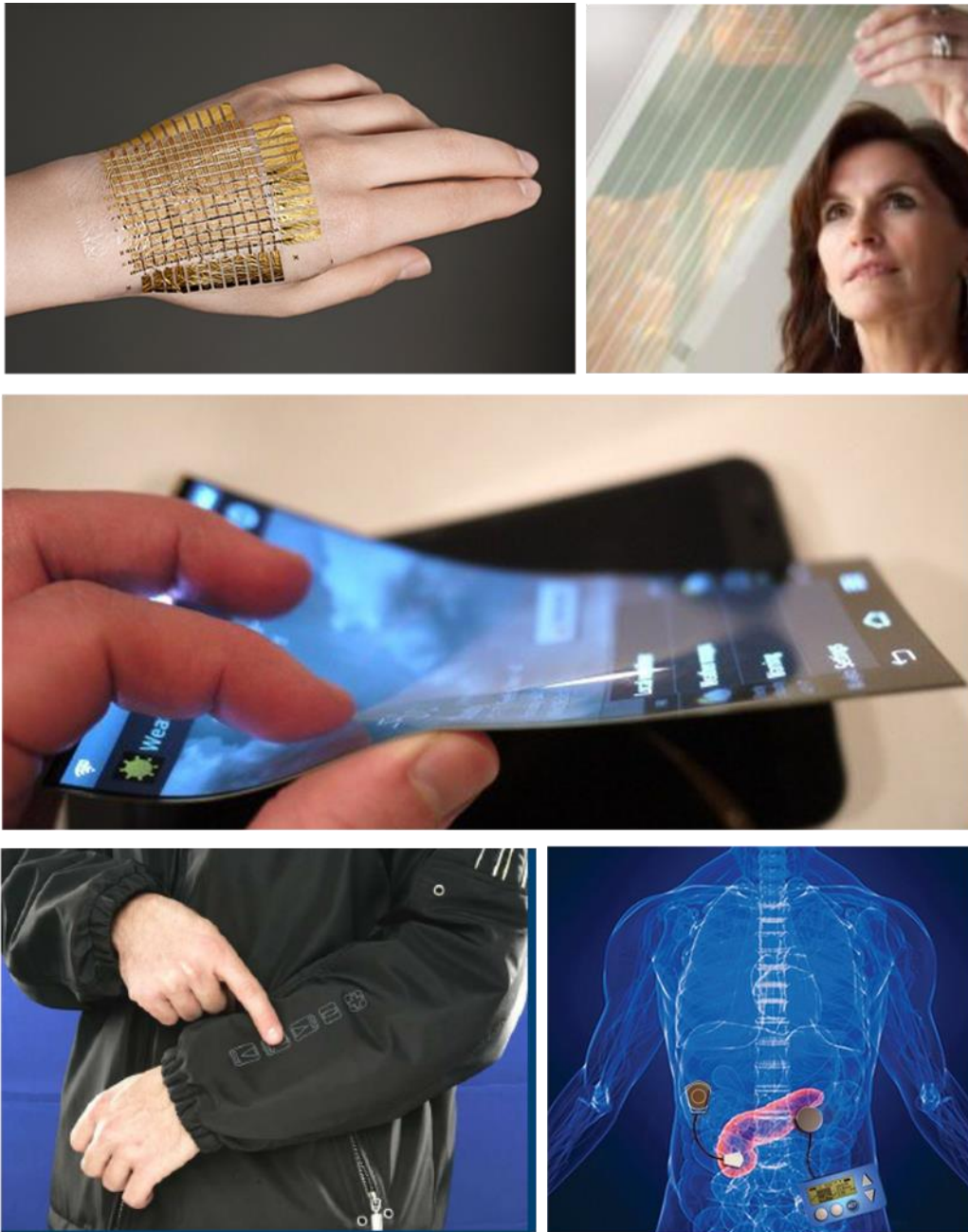


Figura 8. Ejemplos de algunos dispositivos impresos flexibles que se emplean o desarrollan por diferentes compañías. De arriba hacia abajo y de izquierda a derecha: Piel artificial, celda fotovoltaica flexible y transparente, pantalla flexible, ropa deportiva inteligente, páncreas artificial.

2. POLÍMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES.

Como se mencionó previamente, la búsqueda de dispositivos flexibles lleva al desarrollo de nuevos materiales que puedan tener las características necesarias para estos equipos. Así, diferentes alternativas de materiales cerámicos, poliméricos, y nanoestructurados son exploradas para dicho propósito.

Desde que en el año 2000 Alan J. Heeger de la Universidad de California en Santa Bárbara, Alan G. MacDiarmid de la Universidad de Pensilvania, Hideki Shirakawa de la Universidad de Tsukuba fueron galardonados con el Premio Nobel de Química, esta línea de materiales ha tenido un auge no sólo en su investigación básica sino en el desarrollo de nuevos productos a partir de estos materiales. Recientemente, los polímeros inherentemente conductores (ICP) han encontrado diversidad de aplicaciones, como es el equipamiento médico, la electrónica, la construcción, uso de dispositivos para su uso en dispositivos de energías renovables y la industria automotriz [5, 6, 16, 24, 29-39].

De ahí que, debido a su capacidad de generar componentes portátiles, flexibles y livianos, es que han tenido un gran auge en los últimos años. Como ejemplo, en el 2009, según reporta la consultora IDTechEx, las ventas de componentes y materiales para PE's ascendieron a 1,921 millones de dólares [8].

Sin embargo, antes de proseguir en la descripción de estos materiales, es necesario describir los distintos mecanismos de conducción de la corriente eléctrica en función de la naturaleza de la partícula cargada o que es transportada [40-42]:

- Fase Gas: Los gases al ser sometidos a muy altos voltajes son capaces de transferir electrones, ya sea formando un plasma (que ilumina una lámpara) o a través de un arco de voltaje. La segunda forma es empleada para devastar materiales que permiten aportar material sobre otras superficies para crear recubrimientos.
- Electrónica: Se caracteriza por un flujo unidireccional de corriente eléctrica al mover los electrones del medio. Los electrones desplazados son aquellos que se encuentran en las capas de valencia, pero al moverse no generan en la especie química o átomo que los contenía un desbalance de carga, ya que ese “hueco dejado por el electrón” es ocupado por otro electrón donado por el átomo o especie química vecina, haciendo que el efecto neto en el balance de cargas sea cero. Ejemplos de materiales que conducen electricidad por medio de electrones:
 - Todos los metales, quienes conducen la electricidad a partir de la movilidad de los electrones de valencia de cada átomo.
 - Algunos cerámicos como el óxido de indio-estaño o ITO.
 - Compuestos de carbono como los nano-tubos de carbón o los polímeros inherentemente conductores, quienes conducen la electricidad a partir de la movilidad de sus electrones π de las dobles ligaduras, las cuales forman parte de estructuras π -conjugadas.

- Iónica: Se caracteriza por un flujo bidireccional de corriente, donde los cationes y aniones se mueven en sentidos opuestos hacia los electrodos respectivos. Para que exista la conducción iónica debe existir una diferencia de potencial a través de un medio en el cual los iones se encuentran dispersos y por el cual estos mismos iones se desplazarán en el sentido de la carga opuesta correspondiente. Los iones son especies químicas dispersas en un medio las cuales tienen una carencia o exceso de electrones en su capa de valencia. Este desbalance genera especies eléctricamente cargadas que tenderán a atraerse ante polos o cargas opuestas a ellos. A la especie carente de electrones se le llama catión (cargada positivamente y atraída por el cátodo) y a la especie con exceso de electrones se le llama anión (cargada negativamente y atraída por el ánodo). Las especies que tienden a formar iones son aquellas sales derivadas de metales alcalino-térreos y la combinación típica con los halógenos en cualquiera de sus estados de oxidación. Así, el ión del metal (sodio, litio, potasio, etc.) forma el catión, mientras que el halogenuro (cloruro, clorato, perclorato, etc) forma el anión.

Ahora bien, retomando los materiales conductores electrónicos, se mencionan a los polímeros, los cuales generalmente son considerados como materiales no conductores de electricidad; en muchas de sus aplicaciones son empleados para aislar líneas que conducen electricidad. Como en el caso de los cables de cobre aislados por polímeros elastoméricos o poliolefinicos.

Sin embargo, es posible tener polímeros que, debido a la estructura electrónica de sus moléculas, conduzcan por sí solos la electricidad. Más aún, también hay aquellos que al tener un polímero no conductor (aislante), mezclado con un medio conductor electrónico (metálico, cerámico) o de naturaleza iónica es posible lograr que el compuesto resultante conduzca la electricidad.

Ahora bien, dentro del grupo de los polímeros que son capaces de conducir la electricidad existen dos grandes categorías:

- Los polímeros extrínsecamente conductores (ECP), son polímeros convencionales (aislantes por naturaleza) mezclados mecánicamente con materiales conductores (electrónicos o iónicos) formando una mezcla conductora de electricidad. La dispersión de estos compuestos depende no sólo del trabajo mecánico aplicado, sino también de la compatibilidad del compuesto conductor con el polímero. Los materiales conductores generalmente empleados en estas mezclas son:
 - Metales en dispersión.
 - Nano-compuestos de carbono, polímeros conductores.
 - Cerámicos Conductores.
 - Dispersiones iónicas en solventes de alto punto de fusión.
- Los polímeros inherentemente conductores (ICP) son de largas cadenas de hidrocarburos conteniendo estructuras π -conjugadas, las cuales se distinguen por tener alternadamente ligaduras

sencillas y dobles que, al aplicarse una diferencia de potencial, permiten el flujo de electrones debido a una desestabilización de la cadena que los contiene, cambiando el orden de la alternancia entre ligaduras sencillas y dobles. Los ICP presentan conductividades análogas a materiales que van desde el silicio hasta metales como el bismuto o el hierro, **Figura 9**, según sea la aplicación o uso que se le quiera dar.



Figura 9. Escala de conductividad eléctrica de diversos materiales.

Ya sean polímeros extrínsecamente conductores o intrínsecamente conductores, como campo de estudio es amplio y diversificado pudiendo encontrar literatura diversa que va desde la química, síntesis y entendimiento de la física de los polímeros conductores [29, 31, 38, 43-45], hasta las aplicaciones, dispositivos y su relación estructural [14-17, 26, 33, 46-55]. Por ello, este trabajo se enfocará, en este capítulo, en retomar aspectos generales de dos de los más documentados polímeros inherentemente conductores, su síntesis, caracterización, propiedades, aplicaciones.

Ahora bien, los polímeros inherentemente conductores (ICP) para poder conducir la corriente eléctrica, no solo requieren de presentar estas estructuras de dobles ligaduras alternadas con ligaduras sencillas, estructuras π -conjugadas. Se ha observado que cuando a estos polímeros se les combina con ciertos compuestos, generalmente de carácter ácido, se incrementa en varios órdenes de magnitud su conductividad eléctrica.

Estos compuestos con los que se combinan los ICP's, tienen la finalidad de "desestabilizar más fácilmente" la estructura π -conjugada del ICP para que los electrones π sean más lábiles y puedan así correr con mayor facilidad a lo largo de la cadena polimérica. A estos compuestos se les llama **dopantes**.

En el caso de los ICP's, los dopantes por excelencia son los ácidos, ya sean inorgánicos, orgánicos, poliméricos [6, 29, 56, 57] o incrustados en materiales cerámicos, nanoestructuras de carbono, entre otros [16, 29, 43, 58-69]. Se ha observado que entre mayor fuerza ácida mejor es la conductividad del binomio polímero:dopante. Algunos de los dopantes empleados para los ICP's son [59, 61, 62, 65, 66, 68-70]:

- Ácidos de Lewis:
 - BF_4^- .
 - CF_3SO_3^- .
 - PF_6^- .
- Sales Férricas:
 - Cloruro férrico.
 - Tosilato férrico.
- Ácidos de Brönsted:
 - Ácido clorhídrico.
 - Ácido sulfúrico.
 - Derivados de ácidos sulfónicos, como ácido p-toluén sulfónico, camfor sulfónico, etc.
- Polímeros ácidos e iónicos.
- Nano-Estructuras con superficies ácidas:
 - Cerámicas, como las zeolitas.
 - Carbono, como los nanotubos de carbón modificados.

Estos dopantes pueden originarse de los productos de descomposición de los catalizadores que inician la polimerización, quedando adheridos a los polímeros o pueden ser añadidos durante el proceso de síntesis para que funcionen a manera de soportes o plantillas.

Cabe señalar que un mismo ICP puede llegar a ser acoplado a distintos tipos de dopantes en función del tipo de síntesis y de producto que se desea obtener. Tal es el caso de la polimerización del 3,4-etilén dioxitiofeno, o por su nombre IUPAC 2,3-dihidrotien [3,4-b] [1,4] dioxina para formar al poli(3,4-etilendioxitiofeno) o PEDOT, **Figura 10**. Este polímero inherentemente conductor es uno de los más estudiados, principalmente empleado en aplicaciones como recubrimiento de alta conductividad eléctrica en electrodos transparentes en dispositivos flexibles, como sustituto del óxido de indio-estaño (ITO) [13, 16, 29, 56, 57, 71-73]. Una de las grandes ventajas del monómero de EDOT es que puede ser polimerizado mediante distintas rutas o vías:

- Vía Electroquímica [29, 60, 74-76]: Consiste en dispersar al monómero de EDOT en algún medio, al cual se le hace pasar una corriente eléctrica que oxida al monómero haciendo que este polimerice. Esta forma de polimerización genera estructuras poliméricas regulares y permite controlar el espesor y la adhesión de las películas formadas sobre sustratos diversos, así como la conductividad eléctrica requerida. Permite un cierto control de la estructura a nivel nanométrico, al manipular variables como la concentración del EDOT, tipo de sustrato, voltaje, entre otras variables, pudiendo así generar nano-estructuras que van desde hilos, barras, partículas esféricas, hasta formas más complejas como nanohongos [24, 34, 77], consecuentemente esto mejora en gran medida la resistencia mecánica de la película, su transparencia y conductividad eléctrica.

- Vía Depósito en Fase Vapor [71, 78]: esta variante de la síntesis electroquímica consiste como su nombre lo indica llevar a cabo la polimerización del EDOT en fase gas sobre una superficie de un semiconductor (como el óxido de aluminio) o un aislante que sirva como soporte o plantilla. Esta superficie puede estar sometida a una diferencia de potencial o puede estar preparada químicamente para que al contacto del vapor del EDOT este polimerice. Esta forma de síntesis genera espesores de película muy homogéneos y fáciles de definir. Sin embargo, está limitada esta técnica a pocos sustratos.
- Vía Enzimática [29, 79]: se lleva a cabo al dispersar el monómero de EDOT en medio acuoso, generalmente se emplea peróxido de hidrógeno y alguna enzima como la *lacasa*, para promover la polimerización. Ese tipo de polimerización enzimática tiene la ventaja de ser amigable con el medio ambiente; sin embargo, el control en el peso molecular, la morfología de las estructuras formadas y la conductividad eléctrica, son pobres, comparados con la polimerización vía electroquímica. Una razón es el uso del peróxido de hidrógeno, el cual se descompone durante el proceso para atacar a la enzima, pero simultáneamente ataca al EDOT, no solamente favoreciendo su polimerización, sino su oxidación.

- Vía Química Oxidativa [29, 73, 76, 80-83]: esta forma de polimerización es la más sencilla de llevar a cabo de las tres que aquí se presentan. Como su nombre lo indica, emplea un agente oxidante que simultáneamente oxida y polimeriza a la molécula de EDOT dispersa en algún medio, generalmente acuoso. Para la síntesis del PEDOT se emplean sales férricas como el cloruro o el tosilato, o sales como el persulfato de amonio [29], **Figura 11**. Este método puede requerir el uso de un dopante ácido. La morfología de las partículas puede ser irregular, el control del peso molecular puede darse a través de la cantidad de agente oxidante, además de que este tipo de síntesis es muy económica.

Es posible acoplar este ICP con distintos tipos de dopantes, los cuales insertan una carga en la cadena del polímero, desestabilizándola, permitiendo así un mejor desplazamiento de los electrones π , a lo largo de la cadena, **Figura 12**. Algunos de estos dopantes pueden ser:

- Poli(p-estireno sulfonato de sodio) acidificado o PSS [29, 56, 57, 73, 83-87]. Este dopante es el más común y se emplea con el PEDOT para generar dispersiones en forma de tinta para recubrimientos y películas.
- Ácidos de Lewis [60].
- Fibras [74].
- Arcillas (cerámicos) [81, 82].
- Nano estructuras de carbono [53, 86].

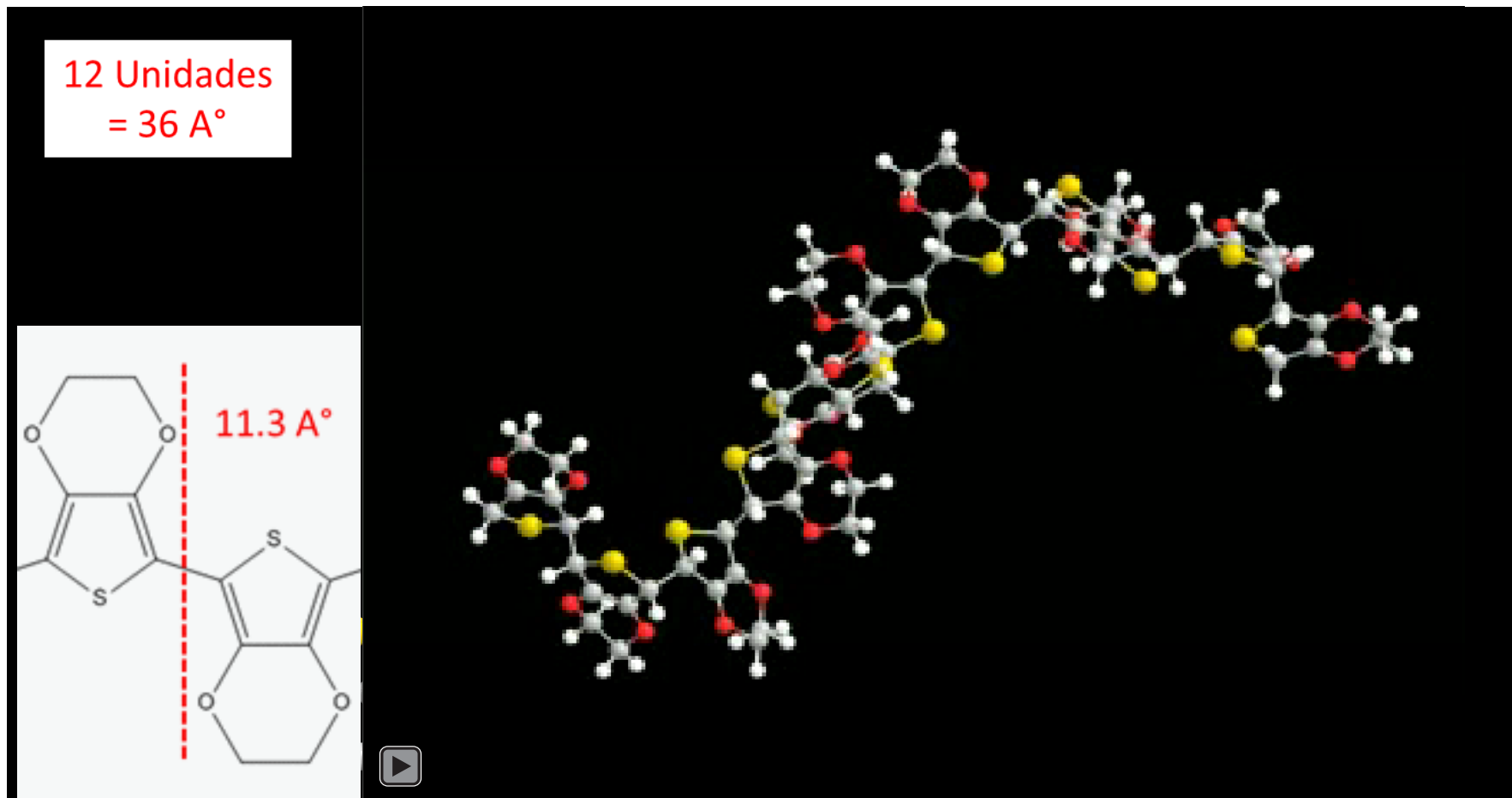


Figura 10. ☺ Representación en el espacio de una cadena polimérica del poli(3,4-etilendioxitiofeno) formado por 12 unidades de monómeros.

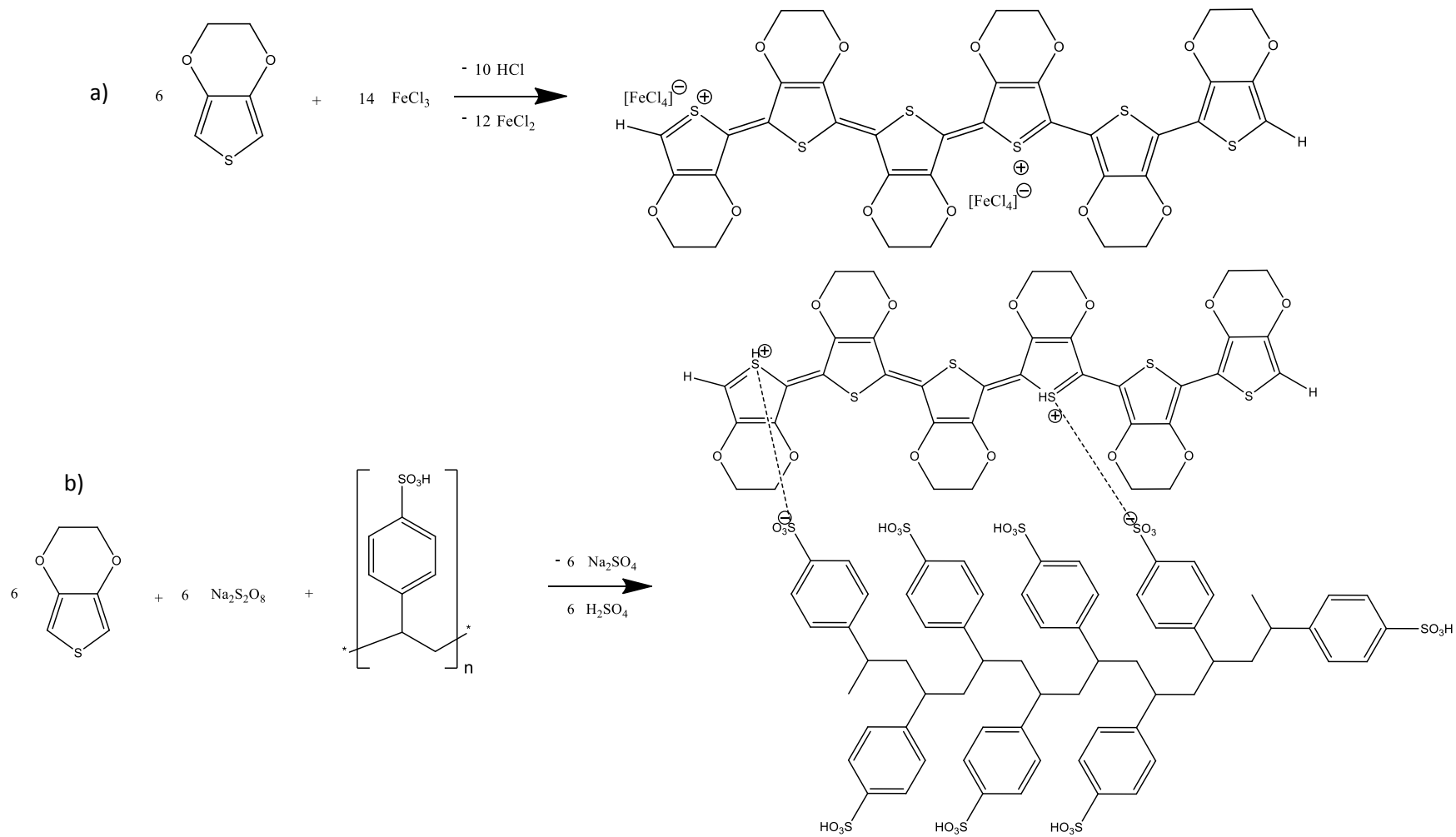


Figura 11. Esquemas de reacción de la síntesis por vía oxidativa del poli(3,4-etilendioxitiofeno). a) A partir de cloruro férrico, PEDOT: FeCl_4 ; b) a partir de persulfato de amonio, PEDOT:PSS.

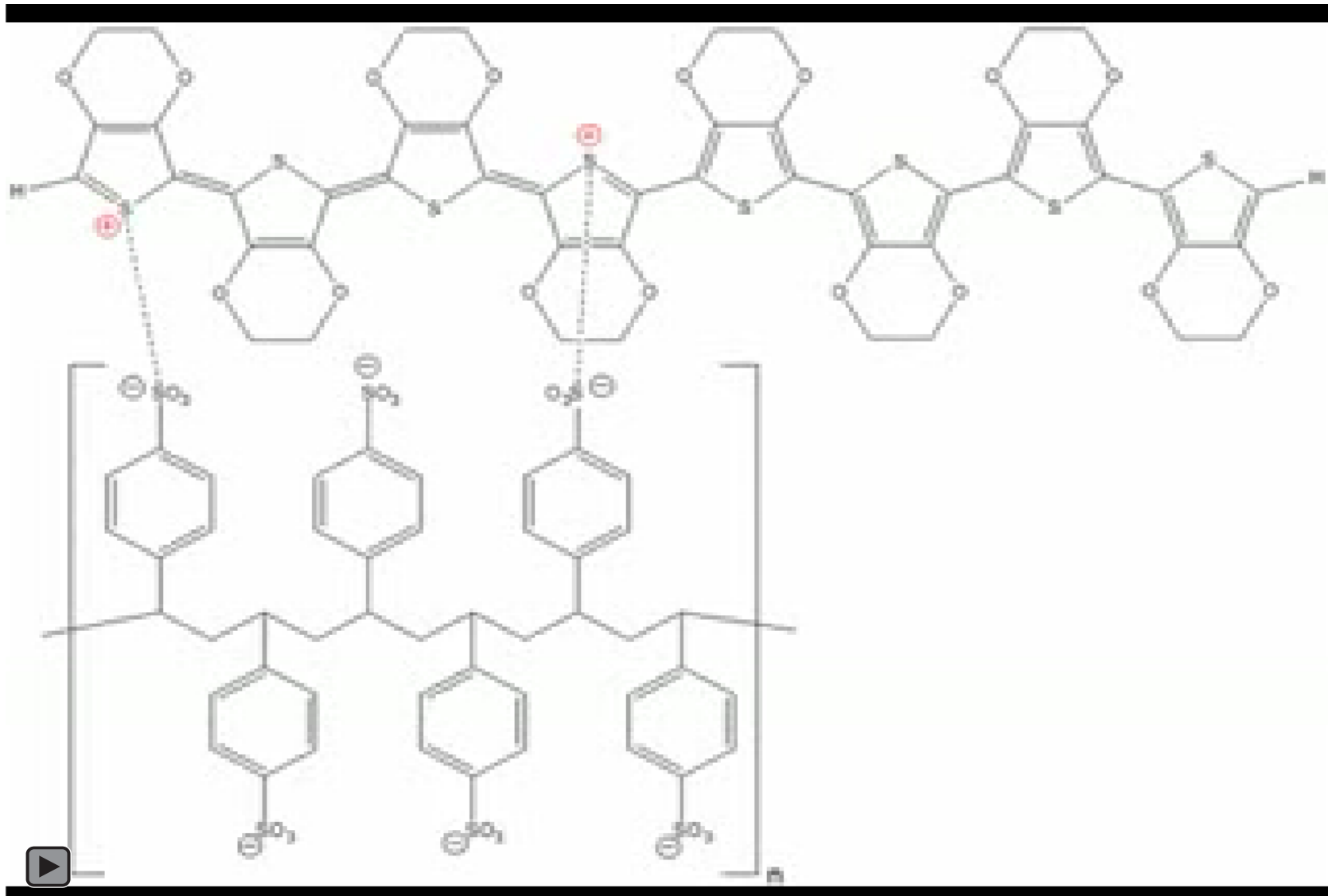


Figura 12. Ⓢ Secuencia que describe parte del mecanismo del desplazamiento de un electrón a lo largo de una molécula de PEDOT:PSS, donde se muestra el cambio en la alternancia de la estructura π -conjugada.

Si observamos en la **Figura 12**, se representa la secuencia de como los electrones π de la estructura del polímero, van recorriendo la cadena, partiendo de la inserción de carga positiva que hace el dopante sobre la misma cadena de PEDOT y hasta otro punto de inserción. Al generarse una diferencia de potencial, los electrones de las dobles ligaduras se separan ocupando espacios adyacentes donde hay ligaduras sencillas, desestabilizando así a las dobles ligaduras contiguas, promoviendo que estas también separen sus electrones. Así la alternancia de las ligaduras cambia, donde había ligaduras sencillas ahora hay ligaduras dobles y donde había ligaduras dobles ahora hay sencillas, permitiendo así que bajo esta diferencia de potencial eléctrico nuevamente se de este mecanismo, restituyendo la estructura original de la cadena.

Este mecanismo de conducción lleva implícito un cambio en el estado de oxidación de la molécula de PEDOT, más aún implica que la molécula tiene la capacidad de oxidarse y reducirse químicamente de forma reversible, pudiendo con ello emplearse en otros campos de la tecnología [74, 88-94]. Esto también tiene una serie de implicaciones en cuanto a la síntesis del PEDOT y de los ICP's en general, incidiendo así en sus propiedades eléctricas.

Sin embargo, este tipo de estudios no se ha llevado a cabo tan extensamente en el PEDOT. Pero si en otros polímeros, como la polianilina o PANI, a través de la cual se infieren muchas características de otros polímeros conductores, los cuales se piensa se comportarán de forma análoga a la PANI.

Así, para el caso de propiedades antioxidantes, M. Gizdavic-Nikolaidis y coautores [89] reportan que han probado la actividad antioxidante de algunos polímeros conductores basados en poli(anilina) como la PANI:Lignina, PANI:ácido sulfónico y de otros como el poli(pirrol), empleando α,α -diphenyl- β -picrylhydrazyl o DPPH como fuente de radicales, con muy buenos resultados.

Por su parte, P. A. Kilmartin y coautores [93], ha llevado a cabo un estudio similar apoyándose en técnicas como la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica o EPR y la resonancia magnética nuclear o NMR. En este estudio los autores, usando PANI y poli(pirrol) como ICP's, con una fuente de radicales como el DPPH, encontraron por estas técnicas espectroscópicas que los ICP's, principalmente la PANI se oxidan al entrar en contacto con el DPPH. Más aún, tanto el monómero de anilina como su polímero la PANI tienen la capacidad de reaccionar con los radicales formados a partir de la DPPH; sin embargo, la rapidez de reacción del monómero de anilina es significativamente menor a la rapidez de reacción mostrada por la PANI.

D. Zhang y coautores emplean un compósito de PANI:alúmina disperso en una resina epóxica, como recubrimiento para prevenir la corrosión, dadas las propiedades redox de la PANI, que funcionaría como un electrodo de sacrificio [94].

Dionisio Posadas y coautores [92], establecieron un modelo termodinámico que trataba de explicar el fenómeno de óxido-reducción o redox en la PANI. En este artículo explican que es necesario cumplir con algunos pasos que forman parte del mecanismo redox; así se explicaría la capacidad de los ICP's para oxidarse y reducirse reversiblemente. Este mecanismo se resume en los siguientes pasos:

- a) Cambios conformacionales del ICP, que están relacionados con su peso molecular, microestructura y distribución en el espacio.
- b) Entradas o salidas de moléculas, incluidas las moléculas de solventes, iones o los radicales formados como los del DPPH, que conllevan un cambio en el estado de hinchamiento del ICP.
- c) Inyección o eyección de especies químicas desbalanceadas como iones o radicales que se unen al ICP.
- d) Inyección o eyección de especies químicas desbalanceadas como iones o radicales que mantienen la electroneutralidad del ICP.

Este trabajo demuestra mediante conceptos termodinámicos que los ICP's tienen una naturaleza polielectrolítica, esto es que no solo pueden atrapar radicales libres, sino también iones, y que dicha naturaleza polielectrolítica puede interferir en la determinación del valor de potencial redox, al modificar variables como la concentración de iones o el pH del medio.

Esta actividad redox también se emplea en la catálisis [45, 95, 96]. Por ejemplo en su tesis doctoral de la Universidad de Alicante, Joaquín Arias Pardilla emplea electrodos hechos de PANI y PANI-platino como catalizadores en la oxidación del metanol [95].

El mismo fenómeno que permite a los ICP's, como el PEDOT y la PANI, emplearse como antioxidantes e inhibidores de corrosión, debido a sus propiedades redox, les permite también funcionar como polielectrolitos intercambiadores de iones en electrodos, abriendo sus aplicaciones en ventanas electrocrómicas [18, 25, 33, 55, 97-107], fotovoltáicos [20, 23, 98, 108-110], almacenamiento de energía en baterías y celdas galvánicas [27, 90, 91, 111-117].

Como dispositivos electrocromicos, los polímeros conductores pueden emplearse como parte de los electrodos y las superficies electroactivas, **Figura 4**. Para que pueda manifestarse el cambio de color del dispositivo, se requiere de dos materiales electroactivos que puedan establecer un par redox; cada material electroactivo estará a cada lado del electrolito sobre el sustrato o el electrodo y, así, mientras uno se reduce otro se oxida, cambiando ambos de color [33]. Estos materiales electrocromicos pueden ser cerámicos, orgánicos, poliméricos o combinaciones entre ellos.

T. H. Lina y colaboradores trabajaron en una combinación de dos polímeros conductores muy comunes como la PANI como ánodo electrocrómico y el PEDOT como cátodo electrocrómico [104].

En la tesis de licenciatura de Rosario Suárez Reyes [118], se observa que al hacer pasar la corriente eléctrica a través de un dispositivo electrocrómico basado en PANI y WO_3 -PEDOT, la PANI cambia de color verde claro a azul oscuro, y el WO_3 -PEDOT, de su característico color azul a un azul más intenso. Si uno invierte el sentido de la corriente eléctrica, la PANI pasa de azul a amarillo claro y el WO_3 -PEDOT palidece su color azul hasta casi transparentarse. Al dejar de hacer pasar la corriente, las coloraciones de los electrocrómicos vuelven a su color original.

Una celda construida solamente con PANI y PEDOT sobre sustrato de PET/ITO, empleando un electrolito polimérico sólido de litio, tendría un comportamiento similar, el cual se hace aún más evidente si esta celda se trabaja como un letrero estático, **Figura 13**. Así cuando la celda está en estado neutro se muestra transparente y aparentemente no hay ninguna letra o forma grabada, pero cuando a dicha celda se le hace pasar corriente, las letras se oscurecen y el fondo se aclara. Por otro lado al invertir la corriente el fondo se oscurece y la letras se aclaran. Este efecto se logra pintando sobre cada sustrato de PET/ITO las letras y el fondo en forma alternada y de la misma tonalidad; esto es una hemicelda y tiene fondo pintado de PANI con letras de PEDOT y la otra hemicelda tiene el fondo pintado con PEDOT con letras de PANI.



Figura 13. Celda electrocrómica empleada como letrero estático de PET / ITO / PEDOT:PSS // Polielectrolito // PANI:PSS / ITO / PET en estado neutro (transparente), al hacer pasar corriente con el fondo claro y al invertir la corriente con el fondo oscurecido.

Estos cambios se logran gracias a que los iones del electrolito viajan a través de este medio hasta adherirse o separarse de las capas electrocrómicas. Al tener hemiceldas con materiales redox, no es necesario tener conectado el dispositivo electrocrómico a la fuente de poder todo el tiempo, para que este dispositivo permanezca en el cambio de color, por lo que solo basta aplicar la diferencia de potencial por un corto tiempo. Al cabo de cierto tiempo la parte oxidada tratará de reducirse, así como la parte reducida tratará de oxidarse para volver ambas a su estado neutro. Para que suceda esto pueden pasar varias horas.

Si nosotros pudiéramos medir la diferencia de potencial generada por este fenómeno en donde el dispositivo electrocrómico regresa a su estado original desconectado de la fuente de poder, veríamos que esta diferencia sería la misma que la diferencia establecida entre ambos pares redox de los materiales electrocrómicos puestos en cada una de las hemiceldas. Así, en el caso de la celda de la **Figura 13**, se puede generar un voltamperograma cíclico que permita medir la diferencia de potencial entre la reacción de oxidación de la PANI y la de reducción del PEDOT. Se muestra en la **Figura 14** este análisis voltamperométrico donde la diferencia de potencial entre la oxidación de la PANI y la reducción del PEDOT es de 1.2 volts.

Así, este dispositivo, al aclararse sin ayuda de una fuente, nos estaría entregando 1.2 volts durante todo el tiempo que durara el proceso. Esto es el principio de una batería recargable.

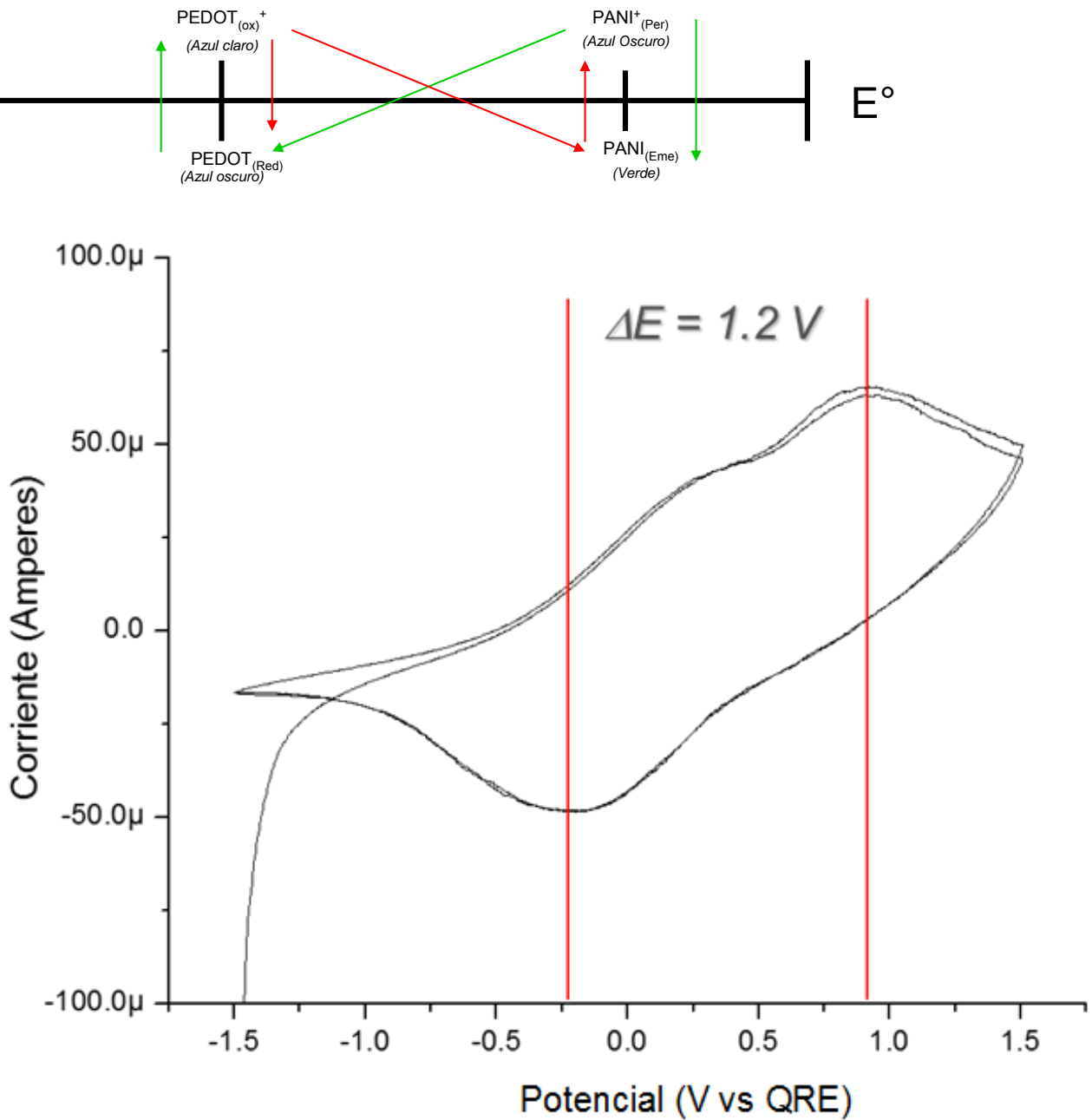


Figura 14. Voltamperometría cíclica de una celda electrocrómica de PET / ITO / PEDOT:PSS // Polielectrolito // PANI:PSS / ITO / PET, mostrando la diferencia de potencial de 1.2 Volts entre los pares redox de PEDOT:PSS y PANI:PSS.

Cabe resaltar la importancia del electrolito en las celdas electrocrómicas. Este material, al contener iones dispersos, generalmente de litio, permite el almacenamiento de energía y la lenta recuperación de los materiales electrocrómicos, una vez que han sido estimulados, permitiendo que se mantenga la coloración clara u oscura del dispositivo, **Figura 13**.

Margolis [43] define a los electrolitos sólidos o polímeros iónicamente conductores como sistemas poliméricos o mezclas de estos, que tengan una alta conductividad iónica. Más aún, determina que, sin importar la naturaleza de estos materiales, todos comparten entre sí dos características en común:

- La primera es que el polímero o polímeros no presentan conductividad iónica, ni eléctrica por sí solos, por lo que deben ser dopados o mezclados con otros compuestos.
- La segunda es que estas mezclas o polímeros dopados resultantes presentan una alta conductividad eléctrica, similar a la que presentan los electrolitos dispersos en medios líquidos.

Margolis también comenta que si la conductividad de un electrolito sólido está gobernada por un simple mecanismo de difusión, puede aplicarse el concepto de difusión proveniente de la Ley de Stokes y de movilidad electrónica a partir de las relaciones de Nernst-Einstein. Así, se puede definir la difusión iónica a partir de la siguiente expresión:

$$\mathcal{D} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}$$

Donde \mathcal{D} es la constante de difusión, r es el radio del ion, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en Kelvin, y η es la viscosidad del medio.

Por su parte la ecuación de Nernst-Einstein se describe como sigue:

$$\sigma = \frac{z^2 \cdot F^2 \cdot c \cdot (\mathcal{D}_+ + \mathcal{D}_-)}{R \cdot T}$$

Donde c es la concentración de los iones disociados en movimiento, z es la carga de los iones, F es la constante de Faraday (96485.3365 s A / mol), \mathcal{D}_+ y \mathcal{D}_- son los coeficientes de difusión de las dos especies en movimiento (anión y catión).

Al conjuntar ambas ecuaciones tenemos un modelo que predice la conductividad eléctrica en función de la viscosidad del medio, el radio del ion en movimiento y su concentración en el medio:

$$\sigma = \frac{z^2 \cdot F^2 \cdot c}{N_A \cdot 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}$$

Donde N_A es el número de Avogadro. Pero también es posible llegar a la expresión de la movilidad electrónica para cualquier partícula cargada, donde Z es la carga de la partícula, e es la carga del electrón:

$$\mu = \frac{Z \cdot e \cdot \mathcal{D}}{k \cdot T}$$

Si bien el comportamiento de los polímeros que forman parte de los electrolitos sólidos se describe prácticamente con estas relaciones, el comportamiento eléctrico de los polímeros inherentemente conductores es mucho más complejo y dependiente de varios factores.

Pero, para poder conocer las variables que afectan el proceso de conducción eléctrica en los polímeros inherentemente conductores, sería necesario hacer un sinnúmero de estudios. Como se mencionó, uno de los polímeros inherentemente conductores más estudiados es la polianilina y, a través de estos estudios, se infiere el comportamiento de otros polímeros inherentemente conductores como el polipirrol y el PEDOT [16, 29, 43, 53, 58, 59, 73, 119-130]. Uno de los primeros y más concisos estudios realizados al respecto fue llevado a cabo por MacDiarmid y colaboradores para las Fuerzas Navales de los Estados Unidos [59]. En este estudio, los autores enfatizan todos los aspectos que influyen en la conductividad eléctrica de los polímeros inherentemente conductores. Este tipo de estudio lo retoman y amplían varios años después Bhadra y colaboradores [61].

Al hacer una recapitulación de ambos estudios podemos englobar que la conductividad eléctrica de la polianilina, en lo particular, y de los polímeros inherentemente conductores, en general, ***se puede atribuir a tres causas principales: ambientales, químicas y de procesamiento***, las cuales a su vez tienen diferentes particularidades.

3. CAUSAS AMBIENTALES QUE AFECTAN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE UN POLÍMERO CONDUCTOR

Son aquellas condiciones del medio ambiente, en el cual estén trabajando los polímeros inherentemente conductores, que afectan su desempeño. Estas causas se abordan generalmente como parte de las pruebas de envejecimiento que sufren los polímeros:

- Temperatura [29, 43, 61, 131, 132]: la conductividad eléctrica se incrementa conforme la temperatura aumenta. El mayor incremento de la conductividad lo encontramos desde temperaturas por debajo de la ambiente, a partir de que se pasa la temperatura ambiente, el incremento es discreto hasta la temperatura de descomposición del polímero, como el caso del polipirrol, o incluso se manifiesta como un descenso en la conductividad como en el caso de la polianilina. Todo esto obedece a la Ley de Mott de la dependencia de la conductividad en función de la temperatura [73, 132], donde σ es la conductividad eléctrica en S/cm, T la temperatura en kelvin. Los parámetros σ_0 y T_0 son dependientes de otras constantes y están asociados a la conductividad máxima que el sistema puede alcanzar y a la energía de activación. Estos se pueden consultar para PANI y polipirrol en la **Tabla 3** y se encuentran graficados en la **Figura 15**. La ley de Mott se escribe:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^M}$$

Tabla 3. Constantes para el cálculo de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para la polianilina (PANI:DBSA) y el polipirrol (PPy:DBSA) dopados con ácido dodecil bencensulfónico y el poly(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT:PSS) dopado con el ácido poli(p-estiren sulfónico). Intervalo de temperatura de 20 K a 300 K [73, 132].

Parámetro	PANI	PPy	PEDOT
M	0.25-0.31	0.5	0.5
σ_0 (S/cm)	1.28-4.2	5.3-6.2	2.8-4.0
T_0 (K)	5400	3200-3800	99-199

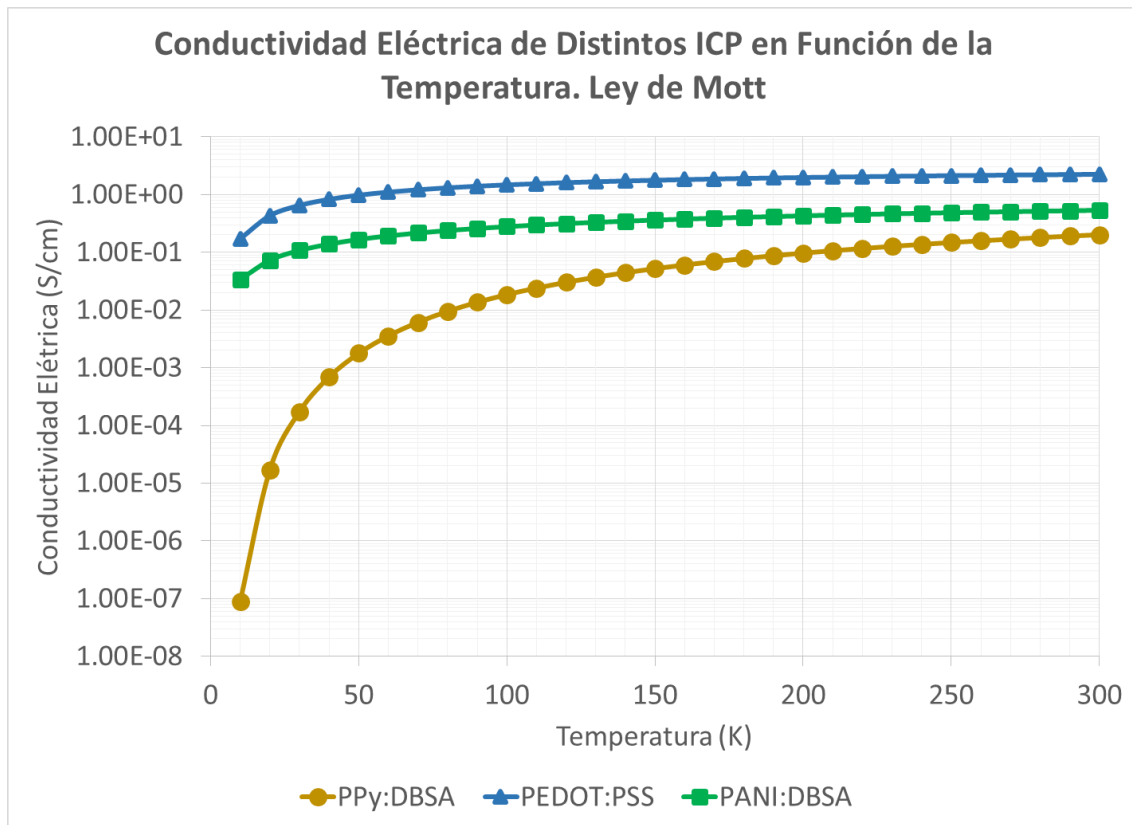


Figura 15. Conductividad eléctrica de distintos polímeros en función de la temperatura de trabajo, conforme a la ley de Mott para la temperatura.

- Humedad: conforme mayor sea la humedad ambiente, la conductividad eléctrica disminuye, debido a que muchos de los polímeros son higroscópicos, sobre todo si contienen sales o dopantes ácidos poliméricos como el p-estiren sulfonato de sodio o PSS. Esto se debe a que la humedad interrumpe el paso de la corriente eléctrica al estar retenida sobre los polímeros. En pruebas de envejecimiento, esto es conductividad eléctrica vs tiempo a distintas humedades relativas; a menor humedad relativa, menor la pendiente de decremento de la conductividad en el tiempo, **Figura 16**.

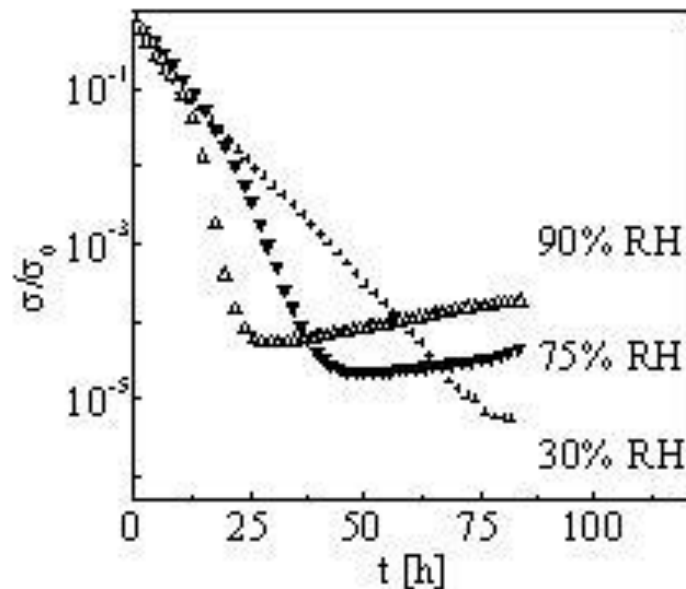


Figura 16. Prueba de envejecimiento y conductividad eléctrica de la PANI:HCl en función del tiempo a distintas humedades relativas.

4. VARIABLES ESTRUCTURALES Y QUÍMICAS QUE AFECTAN LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE UN POLÍMERO CONDUCTOR

Estas causas conciernen a parámetros, condiciones y componentes relacionados con la síntesis, estructura molecular, agentes dopantes, empleados en los ICP [16, 29, 43, 53, 58-60, 73, 119-130]. De la bibliografía consultada destacan los trabajos de MacDiarmid y de Bhadra [61, 133], quienes las engloban en las siguientes cuatro causas:

- **Peso Molecular del Polímero:** La medición del peso molecular de un ICP no es frecuente. A pesar de ello, diversos autores lo han medido por técnicas como la cromatografía por permeación en gel o GPC y el tamaño de partícula, tanto para la PANI como para el PEDOT [59, 61, 73, 123, 127, 128, 134, 135]. Sin embargo, pocos de estos trabajos relacionan el peso molecular del ICP con su conductividad eléctrica [59, 61, 73, 128]. Entre mayor sea el peso molecular del ICP mayor es la conductividad eléctrica hasta un cierto peso. Esto se debe a que se requiere de un número finito de unidades monoméricas para tener una mayor relación volumen/área de la molécula y, así, tener un polímero lo más largo posible pero distendido; más allá de este peso el polímero empieza a torcerse sobre sí mismo exponiendo menor área y, por lo tanto, teniendo menores puntos de contacto, **Figura 17**. Por último, como en el caso de la polianilina, algunos ICP llegan a formar redes o ciclos que cortan la alternancia de la estructura π -conjugada, disminuyendo la conductividad eléctrica, **Figura 18**.

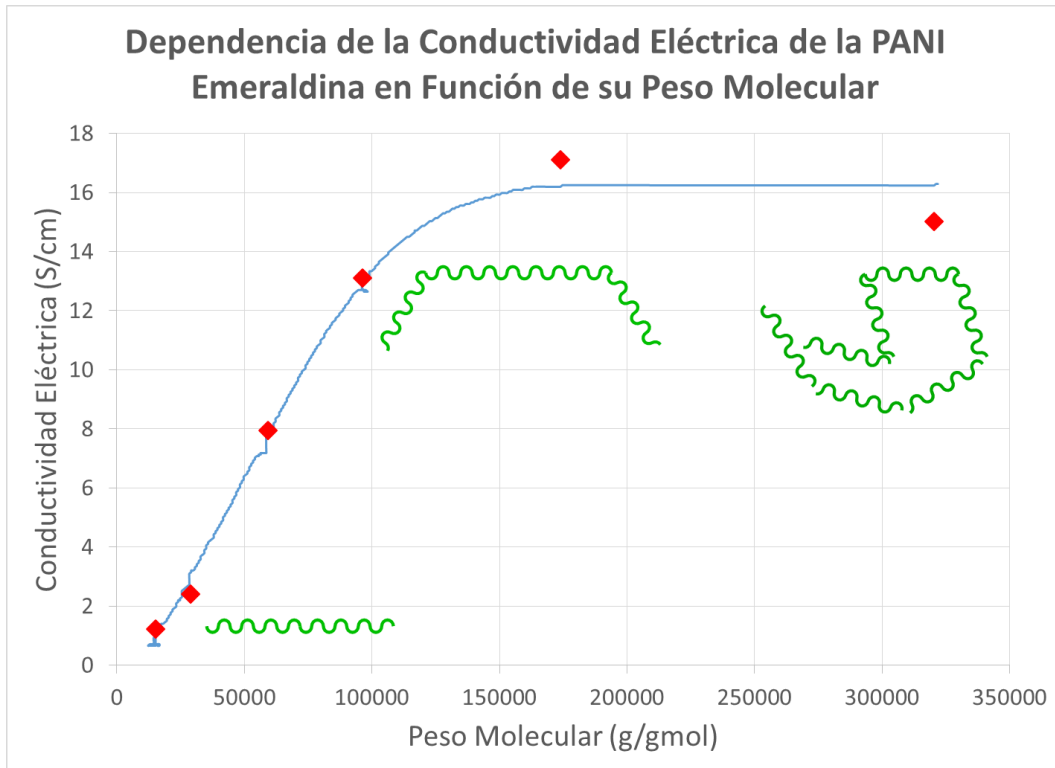


Figura 17. Conductividad eléctrica de PANI:HCl emeraldina en función de su peso molecular, [59].

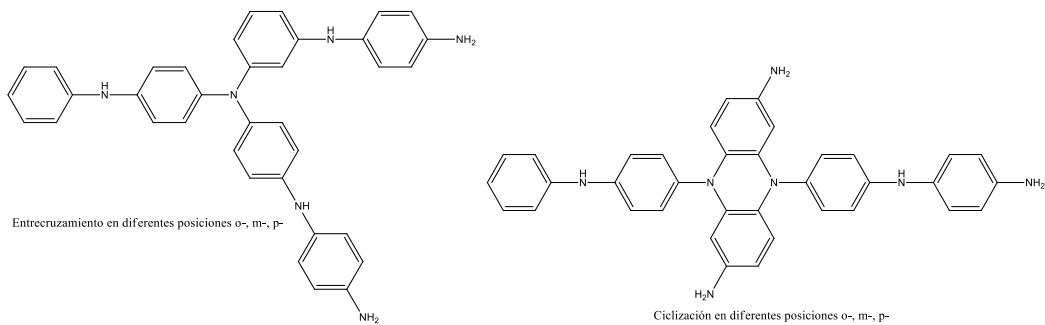


Figura 18. Representaciones esquemáticas de la polianilina en redes y ciclada, [59].

- Porcentaje de Cristalinidad y Espacio Intermolecular [44, 59, 61, 127, 128]: La cristalinidad en un polímero se manifiesta en dominios en donde se alinean y ordenan las moléculas. Estos dominios se observan por DRX en señales por debajo del valor de 15° y alrededor de 25° en 2θ , o por técnicas calorimétricas o a partir de cálculos por métodos de contribución de grupos [136], dependiendo del polímero del que se trate. Entre mayor sea la cristalinidad mejor conductor se vuelve, ya que el camino que recorren los electrones es menos sinuoso. Al ordenar las moléculas, estas se empaquetan mejor, reduciendo el espacio libre y con ello aumentando el número de puntos de contacto.
- Estado de Oxidación y Arreglo Molecular: Para los polímeros inherentemente conductores, en especial para la polianilina, es muy relevante su estado de oxidación. Al referirnos a su estado de oxidación, hablamos de su capacidad de aceptar o donar electrones y de cómo este balance cambia el arreglo que guardan las especies o los grupos funcionales químicos dentro de la molécula del ICP, y cómo esto afecta su estructura π -conjugada y con ello su conductividad eléctrica [16, 18, 29, 38, 44, 49-53, 58, 59, 61, 69, 96, 129, 135, 137-141]. En el caso de la polianilina se observan tres fases, la pernigranilina de color café oscuro, que es la fase completamente oxidada, la leucoemeraldina de color amarillo, que es la fase reducida, y la emeraldina verde, que es una fase intermedia, **Tabla 4** [59, 95].

Tabla 4. Estructura y estados de oxidación de la polianilina, [59].

Nombre / Color	Relación “y”	Estado de Oxidación
Pernigranilina	y = 1	Oxidado
Emeraldina	0 < y < 1	Intermedio (fase conductora)
Leucoemeraldina	y = 0	Reducido

Previamente mencionamos que los polímeros inherentemente conductores son buenos antioxidantes y protectores contra la corrosión [89, 93], propiedades derivadas de su capacidad redox. Los cambios en el estado de oxidación se favorecen a partir de:

- Su proceso de síntesis. Para los métodos químicos de síntesis por vía oxidativa se emplean agentes oxidantes. Estos compuestos como el APS, a la vez que generan radicales para la polimerización, cambian el estado de oxidación de la especie en formación. MacDiarmid y colaboradores [59], llevaron a cabo un experimento generando un perfil de potencial vs tiempo de síntesis, en la cual se observa que al inicio el potencial se incrementa, indicando la oxidación de la anilina, para formar pernigranilina, de ahí que la curva de potencial decae, dando paso a la formación de la emeraldina, **Figura 19**. La cantidad de agente oxidante respecto del monómero determinará la relación de especies en estado oxidado – reducido que guardarán entre sí dentro de la molécula.

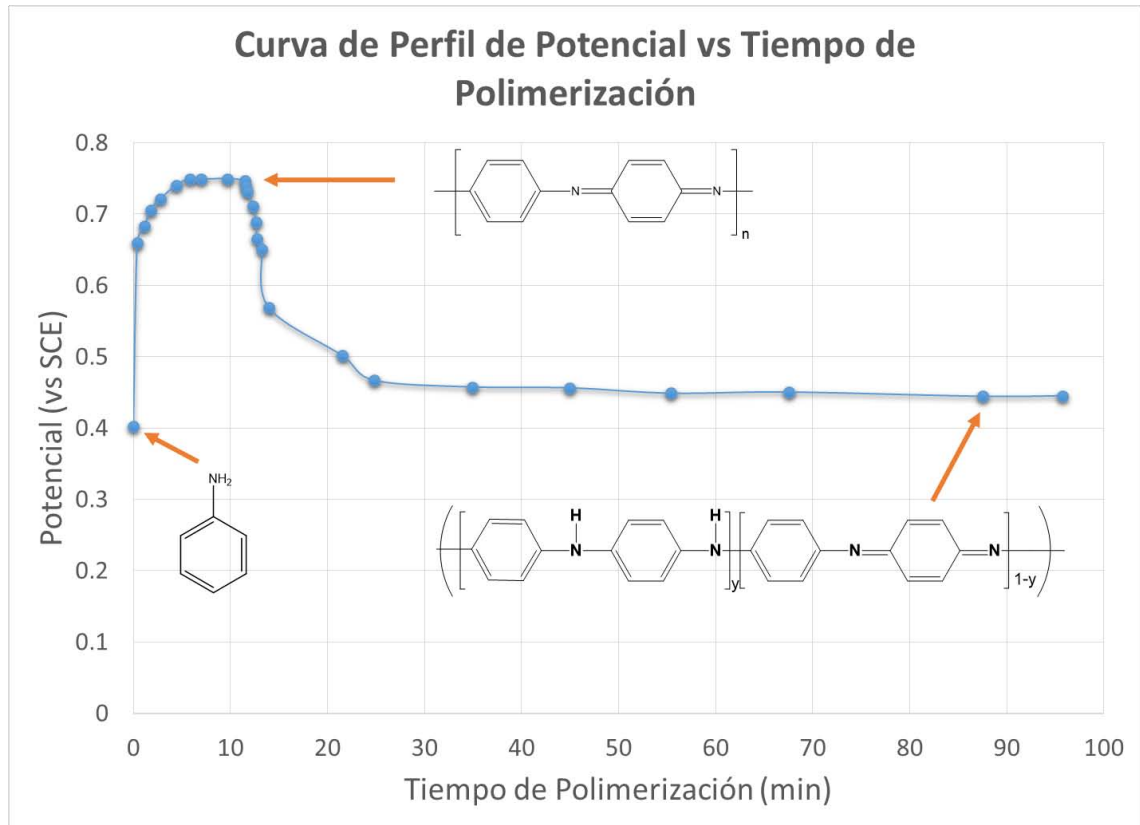


Figura 19. Curva del perfil de potencial vs el tiempo de polimerización para la mezcla de síntesis con anilina para formar PANI:HCl empleando persulfato de amonio como agente oxidante, [59].

- Generar deliberadamente una diferencia de potencial, ya sea inducida por medios químicos agregando un oxidante o reductor, o haciendo pasar una corriente eléctrica o electroquímicos. Esta transformación puede ser reversible como en el caso de los dispositivos electrocrómicos o permanente, para el caso de un material que ha rebasado su capacidad de oxidación o reducción y entre en un estado de descomposición.

- Tipo y Concentración de Dopante [16, 29, 38, 44, 49-53, 58-66, 68-70, 81, 82, 96, 111, 119, 141-157]: Esta causa, junto con el estado de oxidación, son dos de los temas de estudio más recurrentes. La razón, por un lado, es la facilidad de cambiar de dopante, al haber una amplia familia de ellos y, por otro lado, debido a que esta variable junto con el tipo de síntesis son las que más impactan, incluso en varios órdenes de magnitud a la conductividad eléctrica. El dopante, como se vio anteriormente, **Figura 12**, genera un desorden o deslocalización en la estructura π -conjugada del ICP. Esto favorece una mejor movilidad de los electrones en la cadena. Generalmente se emplean dopantes en forma iónica, con carácter ácido o derivados de ellos, ya sean de Lewis como el BF_4^- , PF_6^- [60] o de Brönsted como el HCl y el H_2SO_4 , o los derivados del ácido sulfónico como el ácido poli(p-estiren sulfónico) [59, 61, 63, 104, 124]. También se ha asociado que entre mayor sea la acidez del dopante o del medio en el que se sintetiza el ICP, se incrementa sustancialmente su conductividad eléctrica [59, 61]. Esto va en relación a la concentración del ácido; como se recuerda, el pH es una forma de medir la concentración de grupos H^+ en el medio disperso; así, a menor pH, mayor concentración y, por ende, más puntos de deslocalización en la cadena del polímero que llevan a una mayor labilidad de los electrones y, por ello, mejor conductividad eléctrica [59, 61]. MacDiarmid y sus colaboradores llevaron a cabo un estudio en el que relacionaban el pH del medio de síntesis con la conductividad final del sistema PANI:HCl.

Se encontró que conforme se reduce el pH, la conductividad eléctrica de la PANI:HCl se incrementaba en varios órdenes de magnitud entre los valores de pH de 4 y 1, **Figura 20**. Esto, como se mencionó, se explica porque es posible generar más puntos de deslocalización de electrones. Sin embargo, como se aprecia en la **Figura 20**, por debajo de valores de pH de 1 la conductividad eléctrica del ICP:Dopante resultante se mantiene casi constante. Esto es que todo dopante llega a una concentración límite de mejora en la conductividad eléctrica, debido a impedimentos estéricos que no permitan la inclusión de más moléculas de dopante cercanas a las cadenas del ICP.

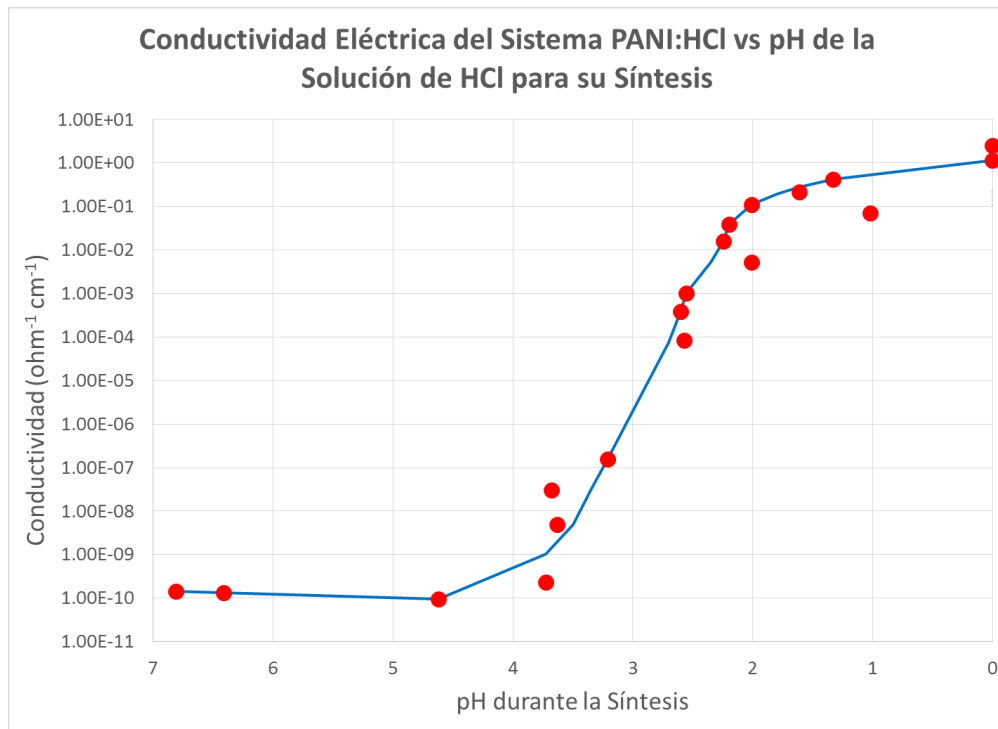


Figura 20. Gráfica de conductividad eléctrica en función del pH para la formación del sistema PANI:HCl empleando persulfato de amonio como agente oxidante, [59].

Como se puede apreciar, el conocer la concentración o la relación idónea del dopante nos permite incrementar en órdenes de magnitud la conductividad eléctrica. Pero también el tipo de dopante nos da esa magnitud de cambio en la conductividad eléctrica. Esa es la razón por la cual se busca constantemente seleccionar al mejor dopante. A este respecto, procede de forma análoga a buscar el ácido con mayor pKa o fuerza ácida o, en este caso, la capacidad de desestabilizar a la estructura π -conjugada de la molécula de ICP. Heeger y coautores trabajaron modificando el tipo de dopante empleado para la síntesis de PEDOT [60]. Emplearon dos derivados de ácidos de Lewis BF_4^- , PF_6^- y uno de ácido de Brönsted CF_3SO_3^- . En este estudio que llevaron a cabo a distintas temperaturas, encontraron que para el sistema PEDOT: PF_6^- la conductividad eléctrica era al menos un orden de magnitud por encima de la de los otros dopantes. Sin embargo, se observó también que con el incremento de conductividad eléctrica disminuyó la estabilidad térmica del sistema PEDOT: PF_6^- en relación a los otros sistemas de dopantes, como se aprecia en la **Figura 22**. Esto es recurrente en distintos sistemas y conlleva un problema, ya que si se desea incrementar la conductividad eléctrica de los ICP, otra propiedad resultará afectada. No solamente es la estabilidad térmica la que llega a presentar este problema sino también la solubilidad.

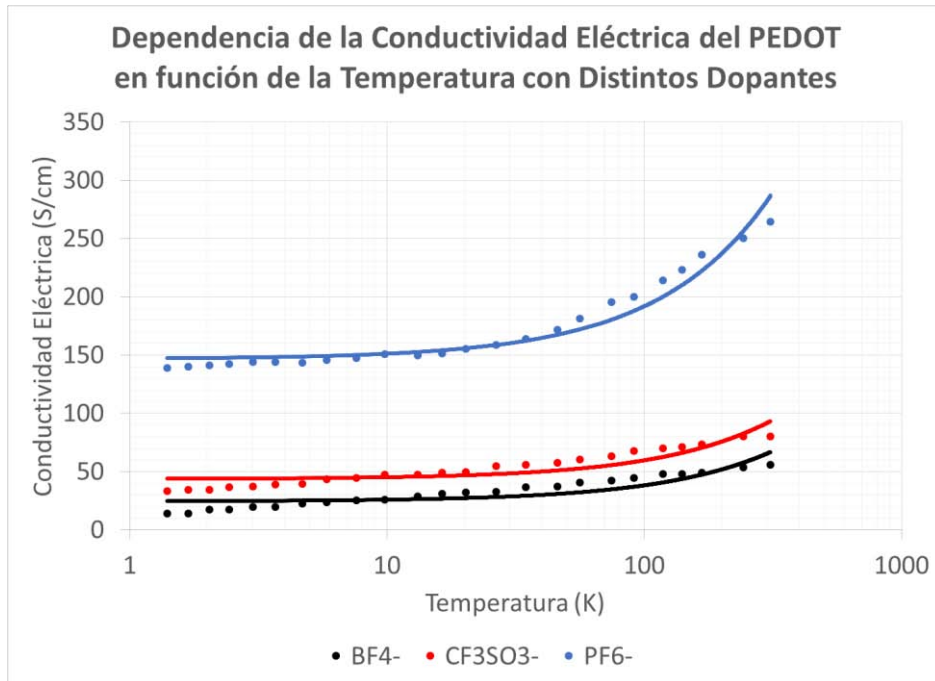


Figura 21. Gráfica conductividad eléctrica del PEDOT en función de la temperatura empleando distintos agentes dopantes.

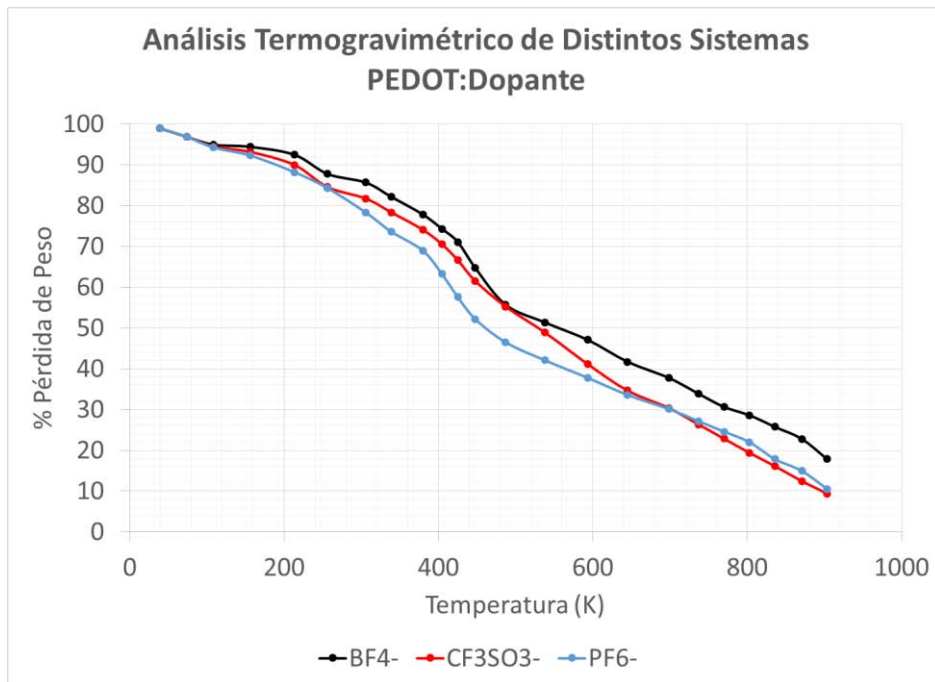


Figura 22. Análisis termogravimétrico TGA de los sistemas PEDOT:Dopantes de la **Figura 21**.

Por ejemplo, el sistema PEDOT:HCl presenta una conductividad eléctrica equivalente a la que presenta el sistema PEDOT:PSS, pero es más frecuente emplear éste último debido a su mejor solubilidad en medios acuosos, lo que lo hace idóneo como tinta para aplicaciones como electrodo transparente [13, 29, 56, 57, 73, 83-87, 97, 109, 158, 159]. Más aún, está el problema de la estabilidad térmica como se aprecia en la **Figura 23**, donde el PEDOT:PSS es térmicamente menos estable que el PEDOT:HCl, pero por su capacidad de mantener al PEDOT en solución, el PSS se sigue empleando.

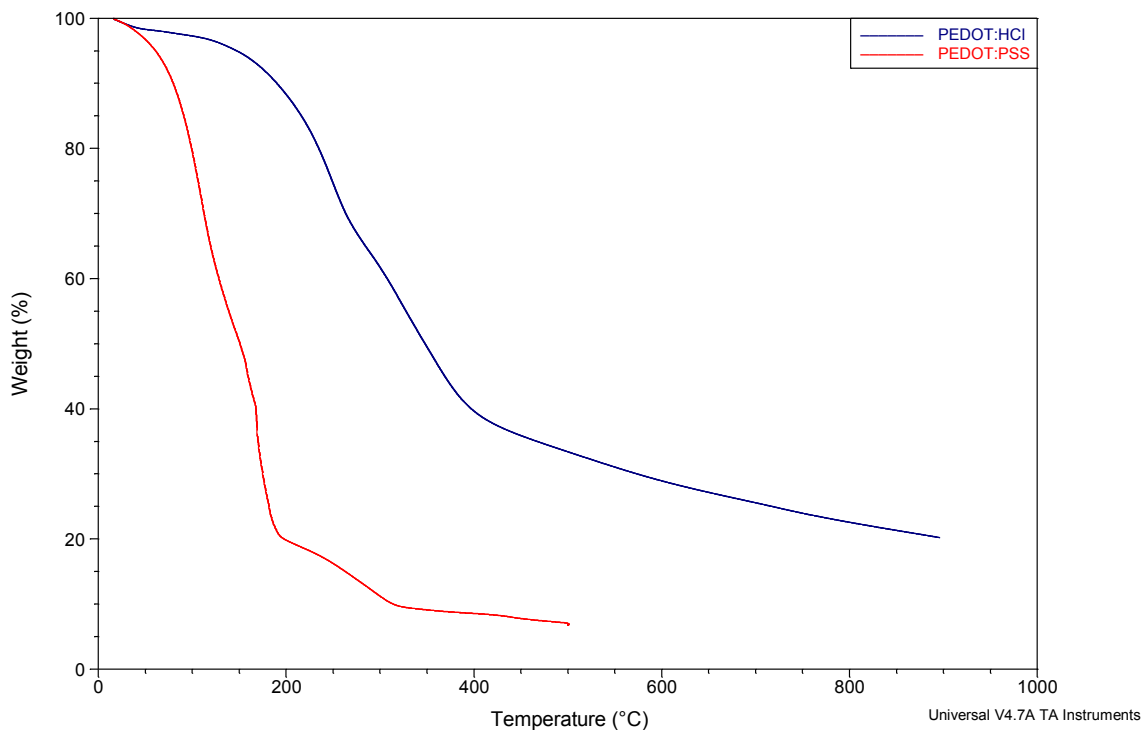


Figura 23. Análisis termogravimétrico TGA de los sistemas PEDOT:HCl y PEDOT:PSS.

Como se puede apreciar, los dopantes no sólo sirven para desestabilizar la estructura π -conjugada de los ICP, y con ello incrementar su conductividad eléctrica, sino que le brindan otras propiedades que los ICP no poseen. Entre estas propiedades están la estabilidad térmica y mecánica, su capacidad de mezclarse con otras matrices o dispersarse en diversos fluidos, propiedades especiales como carácter magnético, electro-activo, biocompatibilidad, propiedades electroreológicas, etc. Pan y colaboradores [160], abordan este tema, tratando de clasificar los tipos de dopante empleados para los polímeros conductores. En su trabajo considera más el problema desde el punto de vista mecánico-geométrico, en donde consideran que los dopantes son plantillas nanoestructuradas que darán forma a la cubierta de polímeros inherentemente conductores. Así, clasifican a las plantillas como suaves y duras. Las plantillas suaves provienen de materiales que no presentan rigidez y generalmente son el resultado de una síntesis en fase dispersa, ya sea emulsión o dispersión. En esta categoría entran los dopantes ácidos inorgánicos, orgánicos y poliméricos, así como las nanopartículas metálicas y de algunos óxidos de metales de transición, como plata, cinc y hierro. Las plantillas duras son aquellas que se forman de materiales nanoestructurados con propiedades mecánicas mejoradas respecto de los ICP. Estos pueden ser derivados de silicoaluminatos, y nanoestructuras de carbono. En la **Tabla 5** se muestran algunos ejemplos de sistemas ICP:Dopantes nanoestructurados.

Tabla 5. Ejemplos de sistemas ICP:Dopantes nanoestructurados.

Material Nano Estructurado	Referencia
Polianilina	
PANI:Montmorilonita	[143, 147-149, 161, 162]
PANI:Nanotubo de Carbon Multiple Pared	[140, 163-165]
PANI:Fulereo	[166]
PANI:Óxido de Grafeno	[164, 167]
PANI:ZnO	[168]
PANI:Fe ₂ O ₃	[169]
PANI:PSS:Fe ₃ O ₄	[170]
PANI:Ag	[105, 171]
PANI:Al ₂ O ₃	[94, 172]
PANI:SiO ₂	[173-175]
PANI:Atapulgita	[151, 153]
PANI:Haloisita	[66, 152, 156, 157]
PANI:Zeolita	[68, 176]
Poli(3,4-etilendioxitiofeno)	
PEDOT:Haloisita	[81, 82]
PEDOT:Montmorilonita	[142]
PEDOT:Carbon Nano Onion	[86]
PEDOT:PSS:MgO:PANI	[158]
Polipirrol	
PPy: Nanotubo de Carbon Multiple Pared	[165]
PPy:Au	[177]
PPy:Vermiculita	[154]
PPy:Haloisita	[155]
PPy:Carbon Nano-Fiber	[178]
Otros	
2,5-bis(2-benzoxasolil) tiofeno:Haloisita	[150]
Otros	[160, 179-181]

Al observar en la **Tabla 5** la diversidad de sistemas ICP:Dopantes nanoestructurados también estamos observando como se ve ampliado el abanico de aplicaciones de los polímeros inherentemente conductores.

Ahora bien, dentro de estos sistemas ICP:Dopantes algunos de los más recurridos son los derivados de nanoestructuras de carbono, como los nanotubos, el grafeno, los fulerenos. Por otro lado tenemos la nanopartículas de óxidos metálicos como las de cinc, plata y hierro. Por último, tenemos el grupo de los materiales derivados de silico-aluminatos como la atapulgita, zeolita, sepiolita, vermiculita, caolín, montmorilonita, óxidos de silicio y aluminio, y la haloisita.

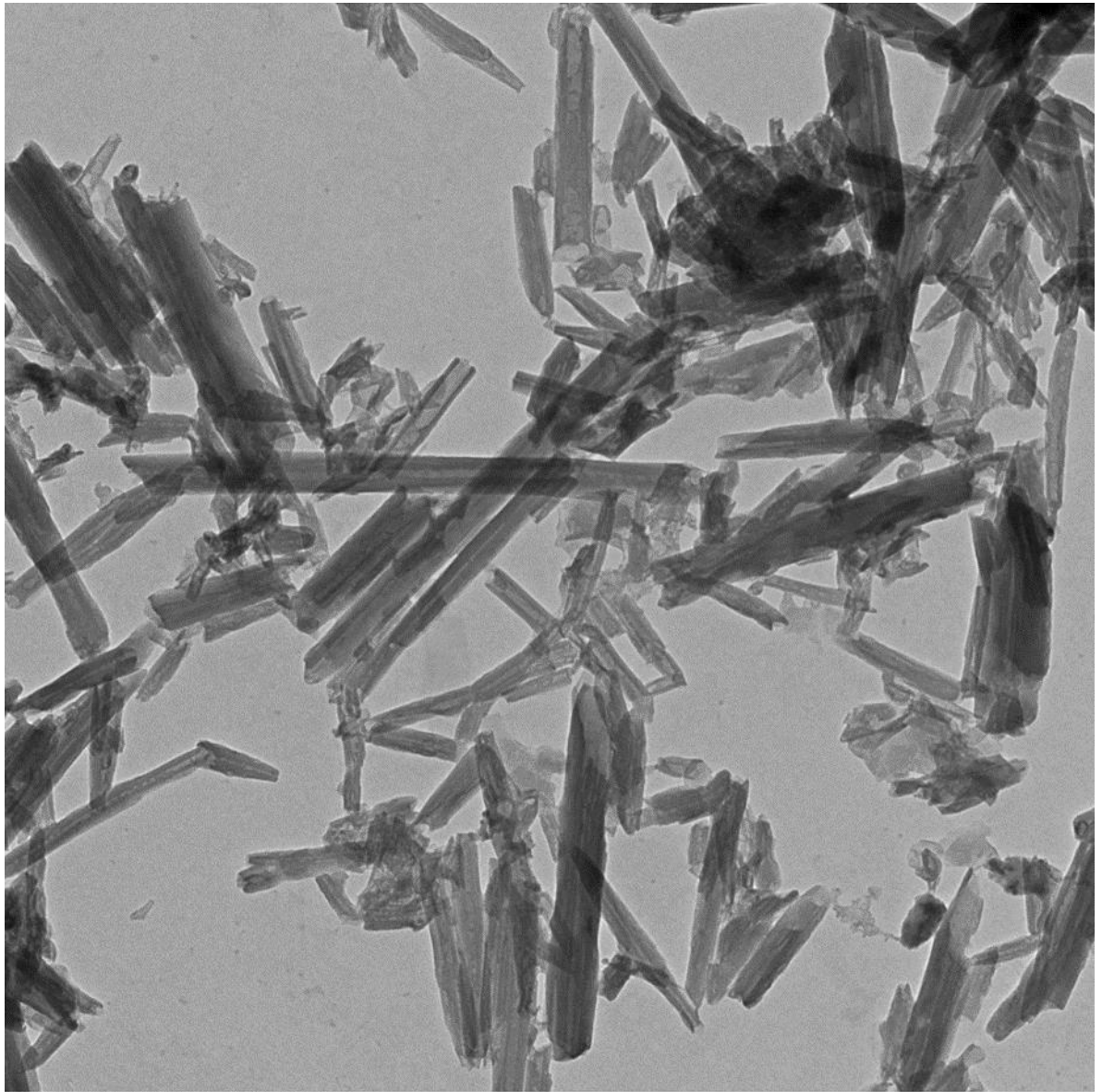
En la **Tabla 5** se puede observar también que, en particular, de todos los dopantes que se encontraron reportados en la literatura, la haloisita es uno de los que se emplean para todos los polímeros inherentemente conductores reportados [66, 81, 82, 150, 152, 155-157], esto nos indica su versatilidad y facilidad de preparación, ya que se empleó en PEDOT, PPy y PANI y la hace un material de interés para futuras preparaciones y pruebas.

La haloisita es un silico-aluminato natural, nanoestructurado derivado del caolín, el cual es plano y de forma hexagonal; pero, diferencia de éste, las placas hexagonales se han fusionado entre sí y deshidratado, curvándose en una estructura cerrada.

La haloisita es en sí un nano-tubo hueco formado en sus paredes por capas sucesivas de óxido de silicio y óxido de aluminio. El diámetro exterior de los nanotubos de haloisita va desde los 50 y hasta los 100 nm, el espesor de sus paredes está entre 10 y 30 nm y sus longitudes van desde 200 y hasta 2000 nm [145, 182, 183], **Figura 25** y **Figura 25**.

Si bien, en apariencia en imágenes de microscopía electrónica por transmisión (TEM), las paredes de este nanotubo parecen sólidas **Figura 24**, no lo son y más bien se componen de tejas que dejan huecos y poros accesibles a otras moléculas más pequeñas, **Figura 25**. De hecho existen trabajos que hacen referencia al proceso de intercalamiento de sustancia entre las paredes de la haloisita como iones, compuestos orgánicos e incluso polianilina [152, 184, 185].

Cabe señalar que al intercalar en espacios confinados polímeros inherentemente conductores, mejoramos el empaquetamiento y con ello la cristalinidad de los ICP, mejorando con ello la conductividad eléctrica del ICP. Por ello, como se discutirá más adelante, se emplea en este trabajo.



DHT02 JULIO 2010 10k 04.tif
DHT02 JULIO 2010
TEM Mode: Imaging
Microscopist: PPS

500 nm
HV=120.0kV
Direct Mag: 10000x
CID Electron Microscopy

Figura 24. Microfotografía en TEM de nanotubos de haloisita.

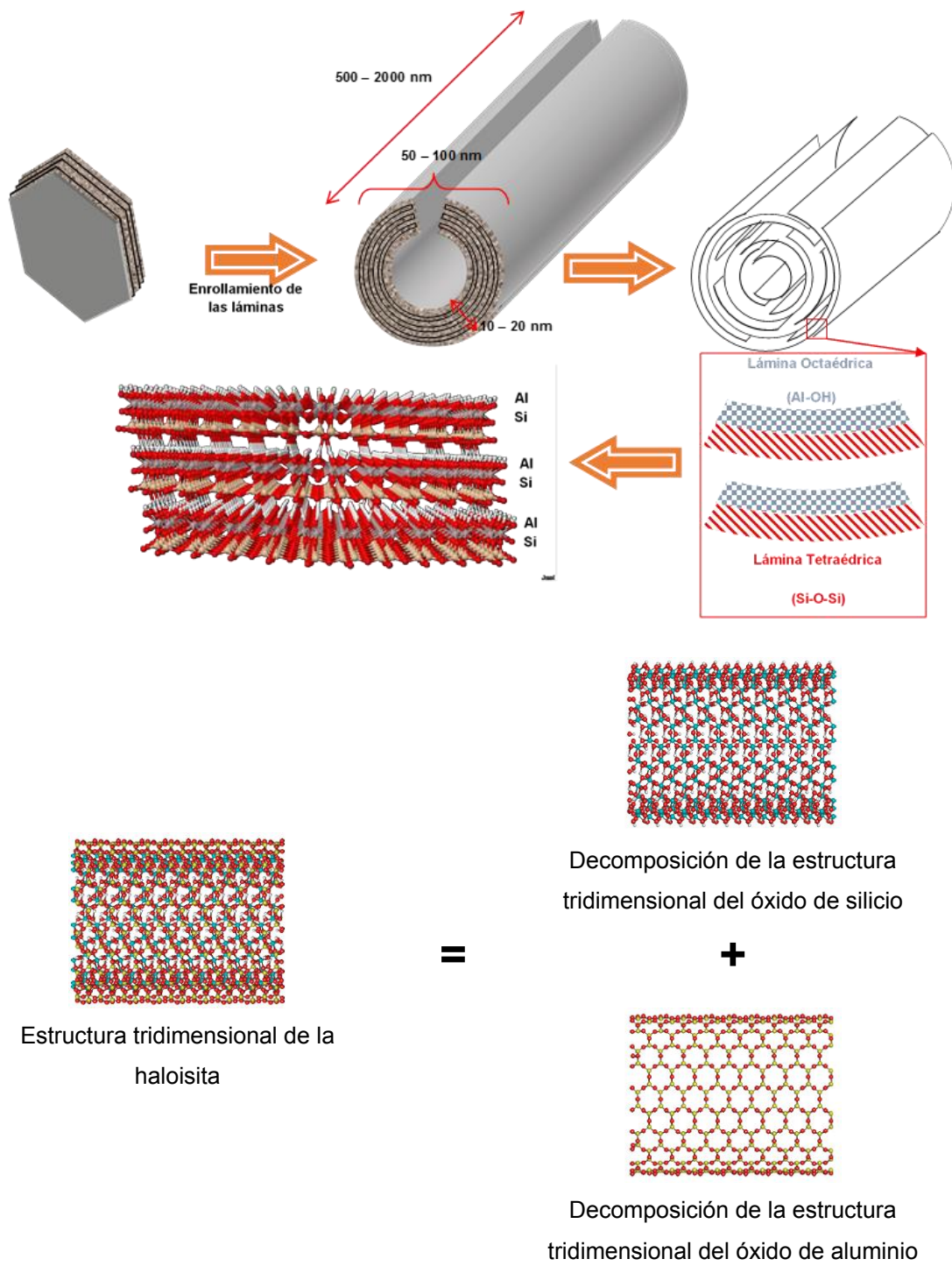


Figura 25. Formación y estructura de la haloisita.

Luca y sus colaboradores [152], emplean a la haloisita como plantilla soporte. Emplean un elaborado método de síntesis para tratar, no sólo de recubrirla con polianilina, sino de intercalarla dentro de la haloisita.

El método consiste en dejar secar a la haloisita en capas o láminas de gran área superficial, se les añaden sales de cobre, que servirán como agente redox, se asegura, por difracción de rayos X (DRX), que el cobre haya penetrado a la haloisita. Sin embargo, sus resultados de DRX en principio no necesariamente indicarían que las sales de cobre estuvieran superficialmente o intercaladas en los nanotubos.

Posteriormente a estas películas de haloisita, las exponen a vapores de anilina por 24 horas. Una vez transcurrido ese tiempo, la PANI se forma y esto se corrobora con microscopia electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopia de UV-Visible. Si bien el análisis del producto terminado constata la presencia de PANI en el nanotubo de haloisita, no describe como está este polímero distribuido, si en su poro principal o en la paredes del mismo.

Zhang y sus colaboradores en dos trabajos emplearon métodos más sencillos para generar sistemas PANI:Haloisita o solamente nanotubos de PANI:Ácido basados en haloisita [156, 157]. En uno de sus trabajos [157], describen un sencillo método de síntesis de sistemas PANI:HT, basados en un sistema agitado en medio acuoso ácido y del uso de persulfato de amonio como agente redox e iniciador de la polimerización. Estos autores observaron que condiciones como la relación de ácido clorhídrico/anilina y la relación haloisita/anilina cambian la conductividad eléctrica de los nanotubos formados. Esto en parte es lógico, ya que el ácido es el dopante como tal y la presencia de la anilina nos da como resultado mayor o menor cantidad de PANI. Constataron por TEM la aparición del recubrimiento de PANI alrededor de la haloisita. Por DRX observa la aparición de una señal en 13° en la escala 2θ , la cual se ve afectada con la concentración del HCl en el medio de reacción, atribuyéndolo a la destrucción de los cristales de PANI por la presencia del ácido. Sin embargo, no comentan si esta señal pertenece a PANI formada dentro de las paredes del nanotubo. En otro de sus trabajos [156], repiten este proceso de síntesis, para después someter al sistema PANI:HT a un baño de una mezcla de ácidos HCl/HF para destruir la estructura del silico-aluminato de la haloisita y dejar solo el nanotubo de PANI, incrementando la conductividad de este nano-tubo.

5. ELASTÓMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES, VARIABLES DE PROCESO QUE AFECTAN SU CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y SU MODELAMIENTO

Una vez sintetizados los polímeros inherentemente conductores, es necesario procesarlos para poder emplearlos en las aplicaciones requeridas. En muchas ocasiones, la síntesis de los ICP se lleva a cabo *in situ* en las superficies de los electrodos o partes en las cuales se van a emplear o se dejan en el medio de dispersión a manera de tintas en su aplicación final [73, 84, 158].

En muchas otras ocasiones, los polímeros inherentemente conductores son preparados con sus dopantes para ser incorporados en otros materiales o matrices [16, 44, 64, 70, 101, 117, 134, 141, 186-231]. Por ejemplo algunas patentes describen [199, 232, 233] procesos de incorporación de polímeros conductores en matrices poliméricas no conductoras.

Hahni y colaboradores de la compañía Optatech Oy de Finlandia, basados en tecnología desarrollada por MacDiarmid, protegieron en la patente US 5,993,696, tanto el material como el proceso para generar elastómeros eléctricamente conductores, a partir de elastómeros convencionales y sistemas polianilina y ácido dodecibencen sulfónico (PANI:DBSA) [199].

Las matrices elastoméricas empleadas fueron:

- a) Resinas copoliéster (COPE) de la marca Hytrel de DuPont.
- b) Elastómeros en bloque estireno-butadieno hidrogenados (SEBS) de Kraton.
- c) Elastómeros de etileno-propileno-monómero de dieno (EPDM) de Santoprene,
- d) Siliconas (MQ) Silopren de Bayer.
- e) Elastómeros termoplásticos vulcanizados (TPV) y de olefinas (TPO) Pacrel de Optatech.

Los elastómeros obtenidos fueron materiales semiconductores, que no rebasaban valores de conductividad del orden de 10^{-3} S/cm. Sus aplicaciones están enfocadas para materiales de disipación electrostática en empaques libres de electrostática para la industria electrónica o sellos de válvula y conductos para gasolina para la industria automotriz, como se puede observar en la página web de la compañía que adquirió a Optatech Oy: Premix [234]. El proceso consiste en secar la dispersión de PANI:DBSA para obtener un polvo capaz de ser mezclado con las matrices elastoméricas. Para la obtención del elastómero conductor se emplean otros aditivos que permitan la buena integración de la PANI:DBSA en la matriz elastomérica correspondiente. El proceso de mezclado se lleva a cabo tanto en una cámara de mezclado tipo Brabender como en un extrusor, donde no se especifica el L/D. Las temperaturas de procesamiento se variaron desde 120 °C hasta 220 °C. La velocidad de los husillos variaba entre 20 y 70 rpm's, el tipo de husillo no estaba especificado.



Pistolas de suministro de gasolina



Líneas antiestáticas de conducción de gasolina

Figura 26. Productos en los que se usan los elastómeros conductores descritos en la patente US 5,993,696.

Otros autores, en lugar de emplear procesos de extrusión, emplean un método combinado de co-precipitación y coagulación. Souza Jr. y colaboradores han trabajado en métodos de síntesis de la PANI:DBSA en dispersión en tolueno al 2 % wt. Esta dispersión la mezclan con una solución al 20 % wt de un elastómero SEBS en tolueno para dejarla mezclando por 24 horas en tolueno. Después estas dispersiones son vaciadas en moldes para darle la forma final al componente hecho de PANI:DBSA en SEBS [205].

En otros trabajos, Souza Jr. y sus colaboradores llevaron a cabo la obtención de una mezcla elastomérica conductora, a partir de la polimerización de la anilina en tolueno, empleando persulfato de amonio y teniendo disuelto el SEBS en el tolueno. Los autores no especifican cómo mantienen disperso el persulfato de amonio en el tolueno, aunque hablan de una microemulsión. Una vez formada la PANI, la mezcla se vacía en el molde respectivo para generar las probetas correspondientes [206, 218].

También para SEBS estos autores emplearon una cámara de mezclado a 185 °C, 80 rpm por 8 min [235]. Otros tipos de elastómeros han sido empleados por el mismo grupo de trabajo como el etilen-vinil-acetato (EVA) o el hule acrilonitrilo-butadieno (NBR) [205, 206, 218-221, 235].

Gardiner y Kok Chong Yong reportan la obtención de un sistema NBR-PANI:DBSA similar al de Soarez Jr. pero empleando cloroformo. Gardiner y Kok Chong Yong reportan el cambio no sólo de la conductividad eléctrica, sino de la dureza, así como el cambio en la temperatura de transición vítrea del elastómero conductor (T_g) en función del contenido de PANI:DBSA, entre otras características.

Ju Young-Wan obtienen un elastómero conductor como electrodo para batería, a partir de un SEBS y de emplear poli(3-metil tiofeno) o P3MT, sintetizado con cloruro férrico [236]. En este caso el SEBS fue modificado para que tuviera grupos sulfónicos colgantes y este SEBS sulfonado fuese el dopante del P3MT, con lo que se garantiza la compatibilidad del ICP en el elastómero.

Otros autores han trabajado variantes de estos métodos para la obtención de elastómeros eléctricamente conductores, polímeros termoplásticos, resinas termofijas, entre otras matrices, principalmente basados en su mayoría en PANI:DBSA, aunque hay algunos otros con iones dispersos, nanoestructuras de carbono, poli(3-metil tiofeno) y poli(acetileno) [16, 117, 186, 188-190, 192, 193, 196, 199, 201, 204-206, 208, 209, 213, 215, 218, 220, 221, 228, 229, 233, 235-242].

Ahora bien, cualquiera de estos trabajos presentados, resaltan la importancia de una variable que afecta en gran medida la conductividad eléctrica de las mezclas, a esta variable se le conoce como la percolación [16, 61, 205, 235, 243].

La percolación se define como el porcentaje de volumen o el porcentaje en masa requerido para tener un incremento abrupto y significativo de la conductividad eléctrica. Este fenómeno está asociado a la dispersión de la fase conductora en la matriz polimérica.

En la **Figura 27** está un esquema que representa una gráfica experimental del logaritmo base 10 de la conductividad eléctrica de una mezcla de material conductor y una matriz no conductora, en función de la fracción volumen de material conductor adicionado en cada mezcla. Al observar la **Figura 27** a bajas concentraciones del material conductor, marcada como zona A, las partículas de este material en la matriz están dispersas y pocas de ellas tienen contacto entre sí, permitiendo un discreto o nulo paso de la corriente eléctrica. A una fracción volumen determinada del material conductor, el volumen que ocupan las partículas conductoras es significativo respecto del volumen de la matriz no conductora, por lo que generan una mayor cantidad de puntos de contacto, incrementando así exponencialmente la conductividad eléctrica de la mezcla, zona B. A esa concentración se le conoce como punto de percolación (f_p). Por último al incrementar más la concentración la conductividad casi no cambia, ya que los puntos de contacto no aumentan significativamente, zona C.

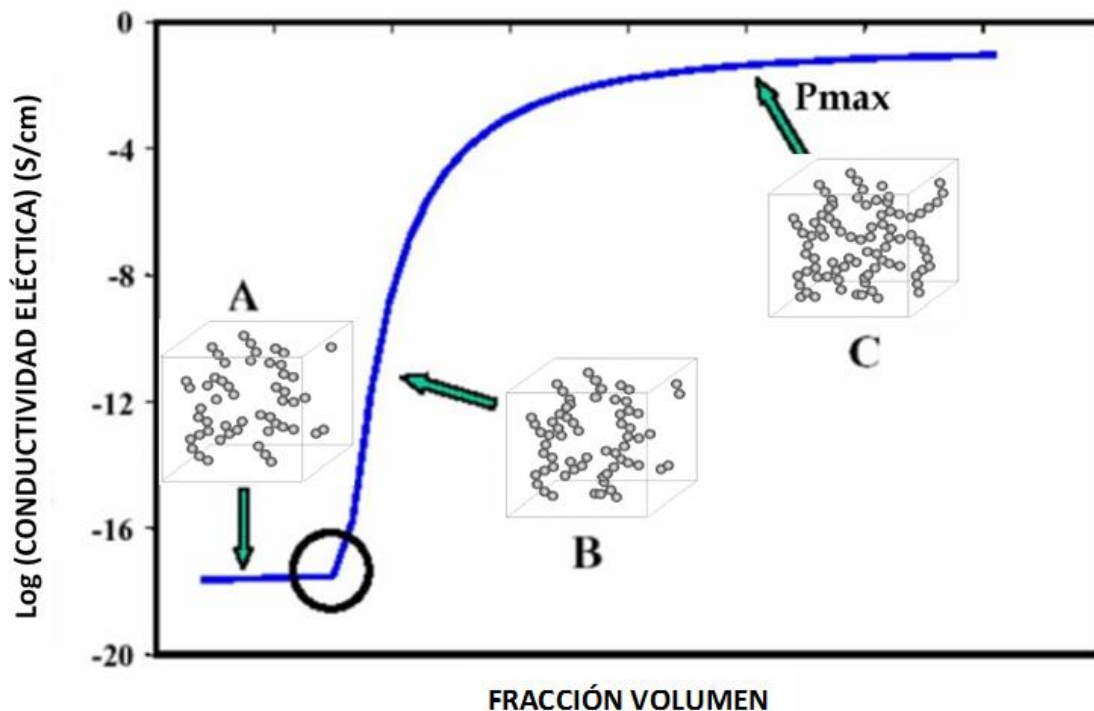


Figura 27. Gráfica logaritmo de la conductividad eléctrica de una mezcla en función de la fracción volumen del material conductor.

El estudio de la percolación conlleva su propia teoría y ha sido estudiada para diferentes ámbitos de la Física [243, 244]. Stauffer y colaboradores, basados en los trabajos de Kantor y colaboradores, desarrollaron un modelo teórico de conductividad eléctrica en función de la fracción volumen de material conductor para materiales elásticos.

Este modelo surge a partir de integrar ecuaciones de elasticidad basadas en la Ley de Hook integradas con ecuaciones de conductividad, en donde las constantes elásticas fueron empatadas por analogía, con las constantes de la conductividad eléctrica.

Dicho modelo se describe a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \mathbb{C} \cdot (f - f_p)^\tau$$

Donde σ es la conductividad eléctrica de la mezcla, \mathbb{C} es una constante de regresión con las mismas unidades de la conductividad eléctrica, f es la fracción volumen o masa del material conductor en la matriz no conductora, f_p es la fracción volumen o masa correspondiente al punto de percolación y τ es un exponente relacionado con propiedades elásticas de la matriz y propiedades eléctricas del material conductor.

Esta ecuación generalmente se emplea en su forma logarítmica lineal:

$$\log(\sigma) = \log(\mathbb{C}) + \tau \cdot \log(f - f_p)$$

Al graficar el logaritmo de la conductividad eléctrica en función del logaritmo de la diferencia entre la fracción volumen del material conductor menos la fracción volumen del punto de percolación [16, 243, 244], la ordenada al origen determina el valor de \mathbb{C} y la pendiente el exponente τ .

Este modelo permite estimar la cantidad de material conductor necesario para sobrepasar el punto en el que el material conductor genere el máximo de las conexiones disponibles para aumentar la conductividad eléctrica.

Si bien el modelo de percolación es relativamente sencillo en su planteamiento, requiere de datos experimentales para poder estimar la conductividad eléctrica de un sistema matriz polimérica o elastomérica no conductora, modificado con un sistema ICP:Dopante. Este modelo es macroscópico y no analiza los aspectos microscópicos de los materiales, su integración o la influencia de otros factores relacionados con el procesamiento de los materiales sobre la conductividad eléctrica.

Cuando no se disponen de datos experimentales o cuando estos no concuerdan con el modelo de regresión de la percolación, es necesario llevar a cabo otra forma de análisis.

Por ejemplo, el sistema PANI:PSS es muy bueno en relación a su conductividad eléctrica comparado con el sistema PANI:DBSA. Pero si se hace una mezcla de la PANI:PSS con algún elastómero, por ejemplo, no se podrá encontrar un punto de percolación, ya que el elastómero y la PANI:PSS forman una mezcla que se deslaminan. Ésta es la razón de que se emplee el sistema PANI:DBSA, ya que el sistema PANI:PSS es incompatible en casi cualquier intervalo de concentración con las matrices poliméricas de interés, mientras que la PANI:DBSA sí es miscible con esas mismas matrices.

Es así que debemos enumerar las variables o aspectos que influyen en la conductividad eléctrica de una mezcla de un material conductor con una matriz aislante, durante su procesamiento y mezclado:

- Percolación: Está relacionada con la concentración y distribución homogénea de la fase eléctricamente conductora en el medio continuo o matriz no conductora.
- Compatibilidad y miscibilidad de las fases: Tanto la fase conductora como la fase continua (matriz) deben ser termodinámicamente afines entre sí. La polaridad de las fases, la viscosidad de las fases (en caso de ser alimentadas como líquidos o fundidos), las energías superficiales de ambas fases, influyen en la homogeneidad del mezclado de ambas fases.
- Tamaño de partícula del material conductor: Es importante tener el tamaño de partícula adecuado para disgregar la fase conductora dentro de la matriz aislante. Tamaños grandes de partículas llevan a una pobre disgregación e incrementan el valor del punto de percolación.
- Presencia de aditivos en la matriz no conductora: Algunos antioxidantes llegan a inhibir los procesos de transferencia de electrones en las cadenas p-conjugadas de los ICP.

- Tipo de proceso de incorporación del material conductor en la matriz aislante: El proceso define la forma de disgregación de los materiales en sus respectivas matrices, así no es lo mismo mezclar mecánicamente que co-precipitar estos dos materiales. También el tipo de equipamiento influye, por ejemplo los tipos de husillos si son de mezclado intensivo o corte; en el caso de la extrusión, el tipo de agitadores, y en el caso de las mezclas hechas por disolución-dispersión.
- Condiciones de procesamiento: Esto es referente a temperaturas, cargas, esfuerzos, tiempos de mezclado.
- Conductividad eléctrica de las fases involucradas: El valor de la conductividad eléctrica de la mezcla final no rebasará el valor la conductividad eléctrica de la fase conductora dispersa en la matriz, a menos que hubiese un efecto sinérgico que no fuera atribuible a un simple proceso de mezclado. Por ello la conductividad eléctrica de partida del material conductor definirá la conductividad de la mezcla.

Esta serie de factores que afectan la conductividad de la mezcla o continuo entre de una matriz y un material conductor no están contempladas en el modelo de percolación. Por ejemplo, cabe recordar simplemente todas las variables que afectan la conductividad eléctrica de los ICP. A pesar de ello, es posible generar un modelo que describa o incluya, en la medida de lo posible, todas estas variables para predecir la conductividad eléctrica de una mezcla.

Milton y coautores integraron en un libro lo que se da a conocer como la Teoría de Compósitos [245]. Esta teoría está basada en los trabajos hechos por dos investigadores que trabajaron durante la década de los sesentas del siglo XX, Z. Hashin y S. Shtrikman, quienes buscaban cómo modelar la incorporación de refuerzos mecánicos a matrices de distintas índoles en mezclas heterogéneas; esto a partir de conocer la forma de las partículas dispersas en la matriz. Su trabajo ha derivado en distintos campos de estudio de los compósitos, como el estudio de refuerzos mecánicos de materiales, la conductividad eléctrica de mezclas, las propiedades magnéticas de compósitos, entre otros aspectos, [210, 245-250].

Se considera un compósito como una mezcla hecha de un material de propiedades diferenciadas, disperso en un continuo que no posee esa característica o la presenta en forma deficiente. Así, Milton y coautores reúnen estos trabajos para integrarlos y bajo la misma matemática, trabajar en base de analogías cada caso en el que un compósito es empleado. Así, por ejemplo, la constante elástica de los materiales derivada de la ley de Hook es análoga a la constante de conductividad eléctrica en el tratamiento matemático de estos problemas. Esta Teoría de Compósitos que derivan en las ecuaciones de Hashin-Shtrikman, requiere conocer la forma geométrica aproximada y tamaño aproximado de las partículas del material disperso en el continuo, así como la composición en volumen entre ellos y los valores de la o las propiedades a modelar [245].

Para explicar mejor esta teoría, tomemos un ejemplo descrito por Waff y colaboradores, en la década de los setentas del siglo XX [246].

El problema describe la medición de la conductividad eléctrica del manto parcialmente fundido de la Tierra y sus aplicaciones en Geotermometría. El problema se fundamenta de la siguiente forma:

a) Considérese un bloque de material, de conductividad σ^* , compuesto de partículas esféricas de diferente tamaño, las cuales tienen las siguientes características, **Figura 28**:

a. Las esferas se componen de dos partes:

i. La primera es un núcleo (sólido) de radio r_a y conductividad eléctrica σ_a .

ii. La segunda es una coraza o costra (de material fundido) de radio r_b que rodea al núcleo descrito y que tiene una conductividad eléctrica σ_b .

b) La relación entre el radio de la coraza de material fundido y radio del núcleo es constante:

$$r_b/r_a = \text{constante}$$

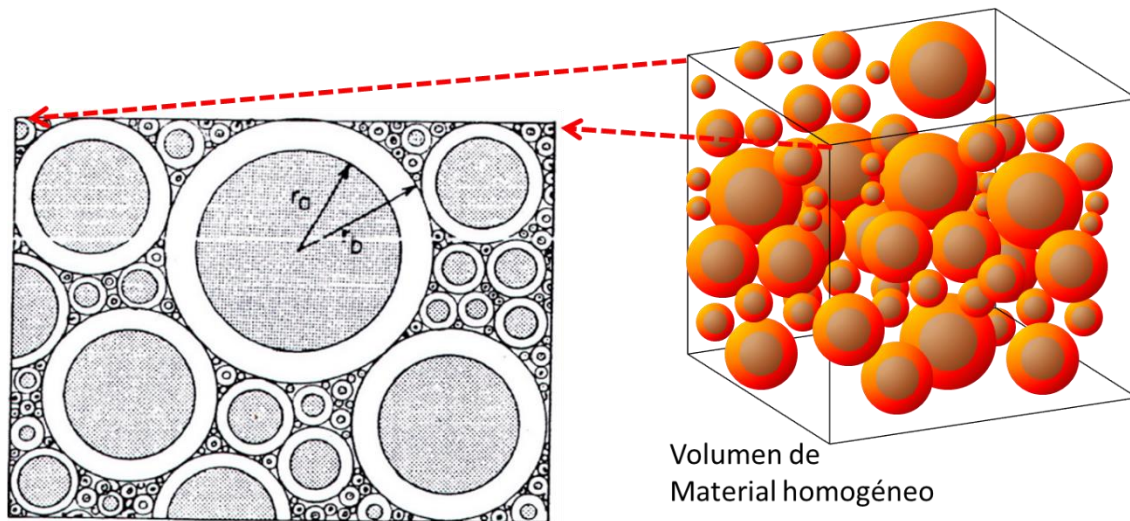


Figura 28. Representación esquemática bidimensional y tridimensional del problema planteado por Waff para la medición de la conductividad eléctrica en el manto.

Ahora bien, para poder iniciar el planteamiento matemático del modelo, es necesario aislar una de las partículas descritas y hacer un balance de carga eléctrica que pase a través de dicha partícula:

- Considérese una esfera aislada a través de la cual se hace pasar un flujo de corriente eléctrica.
- Esta esfera está rodeada de otras esferas, las cuales se considerarán como un bloque homogéneo de material con conductividad eléctrica σ^* .
- Para que exista este flujo de corriente eléctrica se requiere una variación de potencial eléctrico ϕ_0 , creando así un campo eléctrico E_0 que rodea a la esfera.

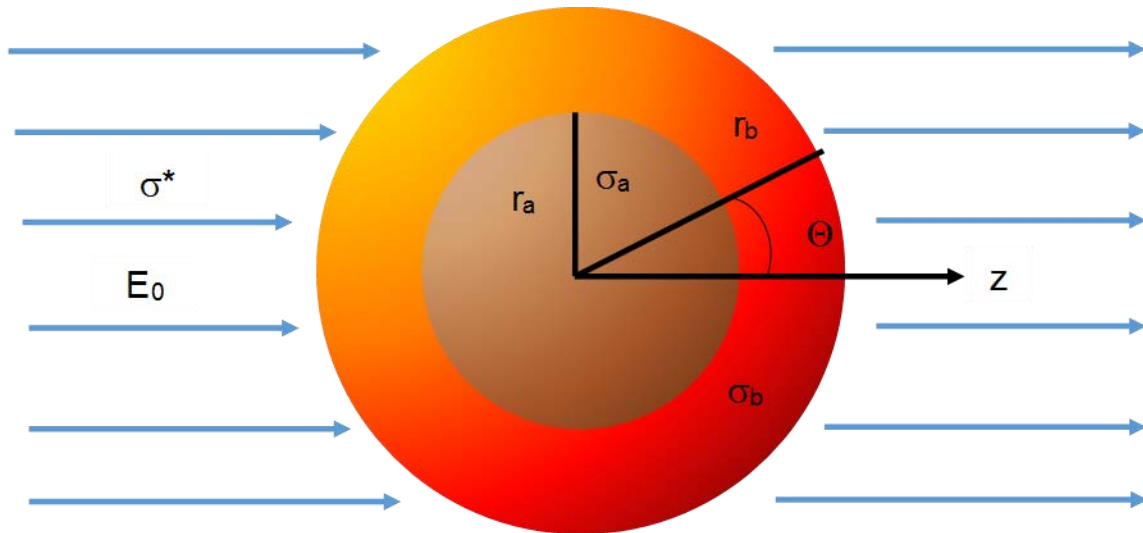


Figura 29. Representación esquemática bidimensional de la esfera aislada para llevar a cabo el balance de carga eléctrica.

Considérese que esta diferencia de potencial eléctrico ϕ_0 genera trabajo eléctrico, ya que desplaza una carga (eléctrica) desde un punto alejado a través del material considerado como bloque homogéneo y, a su vez, a través de la esfera aislada. El trabajo se define a partir de la primera ley de la termodinámica:

$$-dU - P \cdot dV + T \cdot S \geq dW$$

Donde U es la energía interna, P la presión, V el volumen, T la temperatura, S la entropía todos del sistema y W el trabajo generado por el sistema. Considerando el proceso de conducción eléctrica a temperatura y presión constante podemos derivar esta expresión a la de la energía libre de Gibbs y relacionarla con el trabajo:

$$-dG \geq dW$$

Ahora bien, el trabajo eléctrico a partir de la Ley de Ohm se define como:

$$dW_{eléctrico} = -J_{ij} \cdot \nabla_{ij}\phi$$

Donde J_{ij} es el tensor de coordenadas de la corriente eléctrica, $\nabla_{ij}\phi$ es el gradiente de potencial eléctrico, W es el trabajo eléctrico. Al igualar el trabajo eléctrico con la expresión de trabajo termodinámico, llegamos a la conclusión de que:

$$\Delta G = -J_{ij} \cdot \nabla_{ij}\phi$$

Si tomamos ambos lados de la expresión y los derivamos respecto de la temperatura a presión constante encontramos:

$$-\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_P = S$$

Por ende:

$$-\left[\frac{\partial(J_{ij} \cdot \nabla_{ij}\phi)}{\partial T}\right]_P = -S$$

Lo que nos lleva a lo siguiente:

$$-S \cdot T = J_{ij} \cdot \nabla_{ij}\phi$$

Por otro lado la Ley de Ohm se expresa:

$$V = R \cdot I$$

Donde V es el voltaje, I la intensidad de corriente, R la resistividad del medio. Esta misma expresión, se puede expresar como una diferencia de potencial en el espacio, generando así una ecuación tensorial, aunado a que podemos expresar la conductividad eléctrica en términos del inverso de la resistividad:

$$J_{ij} = \sigma \cdot E_{ij}$$

Ahora, si sustituimos esta expresión en la que se involucra a la entropía, tenemos lo siguiente:

$$S \cdot T = -\sigma \cdot E_{ij} \cdot \nabla_{ij} \phi$$

Pero el gradiente de la función escalar ϕ es el potencial E_{ij} , por lo que la expresión queda:

$$S \cdot T = -\sigma \cdot (E_{ij} \cdot E_{ij})$$

Para determinar el paso de corriente en todo el volumen de material homogéneo, **Figura 29**, y con ello la producción total de entropía del sistema, es necesario integrar estas expresiones en función del volumen:

$$S \cdot T \cdot dV = -\sigma \cdot (\mathbf{E}_{ij} \cdot \mathbf{E}_{ij}) \cdot dV$$

$$S \cdot T \cdot V = -\sigma \cdot \int (\mathbf{E}_{ij} \cdot \mathbf{E}_{ij}) \cdot dV$$

Al despejar la conductividad eléctrica obtenemos lo siguiente:

$$\sigma = \frac{S \cdot T \cdot V}{\int (\mathbf{E}_{ij} \cdot \mathbf{E}_{ij}) \cdot dV}$$

Hashin y Shtrikman resolvieron una ecuación análoga para un sistema binario y, por analogía, esa ecuación nos da como resultado dos expresiones de la conductividad eléctrica de todo el bloque homogéneo de material en el volumen especificado, que representan los límites inferior y superior de la conductividad:

$$\sigma_* = \sigma_m + \frac{C_s}{\left[\frac{1}{(\sigma_m - \sigma_s)} + \frac{C_m}{3 \cdot \sigma_m} \right]}$$

$$\sigma_* = \sigma_s + \frac{C_m}{\left[\frac{1}{(\sigma_m - \sigma_s)} + \frac{C_m}{3 \cdot \sigma_s} \right]}$$

Donde σ^* es la conductividad eléctrica del bloque homogéneo del material, σ_m es la conductividad eléctrica del material parcialmente fundido, que forma la coraza del sistema, σ_s es la conductividad eléctrica del material parcialmente fundido, que forma el centro de la esfera, C_m es la fracción volumen del material que forma la coraza de la esfera, C_s es la fracción volumen del material que forma el centro de la esfera.

Si además consideramos que la diferencia de potencial a la que se somete la esfera aislada se expresa como una función del campo eléctrico dentro de la partícula aislada:

$$\phi_0 = -E_0 \cdot r \cdot \cos(\theta)$$

Pero en la esfera aislada se tienen dos interfases:

- a. La interfase entre la fase fundida (coraza) y el exterior del bloque de material homogéneo.
- b. La interfase entre la fase fundida y el centro sólido de la esfera.

Ahora, una consideración es que entre las interfases la diferencia de potencial es continua; esto es, que el valor de diferencia de potencial es igual de uno y otro lado de cada frontera. De esta manera se establecen así las condiciones de frontera.

Una segunda consideración es que no sólo el potencial sino la densidad de corriente es continua a través de las fronteras establecidas. Esto quiere decir que la cantidad de electrones que cruzarán estas fronteras será la misma de uno y otro lado de la frontera. Pero cabe recordar que la densidad de corriente atraviesa la esfera y sus dos fronteras, por lo que la superficie se describe de la siguiente forma:

$$J_{ij} \cdot n_i = \sigma \frac{\partial \phi}{\partial n_i}$$

Donde n_i es el vector de posición, el cual para la partícula esférica descrita, solo interesa la coordenada radial:

$$J_{ij} \cdot r = \sigma \frac{\partial \phi}{\partial r}$$

Considerando los factores geométricos de la esfera en cuestión nos quedan las expresiones de conductividad como sigue:

$$\sigma_* = \frac{\sigma_a \cdot (2 \cdot r_a^3 + r_b^3) + 2 \cdot \sigma_b \cdot (r_b^3 - r_a^3)}{(2 \cdot r_b^2 + r_a^3) - \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_b}\right) \cdot (r_a^3 - r_b^3)}$$

Al transformar esta ecuación en términos de la fracción volumen del componente B queda:

$$\sigma_* = \frac{\sigma_a \cdot \left(1 - \frac{2}{3} \cdot f_b\right) + \frac{2}{3} \cdot f_b \cdot \sigma_b}{1 + \frac{f_b}{3} \cdot \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_b} - 1\right)}$$

Donde el valor de la conductividad eléctrica estará entre los límites:

$$\sigma_m + \frac{C_s}{\left[\frac{1}{(\sigma_m - \sigma_s)} + \frac{C_m}{3 \cdot \sigma_m}\right]} > \sigma_* > \sigma_s + \frac{C_m}{\left[\frac{1}{(\sigma_m - \sigma_s)} + \frac{C_m}{3 \cdot \sigma_s}\right]}$$

Donde σ_* es la conductividad de la mezcla, σ_a es la conductividad del componente A, σ_b es la conductividad del componente B, f es la fracción volumen de cada componente, respectivamente.

Si $\sigma_b \gg \sigma_a$ entonces la ecuación se transformará en:

$$\sigma_* = \frac{\frac{2}{3} \cdot f_b \cdot \sigma_b}{1 - \frac{f_b}{3}}$$

Es así que este modelo llega a la expresión de conductividad eléctrica en función de la fracción volumen de los componentes y su conductividad eléctrica, de una serie de esferas dispersas en un medio continuo, donde el componente de las esferas tiene una mayor conductividad eléctrica que la del medio.

Ruschau y coautores trabajaron en un modelo geométrico basado en partículas esféricas sólidas para el cálculo de propiedades mecánicas de materiales [250]. Dicho modelo puede extrapolarse a propiedades eléctricas. Dentro de las diferentes ecuaciones que proponen los autores, llegan a un juego de dos ecuaciones que describen el comportamiento de la conductividad eléctrica de un material conductor disperso en una matriz, ya sea fácilmente deformable (plástica) y otra que sufre bajas deformaciones (elástica).

Xu y colaboradores encontraron una relación para medir la conductividad de una mezcla de una partícula semiesférica conductora, dispersa en una matriz no conductora [251]:

$$\sigma_* = \sigma_1 + \frac{\sigma_1 \cdot f_2 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1) \cdot \left[\sigma_1 + \left(\frac{2}{3} - L \right) \cdot (1 - f_2) \cdot (\sigma_2 - \sigma_1) \right]}{\left[\sigma_1 + L \cdot (1 - f_2) \cdot (\sigma_2 - \sigma_1) \right] \cdot \left[\sigma_1 + (1 - L) \cdot (1 - f_2) \cdot (\sigma_2 - \sigma_1) \right]}$$

Donde σ_1 corresponde a la conductividad de la matriz no conductora, σ_2 corresponde a la conductividad de la partícula conductora, f_2 es la fracción volumen del conductor y $L = 1/3$ si a partícula es esférica.

Como puede observarse, estos modelos pueden hacerse crecer en cuanto a las consideraciones hechas, lo que acarrea tener que emplear mayor número de constantes y de parámetros, no siempre sencillos de medir o estimar.

PARTE 2. PROPUESTA DE TRABAJO

6. PROPUESTA GENERAL.

El objetivo de este trabajo fue obtener elastómeros eléctricamente conductores con propiedades capacitivas, a partir de la mezcla de tres componentes, la matriz soporte de elastómero, el conductor iónico o polielectrolito quien le brinda a la mezcla la función capacitiva y el conductor electrónico basado en un polímero inherentemente conductor, el cual incrementa la conductividad eléctrica de la mezcla resultante.

Se busca que este material pueda ser usado como capacitor en baterías recargables flexibles, por lo que idóneamente deberá tener las características térmicas y mecánicas para poder incluirse en procesos como los de la **Figura 5**.

Se busca que idealmente que esta mezcla forme una gran cantidad de micro capacitores formados por la dispersión de una gran cantidad de partículas del conductor electrónico rodeando un gran número de gotas de polielectrolito, ya que este componente, al ser polar, tenderá a no integrarse con el elastómero no polar, sino a mantenerse suspendido, ver **Figura 30**.

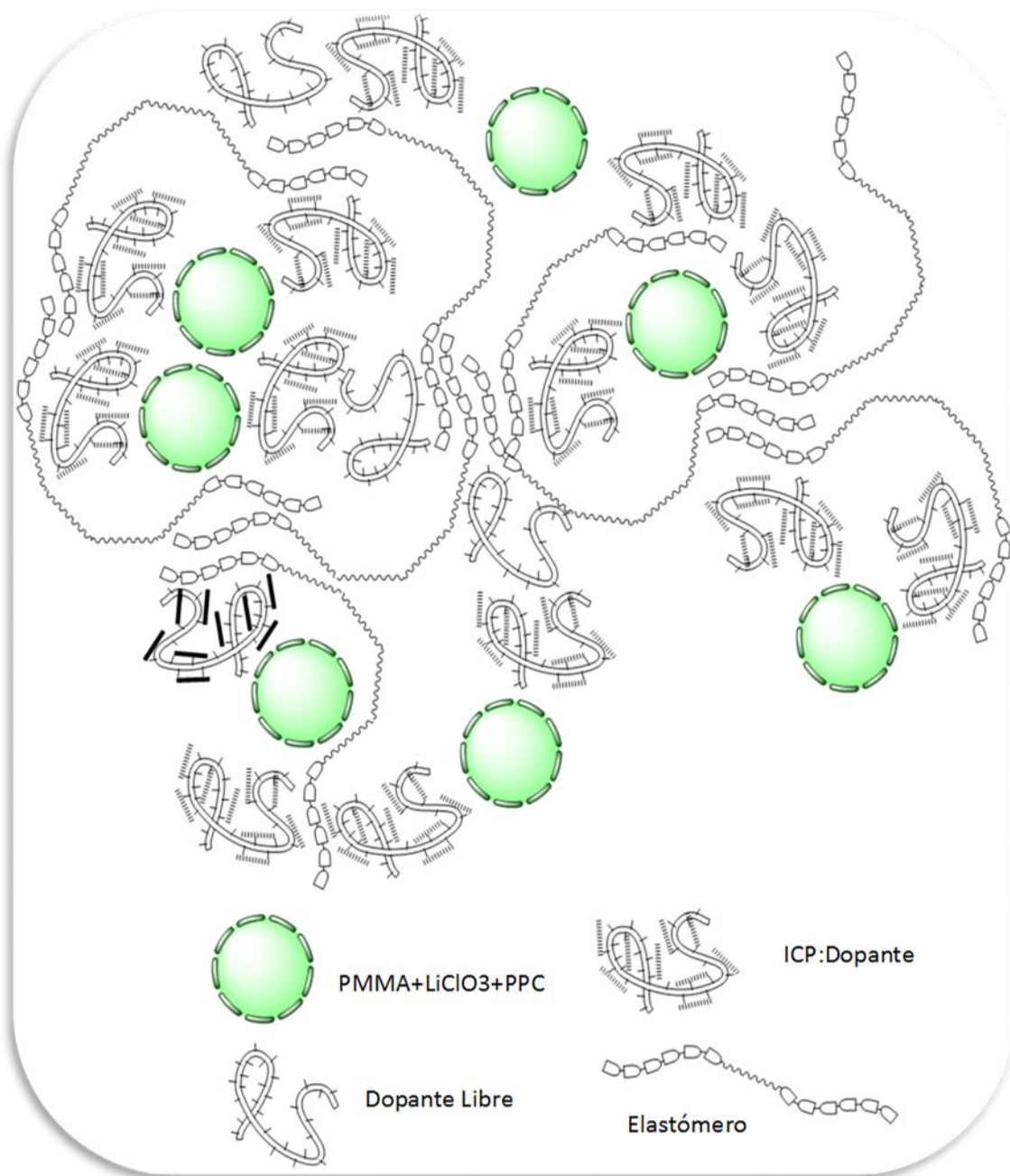


Figura 30. Representación esquemática de la dispersión de los polímeros inherente y extrínsecamente conductores en la matriz de elastómero, formando los microcapacitores.

Para lograr este objetivo, se propuso la siguiente ruta de trabajo que comprendía de forma general los siguientes puntos:

- Síntesis y caracterización de diversos polímeros inherentemente conductores o conductores electrónicos, empleado para ser mezclado con el elastómero y las celdas galvánicas. Se describirán los métodos de síntesis, se analizarán algunas técnicas de caracterización y sus implicaciones en la conductividad eléctrica de los sistemas PEDOT:HT, PANI:PSS, PEDOT:PSS y PANI:TAMOL por vía oxidativa en medio acuoso empleando persulfato de amonio (APS), en relación a lo descrito en lo anterior, para su mezcla con los elastómeros y como electrodos en las celdas galvánicas ensambladas.
- Obtención y caracterización del polímero extrínsecamente conductor o conductor iónico. Se reporta el método de obtención, la viscosidad del polielectrolito en función de la temperatura. Con estos datos y el modelo de conductividad eléctrica de Stokes-Einstein en función de la viscosidad, y ésta en función de la temperatura, se establece un modelo con la capacidad de predecir la conductividad eléctrica en función de la temperatura para el polielectrolito.
- Mezclado y caracterización de los elastómeros. En esta parte del trabajo se explica cómo se llevaron a cabo las mezclas de distintos tipos de matrices elastoméricas, así como de una serie hecha con una sola matriz elastomérica, para estudiar la percolación de los materiales conductores en dicha matriz. Por último, en esta sección se comparan los datos experimentales obtenidos con los modelos Hashin-Shtrikman propuestos para la descripción de la conductividad eléctrica del material, en función de la fracción de volumen de los materiales conductores.

- Ensamble de celdas galvánicas. Esta parte del trabajo describe el comportamiento que tuvo uno de los elastómeros seleccionados al usarse como material capacitor en celdas galvánicas y de cómo estas celdas se pueden emplear como baterías recargables flexibles.

Como se aprecia en las referencias bibliográficas, la conductividad eléctrica en estos sistemas depende de un sinfín de variables.

Por ello es que se llevaron a cabo una serie de experimentos empleando polianilina con PSS y TAMOL como electrodos y materiales de mezcla en elastómeros y poli(3,4-etilendioxitiofeno) con haloisita para su estudio particular y para mezclas con elastómeros.

En el caso de las mezclas con elastómeros se hicieron pruebas con diferentes elastómeros SBR y SBS con distintas arquitecturas moleculares y pesos moleculares.

Se midió la conductividad eléctrica a estos elastómeros para posteriormente aplicar modelos predictivos relacionados con la Teoría de Percolación [16, 243] y de la Teoría de Compósitos [245, 251].

Como se verá más adelante, el modelo de Xu resultó ser el que mejor predecía en ciertos casos el comportamiento de la conductividad eléctrica en función del voltaje aplicado, aunque teniendo que mover un parámetro de ajuste geométrico [251]:

$$\sigma_* = \sigma_1 + \frac{\sigma_1 \cdot f_2 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1) \cdot \left[\sigma_1 + \left(\frac{2}{3} - L \right) \cdot (1 - f_2) \cdot (\sigma_2 - \sigma_1) \right]}{\left[\sigma_1 + L \cdot (1 - f_2) \cdot (\sigma_2 - \sigma_1) \right] \cdot \left[\sigma_1 + (1 - L) \cdot (1 - f_2) \cdot (\sigma_2 - \sigma_1) \right]}$$

Pero donde σ_1 es la conductividad de la mezcla entre el elastómero y el conductor iónico, σ_2 sería la conductividad del sistema ICP:Dopante.

Por último, se ensamblan algunas baterías hechas del elastómero, empleando tintas usadas en celdas electrocrómicas como parte de los electrodos. Dichas celdas se prueban mediante un circuito cerrado con un multímetro y accionando una bocina como prueba cualitativa.

7. SISTEMAS ICP:DOPANTES.

Se elaboraron diferentes sistemas de polímeros inherentemente conductores con distintos dopantes para aplicaciones diferentes. Dos tipos de dopantes fueron empleados en este trabajo para unirlos a los polímeros inherentemente conductores:

- a) TAMOL 731A: Es un copolímero de isobutileno-co-anhídrido maléico de 15,000 g/mol de peso molecular, fabricado por Dow Chemical, el cual lo distribuye en solución acuosa al 25 % en peso. Se emplea como aditivo en la manufactura de elastómeros. Se sabe que este material tiene una gran afinidad con los elastómeros, debido a su fracción no polar de isobutileno. La parte del anhídrido maléico es capaz de abrirse en medio ácido formando ácido maléico, pudiendo, bajo esta forma, asir al polímero inherentemente conductor para doparlo.
- b) Haloisita: Proveniente de la mina Dragon Mine en Utah, Estados Unidos, después fue purificada, dispersa y distribuida por la compañía Macro-M S.A. de C.V. Este material de partida tenía de densidad aparente 0.2 g/cm^3 ; entre más baja la densidad aparente significaba que los nanotubos estaban separados unos de otros y, por ende, mejor dispersos. La haloisita fue tomada y dispersa en agua hasta el momento de la síntesis. Una vez dispersa se adicionó el ácido para generar sitios ácidos sobre ella, los cuales fueran capaces de asir al polímero inherentemente conductor para doparlo.

A partir de estos dopantes se sintetizaron los siguientes sistemas:

a) Sistema PANI:TAMOL.

- a. Se empleó como electrodo para el ensamble de celdas galvánicas. Las memorias de cálculo y formulación están descritas en la **Figura 31**.
- b. La relación molar empleada de persulfato de amonio / anilina fue de 0.3:1.
- c. La relación masa entre la cantidad de dopante y la del monómero fue de 4:1.
- d. Se empleó ácido clorhídrico para generar grupos ácidos en el dopante y hexanodiol como ayuda para disgregar las partículas de PANI:TAMOL formadas y aumentar así la percolación y por ende la conductividad eléctrica.

b) Sistema PEDOT:TAMOL.

- a. Se empleó como electrodo para el ensamble de celdas galvánicas y para mezclar con elastómeros. Las memorias de cálculo y formulación están descritas en la **Figura 32**.
- b. La relación molar empleada de persulfato de amonio / monómero de 3,4-etilendioxitiofeno fue de 1:1.
- c. La relación masa entre la cantidad de dopante y la del monómero fue de 10:1.
- d. Se empleó ácido clorhídrico para generar grupos ácidos en el dopante y hexanodiol como ayuda para disgregar las partículas de PEDOT:TAMOL formadas y aumentar así la percolación y, por ende, la conductividad eléctrica.

Aspectos Generales y Resumen de la Síntesis				
Breve Descripción	(T) = Teórico (R) = Experimental	Fecha de Inicio:	2010年6月18日	
PANI :Tamol 731 A Relación 1:1 APS/ANI. Para mezcla con hule Solprene® 1205. Antioxidante NH4OCl 0.15 % wt. Respecto polímeros. Con 1,6-hexanodiol Agente director.		Fecha de Término:	2010年6月18日	
		Duración:	3	hr
		Temperatura:	30	°C
Masa de Síntesis (T):	469.55 g	Agitación:	400	rpm
Masa de Síntesis (R):	468.10 g	Presión:	atmosférica psi	
Masa Total de Tinta (T):	517 g	Peso de Tara del Envase (R):	33.3	g
Masa Total de Tinta (R):	468 g	Peso Tinta Recuperada(R):	402.9	g
% Peso Dopante+ICP (T):	9.95%	% Peso Dopante+ICP (R):	9.89%	
Dopante y Ácido				
Tipo de Dopante:	Tamol 731 A			
Fecha de Síntesis:	Marzo-2010 Altamira	Mw Dopante:	15000	g/gmol
Solvente:	Agua	Densidad Dopante:	1.3	g/gmol
Concentración Dopante (T):	25%	Densidad Solvente:	1.000	g/gmol
Concentración Dopante (R):	22%	Equivalentes Ácidos	7.33E-03	eq/g Dopante
Volumen Solución Dopante a Emplear (T):	150	cm ³	Densidad Sol'n Dopante (T):	1.075
Volumen Solución Dopante a Empleado (R):	150	cm ³	Densidad Sol'n Dopante (R):	1.066
Masa de Solución de Dopante a Acidificar	161.25	g	Agua Sol'n (T)	120.94 g
Masa de Solución de Dopante Acidificado	159.9	g	Agua Sol'n (R)	124.72 g
Masa de Dopante a Acidificar (T):	40.3125	g	Equivalentes a Acidificar (T):	2.96E-01
Masa de Dopante Acidificado (R):	35.178	g	Equivalentes Acidificados	2.58E-01
Ácido:	HCl		Grado de Acidificación (%):	75%
Equivalentes de Ácido:	2.74E-02	eq/g Ácido	Ácido Puro a Emplear (T):	8.08 g Ácido
Densidad del Ácido:	1.2	g/cm ³	Ácido Puro Empleado (R):	7.05 g Ácido
Concentración del Ácido:	35%	wt	Volumen Ácido a Emplear	19 cm ³
Peso Molecular del Ácido:	36.46	g/gmol	Volumen Ácido Empleado	19 cm ³
Agua Sol'n de Ácido (T):	14.92	g	Sol'n Ácido a Agregar (T):	23 g
Agua Sol'n de Ácido (R):	15.95	g	Sol'n Ácido Agregada(R):	23 g
Monómero				
Monómero ICP:	Anilina (PANI)		Rel. Masa Sol'n Dopante/Monómero ICP	14.50
Mw Monómero ICP:	93	g/gmol	Rel. Masa Sol'n Dopante/Monómero ICP	14.41
Masa de ICP a Añadir (T):	11.1207	g	Mol de ICP a Añadir (T):	1.20E-01 g/gmol
Masa de ICP Agregada (R):	11.1000	g	Mol de ICP Añadido (R):	1.19E-01 g/gmol
Equivalentes Monómero ICP / Equivalentes Ácidas del Dopante (T):			40.45%	Equivalentes Ocupadas de Tamol
Equivalentes Monómero ICP / Equivalentes Acidificados del Dopante (R):			46.27%	
Relación Masa Solvente/Monómero (T):		2.00	Relación Masa Solvente/Monómero (R): 1.98	
Solvente a Adicionar ICP(T):		22 g	Solvente Adicionado ICP(R): 22 g	
Agente Oxidante				
Agente Oxidante:	Persulfato de Amonio		Rel. Mol Agente Ox./Monómero ICP (T):	0.30
Mw Agente Oxidante:	228	g/gmol	Rel. Mol Agente Ox./Monómero ICP (R):	0.297652916
Masa de Ag. Ox. a Añadir	8.1791	g	Mol Agente Ox. a Añadir (T):	3.59E-02 g/gmol
Masa de Ag. Ox. Agregada	8.1000	g	Mol Agente Ox. a Añadido	3.55E-02 g/gmol
Relación Masa Solvente/Agente Oxidante		2.00	Relación Masa Solvente/Agente Oxidante 1.98	
Solvente a Adicionar		16 g	Solvente Adicionado 16 g	
Solvente				
Solvente:	Agua		Masa Solvente de	50 g
Relación Masa Solvente Adicional/ICP (T):		16.00	Relación Masa Solvente Adicional/ICP (R): 16.04	
Solvente Adicional (T):		178 g	Solvente Adicional (R): 178 g	
Masa Total de Solvente (T):		402 g	Masa Total de Solvente (R): 407 g	
Agente Director de Estructura				
Agente Director de Est: 1,6-Hexanodiol		Mw Agente Director de Est:	118	g/gmol
Relación Masa Director/Mezcla Reacción		0.10	Masa Ag. Direct. a	
Relación Masa Director/Mezcla Reacción (R):		0.00	Masa Ag. Direct. Agregada(R): 0 g	

Figura 31. Memoria de cálculos y formulación para la síntesis del sistema PANI:TAMOL.

Aspectos Generales y Resumen de la Síntesis				
Breve Descripción	(T) = Teórico (R) = Experimental	Fecha de Inicio:	2010年6月22日	
PEDOT :Tamol 731 A Relación 1:1 APS/EDOT. Para hule Solprene® 1205. Con 0.15 % wt de Clorhidrato de hidroxilamina como antioxidante (respecto polímeros)		Fecha de Término:	2010年6月23日	
		Duración:	24	hr
		Temperatura:	30	°C
Masa de Síntesis (T):	413.50 g	Agitación:	400	rpm
Masa de Síntesis (R):	412.90 g	Presión:	atmosférica	psi
Masa Total de Tinta (T):	455 g	Peso de Tara del Envase (R):	33.4	g
Masa Total de Tinta (R):	454 g	Peso Tinta Recuperada(R):	440.6	g
% Peso Dopante+ICP (T):	6.50%	% Peso Dopante+ICP (R):	5.78%	
Dopante y Acido				
Tipo de Dopante:	Tamol 731 A			
Fecha de Síntesis:	Marzo 2010 Altamira	Mw Dopante:	15000	g/gmol
Solvente:	Agua	Densidad Dopante:	1.3	g/gmol
Concentración Dopante (T):	25%	Densidad Solvente:	1.000	g/gmol
Concentración Dopante (R):	22%	Equivalentes Ácidos	7.33E-03	eq/g Dopante
Volumen Solución Dopante a Emplear (T):	100	cm ³	Densidad Sol'n Dopante (T):	1.075
Volumen Solución Dopante a Empleado (R):	100	cm ³	Densidad Sol'n Dopante (R):	1.066
Masa de Solución de Dopante a Acidificar	107.5	g	Agua Sol'n (T)	80.63 g
Masa de Solución de Dopante Acidificado	106.6	g	Agua Sol'n (R)	83.15 g
Masa de Dopante a Acidificar (T):	26.875	g	Equivalentes a Acidificar (T):	1.97E-01
Masa de Dopante Acidificado (R):	23.452	g	Equivalentes Acidificados	1.72E-01
Ácido:	HCl		Grado de Acidificación (%):	100%
Equivalentes de Ácido:	2.74E-02	eq/g Ácido	Ácido Puro a Emplear (T):	7.19 g Ácido
Densidad del Ácido:	1.2	g/cm ³	Ácido Puro Empleado (R):	6.27 g Ácido
Concentración del Ácido:	35%	wt	Volumen Ácido a Emplear	17 cm ³
Peso Molecular del Ácido:	36.46	g/gmol	Volumen Ácido Empleado	17 cm ³
Agua Sol'n de Ácido (T):	12.81	g	Sol'n Ácido a Agregar (T):	20 g
Agua Sol'n de Ácido (R):	13.73	g	Sol'n Ácido Agregada(R):	20 g
Monómero				
Monómero ICP:	3,4-Etilendioxitiofeno		Rel. Masa Sol'n Dopante/Monómero ICP	40.00
Mw Monómero ICP:	142	g/gmol	Rel. Masa Sol'n Dopante/Monómero ICP	38.07
Masa de ICP a Añadir (T):	2.6875	g	Mol de ICP a Añadir (T):	1.89E-02 g/gmol
Masa de ICP Agregada (R):	2.8000	g	Mol de ICP Añadido (R):	1.97E-02 g/gmol
Equivalentes Monómero ICP / Equivalentes Ácidas del Dopante (T):			9.60%	Equivalentes Ocupadas de
Equivalentes Monómero ICP / Equivalentes Acidificados del Dopante (R):			11.47%	Tamol
Relación Masa Solvente/Monómero (T):	2.00		Relación Masa Solvente/Monómero (R):	1.79
Solvente a Adicionar ICP(T):	5	g	Solvente Adicionado ICP(R):	5 g
Agente Oxidante				
Agente Oxidante:	Persulfato de Amonio		Rel. Mol Agente Ox./Monómero ICP (T):	1.00
Mw Agente Oxidante:	228	g/gmol	Rel. Mol Agente Ox./Monómero ICP (R):	0.956453634
Masa de Ag. Ox. a Añadir	4.3151	g	Mol Agente Ox. a Añadir (T):	1.89E-02 g/gmol
Masa de Ag. Ox. Agregada	4.3000	g	Mol Agente Ox. a Añadido	1.89E-02 g/gmol
Relación Masa Solvente/Agente Oxidante	2.00		Relación Masa Solvente/Agente Oxidante	2.14
Solvente a Adicionar	9	g	Solvente Adicionado	9.2 g
Solvente				
Solvente:	Agua		Masa Solvente de	50 g
Relación Masa Solvente Adicional/ICP (T):	80.00		Relación Masa Solvente Adicional/ICP (R):	76.79
Solvente Adicional (T):	215	g	Solvente Adicional (R):	215 g
Masa Total de Solvente (T):	372	g	Masa Total de Solvente (R):	376 g
Agente Director de Estructura				
Agente Director de Est:	1,6-Hexanodiol		Mw Agente Director de Est:	118 g/gmol
Relación Masa Director/Mezcla Reacción	0.10		Masa Ag. Direct. a	41 g
Relación Masa Director/Mezcla Reacción (R):	0.10		Masa Ag. Direct. Agregada(R):	41 g

Figura 32. Memoria de cálculos y formulación para la síntesis del sistema PEDOT:TAMOL.

c) Sistemas PEDOT:HT.

- a. Estos sistemas se sintetizaron para hacer un estudio sistemático de la influencia de la haloisita como dopante sobre las propiedades eléctricas y de resistencia térmica del PEDOT. El diseño de experimentos comprende la variación de la rapidez de agitación, así como la relación agente oxidante (APS) / monómero (EDOT). El diseño está descrito en la **Tabla 6** y el procedimiento de síntesis está descrito en la **Figura 33**, como en el caso de las tintas.
- b. A partir de este estudio se determinaron condiciones de síntesis para obtener un lote más grande de material PEDOT:HT para mezclarlo con diferentes matrices de elastómeros.
- c. En este diseño se llevó a cabo la síntesis del sistema PEDOT:HCl; se llevó a cabo la síntesis en la misma forma que cuando se empleó haloisita, pero sin añadirla.
- d. Se llevaron a cabo distintas pruebas de caracterización y otras fueron tomadas de trabajos previos [81, 82]:
 - i. Microscopía TEM acoplado a un detector EDAX para hacer mapeos de elementos en los nanotubos.
 - ii. Adsorción de nitrógeno para medir microporosidad.
 - iii. Medición de conductividad eléctrica, formado una pastilla compresa en una prensa manual.
 - iv. Análisis termogravimétrico (TGA) para evaluar su estabilidad térmica.
 - v. Análisis de difracción de rayos X, para analizar el grado de intercalación del PEDOT en la haloisita.

Aspectos Generales y Resumen de la Síntesis					
TAG	PEDOT_HT-UNAM-01	Breve Descripción	Fecha de Inicio:	2014年6月2日	
Poli(3,4-etilen dioxitiofeno):Haloisita. PEDOT:HT-UNAM-01			Fecha de Término:	2014年6月3日	
			Duración:	16 hr	
			Temperatura:	23.5 °C	
			Agitación:	1500 rpm	
Masa de Síntesis:	3010.23 g	Presión:	atmosférica	psi	
% de Sólidos en la Tinta:	13.23%	Peso de Tara del Envase:		g	
% Peso Dopante+ICP:	8.35%	Peso Tinta Recuperada:		g	
ICP:Dopante					
Tipo de Dopante:	Haloisita		Solvente:	Agua	
Fecha de Síntesis:	-		Densidad Solvente:	1.000 g/cm ³	
Densidad Dopante:	0.21666385 g/cm ³	Masa de Dopante:	160 g	Masa Total Final de	2500 g
Relación Masa Solvente / Dopante:	15.63	% Masa Dopante / Solvente:	6.02%		
Relación Masa Dopante / Monómero	1.750	Solvente a Agregar	1750	g	
Monómero ICP:	3,4-Etilendioxitiofeno				
Masa de Monómero a	91.429 g	Solvente al Monómero:	125	g	
Mol de ICP a Añadir (T):	6.44E-01 g/gmol	Mw Monómero ICP:	142	g/gmol	
Ácido					
Ácido:	HCl	Relación Molar Ácido / Monómero:	2.00		
Equivalentes de Ácido:	2.74E-02 eq/g Ácido	Mol Ácido Puro:	1.29E+00	g/gmol Ácido	
Densidad del Ácido:	1.2 g/cm ³	Masa Ácido Puro:	46.95	g Ácido	
Concentración del Ácido:	35% wt	Volumen Ácido Concentrado:	112.00	cm ³	
Peso Molecular del Ácido:	36.46 g/gmol	Solvente a Agregar Ácido:	125.00	g	
Agente Oxidante					
Agente Oxidante:	Persulfato de Amonio		Rel. Mol Agente Ox./Monómero ICP:	1.00	
Mw Agente Oxidante:	228 g/gmol	Mol Agente Ox. a Añadir:	6.44E-01	g/gmol	
Masa de Ag. Ox. a Añadir:	146.8008 g	Solvente a Adicionar AgOx:	500	g	
Orden de Adición y Pesos Reales					
	Formulación		Real		
Masa de Solvente para Dopante:	1750 g		1750.80 g		
Haloisita	160.000 g		160.50 g		
Agitar 1000 rpm's 4-blade 15 min. 30 minutos en baño ultrasónico.					
Volumen Ácido Concentrado:	112.000 cm ³		123.00 g		
Solvente a Agregar Ácido:	125.00 g		125.60 g		
Agitar la mezcla por 30 min a 1000 rpm's. Agregar el monómero y agitar por media hora más.					
Masa de Monómero a Agregar:	91.429 g		91.40 g		
Solvente al Monómero:	125 g		126.20 g		
Subir a 1500 rpm's. Agregar continuamente por 5 min la solución del agente oxidante.					
Masa de Ag. Ox. a Añadir:	146.801 g		146.90 g		
Solvente a Adicionar AgOx:	500 g		1007.90 g		
Dejar agitando a 1500 rpm's durante 90 minutos con atmósfera de nitrógeno. Después bajar a 1000					
Comentarios:					
Agua Destilada: pH = 5.96, C = 40 microSiemens, @ 21.1 °C; Agua con la Arcilla después de Sonicar: pH = 8.1, C = 988 microSiemens @ 27.4 °C; Empieza: 5:55 pm adición de persulfato de amonio. Empieza reacción 6:00 pm del 2 de junio del 2014 con burbujeo de nitrógeno. Se retira el burbujeo a las 7:30 pm cuando alcanza una tonalidad azul intenso. Se queda toda la noche agitando a 1000 rpm's.					

Figura 33. Memoria de cálculos y formulación que ejemplifica la síntesis de los distintos sistemas PEDOT:HT.

Tabla 6. Diseño de experimentos para la síntesis del sistema
PEDOT:HT.

Experimento	APS / EDOT (Relación Mol)	Haloisita / EDOT (Relación Masa)	Agua / EDOT (Relación Masa)	EDOT / HCl 36 % vol/vol (Relación Masa)	Masa total de Síntesis (g)	Agitación (rpm)
A-1	0.5	1.66	166	1.25	522	200
A-2	0.5	1.66	166	1.25	522	1500
B-1	1.0	1.66	166	1.25	522	200
B-2	1.0	1.66	166	1.25	522	1500
C-1	3.0	1.66	166	1.25	522	200
C-2	3.0	1.66	166	1.25	522	1500
PEDOT:HCl	3.0	-	166	1.25	516	1500

El procedimiento de síntesis es similar para todos los sistemas
ICP:Dopantes:

- i. Se llevó a cabo en un vaso de reactor de vidrio enchaquetado a 30 °C.
- ii. Se empleó un sistema IKA con propela de cuatro brazos en 45° para poder controlar la turbulencia a través de las revoluciones de agitación.
- iii. Se adicionó primero el dopante en dispersión o solución según sea el caso.
- iv. Se adicionó el ácido clorhídrico y se dejaron agitando por 30 minutos.

- v. Se añadió el monómero y se dejó agitando por 10 minutos.
- vi. Se disolvió por aparte el persulfato de amonio en suficiente cantidad de agua y se adicionó a la mezcla de reacción por goteo, durante 30 minutos.
- vii. La reacción se dejó en el caso de la PANI por 3 horas hasta que la mezcla se tornó verde oscuro y en el caso del PEDOT por 24 horas hasta que la mezcla se tornó azul intenso.

En el caso de los sistemas PANI:TAMOL y PEDOT:TAMOL, se preservaron como tintas dispersas en agua.

Estas tintas fueron empleadas como electrodos en las celdas galvánicas. Para ello, fueron aplicadas sobre las superficies correspondientes de acetato mediante un aerógrafo, y secadas mediante una pistola de aire caliente.

Por su parte, los sistemas PEDOT:HT fueron recuperados por decantación, filtración, lavados con 200 ml de agua por cada 10 g de material en pasta y secados a 40 °C por 48 horas antes de usarlos. La forma del material remanente es de pequeñas piedras de color azul, por lo que se tuvo que moler para formar un polvo fino disgregado de malla 80 que nos permitiera una mejor dispersión en los elastómeros. Se preservaron las muestras en envases cerrados para evitar que entrara la humedad.

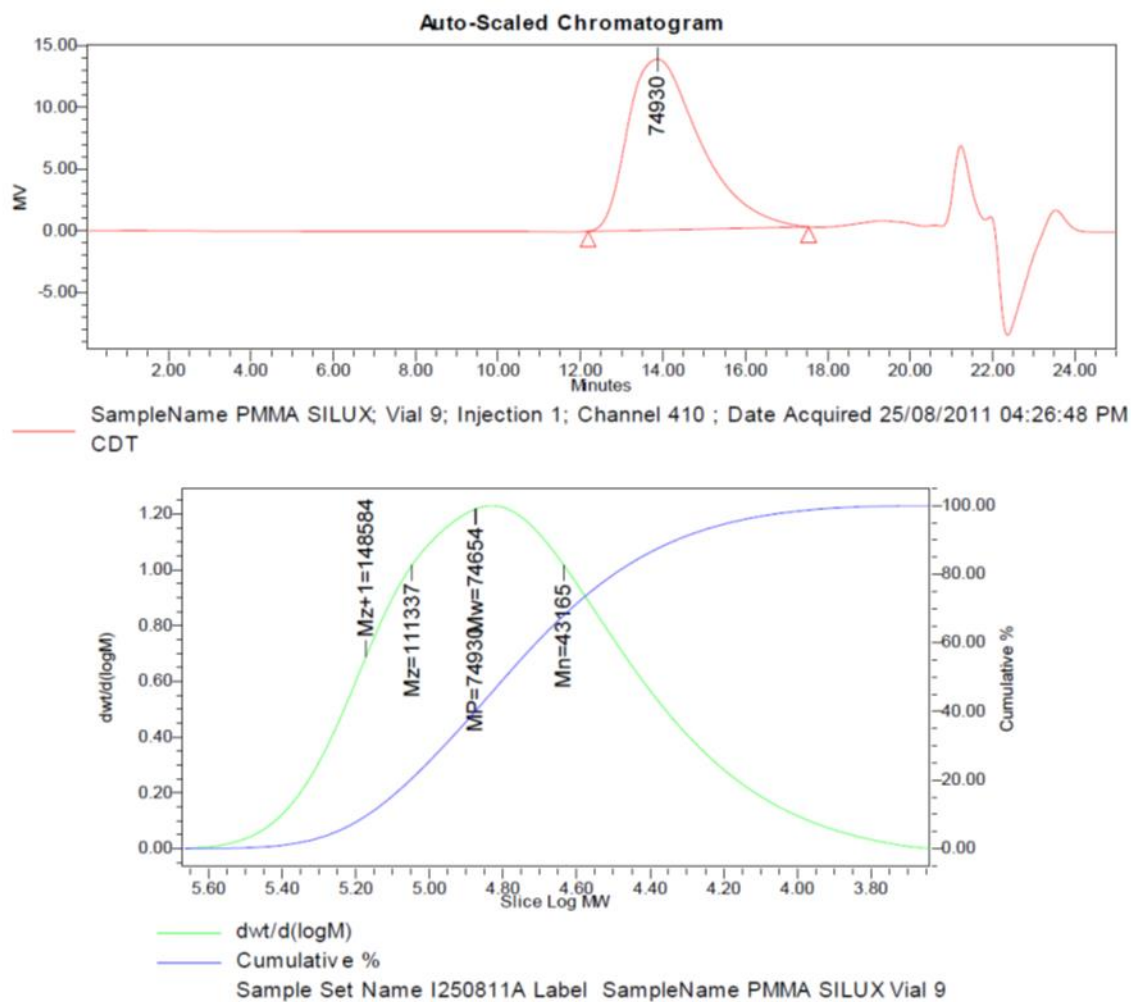
8. CONDUCTOR IÓNICO.

El conductor iónico o polielectrolito se fabricó a partir de los siguientes componentes:

- a) 140 g Propilen carbonato, este es el medio de dispersión.
- b) 160 g PMMA Silux molido, este es el espesante al hincharse en el propilen carbonato. Su peso molecular es alrededor de los 75000 g/mol, y su polidispersidad de 1.7, **Figura 34**.
- c) 75 g LiClO_4 grado batería de Aldrich, este es el conductor iónico.

El método de preparación fue el siguiente:

- a) Se empleó un vaso de precipitado sobre una plancha de calentamiento que pudiera elevar la temperatura hasta los 180 °C.
- b) Se adicionaron en el vaso de precipitado los 140 g de propilen carbonato.
- c) Se inició la agitación a 400 rpm.
- d) Se inició el calentamiento del propilen carbonato.
- e) Aún frío se adicionaron los 75 g de perclorato de litio hasta su disolución total.
- f) Una vez alcanzados los 150 °C de temperatura se redujo la agitación a 50 rpm y se empezó a dosificar el PMMA adicionando cantidades discretas que se fueran disolviendo poco a poco en el propilen carbonato.
- g) Conforme se adicionó el PMMA, la dispersión se tornó viscosa.
- h) Una vez terminada la adición se dejó por 4 horas más a 180 °C agitando a 50 rpm.



GPC Results

SampleName	Label	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mv	Polydispersity	MW Marker 1
1	PMMA SILUX	43165	74654	74930	111337	148584		1.729512	

Figura 34. Caracterización de peso molecular del polimetil metacrilato Silux empleado para generar el polielectrolito.

Una vez obtenido el material, se baja la pasta aún caliente a una charola con papel siliconado para evitar que se adhiera a la superficie metálica, se extiende y se corta en cuadros para la medición de conductividad eléctrica en un electrómetro Keithley, del cual se explicará su funcionamiento más adelante.

La viscosidad del polielectrolito fue medida en un reómetro AR2000 de TA Instruments, empleando las geometrías de platos paralelos y una base Peltier. Se empleó un disco de 25 mm de diámetro como el plato en movimiento. Se llevó a cabo la medición en flujo, esto es que el giro es en un solo sentido, desde rapidez de corte de 0.001 1/s hasta 20 1/s, tomando 50 mediciones entre estos valores para cada temperatura. Estas pruebas generan una curva correspondiente de viscosidad vs rapidez de corte, ya que se trabaja a rapidez de corte bajas, se observa el primer plato newtoniano, del cual se toma el valor de viscosidad. La muestra es entonces calentada a la siguiente temperatura, y así sucesivamente. El intervalo de temperaturas de medición se tomó desde 20 °C y hasta 80 °C. Este análisis permite estimar la conductividad eléctrica del polielectrolito en función de la viscosidad, la cual, a su vez, se encuentra en función de la temperatura, a partir de la ecuación de Nernst-Einstein:

$$\sigma = \frac{z^2 \cdot F^2 \cdot c \cdot (\mathfrak{D}_+ + \mathfrak{D}_-)}{R \cdot T}$$

Donde:

$$\mathfrak{D} = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}$$

9. OBTENCIÓN DE LOS PROTOTIPOS DE ELASTÓMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES.

Los elastómeros eléctricamente conductores fueron obtenidos a partir del empleo de distintos grados de elastómeros fabricados por la empresa Dynasol Elastómeros S.A. de C.V.

En la **Tabla 7** están resumidas las propiedades de los elastómeros empleados. No se relacionan con la marca o identificación comercial por cuestión de secrecía industrial. Por ello, se nombran con una clave para su identificación a lo largo de la tesis.

Todos estos elastómeros son basados en estireno-butadieno, salvo el SBR-1 y el SBR-3, casi todos están alrededor del 30 % en peso en contenido de estireno.

Los SBR son materiales más suaves que fluyen con poco esfuerzo y calor, en específico el SBR-1, tienen segmentos aleatorios y en bloque. Por su parte los SBS lineales son materiales más rígidos, al ser polímeros en bloque presentan cierta microestructura y cristalinidad. Estos materiales tienen mayor resistencia mecánica y térmica, por lo que fluyen a temperaturas más altas que los SBR's. Por último los SBS estructurados, ya sean ramificados o en estrella, son los elastómeros de mayor rigidez. A pesar de su rigidez, su arquitectura les permite fluir relativamente con poco esfuerzo y temperatura aplicada, al comparar el flujo del fundido en cada caso, **Tabla 7**.

Tabla 7. Elastómeros empleados para llevar a cabo las mezclas con los polímeros conductores.

ID	Elastómero	Tipo	Peso Molecular Miles g/mol	Contenido de Estireno (%)	Flujo fundido g/10'	Viscosidad R.C. (MPa*s)
SBR-1	SSBR	Lineal	110	25	-	8
SBR-2	SSBR	Lineal	210	30	-	297
SBR-3	SSBR	Lineal	245	15	-	206
SBS-1	SBS	Lineal	165	33	> 1.0	60
SBS-2	SBS	Lineal	160	31	6.0	98
SBS-3	SBS	Lineal	85	32	8.0	-
SBSR-1	SBS	Radial	220	30	> 0.5	44
SBSR-2	SBS	Radial	380	30	-	302
SBSM-1	SBS	Multirrama	720	31	13	-

La preparación de los elastómeros conductores se lleva a cabo mediante el mezclado intensivo con temperatura y esfuerzo de corte de la matriz del elastómero, el conductor iónico o polielectrolito y del conductor electrónico o ICP:Dopante. El método es el siguiente y se representa gráficamente en la **Figura 35**:

- a) Se empleó una cámara de mezclado Brabender con elementos de mezclado y bajo corte, conocidos como doble sigma.
- b) La cámara se calentó a la temperatura de trabajo correspondiente, según sea cada elastómero, ver **Tabla 8**.
- c) Una vez alcanzada la temperatura se encendió el motor para mover los husillos, a la rapidez que cada elastómero requiera, ver **Tabla 8**.
- d) La carga de los materiales se llevó a cabo en la siguiente secuencia, tratando que el tiempo de carga sea igual o menor a un minuto. Ya que el equipo cuenta con una interface que muestra una gráfica de torque y temperatura vs tiempo, donde el torque máximo se muestra al momento de cargar los materiales, fue posible seguir el tiempo del proceso de carga:
 - i. Primero se mezclaron 40 g del elastómero con 20 gramos del polielectrolito sin necesidad de integrarlos.
 - ii. Esta mezcla se empujó por la tolva con el contrapeso que viene incluido con la tolva del equipo.
 - iii. Inmediatamente después se cargaron 20 g del polímero inherentemente conductor. Si venía en forma de tinta, PEDOT:TAMOL se iba adicionando dejando respirar la cámara, ya que el agua se evaporaba. Si venía en forma de sólido solo se deja caer por la tolva.

- e) Para la prueba de percolación las proporciones de los materiales fueron diferentes, pero el proceso de carga fue el mismo.
- f) Una vez cargados los materiales se espera un cierto tiempo para que la mezcla quede homogénea, ver **Tabla 8**.
- g) Una vez transcurrido este tiempo, el material se remueve invirtiendo el sentido de giro de los husillos de la cámara de mezclado. En caso de quedar material remanente, sin enfriar la cámara se desarma y remueve el material adherido a los husillos.

Muchas pruebas se hicieron previamente para poder determinar los tiempos y temperaturas de procesamiento. Estas pruebas no se muestran en este trabajo. Principalmente se seguía el torque y la temperatura de la mezcla. Cuando el material había pasado mucho tiempo en la cámara, tanto el torque registrado como la temperatura se elevaban de forma logarítmica respecto del tiempo, ya que el elastómero empezaba a entrecruzarse, manifestándose como un incremento de la temperatura por la reacción química de entrecruzamiento y del torque por la dificultad que representa mover un material reticulado. Por otro lado, falta de tiempo de mezclado, bajas temperaturas o esfuerzo cortante insuficiente, promovían que los elastómeros obtenidos se deslaminaran, observando una clara separación de fases debido a la falta de integración de los componentes. Una vez obtenidos, los elastómeros fueron bandeados en varias pasadas por un molino de rodillos para dejarlos de cierto espesor. Posteriormente estos eran prensados en placas de alrededor de 1 a 2 mm de espesor y 4 pulgadas de diámetro para poderles medir su conductividad eléctrica, **Tabla 9**.

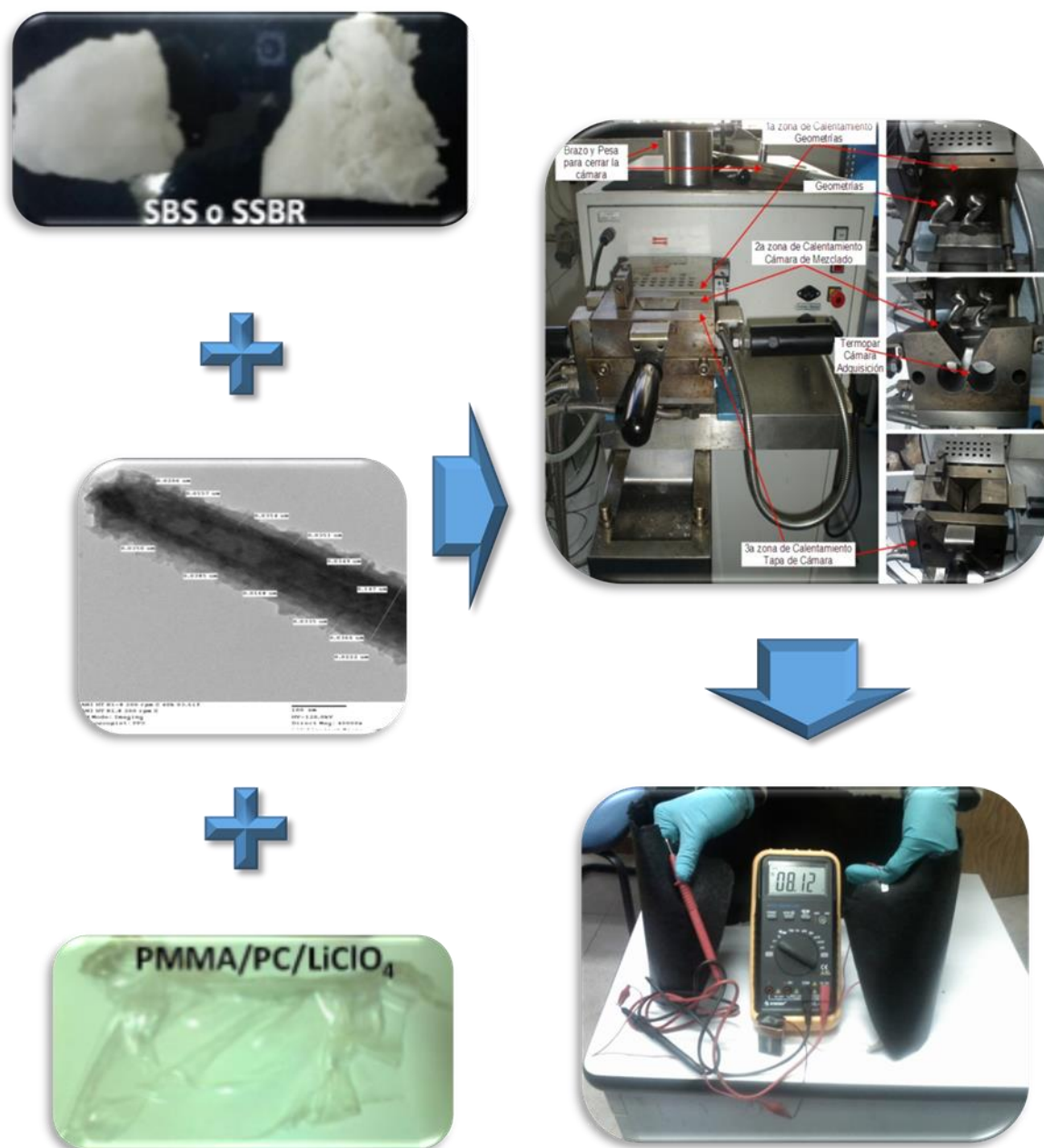


Figura 35. Proceso de integración de los polímeros conductores con la matriz de elastómero en una cámara de mezclado para la obtención de un elastómero eléctricamente conductor.

Tabla 8. Condiciones de procesamiento en la cámara de mezclado Brabender para obtener los elastómeros conductores.

ID	Temperatura de Mezclado (°C)	Rapidez de Husillo (rpm)	Tiempo de Mezclado (min)
SBR-1	75	50	7
SBR-2	80	50	7
SBR-3	80	50	7
SBS-1	80	50	7
SBS-2	90	50	7
SBS-3	80	50	7
SBSR-1	90	50	7
SBSR-2	90	50	7
SBSM-1	90	50	7

Tabla 9. Condiciones de prensado para obtener placas de los elastómeros conductores para medir su conductividad eléctrica.

ID	Temperatura de Prensado (°F)	Carga Aplicada (libras)	Tiempo de Prensado (min)
SBR-1	150	5000	1
SBR-2	165	5000	1
SBR-3	180	5000	1
SBS-1	175	5000	1
SBS-2	175	5000	1
SBS-3	165	5000	1
SBSR-1	180	5000	2
SBSR-2	180	5000	2
SBSM-1	190	5000	2

También las condiciones de prensado fueron seleccionadas a partir de distintas pruebas. Durante el prensado una vez concluido el ciclo se dejaba enfriar el material con la misma carga aplicada durante el ciclo, y hasta que no alcanzaba la temperatura ambiente, se liberaba al elastómero de la carga. Para el proceso de prensado se emplearon moldes cuadrados con placas de acero recubiertas de teflón autoadherible para fijar el espesor de las probetas obtenidas.

10. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELASTÓMEROS CONDUCTORES.

Una vez obtenidas las probetas de los elastómeros eléctricamente conductores, se midió su conductividad eléctrica empleando un electrómetro marca Keithley y una celda de medición para placas o láminas delgadas. El electrómetro emplea el método de cuatro puntas para la medición, sólo que en este caso esas cuatro puntas están distribuidas en las superficies de silicón conductor y en los arillos metálicos de la celda de medición, **Figura 36**.

Las muestras fueron medidas a la menor intensidad de corriente posible por aplicar, esto es 20 mA. Sin embargo al aplicar distintos voltajes a la muestra la intensidad de corriente variaba en cada experimento. Cada prueba hecha a un voltaje diferente, para cada elastómero, es el resultado promedio de 5000 mediciones a lo largo del tiempo. El equipo estaba programado para guardar los valores puntuales de estas 5000 mediciones y promediarlas obteniendo así valores de desviación estándar e indicando los valores máximos y mínimos. Sólo se registraba el resultado cada 100 valores, ya que el equipo no contaba con una interface digital para descargar los datos, ver **Figura 37**.

Al final se reportaron los resultados de conductividad promedio en cada caso provenientes de esta toma estadística de datos de conductividad.



Figura 36. Fotografía del electrómetro Keithley empleado en las mediciones de conductividad eléctrica.

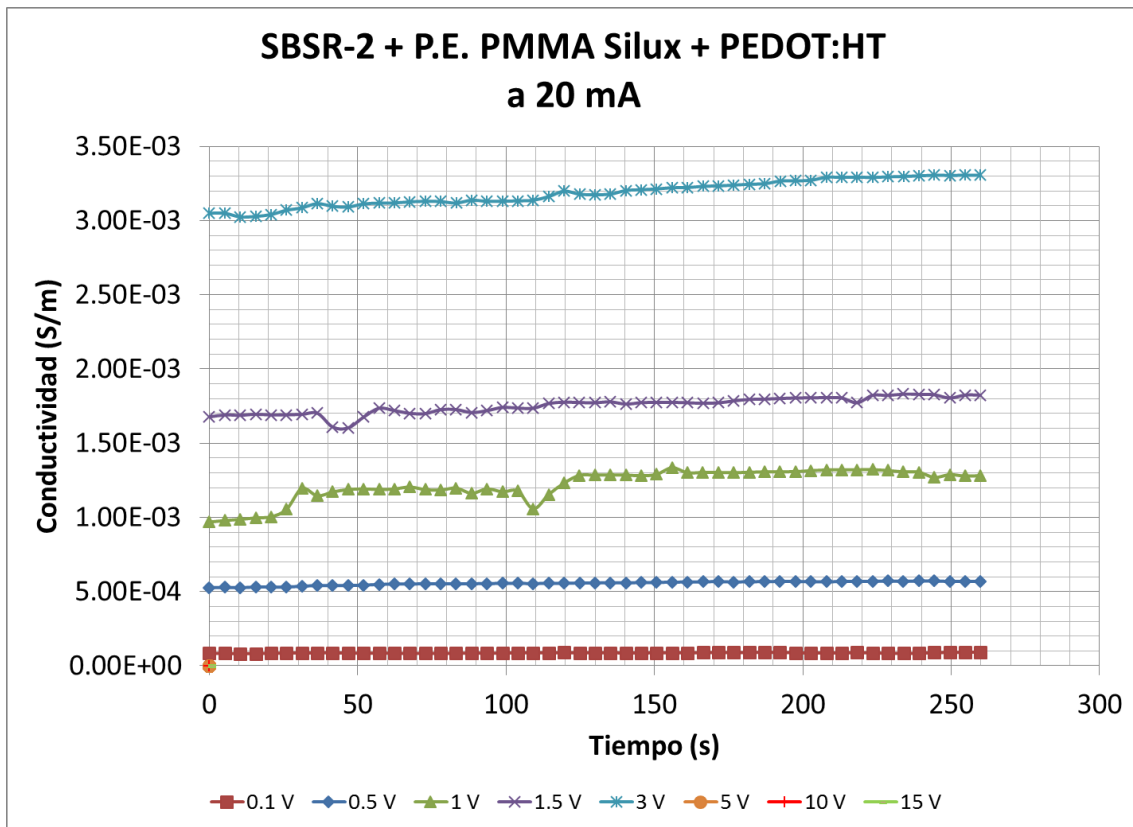


Figura 37. Gráfica de conductividad vs tiempo a diferentes voltajes ejemplificando el registro de los resultados en cada prueba de medición de conductividad.

Como puede observarse en la **Figura 37**, los valores de conductividad son muy constantes a lo largo del tiempo, aunque en la mayoría de los materiales presentan una ligera pendiente positiva; es decir, se va incrementando su conductividad a lo largo del tiempo, razón por la que el fabricante recomienda se tome un estadístico de 5000 puntos para promediar estas variaciones. También se observó que el valor máximo de conductividad se obtenía en voltajes entre 1 y 5 volts y que para voltajes mayores la conductividad del material decaía.

A partir de la medición de conductividad eléctrica, se establecieron las bases de cálculo para los modelos de conductividad basados en la Teoría de Compósitos y de Percolación.

Los elastómeros eléctricamente conductores fueron caracterizados también por las siguientes técnicas:

- TGA: Para cada matriz de elastómero que se trabajó se llevó a cabo un análisis termogravimétrico. Las condiciones de todos los análisis de TGA incluidos los del polielectrolito y de los sistemas PEDOT:HT se llevaron a cabo de la siguiente manera:
 - Los análisis se llevaron a cabo en un TGA Q500 de TA Instruments, con automuestreador.
 - Se empleó atmósfera de nitrógeno a lo largo del análisis.
 - Temperatura inicial 40 °C, isotérmico por un minuto.
 - Rampa de 10 °C/min hasta los 900 °C o antes si el remanente de masa era muy pequeño.
- Microscopia SEM. Estos análisis se llevaron a cabo en un microscopio SEM XL30 Phillips FEI. Se tomaron algunos de los elastómeros más representativos de cada grupo para llevar a cabo análisis de microscopia de barrido (SEM). Se toma una muestra de la probeta de elastómero prensada y se recubre con oro en el caso de las muestras en las cuales sólo se van a tomar fotografías. Esta práctica se adoptó porque las gotas del polielectrolito se evaporaban al ser enfocadas, por lo que no se podía fotografiar tan fácilmente.

- SEM-EDAX: Para el caso del mapeo por análisis elemental se empleó el mismo equipo XL30, pero no se empleaba el recubrimiento de oro en las muestras. Se enfocaba la zona (generalmente a una amplificación por debajo de los 1000x) y se analizaba la muestra llevando a cabo el mapeo de elementos, representado por colores, donde se buscaba oxígeno, asociado al PEDOT:HT, pero principalmente al polielectrolito, azufre asociado exclusivamente al PEDOT, silicio y aluminio, asociados a la haloisita, cloro asociado al polielectrolito, carbono, asociado a todos los materiales, pero donde hubiese ausencia de otros elementos, ese carbono estaría asociado a la matriz.
- Reconstrucción 3D Dual-beam SEM: Se llevó a cabo un experimento para determinar la distribución no bidimensional de elementos, sino tridimensional de zonas de materiales conductores con respecto a la matriz elastomérica. El experimento se llevó a cabo en un equipo Versa 3D de FEI en Eindhoven Holanda, por parte del Dr. Daniel Phifer. El experimento consistió en tomar una muestra de un elastómero conductor, el SBSM-1, a la cual se le hacen cortes en forma de rebanadas, y a las cuales se les hace un mapeo de elementos. Cada imagen se va superponiendo a la otra en una paquetería especializada, la cual interpreta no sólo la presencia de elementos sino su ausencia en ciertas zonas. Al superponer las imágenes se asocian la presencia y ausencia de elementos a fases del material. En este caso se buscaron zonas con carbono, pero en ausencia de los demás elementos, las cuales están asociadas a la matriz de elastómero puro sin los polímeros conductores.

11. ENSAMBLE DE CELDAS GALVÁNICAS.

Los elastómeros eléctricamente conductores basados en el sistema PEDOT:TAMOL fueron empleados como material capacitor en celdas galvánicas armadas.

Las celdas se armaban a partir del material bandeado en el molino de rodillos y se cortaba a la medida de la celda deseada, se pegaban los electrodos y sustratos correspondientes al elastómero, por calor y presión en una prensa a 160 °F y con una carga aplicada de 1500 libras, durante 2 minutos. Si se desbordaba material por las orillas del sustrato este era cortado y removido.

Se llevaron a cabo tres grupos de experimentos en el ensamble de celdas, encaminados a presentar de forma preliminar el potencial de esta tecnología:

- El primero relacionado con la medición de la capacitancia del material en función del volumen de material capacitor. Estas celdas se ensamblaron a partir de las siguientes capas:
 - Acetato como sustrato.
 - PANI:TAMOL, como electrodo, aplicado con aerógrafo sobre el acetato.
 - SBR-1 ,mezclado con polielectrolito y PEDOOT:TAMOL.
 - PEDOT:TAMOL como electrodo, aplicado con aerógrafo sobre una segunda lámina de acetato.
 - Acetato como sustrato.

- En ambos lados se deja una pestaña saliente con la cara pintada de las tintas conductoras expuesta, para pintar una línea de pintura plata para aporte de electrones.
- De esta línea es de donde se conectaban los caimanes para cargar o descargar la celda galvánica.
- Las celdas tenían dimensiones de 6x6 cm, 12x12 cm y 15x15 cm, con diferentes espesores que se reportan más adelante. Lo que se hace es con el mismo electrómetro Keithley se conectan las celdas ahora a través del juego de caimanes para determinar su capacitancia, así se tiene un relación entre el volumen de elastómero empleado y su capacitancia en nanoFaradios.
- Las celdas se cargaban a 12 volts durante una hora y se dejaban descargar por una hora registrando el voltaje de salida.
- La razón de usar un sistema PEDOT:TAMOL y PANI:TAMOL, es debido a que un sistema análogo en PSS como dopante es empleado en celdas electrocrómicas. Este es un par redox, que nos permite tener una diferencia de potencial fijo; si bien no se aprecia el cambio de color debido al color obscuro del elastómero, se sabe que estas celdas electrocrómicas mantienen su color por tiempo indefinido, indicio de que la descarga es lenta.

- El segundo grupo de experimentos consistió en armar celdas empleando como electrodos pares de tintas electrocrómicas, nuevamente PEDOT:TAMOL, PANI:TAMOL y óxido de tungsteno el cual había sido sintetizado en medio disperso por Rosario Suárez Reyes en un trabajo previo [118] y que fue aplicado mediante aerógrafo sobre su sustrato correspondiente. Las celdas armadas tenían 12x12x0.15 cm. Cada celda fue cargada a 3 volts durante una hora empleando una fuente de poder con voltaje constante, y midiendo el voltaje de carga con un multímetro conectado en serie. Después, las celdas fueron desconectadas de la fuente de poder y conectadas directamente al multímetro en serie para observar la descarga que presentaban. Se ensamblaron tres celdas diferentes, basadas nuevamente en pares redox empleados en celdas electrocrómicas:
 - Aluminio/WO₃/SBR-1+PE+PEDOT:TAMOL/PEDOT:TAMOL/Acetato
 - Aluminio/WO₃/SBR-1+PE+PEDOT:TAMOL/PANI:TAMOL/Acetato
 - Acetato/PANI:TAMOL/SBR-1+PE+PEDOT:TAMOL/PEDOT:TAMOL/Acetato
- La tercera prueba fue cualitativa para emplearla como batería recargable y consistió en ensamblar una celda completamente polimérica, basada en el elastómero con PEDOT:TAMOL: Acetato/PANI:TAMOL/SBR-1+PE+PEDOT:TAMOL/PEDOT:TAMOL/Acetato esta celda se cargaba durante una hora a 3 volts y se descargaba conectándole una bocina que tocaba una melodía, la prueba se repitió por 20 ciclos para ver la capacidad de carga y descarga de la celda. Aquí sólo se reporta lo sucedido durante cada ciclo.

PARTE 3. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

12. RESULTADOS DE LA SÍNTESIS Y LA CARACTERIZACIÓN DEL CONDUCTOR ELECTRÓNICO.

A continuación se describen los resultados de la caracterización de los diferentes sistemas PEDOT:HT sintetizados bajo distintas relaciones de persulfato de amonio y rapidez de agitación, conforme al diseño de experimentos de la **Tabla 6**. Primeramente discutiremos la estabilidad térmica de los compósitos PEDOT:HT analizada a partir de los resultados de TGA.

12.1 Análisis Térmico.

En la **Figura 38** están superpuestas las gráficas de porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura de las muestras sintetizadas bajo el diseño de experimentos de la **Tabla 6**, incluyendo el TGA de la haloisita prístina y del material PEDOT:HCl sintetizado bajo las mismas condiciones que los sistemas PEDOT:HT.

Todos estos compósitos presentan perfiles de caída de porcentaje en peso contra temperatura similares, aunque las temperaturas en las que se presentan estas caídas se observan recorridas unas respecto de otras. Se observa también que la haloisita es el material que menos peso pierde, ya que sólo está constituido por silicio, aluminio y agua intersticial; pero ese perfil de pérdida prevalece en los demás compósitos PEDOT:HT.

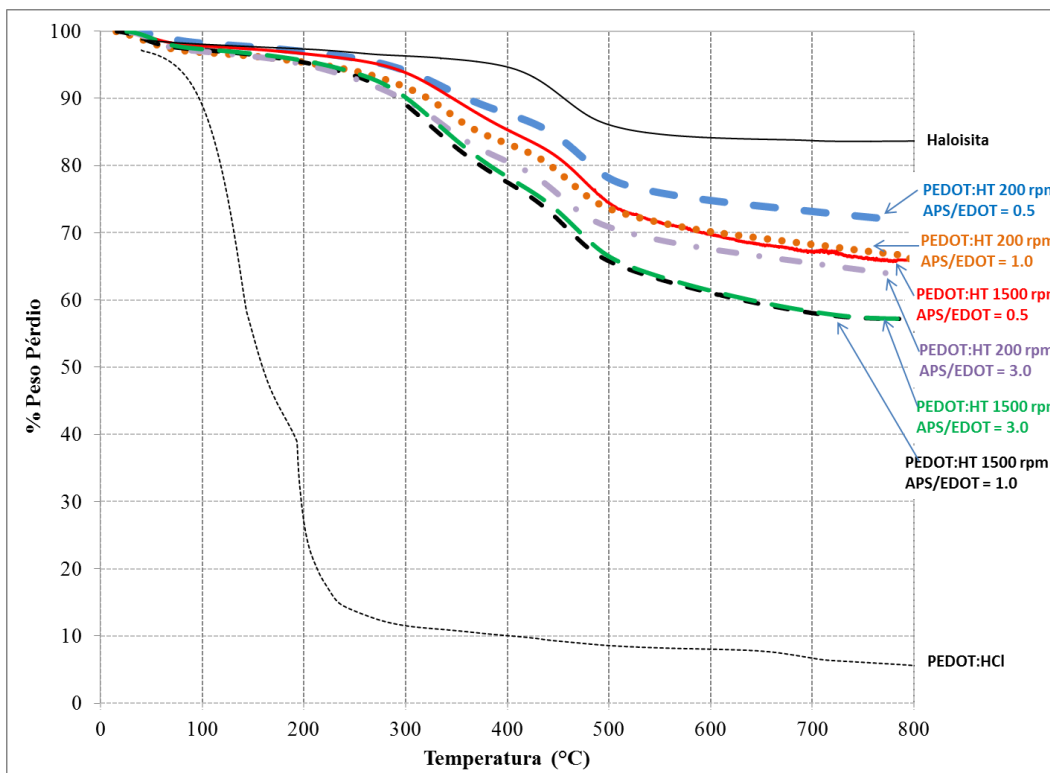


Figura 38. Curvas de pérdida de peso en función de la temperatura para las muestras del diseño de experimentos de la **Tabla 6.**

En contraste, la muestra de PEDOT:HCl es la que pierde mayor cantidad de peso en un intervalo de temperatura muy por debajo de los 200 °C. A esta temperatura el compuesto PEDOT:HCl ha perdido casi el 75 % de su peso, comparado con menos del 5 % en peso que han perdido las muestras de PEDOT:HT. Esta primera observación nos está dando un indicio de que el PEDOT anclado en la haloisita ha modificado su estabilidad térmica; de hecho, para los sistemas PEDOT:HT las pérdidas en peso más pronunciadas e importantes, mayores al 10 %, aparecen por arriba de los 300 °C.

Sin embargo, parte de esa pérdida entre los 300 °C y los 400 °C corresponde prácticamente a la pérdida en peso del PEDOT, ya que por arriba de los 400 °C se puede atribuir la pérdida en peso a la pérdida de agua intersticial sufrida por la haloisita y reportada en trabajos previos [81, 82, 182, 252]. Ahora bien, más allá de los 450 °C la gráfica de los sistema PEDOT:HT continúa cayendo a diferencia de la de la haloisita que permanece casi constante. Esto implica que el PEDOT anclado a la haloisita sigue degradándose, más allá de esta temperatura a diferencia del compuesto PEDOT:HCl, el cual, por arriba de los 300 °C sólo mantiene un remanente muy pequeño en peso, atribuible a los compuestos inorgánicos empleados en la síntesis del PEDOT, como las sales de amonio y sulfato.

Pero para poder apreciar mejor las pérdidas en peso fue necesario transformar las curvas de porcentaje de pérdida de peso en gráficas de la derivada del porcentaje de pérdida de peso respecto de la temperatura contra la temperatura. Para organizar mejor los datos se separaron las curvas en aquellas sintetizadas a 200 rpm y, aparte, las de 1500 rpm de rapidez de agitación ver **Figura 39** y **Figura 40**.

En cada gráfica se compara con la curva de la derivada de pérdida de peso de la haloisita y del PEDOT:HCl. Cabe recordar que en estas gráficas los picos máximos representan el punto de inflexión de la caída de las curvas de porcentaje de pérdida en peso vs temperatura, y que estos puntos de inflexión corresponden a la temperatura donde se tiene la mayor rapidez de descomposición de la muestra.

La haloisita tiene un máximo de rapidez de degradación en la curva de la derivada a 454 °C y empieza alrededor de los 300 °C. Por su parte, el PEDOT:HCl tiene dos picos máximos, uno a 135.9 °C correspondiente a la degradación del PEDOT, reportada en la literatura [29, 253] que inicia desde temperatura ambiente, y otro a 195.1 °C que corresponde con la temperatura de degradación reportada para el sulfato de amonio, subproducto de la polimerización del EDOT, derivado del persulfato de amonio empleado como agente iniciador y redox.

Por su parte, las muestras de PEDOT:HT sintetizadas a 200 rpm's de rapidez de agitación con diferentes relaciones APS/EDOT, **Figura 39**, empiezan a degradarse por arriba de los 180 °C, alcanzando sus máximos de rapidez de degradación alrededor de los 336 °C y hasta los 344 °C. Esto implica una ganancia en la estabilidad térmica de más de 100 °C respecto del sistema PEDOT:HCl. El compósito PEDOT:HT con relación molar APS/EDOT = 1.0 es el que mayor desplazamiento tiene, alcanzando los 343.8 °C, más de 7 °C por arriba del máximo en temperatura de degradación que presenta la muestra sintetizada con una relación molar APS/EDOT = 3.0. Para las muestras sintetizadas a 1500 rpm's, **Figura 40**, se observa que la muestra de PEDOT:HT con una relación molar de APS/EDOT = 3.0, tiene una temperatura máxima de degradación de 329.6 °C, mientras que la muestra con la relación molar de APS/EDOT = 0.5, presenta una temperatura máxima de degradación de 349.6 °C; esto es, 20 °C de diferencia entre ambas. En ambos grupos de muestras, aquellos compósitos sintetizados con la mayor relación molar APS/EDOT = 3.0 parecen tener la menor temperatura máxima de degradación.

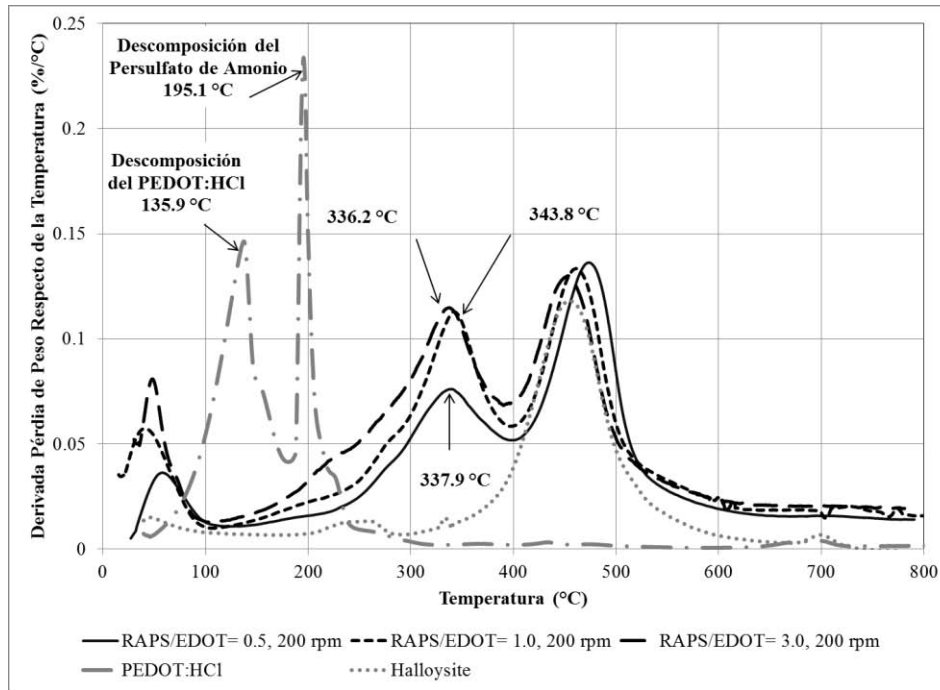


Figura 39. Resultados de análisis termogravimétrico de muestras PEDOT:HT sintetizadas a 200 rpm.

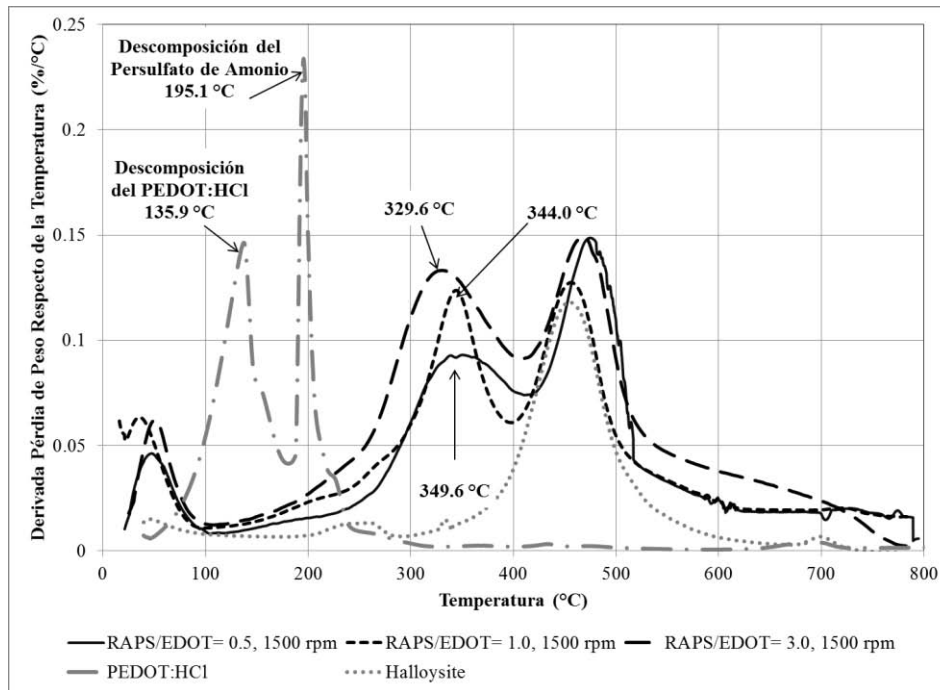


Figura 40. Resultados de análisis termogravimétrico de muestras PEDOT:HT sintetizadas a 1500 rpm.

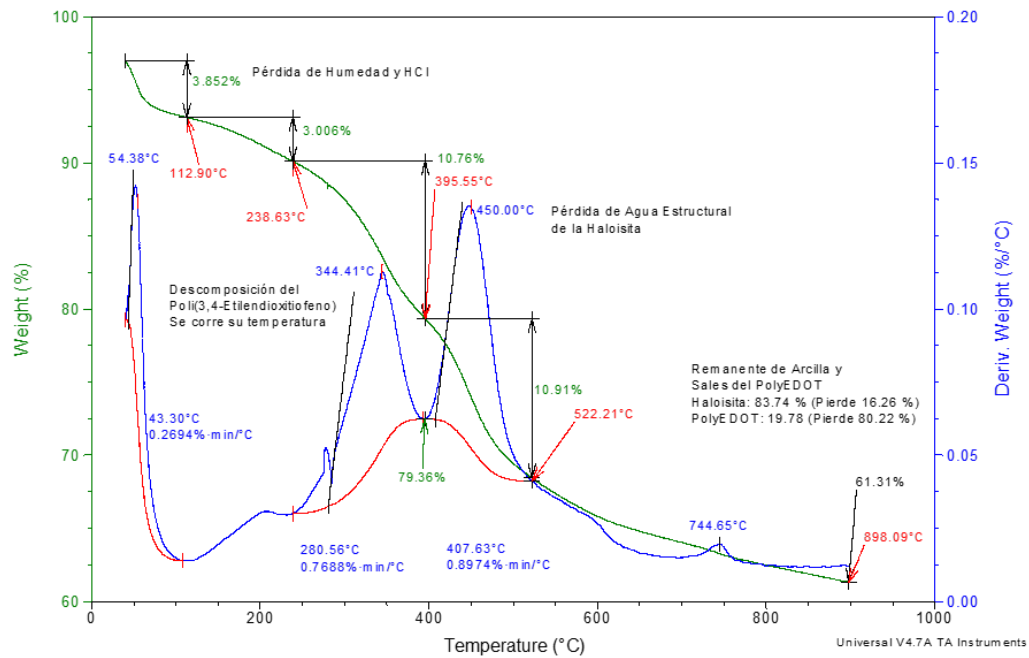


Figura 41. Descripción del proceso de descomposición en el TGA de los compósitos PEDOT:HT.

Se analizan en detalle las gráficas derivadas del TGA de una muestra PEDOT:HT, la B-2, ver **Tabla 6**, sintetizada a 1500 rpm y empleando una relación APS/EDOT = 1.0. En la **Figura 41**, se identifica cada pérdida de peso con algunos grupos funcionales o materiales presentes en la síntesis del PEDOT:HT. Estas conclusiones se derivan de hacer previamente análisis a las materias primas y de revisar literatura que indica las temperaturas de degradación de algunos compuestos. Se observa que lo primero que se pierde es la humedad y el ácido clorhídrico libre contenidos en los nanotubos recubiertos. Posteriormente, a partir de los 238 °C, se inicia la descomposición del PEDOT, perdiéndose el azufre de su estructura. Más allá de los 400 °C la haloisita comienza a perder agua estructural, pero los remanentes del PEDOT y las sales se descomponen por arriba de esta temperatura.

Por otro lado, dado que conocemos la cantidad de peso que pierde la haloisita prístina 16.26 % de su peso original y consideramos que la pérdida es la misma para todas las muestras sintetizadas de PEDOT:HT, podremos calcular la cantidad de PEDOT presente en cada muestra. Haciendo un balance de masa, es posible decir que la fracción de pérdida total en peso de las muestras PEDOT:HT es igual a la fracción de pérdida debida a la haloisita (medida en 0.1626) y a la fracción de pérdida en peso del PEDOT con todas las sales y remanentes de la síntesis:

$$\textit{Pérdida Peso Total PEDOT:HT} = \textit{Pérdida HT} + \textit{Pérdida de PEDOT}$$

Pero cabe recordar que tanto la haloisita como el PEDOT dejan un remanente en peso después del análisis de TGA. La haloisita deja una fracción remanente del 0.8374, mientras que el PEDOT:HCl, deja una fracción remanente del 0.0435. Por lo que hay que considerar en el cálculo la fracción remanente de cada parte del compuesto. Así, una muestra de 100 % de haloisita tendrá una fracción remanente de 0.8374, mientras que una muestra de 100 % PEDOT, sintetizada bajo las formulaciones descritas, tendrá una fracción remanente del 0.0435. Para establecer una relación acorde a estos límites, es necesario que las muestras analizadas estén en este intervalo de composición, entre 0.0435 y 0.8374.

De esta forma por regla de la palanca, esta diferencia corresponde a 100 partes porcentuales de PEDOT en el compósito, o la unidad, si se maneja en fracción peso:

$$(0.8374 - 0.0435) \rightarrow 1.0 \text{ en fracción masa del PEDOT en el compósito}$$

Por otro lado, la fracción masa remanente al final del análisis del TGA de los compósitos PEDOT:HT incluye el remanente de la haloisita, afectado por la cantidad de PEDOT presente. Por ello, es necesario obtener la diferencia entre la fracción peso remanente en los análisis de TGA de los compósitos PEDOT:HT y la fracción remanente de la haloisita:

$$(0.8374 - \text{Fracción remanente PEDOT:HT}) = \text{Fracción de PEDOT}$$

Para obtener el % en peso del PEDOT en el compósito, hay que relacionar la fracción peso del PEDOT en el PEDOT:HT con la diferencia máxima establecida entre el 100 % de haloisita y el 100 % de PEDOT, obtenida a partir de la regla de la palanca:

$$\text{Fracción Peso PEDOT}_{\text{PEDOT:HT}} = \frac{(0.8374 - \text{Fracción Residual PEDOT:HT}_{900^{\circ}\text{C}})}{(0.8374 - 0.0435)}$$

Con esta relación es posible estimar la cantidad de PEDOT presente en cada compósito PEDOT:HT.

Además, si tomamos la temperatura de máxima rapidez de degradación de cada compósito y la restamos de la misma temperatura pero del sistema PEDOT:HCl (135.9 °C), encontramos que esta diferencia guarda una cierta tendencia en función de las condiciones de síntesis del compósito. Las diferencias entre las temperaturas de máxima rapidez de degradación van desde los 193 °C para la muestra C-2 hasta los 213.7 °C para la muestra A-2. Esta diferencia de temperaturas la podemos considerar como un parámetro para comparar la estabilidad térmica de los materiales sintetizados.

A partir de estos datos de temperatura y de contenido de PEDOT en el compósito se genera la **Tabla 10** de resultados, la cual nos permite observar relaciones a partir de las variables de síntesis, los contenidos de PEDOT y su estabilidad térmica. En efecto, en la **Tabla 10** se observa que la muestra con menor cantidad de PEDOT presente en el compósito es la A-1, con sólo 15 % en peso, y fue sintetizada a 200 rpm empleando una relación molar de APS/EDOT = 0.5. Por el contrario, las muestras B-2 y C-2 son las que mayor cantidad de PEDOT retuvieron con más del 33 % en peso. Sin embargo, la muestra C-2 tiene la menor diferencia de temperaturas en referencia a la estabilidad térmica, 193 °C; mientras que la muestra B-2 tiene una de las diferencias de temperatura más altas con casi 208 °C. En general las muestras sintetizadas a 1500 rpm parecen incorporar un poco más de EDOT en el compósito, en relación a las mismas muestras sintetizadas a 200 rpm.

Tabla 10. Resumen de caracterización por TGA de los compósitos
PEDOT:HT.

Experimento	Relación molar APS/EDOT	% Peso de Residual a 900 °C	% PEDOT estimado	% HT estimado	Rendimiento % Masa PEDOT estimada respecto del valor esperado (37.6 %)	Temperatura en el máximo ritmo de degradación (°C)	Cambio en la Temperatura de degradación respecto del PEDOT:HCl
A-1	$R^{APS/EDOT} = 0.5$ 200 rpm	71.78%	15.07%	84.93%	40.07%	337.9	202.0
A-2	$R^{APS/EDOT} = 0.5$ 1500 rpm	65.92%	22.45%	77.55%	59.70%	349.6	213.7
B-1	$R^{APS/EDOT} = 1.0$ 200 rpm	66.09%	22.23%	77.77%	59.12%	343.8	207.9
B-2	$R^{APS/EDOT} = 1.0$ 1500 rpm	57.22%	33.41%	66.59%	88.85%	344.0	208.1
C-1	$R^{APS/EDOT} = 3.0$ 200 rpm	63.79%	25.12%	74.88%	66.82%	336.2	200.3
C-2	$R^{APS/EDOT} = 3.0$ 1500 rpm	57.21%	33.41%	66.59%	88.86%	329.6	193.7
PEDOT:HCl	PEDOT:HCl	4.35%	100.00%	-	-	135.9	-
Haloisita	Haloisita	83.74%	-	100.00%	-	454.0	-

12.2 Conductividad Eléctrica.

Las mediciones de conductividad eléctrica se hicieron sobre pastillas de PEDOT:HT, obtenidas por compresión en una prensa para generar pastillas de KBr en FT-IR. Las pastillas se conectaron a un multímetro para medir su resistividad y, usando sus dimensiones geométricas, sus valores se transformaron en valores de conductividad. En la **Tabla 11** están las medidas de conductividad eléctrica para cada uno de los compósitos PEDOT:HT sintetizados, cuyos valores son cuatro órdenes de magnitud mayores al valor reportado para el compósito PEDOT:HCl; lo cual evidencia que la haloisita como dopante está afectando no sólo la estabilidad térmica del PEDOT sino su conductividad eléctrica.

Tabla 11. Resumen de mediciones de conductividades eléctricas medidas a los compósitos PEDOT:HT.

Experimento	APS / EDOT (Relación Mol)	Rapidez de Agitación (rpm)	Conductividad Eléctrica (S/m)
A-1	0.5	200	273.6
A-2	0.5	1500	368.7
B-1	1.0	200	468.0
B-2	1.0	1500	423.7
C-1	3.0	200	139.6
C-2	3.0	1500	165.6
PEDOT:HCl	3.0	1500	0.010

Más allá del efecto del dopante sobre la conductividad eléctrica, en los resultados de la **Tabla 11** se observa que las muestras con mayores valores de la conductividad eléctrica, son aquellas sintetizadas con una relación APS/EDOT = 1.0, sin importar la rapidez de agitación con la cual fueron sintetizadas. Mientras que, para las muestras con relaciones APS/EDOT = 3.0, la conductividad eléctrica es la menor.

Queda claro en este caso que la conductividad eléctrica del polímero de PEDOT formado es dependiente de la relación APS/EDOT, ya que incluso está reportado para la polianilina. Pero lo que no tiene explicación a primera vista es el hecho de que la conductividad eléctrica del PEDOT en la haloisita sea cuatro órdenes de magnitud mayor a la del PEDOT solo. Para buscar una explicación de este resultado y de la mejora en la estabilidad térmica, se llevaron a cabo más pruebas de caracterización de estos materiales.

12.3 Adsorción Física de Nitrógeno.

Una de estas pruebas fue la de adsorción de nitrógeno para caracterizar la porosidad del material, antes y después de llevada a cabo la polimerización. Esta prueba se llevó a cabo en un equipo marca Quantachrome 1C, desde relaciones de P/Po de 1×10^{-3} hasta relaciones P/Po = 0.9, empleando nitrógeno líquido. La cantidad de material empleado fue cercana a 0.4 g, ya que la haloisita de partida tiene un área superficial muy baja, 22.77 m²/g.

En la **Figura 42** están los histogramas de volumen de poro vs diámetro de poro resultantes de estos análisis para cada una de las muestras del diseño de experimentos de la **Tabla 6**. Los valores de área superficial medidos por el método multipunto B.E.T. se reportan en la **Tabla 12**. Resalta que el área superficial de las muestras está alrededor de los 20 m²/g, casi la misma área que presenta la haloisita natural. Las muestras que emplean baja relación APS/EDOT = 0.5, son las únicas que, lejos de reducir su área superficial, la incrementan por alguna razón.

Por otro lado, en la **Figura 42** la distribución de la microporosidad se observa que cambia drásticamente respecto de la haloisita. En las muestras B-1 y B-2 se observa que la microporosidad entre 5 y 15 Å prácticamente ha desaparecido, mientras que para las muestras A-1 y A-2 la microporosidad aumenta respecto de la haloisita.

Esto quizá se deba a que las muestras A-1 y A-2 con baja relación APS/EDOT = 0.5 formen PEDOT que sea poroso o poco compacto, formando microporosidad, mientras que para los materiales con relación APS/EDOT = 1.0 se forman moléculas de PEDOT que se compactan u obstruyen la microporosidad. Por su parte, las muestras C-1 y C-2 muestran un discreto desplazamiento de la microporosidad hacia diámetros de poro mayores, respecto de la haloisita natural.

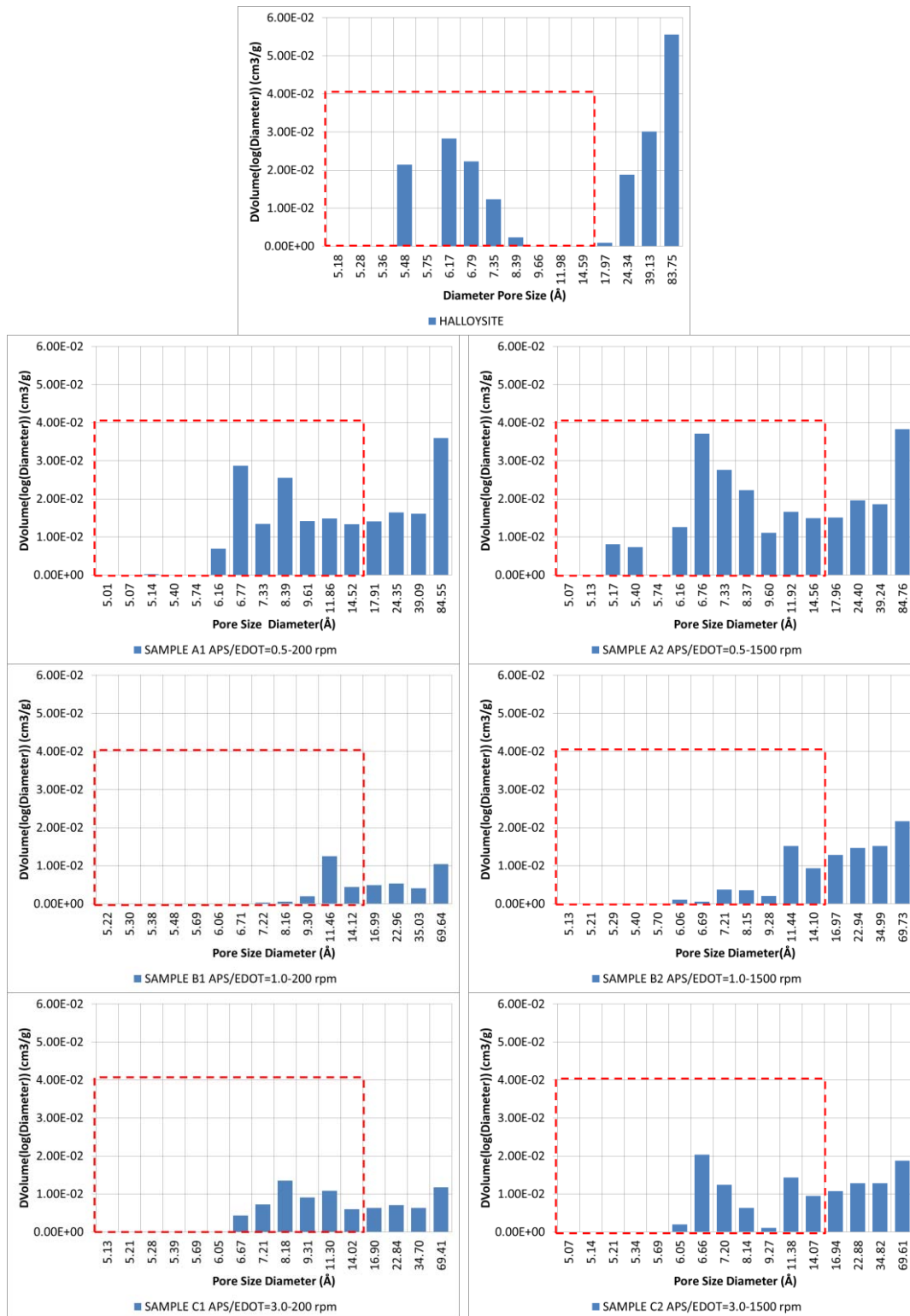


Figura 42. Gráficas de distribuciones de tamaño de poro medidas por adsorción de nitrógeno, para cada compuesto PEDOT:HT.

Tabla 12. Áreas superficiales medidas por el método B.E.T. para los compósitos PEDOT:HT.

Experimento	Área Superficial PEDOT:HT (m ² /g)
A-1	29.43
A-2	30.07
B-1	21.21
B-2	22.04
C-1	20.50
C-2	20.17
Haloisita	22.77

Cabe señalar que tamaños de poro de 15 Å o menos corresponden a dimensiones moleculares. De hecho la molécula de PEDOT mide a lo ancho 11.3 Å, ver **Figura 10**; esto es que, en las muestras B-1 y B-2 el EDOT está ocupando todos los poros que le son accesibles, desde donde inicia la polimerización. La falta de microporosidad de las muestras B-1 y B-2 de la **Figura 42**, coincide con los más altos valores de conductividad eléctrica medidos, ver **Tabla 11**. También cabe recordar que las dimensiones menores de 15 Å corresponden a microporos en las paredes del tubo de la haloisita, ver **Figura 25**. Esto es que, el EDOT está penetrando las mismas paredes de la haloisita, ya que como se recordará, algunos autores mencionan que sus paredes son como láminas incompletas enrolladas, entre las cuales hay espacios intersticiales, donde quedan atrapados algunos iones y agua.

Esto quiere decir que las moléculas de PEDOT no sólo recubren al nanotubo de haloisita, sino que estas quedan confinadas en las paredes del tubo, en espacios de casi una molécula de ancho.

12.4 Difracción de Rayos X.

Si bien la prueba de adsorción de nitrógeno aporta gran cantidad de información, es necesario llevar a cabo otras pruebas. Para ello se llevó a cabo la difracción de rayos X de las muestras, [81]. Las pruebas en DRX, descritas en detalle en las referencias [81, 82], muestran que en los patrones de difracción aparece una señal de 6.4° en la escala 2Θ . Este valor corresponde a una señal proveniente del PEDOT, conforme se reporta en la literatura [76, 78, 253] y equivale a una separación dentro de las paredes del tubo de haloisita de 12.35 \AA , muy cercano al valor de 11.3 \AA que mide de ancho una molécula de PEDOT, **Figura 10**. Si tomamos el valor de la intensidad de una señal de referencia correspondiente a la haloisita, por ejemplo la que aparece en 12.35° en la escala 2Θ , y el valor de intensidad de cada señal encontrada en 6.34° y las dividimos, a través de la Ley de Bragg podremos conocer la cantidad de PEDOT intercalada en la haloisita:

$$\text{Fracción de PEDOT Intercalado} = \frac{\text{Intensidad}_{6.4^\circ}}{\text{Intensidad}_{6.4^\circ} + \text{Intensidad}_{12.35^\circ}}$$

Empleando esta relación se pudieron obtener los porcentajes de intercalamiento del PEDOT en la haloisita reportados en la **Tabla 13**.

Salvo para muestra A-1, las muestras restantes presentan porcentajes mayores al 40 %. Pero, nuevamente, la muestra B-2 es la que presenta mayor porcentaje de PEDOT intercalado, 47.45 %. Cabe señalar que esta muestra presentaba el mayor valor de conductividad eléctrica, la menor microporosidad observada, así como uno de los valores más altos de temperatura de degradación térmica.

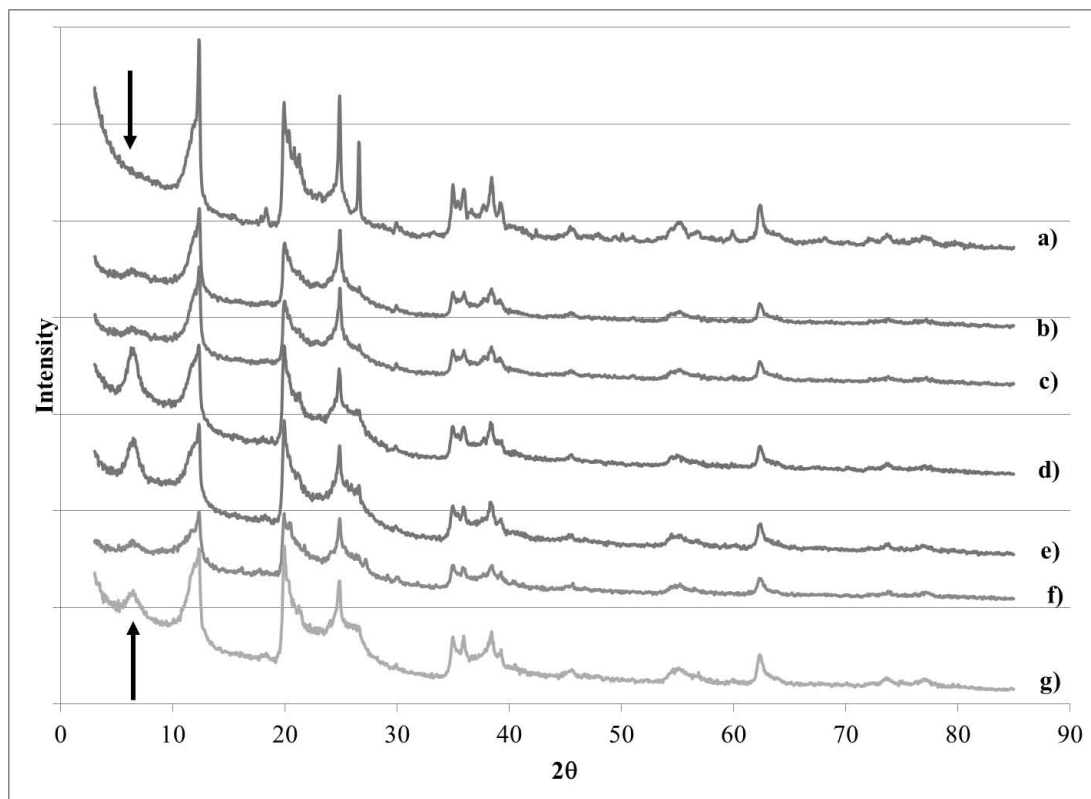


Figura 43. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos PEDO:HT sintetizados: a) Halosita; b) A-1 APS/EDOT = 0.5 200 rpm; c) A-2 APS/EDOT = 0.5 1500 rpm; d) B-1 APS/EDOT = 1.0 200 rpm; e) B-2 APS/EDOT = 1.0 1500 rpm; f) C-1 APS/EDOT = 3.0 200 rpm; g) C-2 APS/EDOT = 3.0 1500 rpm.

Tabla 13. Estimaciones de la cantidad de PEDOT intercalada en los compósitos PEDOT:HT.

Experimento	PEDOT:HT	% de Intercalamiento
A-1	$R^{APS/EDOT} = 0.5,$ 200 rpm	33.55%
A-2	$R^{APS/EDOT} = 0.5,$ 1500 rpm	42.53%
B-1	$R^{APS/EDOT} = 1.0,$ 200 rpm	40.36%
B-2	$R^{APS/EDOT} = 1.0,$ 1500 rpm	47.45%
C-1	$R^{APS/EDOT} = 3.0,$ 200 rpm	41.48%
C-2	$R^{APS/EDOT} = 3.0,$ 1500 rpm	42.24%

Tanto la prueba de adsorción de nitrógeno como la de DRX indican que el EDOT está polimerizando desde dentro de los poros de la pared de la haloisita ocupando los huecos. Pero, al parecer, estas moléculas quedan distendidas, ya que se observan estructuras de dimensiones similares al ancho de una molécula de PEDOT, alrededor de los 12 Å. Esto es favorable, ya que entre más distendida esté una molécula de un ICP, su conductividad eléctrica se ve mejorada.

12.5 Microscopia Electrónica SEM y TEM.

Esta es la explicación de que la conductividad eléctrica del PEDOT en la haloisita sea cuatro órdenes de magnitud a la del PEDOT:HCl. Más aún, el PEDOT deberá obstruir o al menos ocupar el espacio interno del hueco mayor del nanotubo de haloisita. Para corroborar esto se llevaron a cabo distintas sesiones en microscopía TEM y STEM en CIMAV Chihuahua. Este último tenía acoplado un detector EDAX para determinación de análisis elemental.

En la **Figura 44** están las microfotografías tomadas en un TEM marca JEOL. En ellas se observa que en todos los compósitos PEDOT:HT no sólo el PEDOT recubrió a la haloisita, sino que relleno su orificio central.

Al estar el PEDOT metido en el orificio mayor de la haloisita, esto promueve que su temperatura de degradación sea mayor, ya que el PEDOT queda protegido por el mismo tubo ante un incremento en la temperatura ambiente.

En la **Figura 44**, se aprecia cualitativamente que la muestra B-2, 1500 rpm y relación molar APS/EDOT = 1.0, presenta una mayor opacidad; más aún, se pierden los bordes del nanotubo de haloisita, quizá debido a la concentración de PEDOT sobre y dentro del nanotubo. Esto se aprecia mejor en un detalle de un nanotubo PEDOT:HT, tomado en la **Figura 45**, donde el PEDOT forma un borde irregular alrededor del tubo.

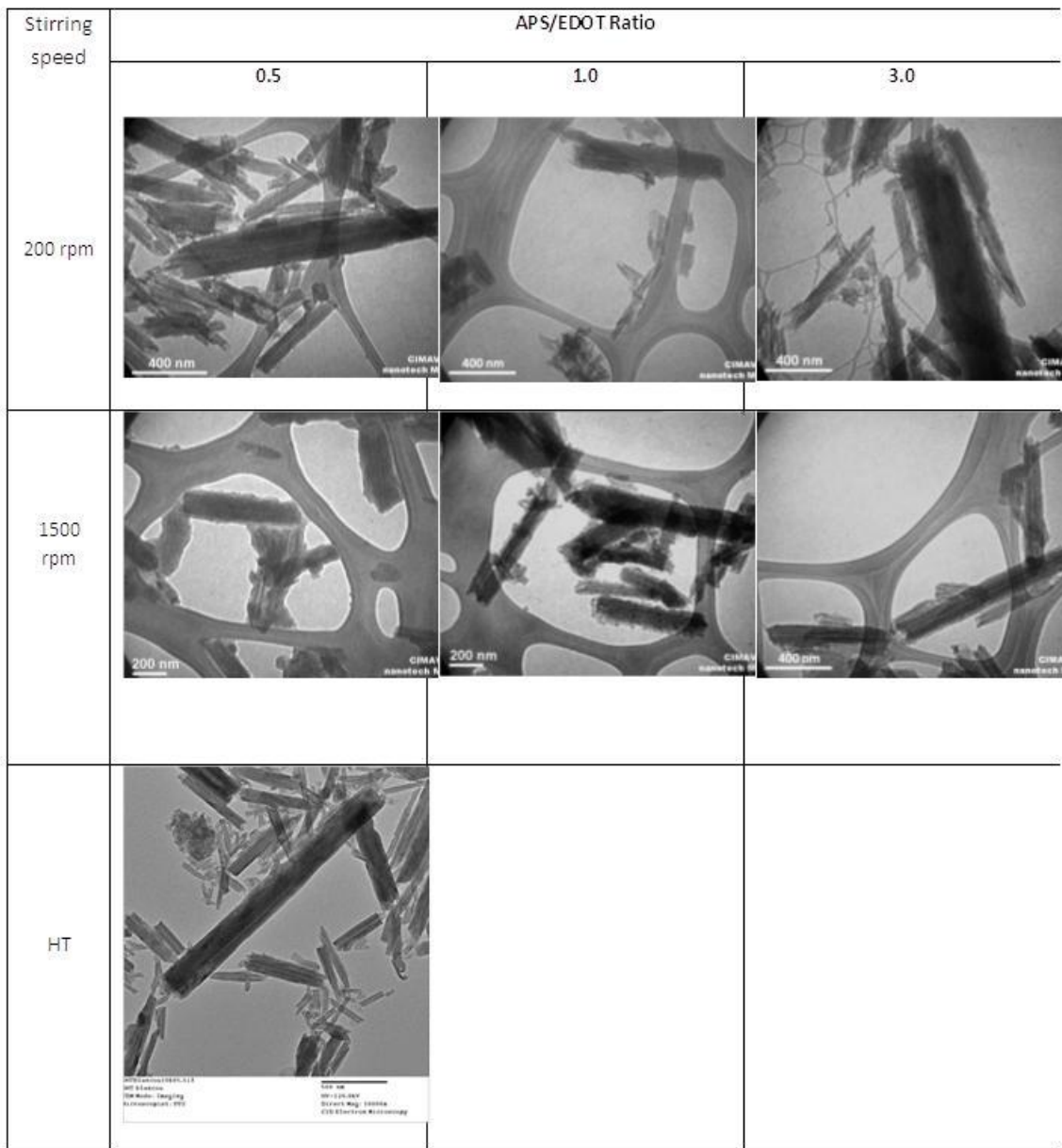
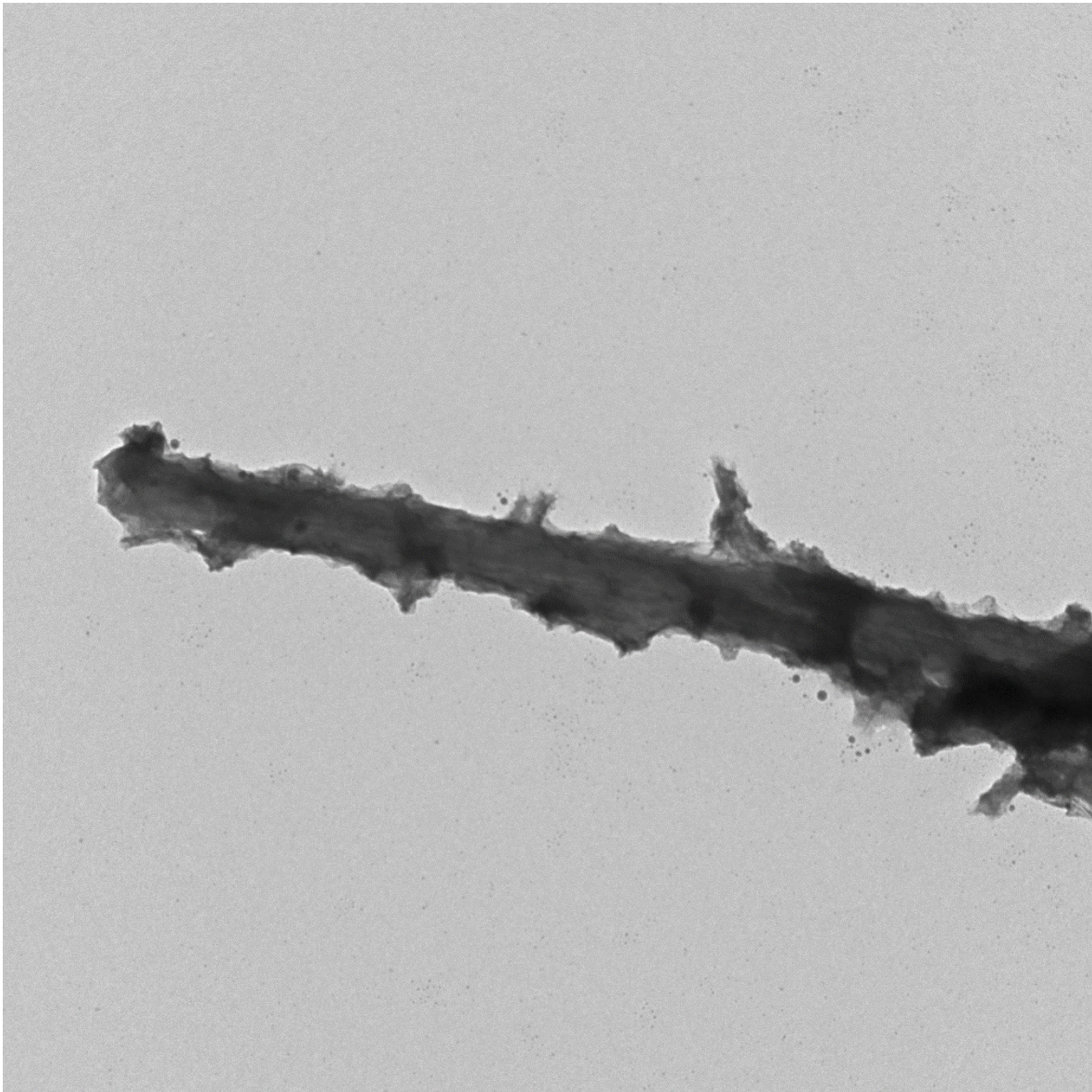


Figura 44. Microfotografías en TEM de los compósitos PEDOT:HT mostrando su cobertura polimérica.

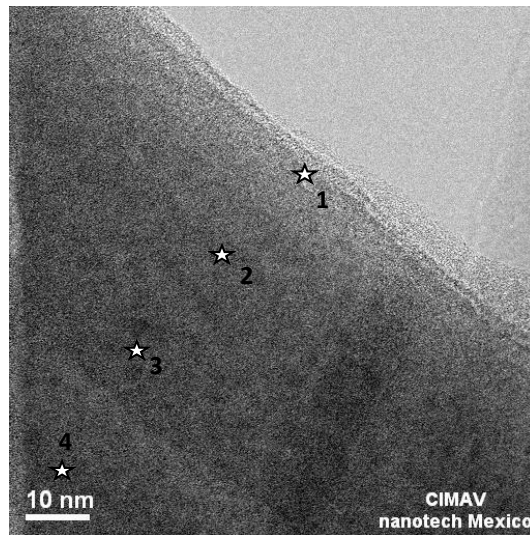


HT PEDOT Concentrado 100kV 10kx 03.tif
HT-PEDOT Concentrado
Microscopist: MDG

500 nm
HV=100.0kV
Direct Mag: 10000x
CID Electron Microscopy

Figura 45. Microfotografías en TEM de un tubo de PEDOT:HT, mostrando que el PEDOT recubre todo el nanotubo y rellena todos los espacios del mismo.

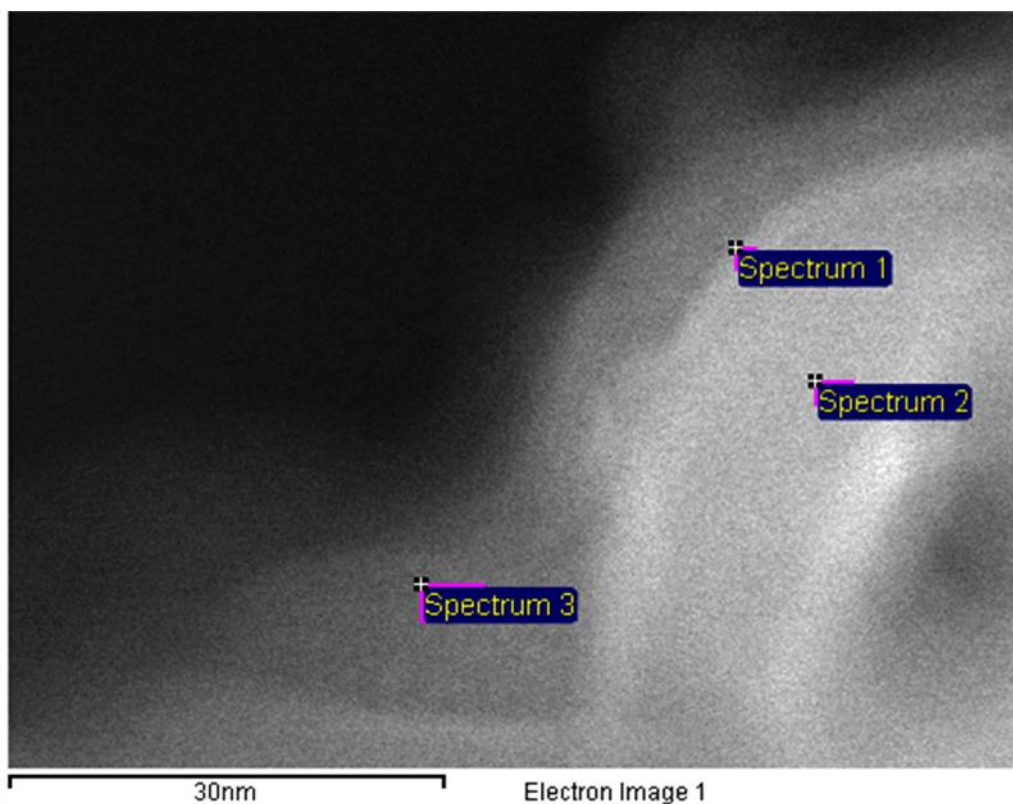
a)



Espectro	Oxígeno	Aluminio	Silicio
1	94.27	2.07	3.66
2	62.61	8.03	29.36
3	61.56	3.55	34.89
4	58.11	2.44	39.44

Figura 46. Resumen de análisis elemental EDS-TEM de una muestra de haloisita antes de polimerizar EDOT sobre su superficie.

Ahora bien, para tratar de indagar qué tanto penetra el PEDOT en la pared de la haloisita, se llevaron a cabo análisis en el microscopio STEM con detector EDAX, para hacer mapeos puntuales y lineales de elementos transversales al tubo. En la **Figura 46** se muestra primeramente el análisis elemental hecho a un tubo de haloisita, en el cual se observa que en el borde del nanotubo hay una abundancia relativa de oxígeno y silicio. Se tomaron muestras estadísticas de casi 15 tubos y en todos se observó lo mismo.



Espectro	Carbono	Oxígeno	Aluminio	Silicio	Azufre
1	56.58	13.29	11.61	-	18.52
2	16.60	39.26	5.10	34.21	4.83
3	82.35	-	-	-	17.65

Figura 47. Resumen de análisis elemental EDS-TEM de una muestra de un compuesto PEDOT:HT.

Similarmente, en la **Figura 47** observamos el borde de un nanotubo de PEDOT:HT. En este caso el análisis elemental EDAX muestra que el silicio prácticamente ha desaparecido del borde del tubo, y aparecen el carbono y el azufre presentes en el PEDOT. Esto quiere decir que el EDOT penetra por debajo de las capas más exteriores del óxido de silicio, desprendiéndolas, anclándose así el PEDOPT en el óxido de aluminio acidificado.

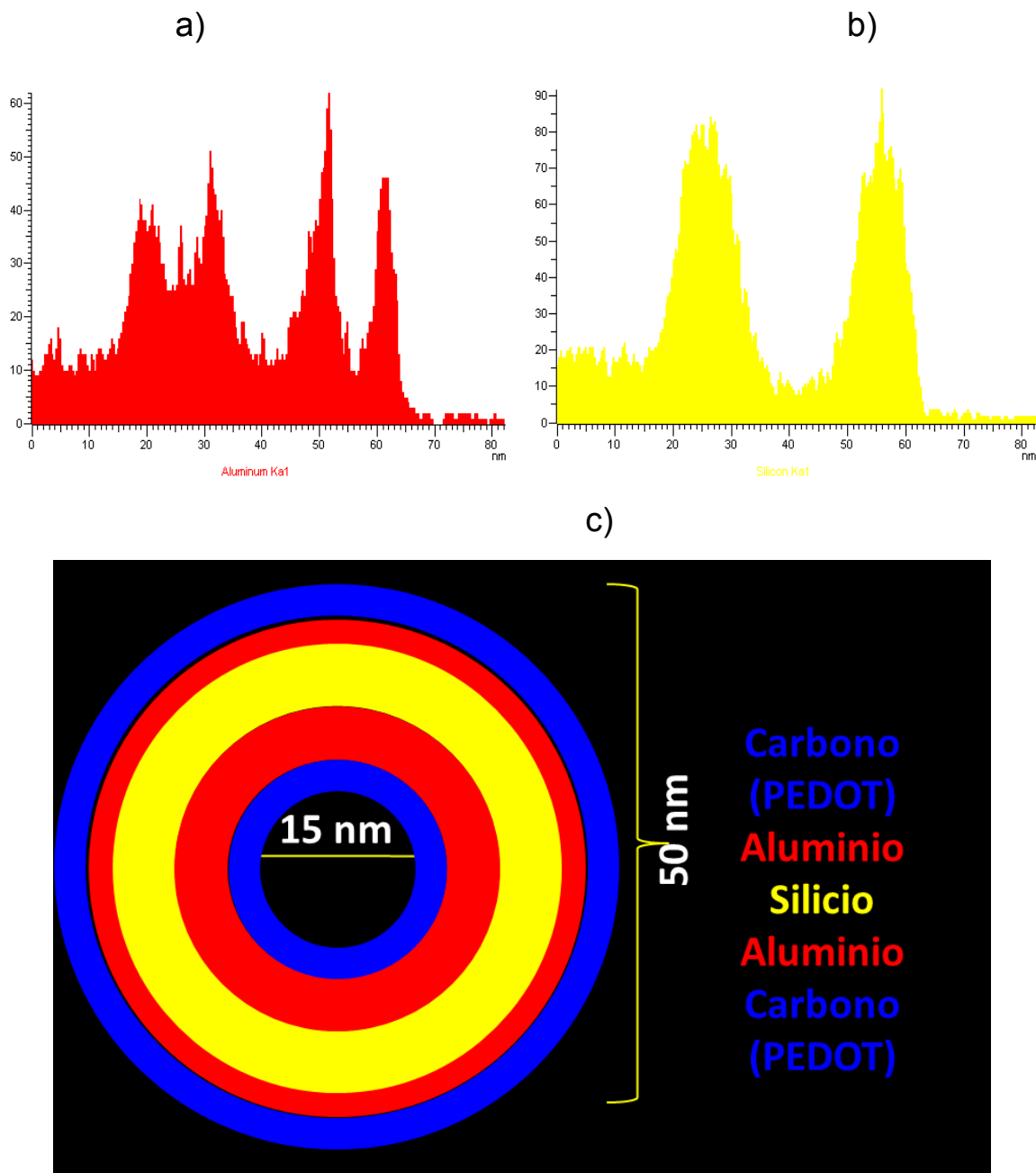


Figura 48. Análisis de la estructura radial de un compuesto de PEDOT:HT; a) EDS tomado radialmente a un tubo de PEDOT:HT analizando la abundancia relativa del aluminio. b) EDS tomado radialmente a un tubo de PEDOT:HT analizando la abundancia relativa del silicio. c) Esquema representativo de la estructura radial de un tubo de PEDOT:HT

Durante los análisis hechos en microscopia TEM se encontró de forma casual un nanotubo que, en lugar de mostrar la cara lateral, mostraba el perfil radial, **Figura 48**. En esta imagen fue posible llevar a cabo un mapeo lineal de elementos para observar la distribución de los mismos a lo largo del diámetro del nanotubo. Se observa que el mapeo del aluminio representado en color rojo, tiene a lo largo del diámetro del tubo dos crestas o máximos de concentración y que en medio de estas dos crestas el máximo de concentración del silicio está presente. Esto indica que las paredes del tubo de halosita están hechas de óxido de aluminio, mientras que el centro de la pared del tubo es de óxido de silicio.

El resultado anterior contradice lo observado en la **Figura 46**, donde se observó que la superficie del nanotubo de halosita prístina era abundante en óxido de silicio. Pero si recordamos que el PEDOT se intercala en el tubo, es posible asegurar que este polímero socaba las láminas de óxido de silicio, quedando anclado al óxido de aluminio adyacente. Un esquema que interpreta la formación de estas capas está representado en la misma **Figura 48**.

En conclusión podemos asegurar que el intercalamiento del PEDOT en las paredes del tubo de halosita mejora tanto la estabilidad térmica como la conductividad eléctrica del PEDOT, y que esto se debe a que durante la polimerización las moléculas de PEDOT parecen quedar distendidas a causa de la microporosidad presente en las paredes del tubo de la halosita.

13. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL CONDUCTOR IÓNICO.

El polímero extrínsecamente conductor o polielectrolito es un material de consistencia elastomérica muy pegajosa y es en sí una dispersión del polimetil metacrilato en el propilen carbonato con litio. Cabe aclarar que el propilen carbonato es uno de los pocos solventes orgánicos capaces de disolver tanto sales inorgánicas como compuestos orgánicos. El polielectrolito contiene los iones de litio que le darán sus propiedades capacitadoras al elastómero conductor.

Se llevó a cabo un análisis de TGA a la muestra de polielectrolito obtenido. Se observa que el propilen carbonato se desprende de la muestra desde los 60 °C, pero presenta su mayor caída alrededor de los 200 °C, **Figura 49**.

A partir de los 200 °C de temperatura empieza la descomposición del PMMA. Se sabe por referencias que el PMMA despolimeriza a partir de los 180 °C, formando su monómero. Este proceso se observa en la misma gráfica del TGA. Por arriba de la temperatura de 400 °C es poco el material remanente y corresponde al perclorato de litio, el cual empieza a descomponerse a temperaturas mayores a los 600 °C. Si bien el material no es del todo térmicamente estable por debajo de los 250 °C, sí permite trabajarse a temperaturas cercanas a 120 °C, donde las pérdidas en peso no rebasan el 15 % en peso.

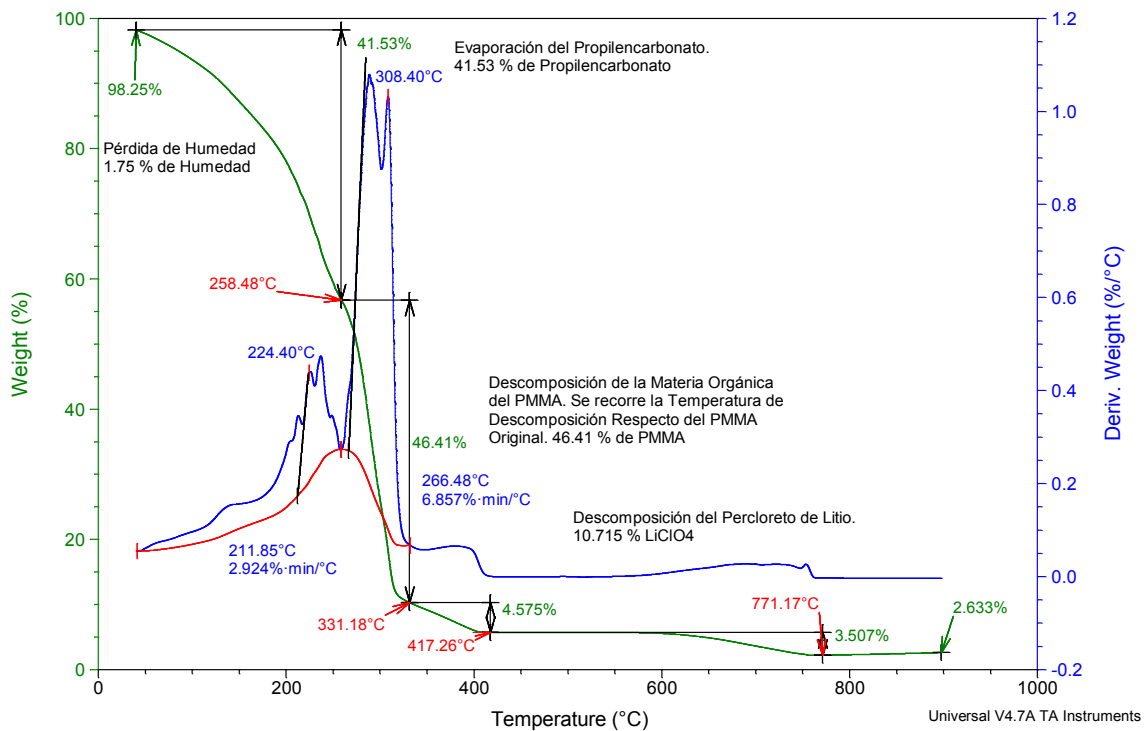


Figura 49. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del polielectrolito base PMMA-Propilen carbonato-Litio.

Como se mencionaba previamente, se hicieron mediciones de viscosidad del material en función de la temperatura, desde 20 °C hasta 80 °C. La gráfica de viscosidad vs el inverso de la temperatura se muestra en la **Figura 50**. Estos datos nos permiten introducir la viscosidad a distintas temperaturas en la ecuación de Nernst-Einstein para obtener la conductividad eléctrica, **Figura 51**:

$$\sigma = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}$$

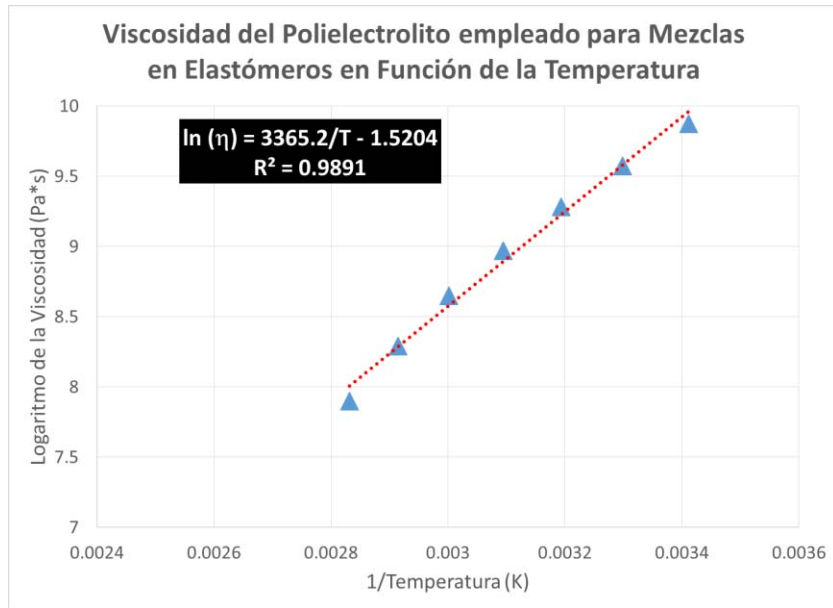


Figura 50. Medición experimental de la viscosidad en función de la temperatura para el polielectrolito de PMMA-propilen carbonato-perclorato de litio empleado en las mezclas con los elastómeros.

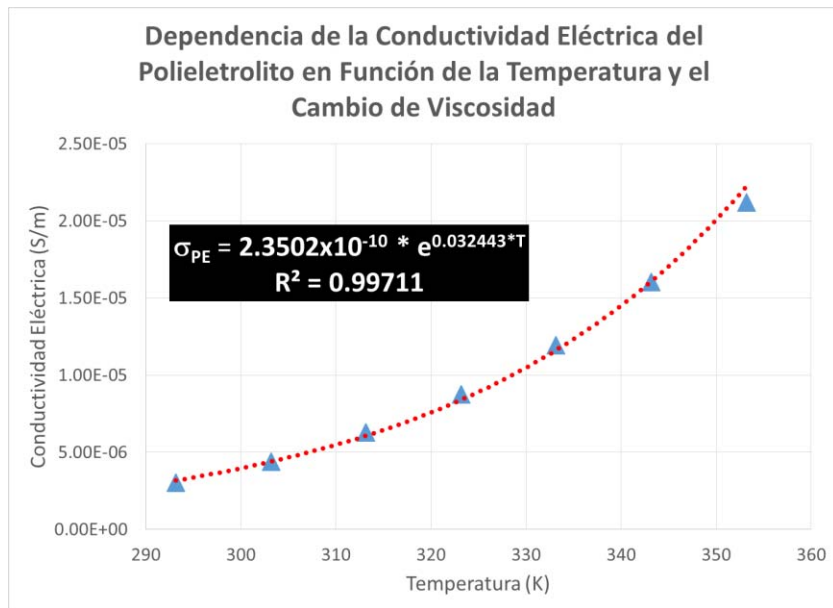


Figura 51. Predicción de la conductividad eléctrica en función de la temperatura al insertar los datos de viscosidad a diferentes temperaturas en la ecuación de Nernst-Einstein que relaciona la conductividad eléctrica con la viscosidad.

Por otro lado, la medición de la conductividad eléctrica a diferentes voltajes muestra una curva similar a una campana, la cual presenta un máximo de la conductividad eléctrica alrededor de los 5 V, **Figura 52**; comportamiento que se explica por la movilidad de los iones. En efecto, a bajos voltajes los iones más ligeros, los de litio, empiezan a moverse, pero conforme aumentamos el voltaje vamos incrementando la rapidez de transferencia de iones. Una vez que todos los iones han sido desplazados, el problema es que estos se acumulan en la frontera, cercana a los electrodos, reduciendo su movilidad y, por ello, decae la conductividad eléctrica del material a voltajes más altos. Este comportamiento se verá reflejado en el resto de los elastómeros eléctricamente conductores.

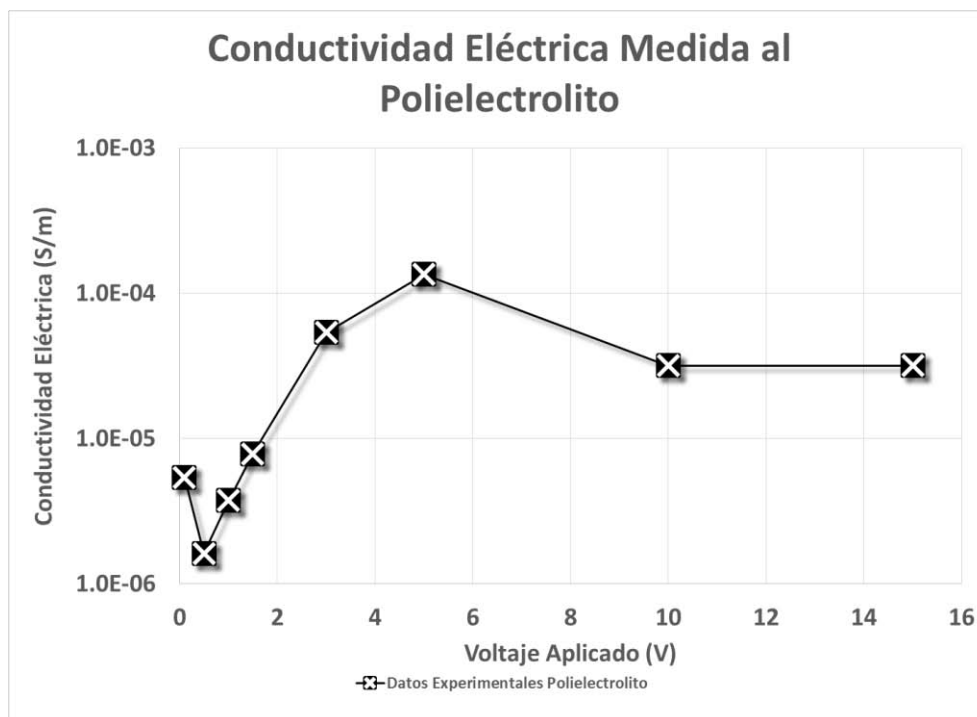


Figura 52. Mediciones de conductividad eléctrica realizadas al polielectrolito de PMMA-Propilen carbonato y Litio.

14. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS ELASTÓMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES Y SU MODELADO.

Una vez mezclados los polímeros conductores con la correspondiente matriz de elastómero, se prepararon tantos lotes como fue necesario. Después, estos lotes se unieron mediante bandeado en un molino de rodillos, y obtuvo un tapete de elastómero eléctricamente conductor como el de la **Figura 53**.



Figura 53. Elastómero eléctricamente conductor obtenido después del bandeado en molino de rodillos. En la fotografía se encuentra conectado en serie con una pila de 9 V y un multímetro.

De este tapete de elastómero conductor se tomaron las muestras para su caracterización y para ensamblar celdas, según cada caso. Una de las primeras pruebas realizadas fue el análisis termogravimétrico (TGA), realizado a los distintos elastómeros descritos en la **Tabla 7** y que fueron modificados con PEDOT:HT sintetizado con una relación APS/EDOT = 1.0 a 1500 rpm. La razón de haber llevado a cabo análisis de TGA para las muestras a lo largo de este trabajo de tesis fue para verificar si los materiales eran aptos o no para procesarse en cámara de mezclado, la versión por lotes de un extrusor. La ventaja en este caso es que conocemos las descomposiciones tanto del PEDOT:HT como del polielectrolito y de los elastómeros.

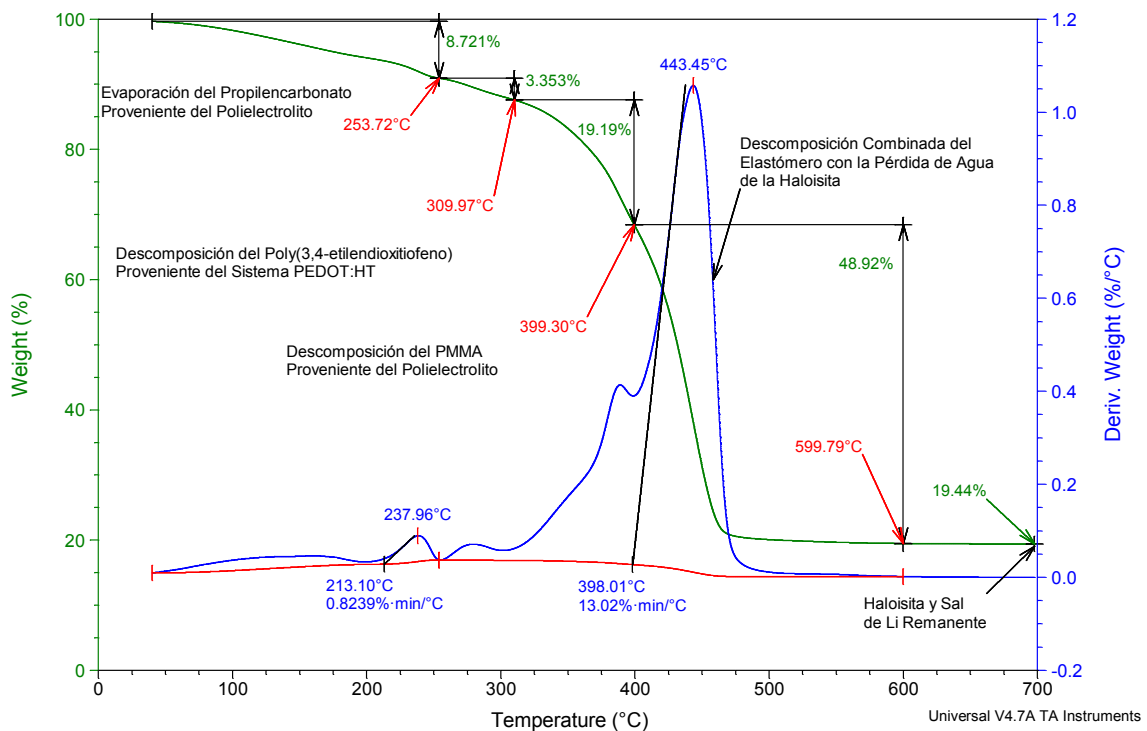


Figura 54. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor SBSM-1.

En la **Figura 54** se muestra el proceso de degradación por temperatura del elastómero conductor SBSM-1. Antes de analizar la figura, cabe mencionar que esta gráfica es representativa de los demás elastómeros, esto es que su comportamiento y temperaturas observadas son muy similares entre sí. Por ello el resto de las figuras relacionadas con los análisis de TGA de los demás elastómeros se colocaron en el apéndice 1.

Ahora bien, analizando el comportamiento de la degradación del elastómero de la **Figura 54**, observamos que antes de los 300 °C el elastómero es muy estable. Si bien tiene una pérdida en peso no mayor al 10 % muy probablemente asociada con la pérdida del propileno carbonato, en general se puede decir que es térmicamente estable por debajo de esta temperatura. Cualitativamente se observó que la presencia del PEDOT:HT refuerza mecánicamente al elastómero, haciéndolo más duro, incluso tomando una consistencia de un elastómero vulcanizado. Esta rigidización del elastómero es la que impide que éste y sus componentes empiecen a degradarse aceleradamente por debajo de los 300 °C. Esto es favorable, ya que el elastómero puede soportar temperaturas de procesamiento por debajo de los 300 °C, pudiendo llegarse a emplear no solo en baterías impresas flexibles, **Figura 3** y **Figura 5**, sino en mezclas con poliolefinas o incluso poliamidas para aplicaciones como materiales de disipación electrostática, como empaques para electrónica.

Al ver estos resultados, observamos que el propilen carbonato del polielectrolito quedaba retenido por más tiempo dentro de la matriz de elastómero. Una explicación es que el elastómero matriz y el compósito PEDOT:HT tuvieran una gran afinidad entre ellos, y como se comentó, al combinarse el elastómero se rigidiza. Por otro lado el propilen carbonato con PMMA es una mezcla polar y no es afín del todo con la matriz a pesar de estar modificada por el compósito PEDOT:HT, formando gotas encapsuladas dentro de la matriz rigidizada, por lo que le haría más difícil al propilen carbonato salir del elastómero.

Para corroborar que el propilen carbonato con PMMA y litio forma gotas dentro de un binomio matriz-PEDOT:HT, recurrimos a la microscopía de barrido o SEM, acoplada a un detector EDAX para llevar a cabo mapeos de elementos. En la **Figura 55**, **Figura 56** y **Figura 57** se observan microfotografías tomadas a los elastómeros conductores SBR-1, SBSM-1 y éste último pero en una toma con menor amplificación. En las tres figuras se observa que hay material de color claro, ya sea en forma de cubos, **Figura 55**, o de formas irregulares. Este material se encuentra disperso en todo el campo observado de estos elastómeros. Este material coincide con las gotas que se esperaba que formara el propilen carbonato con el PMMA y el litio. Más aún, al tratar de enfocarlas, éstas se queman muy rápido, y por ello fue necesario recubrir los materiales con un baño de oro.

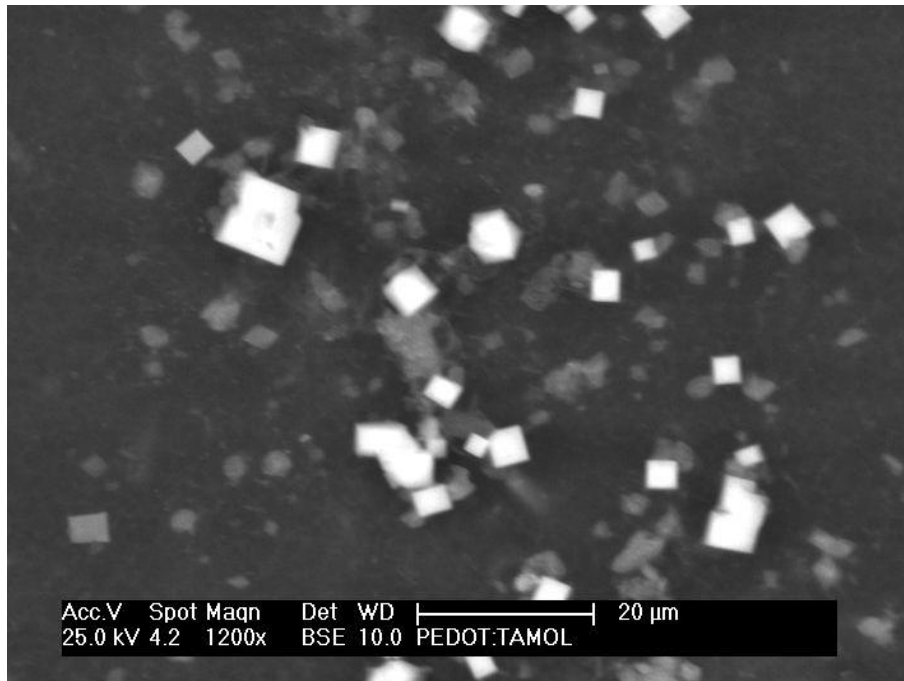


Figura 55. Microfotografía de SEM a 1200x de la mezcla del elastómero SBR-1 con PEDOT:TAMOL y polielectrolito.

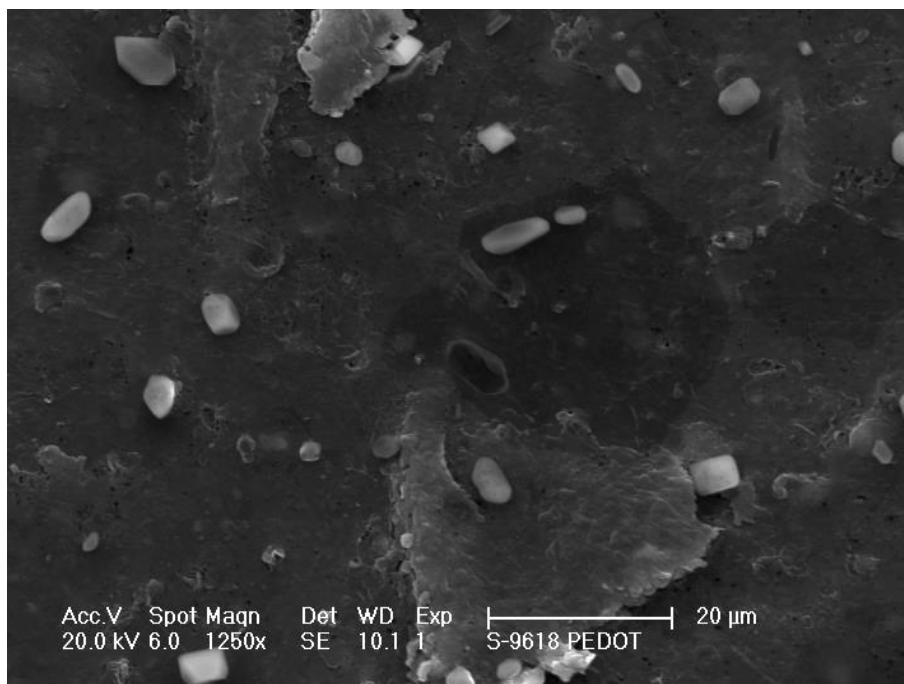


Figura 56. Microfotografía de SEM a 1250x de la mezcla del elastómero SBSM-1 con PEDOT:HT y polielectrolito.

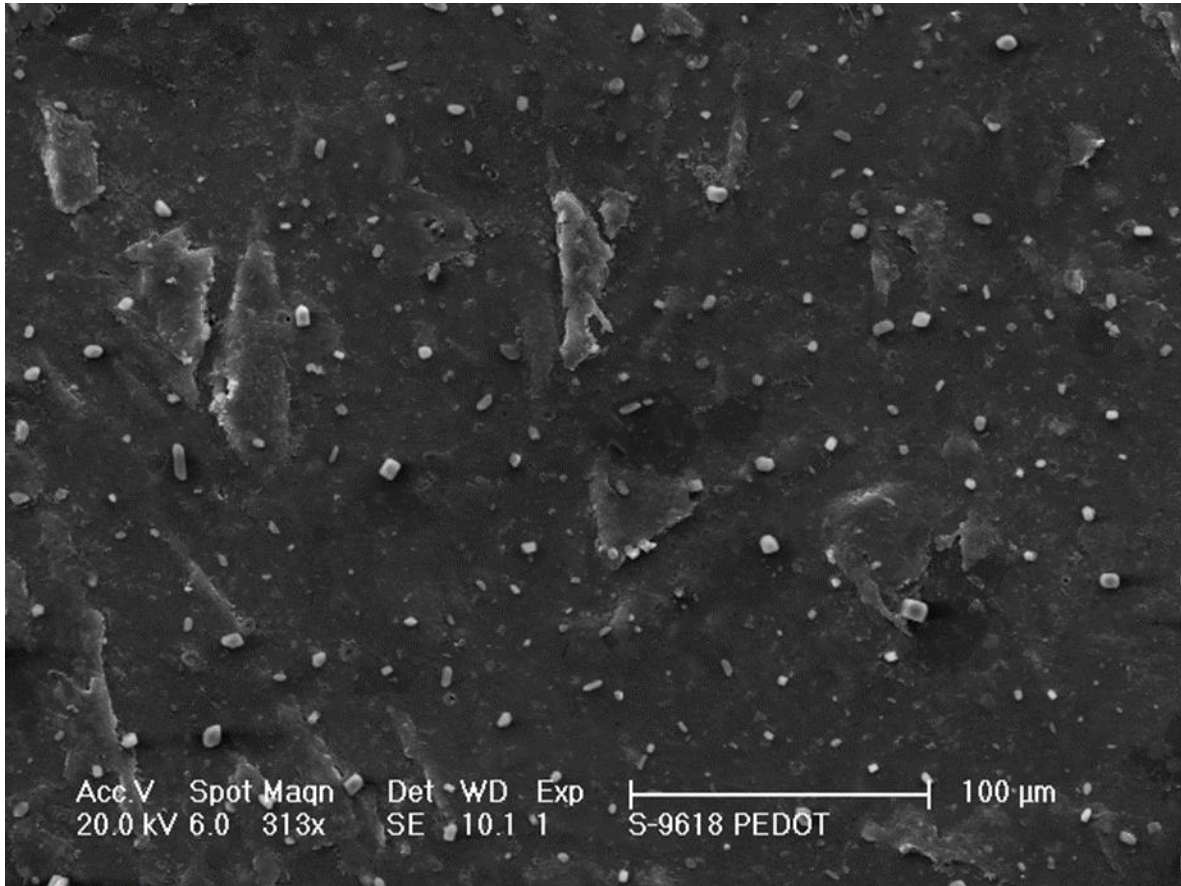


Figura 57. Microfotografía de SEM a 313x de la mezcla del elastómero SBSM-1 con PEDOT:HT y polielectrolito. Las partículas claras están constituidas de gotas del polielectrolito de PMMA con perclorato de litio y propilen carbonato y presentan forma irregular.

Estas observaciones confirman lo que se suponía, la formación de una infinidad de capacitores formados por gotas de propilen carbonato con PMMA y litio enterradas en una matriz de elastómero con conductores electrónicos dispersos hechos de PEDOT:HT. Sin embargo, en las micrografías se observa un escaso número de gotas, respecto del volumen que originalmente se adicionó en la mezcla. Esto nos llevó a pensar que parte del polielectrolito se dispersaba en la matriz.

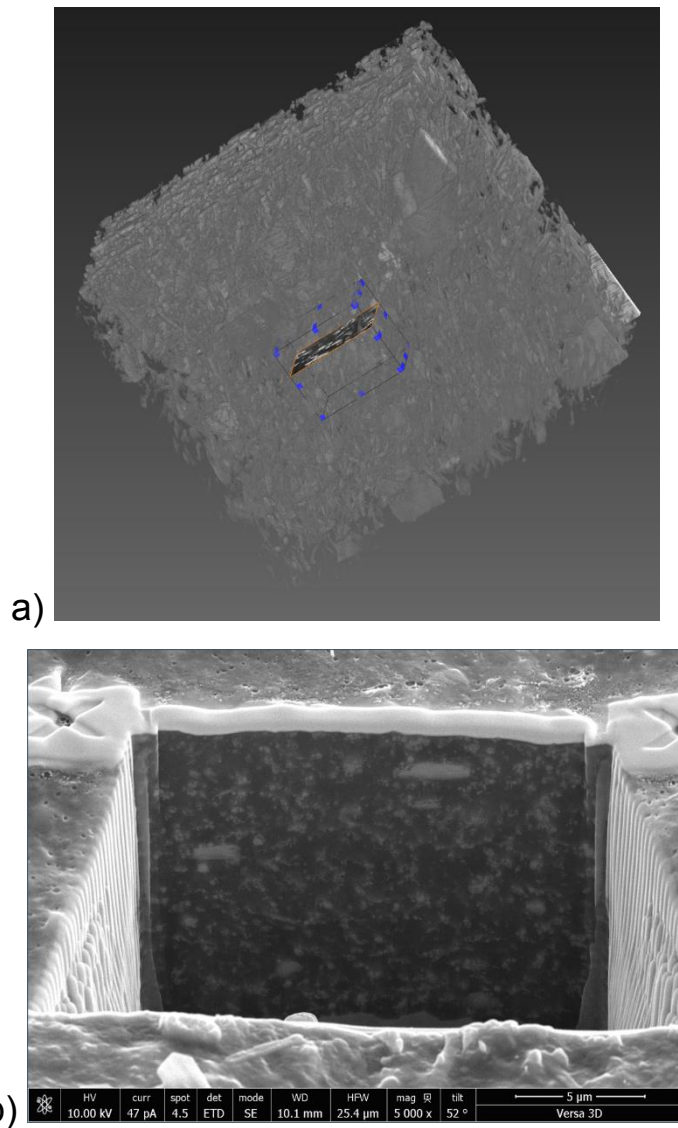


Figura 58. Ejemplo de la toma de muestra del elastómero SBSM-1 para la reconstrucción 3D de las partes que lo constituyen. a) Muestra original donde se aprecian los cortes en lámina (tamaño real del cuadro mayor 1.5 cm x 1.5 cm). b) Pozo formado por los cortes de láminas.

Para corroborar esta hipótesis fue necesario pensar en tener un análisis tridimensional del material y sus fases involucradas. Para ello, se envió una muestra de elastómero conductor SBSM-1 a los laboratorios de FEI en Holanda. De esta muestra tomaron una pequeña sección y la rebanaron con un dual beam, para formar una secuencia de laminillas **Figura 58**.

A cada laminilla se le hizo un barrido de composición elemental para ir generando un perfil tridimensional de estos componentes, **Figura 59**. Pero no se buscaba propiamente el elemento, ya que, por ejemplo, el carbono está en los tres componentes del elastómero conductor. Un aspecto importante a destacar es que también el sistema de análisis permitía integrar los datos de las laminillas e identificar no sólo la presencia sino también la ausencia de un elemento.

Así, por ejemplo, toda zona por analizar tendrá carbono, pero si el PEDOT:HT y el PMMA además contienen oxígeno y azufre, entonces las zonas que contengan solamente carbono y que estén libres de oxígeno y azufre se asocian a la matriz del elastómero. Algo que nos deja ver la **Figura 59**, en el mapeo de una de las láminas, es que a esta escala, el material es hasta cierto punto heterogéneo, ya de las sombras de colores representando a cada elemento de interés no están uniformemente distribuidas. Una vez cortadas las muestras y analizadas por EDAX se sobreponen, formando una reconstrucción tridimensional que en este caso la parte sólida representa al elastómero matriz, siendo los espacios vacíos el volumen que ocupan tanto el PEDOT:HT como el PMMA-PC-LiClO₄, **Figura 60**.

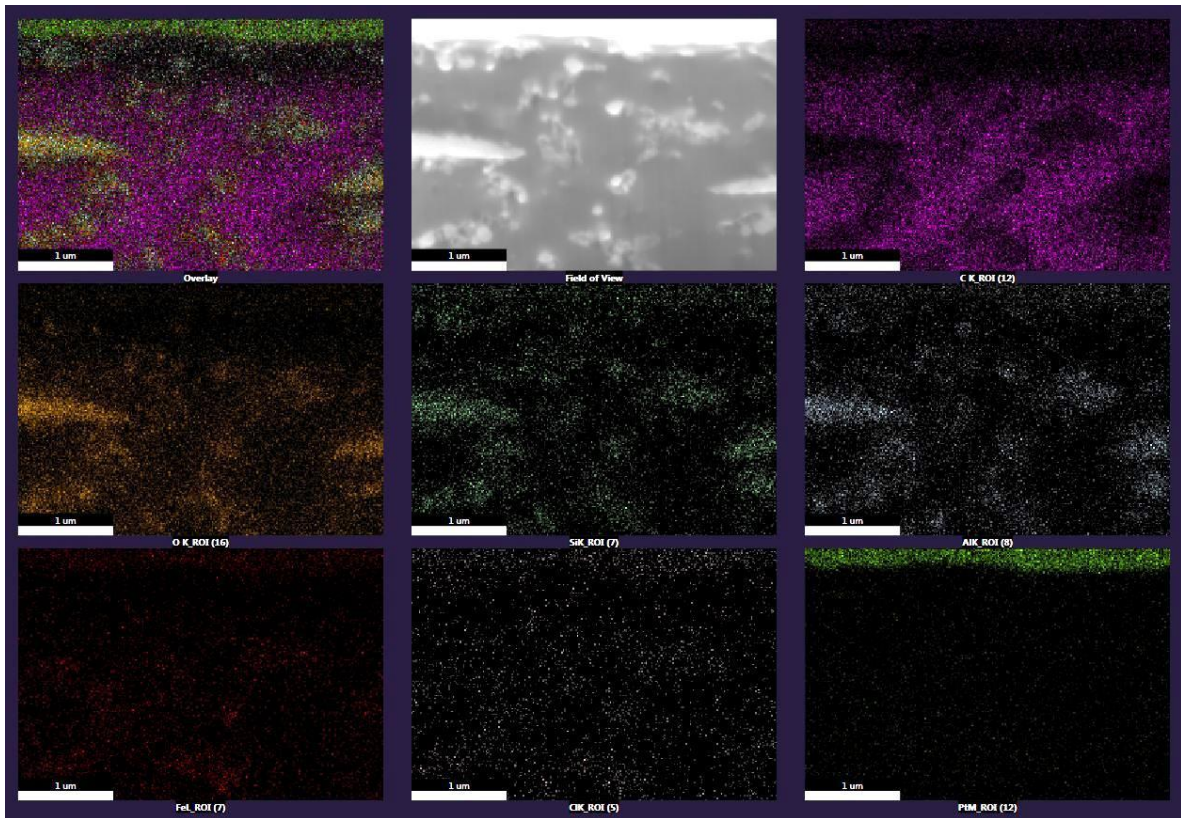


Figura 59. Mapeo realizado por microscopía SEM-EDS a las láminas de una muestra del SBSM-1. De izquierda superior a derecha inferior:

- a) Superposición de las imágenes de los elementos analizados.
- b) Microfotografía de la zona analizada.
- c) Carbono.
- d) Oxígeno.
- e) Silicio.
- f) Aluminio.
- g) Hierro.
- h) Cloro.
- i) Platino (soporte).

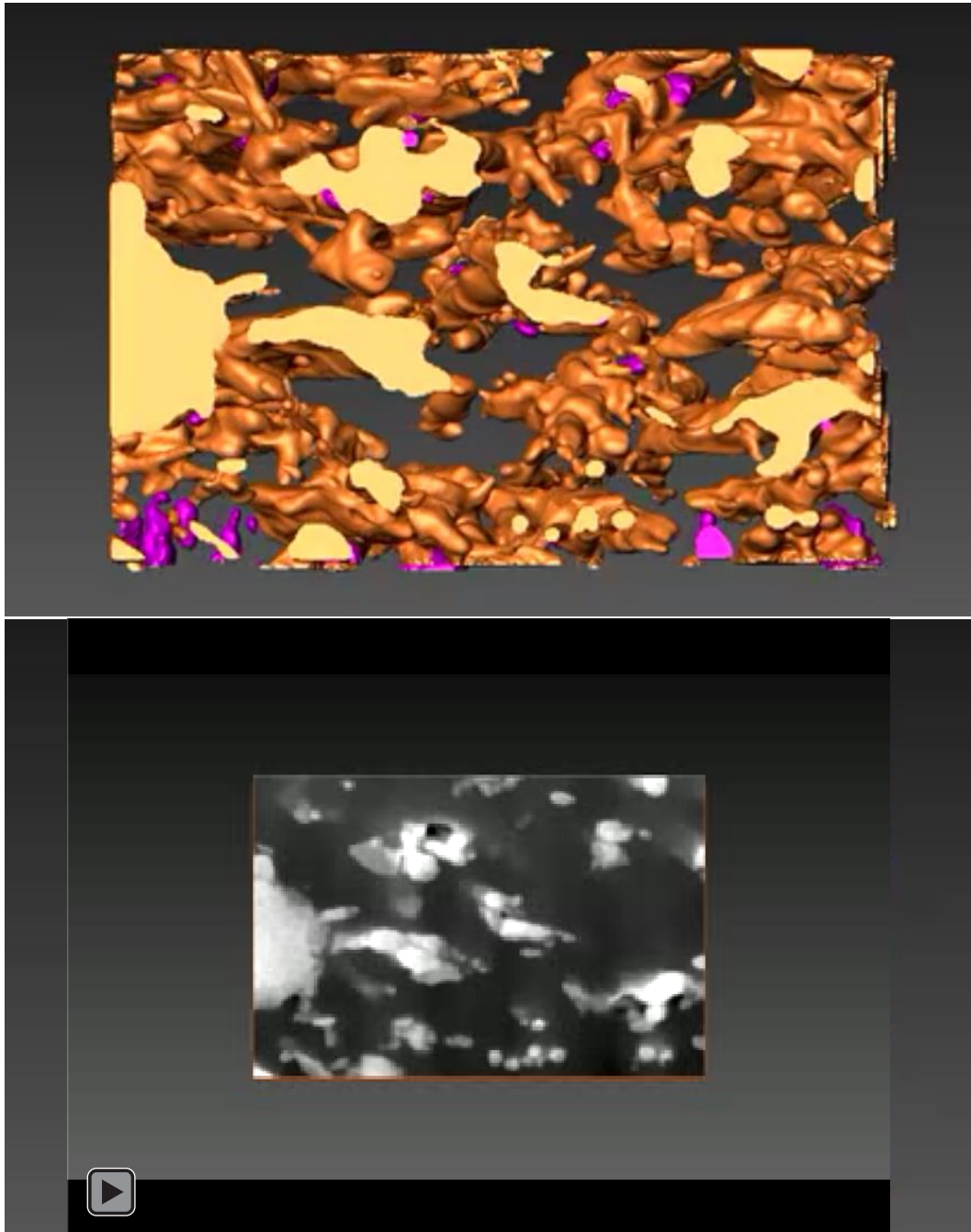


Figura 60. 📺 Diferentes tomas de la reconstrucción en 3D del elastómero conductor. La parte en color naranja representa al elastómero SBSM-1, el color rosa representa espacio vacío, mientras que los huecos presentes representan el volumen que ocuparían los polímeros conductores PEDOT:HT y polielectrolito.

En la **Figura 60** podemos apreciar la reconstrucción tridimensional a escala microscópica del elastómero eléctricamente conductor. Se observa una estructura co-continua del elastómero matriz y de los polímeros conductores, aunque también se llega a apreciar que hay fragmentos de elastómero aislados del resto del continuo de elastómero. En este caso el volumen de elastómero se aprecia menor al del espacio vacío correspondiente al volumen que ocuparían el PEDOT:HT y el polielectrolito.

Si bien el SEM convencional nos muestra las gotas de propilen carbonato con PMMA y litio aisladas, este análisis nos revela que en realidad hay un mezclado del polielectrolito con el elastómero matriz. El programa que genera estas construcciones 3D permite calcular la fracción volumen que ocupa el elastómero en la sección analizada. El análisis hecho en el equipo Versa 3D reporta lo siguiente:

- **Fracción volumen de espacio vacío = 0.002.**
- **Fracción volumen de elastómero = 0.14.**
- **Fracción volumen de polímeros conductores = 0.858**

En principio, este análisis parecería discrepar de la composición original de la que se partió para elaborar estos elastómeros, donde:

- **50 % masa es elastómero matriz.**
- **25 % masa es polielectrolito.**
- **25 % masa es PEDOT:HT.**

Sin embargo, hay que transformar las fracciones masa a fracciones volumen, a partir de las densidades de los materiales:

- **Densidad del elastómero matriz: 1.3 g/cm³.**
- **Densidad del polielectrolito: 0.5 g/cm³.**
- **Densidad del compuesto PEDOT:HT: 0.2 g/cm³.**

La fracción volumen se calcula:

$$fracción\ volumen_i = \frac{\left(\frac{fracción\ masa_i}{\rho_i}\right)}{\sum_{i=1}^{número\ de\ componentes} \left(\frac{fracción\ masa_i}{\rho_i}\right)}$$

Así, las fracciones volumen calculadas a partir de las fracciones masa quedan como sigue:

- **Fracción volumen del elastómero matriz = 0.180.**
- **Fracción volumen del polielectrolito = 0.235.**
- **Fracción volumen del PEDOT:HT = 0.585.**
- **Suma de las fracciones volumen de los polímeros conductores: 0.820.**

Estos valores están muy cercanos al experimentalmente obtenido por esta técnica de reconstrucción tridimensional.

Es posible suponer que la diferencia entre los valores teórico y experimental de la fracción volumen de elastómero se deba a una miscibilidad parcial del polielectrolito en la matriz. Esto es relevante, ya que se parte de la idea de que, para el funcionamiento del elastómero como material capacitor, éste debe estar constituido por gotas aisladas de polielectrolito que estén solamente conectadas por el sistema ICP:Dopante correspondiente. Si el polielectrolito se mezclara con la matriz, se perdería el medio en el cual el litio pudiera moverse ante la acción de una diferencia de potencial. Este estudio tiene implicaciones en los modelos de predicción, ya que, por un lado se observaron algunas gotas de polielectrolito, pero, por otro, se observó que los polímeros conductores forman un dominio o espacio co-continuo con la matriz de elastómero. Los modelos derivados de la teoría de compuestos se basan generalmente en partículas esféricas para su desarrollo.

Pero antes de abordar los modelos de predicción de la conductividad eléctrica a partir de la Teoría de Compuestos y de los trabajos de Hashin-Shtrikman, es necesario presentar los datos experimentales de conductividad eléctrica de los elastómeros SBR y SBS. En las siguientes figuras se reportan los datos experimentales obtenidos para dos tipos de elastómeros, aquellos hechos con polielectrolito solamente y aquellos que incluyen al PEDOT:HT. La razón de medir la conductividad eléctrica de elastómeros solamente formulados con polielectrolito es que estos valores nos serán de utilidad para el modelado del sistema que incluye al PEDOT:HT.

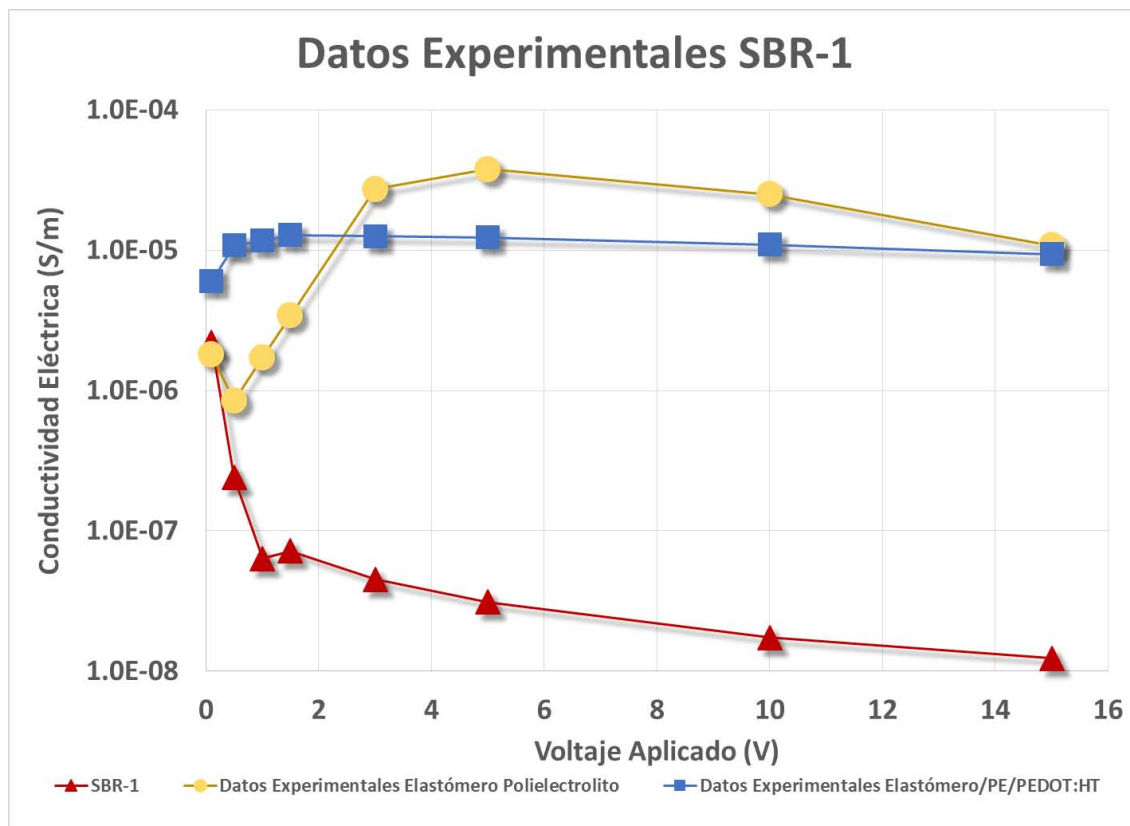


Figura 61. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBR-1, sin aditivos (SBR), cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).

Las curvas de los elastómeros SBR-1 conductores, son las más peculiares de todos, ya que la conductividad del elastómero con polielectrolito rebasa la del elastómero con polielectrolito y PEDOT:HT, **Figura 61**. La conductividad eléctrica en función del voltaje guarda para ambos elastómeros la forma de la curva del polielectrolito. Cabe destacar que la conductividad eléctrica se incrementó entre tres y cuatro órdenes de magnitud respecto de la matriz elastomérica.

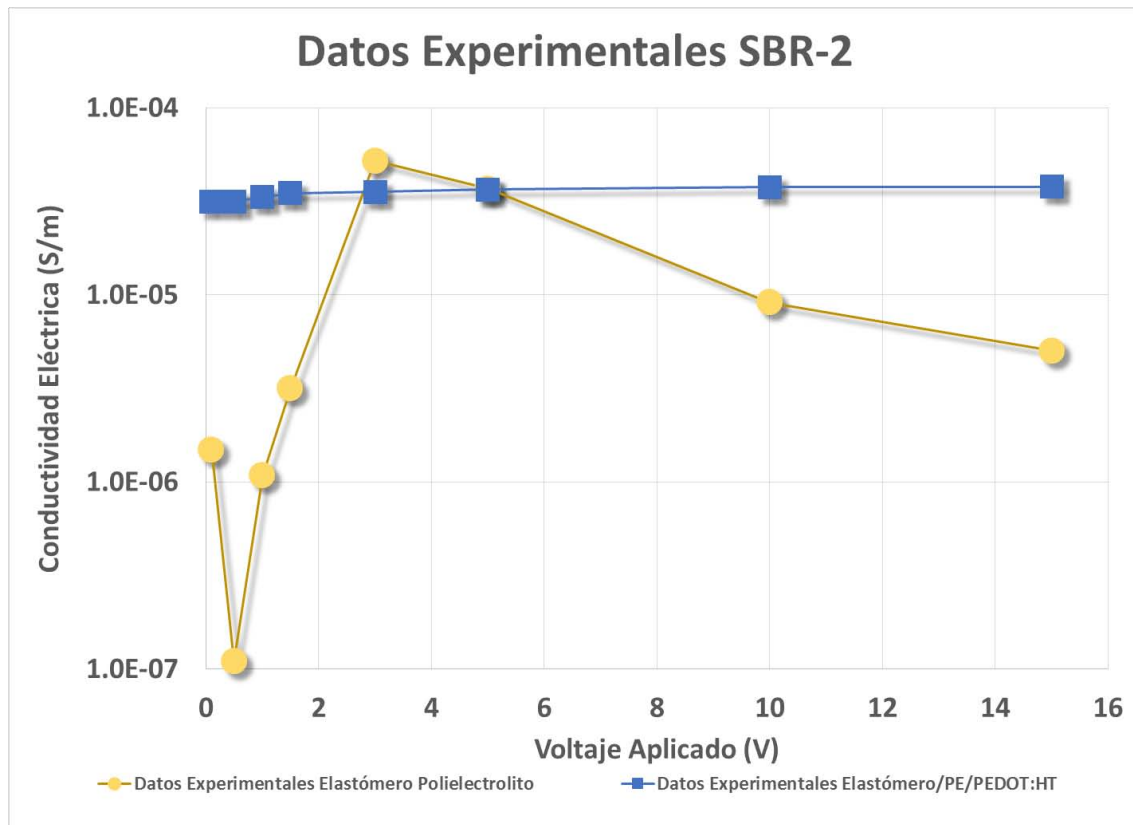


Figura 62. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBR-2, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).

Para el SBR-2 de mayor peso molecular respecto del SBR-1, se tiene el mismo comportamiento; la conductividad es casi igual para el elastómero con polielectrolito que para el elastómero con polielectrolito y PEDOT:HT. Estas matrices son las más suaves o blandas de todas las empleadas y, como se comentaba, no tienen micro-dominios como las matrices de los SBS. Esta falta de rigidez parece afectar en cierta forma el desempeño del sistema PEDOT:HT.

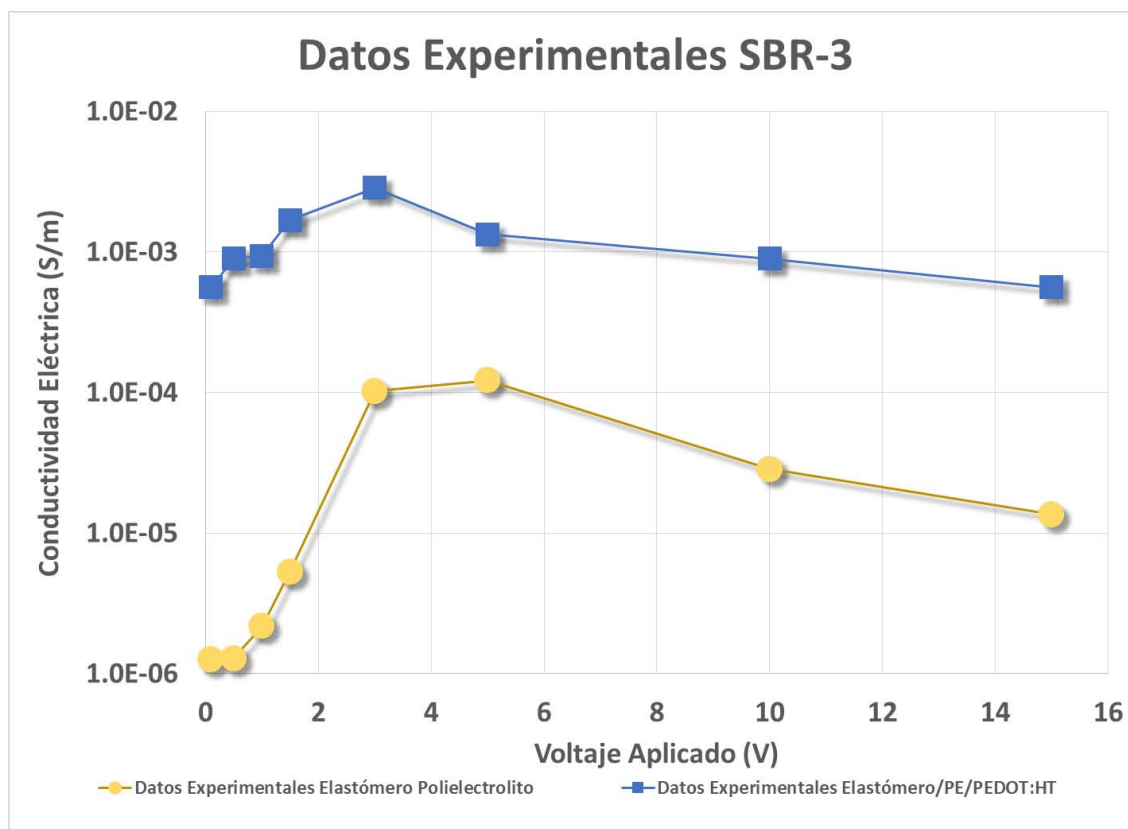


Figura 63. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBR-3, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).

Para el SBR-3 se obtiene el comportamiento esperado, en donde el elastómero con los dos polímeros conductores tiene mayores valores de conductividad. Nuevamente se conserva la forma de campana de la curva de conductividad vs voltaje del polielectrolito. Es relevante destacar que la conductividad eléctrica medida para este material está del orden de 10^{-3} S/m, dos órdenes de magnitud más alta, con respecto a lo que otros trabajos reportan para sus elastómeros conductores; esto es, valores del orden de 10^{-5} S/m [16, 199, 234].

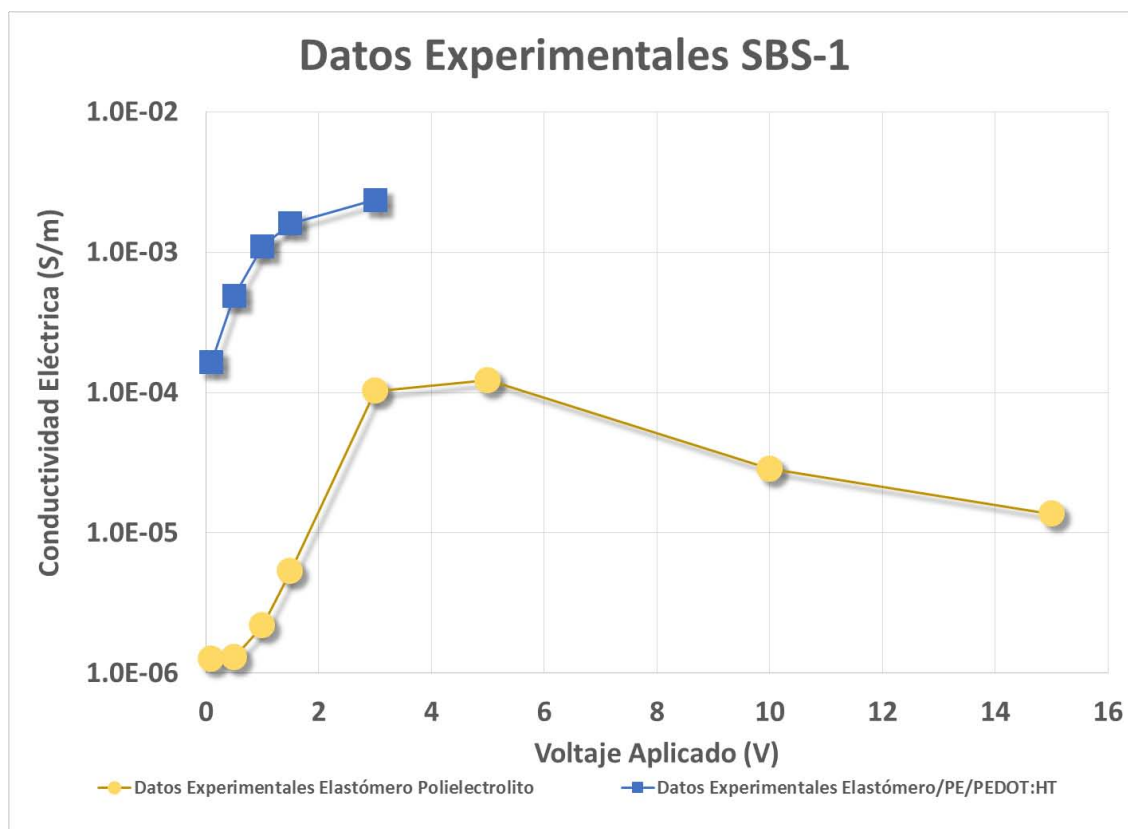


Figura 64. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBS-1, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).

El SBS-1 es un copolímero estireno butadieno en bloque. En este caso las mediciones de conductividad rebasaron la escala de lo que el electrómetro podía medir, ya que era un equipo diseñado para medir propiedades eléctricas de semi-conductores. Por ello, no es posible completar la curva correspondiente a la conductividad eléctrica del elastómero con PEDOT:HT y polielectrolito, **Figura 64**.

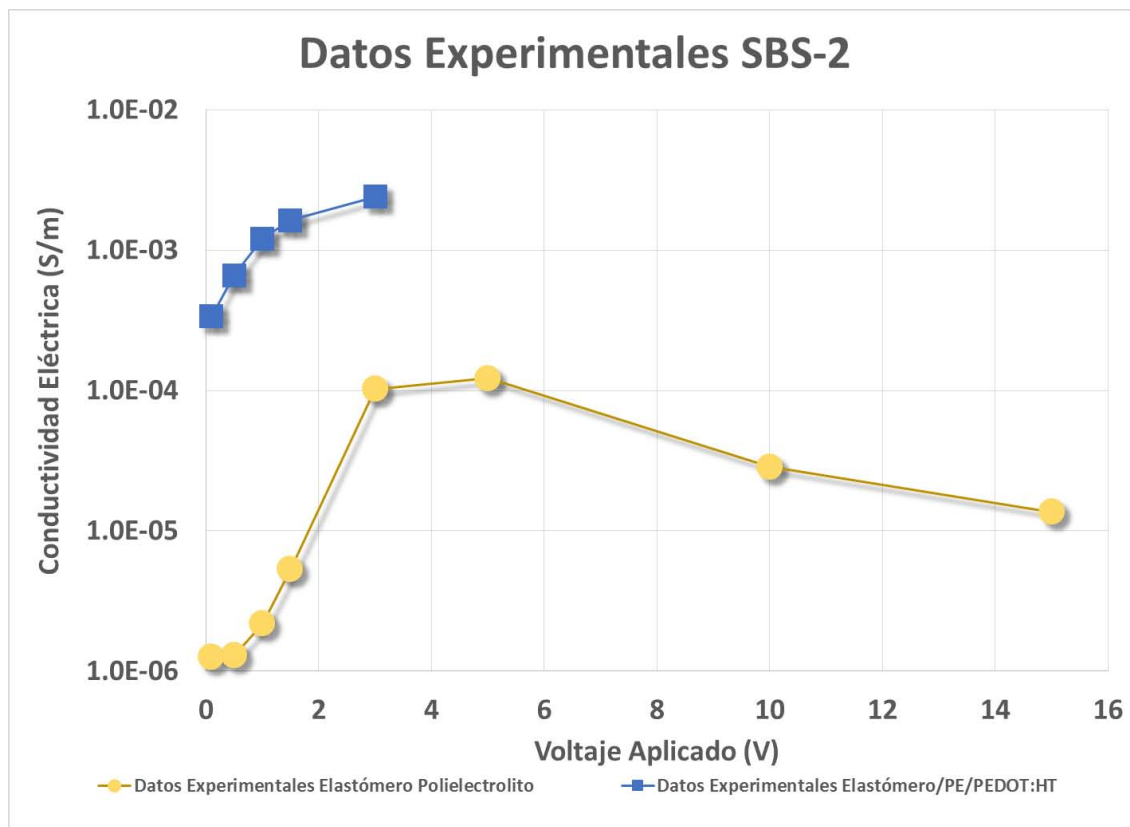


Figura 65. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBS-2, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).

La misma situación se observa para el SBS-2 con PEDOT:HT y polielectrolito. Los valores de conductividad eléctrica son casi tres órdenes de magnitud mayores a las del elastómero que sólo contiene polielectrolito, y casi seis órdenes de magnitud mayores a las del elastómero matriz.

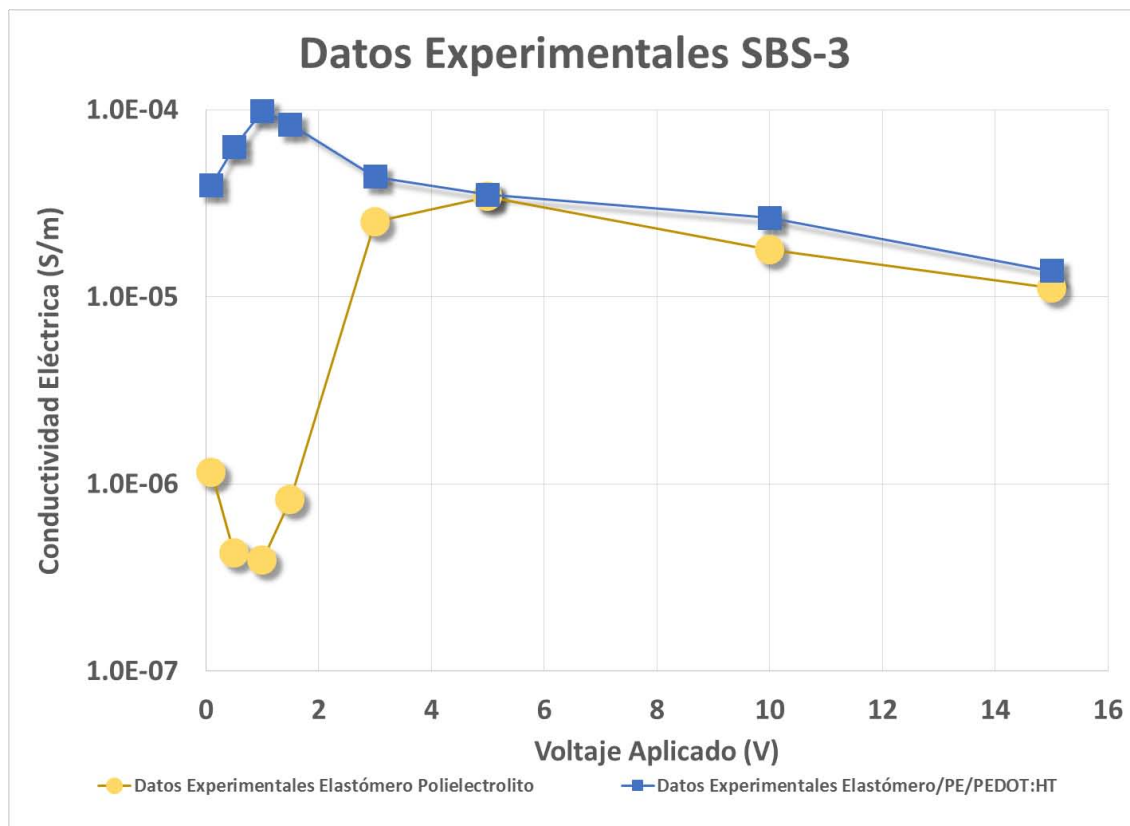


Figura 66. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBS-3, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).

El SBS-3 a pesar de ser un SBS, la mezcla con el polielectrolito y el PEDOT:HT presenta una baja conductividad eléctrica, comparada con la que presentaron los otros SBS's anteriores. Cabe señalar que el SBS-3 es el que tiene menor peso molecular de los tres SBS's lineales que se probaron. Nuevamente observamos que para materiales suaves la conductividad eléctrica no se incrementa más allá de dos órdenes de magnitud al ser mezclados con el polielectrolito y el PEDOT:HT.

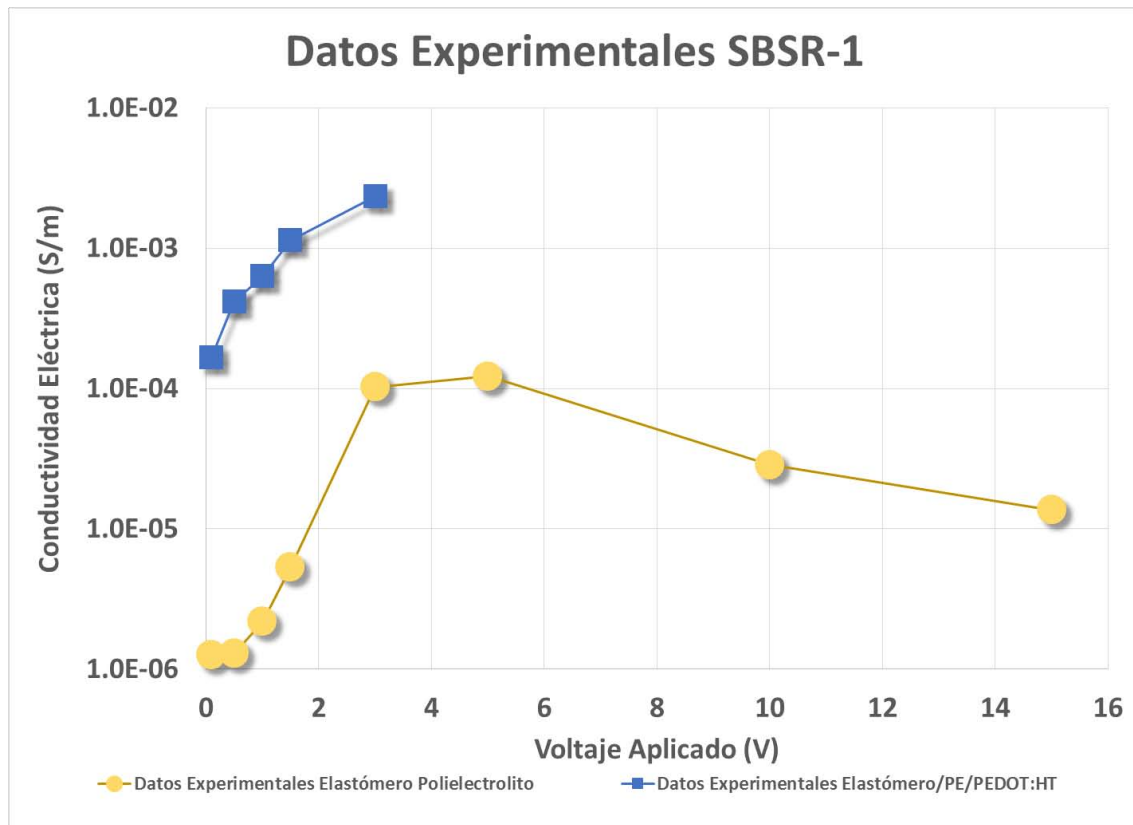


Figura 67. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBSR-1, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).

Los SBS radiales son los elastómeros que presentan mayor cambio en su conductividad eléctrica. Llegando a valores cercanos a los 5×10^{-3} S/m. Estos materiales son rígidos y forman dominios debido a su estructura en bloque y su arquitectura tipo estrella. De igual forma que para los SBS's lineales el equipo fue incapaz de medir más allá de estos valores.

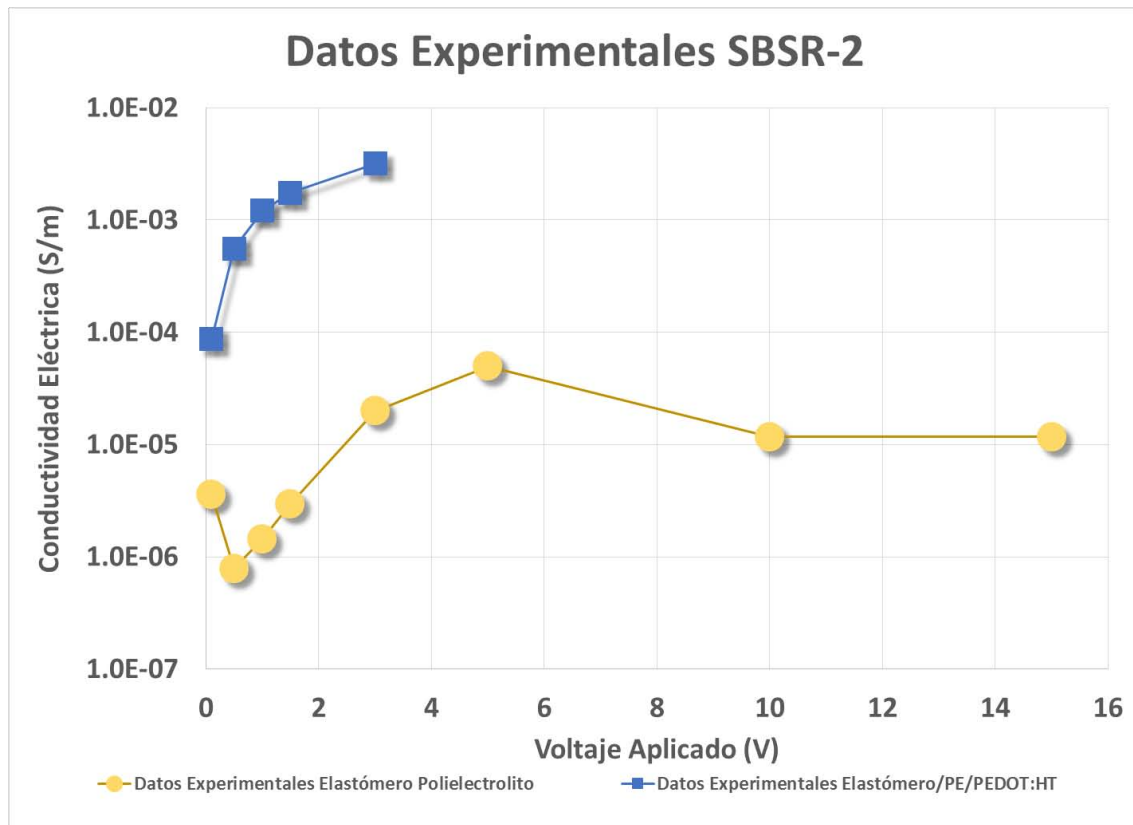


Figura 68. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBSR-2, cargado con el polielectrolito iónico (SBR/PE), cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBR/PE/PEDOT:HT).

El SBSR-2 con polielectrolito y PEDOT:HT es un material de consistencia rígida. Es tal su rigidez que parece un elastómero vulcanizado de color azul intenso.

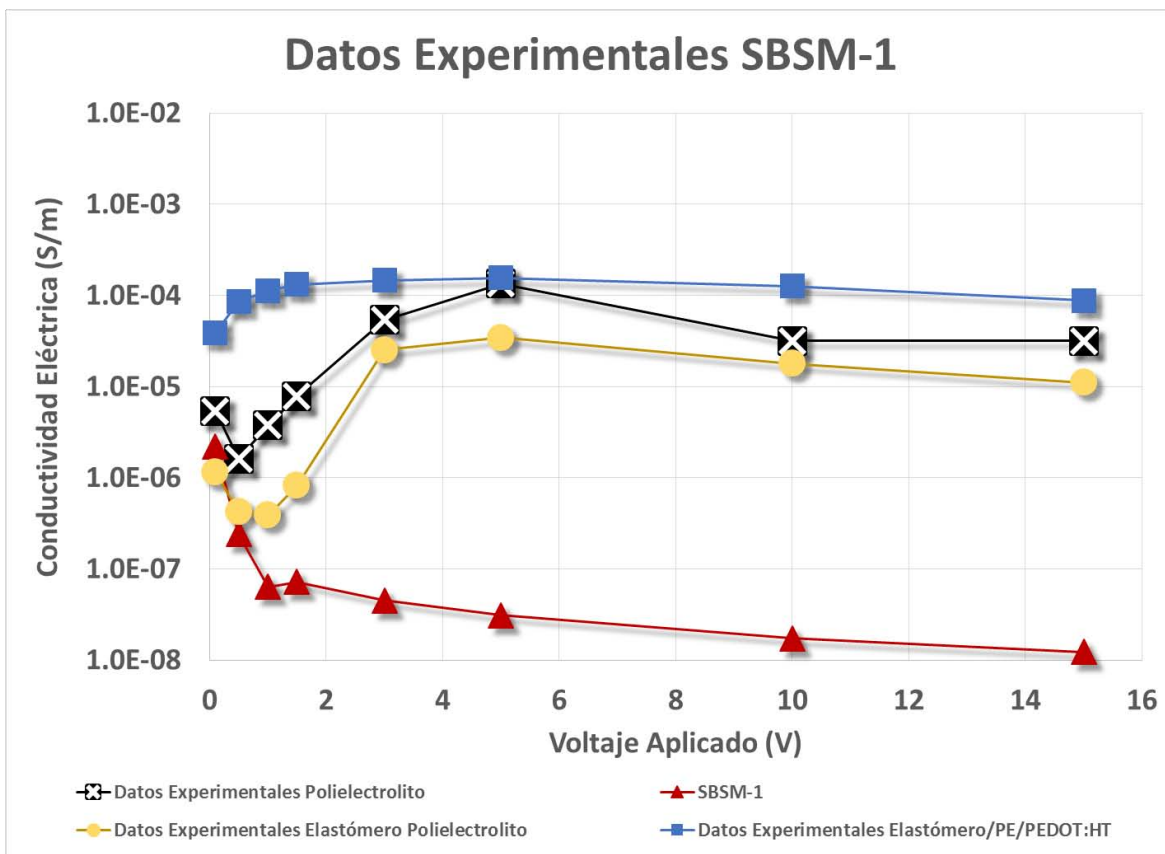


Figura 69. Conductividades eléctricas medidas a distintos voltajes para el elastómero SBSM-1, sin aditivos (SBS), el polielectrolito iónico (PE), el SBSM-1 cargado con el polielectrolito iónico (SBS/PE), y el SBSM-1 cargado con el polielectrolito iónico y con el sistema PEDOT:HT (SBS/PE/PEDOT:HT).

El SBSM-1 es el de mayor peso molecular y rigidez de todas las matrices mezcladas con polielectrolito y PEDOT:HT, por lo que, siguiendo la tendencia, se esperaría que fuera el que presentara mayor conductividad eléctrica, pero no fue así. Aquí hay que hacer una aclaración al respecto, si bien el SBSM-1 es un material con peso molecular mayor a 700 mil, no tiene una distribución bimodal ni

monodispersa, como la de los demás elastómeros. Por el contrario se constituye de dos familias de moléculas y su polidispersidad es alta, pues tiene desde segmentos de cadena cortos (y probablemente suaves), así como segmentos de cadena muy largos (y rígidos), por lo que no se puede considerar un material homogéneo y quizá esta heterogeneidad propicie que la conductividad eléctrica no sea tan alta como se hubiese esperado.

Estos resultados los retomaremos para la evaluación de los modelos de predicción de la conductividad eléctrica por la Teoría de Compuestos. Antes evaluaremos la Teoría de la Percolación a partir de una serie de elastómeros base PEDOT:TAMOL en lugar de PEDOT:HT insertos en una matriz SBR-1. En este caso las relaciones masa del PEDOT:TAMOL a polielectrolito son la misma, sólo va cambiando la proporción de estos respecto de la matriz elastomérica. Los resultados de la conductividad eléctrica medida a una diferencia de potencial fija de 5 volts para estos elastómeros se muestran en la **Figura 70**.

En la gráfica de la **Figura 70** no es claro en qué punto los datos tienen un cambio drástico en la conductividad medida respecto de la fracción añadida.

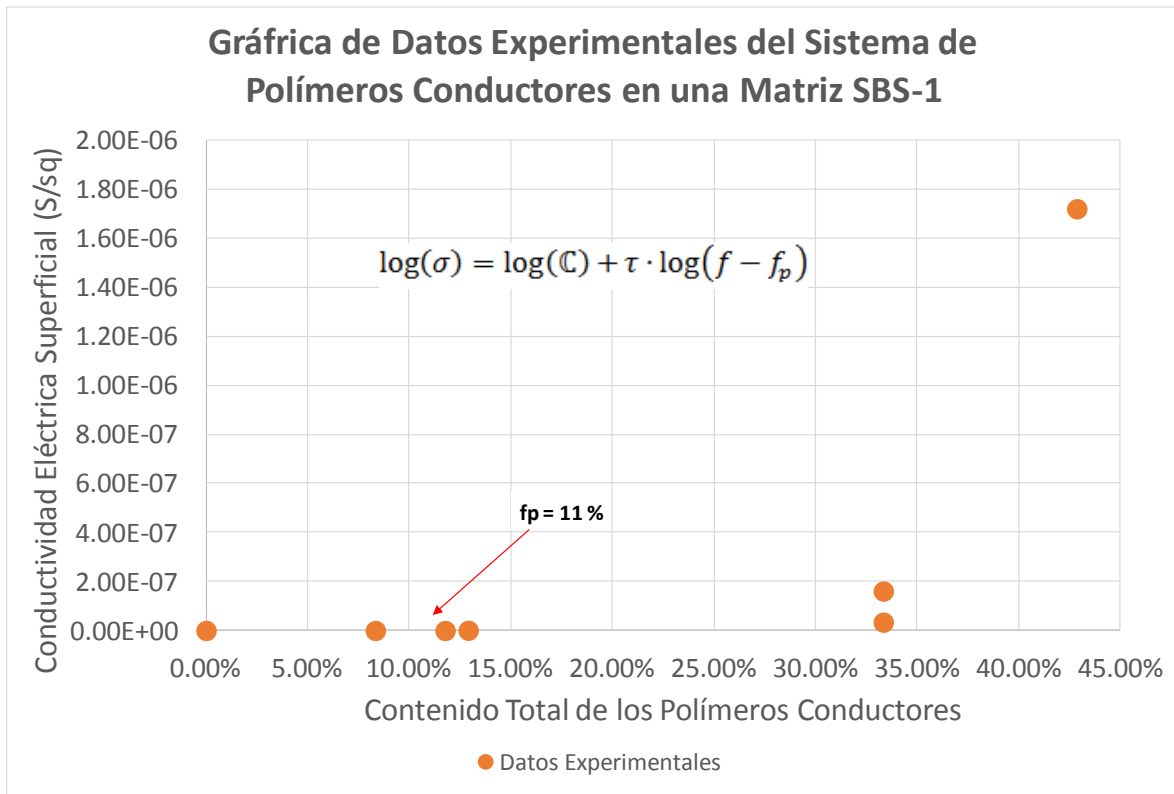


Figura 70. Gráfica conductividad eléctrica medida en función del contenido total de polímeros conductores polielectrolito iónico y PEDOT:TAMOL en diferentes elastómeros de matriz SBS-1. La relación masa del polielectrolito y del PANI:TAMOL es la misma en cada caso.

Pero si transformamos esta gráfica a logaritmo de base diez de la conductividad vs la fracción, o porcentaje del contenido total de los polímeros conductores, **Figura 71**, encontramos un comportamiento idéntico al reportado en las referencias [16, 243, 254] y que se mostró esquemáticamente en la **Figura 27**.

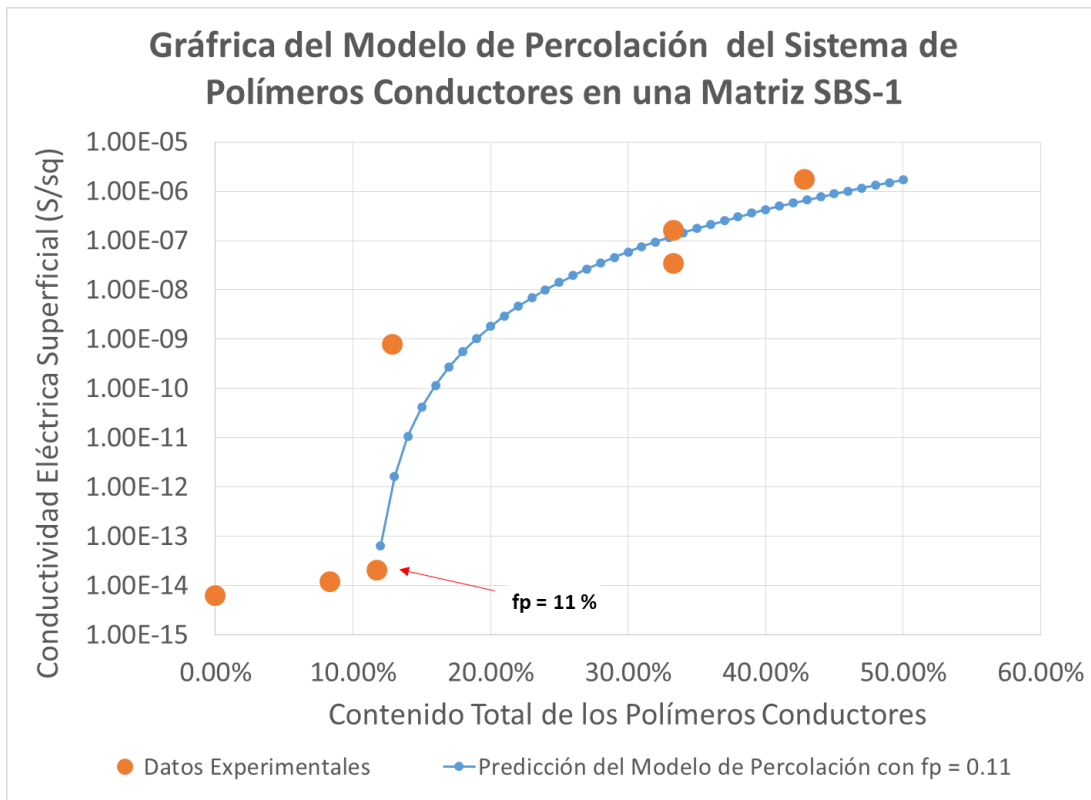


Figura 71. Modelo de percolación ajustado a los datos experimentales para distintos elastómeros conductores de matriz SBS-1 conteniendo polielectrolito iónico y PEDOT:TAMOL en las mismas proporciones masa.

En la **Figura 71** observamos que la fracción de percolación está alrededor del 0.11 u 11 %, ya que en este punto la curva presenta un cambio súbito de conductividad para un cambio pequeño de la fracción de polímero conductor añadido. Los puntos naranjas representan los datos experimentales, mientras que los puntos y línea azules representan el modelo de regresión considerando el valor de $f_p = 0.11$ y, como puede observarse, este modelo se ajusta bastante bien a los datos experimentales. Esto quiere decir que se requiere al menos 11 % en peso de polímeros conductores para incrementar la conductividad eléctrica en forma significativa.

Ahora bien, en comparación a otros materiales, este valor de percolación parece entrar en el promedio. Por ejemplo, con negro de humo el valor de percolación para obtener cambios en la conductividad eléctrica, está alrededor de $f_p = 0.20$ o 0.30 . Para nanotubos de carbono o grafenos se reporta cercano a $f_p = 0.10$.

Si bien el negro de humo es económico, requiere una gran cantidad para un cambio discreto en la conductividad eléctrica. Por otro lado, las nanoestructuras de carbono requieren menos cantidad de ellas para incrementar significativamente la conductividad eléctrica, pero su costo es mucho mayor al del sistema PEDOT:HT con polielectrolito.

Como trabajo a futuro, se sugiere llevar a cabo una serie de experimentos que permitan conocer la fracción de percolación de cada componente, PEDOT:TAMOL o PEDOT:HT, y el polielectrolito por separado en las diferentes matrices elastoméricas.

Como puede observarse este análisis sólo se llevó a cabo a un sólo voltaje; también se sugiere trabajar con distintos voltajes para conocer si esta variable afecta la fracción de percolación de cada polímero empleado, sobre todo para el polielectrolito.

Ahora retomando los datos de conductividad eléctrica a diferentes voltajes, para cada elastómero, encontramos la necesidad de emplear dos tipos de modelos de conductividad en función de la fracción de material conductor.

El primero de ellos sugerido por Waff [246], parcialmente desarrollado en la primera parte de este trabajo. Donde para el modelo, se llevan a cabo algunas adaptaciones, ya que en este trabajo el subíndice PE se refiere a las propiedades del polielectrolito y el subíndice matriz a las del elastómero:

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_{matriz} \cdot \sigma_{PE} \cdot (1 - f_{PE})^{\frac{2}{3}}}{\sigma_{PE} \cdot (1 - f_{PE})^{\frac{1}{3}} + \sigma_{matriz} \cdot \left[1 - (1 - f_{PE})^{\frac{1}{3}}\right] + \sigma_{PE} \cdot \left[1 - (1 - f_{PE})^{\frac{2}{3}}\right]}$$

Este modelo está construido para partículas esféricas rodeadas de un medio con diferente conductividad, y se empleó para predecir la conductividad eléctrica del binomio polielectrolito matriz elastomérica (σ_1).

El segundo modelo empleado fue el descrito por Xu [251],

$$\sigma_* = \sigma_1 + \frac{\sigma_1 \cdot f_2 \cdot (\sigma_2 - \sigma_1) \cdot \left[\sigma_1 + \left(\frac{2}{3} - L\right) \cdot (1 - f_2) \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)\right]}{\left[\sigma_1 + L \cdot (1 - f_2) \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)\right] \cdot \left[\sigma_1 + (1 - L) \cdot (1 - f_2) \cdot (\sigma_2 - \sigma_1)\right]}$$

Donde σ_1 es la conductividad eléctrica proveniente del modelo de Waff y calculada para el binomio matriz – polielectrolito, σ_2 es la conductividad eléctrica del compósito PEDOT:HT correspondiente a la muestra B-2 que tuvo la mayor conductividad eléctrica dentro del diseño de experimentos realizado, f_2 es la fracción volumen del compósito PEDOT:HT y L es un parámetro asociado a la geometría de la partícula conductora disgregada. Vale 1/3 si la partícula es esférica, 1/2 si se trata de una fibra y toma valores menores a 1/3 si las partículas son de formas irregulares.

Como pudimos observar en los análisis de microscopía SEM y 3D, la morfología de las partículas de PEDOT:HT es irregular. Pero no sabemos qué tanto afectará al parámetro L.

Por ello, para cada elastómero obtenido se llevaron a cabo una serie de cálculos, tomando al parámetro geométrico L como un parámetro de ajuste. En este caso se generaron gráficas como las que se muestran en la **Figura 72** para el SBSM-1 y en el apéndice 2, para el resto de los hules. En esta gráfica se va modificando el valor del parámetro L hasta encontrar el menor error promedio de los valores obtenidos por el modelo de Xu y los valores experimentales para el elastómero con PEDOT:HT y polielectrolito.

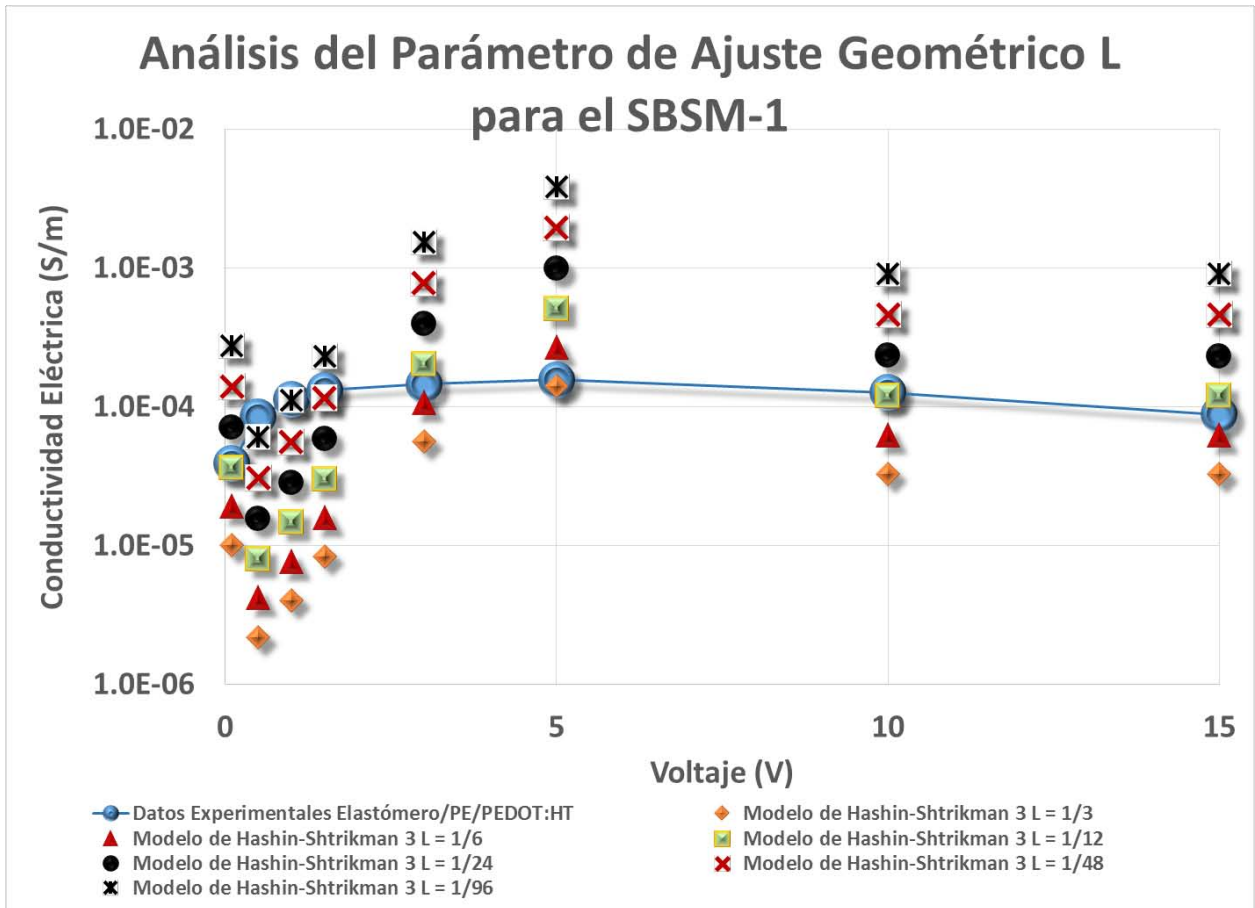


Figura 72. Gráfica de datos experimentales y predicciones hechas a partir del modelo Hashin-Shtrikman construido por Xu y reportado en [251], considerando diferentes valores del parámetro de ajuste L.

Como puede observarse en la **Figura 72**, al disminuir el valor del parámetro L el modelo de conductividad vs voltaje, se va recorriendo, incrementando su valor en conductividad. En el caso del SBSM-1 el valor de $L = 1/12$ es el que mejor ajusta los datos experimentales.

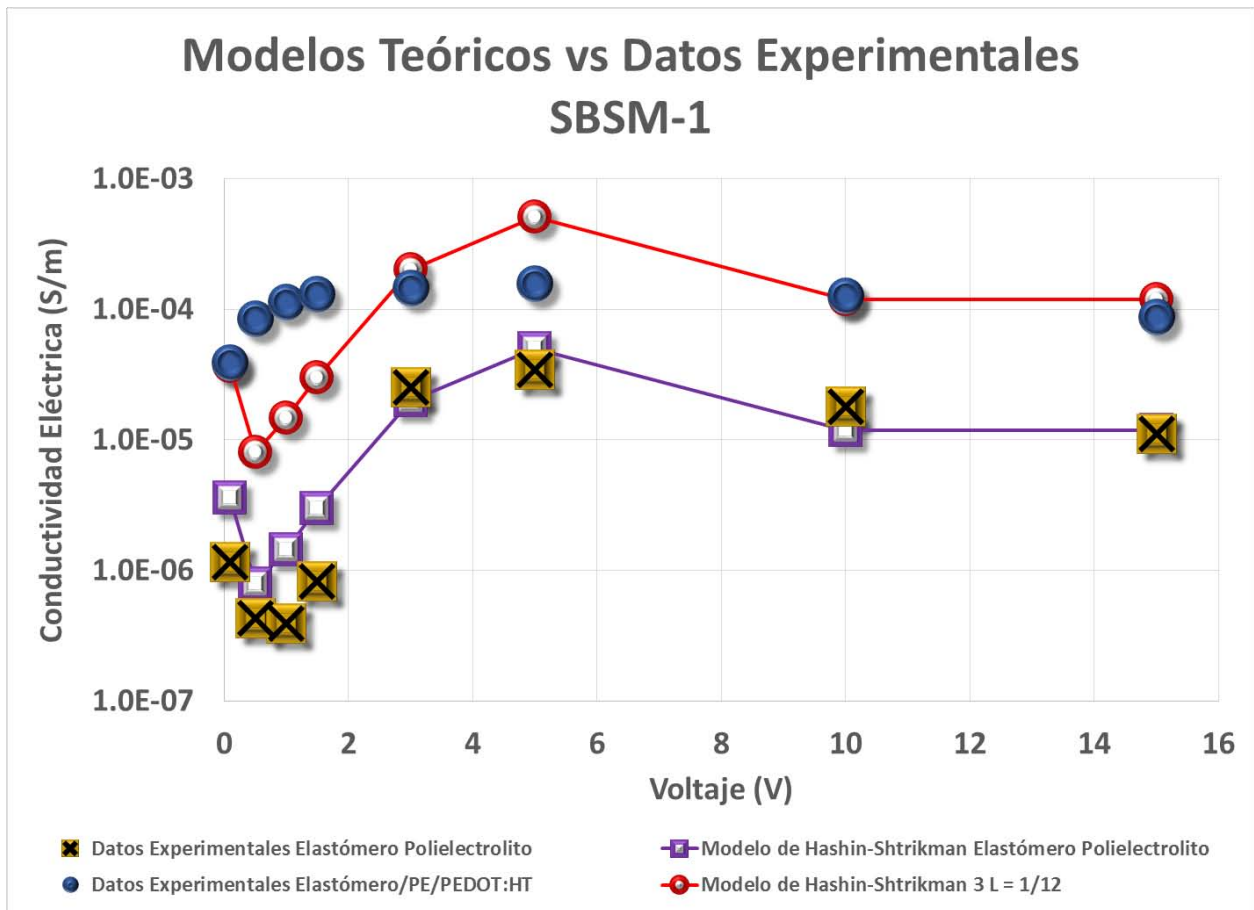


Figura 73. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBSM-1 con polielectrolito y el SBSM-1 con polielectrolito y PEDOT:HT.

Este procedimiento se repite para cada elastómero obtenido. Una vez encontrado el parámetro L para cada matriz, se grafican los datos experimentales con sus datos de predicción basados en los modelos de Waff y Xu, como en la **Figura 73** y el apéndice 2.

Tabla 14. Resumen de los valores del parámetro L que mejor ajusta a los datos experimentales de cada elastómero empleado, basados en el modelo Hashin-Shtrikman propuesto por Xu.

Elastómero	Parámetro L de Mejor Ajuste	Mayor Magnitud Medida en la Conductividad Eléctrica (S/m)
SBR-1	1/2	1.28×10^{-5}
SBR-2	1/3	3.78×10^{-5}
SBR-3	1/96	2.86×10^{-3}
SBS-1	1/96	2.36×10^{-3}
SBS-2	1/96	2.39×10^{-3}
SBS-3	1/3	9.86×10^{-5}
SBSR-1	1/96	2.34×10^{-3}
SBSR-2	1/96	3.18×10^{-3}
SBSM-1	1/12	1.50×10^{-4}

En la **Tabla 14** se condensan los datos obtenidos para el mejor parámetro de ajuste L encontrado para cada matriz elastomérica y se compararon con los valores de la conductividad eléctrica máximos medidos en el electrómetro Keithley.

Se observa que los elastómeros SBR-1, SBR-2, SBS-3, SBSM-1 que presentan los mayores valores de ajuste en el parámetro L , son los que presentan los menores valores de conductividad eléctrica medida. Mientras que los elastómeros conductores derivados de las matrices SBR-3, SBS-1, SBS-2, SBSR-1 y SBSR-2 presentan el mismo valor del parámetro $L = 1/96$ y son, a su vez, los materiales que muestran las conductividades eléctricas más altas de los elastómeros que se probaron y son del orden de 10^{-3} S/m.

Si este modelo de Xu está acorde con la realidad como la evidencia experimental sugiere, entonces nos indica que para obtener mayores conductividades eléctricas es mejor tener partículas amorfas y evidentemente disgregadas, en lugar de partículas esféricas unidas por el polímero inherentemente conductor.

Por otro lado nos indica que las partículas son muy amorfas para aquellos materiales que tienen una $L = 1/96$, o quizá este valor describa dominios más grandes y amorfos del compuesto PEDOT:HT.

Lo trascendente de esta parte del trabajo es que es posible predecir no solo el valor de conductividad eléctrica de estos materiales en función del voltaje, sino que es posible conocer la forma de la dispersión de los materiales conductores en la matriz del elastómero sin necesidad de realizar pruebas exhaustivas en microscopía.

15. RESULTADOS DEL ENSAMBLE DE CELDAS GALVÁNICAS CON EL ELASTÓMERO ELÉCTRICAMENTE CONDUCTOR.

Por último, este trabajo de tesis se abocó a probar al elastómero conductor como material capacitor en celdas galvánicas como baterías recargables. En la **Figura 74**, se muestran las imágenes de tres celdas de diferente área y volumen de elastómero empleado. Cada una de ellas fue ensamblada empleando acetato como sustrato y como electrodos las tintas de PANI y PEDOT empleando al TAMOL como dopante.

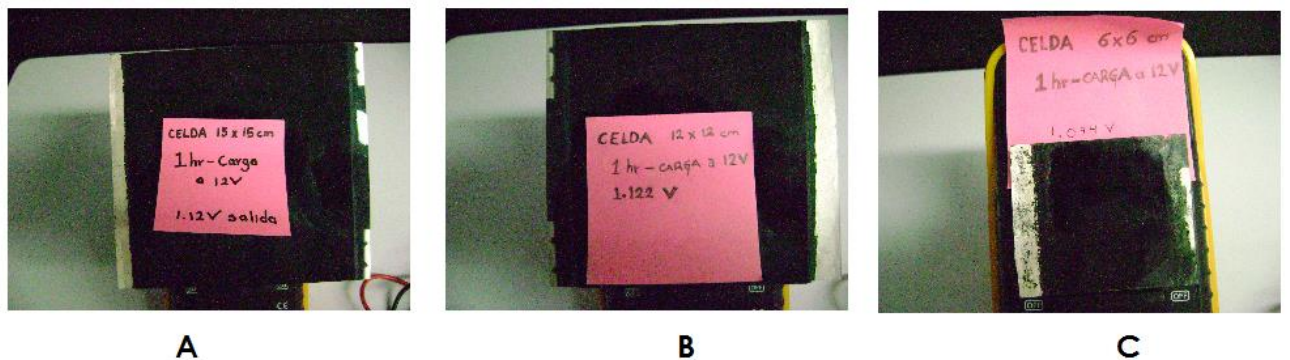


Figura 74. Celdas ensambladas, con distintos volúmenes de elastómero conductor, para la medición de capacitancia y resistencia de la celda. A) 15x15x0.166 cm. B) 12x12x0.121 cm. C) 6x6x0.062 cm

Estas celdas se conectaron a través de caimanes al electrómetro Keithley para medir su capacitancia. El resultado es la gráfica de la **Figura 75** en donde se observa que la capacitancia de la celda se incrementa hasta que ésta ocupa un valor por arriba de los 20 cm³.

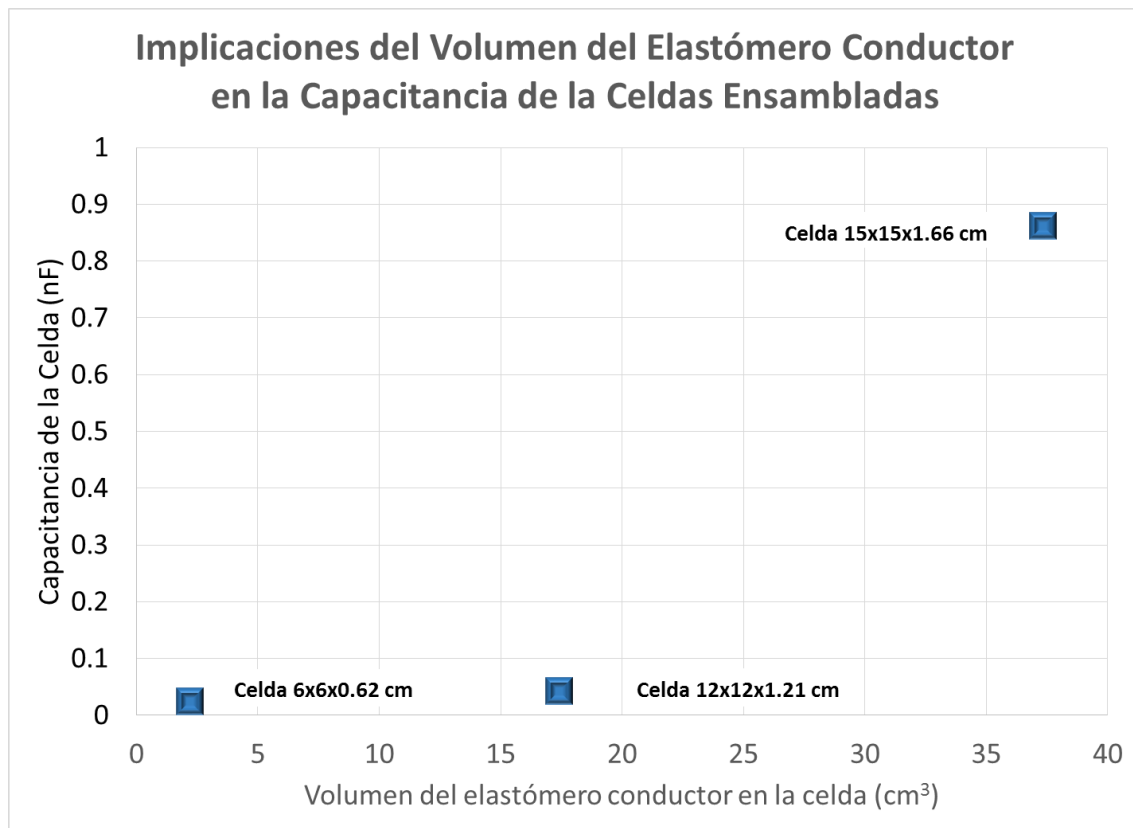


Figura 75. Medición de la capacitancia de la celda en función del volumen de elastómero empleado.

Esto se explica a través de la capacidad de carga que tiene, entre mayor el volumen del capacitor, mayor su capacidad de carga. Sin embargo esto va en decremento de la diferencia de potencial de salida, ya que entre mayor sea el volumen del elastómero mayor también será su resistividad. En este caso se sugiere hacer más pruebas a diferentes voltajes de carga y volúmenes de capacitor, así como pruebas de densidad de carga para identificar en qué tipo de aplicaciones se puede emplear el elastómero conductor.

Al ensamblar celdas galvánicas a partir de tintas empleadas en celdas electrocrómicas, debemos primero ubicar los potenciales redox de cada especie involucrada, como lo es el PEDOT, la PANI y el WO_3 , ver la **Figura 76**.

Observamos en esta figura, que el menor valor de diferencia de potencial será el que se establezca entre el PEDOT y la PANI con 1.2 volts, después sigue el que se establece entre la PANI y el óxido de tungsteno con 1.65 volts y por último el mayor en diferencia de potencial se observa entre el PEDOT y el óxido de tungsteno con 2.85 volts. Así al ensamblar celdas galvánicas con estos pares redox deberemos encontrar valores de potenciales cercanos a los mencionados.

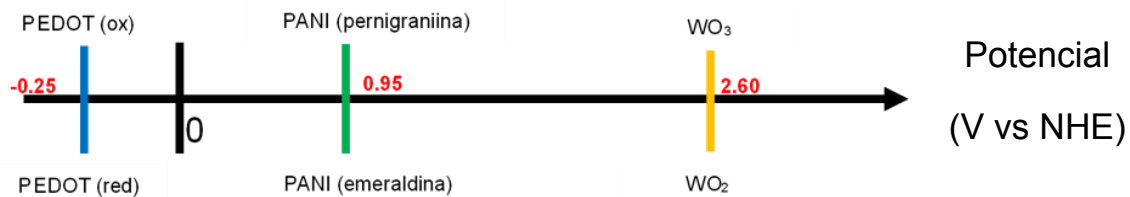


Figura 76. Potenciales redox de las distintas especies empleadas como electrodos en las celdas galvánicas. Corrige el nombre arriba de la barra verde.

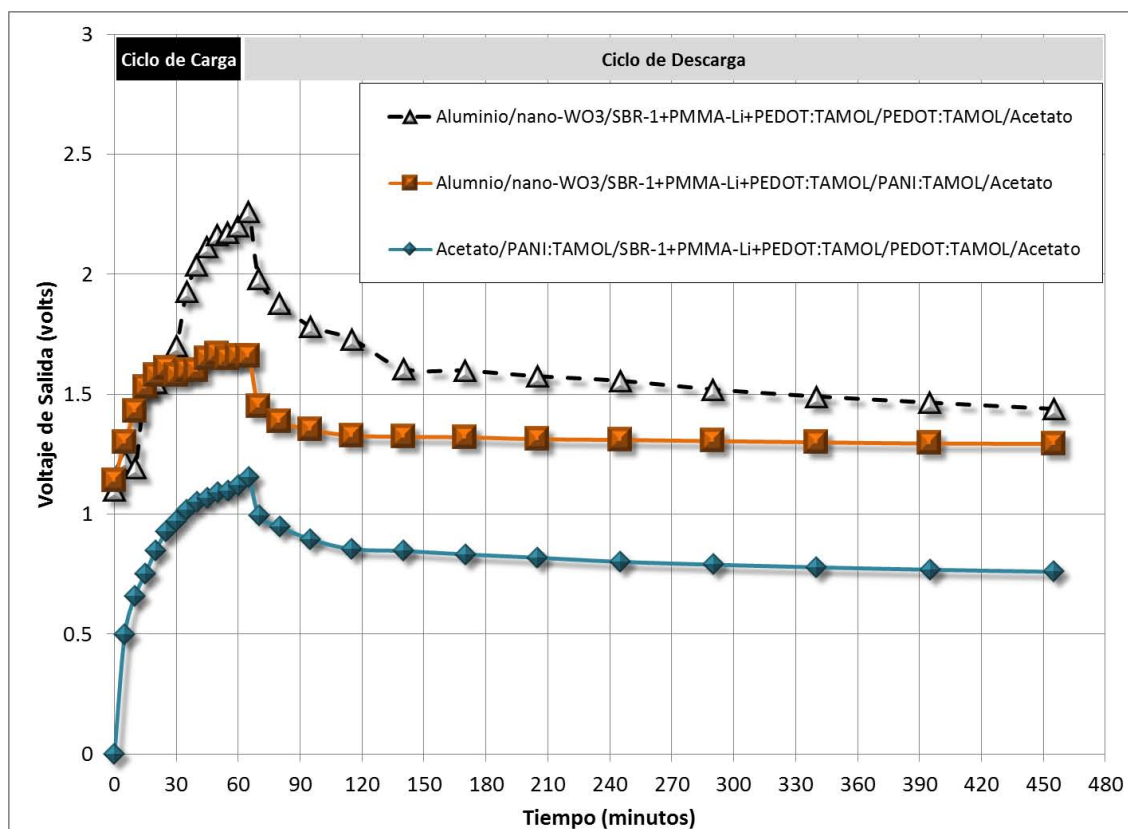


Figura 77. Prueba de un elastómero SBR-1 con polielectrolito y PEDOT:TAMOL en diferentes celdas galvánicas empleando diferentes electrodos y soportes, ciclos de carga y descarga.

Los experimentos consistieron en cargar una celda hecha de estos pares redox durante una hora, y posteriormente medir la diferencia de potencial de salida hacia el multímetro. Los resultados de las celdas ensambladas para las pruebas de carga y descarga empleando tintas electrocromáticas como electrodos están resumidos en la **Figura 77**.

Al observar el cambio entre el ciclo de carga y descarga en esta figura, podemos destacar que en la transición se alcanza un máximo de voltaje que coincide razonablemente con los potenciales redox reportados para estos pares de especies:

- | | | |
|-------------------------|--|---|
| ➤ PEDOT/WO ₃ | $U_{\text{experimental}} = 2.26 \text{ V}$ | $U_{\text{teórico}} = 2.85 \text{ V}$ |
| ➤ PANI/WO ₃ | $U_{\text{experimental}} = 1.67 \text{ V}$ | $U_{\text{teórico}} = 1.65 \text{ V}$ |
| ➤ PEDOT/ PANI | $U_{\text{experimental}} = 1.15 \text{ V}$ | $U_{\text{teórico}} = 1.20 \text{ V}$. |

Estas celdas ensambladas a partir de tintas electrocrómicas con elastómeros conductores permitirán generar baterías recargables, flexibles con una diversidad de voltajes de salida en función del par redox del que se trate.

Como trabajo futuro se sugiere trabajar con otros pares redox y tintas electrocrómicas para generar diferencias de potencial que permitan no sólo emplear las celdas como baterías recargables, sino como pilas.

Por último, se llevó a cabo la prueba de descarga de una celda galvánica previamente cargada, haciendo accionar una bocina que trae programada una melodía. Dicha prueba fue exitosa, ya que la celda en cuestión generó casi 1.12 V de salida, y a pesar de que la bocina requiere de 3 V para su buen funcionamiento, ésta logró reproducir la melodía, **Figura 78**.

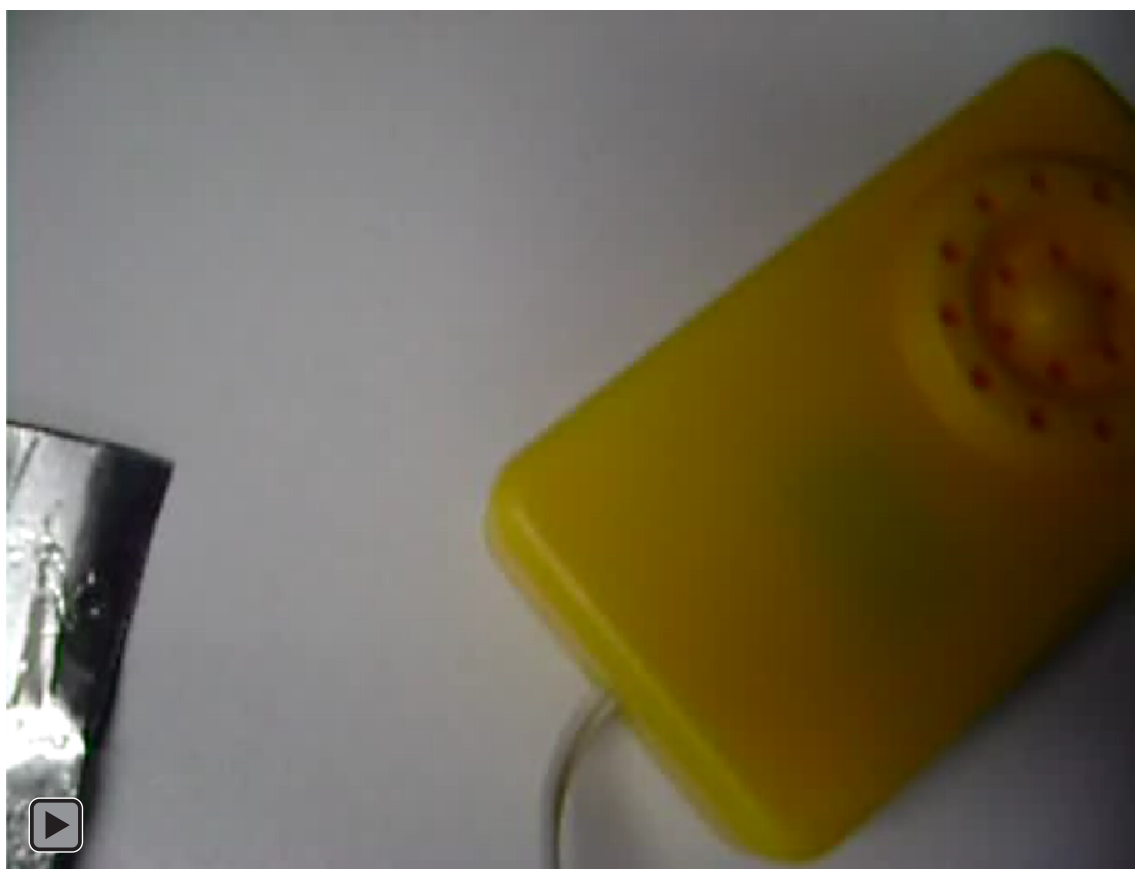


Figura 78. 🎧 Accionamiento de una bocina empleando la celda Aluminio/nano WO_3 /SBR-1+PE+PEDOT:HT/PANI:PSS/Acetato.

16. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES DE TRABAJO FUTURO.

El presente trabajo de tesis ha abarcado la síntesis y obtención de polímeros intrínsecamente y extrínsecamente conductores de la electricidad, su caracterización y el entendimiento de los fenómenos y procesos que les permiten ser eléctricamente conductores, así como sus interacciones al ser mezclados con matrices de elastómeros para generar materiales con propiedades de capacitancia.

Acerca del estudio del polímero intrínsecamente conductor, el compósito de poli(3,4-etilendioxitiofeno) y haloisita, todas las pruebas de caracterización hechas nos permiten concluir que durante la reacción de polimerización del 3,4-etilendioxitiofeno para formar el poli(3,4-etilendioxitiofeno) el monómero y el iniciador, el persulfato de amonio, está penetrando los espacios intersticiales o los microporos de las paredes de los nanotubos de la haloisita para alojarse ahí, promoviendo la formación de moléculas de poli(3,4-etilendioxitiofeno) distendidas, las cuales al abarcar más área con menos volumen presentan una conductividad eléctrica cuatro órdenes de magnitud superior a la del poli(3,4-etilendioxitiofeno) sintetizado sin haloisita.

Más aún, el poli(3,4-etilendioxitiofeno) sintetizado con la haloisita presenta una estabilidad térmica, ya que al estar las moléculas del polímero insertadas en los intersticios y relleno el centro hueco de los nano tubos de haloisita, estas moléculas orgánicas quedan restringidas en su movimiento, por lo que, al calentarse, no vibran libremente y su descomposición térmica se retrasa, preservando, a su vez, la conductividad eléctrica del poli(3,4-etilendioxitiofeno).

Estas características permiten que estos compósitos PEDOT:HT sean muy adecuados para emplearlos en mezclas en extrusión con otros polímeros, como si fueran cargas de reforzamiento mecánico como los caolines y talcos que actualmente se emplean, y esto sin hacer cambios significativos en las unidades de extrusión.

Es importante destacar que parte del trabajo futuro que se recomienda para los compósitos PEDOT:HT, es llevar a cabo los procesos de escalamiento para su síntesis, purificación y presentación en forma de polvo muy fino con densidades aparente por debajo de los 0.25 g/cm^3 . También es necesario hacer pruebas de compatibilidad y mezclado con otras matrices poliméricas, poliolefinas, poliaminas, policarbonatos o acarreadores como el etilen vinil acetato o EVA, que ya se reportan en la literatura, empatando los resultados experimentales con modelos basados en la Teoría de Percolación o de la Teoría de Compuestos, como se llevó a cabo en este trabajo.

Por lo que respecta al polímero extrínsecamente conductor, el polielectrolito o conductor iónico, encontramos que a pesar de ser una mezcla fácil de descomponer por la evaporación del propilen carbonato que contiene para dispersar el perclorato de litio, es un material adecuado para llevar a cabo mezclas con matrices poliméricas de baja temperatura, como algunas poliolefinas, acarreadores, elastómeros, etc. Sin embargo, por lo observado en el TGA del polielectrolito, no es recomendable su uso para mezclas con matrices más densas como el acrilonitrilo-butadieno-estireno o ABS, el policarbonato, o incluso algunos grados de nylon.

Por lo que respecta a su conductividad eléctrica, el polielectrolito presenta una curva de conductividad vs voltaje en forma de campana. Como se explicó en su momento la razón se debe a que la movilidad de los iones se va restringiendo al incrementar el voltaje más allá de cierto valor, esto es al aplicarle un sobrevoltaje. Esta forma de respuesta se ve reflejada también, en cierto grado, en la mezcla con los elastómeros conductores, por lo que es necesario llevar a cabo un estudio que nos indique cómo trabajan las interfaces entre el polielectrolito, el polímero inherentemente conductor y la matriz.

Una limitante del polielectrolito es su manufactura, por lo que si se deseara escalar se necesitaría equipo especial para mover un material muy viscoso pero que no se puede calentar debido a que perdería el propilen carbonato que contiene. Una sugerencia sería tratar de hacerlo en un sistema de extrusión, fundiendo parcialmente el PMMA y adicionando al final del cañón de la extrusora el PPC con litio.

Otra opción es cambiar de tipo de electrolito, quizá ahora empleando etilen carbonato con otras sales de litio que han demostrado ser tanto o más eficaces que el perclorato de litio y que tengan una resistencia térmica mayor a la del material actual [27, 40-42, 255, 256].

También es necesario llevar a cabo estudios de la conductividad eléctrica de los polielectrolitos en función de su viscosidad y temperatura, entre otras variables. En este trabajo de tesis no se señaló que una limitante de este material es su uso a bajas temperaturas. Cuando se alcanza la temperatura de congelamiento del propilen carbonato cercano a los $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ la mezcla se separa formando grumos de sal de litio y grumos de PMMA.

Se pudo comprobar que es posible obtener elastómeros eléctricamente conductores con propiedades de capacitancia con valores de conductividad del orden de $1 \times 10^{-3}\text{ S/m}$ a partir de la mezcla mecánica, en cámara de mezclado, de elastómeros convencionales con materiales poliméricos conductores tanto electrónicos como iónicos.

A través de la evidencia experimental y del modelamiento de la conductividad eléctrica empleando la Teoría de Compósitos o Compuestos se encontró que los materiales conductores se dispersan en forma diferente según la rigidez, peso molecular, arquitectura molecular de la matriz del elastómero y que en función de un parámetro de ajuste geométrico es posible correlacionar la forma de la dispersión con las propiedades de conductividad eléctrica del elastómero.

Es conveniente, como trabajo futuro, ampliar la variedad de matrices elastoméricas diferentes a estireno butadieno, primero buscando matrices termoplásticas y, después, quizá tratando de incorporar estos materiales en paquetes de vulcanización, para que simultáneamente el hule sea modificado mecánica y eléctricamente.

También se recomienda llevar a cabo estudios para generar los elastómeros eléctricamente conductores a partir de procesos de bandeado en molinos de rodillos o de extrusión, según los polímeros iónicos y electrónicos que se empleen.

El uso de los elastómeros en las celdas galvánicas mostró que estos materiales sí presentan propiedades como capacitores, al poder almacenar energía eléctrica para después poder descargarla en equipos o dispositivos. A este respecto, es necesario llevar a cabo pruebas empleando distintos tipos de electrodos y configuraciones de batería para poder generar un sistema compacto, ligero y flexible de batería que pueda ser empleado en dispositivos impresos flexibles. También es necesario trabajar en incrementar la densidad de carga de la batería, a partir de cambiar el tipo de polielectrolito, para poder emplear el material en aplicaciones más diversas. Este tipo de elastómeros conductores puede emplearse también en aplicaciones de gran formato, por ejemplo en celdas solares de edificios o vehículos, siempre y cuando se mejore la parte de la densidad de carga y el escalamiento del proceso para obtener al material.

Estos elastómeros eléctricamente conductores pueden ser empleados como acarreadores para otros materiales termoplásticos para generar materiales de disipación electrostática para empaques y componentes electrónicos, lo cual está reportado para materiales análogos en algunos trabajos previos [199].

Cabe hacer mención que, derivado de este trabajo se han hecho distintas presentaciones en congresos internacionales de las cuales se anexan los comprobantes en las figuras del apéndice 3. Se tiene una publicación in extenso relacionada con el estudio de los compósitos PEDOT:HT. Se tiene una publicación enviada hasta el momento a una revista arbitrada internacional, con un buen factor de impacto. Derivado de este trabajo de tesis se generó una tesis de maestría en el CIMAV Chihuahua.

Por último este trabajo de tesis generó también una solicitud de patente en instancia mexicana y que está por decidirse a cuáles países se va a extender esta protección.

PARTE 4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

17. REFERENCIAS CONSULTADAS.

1. Turing, A.M., *On computable numbers, with an application to the Entscheidungsproblem*. Proceedings of the London Mathematical Society, 1936. **42**(2): p. 230-265.
2. Corning_Incorporated, *A Day Made of Glass... Made possible by Corning*. (2011). 2011: http://www.youtube.com/watch?v=6Cf7IL_eZ38.
3. Hart, E. *Telephone History*. 2014 [cited 2014; Available from: <http://www.props.eric-hart.com/resources/telephone-history/>].
4. isthereanythathasnt4, *New holographic phone to be sold commercially by 2015!* 2014: http://www.youtube.com/watch?v=tBA_Ohw2J00.
5. Adidas_Group, *The State of Smart Fabrics and Opportunities for Printed Electronics*, in *Printed Electronics and Photovoltaics USA 2009*. 2009, IDTechEx: San José CA.
6. Clemens, W., et al., *OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics*. 2009, Organic Electronics Association, OE-A. p. 78.
7. Das, R., *Printed Electronics: The State of Play*, in *Printed Electronics and Photovoltaics USA 2009*. 2009, IDTechEx: San José CA.
8. Reuter, S., *Printed Electronics USA 2009. Masterclass 4: Materials*, in *Printed Electronics and Photovoltaics USA 2009*. 2009, IDTechEx: San José CA.
9. Hecker, K. and S. Breitung, *OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics*. 2011, Organic Electronics Association, OE-A. p. 48.
10. Das, R., *Printed, Organic and Flexible Electronics: Progress Update*. 2013, IDTechEx. p. 18.
11. Chansin, G., *Flexible Displays & Flexible Sensors*. 2014, IDTechEx. p. 30.
12. Lupo, D., *Large Area Electronics: Challenges and Oppotunities Going from Lab to Fab - and Device Product*. 2014, Tampere University of Technology. p. 30.
13. Antoniadis, H. *Overview of OLED Display Technology*. in *Osrsm Opto Semiconductors*. 2003. San José CA: OSRAM.
14. Crawford, G.P., *Flexible Flat Panel Displays*. 2005: John Wiley & Sons Ltd.
15. Kahn, B.E., *Developments in Printable Organic Transistors*. 2005: Pira International Ltd.
16. Gardiner, F. and E. Carter, *POLYMER ELECTRONICS - A FLEXIBLE TECHNOLOGY*. 2009: Smithers Rapra.
17. Wong, W.S. and A. Salleo, *Flexible Electronics: Materials and Applications*. 2009: Springer. 473.
18. Tehrani, P., *Electrochromism and over-oxidation in conjugated polymers: Improved color switching and a novel patterning approach*, in *Department of Science and Technology*. 2006, Linköpings University: Norrköping. p. 37.
19. Ream, M. and K. Stone, *The Role of Printed Carbon-Zinc Thin Film Batteries in Interactive Printed Media*, in *Printed Electronics USA*. 2009, IDTechEx: San Jose, California.
20. Intel and Y. Sylvester, *Organic Photovoltaic Research at Intel Labs*, in *IDTechEx Printed Electronics USA*. 2009.
21. Kimberly-Clark and T. Ales, *Low Cost Conductive Nonwoven and its Applications*, in *IDTechEx Printed Electronics USA*. 2009.
22. Harrop, P., *Functional Materials for Supercapacitors 2015-2025*. 2014, IDTechEx. p. 18.
23. Rosato, D.V., *Future Photovoltaic Opportunities for Electronic & Plastic Materials*, SpecialChem, Editor. 2010, SpecialChem. p. 62.
24. Bao, Z. and J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors*. first ed. 2007: CRC Press.

25. Padilla_Martínez, J., et al., *Polímeros Conductores. Su papel en un desarrollo energético sostenible*. 2010: Reverté. 180.
26. Reece, P.L., *Smart Materials And Structures: New Research*. 2006: Nova Science Publishers, Inc. 304.
27. Yoshio, M., R.J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*. 2009: Springer.
28. Rossi, D.D., et al., *ELECTROACTIVE FABRICS AND WEARABLE BIOMONITORING DEVICES*. AUTEX Research Journal, 2003. **3**(4).
29. Elschner, A., et al., *PEDOT. Principles And Applications Of An Intrinsically Conductive Polymer*. 2011: Taylor and Francis Group, LLC.
30. Global_Industry_Analysts, I., *CONDUCTIVE POLYMERS*. 2007. p. 341.
31. Hadziioannou, G. and P.F.v. Hutten, *Semiconducting Polymers. Chemistry, Physics And Engineering*. 2000: Wiley-VCH.
32. Inzelt, G., *CONDUCTING POLYMERS. A NEW ERA IN ELECTROCHEMISTRY*. Monographs in Electrochemistry, ed. F. Scholz. 2008: Springer-Verlag.
33. Monk, P.M.S., R.J. Mortimer, and D.R. Rosseinsky, *Electrochromism And Electrochromic Devices*. 2007: Cambridge University Press. 512.
34. Ozin, G.A., A.C. Arsenault, and L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach To Nanomaterials*. second ed. 2009: Royal Society of Chemistry.
35. Rosato, D.V., *Cutting Edge Technology & Trends in Conductive Polymers Part 1/2*. 2008, SpecialChem. Polymer, Additives & Colors. p. 6.
36. Rosato, D.V., *Cutting Edge Technology & Trends in Conductive Polymers Part 2/2*. 2008, SpecialChem. Polymer, Additives & Colors. p. 39.
37. Sage, I.C., et al., *Conducting Polymers*. 2004, Qinetiq Limited: US 6,716,371. p. 14.
38. Skotheim, T.A. and J.R. Reynolds, *Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties, And Characterization*. third ed. Handbook of Conducting Polymers. 2007: CRC Press. Taylor & Francis Group.
39. Sperling, L.H., *Introduction To Physical Polymer Science*. 2006: JOHN WILEY & SONS, INC. .
40. Nuñez_Valdés, C. and E. Peláez_Abellán, *Electroquímica Iónica: Estudio De Los Electrolitos En Equilibrio*. Vol. 1. 1997: Instituto Politécnico Nacional - México / Ministerio de Educación Superior - Cuba.
41. Nuñez_Valdés, C. and E. Peláez_Abellán, *Electroquímica Electrónica: Estudio De Los Electrodoes En Equilibrio*. Vol. 3. 1997: Instituto Politécnico Nacional - México / Ministerio de Educación Superior - Cuba.
42. Nuñez_Valdés, C. and E. Peláez_Abellán, *Electroquímica Iónica: Fenómenos Irreversibles En Las Soluciones Electrolíticas*. Vol. 2. 1997: Instituto Politécnico Nacional - México / Ministerio de Educación Superior - Cuba.
43. Margolis, J.M., *Conductive Polymers and Plastics*. 1989: Chapman and Hall.
44. Rupprecht, L., *Conductive Polymers And Plastics In Industrial Applications*. 1999: Plastic Design Library.
45. Takemoto, K., R.M. Ottenbrite, and M. Kamachi, *Functional Monomers And Polymers*. 1997: Marcel Dekker.
46. Bar-Cohen, Y., *Electroactive Polymer (EAP) Actuators As Artificial Muscles. Reality, Potential And Challenges*. 2004: SPIE Press.
47. Kim, K.J. and S. Tadokoro, *Electroactive Polymers For Robotic Applications. Artificial Muscles and Sensors*. 2007: Springer.
48. Otake, M., *Electroactive Polymer Gel Robots. Modelling And Control Of Artificial Muscles*. 2010: Springer.

49. Nalwa, H.S., *Handbook Of Organic Conductive Molecules And Polymers. Volume 1 - Charge-Transfer Salts, Fullerenes And Photoconductors*. Vol. 1. 1997: John Wiley & Sons.
50. Nalwa, H.S., *Handbook Of Organic Conductive Molecules And Polymers. Volume 2 - Conductive Polymers. Synthesis And Electrical Properties*. Vol. 2. 1997: John Wiley & Sons.
51. Nalwa, H.S., *Handbook Of Organic Conductive Molecules And Polymers. Volume 3 - Conductive Polymers. Spectroscopy And Physical Properties*. Vol. 3. 1997: John Wiley & Sons.
52. Nalwa, H.S., *Handbook Of Organic Conductive Molecules And Polymers. Volume 4 - Conductive Polymers. Transport, Photophysics And Applications*. Vol. 4. 1997: John Wiley & Sons.
53. Wan, M., *Conducting Polymers With Micro Or Nanometer Structure*. 2008: Tsinghua University Press / Springer
54. Rubinson, J.F. and H.B. Mark_Jr, *Conducting Polymers And Polymer Electrolytes. From Biology To Photovoltaics*. 2002, American Chemical Society.
55. Monk, P.M.S., R.J. Mortimer, and D.R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. 1995: VCH. 238.
56. Agfa-Gevaert_NV, *Orgacon™ The high conducting and stable PEDOT electrode for printable electronics.*, in *Printed Electronics and Photovoltaics Europe 2009*. 2009, IDTechEx: Dresden, Germany.
57. H._C._Starck_Clevios, I., *CLEVIOS™P [PEDOT/PSS] for the Production of Highly Conductive Transparent Films and Oligothiophene Semiconductors for Organic Transistors*, in *Printed Electronics and Photovoltaics USA 2009*. 2009, IDTechEx: San José CA.
58. Inzelt, G., *Conducting Polymers. A New Era In Electrochemistry*. 2nd ed. Monographs in Electrochemistry, ed. F. Scholz. 2012: Springer-Verlag.
59. MacDiarmid, A.G. and A.J. Epstein, *Polyaniline: Synthesis, Chemistry and Processing*. 1992, Office of Naval Research University of Pennsylvania. p. 28.
60. Heeger, A., et al., *Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films: Thermal, Electromagnetical and Morphological Analysis*. *Synthetic Metals*, 1999. **101**: p. 436-437.
61. Bhadra, S., et al., *Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline*. *Progress in Polymer Science*, 2009. **34** p. 783-810.
62. Gospodinova, N. and L. Terlemezyan, *Conducting Polymers Prepared By Oxidative Polymerization: Polyaniline*. *Progress in Polymer Science* 1998. **23** p. 1443-1484.
63. Gupta, G., I.K. Varma, and C.S. Sidhu, *Intrinsically Conducting Polymer Blends*. *Macromolecular Symposia*, 2001. **164**: p. 401-410.
64. Jaymand, M., *Recent Progress in Chemical Modification of Polyaniline*. *Progress in Polymer Science*, 2013. **38** p. 1287-1306.
65. Morales, G.M., et al., *Effects of high hydrochloric acid concentration on aniline chemical polymerization*. *Polymer*, 1997. **38**(20): p. 5247-5250.
66. Sun, X., et al., *Preparation of conducting halloysite/polyaniline coaxial tubular nanocomposites in the presence of decorating halloysite as in situ dopant*. *Reactive & Functional Polymers*, 2012. **72**: p. 323-328.
67. Sun, X., et al., *Preparation of conducting halloysite/polyaniline coaxial tubular nanocomposites in the presence of decorating halloysite as in situ dopant*. *Reactive & Functional Polymers*, 2012. **72**: p. 323-328.
68. Sun, X., et al., *Polyaniline nanocomposites via chemical oxidative polymerization in the presence of functional MCM-48 as in situ dopant*. *Synthetic Metals*, 2010. **160** p. 2244-2249.
69. Wei, Y., W.W. Focke, and G.E. Wnek, *Influence of Oxidation State, pH, and Counterion on the Conductivity of Polyaniline*. *The Journal of Physical Chemistry* 1987 **91** p. 5813-5818.

70. Moon, H.-S. and J.-K. Park, *Structural Effect of Polymeric Acid Dopants on the Characteristics of Doped Polyaniline Composites: Effect of Hydrogen Bonding*. Journal of Polymer Science A 1998 **36** p. 1431-1439.
71. Fabretto, M.V., et al., *Polymeric Material with Metal-Like Conductivity for Next Generation Organic Electronic Devices*. Chemistry of Materials, 2012. **24**: p. 3998-4003.
72. Li, Y., et al., *A facile process to produce highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films for ITO-free flexible OLED devices*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**: p. 916-924.
73. Xia, Y. and J. Ouyang, *Significant Different Conductivities of the Two Grades of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), Clevios P and Clevios PH1000, Arising from Different Molecular Weights*. Applied Materials & Interfaces 2012 **4** p. 4131-4140.
74. Cho, S.H., et al., *PET Fabric/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Composite as Polymer Electrode in Redox Supercapacitor*. Macromolecular Research, 2009. **17**: p. 746-749.
75. Aradilla, D., et al., *Properties of nanometric and micrometric multilayered films made of three conducting polymers*. European Polymer Journal 2010 **46** p. 2222-2228.
76. King, Z.A., et al., *Structural, chemical and electrochemical characterization of poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared with various counter-ions and heat treatments*. Polymer, 2011. **52** p. 1302-1308.
77. Han, M.G. and S.H. Foulger, *1-Dimensional structures of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT): a chemical route to tubes, rods, thimbles, and belts*. Chemistry Communication, 2005: p. 3092-3094.
78. Back, J.-W., et al., *Fabrication of Conducting PEDOT Nanotubes Using Vapor Deposition Polymerization*. Macromolecular Research, 2011. **19**(1): p. 33-37.
79. Ruppert, M., U. Ziener, and K. Landfester, *Oxidative polymerization of ethylenedioxythiophene with Fenton's reagent by the miniemulsion technique*. Colloid and Polymer Science, 2011. **289**: p. 1321-1328.
80. Frontana-Uribe, B.A., J. Heinze, and S. Ludwigs, *Electrochemistry of Conducting Polymers - Persistent Models and New Concepts*. Chemical Reviews, 2010. **110**: p. 4724-4771.
81. Gabaldón-Saucedo, I.A., *Caracterización de Silcoaluminatos Nanoestructurados Recubiertos con Polímeros Inherentemente Conductores*. 2013, Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA): Chihuahua, Chihuahua. p. 56.
82. Gabaldón-Saucedo, I.A., et al., *Synthesis and Characterization of Halloysite Nanotubes and Polyethylene-Dioxitofene Nanocomposites*. Microscopy and Microanalysis, 2012. **18**(2): p. 1692-1693.
83. McCarthy, J.E., et al., *Fabrication of highly transparent and conducting PEDOT:PSS films using a formic acid treatment*. Journal of Materials Chemistry C, 2014. **2**: p. 764-770.
84. Crispin, X., et al., *The Origin of the High Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) Plastic Electrodes*. Chemistry of Materials, 2006. **18**: p. 4354-4360.
85. Lenz, A., et al., *The electronic structure and reflectivity of PEDOT:PSS from density functional theory*. Chemical Physics, 2011. **384**: p. 44-51.
86. Plonska-Brzezinska, M.E., et al., *Preparation and Characterization of Carbon Nano-Onion/PEDOT:PSS Composites*. Chemical Physics Physical Chemistry, 2012. **13**: p. 4134-4141.
87. Vitoratos, E., et al., *Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS*. Organic Electronics, 2009. **10**: p. 61-66.

88. Barsoukov, E., *Investigations Of The Redox Kinetics Of Conducting Polymers*, in *Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät*. 1996, Christian-Albrechts-Universität: Kiel.
89. Gizdavic-Nikolaidis, M., et al., *Conducting polymers as free radical scavengers*. *Synthetic Metals*, 2004. **140**: p. 225-232.
90. Gracia, R. and D. Mecerreyes, *Polymers with redox properties: materials for batteries, biosensors and more*. *Polymer Chemistry*, 2013. **4**: p. 2206-2214.
91. Hashmi, S.A., A. Kumar, and S.K. Tripathi, *Investigations on electrochemical supercapacitors using polypyrrole redox electrodes and PMMA based gel electrolytes*. *European Polymer Journal* 2005. **41** p. 1373-1379.
92. Posadas, D. and M.I. Florit, *The Redox Switching of Electroactive Polymers*. *Journal of Physical Chemistry B* 2004 **108** p. 15470-15476.
93. Kilmartin, P.A., et al., *Free radical scavenging and antioxidant properties of conducting polymers examined using EPR and NMR spectroscopies*. *Synthetic Metals*, 2005. **153**(153-156).
94. Zhang, D., *Preparation of Core-Shell Structured Alumina-Polyaniline Particles and Their Application for Corrosion Protection*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **101**: p. 4372-4377.
95. Arias_Pardilla, J., *Síntesis y Caracterización de Polímeros Conductores Basados en Anilinas Sustituídas y su Aplicación en Electrocatálisis*, in *Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física*. 2007, Universidad de Alicante: Alicante España.
96. Eftekhari, A., *Nanostructured Conductive Polymers*. 2010: Wiley. 810.
97. Andersson, P., *Electrochromic Polymer Devices: Active-Matrix Displays and Switchable Polarizers*, in *Department of Science and Technology*. 2006, Linköping University: Norrköping. p. 63.
98. Baran, D., et al., *Processable Multipurpose Conjugated Polymer for Electrochromic and Photovoltaic Applications*. *Chemistry of Materials*, 2010. **22**(9): p. 2978-2987.
99. Cutler, C.A., et al., *Alkoxysulfonate-Functionalized PEDOT Polyelectrolyte Multilayer Films: Electrochromic and Hole Transport Materials*. *Macromolecules*, 2005. **38**: p. 3068-3074.
100. Huang, S.-W. and K.-C. Ho, *An all-thiophene electrochromic device fabricated with poly(3-methylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006. **90**: p. 491-505.
101. Invernale, M.A., Y. Ding, and G.A. Sotzing, *All-Organic Electrochromic Spandex*. *Applied Materials and Interfaces*, 2010. **2**(1): p. 296-300.
102. Ko, H.C., S.-a. Park, and H. Lee, *Characteristics of dual-type electrochromic device based on poly(3-tetradecylthiophene) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. *Synthetic Metals*, 2004. **143**: p. 31-35.
103. Kumar, A. and J.R. Reynolds, *Soluble Alkyl-Substituted Poly(ethylenedioxythiophenes) as Electrochromic Materials*. *Macromolecules*, 1996. **29**: p. 7629-7630.
104. Lina, T.-H. and K.-C. Ho, *A complementary electrochromic device based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006. **90**: p. 506-520.
105. Namboothiry, M.A.G., et al., *Electrochromic properties of conducting polymer metal nanoparticles composites*. *Synthetic Metals*, 2007. **157**: p. 580-584.
106. SINDHU, S., K.N. RAO, and E.S.R. GOPAL, *Comparison of performance parameters of poly(3,4 ethylene-dioxythiophene) (PEDOT) based electrochromic device on glass with and without counter electrode*. *Bulletin of Material Science*, 2008. **31**(1): p. 15-18.

107. Xu, C. and M. Taya, *Electrochromic organic polymer synthesis and devices utilizing electrochromic organic polymers* 2006, University of Washington: US 7038828.
108. Kumar, P., et al., *Effect of Active Layer Thickness on Open Circuit Voltage in Organic Photovoltaic Devices*. Japanese Journal of Applied Physics, 2009. **48**: p. 121501 1-4.
109. Mumtaz, M., et al., *Synthesis of PEDOT Nano-objects Using Poly(vinyl alcohol)-Based Reactive Stabilizers in Aqueous Dispersion*. Macromolecules 2008. **41**: p. 8964-8970.
110. Valaski, R., et al., *Sulfonated polyaniline/poly(3-methylthiophene)-based photovoltaic devices*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006 **10**: p. 24-27.
111. Chen, Y.-C., *Charge-discharge characteristics of polyacetylene solid-state batteries*. Polymer Bulletin, 1990. **23**: p. 411-418.
112. Mirmohseni, A. and R. Solhjo, *Preparation and characterization of aqueous polyaniline battery using a modified polyaniline electrode*. European Polymer Journal 2003. **39** p. 219-223.
113. Otero, T.F. and I. Cantero, *Conducting polymers as positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 1999. **81-82**: p. 838-841.
114. Prokopuk, N., *All Organic Supercapacitors as Alternatives to Lithium Batteries*. 2004, Naval Air Warfare Center: China Lake, CA. p. 27.
115. Ranjusha, R., et al., *Supercapacitors based on freeze dried MnO₂ embedded PEDOT: PSS hybrid sponges*. Microporous and Mesoporous Materials, 2014. **186**: p. 30-36.
116. Song, H.-K., G. Tayhas, and R. Palmore, *Redox-Active Polypyrrole: Toward Polymer-Based Batteries*. Advanced Materials, 2006. **18**: p. 1764-1768.
117. Sun, Y. and E. Ruckenstein, *Poly(3-methylthiophene)-rubber conductive composite prepared via an inverted emulsion pathway*. Synthetic Metals, 1995. **74**: p. 145-150.
118. Suárez-Reyes, R., *Síntesis Sol-Gel A Baja Temperatura De WO₃ Con Propiedades Electrocrómicas*. 2010, Instituto Tecnológico de Toluca: Toluca. p. 165.
119. Feast, W.J. and R.H. Friend, *Synthesis and material and electronic properties of conjugated polymers*. Journal of Materials Science, 1990. **25**: p. 3796-3805.
120. Yue, J., et al., *Effect of Sulfonic Acid Group on Polyaniline Backbone*. Journal of the American Chemical Society, 1991. **113**: p. 2665-2671.
121. Feast, W.J., et al., *Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers*. Polymer, 1996. **37**(22): p. 5017-5047.
122. Titelman, G.I., et al., *Morphology of Polyaniline Redoped by Kneading with Dodecylbenzene Sulfonic Acid*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **69**: p. 2205-2212.
123. Kolla, H.S., et al., *Absolute Molecular Weight of Polyaniline*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**: p. 16770-16771.
124. Tang, S.-J., et al., *Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl*. Polymer Journal 2011. **43**: p. 667-675.
125. Bashir, T., et al., *Influence of different organic solvents and oxidants on insulating and film-forming properties of PEDOT polymer*. Iranian Polymer Journal, 2013. **22**: p. 599-611.
126. Wallace, G.G., et al., *Conductive Electroactive Polymers. Intelligent Polymer Systems*. 2009: CRC Press.
127. Stejskal, J., et al., *Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study*. Polymer International, 2004. **53**: p. 294-300.
128. Stejskal, J., et al., *The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline*. Synthetic Metals, 1998. **96**: p. 55-61.
129. Stejskal, J., P. Kratochvil, and A.D. Jenkins, *The Formation of Polyaniline and the Nature of its Structures*. Polymer, 1996. **37** (2): p. 367-369.
130. Stejskal, J., et al., *The reaction of polyaniline with iodine*. Polymer, 2008. **49**: p. 180-185.

131. Gazdić, I., et al., *Temperature Dependence Of The Conductivity Of Polyaniline Samples*. Journal of Trends in the Development of Machinery and Associated Technology, 2013. **17**: p. 77-80.
132. Aleshin, A.N., et al., *Comparison of electronic transport properties of soluble polypyrrole and soluble polyaniline doped with dodecylbenzene-sulfonic acid*. Synthetic Metals, 1999 **99** p. 27-33.
133. MacDiarmid, A.G., Y. Sun, and A.J. Epstein, *Polyaniline: Synthesis and Characterization of Pernigraniline Base*. Journal of Chemical Society Chemical Communications, 1990. **7**: p. 529-531.
134. Morgan, H., P.J.S. Foot, and N.W. Brooks, *The effects of composition and processing variables on the properties of thermoplastic polyaniline blends and composites*. Journal of Materials Science 2001 **36** p. 5369-5377.
135. Sapurina, I.Y. and J. Stejskal, *Oxidation of Aniline with Strong and Weak Oxidants*. Russian Journal of General Chemistry, 2012. **82**(2): p. 256-275.
136. van_Krevelen, D.W. and K.t. Nijenhuis, *Properties Of Polymers. Their Correlation With Chemical Structure; Their Numerical Estimation And Prediction From Additive Group Contributions*. fourth ed. 2009: Elsevier.
137. Gao, M., et al., *The resistance to over-oxidation for polyaniline initiated by the resulting quinone-like molecules*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96** p. 1799-1804.
138. MacDiarmid, A.G., et al., *A Simple Method to Estimate the Oxidation State of Polyanilines*. Synthetic Metals, 2000. **113**: p. 19-22.
139. MacDiarmid, A.G., et al., *Solid-state ¹³C NMR Characterization of Polyanilines*. Journal of the American Chemical Society, 1988 **110** p. 7647-7651.
140. Yoon, S.-B., E.-H. Yoon, and K.-B. Kim, *Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications*. Journal of Power Sources 2011. **196** p. 10791-10797.
141. Yellampalli, S., *Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites*. 2011: InTech.
142. Aradilla, D., et al., *Conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-montmorillonite exfoliated nanocomposites*. European Polymer Journal, 2010. **46**: p. 977-983.
143. Garai, A., B.K. Kula, and A.K. Nandi, *Montmorillonite Clay Nanocomposites of Sulfonic Acid Doped Thermoreversible Polyaniline Gel: Physical and Mechanical Properties*. Macromolecules, 2006. **39**: p. 5410-5418.
144. Gómez-Avilés, A., et al., *Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites*. Applied Clay Science, 2010. **47**: p. 203-211.
145. Guimaraes, L., et al., *Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Single-Walled Halloysite Nanotube Models*. Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**: p. 11358-11363.
146. Mittal, V., *Polymer Nanotube Nanocomposites. Synthesis, Properties, and Applications*. 2010: Wiley. 478.
147. Salahuddin, N., M.M. Ayad, and M. Ali, *Synthesis and Characterization of Polyaniline–Organoclay Nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **107**: p. 1981-1989.
148. Wu, C.-S., et al., *Studies on the Conducting Nanocomposite Prepared by In Situ Polymerization of Aniline Monomers in a Neat (Aqueous) Synthetic Mica Clay*. Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008. **46**: p. 1800-1809.
149. Yoshimoto, S., F. Ohashi, and T. Kameyama, *Characterization and Thermal Degradation Studies on Polyaniline-Intercalated Montmorillonite Nanocomposites Prepared by a Solvent-Free Mechanochemical Route*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2005. **43**: p. 2705-2714.

150. Liu, M., et al., *Interactions between halloysite nanotubes and 2,5-bis(2-benzoxazolyl) thiophene and their effects on reinforcement of polypropylene/halloysite nanocomposites*. Nanotechnology, 2008. **19**(205709): p. 10.
151. Liu, Y., P. Liu, and Z. Su, *Core-shell attapulgite@polyaniline composite particles via in situ oxidative polymerization*. Synthetic Metals, 2007. **157**: p. 585-591.
152. Luca, V. and S. Thomson, *Intercalation and polymerisation of aniline within a tubular aluminosilicate*. Journal of Materials Chemistry, 2000. **10**: p. 2121-2126.
153. Yang, C. and P. Liu, *Core-shell attapulgite@polypyrrole composite with well-defined corn cob-like morphology via self-assembling and in situ oxidative polymerization*. Synthetic Metals, 2009. **159** p. 2056-2062.
154. Yang, C., et al., *Polypyrrole/vermiculite nanocomposites via self-assembling and in situ chemical oxidative polymerization*. Synthetic Metals, 2010. **160**: p. 592-598.
155. Yang, C., P. Liu, and Y. Zhao, *Preparation and characterization of coaxial halloysite/polypyrrole tubular nanocomposites for electrochemical energy storage*. Electrochimica Acta, 2010. **55**: p. 6857-6864.
156. Zhang, L. and P. Liu, *Facile Fabrication of Uniform Polyaniline Nanotubes with Tubular Aluminosilicates as Templates*. Nanoscale Research Letters, 2008. **3**: p. 299-302.
157. Zhang, L., T. Wang, and P. Liu, *Polyaniline-coated halloysite nanotubes via in-situ chemical polymerization*. Applied Surface Science, 2008. **255**: p. 2091-2097.
158. Liu, F.-J., *Electrodeposition of manganese dioxide in three-dimensional poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid)-polyaniline for supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2008. **182**: p. 383-388.
159. Strakosas, X., et al., *A facile biofunctionalisation route for solution processable conducting polymer devices*. Journal of Materials Chemistry B, 2014. **2**: p. 2537-2545.
160. Pan, L., et al., *Conducting Polymer Nanostructures: Template Synthesis and Applications in Energy Storage*. International Journal of Molecular Sciences, 2010. **11**: p. 2636-2657.
161. Goddard, Y.A., R.L. Vold, and G.L. Hoatson, *Deuteron NMR Study of Polyaniline and Polyaniline/Clay Nanocomposite*. Macromolecules, 2003. **36**: p. 1162-1169.
162. Salahuddin, N., M.M. Ayad, and M. Ali, *Preparation, morphology and electrical conductivity of polyaniline/polyoxyalkylene-montmorillonite exfoliated nanocomposites*. Polymers for Advanced Technologies, 2008. **19**: p. 171-180.
163. Guo, H., et al., *Synthesis of polyaniline/multi-walled carbon nanotube nanocomposites in water/oil microemulsion*. Materials Letters, 2008. **62**: p. 3919-3921.
164. Gupta, T.K., et al., *Multi-walled carbon nanotube-graphene-polyaniline multiphase nanocomposite with superior electromagnetic shielding effectiveness*. Nanoscale, 2014. **6**: p. 842-851.
165. Ju, Y.-W., et al., *Electrochemical properties of electrospun PAN/MWCNT carbon nanofibers electrodes coated with polypyrrole*. Electrochimica Acta, 2008. **53** p. 5796-5803.
166. Wang, Q., et al., *Synthesis and Characterization of C60/Polyaniline Composites from Interfacial Polymerization*. Journal Of Polymer Science B, 2012. **50**: p. 1426-1432.
167. Kim, M., C. Lee, and J. Jang, *Fabrication of Highly Flexible, Scalable, and High-Performance Supercapacitors Using Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Film with Enhanced Electrical Conductivity and Crystallinity*. Advanced Functional Materials 2013. **24** p. 2489-2499.
168. Huang, G.-W., et al., *Controllable Synthesis of Novel Sandwiched Polyaniline/ZnO/Polyaniline Free-Standing Nanocomposite Films*. Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012. **50**: p. 2794-2801.

169. Khan, A., et al., *Synthesis by in situ chemical oxidative polymerization and characterization of polyaniline/iron oxide nanoparticle composite*. Polymer International, 2010. **59**: p. 1690-1694.
170. Lee, H.-Y., et al., *Preparation and characterization of core-shell polyaniline-polystyrene sulfonate@Fe₃O₄ nanoparticles*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **112**: p. 805-809.
171. Yan, W., et al., *A selective dopamine biosensor based on AgCl@polyaniline core-shell nanocomposites*. Bioelectrochemistry, 2008. **72**: p. 21-27.
172. Cao, Y. and T.E. Mallouk, *Morphology of Template-Grown Polyaniline Nanowires and Its Effect on the Electrochemical Capacitance of Nanowire Arrays*. Chemistry of Materials, 2008. **20**: p. 5260-5265.
173. Manian, M.K., et al., *Hierarchically-Ordered Electroactive Silica-Polyaniline Nanohybrid: A Novel Material with Versatile Properties*. Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2010. **48**(20): p. 4537-4546.
174. Okamoto, M., *Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology*. Materials Science and Technology, 2006. **22**(7): p. 756 - 779.
175. Zengina, H. and B. Erkan, *Synthesis and characterization of polyaniline/silicon dioxide composites and preparation of conductive films*. Polymers For Advanced Technologies, 2010. **21**: p. 216-223.
176. Maia, D.J., et al., *SÍNTESE DE POLÍMEROS CONDUTORES EM MATRIZES SÓLIDAS HOSPEDEIRAS*. QUÍMICA NOVA, 2000. **23**(2).
177. Pillalamarri, S.K., F.D. Blum, and M.F. Bertino, *SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES ATTACHED TO POLYPYRROLE NANOFIBERS*. Polymer Preprints, 2005. **46**(1): p. 483-484.
178. Sharma, A.K., J.-H. Kim, and Y.-S. Lee, *An Efficient Synthesis of Polypyrrole/carbon Fiber Composite Nano-thin Films*. International Journal of Electrochemical Science, 2009. **4**: p. 1560 - 1567.
179. Tahhan, M., *Carbon Nanotubes and Conducting Polymer Composites*, in *Department of Chemistry. Intelligent Polymers Research Institute*. 2004, University of Wollongong.
180. Voldman, A., et al., *A Nanocomposite of Polyaniline/Inorganic Nanotubes*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2013. **214**: p. 2007-2015.
181. Yang, F.-Y., et al., *High-performance poly(3-hexylthiophene) top-gate transistors incorporating TiO₂ nanocomposite dielectrics*. Organic Electronics, 2010. **11**: p. 81-88.
182. Chakraborty, A.K., *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. 2014: Springer.
183. Hu, P. and H. Yang, *Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies*. Applied Clay Science, 2013. **74**: p. 58-65.
184. Cheng, H., et al., *Infrared spectroscopic study of halloysite-potassium acetate intercalation complex*. Journal of Molecular Structure 2011. **990** p. 21-25.
185. Mellouk, S., et al., *Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions*. Applied Clay Science 2009. **44** p. 230-236.
186. Al-Saleh, M.H. and U. Sundararaj, *Nanostructured carbon black filled polypropylene/polystyrene blends containing styrene-butadiene-styrene copolymer: Influence of morphology on electrical resistivity*. European Polymer Journal, 2008. **44** p. 1931-1939.
187. Annala, M. and B. Löfgren, *Compatibilization of Conductive Polyethylene/Polyaniline Blends*. Macromolecular Materials Engineering 2006 **291** p. 848-857.
188. Barra, G.M.O., et al., *Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers*. European Polymer Journal, 2004. **40**(9): p. 2017-2023.
189. Brook, I., et al., *A novel approach for preparation of conductive hybrid elastomeric nanocomposites*. Polymers for Advanced Technologies 2013 **24** p. 758-763.

190. Camillo, E.C., et al., *Dependence of the Electrical Conductivity and Elastomeric Properties on Sample Preparation of Blends of Polyaniline and Natural Rubber*. Journal of Applied Polymer Science 2005 **97** p. 1498-1503.
191. Cataldo, F. and P. Maltese, *Preparation of Polyaniline Conductive Composites with Diene-Rubber or Polyphenylacetylene*. Polymers for Advanced Technologies 2001 **12** p. 293-299.
192. Chandran, A.S. and S.K. Narayanankutty, *An elastomeric conducting composite based on polyaniline coated nylon fiber and chloroprene rubber*. European Polymer Journal, 2008. **44** p. 2418-2429.
193. Cho, H.W., et al., *Synthesis and supercapacitive properties of electrodeposited polyaniline composite electrode on acrylonitrile-butadiene rubber as a flexible current collector*. Synthetic Metals, 2012. **162**: p. 410-413.
194. Chu, C.-C., et al., *Electrical conductivity and thermal stability of polypropylene containing well-dispersed multi-walled carbon nanotubes disentangled with exfoliated nanoplatelets*. Carbon, 2012. **50**: p. 4711-4721.
195. Cristovan, F.H., S.G. Lemos, and E.C. Pereira, *Systematic Evaluation of the Preparation of Conducting PANI/ABS Blends*. Journal of Applied Polymer Science 2010 **116** p. 825-831.
196. Das, N.C., et al., *Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of polyaniline–ethylene vinyl acetate composites*. Polymer International 2005 **54** p. 256-259.
197. Ghasemi, H. and U. Sundararaj, *Electrical properties of in situ polymerized polystyrene/polyaniline composites: The effect of feeding ratio*. Synthetic Metals 2012. **162** p. 1177-1183.
198. Han, M.G. and S.S. Im, *Processable Conductive Blends of Polyaniline/Polyimide*. Journal of Applied Polymer Science, 1998 **67** p. 1863-1870.
199. Hanhi, K., V. Lonnberg, and K. Pyorala, *Electrically conductive thermoplastic elastomeric composition and its use* 1999, Optatech Oy US 5,993,696. p. 14.
200. Hosoda, M., T. Hino, and N. Kuramoto, *Facile preparation of conductive paint made with polyaniline/dodecylbenzenesulfonic acid dispersion and poly(methyl methacrylate)*. Polymer International 2007 **56** p. 1448-1455.
201. Job, A.E., et al., *Effect of natural rubber latex on the conducting state of polyaniline blends determined by Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy 2003 **34** p. 831-836.
202. Job, A.E., et al., *Comparison Between Different Conditions of the Chemical Polymerization of Polyaniline on Top of PET Films*. Journal of Applied Polymer Science 2001 **79** p. 1220-1229.
203. Juvin, P., et al., *Conductive Blends of Polyaniline with Plasticized Poly(methyl methacrylate)*. Journal of Applied Polymer Science 1999 **74** p. 471-479.
204. Lee, K.-Y., W.-S. Chung, and N.-J. Jo, *Effect of salt species on electrochemical properties of gel-type polymer electrolyte based on chemically crosslinking rubber*. Electrochimica Acta 2004. **50** p. 295-300.
205. Leyva, M.E., G.M.O. Barra, and B.G. Soares, *Conductive Polyaniline-SBS Blends Prepared in Solution*. Synthetic Metals, 2001. **123**: p. 443-449.
206. Leyva, M.E., et al., *Mistura PANi.DBSA/SBS Obtida por Polimerização “In Situ”: Propriedades Elétrica, Dielétrica e Dinâmico-Mecânica*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2002. **12**(3): p. 197-205.
207. Mamunya, Y.P., et al., *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders*. European Polymer Journal, 2002. **38** p. 1887-1897.
208. Mantovani, G.L., A.G. MacDiarmid, and L.H.C. Mattoso, *Secondary Doping in Elastomeric Polyaniline Blends*. Synthetic Metals, 1997. **84** p. 73-74.

209. Martins, C.R. and M.-A.D. Paoli, *Antistatic thermoplastic blend of polyaniline and polystyrene prepared in a double-screw extruder*. European Polymer Journal, 2005. **41** p. 2867-2873.
210. Nagashima, H.N., L.S. Cardoso, and J.A. Malmonge, *Study of charge transport in blends of natural rubber and poly(o-methoxyaniline) based on a resistor network statistical model*. Synthetic Metals, 2009. **159** p. 2208-2210.
211. Niu, Y., *Preparation of Polyaniline/Polyacrylate Composites and Their Application for Electromagnetic Interference Shielding*. Polymer Composites 2006 **27** p. 627-632.
212. Palaniappan, S. and A. John, *Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway*. Progress in Polymer Science 2008 **33**: p. 732-758.
213. Pramanik, P.K., D. Khastagir, and T.N. Saha, *Effect of extensional strain on the resistivity of electrically conductive nitrile-rubber composites filled with carbon filler*. Journal of Materials Science 1993 **28** p. 3539-3546.
214. Rahaman, M., T.K. Chaki, and D. Khastgir, *Consideration of interface polarization in the modeling of dielectric property for ethylene vinyl acetate (EVA)/polyaniline conductive composites prepared through in-situ polymerization of aniline in EVA matrix*. European Polymer Journal, 2012. **48** p. 1241-1248.
215. Sau, K.P., T.K. Chaki, and D. Khastgir, *Conductive rubber composites from different blends of ethylene-propylene-diene rubber and nitrile rubber*. Journal of Materials Science, 1997. **32**: p. 5717-5724.
216. Segal, E., et al., *On the Structure and Electrical Conductivity of Polyaniline/Polystyrene Blends Prepared by an Aqueous-Dispersion Blending Method*. Journal of Polymer Science B 2001 **39** p. 611-621.
217. Shakoor, A. and T.Z. Rizvi, *Raman spectroscopy of conducting poly(methylmethacrylate)/polyaniline dodecylbenzenesulfonate blends*. Journal of Raman Spectroscopy 2010 **41** p. 237-240.
218. Soares, B.G., et al., *The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber*. Synthetic Metals, 2006. **156** p. 91-98.
219. Soares, B.G., et al., *Synthesis of conductive adhesives based on epoxy resin and polyaniline.DBSA using the in situ polymerization and physical mixing procedures*. Synthetic Metals, 2010. **160** p. 1981-1986.
220. Soares, B.G., et al., *Variation of long periodicity in blends of styrene butadiene, styrene copolymer/polyaniline using small angle X-ray scattering data*. PRAMANA Journal of Physics, 2007. **69**(3): p. 435-443.
221. Souza_Jr., F.G., J.C. Pinto, and B.G. Soares, *SBS/PANI DBSA mixture plasticized with DOP and NCLS -Effect of the plasticizers on the probability density of volume resistivity measurements*. European Polymer Journal, 2007. **43**(5): p. 2007-2016.
222. Wang, J., et al., *A Novel Soluble PANI/TPU Composite Doped with Inorganic and Organic Compound Acid*. Journal of Applied Polymer Science, 2010 **115** p. 1886-1893.
223. Wang, Y. and X. Jing, *Preparation of polystyrene/polyaniline core/shell structured particles and their epoxy-based conductive composites*. Polymer International 2007. **56** p. 126-131.
224. Wu, C.-S., *Aliphatic-aromatic polyester-polyaniline composites: preparation, characterization, antibacterial activity and conducting properties*. Polymer International, 2012. **61**: p. 1556-1563.
225. Wu, K.H., et al., *An EPR Investigation of Conductive Polyaniline-Poly(methyl methacrylate-co-acrylic acid) Blends*. Polymer Composites, 2008 **29** (8): p. 902-905.

226. Wu, Q., Z. Wang, and G. Xue, *Controlling the Structure and Morphology of Monodisperse Polystyrene/Polyaniline Composite Particles*. *Advanced Functional Materials*, 2007 **17** p. 1784-1789.
227. Yildirim, P., Z. Kücükavuz, and B. Erman, *A conductive polymer from cis-1,4-polybutadiene*. *Synthetic Metals*, 1997. **88** p. 231-235.
228. Yong, K.C., et al., *Conductive poly(butadiene-co-acrylonitrile)-polyaniline dodecylbenzenesulfonate [NBR-PAni.DBSA] blends prepared in solution*. *European Polymer Journal*, 2006. **42**: p. 1716-1727.
229. Yong, K.C. and C.S.M. Saad, *Novel Peroxide-Vulcanized NBR-PAni.DBSA Blends, Part 1: Preparation and Characterization*. *Journal of Applied Polymer Science* 2009 **112** p. 3199-3208.
230. Yoshikawa, H., T. Hino, and N. Kuramoto, *Effect of temperature and moisture on electrical conductivity in polyaniline/polyurethane (PANI/PU) blends*. *Synthetic Metals*, 2006. **156** p. 1187-1193.
231. Zilberman, M., A. Siegmann, and M. Narkis, *Conductivity and Structure of Melt-processed Polyaniline Binary and Ternary Blends*. *Polymers for Advanced Technologies* 2000 **11** p. 20-26.
232. Hsu, C.-H., *Electrically conducting organic polymer/nanoparticle composites and methods for use thereof* 2008, E.I. Du Pont de Nemours and Company US 7,317,047. p. 19.
233. Severance, C.L., D. Nobbs, and J.D. Reynolds, *Composite polymeric material for EMI shielding* 2009, Parker Hannifin Corporation US 7,589,284. p. 5.
234. PREMIX. 2013 [cited; Available from: <http://www.premix.fi/>].
235. Souza_Jr., F.G., et al., *Preparation of a semi-conductive thermoplastic elastomer vulcanizate based on EVA and NBR blends with polyaniline*. *Polymer Testing*, 2007. **26** p. 692-697.
236. Ju, Y.-W., et al., *Electrochemical Characteristics of Poly(3-methyl thiophene)/Sulfonated-SEBS Composite Electrode for Polymer Battery* *Applied Chemistry*, 2004. **8**(2): p. 502-505.
237. Borowski, T., *Prototype sodium polybutadiene and poly(butadiene-styrene) batteries*. *Journal of Power Sources*, 2007. **172**: p. 988-990.
238. Du, M., et al., *Carboxylated butadiene-styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Interfacial interaction and performance*. *Polymer*, 2008. **49** p. 4871-4876.
239. Guo, B., et al., *Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid*. *Applied Surface Science* 2009. **255** p. 7329-7336.
240. Ismail, H., S. Z.Salleh, and Z. Ahmad, *Properties of halloysite nanotubes-filled natural rubber prepared using different mixing methods*. *Materials and Design*, 2013. **50** p. 790-797.
241. Porter, J.R., et al., *Polymeric films having anti-static properties* 2002, THE DOW CHEMICAL COMPANY: US 2002/0002227. p. 7.
242. Sukitpaneemit, P., et al., *Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Polyaniline/Natural Rubber Composite Fibers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **106**: p. 4038-4046.
243. Stauffer, D. and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*. Second ed. 2003: Taylor and Francis.
244. Kantor, Y. and I. Webman, *Elastic Properties of Random Percolating Systems*. *Physical Review Letters*, 1984. **52**: p. 1891-1894.
245. Milton, G.W., *The Theory of Composites*. 2004: Cambridge University Press.
246. Waff, H.S., *Theoretical Considerations of Electrical Conductivity in a Partially Molten Mantle and Implications for Geothermometry*. *Journal of Geophysical Research*, 1974. **79**(26): p. 4003-4010.

247. Tomadakis, M.M. and S.V. Sotirchos, *Transport properties of random arrays of freely overlapping cylinders with various orientation distributions*. Journal Of Chemical Physics, 1993 **98** p. 616-626.
248. Cule, D. and S. Torquato, *Electric-field distribution in composite media*. Physical Review B 1998 **58** p. 829-832.
249. Brovelli, A. and G. Cassiani, *A combination of the Hashin-Shtrikman bounds aimed at modelling electrical conductivity and permittivity of variably saturated porous media*. Geophysical Journal International, 2010 **180**: p. 225-237.
250. Ruschau, G.R., S. Yoshikawa, and R.E. Newnham, *Resistivities of Conductive Composites*. Journal of Applied Physics, 1992. **72**: p. 953-959.
251. Xu, W., et al., *Prediction of transport behaviors of particulate composites considering microstructures of soft interfacial layers around ellipsoidal aggregate particles*. Soft Matter, 2014. **10**: p. 627-638.
252. Bates, T.F., F.A. Hildebrand, and A. Swineford, *Morphology And Structure Of Endellite And Halloysite*. The American Mineralogist. Journal Of The Mineralogical Society Of America, 1950. **35**(7-8): p. 463-484.
253. ZHENG, H., et al., *Analysis on the Characteristic Properties of PEDOT Nano-particle Based on Reversed Micelle Method*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2011. **26**(3): p. 422-428.
254. Jones_Jr., W.E., et al., *Electrically and Thermally Conducting Nanocomposites for Electronic Applications*. Materials, 2010. **3**: p. 1478-1496.
255. Huggins, R.A., *Advanced Batteries. Materials Science Aspects*. 2009: Springer. 474.
256. Pop, V., et al., *Battery Management Systems. Accurate State-of-Charge Indication for Battery-Powered Applications*. 2008: Springer.
257. Rosas-Aburto, A., et al., *Elastómeros Eléctricamente Conductores Con Propiedades De Disipación Electrostática* 2013, Universidad Nacional Autónoma de México: Mexico MX/a/2013/014435.
258. Rosas-Aburto, A., et al., *Elastómeros Eléctricamente Conductores Con Propiedades De Disipación Electrostática* 2014, Universidad Nacional Autónoma de México: International PCT/MX2014/000193

PARTE 5. APÉNDICES

18. APÉNDICE 1. GRÁFICAS DE TGA DE LOS ELASTÓMEROS ELÉCTRICAMENTE CONDUCTORES.

Las siguientes figuras muestran los resultados del TGA para cada uno de los elastómeros conductores formados.

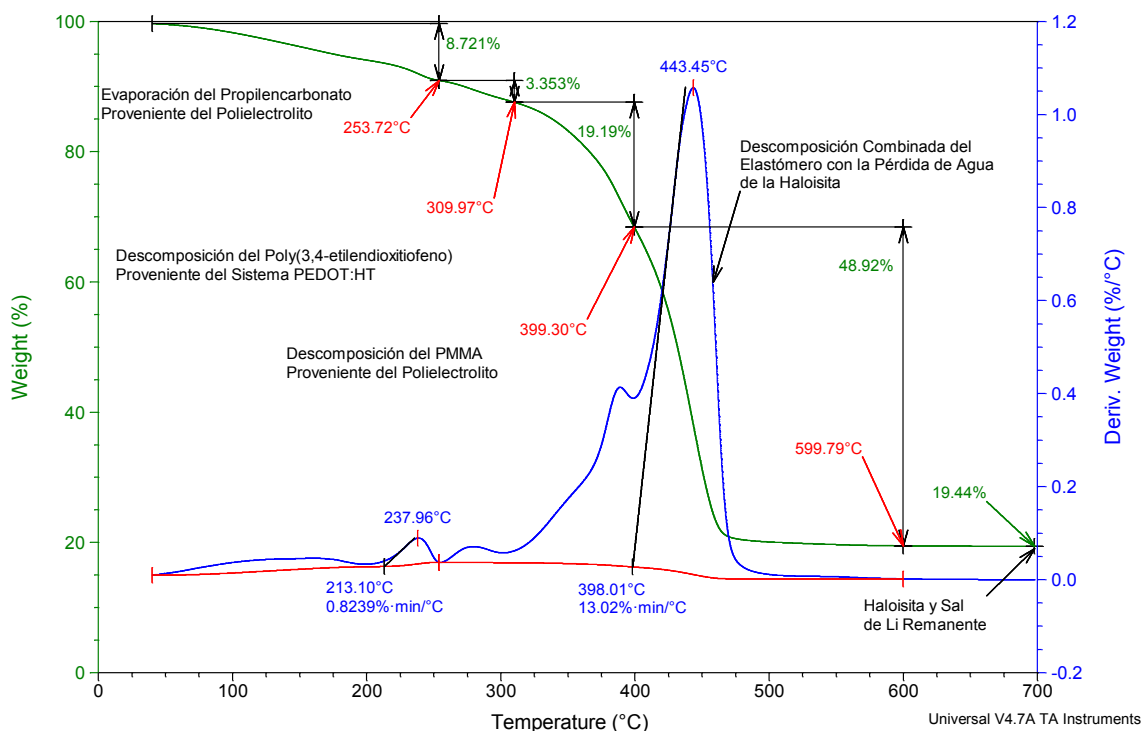


Figura 79. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBR-1.

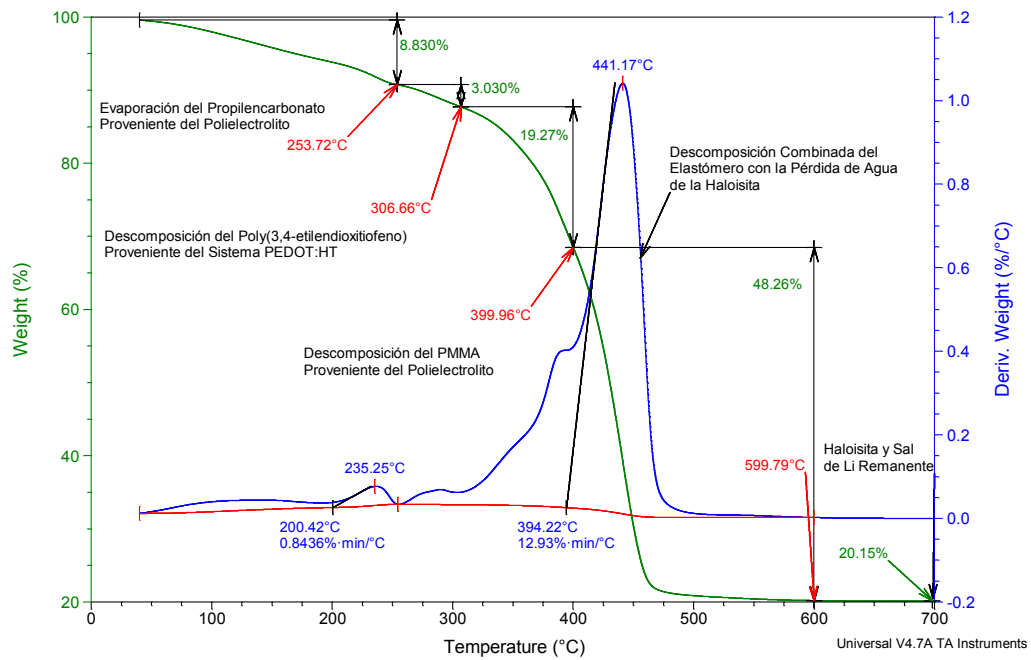


Figura 80. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBR-2.

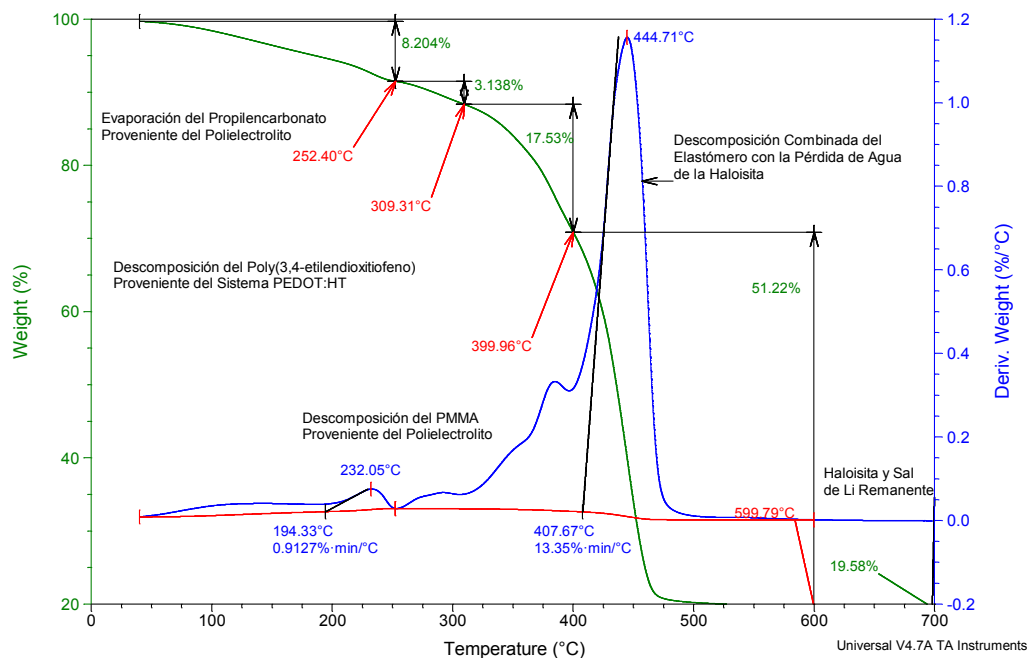


Figura 81. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBR-3.

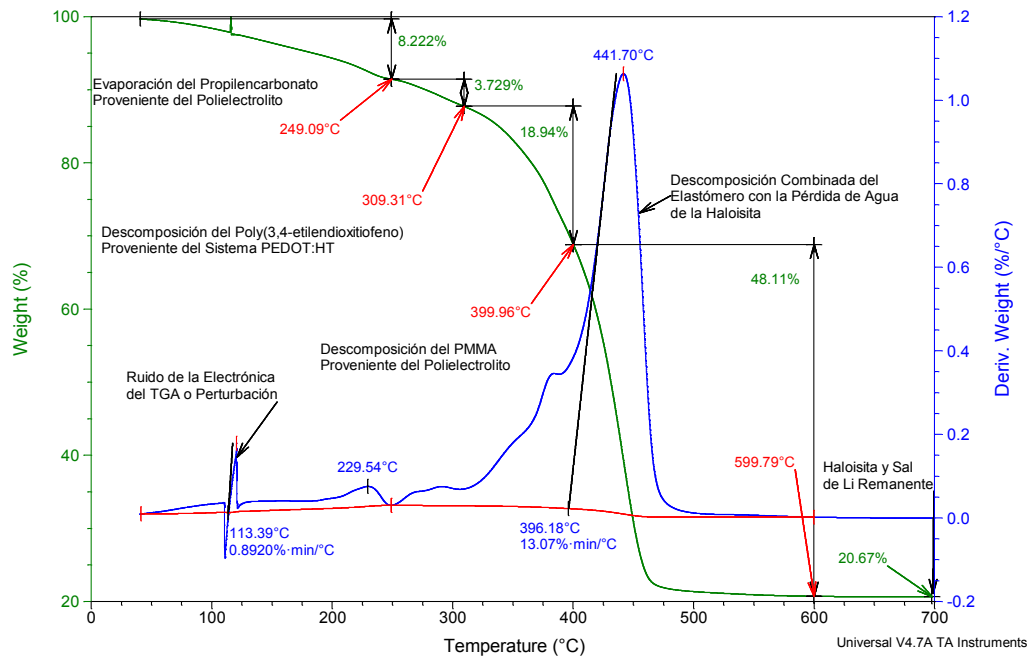


Figura 82. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBS-1.

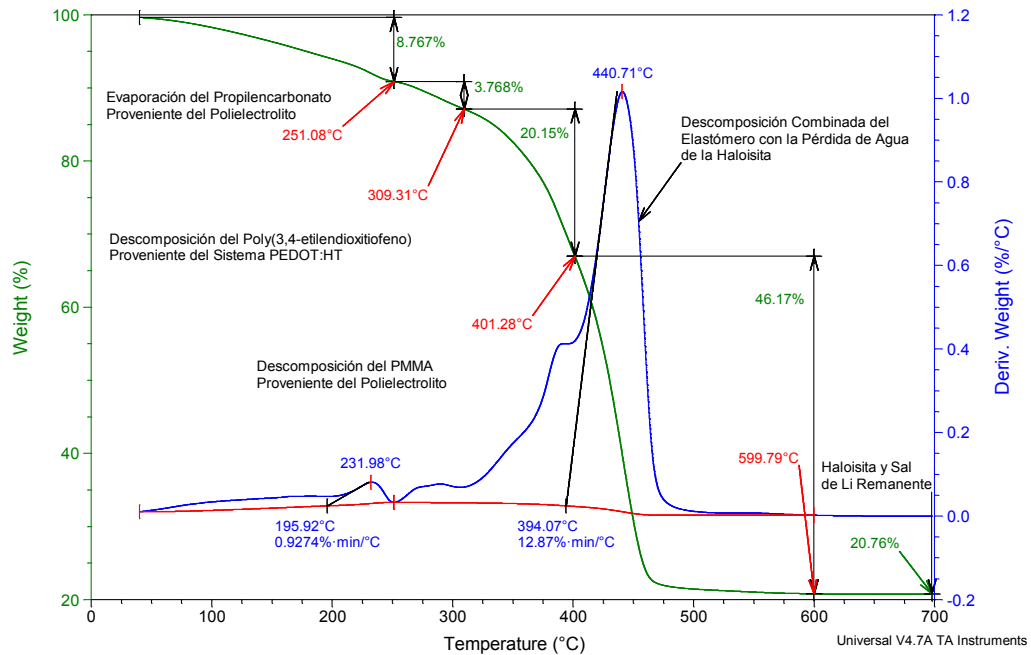


Figura 83. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBS-2.

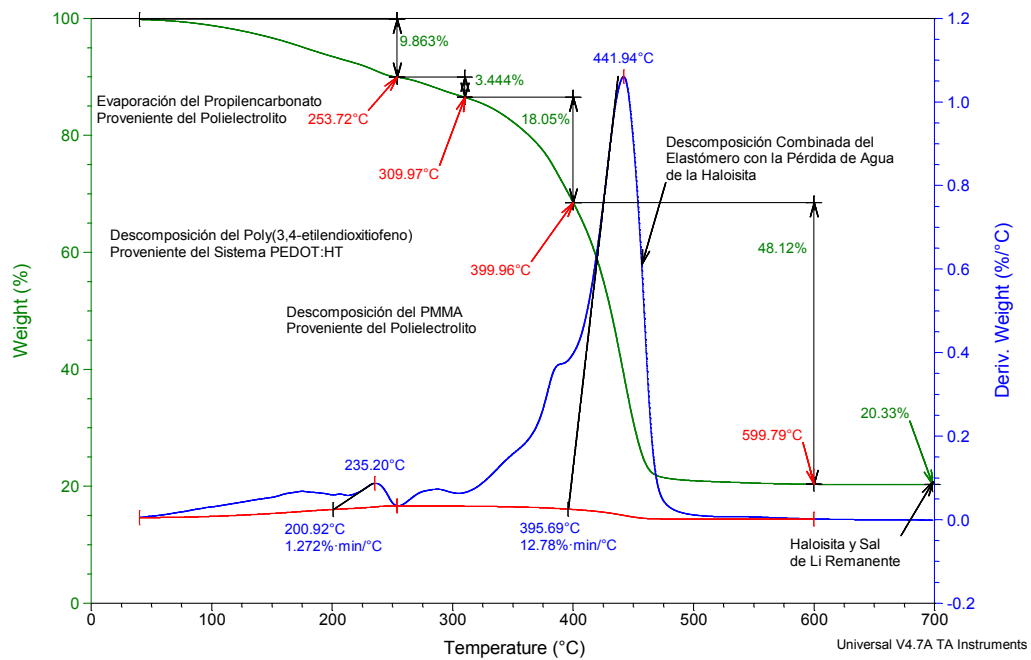


Figura 84. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBS-3.

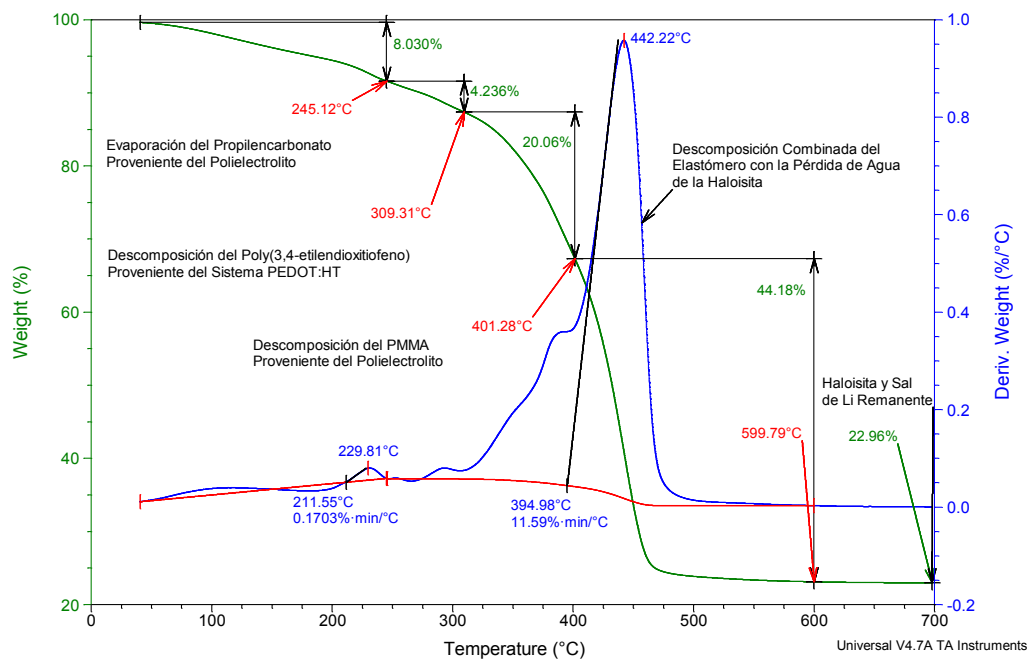


Figura 85. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBSR-1.

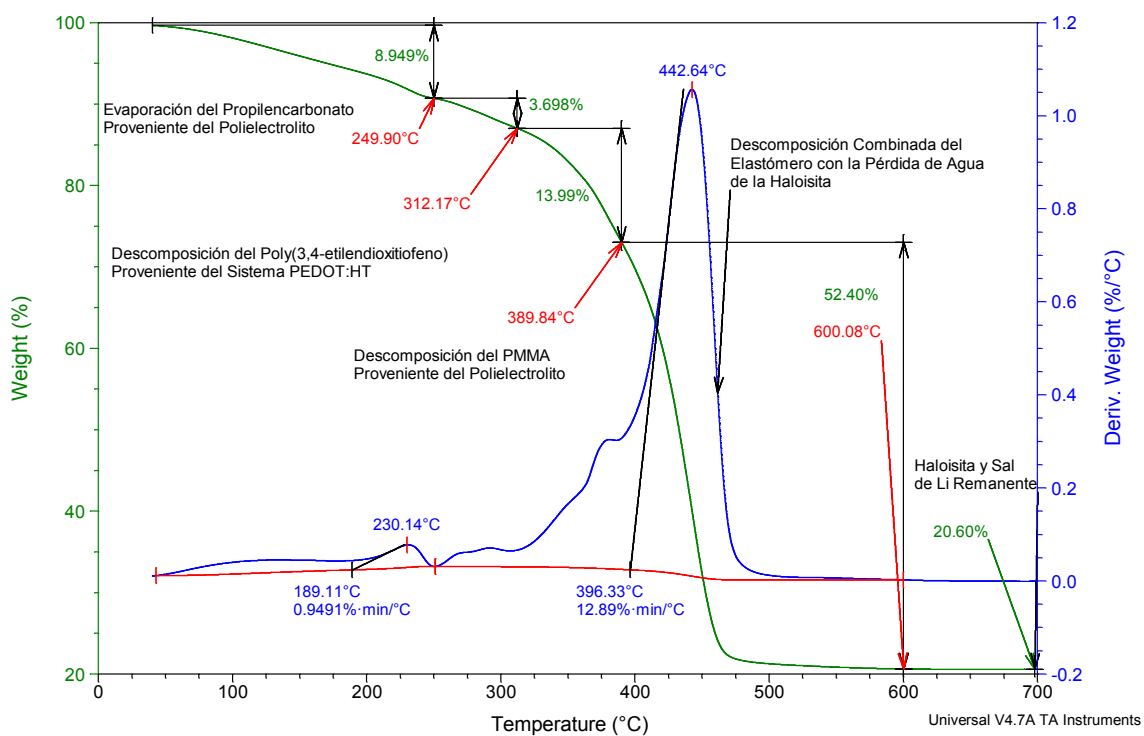


Figura 86. Descripción del proceso de descomposición en el TGA del elastómero eléctricamente conductor basado en SBSR-2.

19. APÉNDICE 2. RESULTADOS DE LOS MODELOS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA PARA LOS ELASTÓMEROS CONDUCTORES.

Las siguientes figuras muestran los datos experimentales comparados con los modelos de predicción basados en el modelo de Hashin-Shtrikman propuesto por Xu [251].

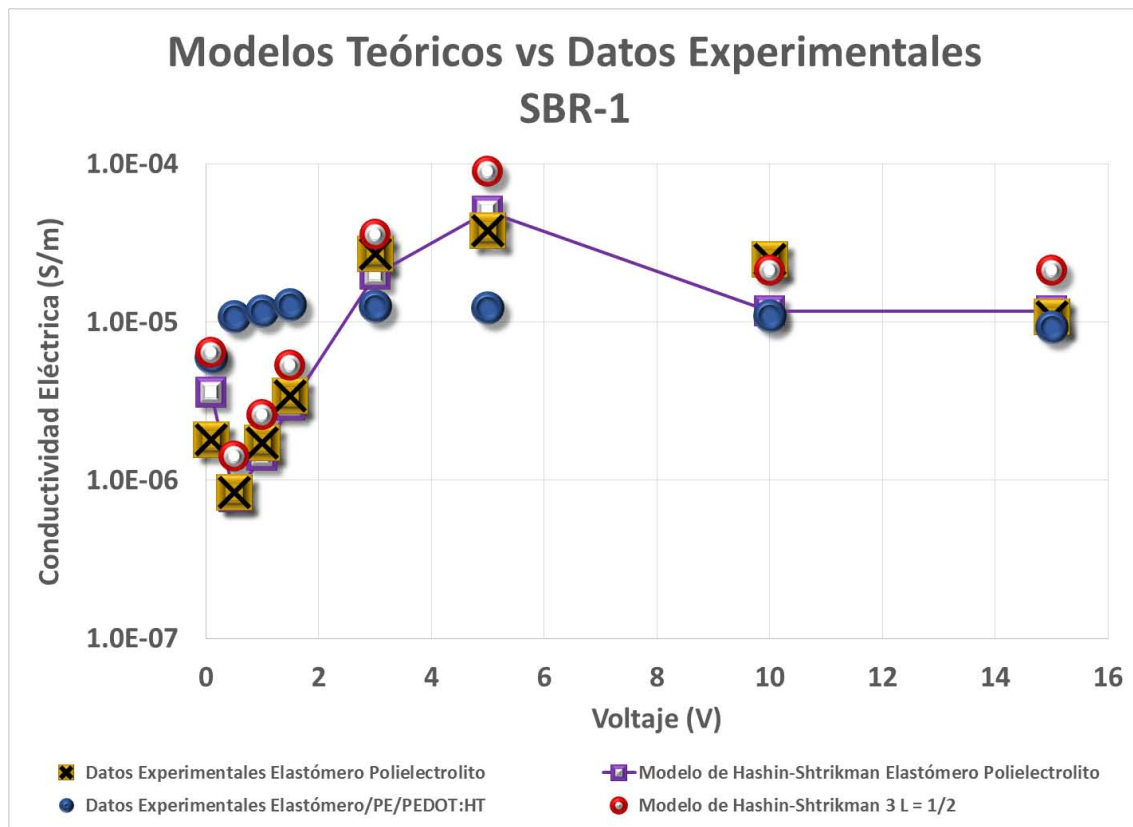


Figura 87. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBR-1 con polielectrolito y el SBR-1 con polielectrolito y PEDOT:HT.

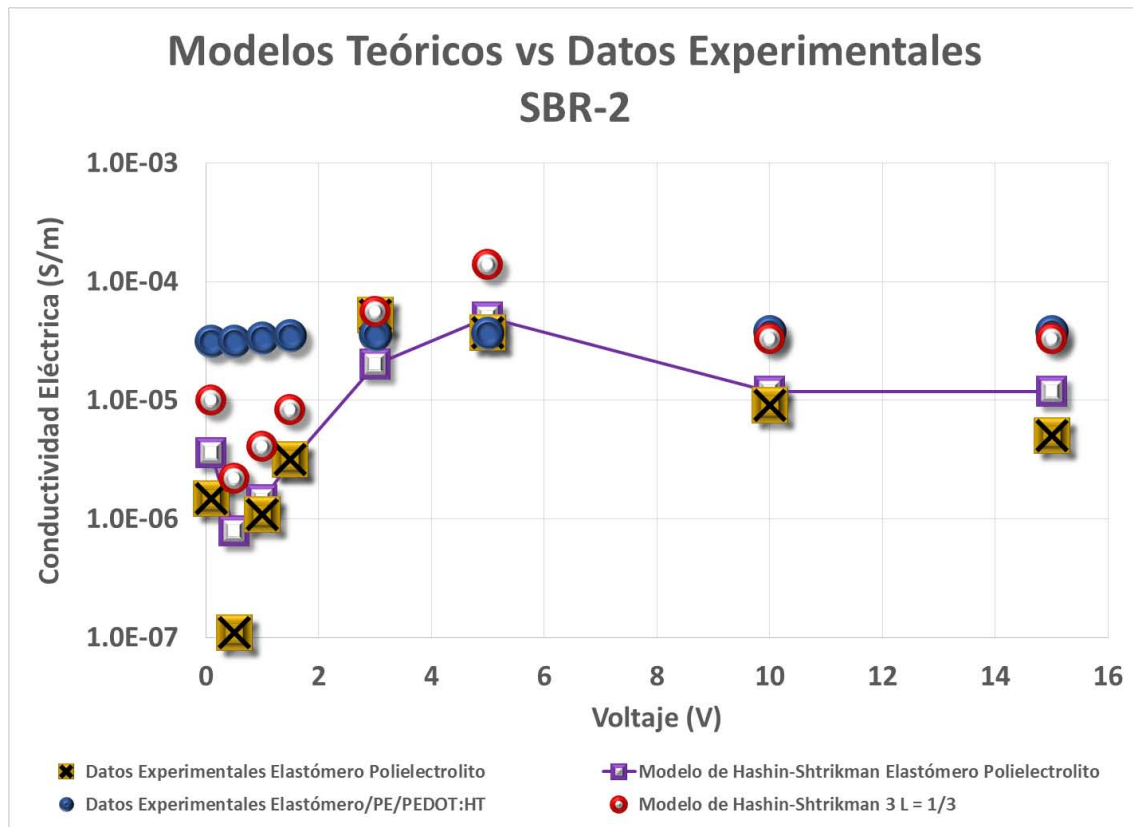


Figura 88. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBR-2 con polielectrolito y el SBR-2 con polielectrolito y PEDOT:HT.

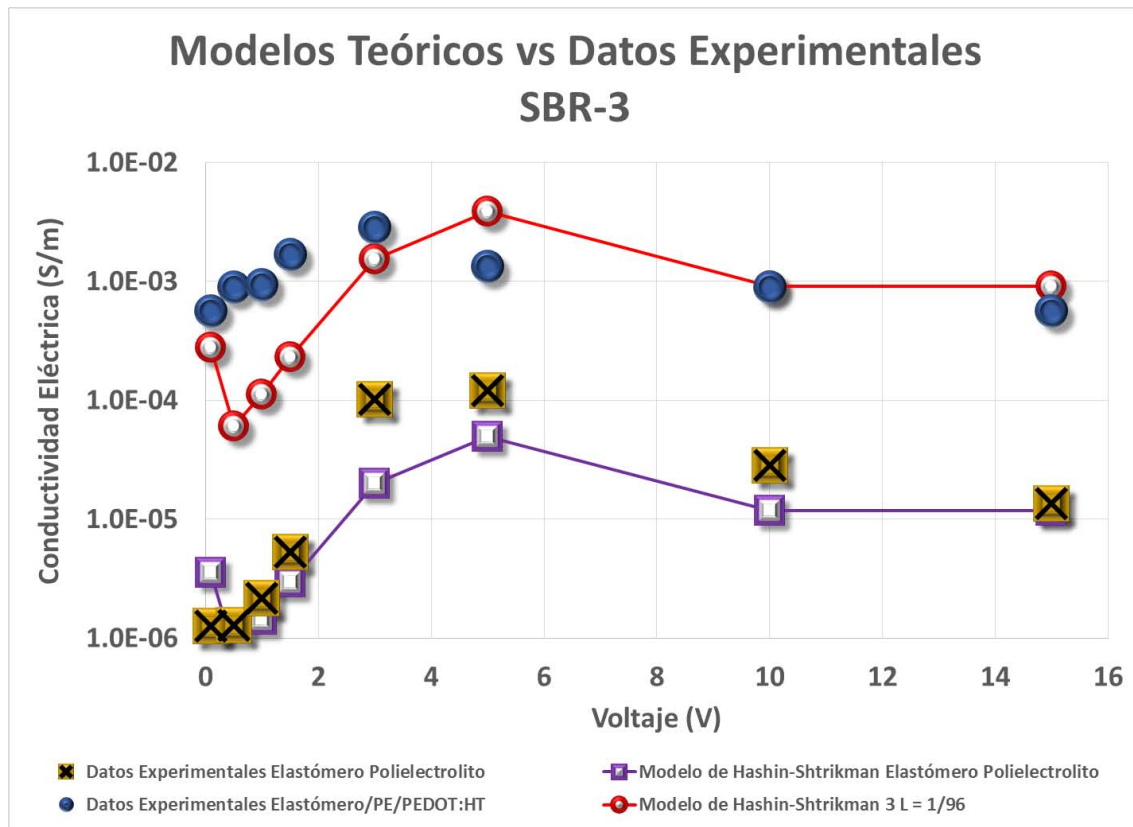


Figura 89. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBR-3 con polielectrolito y el SBR-3 con polielectrolito y PEDOT:HT.

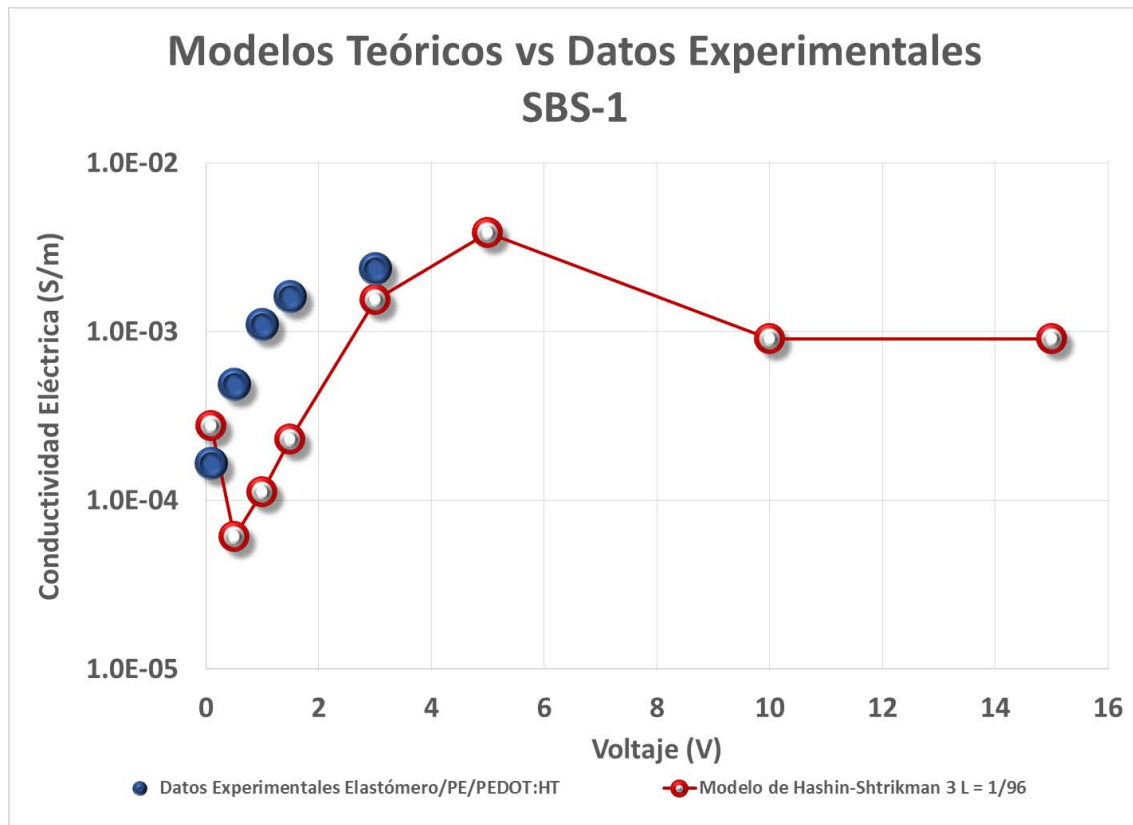


Figura 90. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBS-1 con polielectrolito y el SBS-1 con polielectrolito y PEDOT:HT.

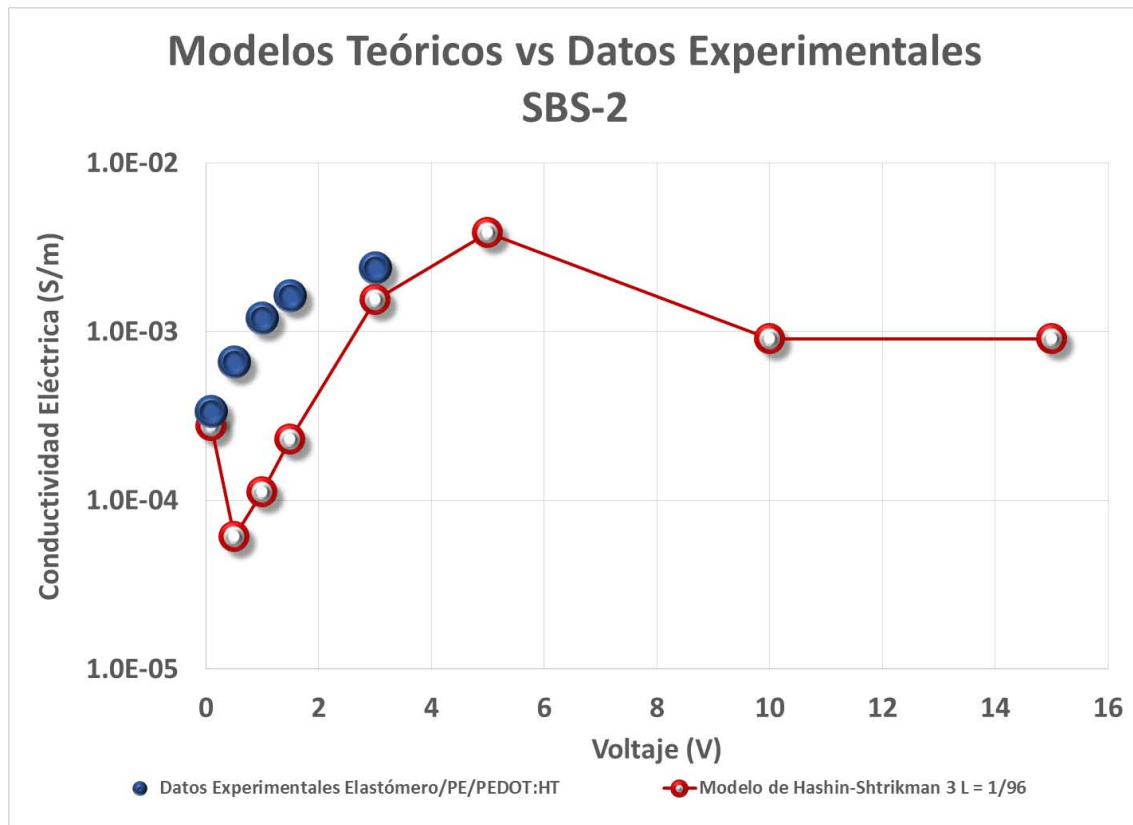


Figura 91. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBS-2 con polielectrolito y el SBS-2 con polielectrolito y PEDOT:HT.

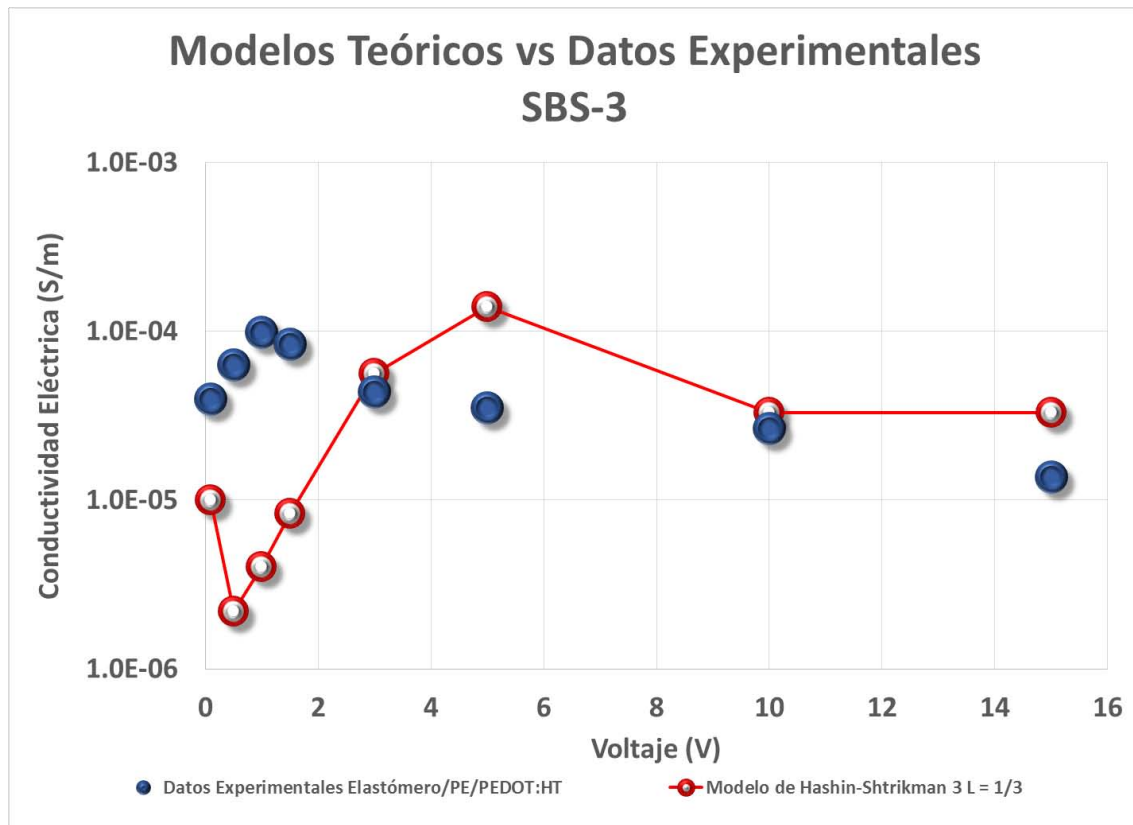


Figura 92. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBS-3 con polielectrolito y el SBS-3 con polielectrolito y PEDOT:HT.

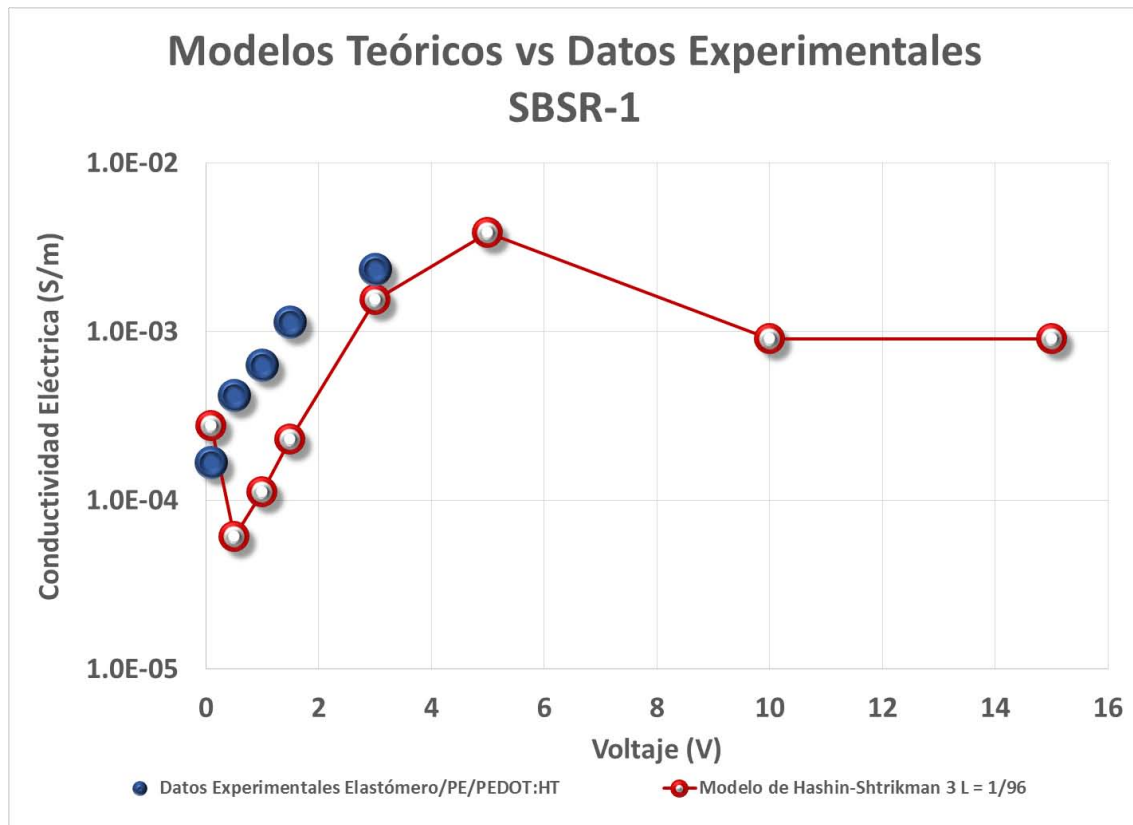


Figura 93. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBSR-1 con polielectrolito y el SBSR-1 con polielectrolito y PEDOT:HT.

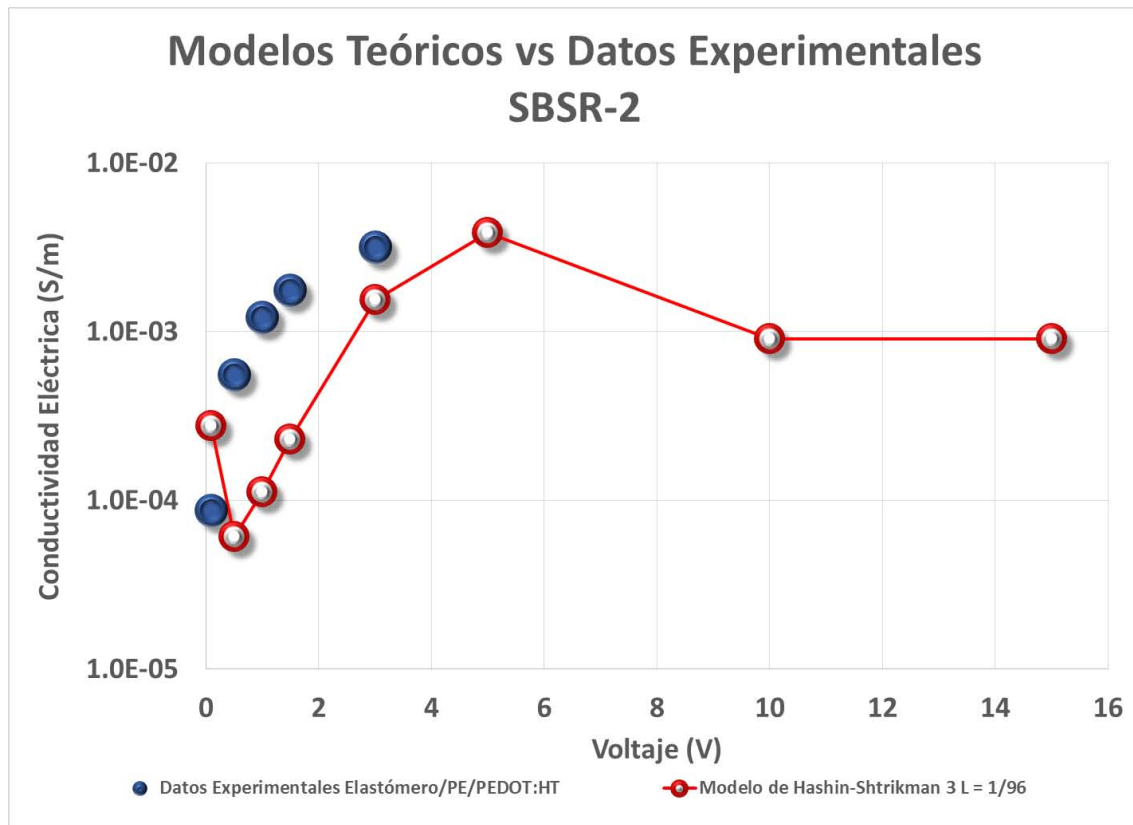




Figura 94. Gráfica de datos experimentales y modelos de predicción con mejor ajuste del parámetro L para el SBSR-2 con polielectrolito y el SBSR-2 con polielectrolito y PEDOT:HT.

20. APÉNDICE 3. PRODUCTOS DEL TRABAJO DOCTORAL.





INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
 Dirección Divisacional de Patentes

Solicitud de Patente
 Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad
 Solicitud de Registro de Diseño Industrial, específico para:
 Modelo Industrial Diseño Industrial

Una institución Investigadora y Subdelegaciones de la Secretaría de Economía y Obras Registrales del IMPI
 Fecha de entrada: _____
 Fecha y hora de recepción: _____

Serie: 143
 Expediente: MX/a/2013/014435
 Fecha: 8/02/2013 Hora: 15:25
 Folio: MX/C/2013/000193 285326



Área de formularios para las consideraciones generales al invento

I DATOS DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S)

El solicitante es el inventor El solicitante es el causahabiente

1) Nombre del UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
 2) Nacionalidad(es): MEXICANA
 3) Dirección: calle, número, colonia y código postal: 3º PISO DE LA TORRE DE RECTORÍA S/N, CIUDAD UNIVERSITARIA, DELEGACIÓN COYOACÁN, C.P. 04510
 4) Teléfono (línea): 56 22 63 25 AL 21 5) Fax (línea): 56 25 46 44

II DATOS DEL (DE LOS) INVENTOR(ES)

6) Nombre (de ALBERTO GONZALEZ ABUERTO, PEDRO ROQUELO TELJEDA, MARTIN GUILLERMO HERNANDEZ LUNA, ISRAEL ALBERTO ORVALDON SAUCEDO)
 7) Nacionalidad(es): MEXICANA, MEXICANA, MEXICANA Y MEXICANA
 8) Dirección, calle, número, colonia y código postal: NORTE 50-A No. 511A, COLONIA LA JOYITA, C.P. 07066
 9) Teléfono (línea): _____ 10) Fax (línea): _____

III DATOS DEL (DE LOS) APODERADO(S)

11) Nombre(s): LIC. SUSTINA FLORES PÉREZ A.G.P. 0244-1472
 12) Dirección: calle, número, colonia y código postal: EDIFICIO "B" 3er. PISO, ZONA CULTURAL DE CIUDAD UNIVERSITARIA, DELEGACIÓN COYOACÁN, C.P. 04510
 13) Teléfono (línea): 56 22 63 28 AL 31 14) Fax (línea): 56 25 46 44
 15) Personas Autorizadas para el y recibir notificaciones: LIC. LAURA CORTES SANCHEZ, LIC. VERONICA MARRIEL, CARMEL RAMERA Y LIC. ROO JUÁREZ VAZQUEZ

17) Denominación o Título de la invención: "ELASTÓMEROS ELECTRICAMENTE CONDUCTORES CON PROPIEDADES DE DISIPACION ELECTROSTÁTICA Y CAPACITANCIA".

18) Fecha de divulgación previa: _____
 19) Clasificación Internacional: see exclusive (p/IMP)

20) División de la solicitud: _____ 21) Fecha de presentación: _____
 Número: _____ Figura jurídica: _____ Día: _____ Mes: _____ Año: _____
 22) Prioridad Reclamada: Fecha: _____ Día: _____ Mes: _____ Año: _____ No. de serie: _____

Lista de verificación (solo invento)

No. Hoja	No. Hoja
<input checked="" type="checkbox"/> 1 Compromiso de pago de la tarifa	<input checked="" type="checkbox"/> 6 Documento de cesión de derechos
<input checked="" type="checkbox"/> 2 Descripción y reivindicación (en) de la invención	<input type="checkbox"/> 7 Constancia de depósito de material biológico
<input checked="" type="checkbox"/> 3 Dibujo(s) en su caso	<input type="checkbox"/> 8 Documento de compromisos de divulgación previa
<input checked="" type="checkbox"/> 4 Resumen de la descripción de la invención	<input type="checkbox"/> 9 Documento de la prioridad
<input checked="" type="checkbox"/> 5 Documentos que acredite la personalidad del apoderado	<input type="checkbox"/> 10 Traducción
	99 TOTAL DE HOJAS

Observaciones: _____

Dopo presentata el albur invento, se declara que los datos suministrados en esta solicitud son ciertos.
 LIC. MARTINA FLORES PÉREZ CD UNIVERSITARIA, C.F. A 5 DE DICIEMBRE DE 2013
 Nombre y Firma del Solicitante o su Apoderado Lugar y Fecha

IMPI-20-005

Figura 95. Solicitud de patente MX/a/2013/014435 y PCT/MX2014/000193 [257, 258].

Synthesis and Characterization of Halloysite Nanotubes and Polyethylene-Dioxitiofene Nanocomposites

I. GabaldónSaucedo¹, A. RosasAburto², L. FloresSantos²,
M. T. OchoaLara¹, F. EspinosaMagaña¹

¹ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Ave. Miguel de Cervantes #120, C.P. 31109, Chihuahua, Chih., MÉXICO

² MacroM, S.A. de C.V. Lerma, Estado de México, MÉXICO

Polymer nanocomposites based on inorganic materials, exhibit interesting properties which are presently under study [1]. In this work, a composite material based on halloysite nanotubes (HNTs) and Poly(3,4ethylenedioxitiofene) (PEDOT), has been synthesized. HNTs are a class of natural ceramic material, whose empirical formula is $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$, corresponding to kaolinite. It is important to note that HNTs are usually found in nature with a tubular shape, whose lengths are about 0.53.0 μm and with external diameter between 50100 nm [2]. The aim of this work is coating these HNT nanostructures with conductor polymer Poly(3,4-ethylenedioxitiofene) (PEDOT) for obtaining an electrical conductor composite with better material properties.

HNT/PEDOT composite has been synthesized from natural HNTs and PEDOT using a molar ratio (3,4ethylenedioxitiofene) to APS (ammonium persulfate), REDOT/APS = 1, in a batch reactor at 200 rpm agitation speed.

Resultant HNT/PEDOT composite was characterized by transmission electron microscope (TEM) technique using the JEM2200FS model, in scanning mode (STEM). Figure 1 shows micrographs of nanotubes of HNT and PEDOT. Samples were prepared by dispersing the composite formed by HNT and PEDOT in an ultrasonic cleaner system material with isopropanol as the dispersant agent. Figure 2 displays EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) diagrams from the cross section of the halloysite nanotube with an external diameter of 50 nm, showing the elemental distribution (C, S, Al, Si, O elements), corresponding to PEDOT and HNT structures.

Acknowledgements: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondos de Estímulos a la Innovación C0003201101INPYM150039 y Fondo Innovación Tecnológica – Secretaría de Economía 2010 ECO201001146851. Carlos OrnelasGutiérrez and César LeyvaPorras. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Ave. Miguel de Cervantes #120, C.P. 31109, Chihuahua, Chih., MÉXICO.

References

- [1] L. Zhang, T. Wang, P. Liu. Applied Surface Science 255 (2008) 20912097.
- [2] Applied Minerals Inc., New York. Available online at: <http://appliedminerals.com>

Figura 96. Artículo in extenso publicado en “Microscopy and Microanalysis 18 (Suppl 2), 2012” titulado “Synthesis and Characterization of Halloysite Nanotubes and Polyethylene-Dioxitiofene Nanocomposites”.

Manuscript Number:

Title: Intercalation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) within halloysite nanotubes: synthesis of composites with improved thermal and electrical properties

Article Type: Full Length Article

Keywords: Halloysite; Poly(3,4-ethylenedioxythiophene); Electrical conductivity; Thermal stability; Composites

Corresponding Author: Mr. Alberto Rosas Aburto, M.D.

Corresponding Author's Institution: Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

First Author: Alberto Rosas Aburto, M.D.

Order of Authors: Alberto Rosas Aburto, M.D.; Ismael Alberto Gabaldón Saucedo, M.D.; Francisco Espinosa Magaña, PhD.; Pedro Roquero Tejeda, PhD.; Martín Guillermo Hernández Luna, PhD.; María Teresa Ochoa Lara, M.D.; Javier Raúl Revilla Vázquez, PhD.

Abstract: Improvements in thermal stability and electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), or PEDOT, were observed by bonding it to an acidified nano-structured tubular silico-aluminate clay, Halloysite (HNT), obtaining the corresponding doped composite (PEDOT:HNT). The composites were synthesized via suspension polymerization in aqueous media using ammonium persulfate (APS) as oxidant. Changes in the hydrodynamic conditions and APS/EDOT ratio were studied. PEDOT was also doped with hydrochloric acid and poly(p-styrene sulfonic acid). PEDOT:HNT composites were characterized by Scanning Transmission Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDS), Thermogravimetric analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD), Four Point Electrical Conductivity Tests and Nitrogen Adsorption Analysis in order to obtain the surface area and the pore size distribution (PSD) of bare and coated halloysite. We observed that the halloysite, which is made of multilayer nano-tubes, does not appear to work only as a template. Halloysite nanotubes interact with PEDOT as functional dopants, resulting in PEDOT:HNT composites with high thermal stability and electrical conductivity. XRD analysis revealed intercalation of PEDOT inside the halloysite nano-tubes. XRD analysis also showed that the polymer/nano-clay interaction does not merely take place at the surface, but does also modify the properties at the HNT walls, restricting PEDOT mobility. STEM-EDS of a transverse observation of a single PEDOT:HNT nano-tube confirmed that carbon and sulfur (associated to PEDOT) are found inside the halloysite walls. Moreover, STEM, XRD, measured PSD and TGA tests demonstrate a strong influence of hydrodynamic synthesis variables on the amount of free and intercalated PEDOT in HNT walls and, as a consequence, on its electrical conductivity.

Figura 97. Carátula del artículo enviado a “Microporous & Mesoporous Materials”, intitulado “Intercalation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) within halloysite nanotubes: synthesis of composites with improved thermal and electrical properties”.



La Universidad Nacional Autónoma de México
a través del Consorcio Académico nanoUNAM y
el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del
Instituto Politécnico Nacional-Unidad Mérida
otorgan la presente



CONSTANCIA a

Alberto Rosas Aburto, Yesenia Martínez Amado, Pedro Roquero Tejeda, Javier Raúl Revilla Vázquez, Martín Hernández Luna, Marianme Dehonor Gómez

por la presentación del trabajo:

“Estudio de Sistemas Nano-Estructurados de PEDOT para Aplicaciones Selectas”



que tuvo lugar del 9 al 11 de noviembre de 2011
en Mérida, Yucatán, México

Romeo de Coss *Gian Carlo Delgado Ramos* *Noboru Takeuchi* *Rodolfo Zanella Specta*
Dr. Romeo de Coss Gómez Dr. Gian Carlo Delgado Ramos Dr. Noboru Takeuchi Dr. Rodolfo Zanella Specta
Coordinadores de NanoMex'11

Figura 98. Comprobante de presentación oral en el “NANOMEX 2011” titulado “Estudio de Sistemas Nano-Estructurados de PEDOT para Aplicaciones Selectas”.



Figura 99. Comprobante de presentación oral en el “64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry” titulado “Aging Studies and Polymer Structure Influence On Conductive Thermoplastic Elastomers For Batteries”.



Figura 100. Comprobante de presentación en poster en el “64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry” titulado “Physicochemical Characterization Of Pedot:Halloysite Nano-Tubes As Conductive Fillers In Polymers”.

DualBeam™ methodology enables linking 3D spatial orientation & bulk structure in polymeric composite materials to performance

Phifer D. W.¹, Rosas-Aburto A.², Baken E.¹, Lei M.³, Pérez-Salinas P.²

¹FEI Company, Eindhoven, The Netherlands,

²Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, Mexico,

³FEI Company, Houston, Texas, USA

Problem

The spatial relationship & composition of functional components within polymer materials is theorized to control bulk properties such as conductivity [1,2,3], however, characterizing 3D structure within a bulk material is not always easy due to the "soft" nature of the materials and similarities in filler components and bulk composition. Universidad Nacional Autónoma de México presented a challenge with a new conductive rubber (patent application MX/a/2013/014435) where they believe the property is due to percolation of the charge from conductively coated Halloysite particles and attributable to the inter-particle



spacing [1,2,3]. There was no easy way to determine particle-space relationships and UNAM wanted to know if a DualBeam 3D model could yield measurements in soft materials as in harder materials.

Goals:

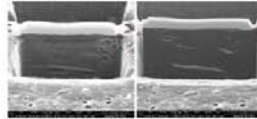
- Determine how to FiB and visualize the structure of the beam sensitive polymeric materials to create a 3D image stack
- Measure particle spacing to understand "charge percolation" expected to be linked to the conductivity
- Make a TEM sample to confirm coating of Halloysite tubes

Dealing with Beam sensitive/soft materials

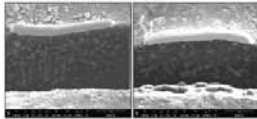
The serial slicing technique is used to investigate a sample similar to slicing a sausage and looking at every slice to follow the structure in the materials.



Uneven milling, melting, charging and distortion is common with soft materials like polymers but lower currents, milling strategies and other techniques allow milling without structure destruction as shown below in a different non-conductive polymer.



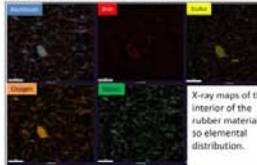
Traditional soft material damage is seen in this section of polymer. Special milling techniques applied to eliminate damage. SEM imaging was done with low kV & beam current to minimize electron dose. Ion milling with low dose and negative overlap are recommended in the literature [4, 5]. Low dose milling was accomplished using Indium Phosphate (InP) material file rather than the normal Silicon material file used for harder materials. This changes the ion dose from 0.15 to 1.2 $\mu\text{m}^2/\text{nC}$ which eliminates melting as shown below.



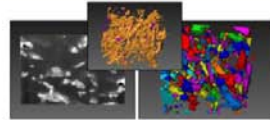
Si material file melts the polymeric material while the InP material file does not due to lower current density.

It is possible to investigate polymers effectively in the DualBeam

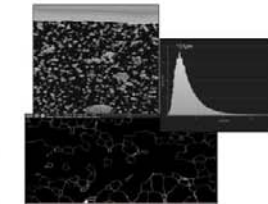
Investigation was done with EDS, STEM and AutoSlice & View with 3D data processed through FEI Aviso Fire software to yield particle orientation and spacing.



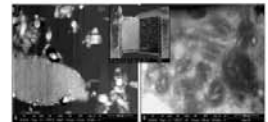
X-ray maps of the interior of the rubber material 30 elemental distribution.



First set of data from the Versa 3D was used to estimate fractions of elastomer (14%) and pore space (0.2%) which agree with the formulation.



Analysis of the spacing between particles was done with a Scios image set in Aviso Fire software by segmenting the particles, finding the boundary of the pore-space (see boundary image) and making a distance map to get a distribution (see foam thickness analysis tutorial examples). An example image (top) shows the high quality of the 2kV images with the Trinity detector system.



It was possible to make a TEM section from the rubber material and view the particles and coating with the STEM detector in DF and BF without apparent damage.

Conclusion

This data aligns with the basic models presented in the text book by Milton [1]. Using InP material files to quickly implement a low dose technique appears suitable for analyzing composite soft materials and should be easily applied to additional samples.

References

1. G.W. Milton, The Theory of Composites, Cambridge University Press, 2004.
2. G.R. Ruschau, S. Yoshikawa, R.E. Newnham, Journal of Applied Physics, 72 (1992) 953-959.
3. M.M. Tomadakis, S.V. Sotirchos, Journal Of Chemical Physics, 98 (1993) 616-626.
4. BASSIM, N.D., et al., Journal of Microscopy, 245 (2012) 288-301.
5. Brostow, W., Gorman, B. P. & Olea-Mejia, O., Materials Letters, 61 (2007) 1333-1336.

Learn more at FEI.com



Figura 101. Póster presentado en el "International Microscopy Congress (IMC) 2014" titulado "DualBeam™ methodology enables linking 3D spatial orientation & bulk structure in polymeric composite materials to performance".