

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
División de Estudios de Posgrado



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL HÍBRIDO
DE MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIVINIL BUTIRAL”**

Por

Ing. Jesús Gabino Puente Córdoba

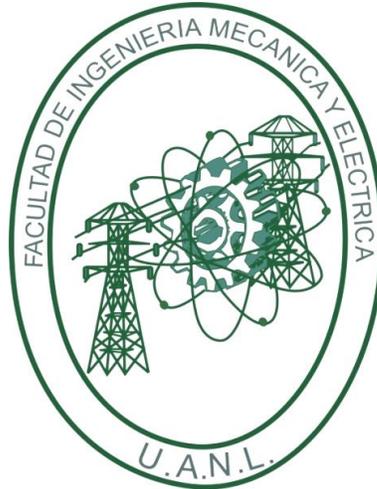
TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES.**

CD. UNIVERSITARIA

Mayo de 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
División de Estudios de Posgrado



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL HÍBRIDO
DE MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIVINIL BUTIRAL”**

Por

Ing. Jesús Gabino Puente Córdoba

TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES.**

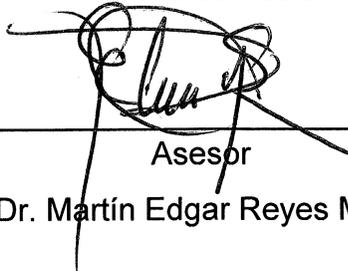
CD. UNIVERSITARIA

Mayo de 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
División de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis de Maestría “**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MATERIAL HÍBRIDO DE MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIVINIL BUTIRAL**”, realizada por el alumno **JESÚS GABINO PUENTE CÓRDOVA**, con número de matrícula **1294323**, sea aceptada para su defensa como opción al Grado de **MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA** con Especialidad en **MATERIALES**.

Comité de Tesis



Asesor

Dr. Martín Edgar Reyes Melo



Revisor

Dra. Beatriz Cristina López Walle



Revisor

Dra. Oxana Vasilievna Kharissova



Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

División de Estudios de Posgrado.

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mayo de 2013

AGRADECIMIENTOS

A Dios, quien ha permitido que esté en este camino.

A mi familia, quien me ha apoyado incondicionalmente durante mis estudios.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca asignada para la realización de mis estudios de maestría.

A mi asesor, el Dr. Martín Edgar Reyes Melo, por permitirme ser su alumno y por la asesoría de esta tesis, por su apoyo y amistad, por sus enseñanzas; siempre estuvo atento a cada detalle de mi formación.

A la Dra. Beatriz C. López Walle y a la Dra. Oxana Vasilievna Kharissova, por sus valiosos comentarios a este trabajo de tesis.

A la FIME y al CIIDIT, por las instalaciones y apoyo brindado para la realización de esta tesis. Al Dr. Alejandro Torres por su valioso apoyo en la obtención de las imágenes de microscopía.

A mis profesores del Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales: Dr. Juan Aguilar, Dr. Virgilio González, Dr. Edgar Reyes, Dra. Beatriz López, Dr. Azael Martínez, Dr. Enrique López, Dr. Marco Garza, Dr. Edgar Sánchez, Dra. Sofía Vázquez, Dra. Ana Arato, Dra. Selene Sepúlveda, Dra. Lauren Gómez; gracias por sus enseñanzas, comentarios y disponibilidad.

A mis amigos, Ing. Fernando Elizondo, Goyis Torres, Luis Jasso, Eric Garza, David Elizondo, Paloma Jiménez, Erika Márquez, y a mis compañeros del DIMAT, por las pláticas y discusiones, comentarios, apoyo y amistad brindada.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	i
TABLA DE CONTENIDO	1
RESUMEN	3
CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN	4
1.1 Justificación	4
1.2 Hipótesis	7
1.3 Objetivo	7
1.3.1 Objetivos particulares.....	7
CAPÍTULO 2.- ANTECEDENTES	8
2.1 Antecedentes	8
CAPÍTULO 3.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
3.1 Ciencia e ingeniería de polímeros	13
3.2 Materiales híbridos	15
3.2.1 ¿Qué es un material híbrido?	15
3.2.2 Métodos de síntesis de materiales híbridos	17
3.2.3 Aplicaciones recientes de materiales híbridos	18
3.3 El polivinil butiral	19
3.4 Reología de polímeros	21
3.4.1 Comportamiento newtoniano	23
3.4.2 Comportamiento no-newtoniano	23
3.4.3 Viscoelasticidad	25
3.4.4 Materiales inteligentes reológicos	26
3.5 Propiedades eléctricas de polímeros	27
3.6 Dieléctricos y aplicaciones	29
3.7 Principio físico de análisis dinámicos de polímeros	31

CAPÍTULO 4.- MATERIALES Y MÉTODOS	35
4.1 Introducción	35
4.2 Metodología experimental	35
4.3 Técnicas instrumentales	39
4.3.1 Reometría tradicional	40
4.3.2 Espectroscopia de infrarrojo	41
4.3.3 Microscopía electrónica de transmisión	41
4.3.4 Análisis dieléctrico dinámico	41
CAPÍTULO 5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1 Introducción	44
5.2 Resultados y discusión de reometría tradicional	44
5.3 Resultados y discusión de espectroscopia de infrarrojo	54
5.4 Resultados y discusión de microscopía electrónica de transmisión	60
5.5 Resultados y discusión de magnetoreología	64
5.6 Resultados y discusión de análisis dieléctrico dinámico	67
CAPÍTULO 6.- CONCLUSIONES	75
6.1 Conclusiones	75
6.2 Trabajo a futuro	76
REFERENCIAS	77
LISTA DE FIGURAS	85
LISTA DE TABLAS	89

RESUMEN

El desarrollo de nuevas tecnologías requiere de materiales que sean capaces de desarrollar más de una función (material polifuncional). Esto es posible gracias al desarrollo y síntesis de los materiales híbridos, materiales que pueden llegar a presentar un carácter polifuncional. Un material híbrido se puede definir como la combinación íntima de, al menos, una fase orgánica (típicamente un material polimérico que funge como matriz) y una fase inorgánica. En este trabajo de tesis se presenta la síntesis y caracterización de un material híbrido de matriz polimérica de polivinil butiral (PVB), en la cual se encuentran distribuidas de manera homogénea nanopartículas de óxido de hierro con un tamaño característico de ~5 nm.

La síntesis *in situ* de las nanopartículas de óxido de hierro en la matriz de PVB se lleva a cabo mediante la técnica de coprecipitación química en dos etapas. La primera etapa consiste en la preparación de un material precursor a partir del PVB y la sal FeCl_2 (Fe(II)), en forma de película delgada. Por otra parte, la segunda etapa consiste en un tratamiento químico al material precursor PVB-Fe(II) con H_2O_2 bajo condiciones alcalinas, para finalmente obtener el material híbrido.

La caracterización del material híbrido obtenido se llevó a cabo mediante FTIR, TEM, magnetoreología y análisis dieléctrico dinámico, con lo cual es posible visualizar un carácter polifuncional que puede llegar a desarrollar el material híbrido PVB- Fe_2O_3 . Desde el punto de vista reológico, las aplicaciones tradicionales del comportamiento viscoelástico del PVB se ven extendidas hacia comportamientos dieléctricos y magnéticos característicos del Fe_2O_3 , lo cual se refleja en el aumento de la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica en el material híbrido así como una respuesta ante la aplicación de un campo magnético externo (deformación de película y cambio de viscosidad).

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

El creciente desarrollo de nuevas tecnologías va encaminado principalmente a satisfacer las necesidades de la sociedad. Esto a su vez, requiere del desarrollo de nuevos materiales con propiedades tales que puedan ser utilizados para el desempeño de más de una función (materiales polifuncionales), condición necesaria para el desarrollo de nuevas tecnologías. Dentro del marco de la ciencia e ingeniería de materiales, los materiales convencionales como los metales, los cerámicos y los polímeros sintéticos son los que tradicionalmente se utilizan para cumplir con este objetivo. Sin embargo, es importante mencionar que por lo general, de manera individual, estos materiales convencionales no pueden llegar a cumplir de manera eficiente con más de una función, es decir su utilización para la realización de multitareas es limitada [1, 2]. Es así como surge la necesidad por parte de la comunidad científica de abordar la síntesis y caracterización de nuevos materiales, siendo una alternativa la síntesis de “materiales híbridos”, los cuales debido a su especial estructura pueden presentar un carácter polifuncional.

Los materiales híbridos resultan ser más que un material compuesto de dos o más fases, y aunque en la actualidad la comunidad científica no se pone de acuerdo aún para el establecimiento de una definición precisa para poder identificar de manera clara a los materiales híbridos, para efectos de este trabajo, se establece que un material híbrido consiste de la combinación íntima a nivel molecular de dos o más fases, de las cuales al menos una es de tipo

orgánica (típicamente una matriz polimérica) y la otra inorgánica. Es importante mencionar que como resultado de la combinación íntima de las dos fases, por lo general se obtiene una estructura jerarquizada tal que permite obtener el carácter polifuncional de los materiales híbridos [3]. En el capítulo 3 de esta tesis se presenta una descripción más a detalle de cómo la estructura y la morfología obtenidas son las responsables del carácter polifuncional de los materiales híbridos.

El gran número de combinaciones posibles que se puede llevar a cabo entre dos a más materiales convencionales con la finalidad de obtener polifuncionalidad, hace posible que se puedan sintetizar una gran diversidad de nuevos materiales. En la literatura, aunque de una manera subjetiva, destacan tres grupos principales de estos nuevos materiales: los denominados "materiales compósitos", constituidos principalmente de dos fases (la matriz y el material reforzante), donde la matriz rodea a otro material denominado reforzante proporcionándole una estructura de soporte para mantener su distribución espacial; el segundo grupo lo conforman los llamados "materiales inteligentes", cuya principal característica es que pueden responder a estímulos de su medio ambiente con cambios específicos en algunas de sus propiedades y, al eliminarse el estímulo, el material recupera su estructura original (previa a la aplicación del estímulo); y el tercer grupo lo constituyen los denominados "materiales nanoestructurados", los cuales se caracterizan por estar constituidos de partículas de tamaño del orden de 1-100 nm (escala nanométrica, 1 nanómetro = 1×10^{-9} m), estas nanopartículas son combinadas con algún otro material con la finalidad de proporcionarles estabilidad [1]. Este gran número de posibles nuevos materiales tienen una estructura y morfología de tipo jerarquizado como la de los materiales híbridos, los cuales pueden llegar a corresponder dentro de los tres grupos mencionados, y por ende, cumplir con los requerimientos de numerosas aplicaciones en sistemas médicos, biológicos, mecánicos, aeronáuticos, mecatrónicos y electrónicos.

A la fecha existe una considerable cantidad de trabajos científicos [4-9] en lo referente al desarrollo y síntesis de materiales híbridos, lo cual refleja la importancia de su estudio. Sin embargo, quedan aún muchas interrogantes por responder, debido a que, entre otros aspectos, el desarrollo de materiales híbridos requiere de un proceso específico que permita una distribución estratégica y estable del material inorgánico en la matriz polimérica. Por lo general este proceso debe ser lo más cercano posible a un proceso termodinámicamente reversible, condición que es alcanzable a través de procesos biológicos o metabólicos, siendo entonces la mimetización de materiales, la cual consiste en emular los procesos de síntesis de los biomateriales, una alternativa importante en el desarrollo de nuevos materiales híbridos.

En base a lo expuesto anteriormente, en este trabajo de tesis de maestría se busca llevar a cabo la síntesis y caracterización de un material híbrido, el cual consiste de nanopartículas de óxido de hierro (fase inorgánica) distribuidas en una matriz polimérica de polivinil butiral (fase orgánica). La principal motivación para el desarrollo de este trabajo consiste en la posibilidad de sintetizar un material híbrido cuya capacidad de amortiguamiento de vibraciones mecánicas (debido al carácter viscoelástico de la matriz), sea sensible a la aplicación de un campo magnético externo, propio del comportamiento superparamagnético de las nanopartículas de óxido de hierro [8]. Como referencia principal para el desarrollo de este trabajo de investigación, se ha tomado el trabajo realizado por Luna Martínez [8]. En dicho trabajo, nanopartículas magnéticas de óxido de hierro fueron sintetizadas *in situ* en una matriz biopolimérica, carboximetil celulosa o CMC.

1.2 Hipótesis

Mediante un proceso experimental apropiado es posible sintetizar *in situ* partículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) de tamaño nanométrico en una matriz polimérica de polivinil butiral (PVB), a partir de la pre-mezcla de materiales precursores para la síntesis de un material híbrido.

1.3 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un nuevo material híbrido cuyas propiedades se extiendan del comportamiento reológico clásico del PVB a un comportamiento dieléctrico y magnético que caracterizan al Fe_2O_3 .

1.3.1 Objetivos específicos

- Preparación de películas delgadas de la matriz polimérica de PVB y evaluación de su comportamiento reológico, dieléctrico y espectroscopia por infrarrojo.
- Preparación de material precursor, preparación de películas delgadas y evaluación de su comportamiento reológico, dieléctrico y espectroscopia por infrarrojo.
- Síntesis de material híbrido y evaluación de su comportamiento reológico, dieléctrico y espectroscopia por infrarrojo.
- Caracterización morfológica del material híbrido.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Antecedentes

Para el establecimiento de la hipótesis de este trabajo, se llevó a cabo una revisión de literatura en lo referente a la síntesis y caracterización de materiales híbridos. Entre la gran diversidad de trabajos científicos relacionados con la síntesis de materiales híbridos que consisten de partículas de óxido de hierro embebidas en algún tipo de matriz polimérica, a continuación se describen algunos de estos trabajos, entre los cuales se hace énfasis en la utilización del polivinil butiral (PVB) como matriz polimérica para el desarrollo de materiales híbridos.

En el trabajo desarrollado por Tanyolac en el año 2000 [10], se sintetizaron partículas magnéticas, denominadas “*microbeads*” (microesferas), a base de PVB y óxido de hierro en su fase magnetita. Estas partículas, con un diámetro característico en el intervalo de 125 a 250 μm fueron sintetizadas por medio de una técnica denominada “*modified solvent evaporation*”. Esta técnica se fundamenta en distribuir partículas de magnetita durante el proceso de polimerización del PVB, para lo cual es fundamental la utilización de sustancias o agentes emulsificantes. Los resultados de este trabajo muestran que el material híbrido sintetizado tiene un gran potencial para su aplicación en procesos de separación biológica de proteínas y enzimas.

En 2006, Vaishnava y colaboradores [11], empleando una técnica experimental de intercambio iónico, lograron sintetizar nanopartículas de maghemita (γ -

Fe_2O_3) y ferrita de cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) con un tamaño promedio en el rango de 3-10 nm; dichas partículas fueron embebidas en una matriz polimérica de poliestireno sulfonado entrecruzado. La metodología experimental para la síntesis de este material híbrido consistió en la mezcla de cuatro diferentes soluciones acuosas: 1) FeCl_2 , 2) 80% FeCl_2 + 20% CoCl_2 , 3) FeCl_3 , 4) 80% FeCl_3 + 20% CoCl_2 , con la matriz de poliestireno sulfonado entrecruzado. De acuerdo con los resultados que se obtuvieron a partir de difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) y espectroscopia de Mossbauer, los materiales resultantes de las soluciones 1 y 3 corresponden a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y las muestras de 2 y 4 corresponden a $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Se encontró una dependencia del tamaño de las nanopartículas, la composición de las ferritas Fe-Co y propiedades magnéticas con el tipo de Fe utilizado en la síntesis: Fe^{2+} o Fe^{3+} , siendo más favorable el Fe divalente.

Chen y colaboradores en 2008 [12] reportaron la síntesis de dos tipos de “beads” magnéticos a partir de magnetita, la cual en forma de partícula es sometida a un proceso de encapsulamiento en PVB y polimetil metacrilato (PMMA), respectivamente. Las nanopartículas de magnetita fueron producidas a partir de la coprecipitación de una solución acuosa de Fe(II) y Fe(III), siendo posteriormente esta solución sometida a un proceso de precipitación con hidróxido de amonio. La caracterización del producto obtenido mediante la técnica de Mossbauer muestra que las partículas presentan un comportamiento denominado superparamagnético a temperatura ambiente.

En 2009, Jun Park y colaboradores [13] sintetizaron un material compuesto (compósito) de partículas de magnetita y PVB por medio de una técnica experimental denominada “evaporación de solvente”. En este trabajo de investigación, en una primera etapa se sintetizan nanopartículas de magnetita a partir del método de coprecipitación de sales ferrosas y férricas en solución acuosa, y después de ser obtenidas, las nanopartículas fueron dispersas en una solución de PVB-cloroformo. Los resultados obtenidos a partir de la

caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) del nuevo material obtenido revelan la presencia de partículas con geometría irregular y con un tamaño característico en el intervalo de 1 a 10 μm , lo cual es ideal para el desarrollo de fluidos magnetoreológicos (MRF, por sus siglas en inglés). Para la obtención del MRF las partículas magnéticas fueron suspendidas en un aceite mineral. La caracterización reológica del MRF confirma la dependencia de la viscosidad en función del campo magnético aplicado.

En 2010, Luna Martínez y colaboradores [14] sintetizaron nanopartículas de óxido de hierro en una matriz polimérica de quitosán. El proceso de síntesis se llevó a cabo en dos etapas, la primera consistió en preparar una película delgada de quitosán-Fe(II) con un espesor de aproximadamente 140 μm . Seguido de esto, las nanopartículas fueron sintetizadas *in situ* en la película de quitosán-Fe(II) por medio de un tratamiento químico con H_2O_2 bajo condiciones alcalinas. La caracterización por TEM muestra que se obtiene una distribución homogénea de nanopartículas con geometría cuasi-esférica con un diámetro característico ~ 5 nm, mientras que por XRD se concluye que se obtienen tanto la fase maghemita como la magnetita. El análisis de las propiedades magnéticas del material híbrido quitosán/ Fe_2O_3 muestra un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente.

Más recientemente, en el 2012, también Luna Martínez y colaboradores [15] reportan la síntesis y caracterización de un material híbrido magnético (MHM) a base de nanopartículas de óxido de hierro embebidas en una matriz biopolimérica de carboximetil celulosa (CMC). La síntesis se llevó a cabo en dos etapas: preparación del material precursor y obtención del material híbrido. Como parte de la caracterización magnética, se concluye que el MHM posee igualmente un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Este trabajo científico, en conjunto con [8] y [14], forman parte de la motivación para la realización de este trabajo de investigación.

En 2012, Kirchberg y colaboradores [16] realizaron la síntesis de magnetita por medio de una reacción de coprecipitación de sales de hierro en solución acuosa, obteniendo un diámetro característico de partícula aproximado de 15 nm. Estas partículas fueron funcionalizadas estéricamente en PVB y PMMA mediante un proceso de secado por pulverización (*spray drying*). Después de esto, se obtuvieron nanocompuestos poliméricos, los cuales se procesaron por la técnica de inyección por moldeo con la finalidad de obtener muestras para su posterior caracterización. De acuerdo con los resultados obtenidos, los nanocompuestos de PVB/Fe₃O₄ presentan una mejor distribución de las nanopartículas que la muestra de PMMA/Fe₃O₄. Las propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos se ven modificadas debido a la presencia de las nanopartículas.

Por otra parte, es importante tomar en cuenta que para cumplir con el objetivo general planteado en este trabajo de investigación, es primordial el estudio de las propiedades eléctricas del PVB, el cual en la literatura se encuentra muy limitado y poco reciente. Sin embargo, a continuación se describen los trabajos científicos que aportan un panorama general sobre este punto.

Gil-Zambrano y colaboradores [17] investigaron el fenómeno de polarización eléctrica persistente en el PVB empleando la técnica denominada descarga de corrientes eléctricas estimuladas térmicamente (TSD, por sus siglas en inglés), obteniendo como resultado una curva corriente eléctrica (I) *versus* temperatura, con un máximo de I a una temperatura de 58°C con características de un proceso de relajación eléctrica dipolar. Este valor es comparado con mediciones experimentales de análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés) obteniéndose como resultado la manifestación de una “transición de segundo orden” a una temperatura de 61°C, con lo cual concluyen haber evaluado la transición vítrea del PVB o relajación α .

Por otra parte, se ha demostrado por parte de Chand [18] que mediante un proceso denominado “dopaje con yodo, I_2 ”, se puede incrementar la conductividad eléctrica del PVB, resultado de la disminución tanto de la energía de activación de la conducción como de la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica.

En otro trabajo de investigación, Sherbiny y colaboradores [19] trabajaron en el dopaje del PVB con una sal de cloruro de níquel ($NiCl_2$), obteniendo como resultado el incremento en la capacitancia eléctrica, y cómo ésta aumenta conforme se incrementa la temperatura. Otro resultado importante producto de la caracterización dieléctrica reportada en este trabajo, es una curva de $\tan \delta_e$ versus temperatura (a una frecuencia de 100 Hz), donde se identifica la manifestación eléctrica de dos fenómenos de relajación del PVB: la relajación β (máximo a 42°C) y la relajación α (máximo o pico a 88°C).

La revisión de literatura antes mencionada es fundamental para el desarrollo de este trabajo de tesis, sin embargo también es necesario establecer las bases teóricas que permitan entender y relacionar tanto la naturaleza de los materiales híbridos, con el comportamiento de sus propiedades finales. Estos fundamentos se describen en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Ciencia e ingeniería de polímeros

La ciencia e ingeniería de polímeros es un pilar fundamental para el desarrollo de nuevos productos. Esta área de investigación y desarrollo se encuentra en constante evolución y crecimiento, principalmente en lo referente a los siguientes puntos: el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, el desarrollo de nuevas técnicas de caracterización, y el desarrollo de modelos físicos y/o matemáticos para describir de manera precisa la relación entre las propiedades y estructura de estos materiales.

Un polímero es un compuesto químico de carácter macromolecular, natural o sintético, que puede ser obtenido a partir de reacciones de polimerización y que desde un punto de vista de la estructura y morfología consiste esencialmente de unidades repetitivas unidas mediante enlaces covalentes. Por lo general, la estructura final se presenta en forma de cadena con cierto grado de ramificaciones. Estas cadenas poliméricas están formadas principalmente de átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, entre otros.

Un aspecto relevante en la ciencia de polímeros es el trabajo reportado por Staundinger en el año 1922, en el que se estableció el concepto de macromolécula (cadena polimérica, figura 3.1); con este concepto, se abrieron las puertas al desarrollo de nuevas teorías que intentaron explicar en un sentido más profundo el origen de las propiedades de los polímeros (físicas, químicas, mecánicas, reológicas, ópticas, entre otras).

Los grandes avances científicos de las ciencias básicas como la física, las matemáticas, la química y la biología permiten hoy en día tener acceso a un marco teórico cuyos conceptos abordan el estudio de la compleja relación existente entre la estructura y las propiedades de sistemas macromoleculares como los polímeros [20-24], buscando con esto ampliar el campo de aplicación de los polímeros, el cual en sus inicios fue solamente de tipo mecánico y que hoy en día abarca aplicaciones en el campo de la ingeniería eléctrica, la electrónica y, más recientemente, aplicaciones en mecatrónica.

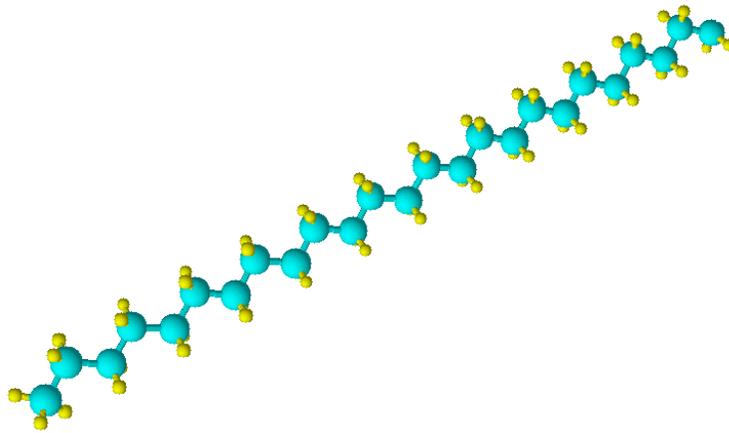


Figura 3.1. Representación esquemática en el espacio de un segmento de una macromolécula de polietileno lineal.

Bajo este marco de referencia, y tomando en cuenta la necesidad de obtener materiales polifuncionales, se ha generado un escenario tal, que permite a los polímeros ser considerados como candidatos idóneos para la síntesis de materiales híbridos, es decir, que pueden llegar a cumplir con más de una función en una determinada aplicación.

3.2 Materiales híbridos

En esta sección se describen los aspectos más importantes en lo referente a los materiales híbridos, como la importancia de utilizar materiales poliméricos como matriz, su naturaleza y como ésta da pie a un comportamiento polifuncional, grupos y clases de materiales híbridos, algunas aplicaciones desde el punto de vista tecnológico, así como perspectivas generadas sobre esta área de conocimiento.

3.2.1 ¿Qué es un material híbrido?

La búsqueda de materiales polifuncionales que satisfagan las necesidades de las aplicaciones tecnológicas actuales y futuras, ha dado lugar a nuevos conceptos e ideas sobre cómo deben ser este tipo de materiales. Una de estas ideas aborda en un sentido profundo la naturaleza del material híbrido, tal como se mencionó en el capítulo 1. Un material híbrido se puede definir como la combinación íntima, es decir, a nivel molecular, de dos o más fases, donde al menos una fase es de naturaleza orgánica (típicamente un material polimérico que cumple con la función de matriz) y otra fase de origen inorgánico [3, 25, 26]. Considerando esto, la combinación íntima de las fases orgánica e inorgánica por lo general da origen a una estructura jerarquizada tal que permite que un material híbrido llegue a presentar un carácter polifuncional, esto es, un material que puede cumplir con más de una función.

Un aspecto importante de los materiales híbridos es la relación entre estructura y morfología. La sinergia que se puede lograr obtener como producto de la combinación de las fases da origen al comportamiento polifuncional. De acuerdo con Ashby [2], todo esto en conjunto puede representarse como “ $A + B + \textit{forma} + \textit{escala}$ ”. A y B representan en un sentido los componentes orgánico e inorgánico del material híbrido, la *forma* se refiere a la nueva morfología

obtenida y la *escala* se relaciona con la estructura obtenida y cómo ésta se acomoda en el espacio.

Otro aspecto importante a tomar en cuenta en lo referente a los materiales híbridos es la relación (o dependencia) entre las propiedades finales y las contribuciones individuales de la fase orgánica (flexibilidad, transparencia, resistencia a impactos, facilidad de procesamiento) y la inorgánica (resistencia mecánica, buena resistencia química, estabilidad térmica). Sin embargo, la interfase orgánico-inorgánica representa también una importante contribución a las propiedades finales, y, dependiendo de la naturaleza e interacciones químicas y/o físicas en dicha interfase (ver figura 3.2), se pueden clasificar [27] a los materiales híbridos en dos clases:

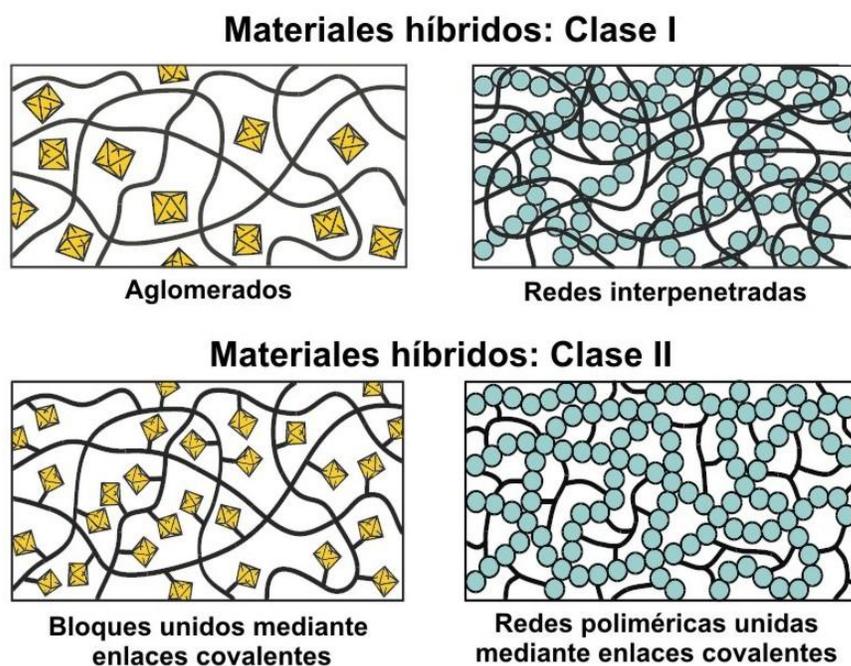


Figura 3.2. Clasificación de materiales híbridos según las posibles interacciones físico-químicas presentes entre las fases orgánica e inorgánica.

Clase I (modificadores de red).- La fase inorgánica están embebida en la red del compuesto orgánico, donde enlaces débiles (con una energía de enlace de ~5-

50 KJ/mol) mantienen unida la estructura del material (fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno, interacciones electroestáticas).

Clase II (formadores de red).- Las dos fases están ligadas a través de enlaces químicos fuertes (covalentes, iónicos, de coordinación, los cuales poseen una magnitud de energía de enlace de ~50-350 KJ/mol); igualmente llegan a existir interacciones de enlaces débiles como las que se manifiestan en la clase I.

Una vez visto qué son los materiales híbridos, se enunciarán diferentes métodos de síntesis de éstos, los cuales tienen como prioridad permitir una distribución estratégica de la fase inorgánica dentro de la fase orgánica (matriz polimérica).

3.2.2 Métodos de síntesis de materiales híbridos

Existen reportes en la literatura relacionados con diversos métodos de síntesis para la obtención de materiales híbridos, entre los que destacan los métodos sol-gel, coprecipitación, reacción por polimerización e intercalación química, entre otros. Enseguida se describen rápidamente cada uno de estos métodos.

El proceso de “sol-gel” es una ruta de síntesis perteneciente a la química suave, área de la química que busca crear materiales imitando los procesos que se llevan a cabo en la naturaleza, lo que se conoce como mimetización de materiales. Este podría considerarse el método más empleado para la síntesis de materiales híbridos [4,27-29]. La síntesis se inicia con una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido (sol) y por medio de la hidrólisis y policondensación de este sol se forma un material sólido lleno de solvente (gel). Al gel formado se le extrae el solvente dejándolo secar a temperatura ambiente durante un cierto periodo de tiempo, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual.

El método de coprecipitación resulta ser muy versátil y sencillo, en cuanto al manejo de reactivos, tiempo de síntesis y temperatura empleada [8, 13-15, 30]. La preparación de materiales híbridos a través de este método permite el control de tamaño de partícula, su composición, el estado de la superficie total de las partículas y su homogeneidad dentro de la matriz. Todo esto posible a través del control de los parámetros de síntesis o variables experimentales.

El método de reacción por polimerización consiste en la mezcla íntima de la fase inorgánica durante el proceso de polimerización de la fase que actúa como matriz polimérica.

En cuanto a la metodología denominada “intercalación química” [27, 31], ésta consiste en la inserción reversible de especies móviles (átomos, iones o moléculas) dentro de una red sólida cristalina que funciona como matriz ya que contiene un sistema interconectado de sitios de red vacíos con un tamaño apropiado.

Enseguida se enlistan algunas aplicaciones de los materiales híbridos, que encuentran una gran variedad de aplicaciones en diversas disciplinas de la ingeniería (mecánica, eléctrica, informática, mecatrónica, entre otras) gracias al carácter polifuncional que poseen.

3.2.3 Aplicaciones recientes de materiales híbridos

Entre la gran variedad de aplicaciones de los materiales híbridos, destacan las siguientes:

- Micro-espejos con reflejo variable y controlable, donde la fase dispersa es de tipo cerámica [3],

- Agentes contrastantes en Imagen por Resonancia Magnética (IRM), constituidos de nanopartículas magnéticas-fluorescentes [5],
- Actuador a base de celulosa que utiliza energía electromagnética para su funcionamiento [7],
- Adsorbente de gas para compuestos orgánicos volátiles, a base de nanopartículas magnéticas y nanotubos de carbono [9],
- Geles con memoria de forma sensibles a la temperatura y el pH, trabajan como sensores [24] y,
- Diseño de dispositivos micro-electrónicos [32].

Como se mencionó en el capítulo 2, un aspecto importante a considerar en la selección del método de síntesis de los materiales híbridos es llevar a cabo una caracterización previa lo más completa posible de la matriz orgánica (material polimérico), esto con la finalidad de estimar las propiedades resultantes del nuevo material híbrido. En las siguientes secciones se presenta una descripción general del material polimérico utilizado como matriz en este trabajo de investigación, el PVB; así como una descripción de las técnicas de caracterización utilizadas y sus principios físicos de funcionamiento.

3.3 El polivinil butiral

El polivinil butiral o PVB es un copolímero que fue sintetizado por primera vez en 1928 por Canada Shawinigan Chemicals [33, 34], y cuya producción a nivel industrial en EUA data del año 1936 por parte de Dupont.

La reacción de síntesis del PVB implica una modificación del poli-alcohol vinílico mediante una reacción de policondensación con butiraldehído en medio ácido. Esta reacción requiere la presencia de dos grupos adyacentes hidroxilo en la cadena principal del poli-alcohol vinílico o en la configuración cabeza-cola. Como resultado de este proceso de polimerización, se tienen tres unidades

estructurales en la cadena principal del PVB, asociado esto a que el poli-alcohol vinílico es obtenido de la hidrólisis parcial del poli-acetato vinílico, razón por la cual se le clasifica como copolímero [35-37].

Las condiciones de síntesis del PVB determinan el contenido de las tres unidades estructurales, mostrando una distribución no homogénea del contenido en peso de cada uno de los grupos presentes en la estructura macromolecular. Típicamente estos grupos presentan valores de 65% mol para la unidad butiral, 34% mol para la unidad alcohol y 3% mol para la unidad acetato (ver figura 3.3). Desde un punto de vista eléctrico, la unidad butiral posee un carácter no polar; la unidad alcohol y la unidad acetato se consideran polares, dando origen a la formación de posibles puentes de hidrógeno y enlaces secundarios con grupos químicos vecinos, características que permiten interactuar con otros componentes.

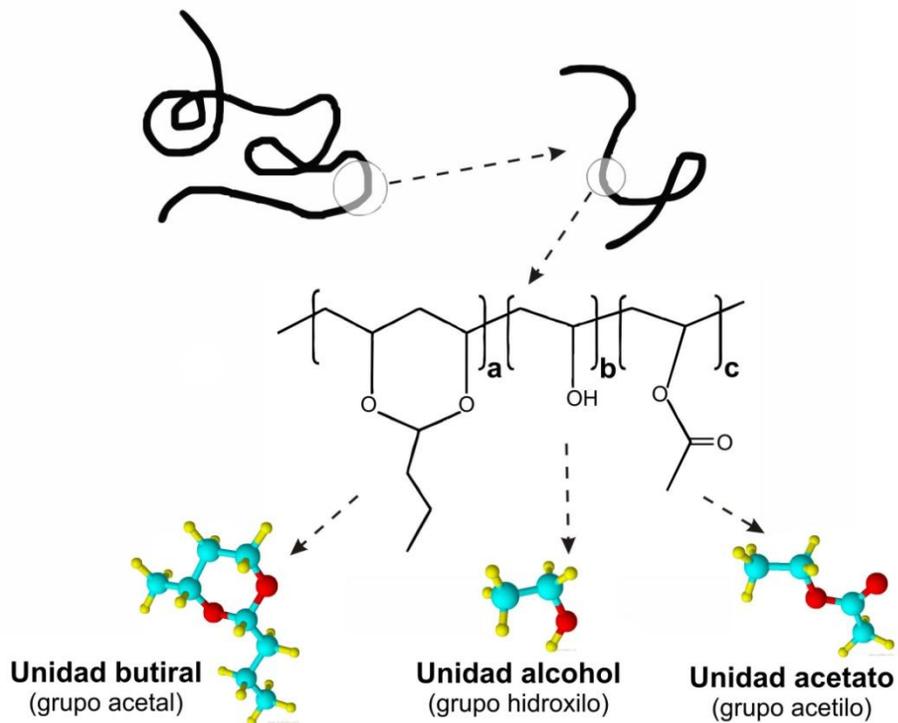


Figura 3.3. Diagrama esquemático de la estructura del PVB.

La principal aplicación del PVB se encuentra en la fabricación de vidrio laminado para la industria automotriz [35, 38-40]. Sin embargo, dada la naturaleza viscoelástica de este copolímero, encuentra otras aplicaciones en pinturas [41], adhesivos [35, 41], como sustrato para suspensiones cerámicas de BaTiO₃ para la fabricación de capacitores multicapa [40], fluidos magnetoreológicos [13], y electrets [17], entre otros.

El comportamiento reológico que define al PVB permite aplicaciones como las mencionadas anteriormente, por lo que resulta evidente la importancia de caracterizar sus propiedades reológicas. Esto radica en el efecto que tendrá la combinación de la matriz polimérica con el material inorgánico desde el punto de vista reológico.

3.4 Reología de polímeros

La reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la materia. La naturaleza reológica de la materia depende de su estructura (electrónica, atómica, molecular, microscópica y macroscópica). La importancia de realizar un estudio reológico a un material en específico, se fundamenta en la premisa de establecer una relación entre su estructura y sus propiedades mecánicas, a fin de entender su comportamiento y llegar a establecer una aplicación potencial.

De acuerdo a la definición antes referida, el flujo debe interpretarse como una deformación que se presenta de manera creciente ante la acción de una fuerza externa constante, la cual produce esfuerzos cortantes en el material. La importancia de interpretar el flujo como una deformación se sustenta en que puede separarse o deconvolucionarse en dos elementos de estudio: una deformación elástica y una deformación plástica o viscosa.

De hecho, las propiedades reológicas de los polímeros son la elasticidad y la viscosidad [42-44]. El estudio de la deformación elástica se relaciona con el módulo elástico (elasticidad), el cual puede ser de tipo energético o entrópico, siendo este último el de mayor importancia en los materiales poliméricos; por otra parte, el estudio de la deformación plástica se relaciona con la viscosidad.

La elasticidad es una propiedad inherente a la materia, la cual se manifiesta macroscópicamente al aplicarle una fuerza externa. Dependiendo de su estructura, la cual puede ser cristalina, amorfa o semicristalina, el material en cuestión modifica su energía interna y/o su entropía, lo cual se manifiesta macroscópicamente como una deformación. Cuando la fuerza externa es retirada, la energía interna, o bien la entropía, vuelven a sus magnitudes originales y, por ende, la deformación producida se reduce a cero.

En este punto es conveniente introducir dos conceptos importantes: la elasticidad energética, la cual es asociada a la parte cristalina de un polímero, con un tiempo de respuesta corto y, la elasticidad entrópica, asociada a la parte amorfa de un polímero, con un tiempo de respuesta mayor al tiempo respuesta de la elasticidad energética. Aquellos polímeros que presentan una estructura semicristalina (mezcla íntima de fases cristalinas con fases amorfas) tienen la posibilidad de manifestar los dos tipos de elasticidad.

Por otra parte, en lo referente a la deformación plástica o viscosa, una definición de la viscosidad que permite visualizar el fenómeno en base a la estructura del material estudiado es la siguiente: la viscosidad es una medida relativa de todas las fuerzas que se oponen al flujo. Partiendo del análisis de las fuerzas presentes en la naturaleza (electromagnética, gravitacional, nuclear débil y nuclear fuerte), las que predominan y tienen efecto en el estudio de la viscosidad son las fuerzas de naturaleza eléctrica.

Tomando en cuenta lo anteriormente expuesto, la reología de polímeros se centra principalmente en el estudio de tres comportamientos reológicos que predominan en los fluidos, en sistemas complejos y en materiales de apariencia líquida y sólida: comportamiento newtoniano, comportamiento no-newtoniano y comportamiento viscoelástico, los cuales se describen brevemente en las siguientes secciones.

3.4.1 Comportamiento newtoniano

El comportamiento newtoniano caracteriza a aquellos fluidos que cumplen con la ley de la viscosidad de Newton (ecuación 3.1), donde los esfuerzos de corte (τ) son proporcionales al gradiente de velocidades, tasa de corte o rapidez de deformación (dy/dt), siendo la constante de proporcionalidad la propiedad reológica denominada viscosidad (η).

$$\tau = \eta \frac{dy}{dt} \quad (3.1)$$

Un aspecto importante en relación a la viscosidad de un fluido newtoniano, es que no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí de la temperatura y de la presión.

3.4.2 Comportamiento no-newtoniano

El comportamiento no-newtoniano se presenta en aquellos fluidos en los que la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación no es del tipo establecido en la ecuación 3.1. De igual forma que un fluido newtoniano, la viscosidad es dependiente de la temperatura y de la presión. Estos fluidos a su vez se clasifican en dependientes e independientes del tiempo mientras que el

esfuerzo está presente. Entre los fluidos no newtonianos que son independientes del tiempo, se encuentran principalmente los pseudoplásticos, los dilatantes, los plásticos y el plástico de Bingham. En la figura 3.4 éstos se representan esquemáticamente.

Por otra parte, los fluidos no newtonianos dependientes del tiempo se clasifican en dos tipos: los fluidos tixotrópicos, en los cuales la viscosidad disminuye al incrementarse el tiempo mientras el esfuerzo cortante se mantiene constante, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado; y los fluidos no newtonianos reopécticos, en los cuales la viscosidad aumenta con el tiempo mientras el esfuerzo cortante es constante, volviendo a su estado anterior tras un tiempo de reposo.

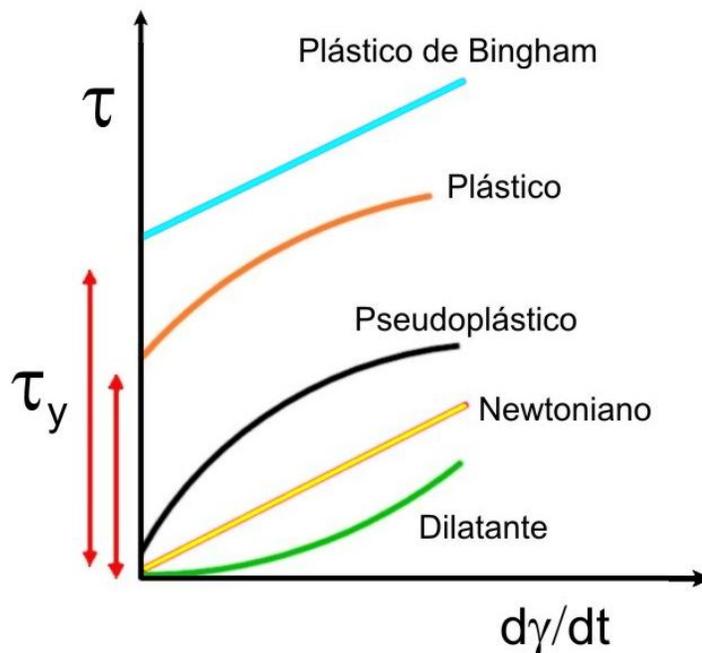


Figura 3.4. Representación esquemática de una curva de flujo para el comportamiento de fluidos durante la aplicación de esfuerzos de corte, en función de la rapidez de deformación. La notación τ_y simboliza un esfuerzo cortante de cedencia previo al flujo. También se muestra la relación lineal del comportamiento newtoniano de acuerdo con la ecuación 3.1.

3.4.3 Viscoelasticidad

El comportamiento viscoelástico, en comparación con el newtoniano y no-newtoniano, resulta ser más complejo ya que está asociado al comportamiento reológico de materiales poliméricos con apariencia más de tipo sólido que líquido, y puede interpretarse como la convolución de los comportamientos líquido viscoso puro (ley de Newton) y sólido elástico ideal (ley de Hooke). Para el caso de los polímeros, este comportamiento es producto de la compleja morfología y estructura semicristalina (figura 3.5) que predomina en la mayoría de estos materiales [45-47].

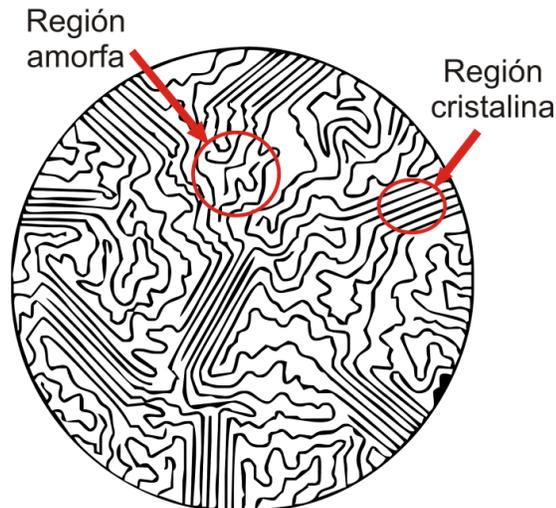


Figura 3.5. Estructura semicristalina de materiales poliméricos.

La comprensión del comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos se considera fundamental para el desarrollo de nuevos materiales, tecnologías y productos, ya que, como se mencionó con anterioridad, la comunidad científica ha dirigido importantes esfuerzos hacia la búsqueda de materiales que cumplan con más de una función en una aplicación dada. A continuación se mencionan algunos materiales que han sido concebidos bajo los principios físicos de la reología.

3.4.4 Materiales inteligentes reológicos

En años recientes, se han desarrollado procesos de síntesis de nuevos tipos de materiales denominados materiales “inteligentes”, diseñados para el desempeño de más de una función. La principal característica de estos materiales es que pueden modificar sus propiedades a una nueva condición de desempeño mediante la aplicación de un estímulo externo. Aleaciones con memoria de forma, polímeros con memoria de forma, fluidos electrorreológicos, fluidos magnetorreológicos, materiales piezoeléctricos, polímeros conductores flexibles [1, 23, 24], son algunos ejemplos, entre otros.

Como parte del estudio de la reología, los fluidos electrorreológicos y magnetorreológicos son de gran interés, y desde un punto de vista más ingenieril, encuentran gran aplicación en el control de vibraciones mecánicas [48-50]. Los fluidos electrorreológicos (ERF, por sus siglas en inglés) son aquellos que responden a un cambio en el valor de su viscosidad ante un estímulo externo de tipo eléctrico (campo eléctrico). En cambio los fluidos magnetorreológicos, MRF, son aquellos que responden a cambios de su viscosidad ante la aplicación de estímulos magnéticos (intensidad de campo magnético). Tanto los ERF como los MRF consisten en la dispersión de micropartículas polarizables en un fluido portador (suspensión), donde las partículas empleadas deben responder a la aplicación del campo externo (eléctrico y magnético).

Otro punto importante que debe ser abordado para el logro del objetivo trazado en este trabajo de investigación, son los aspectos eléctricos y dieléctricos de los materiales poliméricos, los cuales son presentados en las siguientes secciones.

3.5 Propiedades eléctricas de polímeros

En general, las propiedades eléctricas de los materiales dependen de la naturaleza de su estructura (atómica y electrónica). Por ejemplo, los metales presentan niveles considerables de conducción eléctrica ($10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) debido a que sus electrones de valencia pueden desplazarse libremente de la banda de valencia a la banda de conducción (de acuerdo con la teoría de bandas, ver figura 3.6). En contraparte, los polímeros no presentan estos electrones libres, es decir, la conducción de tipo electrónica se ve restringida. Esto se debe principalmente a que los electrones de valencia se encuentran formando parte de los enlaces covalentes que definen la estructura y morfología de los materiales poliméricos.

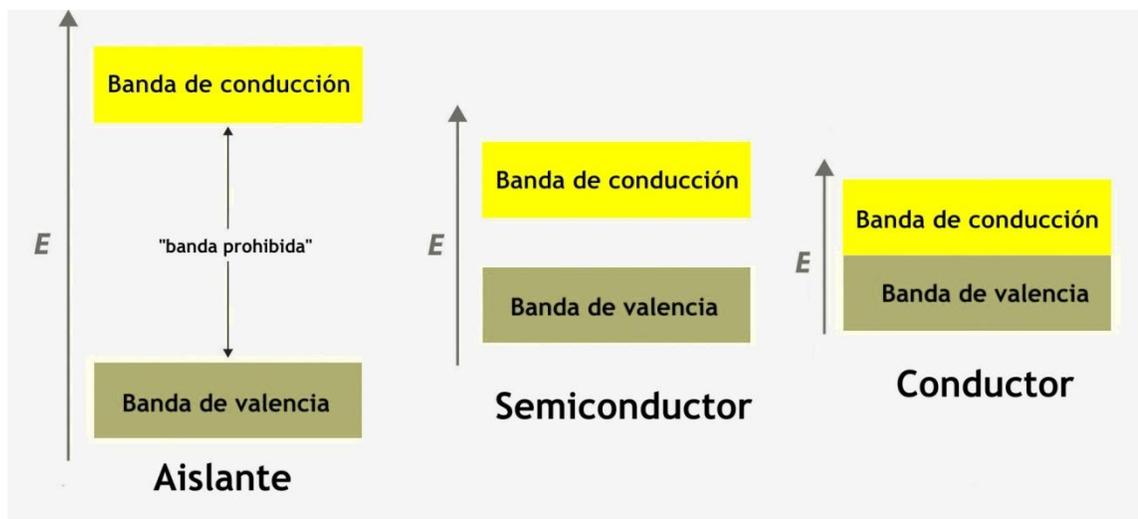


Figura 3.6. Representación esquemática de las bandas de energía en materiales sólidos (aislante, semiconductor y conductor).

Independientemente del tipo de material en cuestión, el fenómeno de conducción eléctrica se ve gobernado por el tipo de portadores de carga eléctrica que participan en el fenómeno de conducción eléctrica (electrones, huecos, iones e incluso la orientación de dipolos eléctricos). La conducción eléctrica, σ , se origina a través de la aplicación de una diferencia de potencial

eléctrico entre dos puntos, de tal manera que los portadores de carga eléctrica se mueven en una sola dirección definida por la diferencia de dicho potencial eléctrico o voltaje. Al cociente entre la corriente eléctrica (\vec{I}) y el área activa (A) por donde fluye la corriente eléctrica se denomina densidad de corriente (\vec{J}):

$$\vec{J} = \frac{\vec{I}}{A} \quad (3.2)$$

la cual matemáticamente es un vector que se relaciona con el vector campo eléctrico (\vec{E}) a través de una “constante” de proporcionalidad, denominada conductividad eléctrica, σ . A esta relación también se le conoce como la ley de Ohm microscópica.

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.3)$$

De acuerdo con la teoría de bandas, en los polímeros se presenta una diferencia importante entre la magnitud de la banda de valencia y la magnitud de la banda de conducción, esta diferencia se conoce como banda prohibida y típicamente tiene un valor mayor a 2 eV, lo cual se refleja en los niveles pobres de conducción eléctrica de los materiales poliméricos (10^{-8} a 10^{-16} S·m⁻¹), colocándolos como buenos aislantes eléctricos. A partir de esto, es posible concluir que aunque los polímeros no son buenos conductores eléctricos, tampoco llegan a ser aislantes eléctricos ideales. Por lo anterior, surge la necesidad de abordar un estudio más específico o profundo del comportamiento eléctrico de los polímeros, ya que aunado a sus propiedades de aislante eléctrico los polímeros también son considerados como materiales dieléctricos.

Un material dieléctrico es aquel en el que la estructura electrónica de sus átomos constituyentes es tal que, a una escala mayor al tamaño del átomo, todo el conjunto de átomos pueden posicionarse de una manera particular en el

espacio, definiéndose una estructura atómica o molecular a la cual se encuentran ligados los electrones de valencia, de tal forma que dichas partículas subatómicas no pueden desplazarse libremente bajo la acción de un campo eléctrico externo. Sin embargo diferentes grupos químicos que conforman la estructura macromolecular del polímero son en realidad dipolos eléctricos que, aún y teniendo una movilidad restringida, pueden llegar a orientarse bajo la acción de un campo eléctrico externo; lo anterior se traduce en un comportamiento de tipo dieléctrico en el polímero.

Particularmente, los materiales dieléctricos son buenos aislantes eléctricos, sin embargo un buen aislante eléctrico no necesariamente tiene buenas propiedades dieléctricas. En la siguiente sección se profundiza un poco más sobre el origen del comportamiento dieléctrico de los polímeros y su relevancia en el diseño de nuevos dispositivos eléctricos y electrónicos.

3.6 Dieléctricos y aplicaciones

Una de las aplicaciones más interesantes desde el punto de vista de propiedades eléctricas para un polímero es como material dieléctrico. Aún y cuando los polímeros presentan buenas propiedades como aislantes eléctricos, por ejemplo, actúan como aislamiento para conductores de energía eléctrica, su aplicación como material dieléctrico implica tener la capacidad de almacenamiento de energía eléctrica. La naturaleza dieléctrica de un material polimérico está asociada principalmente a la presencia de dipolos eléctricos permanentes, es decir, dipolos eléctricos que ya forman parte de grupos químicos y funcionales presentes en la estructura macromolecular de los polímeros y/o a lo largo de las cadenas poliméricas [51, 52]. Cuando un material polimérico dieléctrico es sometido a la acción de un campo eléctrico externo, los dipolos se orientan elásticamente para neutralizar la acción del campo eléctrico. Esta respuesta está en función del número de dipolos eléctricos permanentes,

de la formación de nuevos dipolos debido a la deformación de nubes electrónicas de los átomos que conforman la macromolécula debido al campo eléctrico externo, de la presencia de impurezas, entre otras.

La eficiencia con la que un material aislante eléctrico puede llevar a cabo la función de dieléctrico se manifiesta a través de su permitividad dieléctrica o ϵ . Para un material isotrópico, esta propiedad ϵ , es “una constante” de proporcionalidad que relaciona a un campo eléctrico aplicado a dicho material (\vec{H}) con el campo eléctrico resultante (\vec{B}) al interior del mismo, ecuación (3.4). Para este caso en particular, debido a que los vectores \vec{H} y \vec{B} son paralelos, la ϵ se considera un escalar. Sin embargo, para el caso de materiales no isotrópicos ϵ debe considerarse como un tensor de segundo orden, ya que relaciona a dos campos eléctricos que matemáticamente son tensores de primer orden.

$$\vec{B} = \epsilon \vec{H} \quad (3.4)$$

La permitividad de un material se reporta normalmente en relación con la permitividad del vacío, $\epsilon_0=8.8541878176 \times 10^{-12}$ F/m, denominándose permitividad relativa, ϵ_r . Es importante mencionar que, en los polímeros, la magnitud de ϵ_r está asociada principalmente al número de “dipolos eléctricos permanentes” que conforman su estructura macromolecular, así como de los dipolos inducidos debido al campo eléctrico externo.

Actualmente existen reportes científicos donde se describe la aplicación de materiales poliméricos que poseen dipolos eléctricos en su estructura macromolecular; ya sea en el diseño y construcción de capacitores, dispositivos electrónicos de almacenamiento de energía eléctrica y celdas solares, por lo que es imprescindible la búsqueda de materiales que sean más eficientes y “amigables” con el medio ambiente.

Tal como se ha mencionado, las propiedades eléctricas de los polímeros son responsables de su carácter viscoelástico, lo que a su vez es función de su tamaño macromolecular y de su distribución estadística de pesos moleculares. Por lo anterior, es importante describir el principio físico de las técnicas experimentales mediante las cuales se aborda el estudio del comportamiento viscoelástico o reológico de la matriz polimérica utilizada en este trabajo de tesis.

3.7 Principio físico de análisis dinámicos de polímeros

La naturaleza viscoelástica de los polímeros se puede interpretar desde un punto de vista macroscópico como un comportamiento reológico intermediario entre un líquido viscoso puro y un sólido elástico ideal. En consecuencia, se requieren para su estudio de técnicas experimentales que permitan deconvolucionar la parte elástica y la parte viscosa de estos materiales, lo cual es posible realizar mediante técnicas dinámicas u oscilatorias.

Para polímeros en “estado fundido” o en solución (material de apariencia líquida), la manera tradicional de realizar un estudio reológico es empleando equipos tales como reómetros de cilindros concéntricos o viscosímetros bajo condiciones estáticas o de régimen permanente [53]. Los resultados obtenidos mediante estos equipos muestran a la viscosidad en función de la tasa de corte (o rapidez de deformación). Sin embargo, esta vía no permite separar la respuesta elástica de la viscosa, por lo cual es necesario, como se mencionó anteriormente, el uso de técnicas experimentales dinámicas u oscilatorias.

Las técnicas dinámicas u oscilatorias, se caracterizan en que la propiedad reológica a medir es un módulo de corte complejo,

$$G^* = G' + iG'' \quad (3.5)$$

el cual se puede medir experimentalmente mediante un reómetro rotacional bajo condiciones oscilatorias. Esto consiste en aplicar una fuerza de corte (estímulo) que sigue una variación periódica en el tiempo de forma sinusoidal con cierta frecuencia angular (ω), y cuya respuesta (G^*) se deconvoluciona en dos componentes, una componente que se encuentra en fase con el estímulo y la otra componente que se encuentra desfasada $\pi/2$ radianes respecto al estímulo aplicado. La parte real de este número complejo representa la componente elástica del material (G'), y la parte imaginaria representa la componente viscosa (G''). A partir de este número complejo (G^*), también es posible calcular la viscosidad compleja, $\eta^* = \eta' - i\eta''$, empleando la ecuación 3.6:

$$|\eta^*| = \frac{|G^*|}{\omega} \quad (3.6)$$

de la cual matemáticamente se deduce que $\eta' = G''/\omega$ corresponde a la componente viscosa y que $\eta'' = G'/\omega$ a la componente elástica.

Por otra parte, para el caso de materiales poliméricos con apariencia sólida, se utiliza el Análisis Mecánico Dinámico o DMA por sus siglas en inglés, el cual se fundamenta en someter una película o probeta a un estímulo mecánico periódico en forma sinusoidal, bajo condiciones isócronas o isotérmicas. Debido al carácter viscoelástico del polímero estudiado, el estímulo aplicado y la respuesta obtenida se encuentran en un ángulo δ_m de desfase, lo que, al igual que en el caso anterior, permite deconvolucionar la respuesta en dos partes, una parte que está en fase y la otra parte desfasada $\pi/2$ radianes del estímulo aplicado. Esto permite el cálculo de dos módulos, que pueden representarse en un número complejo,

$$E^* = E' + iE'' \quad (3.7)$$

lo cual se muestra en la figura 3.7. La parte real de este número está asociada al comportamiento elástico del polímero, en tanto la parte imaginaria se relaciona con la parte viscosa del mismo. El cociente de la componente imaginaria y real del módulo elástico complejo se le conoce como $\tan \delta_m$ ó factor de pérdida. A esta técnica también se le conoce como espectroscopia mecánica; por lo general este concepto se utiliza cuando la prueba se realiza en función de la frecuencia.

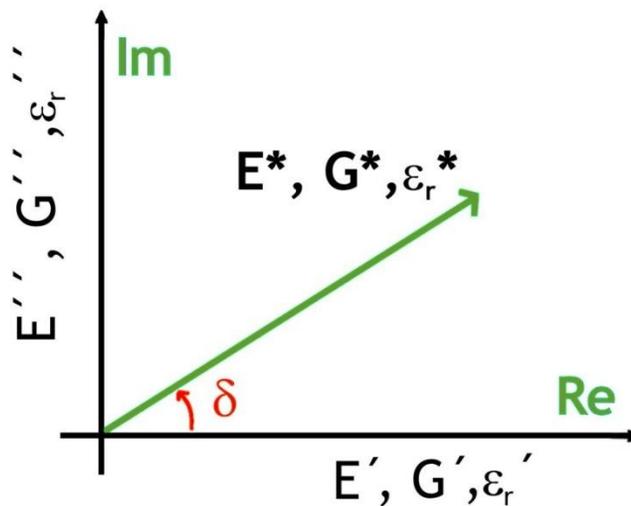


Figura 3.7. Diagrama vectorial en el plano complejo de E^* , G^* y ϵ_r^* .

Por otra parte, si en lugar de aplicar un estímulo mecánico a la probeta, se aplica un estímulo eléctrico (campo eléctrico) de manera periódica siguiendo una forma sinusoidal, la respuesta obtenida será una corriente eléctrica que estará en desfase un ángulo δ_e con respecto al estímulo aplicado.

Por lo tanto, de manera análoga al cálculo del módulo elástico complejo y del módulo de corte complejo, en este caso en particular se puede calcular la permitividad dieléctrica relativa compleja, ecuación 3.8 (figura 3.7),

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (3.8)$$

en donde la parte real está asociada al almacenamiento “elástico” de cargas eléctricas, y la parte imaginaria se relaciona con la disipación de estas cargas en forma de corriente eléctrica. El cociente de la componente imaginaria y real de la permitividad dieléctrica relativa compleja se le conoce como $\tan \delta_e$. Esta técnica es conocida como Análisis Dieléctrico Dinámico o DDA por sus siglas en inglés. A esta técnica también se le conoce como espectroscopia dieléctrica.

Estas técnicas dinámicas presentan dos variantes en cuanto al modo experimental de aplicarlas, ya sea que el estímulo se aplique con un valor de frecuencia fijo o constante y empleando un barrido de temperaturas (prueba isócrona) o bien, un valor de temperatura constante empleando un barrido de frecuencias (prueba isotérmica). Esto dependerá de la capacidad del equipo donde se realicen las pruebas, siendo las pruebas isócronas las de mayor relevancia, puesto que para la aplicación de pruebas isotérmicas se requieren equipos que puedan aplicar un amplio rango de frecuencias.

En el siguiente capítulo se presenta la metodología experimental para la síntesis del material híbrido, así como los parámetros físicos de las técnicas de caracterización, que corresponden a los principios físicos descritos en secciones anteriores del presente capítulo.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materiales

En este capítulo se describen los materiales utilizados en este trabajo, así como también las técnicas experimentales de síntesis y de caracterización para la obtención del material híbrido precursor y del material híbrido constituido de nanopartículas de óxido de hierro embebidas en PVB.

En la tabla 4.1 se enlistan los reactivos utilizados durante la parte experimental de la síntesis del material híbrido.

Tabla 4.1. Reactivos utilizados durante la experimentación.

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Proveedor
PVB S-Lec	Mw= 53, 000	Sekisui, Japón
Tetrahidrofurano (THF)	72.11	Fisher Co.
FeCl ₂ •4H ₂ O	198.81	Sigma-Aldrich
H ₂ O	18	CIIDIT-UANL
NaOH	40	Fermont
H ₂ O ₂	34	Zuum R.G.

4.2 Metodología experimental

La caracterización de la estructura y morfología de las muestras de este trabajo de tesis, requieren de mediciones experimentales dieléctricas, reológicas y de espectroscopia por infrarrojo, por lo que la geometría de dichas muestras es un aspecto fundamental, requiriéndose que las probetas tengan forma de película

delgada (espesor promedio $<100 \mu\text{m}$), siendo el área y principalmente el espesor, los aspectos geométricos más importantes. Esto se lleva a cabo disolviendo el PVB en el solvente THF de carácter eléctrico polar, para obtener una disolución polimérica. Por lo anterior, previo al proceso de síntesis del material precursor, es necesario determinar el comportamiento reológico del PVB en disolución con THF, con la finalidad de definir la concentración adecuada de dicha disolución para el proceso de manufactura de las películas de PVB mediante un proceso de vaciado o “*casting*”.

Posterior a esto, se define la metodología experimental del proceso de síntesis del material híbrido, la cual se realiza en dos etapas: en la primer etapa se obtiene un material híbrido precursor; en la segunda etapa a partir del material híbrido precursor se obtiene el material híbrido constituido de nanopartículas de óxido de hierro dispersas de manera homogénea en una matriz polimérica de PVB. A continuación se describen con más detalle cómo se sintetizaron las películas delgadas de PVB, las películas de material híbrido precursor y las películas de material híbrido de PVB-Fe₂O₃.

Películas delgadas de PVB

Se prepararon cuatro disoluciones de PVB en tetrahidrofurano (THF). Para asegurar la homogeneidad de las disoluciones, se llevó a cabo un proceso de agitación a 700 RPM, a 40°C, durante 30 minutos. Las concentraciones de cada una de las disoluciones se muestran en la tabla 4.2. A partir de la disolución en THF con la concentración seleccionada (SB o 10% wt PVB), cuya determinación se discutirá en el capítulo siguiente, se prepararon películas por “*casting*”, separando el disolvente por convección natural a temperatura ambiente durante 24 horas.

Tabla 4.2. Disoluciones poliméricas de PVB.

Disolución	PVB (% wt)	THF (% wt)
SA	5	95
SB	10	90
SC	15	85
SD	20	80

Síntesis de material híbrido

Etapa I.- Una vez determinada la concentración adecuada para la preparación de películas delgadas (10% wt de PVB), se llevó a cabo el proceso de síntesis para el material precursor. La sal precursora, cloruro de hierro tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), se disuelve en 15 ml de THF, en las cantidades que se muestran en la tabla 4.3. Esto se llevó a cabo mediante agitación (700 RPM) durante 30 minutos, a una temperatura de 40°C. Posteriormente, se mezclan las disoluciones obtenidas de Fe(II) con la disolución polimérica SB, sometiéndose la mezcla final a un proceso de agitación a 700 RPM, durante 30 minutos, a una temperatura de 45°C. Posteriormente se prepararon películas por “*casting*”, separándose el disolvente THF por convección natural a temperatura ambiente durante 24 horas. En la figura 4.1 se muestra un esquema de este procedimiento experimental. Las películas obtenidas constituyen el material híbrido precursor.

Etapa II.-Las películas delgadas obtenidas en la etapa I, el material híbrido precursor PVB-Fe(II) (figura 4.2a), fueron sometidas a un tratamiento químico, sumergiéndolas en una solución acuosa de NaOH a una temperatura de 40°C (ver tabla 4.4), producto de esto último se observó un cambio de tonalidad en el color de amarillo a “café oscuro” (figura 4.2b). Después de esto, se adicionaron por goteo 30 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), observándose un cambio de tonalidad en la película de “café oscuro” a “rojo cobrizo” (ver figura 4.2c). El material híbrido obtenido fue lavado varias veces con agua desionizada para eliminar residuos del proceso de síntesis.

Tabla 4.3. Concentración de sal FeCl_2 en PVB.

Disolución	PVB (g)	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g)
SB-F1	1.6	0.16
SB-F2	1.6	0.8
SB-F3	1.6	1.6

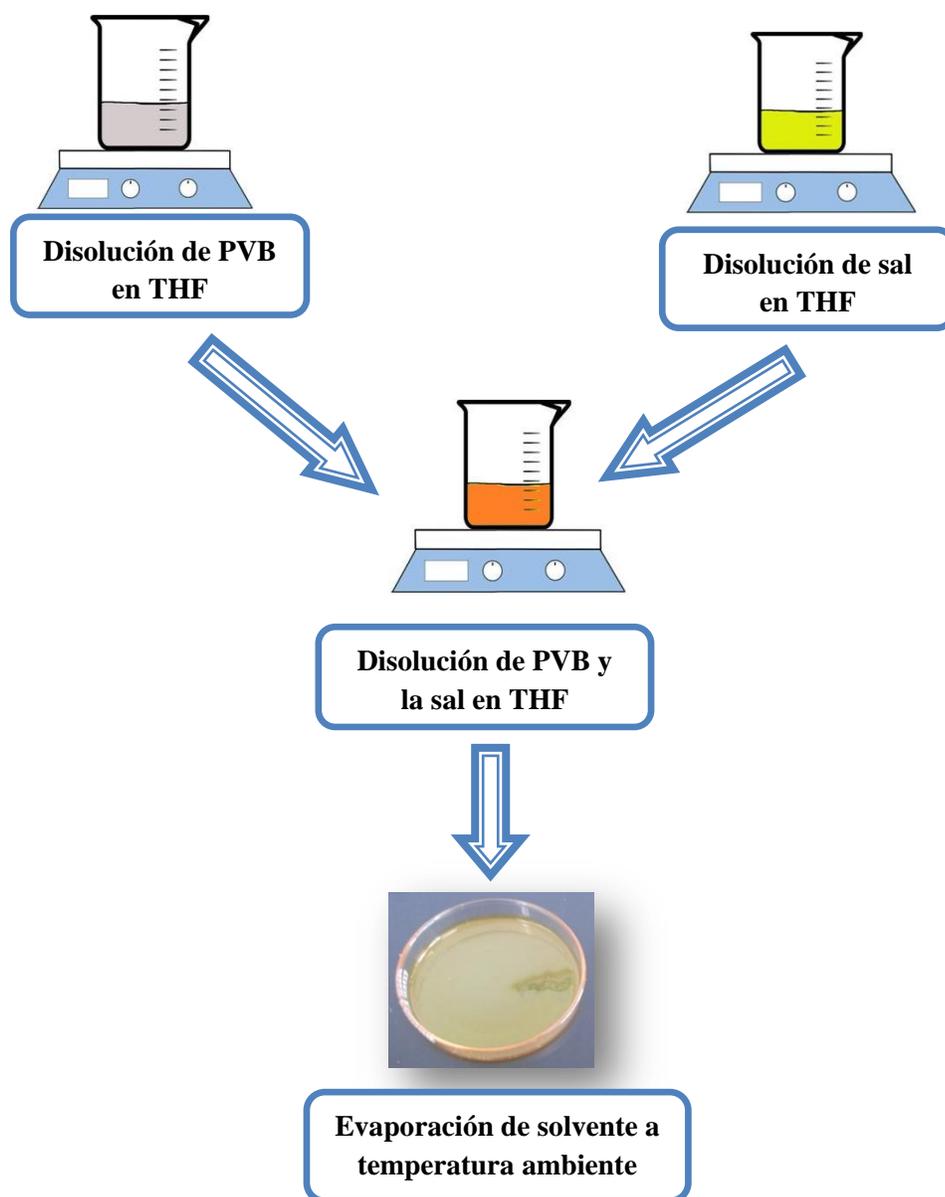


Figura 4.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la obtención de material precursor.

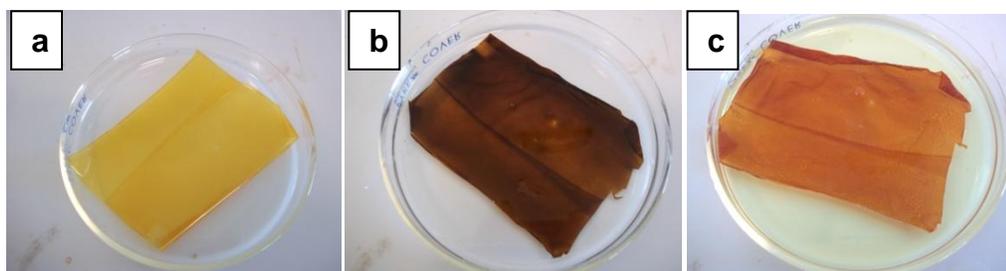


Figura 4.2. Aspectos visuales durante la síntesis del material híbrido: a) película de material híbrido precursor PVB-Fe(II), b) película PVB-Fe(II) al adicionar NaOH, y c) película de material híbrido PVB-Fe₂O₃.

Tabla 4.4. Relación molar de NaOH.

Película	FeCl ₂ •4H ₂ O (g)	NaOH (M)
SB-F1	0.16	1.8
SB-F2	0.8	6.7
SB-F3	1.6	6.7

En la siguiente sección se presenta la metodología de las técnicas instrumentales utilizadas para la caracterización de las disoluciones poliméricas, las películas delgadas de PVB virgen, del material híbrido precursor PVB-Fe(II), así como del material híbrido sintetizado.

4.3 Técnicas instrumentales

Para la caracterización de los materiales obtenidos en este trabajo, con el fin de cumplir con los objetivos específicos que se plantearon en el capítulo 1, se utilizaron diversas técnicas de caracterización, las cuales se describen a continuación.

4.3.1 Reometría tradicional

Como parte del estudio reológico realizado a las disoluciones de PVB y PVB-Fe(II) con el objetivo de definir el proceso de manufactura para la obtención de las muestras en forma de películas delgadas, se utilizó un reómetro Anton Paar MCR301 con geometría de platos paralelos con un “gap” de 1mm, distancia que existe entre el plato inferior fijo y el plato superior móvil del reómetro, ver figura 4.3. Para estabilizar el gradiente de temperatura en la muestra se utilizó una cámara térmica, con la que también se logró reducir la pérdida de solvente durante las mediciones experimentales.

Las mediciones experimentales de la viscosidad dinámica se llevaron a cabo a una temperatura constante de 25°C, y los resultados se reportan en función de la rapidez de deformación ($0.001-1000 \text{ s}^{-1}$). Así mismo, utilizando la misma geometría de platos paralelos, se llevaron a cabo mediciones experimentales del módulo de corte complejo ($G^* = G' + iG''$) y de la viscosidad compleja ($\eta^* = \eta' - i\eta''$) en un intervalo de frecuencias angulares de 0.05 a 628 rad/s, también bajo condiciones isotérmicas a una temperatura constante de 25°C. Es importante mencionar que el nivel de deformación aplicado es menor al 5%, para estar dentro del intervalo de un comportamiento lineal.

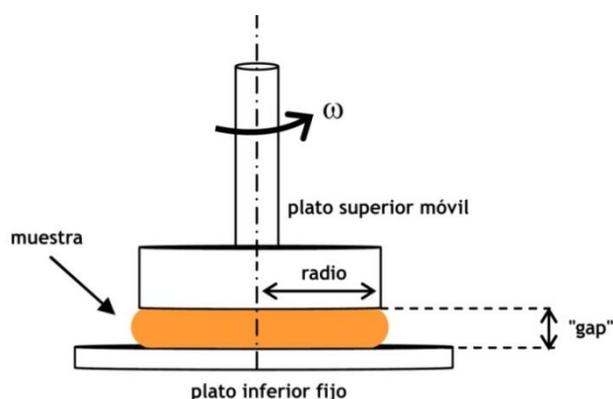


Figura 4.3. Geometría de platos paralelos empleada en el reómetro MCR301.

4.3.2 Espectroscopia de infrarrojo

El copolímero PVB, así como el material híbrido precursor y el material híbrido, también fueron analizados mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), con el objetivo de determinar los diferentes modos de vibración asociados a las posibles interacciones químicas o físicas entre grupos funcionales de las macromoléculas del PVB y la sal precursora FeCl_2 o las partículas formadas de óxido de hierro. El equipo utilizado fue un espectrómetro Nicolet FTIR 6700, en el modo transmitancia y en un intervalo de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . Para la caracterización de las muestras estudiadas, éstas se utilizaron en forma de película delgada, realizando 32 barridos para la lectura de cada espectro.

4.3.3 Microscopía electrónica de transmisión

La estructura y morfología del material híbrido fue analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para tal efecto se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Titan FEI, en la modalidad de alta resolución (HRTEM). La muestra del material híbrido (PVB-0.16MH) fue pulverizada y después se sometió a un proceso de sonicación en agua destilada para obtener una suspensión de este polvo. La suspensión obtenida fue analizada mediante esta técnica, colocando una gota de ésta en una rejilla de cobre.

4.3.4 Análisis dieléctrico dinámico

Las mediciones experimentales para la determinación de las propiedades dieléctricas de las películas delgadas de PVB, PVB-Fe(II) y del material híbrido, se llevaron a cabo utilizando la técnica del Análisis Dieléctrico Dinámico o DDA

por sus siglas en inglés, en un intervalo de frecuencias de 20 Hz - 2 MHz, utilizando un electrómetro Agilent E4980A. El voltaje aplicado que define al campo eléctrico utilizado como estímulo, osciló en forma sinusoidal entre -1 y 1 V, todo esto a diferentes temperaturas, desde 25°C hasta 115°C en intervalos de 10°C. Las mediciones experimentales se realizaron colocando la muestra de material entre dos electrodos metálicos, de tal forma que se obtiene una conexión tipo capacitor de placas paralelas.

En la figura 4.4 se muestra el esquema del dispositivo experimental utilizado, donde el electrómetro evalúa la capacitancia de la muestra, C' y el factor de pérdida, $\tan \delta_e$, siendo posible a partir de estos valores calcular la parte real y la parte imaginaria de la permitividad relativa compleja, ϵ_r^* , de acuerdo con las ecuaciones 4.1 y 4.2:

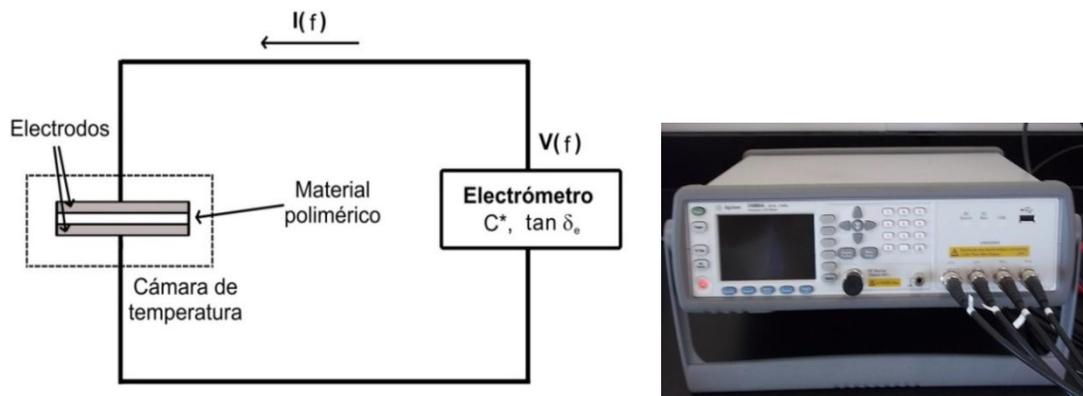


Figura 4.4. Imagen izquierda: esquema de la instrumentación para análisis dieléctrico dinámico de películas delgadas. Imagen derecha: electrómetro Agilent E4980A.

$$\epsilon_r' = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = \frac{C'}{C_0}, \quad \text{donde} \quad C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4.1)$$

$$\tan \delta_e = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (4.2)$$

siendo ϵ_0 la permitividad del vacío, A el área de los electrodos y d el espesor de la muestra.

A manera de resumen en la figura 4.5 se presenta un esquema en el que se identifica de manera muy clara el desarrollo de cada una de las etapas de este trabajo de tesis, tomando como base este esquema, en el siguiente capítulo son presentados y discutidos los resultados obtenidos.

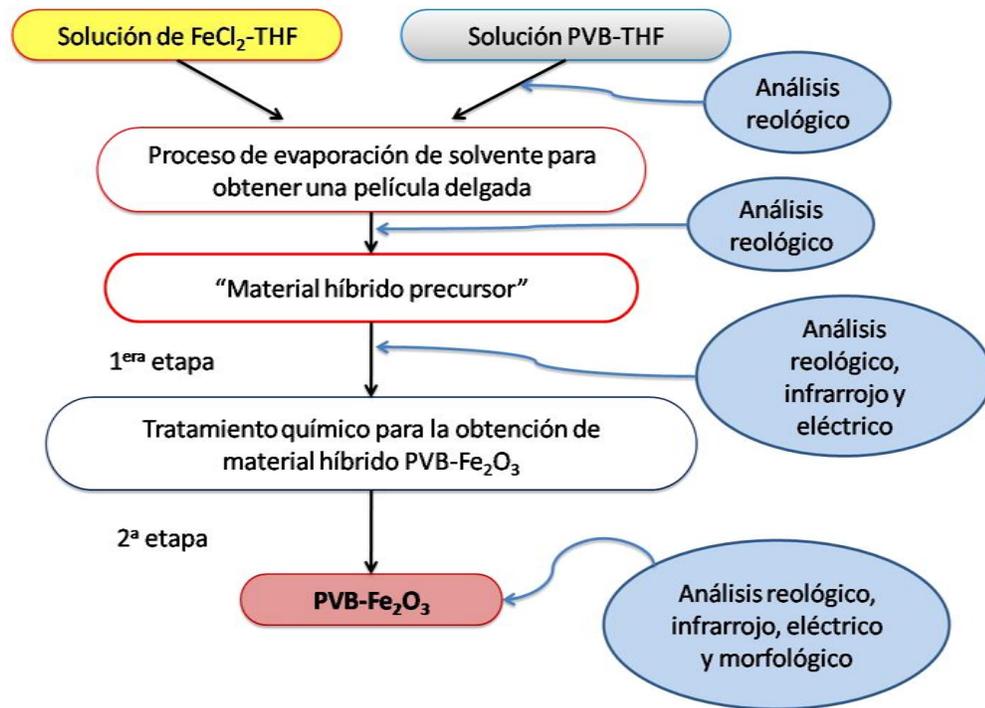


Figura 4.5. Esquema que muestra en forma resumida las etapas que constituyen el trabajo de investigación desarrollado en esta tesis.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las disoluciones, las películas delgadas de PVB virgen, del material híbrido precursor PVB-Fe(II), así como del material híbrido sintetizado. Es importante mencionar que para facilitar la presentación y discusión de los resultados, las películas correspondientes a la tabla 4.4, en las siguientes secciones, se denominan 0.16MH, 0.8MH y 1.6MH, para SB-F1, SB-F2 y SB-F3, respectivamente.

5.2 Resultados y discusión de reometría tradicional

Con la finalidad de evaluar el comportamiento reológico de las disoluciones de PVB descritas en el capítulo anterior y determinar la concentración apropiada para la manufactura de las películas delgadas, tanto para el PVB virgen (en ausencia de sal precursora y óxido de hierro), como para el material híbrido precursor PVB-Fe(II), en esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de la evaluación reológica de las disoluciones de la tablas 4.2 y 4.3, respectivamente.

En la figura 5.1 se presenta el reograma obtenido para el PVB en disolución con THF, para cuatro concentraciones en peso de PVB, a una temperatura constante de 25°C. Se observa que en todos los casos (5, 10, 15 y 20% wt) a

bajas tasas de deformación (entre 10^{-3} y 10^{-1} s^{-1}) la viscosidad (η) permanece casi constante, por lo que podemos asumir que en este intervalo de $d\gamma/dt$ el comportamiento reológico es de tipo newtoniano; en tanto a tasas de deformación mayores a 10^{-1} s^{-1} , la viscosidad disminuye considerablemente cuando la tasa de deformación aumenta, lo que corresponde a un comportamiento de tipo pseudoplástico.

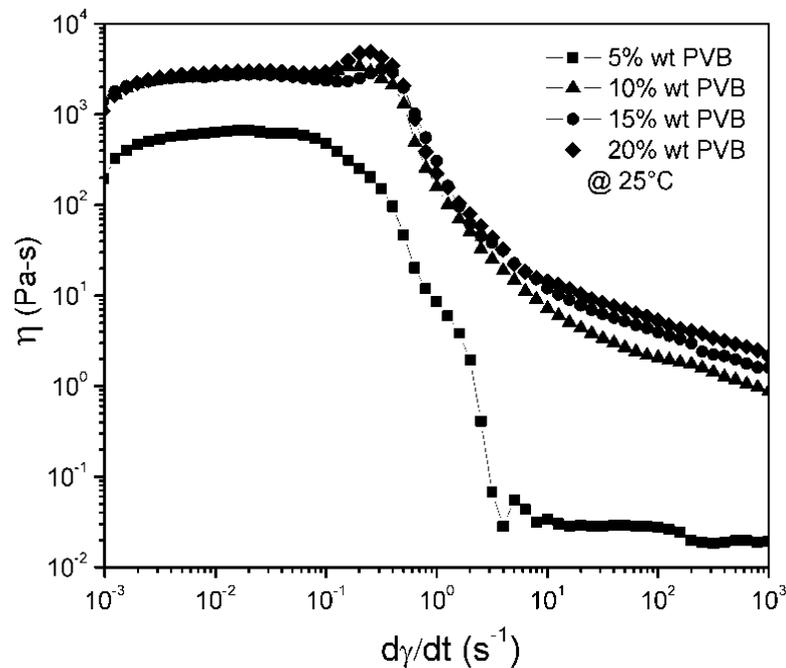


Figura 5.1. Reograma de PVB en disolución, en función de la tasa de deformación.

La pseudoplasticidad para el PVB en disolución en THF se puede explicar si consideramos las tasas de formación y ruptura de interacciones físicas entre las macromoléculas del PVB y el desenmarañamiento de las mismas; la presencia de dichas interacciones físicas y los posibles enmarañamientos entre las cadenas poliméricas son los responsables de la viscosidad de la disolución polimérica. En ausencia de esfuerzo de corte, la disolución polimérica se encuentra en un estado aleatorio de “equilibrio”, como el de la figura 5.2a, en el cual la movilidad en las cadenas del polímero, producida por efecto de la temperatura, conduce a un descenso importante en la tasa de formación de

interacciones físicas entre las distintas cadenas poliméricas de PVB, siendo el resultado neto nulo.

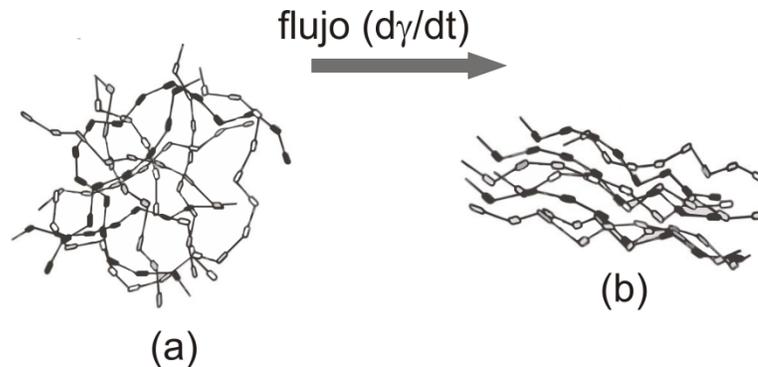


Figura 5.2. Esquema de PVB en disolución: (a) cadenas poliméricas enmarañadas, sin presencia de esfuerzos cortantes, (b) flujo del PVB cuando se aplica esfuerzo de corte.

Cuando comienza a actuar una carga mecánica externa sobre el polímero se produce un esfuerzo de corte en la disolución polimérica, lo que genera una mayor destrucción de las interacciones físicas entre las cadenas poliméricas de PVB; al mismo tiempo, la movilidad térmica es capaz de compensarlas creándolas, dando lugar a cambios apenas observables en la viscosidad del PVB en disolución con THF.

Sin embargo, si el esfuerzo de corte continúa incrementándose, se puede alcanzar un escenario a partir del cual se destruyen más interacciones de las que se crean, dando lugar a una pérdida de la estructura presente. Aunado a esto, se produce también un desenmarañamiento y una alineación de las cadenas poliméricas, lo que genera una mayor separación entre ellas (figura 5.2b), siendo el resultado neto de ambos efectos un descenso en la viscosidad de la disolución polimérica de PVB (pseudoplasticidad).

A medida que la concentración de solvente aumenta, existe una disminución global en las curvas de viscosidad mostradas en la figura 5.1, tanto en la región newtoniana como en la pseudoplástica. La facilidad para deformar muestras de PVB se incrementa a medida que aumenta la concentración de solvente, lo que

disminuye evidentemente la concentración de PVB. De acuerdo con la figura 5.1, las curvas de η versus $d\gamma/dt$ para las formulaciones 10, 15 y 20% wt de PVB aumentan globalmente conforme aumenta la concentración de PVB, sin embargo dichos incrementos no son significativos, mientras que la formulación con menor cantidad de PVB (5% wt) presenta una disminución considerable de la viscosidad. Por esta razón se seleccionó la formulación con 10% wt de PVB, pudiéndose también haber utilizado las formulaciones con 15 o 20% wt de PVB.

De igual forma, en estas curvas se observa la presencia de un pico para las disoluciones de 10, 15 y 20% wt de PVB, alrededor de una tasa de deformación de 0.3 s^{-1} , lo cual puede ser interpretado, de acorde con lo reportado en la literatura [42, 54, 55], con fenómenos muy particulares denominados “polímeros asociativos”, los cuales consisten en largas cadenas hidrofílicas con ciertas unidades estructurales hidrofóbicas, cuando se encuentran en disolución con solventes de constante dieléctrica aproximada a la correspondiente del H_2O , ~ 79 . En concentraciones menores a 90% wt, el material polimérico empleado en este trabajo, el PVB, posee características típicas de un polímero asociativo, ya que cuenta con grupos acetatos e hidroxilos hidrofílicos, y grupos butirales hidrofóbicos, cuando se encuentra en disolución con el solvente THF de naturaleza eléctrica polar (constante dieléctrica= 7.6). Este fenómeno se relaciona con el incremento de asociaciones intramoleculares y el decremento de asociaciones intermoleculares. Cuando se incrementa la tasa de deformación, estas últimas decrecen, debido al aumento progresivo de la tasa de deformación que da pie al flujo por parte de las cadenas poliméricas de PVB en disolución.

Por otra parte, debido a que las mediciones experimentales de la viscosidad en función de la tasa de deformación no permiten cuantificar la parte elástica de las disoluciones de PVB, lo cual es fundamental para definir el proceso de manufactura de películas delgadas de PVB y PVB-Fe(II), se consideró como alternativa en este trabajo evaluar el G^* y la η^* ; la principal característica de

estas propiedades reológicas es que a través de su deconvolución es posible separar la parte elástica y la parte viscosa de las disoluciones poliméricas.

En las figuras 5.3 a 5.5 se muestran los resultados de la viscosidad compleja, η^* , y sus respectivas componentes, la parte elástica (η'') y la parte viscosa (η'), para las cuatro disoluciones de PVB, en función de la frecuencia angular ω , a una temperatura constante de 25°C. Es importante mencionar que estas componentes (η' y η'') son calculadas a partir del G^* y su respectiva deconvolución en G' y G'' , tal y como se describió en el capítulo 3.

En la figura 5.3 se observa que el valor de $|\eta^*| = [(\eta')^2 + (\eta'')^2]^{1/2}$ se incrementa globalmente conforme aumenta la concentración en peso de PVB y, a su vez, este valor de $|\eta^*|$ disminuye cuando aumenta la frecuencia angular (ω) del estímulo mecánico aplicado. Esto corrobora el comportamiento pseudoplástico de las disoluciones de PVB, tal como se manifestó en los resultados de la figura 5.1.

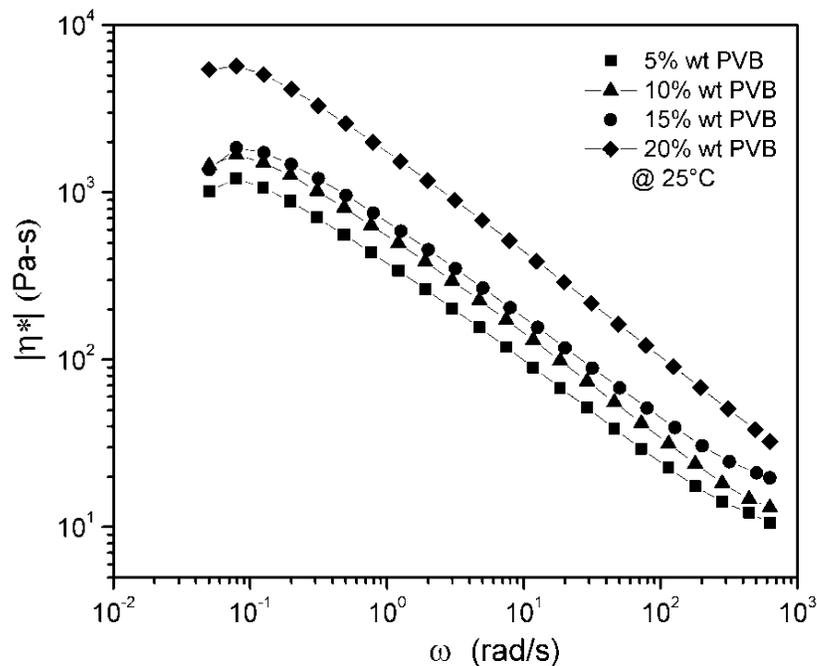


Figura 5.3. Viscosidad $|\eta^*|$ del PVB en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

El gráfico mostrado en la figura 5.4 muestra la parte real de η^* , (η'), la cual representa la componente viscosa de las disoluciones poliméricas, mientras que la figura 5.5 muestra la parte imaginaria de η^* , (η''), la cual está asociada a la parte elástica.

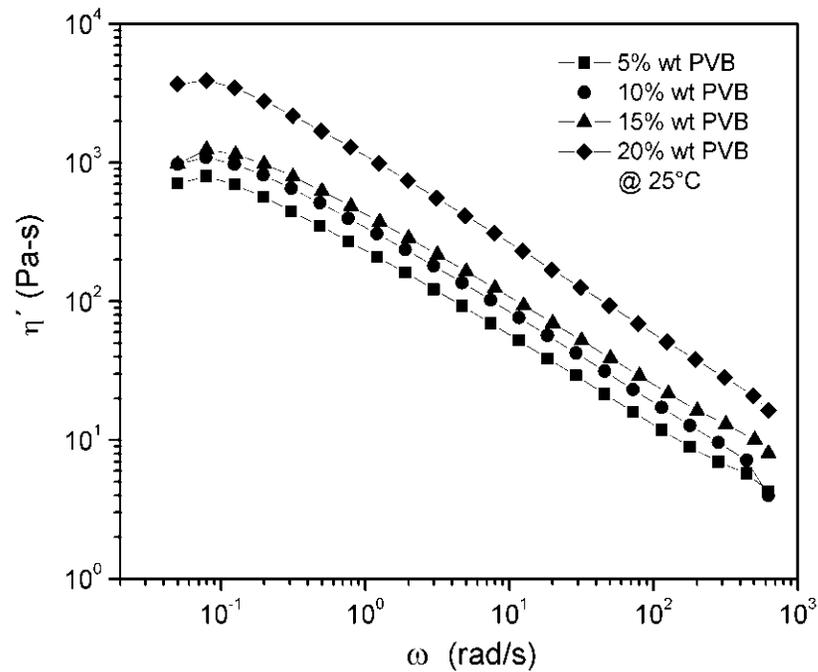


Figura 5.4. Parte real de la η^* del PVB en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

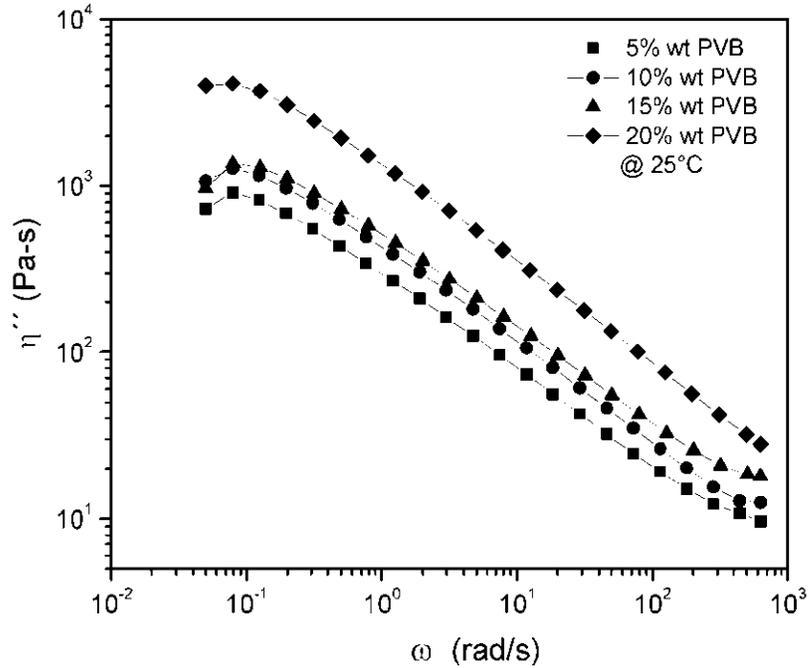


Figura 5.5. Parte imaginaria de la η^* del PVB en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

A partir de estos resultados, se concluye que aunque las disoluciones de PVB macroscópicamente presentan una apariencia líquida, la componente elástica está presente, y su valor es muy próximo a la componente viscosa. Esto es fundamental debido a que, según el proceso de manufactura de películas delgadas, es importante considerar la parte elástica y la parte viscosa del PVB, que para el caso de la concentración seleccionada de 10% wt de PVB la parte elástica y la parte viscosa llegan a tener la misma importancia. Cuando la parte elástica es muy superior a la parte viscosa el material deformado tiene una fuerte tendencia a recuperar su forma original, lo que impide formar películas delgadas mediante un proceso de laminación por ejemplo.

Después de haber sido seleccionada la formulación de 10% wt de PVB para el proceso de síntesis del material híbrido precursor, se obtuvieron películas delgadas del material híbrido precursor o PVB-Fe(II), siendo este la combinación íntima de la disolución de 10% wt de PVB con la sal precursora FeCl_2 .

Con la finalidad de evaluar el efecto del comportamiento reológico de la disolución 10% wt de PVB al adicionarle la sal FeCl_2 , se llevaron a cabo mediciones experimentales de la η^* para las muestras definidas en la tabla 4.2. Estas mediciones experimentales se realizaron a una temperatura constante de 25°C . Los resultados obtenidos se muestran en las figuras de la 5.6 a la 5.8. Estas gráficas muestran que los valores de $|\eta^*|$, η' y η'' disminuyen conforme aumenta la frecuencia angular ω , es decir se mantiene el comportamiento pseudoplástico.

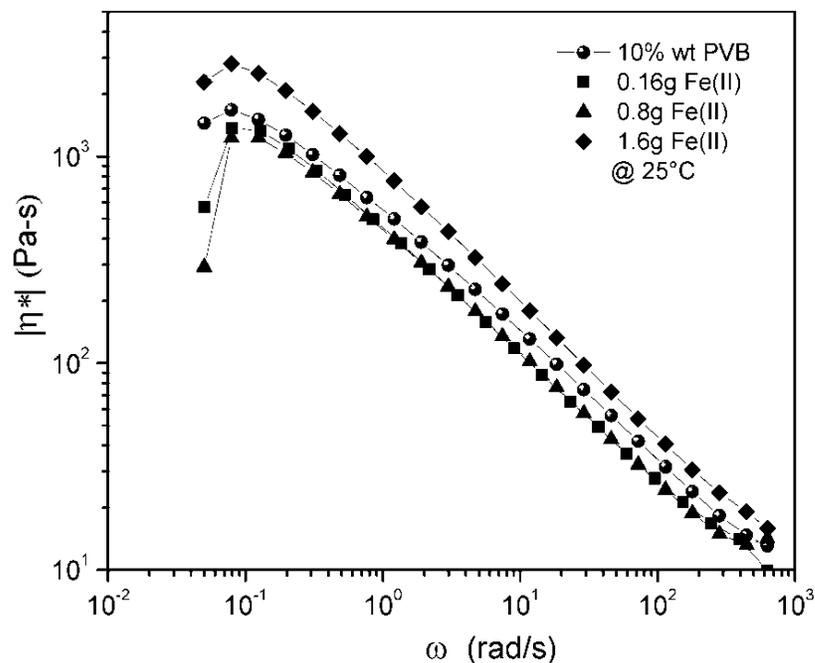


Figura 5.6. Viscosidad $|\eta^*|$ del PVB y PVB-Fe(II) en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

En la figura 5.6 se observa que al agregar la sal precursora (FeCl_2) al PVB disminuye el valor de la viscosidad para las concentraciones 0.8 y 0.16g de FeCl_2 (Fe(II)), pero al utilizar una concentración de 1.6g de FeCl_2 (relación 50/50 en peso PVB-sal precursora, sin tomar en cuenta el solvente), el valor de la viscosidad aumenta; todo esto en base a la curva de $|\eta^*|$ de 10% wt de PVB

de la figura 5.3. Una de las posibles causas de que a bajas concentraciones de sal precursora en la disolución polimérica de PVB disminuya el valor global de la viscosidad, es que el solvente juega un papel importante en este efecto. En este sentido, al utilizar la relación 50/50 PVB-Fe(II), la sal precursora se vuelve más importante en la modificación del valor de $|\eta^*|$ comparado con el efecto que produce el solvente THF.

Igualmente, de la curva de $|\eta^*|$ (figura 5.6) se puede señalar que el comportamiento de tipo pseudoplástico es producto del rompimiento de enlaces físicos por la generación de esfuerzos de corte durante el ensayo. Estos enlaces se suscitan como posibles interacciones de los iones de Fe^{+2} y Cl^{-1} (como producto de la solvatación de la sal precursora FeCl_2 en el solvente THF) con grupos funcionales presentes en las cadenas de PVB (hidroxilos, acetilos y acetales), así como interacciones físicas que se promueven entre las cadenas poliméricas de PVB en disolución.

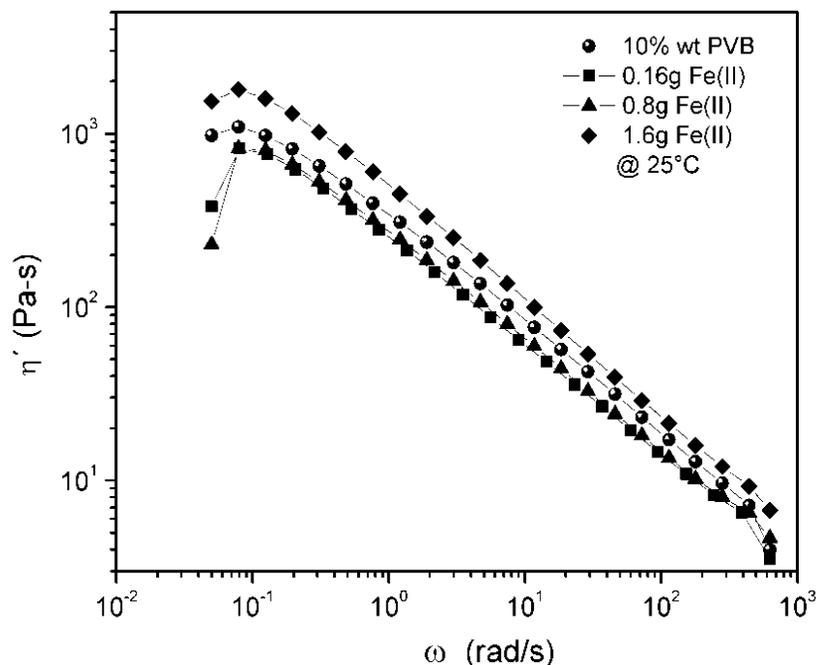


Figura 5.7. Parte real de la η^* del PVB y PVB-Fe(II) en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

Por otra parte, la deconvolución de η^* en sus componentes η' y η'' , para cada una de las muestras estudiadas de PVB-Fe(II), permite obtener la parte viscosa y la parte elástica, correspondiendo estos resultados a las figuras 5.7 y 5.8, respectivamente. Se puede observar que estas curvas no presentan diferencias significativas una con respecto a la otra. Esto implica que la parte elástica y la parte viscosa de las disoluciones llegar a tener la misma importancia, de igual forma como se manifestó para las disoluciones de PVB.

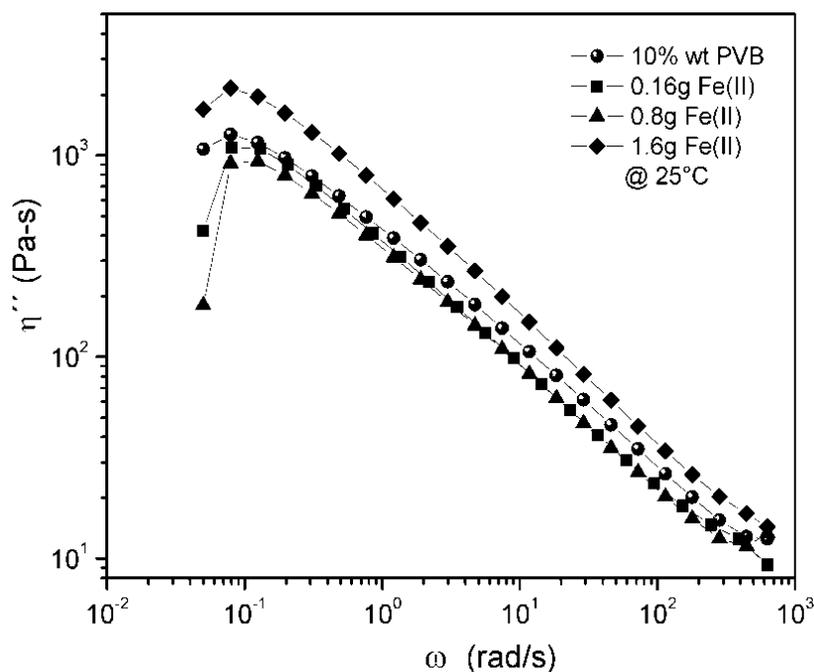


Figura 5.8. Parte imaginaria de la η^* del PVB y PVB-Fe(II) en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

Una vez terminadas las pruebas reológicas, se procedió a la manufactura de películas delgadas del material híbrido precursor. Posteriormente el material híbrido precursor fue sometido a un tratamiento químico para la obtención del material híbrido PVB-Fe₂O₃. En los siguientes apartados se presentan resultados de la caracterización estructural, morfológica y dieléctrica para el PVB-Fe(II) y el PVB-Fe₂O₃.

5.3 Resultados y discusión de espectroscopia de infrarrojo

En esta sección se describen y discuten los resultados obtenidos mediante FTIR. Las muestras analizadas fueron: PVB virgen, el material híbrido precursor y el material híbrido sintetizado. Con estos resultados se identifican los principales modos de vibración de los grupos químicos del PVB, la manera en cómo se ven afectados dichos modos de vibración cuando interaccionan con la sal precursora de FeCl_2 en el material híbrido precursor, y cómo se modifican los modos de vibración del PVB en el material híbrido magnético, el cual presumiblemente está formado por nanopartículas de óxido de hierro dispersas en el PVB.

En este punto es importante identificar a los principales grupos químicos que conforman la estructura química del PVB: acetales, hidroxilos y acetilos, los cuales se identifican en la figura 5.9. Estos grupos químicos se consideran fundamentales pues son responsables de la formación de posibles puentes de hidrógeno o interacciones físicas con el Fe^{2+} (Fe(II)) y las partículas de óxido de hierro.

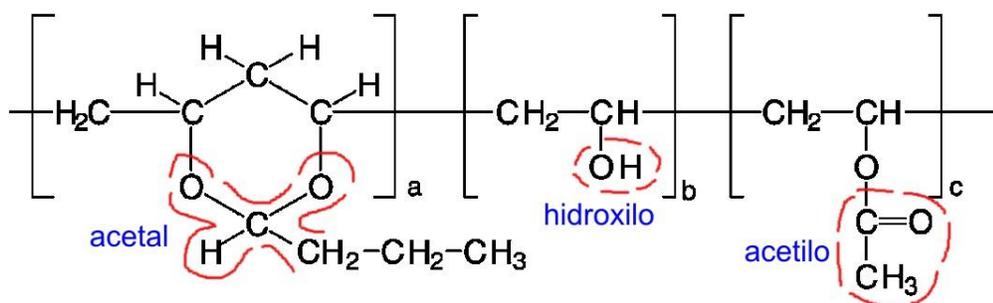


Figura 5.9. Estructura química del PVB. La unidad repetitiva con subíndice **a** corresponde al grupo butiral, la unidad con subíndice **b** al grupo alcohol y la unidad con subíndice **c** al grupo acetato.

En los gráficos de las figuras 5.10 a la 5.13 se muestran los resultados correspondientes a las muestras de PVB virgen, de los materiales híbridos precursores PVB-Fe(II) y los materiales híbridos sintetizados.

La figura 5.10 muestra el espectro de infrarrojo (IR) correspondiente al PVB virgen, el cual coincide con lo reportado en la literatura [13, 40, 56, 57]. En esta figura se aprecia la banda característica del modo de vibración de estiramiento del -OH a 3492 cm^{-1} , el estiramiento de la banda asociada al grupo C=O a 1739 cm^{-1} , así como los modos de vibración de estiramiento simétrico y asimétrico de las bandas C-H a 2872 cm^{-1} y 2957 cm^{-1} , respectivamente.

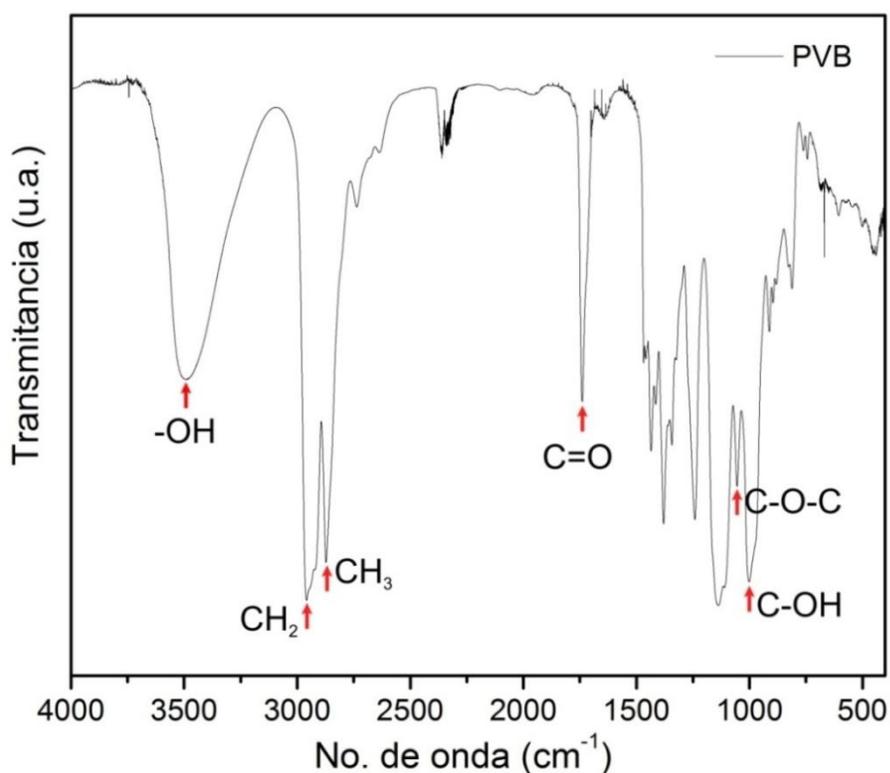


Figura 5.10. Espectro de infrarrojo obtenido para el PVB virgen.

En el proceso de síntesis del material híbrido precursor (PVB-Fe(II)), el PVB se combina con la sal precursora FeCl_2 , por lo que se evaluaron tres muestras con diferente concentración de sal precursora. En estas muestras, los iones de la sal precursora (principalmente Fe^{+2}) deben estar dispersos en el PVB. La

interacción de estos iones con los grupos químicos del PVB modifican los modos de vibración mostrados en la figura 5.10.

En la tabla 5.1 se presentan los valores de los números de onda correspondientes a cada una de las bandas del espectro IR para el PVB virgen, y para tres muestras de material híbrido precursor con tres concentraciones diferentes de sal precursora.

Tabla 5.1. Asignación de bandas de absorción de infrarrojo para el PVB y materiales precursores PVB-Fe(II).

Grupo funcional	Vibración	Posición en cm^{-1}			
		PVB	0.16Fe(II)	0.8Fe(II)	1.6Fe(II)
OH	Estiramiento	3492	3469	3386	3383
CH ₂	Estiramiento asimétrico C-H	2957	2957	2958	2958
CH ₃	Estiramiento simétrico C-H	2872	2872	2872	2873
C-OH	Estiramiento	1054, 1001	1053, 999	1053, 992	1053, 987
C=O	Estiramiento	1739,1644, 1379,1240	1738,1643, 1379,1240	1736,1641, 1380,1242	1708,1631, 1380,1243
C-O-C	Éter cíclico	1137,912, 811,668, 448	1137,912, 811,668, 447	1138,911, 812,667, 447	1138,911, 810,667, 447
C-H	Balanceo	761	759	761	761
C-H	Flexión	1434	1434	1434	1435

Los modos de vibración asociados con los grupos químicos CH₂, CH₃, C=O, C-O-C y CH prácticamente no muestran corrimiento alguno, lo que se traduce en que los iones de la sal precursora no interaccionan con estos grupos químicos de una manera importante. Por el contrario, el modo de vibración de los grupos químicos OH y C-OH sí se ven afectados cuando se adiciona la sal precursora al PVB. Estas bandas tienen un corrimiento hacia números de onda menores. Estos corrimientos de bandas corroboran que los iones de la sal precursora FeCl₂ se encuentran disueltos en la matriz polimérica de PVB en las muestras del material híbrido precursor.

Una vez confirmado que la sal precursora se encuentra disuelta en el PVB para la obtención del material híbrido precursor, estas muestras fueron sometidas al tratamiento químico descrito en el capítulo 4 con la finalidad de sintetizar *in situ* nanopartículas de óxido de hierro en la matriz polimérica de PVB. Cada una de estas muestras del material híbrido magnético también fueron analizadas mediante FTIR con la finalidad de identificar las bandas asociadas a cada uno de sus modos de vibración, para posteriormente comparar dichas bandas con las del PVB virgen.

Tabla 5.2. Asignación de bandas de absorción de infrarrojo para el PVB y materiales híbridos MH.

Grupo funcional	Vibración	Posición en cm^{-1}			
		PVB	0.16MH	0.8MH	1.6MH
OH	Estiramiento	3492	3465	3449	3441
CH ₂	Estiramiento asimétrico C-H	2957	2957	2957	2957
CH ₃	Estiramiento simétrico C-H	2872	2872	2872	2872
C-OH	Estiramiento	1054, 1001	1053, 1000	1054, 1000	1054, 1000
C=O	Estiramiento	1739,1643, 1379,1240	1738,1639, 1378, 1240	1738, 1644, 1379,1240	1738, 1641, 1378,1240
C-O-C	Éter cíclico	1137, 912, 811,668, 448	1137, 912, 810,668, 448	1137, 911, 811,668, 446	1136, 911, 810,668, 448
C-H	Balanceo	761	760	759	758
C-H	Flexión	1434	1434	1434	1434
Fe-O	Cristal	No Aplica	479, 582	479, 581	480, 583

La tabla 5.2 es un comparativo de los números de onda de las bandas del PVB virgen y las muestras del material híbrido sintetizado, el PVB-Fe₂O₃. A excepción de los modos de vibración del grupo OH, prácticamente todas las demás bandas no sufren corrimiento alguno, esto se traduce que las partículas de Fe₂O₃ sintetizadas interactúan con el PVB a través de sus grupos OH. Las figuras 5.11, 5.12 y 5.13 muestran los espectros obtenidos para cada una de las

muestras analizadas, en ellas se puede corroborar lo descrito anteriormente en las tablas 5.1 y 5.2.

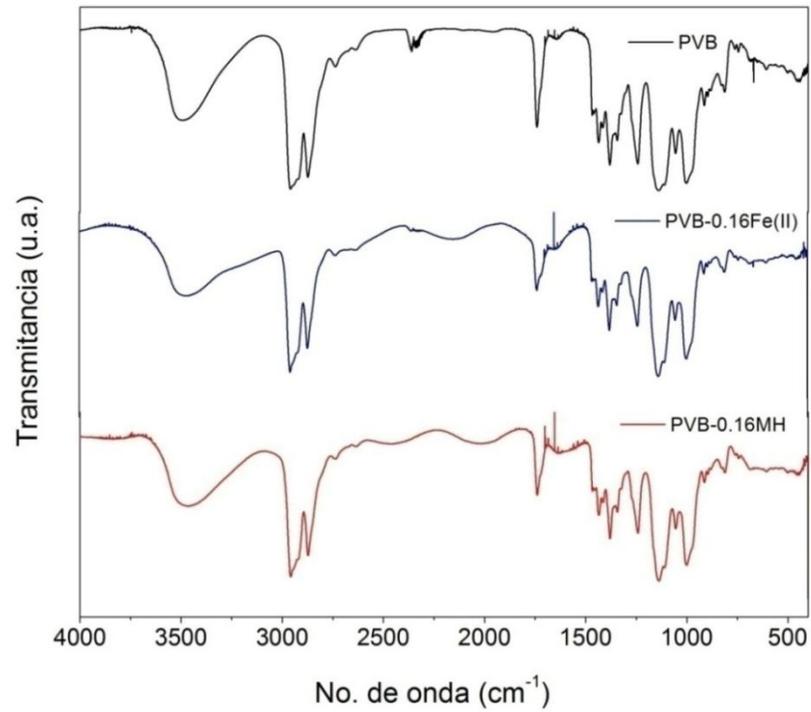


Figura 5.11. Espectro de infrarrojo correspondiente al PVB, PVB-0.16Fe(II) y PVB-0.16MH.

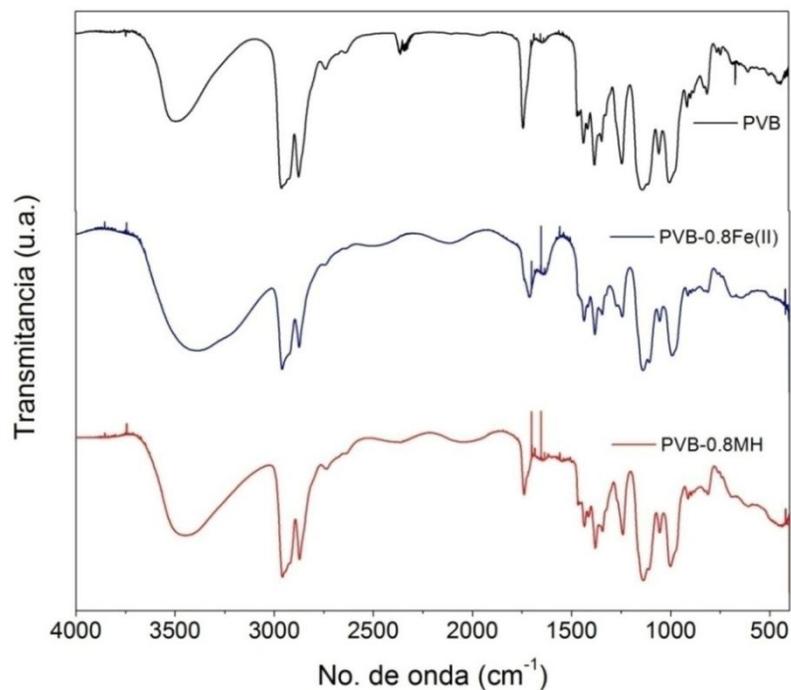


Figura 5.12. Espectro de infrarrojo correspondiente al PVB, PVB-0.8Fe(II) y PVB-0.8MH.

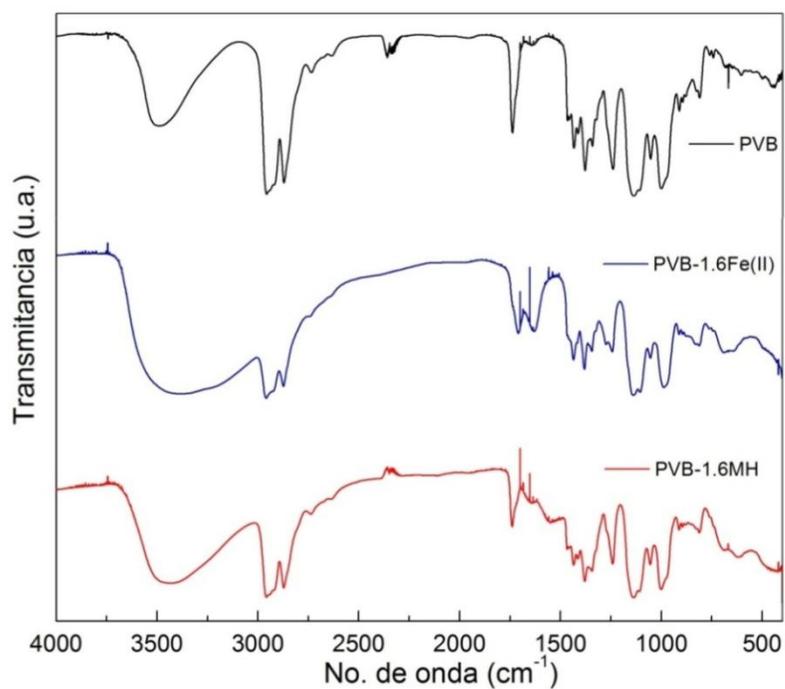


Figura 5.13. Espectro de infrarrojo correspondiente al PVB, PVB-1.6Fe(II) y PVB-1.6MH.

Con la finalidad de corroborar la presencia de nanopartículas dispersas en la matriz polimérica de PVB, las muestras del material híbrido sintetizado fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de transmisión, en la siguiente sección se describen los resultados obtenidos.

5.4 Resultados y discusión de microscopía electrónica de transmisión

La muestra PVB-0.16MH fue caracterizada por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la morfología, el tamaño característico de las partículas de óxido de hierro y su distribución estadística por tamaños característicos. En las figuras 5.14 y 5.15 se muestran las imágenes de TEM obtenidas en campo oscuro. Cualitativamente se puede apreciar una distribución homogénea de partículas en la matriz polimérica de PVB que presumiblemente son de óxido de hierro. La morfología de estas partículas, cuyo tamaño característico se encuentra dentro de la escala nanométrica, es del tipo cuasi-esférico. Esto se corrobora con resultados similares para este tipo de partículas obtenidas a partir del método de síntesis por coprecipitación química [14,15, 58, 59].

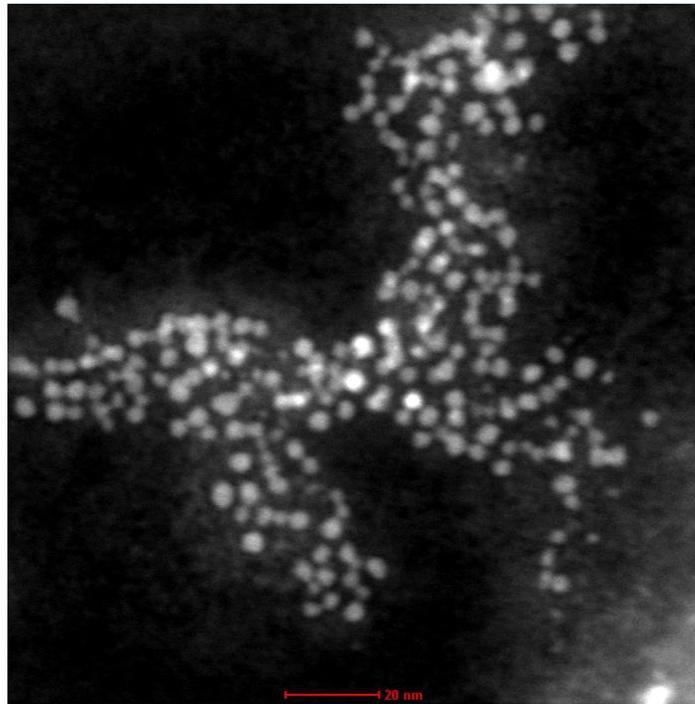


Figura 5.14. Imagen de TEM de material híbrido con nanopartículas de óxido de hierro (escala línea roja= 20 nm).

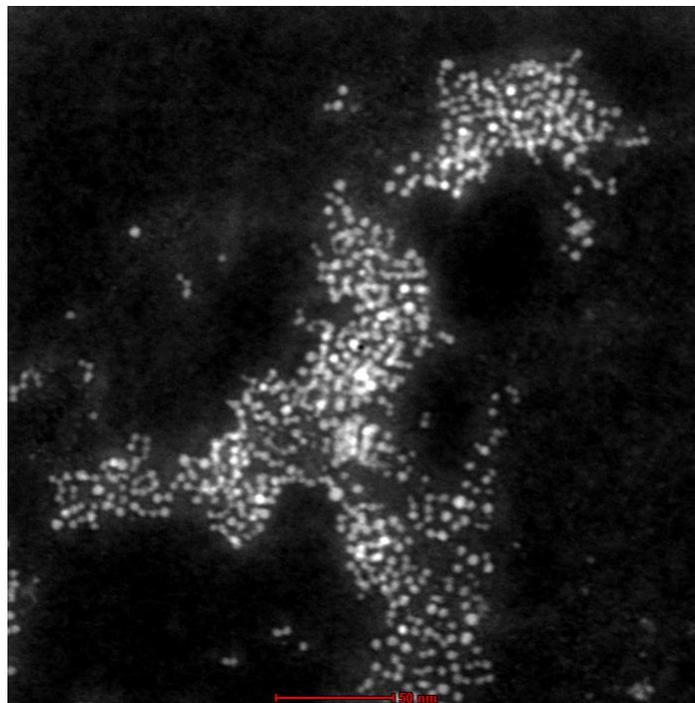


Figura 5.15. Imagen de TEM de material híbrido con nanopartículas de óxido de hierro (escala línea roja= 50 nm).

Por otra parte, en las figuras 5.16, 5.17 y 5.18 se muestran los resultados de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), en el modo campo claro. A partir de estas imágenes se puede identificar de una manera más clara las nanopartículas embebidas en la matriz polimérica de PVB. A partir de estas imágenes se midió el tamaño característico (diámetro estadístico) de aproximadamente 120 nanopartículas, con lo cual se obtuvo el histograma de frecuencias de tamaños, presentado en la figura 5.19. El diámetro característico para las nanopartículas corresponde a un valor de 5.5 nm, obteniéndose partículas en el rango de 3-10 nm.

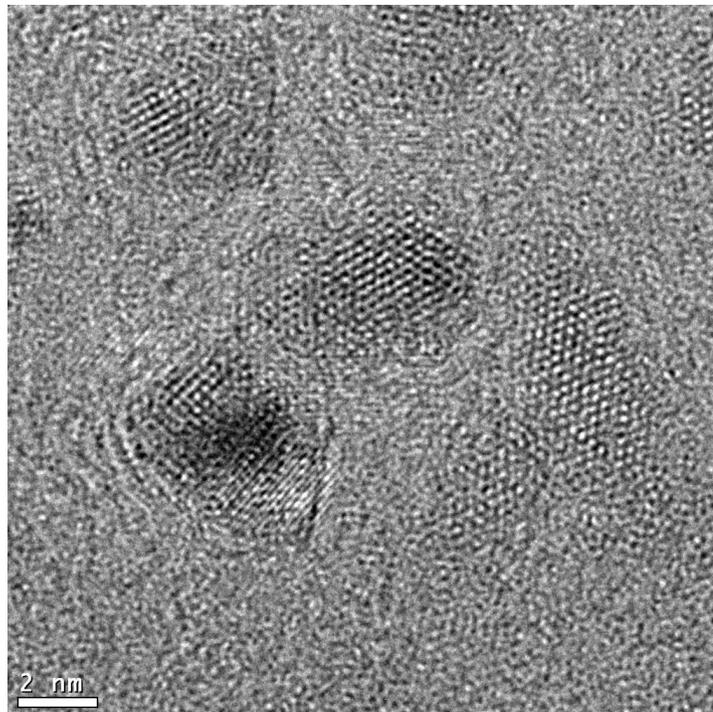


Figura 5.16. Imagen de HRTEM mostrando nanopartículas de óxido de hierro (escala 2 nm).

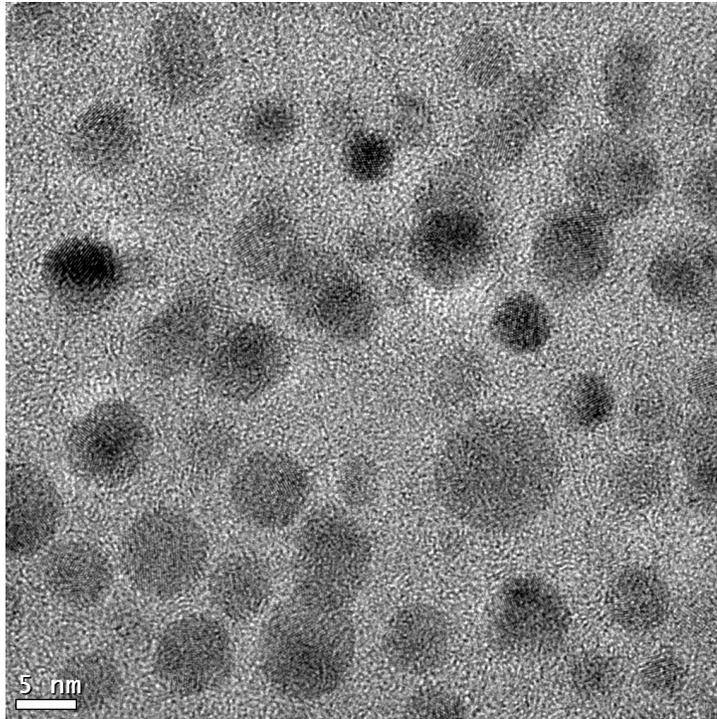


Figura 5.17. Imagen de HRTEM mostrando nanopartículas de óxido de hierro (escala 5 nm).

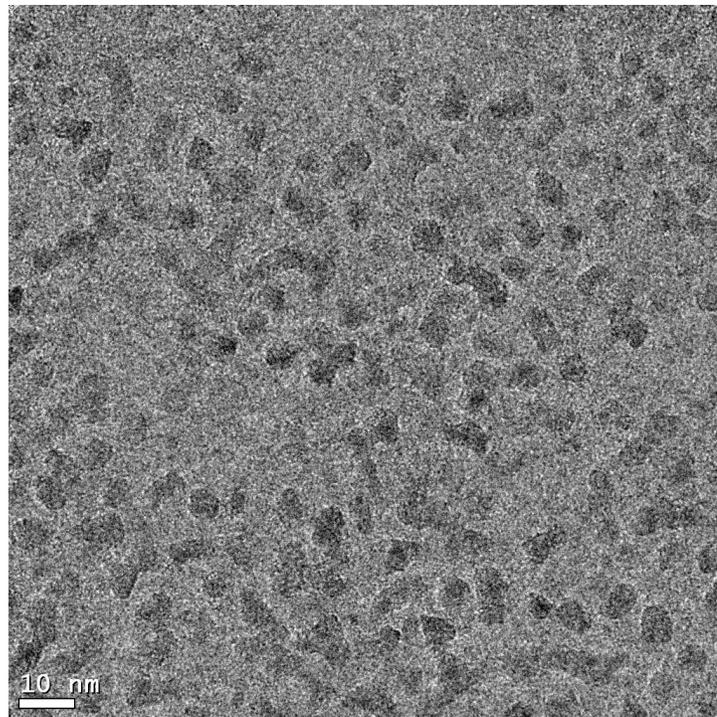


Figura 5.18. Imagen de HRTEM mostrando nanopartículas de óxido de hierro (escala 10 nm).

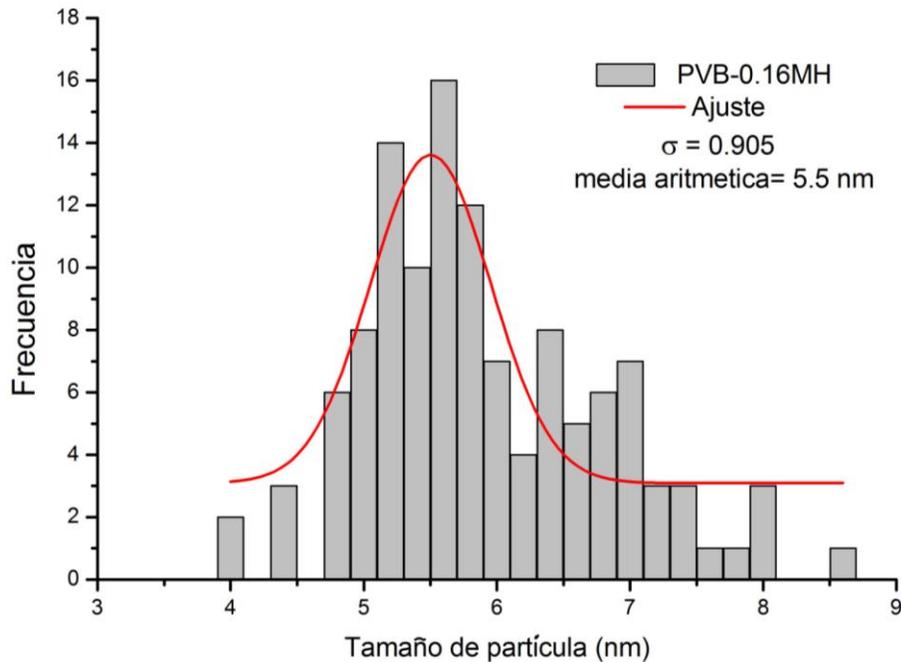


Figura 5.19. Histograma de frecuencias de un conteo de 120 nanopartículas de óxido de hierro.

Una vez que ha sido observado el carácter nanométrico de las partículas sintetizadas *in situ* en el PVB, así como la distribución homogénea de las mismas, las muestras de dicho material híbrido fueron estudiadas en cuanto a sus propiedades magnéticas, para de esta manera corroborar si las nanopartículas sintetizadas son de óxido de hierro. En la siguiente sección se describen los resultados obtenidos a partir de las pruebas magnetoreológicas.

5.5 Resultados y discusión de magnetoreología

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de magnetoreología realizada al material híbrido obtenido. Este resultado se considera fundamental, pues en la literatura se reporta que una de las propiedades más interesantes que presentan las partículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) es su comportamiento

magnético, es decir, presentan una sensibilidad (respuesta) ante la aplicación de un campo magnético externo.

Primeramente se realizó un estudio cualitativo del comportamiento magnético de la película del material híbrido sintetizado. En la figura 5.20 se muestra la respuesta reológica del material híbrido ante la aplicación de un campo magnético externo. La respuesta es una deformación de la película, la cual se encuentra en posición de cantiléver; cuando un imán de geometría cilíndrica se aproxima a la película, ésta es atraída hacia él.



Figura 5.20. Fotografías mostrando la deformación de la película de material híbrido sin y con aplicación de campo magnético externo.

La figura 5.20 es una evidencia cualitativa de que las nanopartículas sintetizadas *in situ* en la matriz polimérica de PVB, son de óxido de hierro. Las pruebas magnetoreológicas que se llevaron a cabo posteriormente también corroboran dicho resultado.

Para realizar este estudio magnetoreológico, se preparó un ferrofluido a partir del material híbrido (PVB-1.6MH), el cual se pulverizó, siendo este polvo posteriormente suspendido en un líquido portador (aceite vegetal y ácido oleico), para posteriormente medir la viscosidad del ferrofluido a diferentes campos magnéticos aplicados. La medición se realizó en un reómetro rotacional

Anton Paar MCR301 de platos paralelos, al cual se le incorporó un módulo magnético MRD-70/1T.

La figura 5.21 es la curva de viscosidad obtenida para la muestra de ferrofluido que fue preparada a partir del material híbrido mostrado en la figura 5.20. Las curvas de viscosidad se obtuvieron en función de la tasa de deformación, para diferentes magnitudes de la corriente eléctrica que genera un campo magnético en dirección perpendicular al flujo. Se observa como el valor de viscosidad de la muestra se incrementa conforme aumenta el campo magnético. A su vez, a altas tasas de deformación ($10 - 100 \text{ s}^{-1}$) el ferrofluido tiende a presentar un comportamiento newtoniano, el cual está relacionado con la naturaleza del líquido portador utilizado, a excepción de la aplicación de 2 A el cual es descendiente. Esto último presumiblemente puede ser asociado a que el ferrofluido al interactuar con el campo magnético debe generar una estructura tal que, al incrementarse la tasa de corte, se favorece el fenómeno de pseudoplasticidad (*shear thinning*).

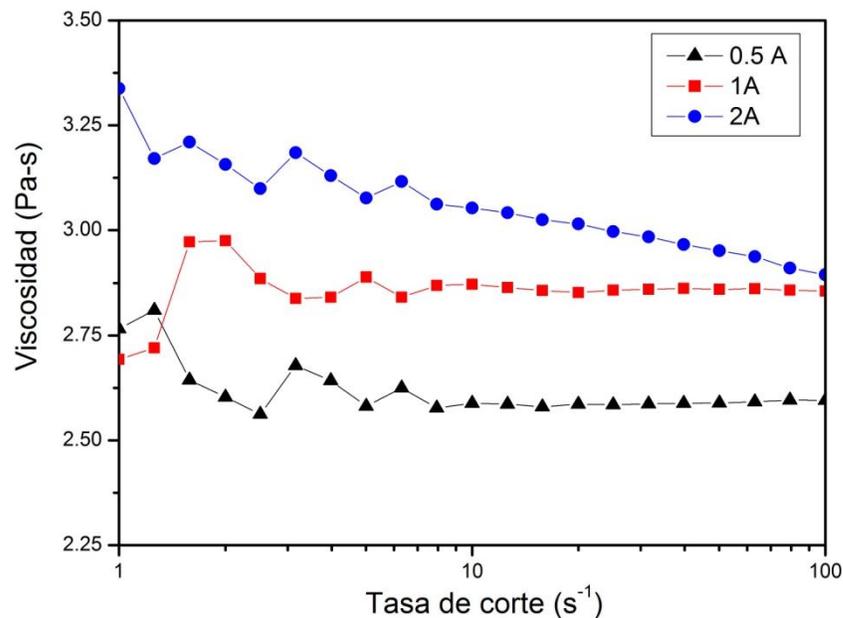


Figura 5.21. Curva de viscosidad del ferrofluido, en función de la tasa de corte y corriente eléctrica empleada.

Por otra parte, está reportado que el mecanismo físico detrás del comportamiento magnetoreológico, es que el campo magnético induce la polarización y orientación en cada partícula magnética distribuida aleatoriamente en el fluido, y como resultado se tienen fuerzas de interacción entre las partículas de la suspensión que conducen a la formación de agregados de partículas alineadas en la dirección del campo (formación de estructura fibrilar o tipo cadena). Como consecuencia de lo anterior, la aplicación de fuerzas cortantes al ferrofluido se manifiesta como un incremento en el valor de su viscosidad a medida que la corriente eléctrica que genera el campo magnético aumenta.

Como una especie de valor agregado a este trabajo de tesis, se llevó a cabo el estudio de las propiedades eléctricas del PVB virgen, del material híbrido precursor y del material híbrido PVB-Fe₂O₃. En la siguiente sección se describen los resultados obtenidos.

5.6 Resultados y discusión de análisis dieléctrico dinámico

El estudio del comportamiento dieléctrico del PVB y del material híbrido permitirá inferir entre otras cosas la capacidad polifuncional del material híbrido bajo estudio.

Los resultados obtenidos a partir del análisis dieléctrico dinámico se resumen en las figuras 5.22 a 5.27. La figura 5.22 muestra para varias temperaturas la variación de la parte real de ϵ_r^* del PVB virgen en un intervalo de frecuencias de 20 Hz - 2 MHz, a una temperatura de 115°C. A bajas frecuencias (20 Hz a 4 KHz), ϵ_r' permanece casi constante con una magnitud promedio de 3.15. Posteriormente, en un intervalo de frecuencias de 4 KHz a 1 MHz, ϵ_r' disminuye considerablemente hasta un valor de 2.71. A frecuencias mayores a 1 MHz, ϵ_r'

tiene un aumento importante, el cual está asociado a corrientes eléctricas parásitas en la interfase formada entre el electrodo y la película de PVB.

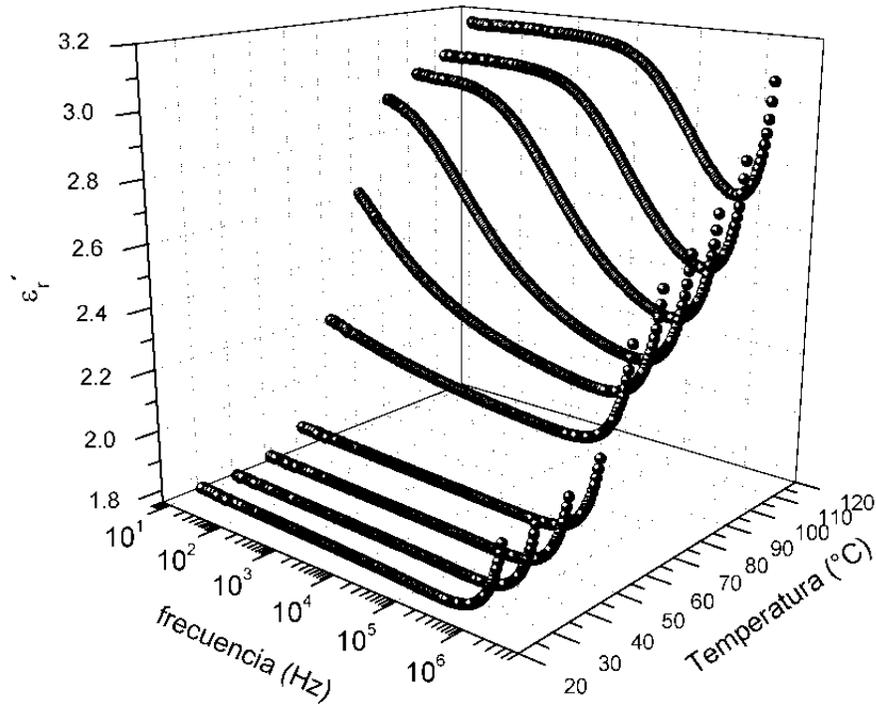


Figura 5.22. Parte real de la permitividad relativa compleja del PVB, en función de la frecuencia y la temperatura.

Por otra parte, los resultados obtenidos de las mediciones experimentales de ϵ_r' a temperaturas inferiores a 115°C, muestran que la curva de ϵ_r' se desplaza hacia las bajas frecuencias. Este comportamiento indica que los movimientos de los dipolos eléctricos asociados al decremento de ϵ_r' cuando la frecuencia aumenta, son procesos térmicamente activados.

Los movimientos térmicamente activados de los dipolos eléctricos que definen a las curvas ϵ_r' de la figura 5.22 se manifiestan de una manera diferente en las curvas $\tan \delta_e$ (ver figura 5.23) en función de la frecuencia, en las cuales se

identifica de manera clara un máximo o pico, que se desplaza hacia las bajas frecuencias a medida que la temperatura disminuye.

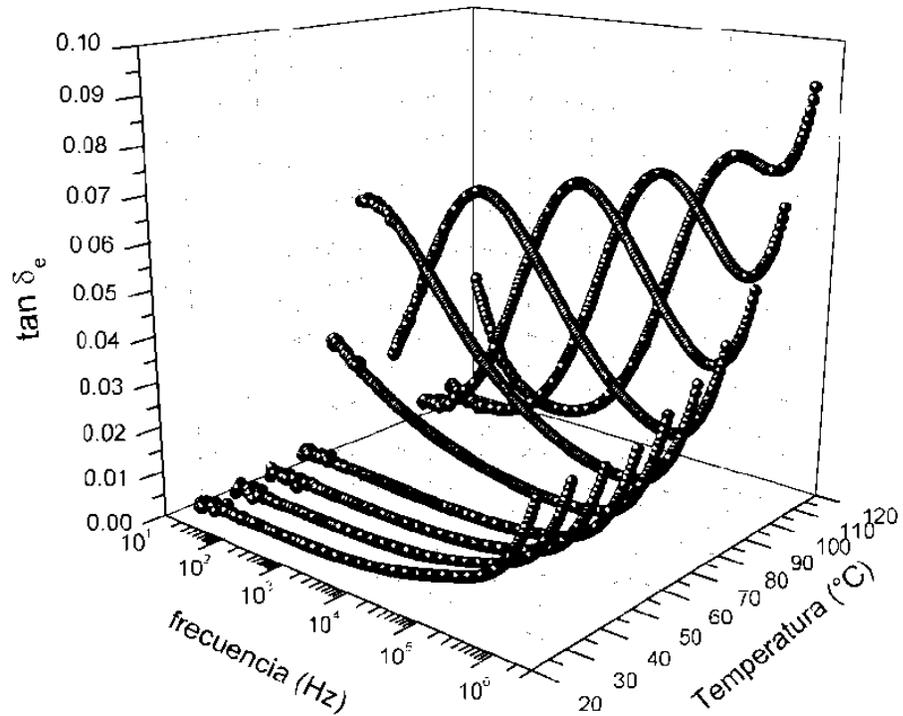


Figura 5.23. $\tan \delta_e$ del PVB, en función de la frecuencia y la temperatura.

De manera particular, se seleccionó la muestra PVB-1.6Fe(II) para el análisis dieléctrico dinámico, cuyos resultados corresponden a las figuras 5.24 y 5.25. El valor de ϵ_r' se muestra en el gráfico de la figura 5.24, para un intervalo de temperatura de 25-115°C, en un amplio intervalo de frecuencias (20 Hz - 2 MHz).

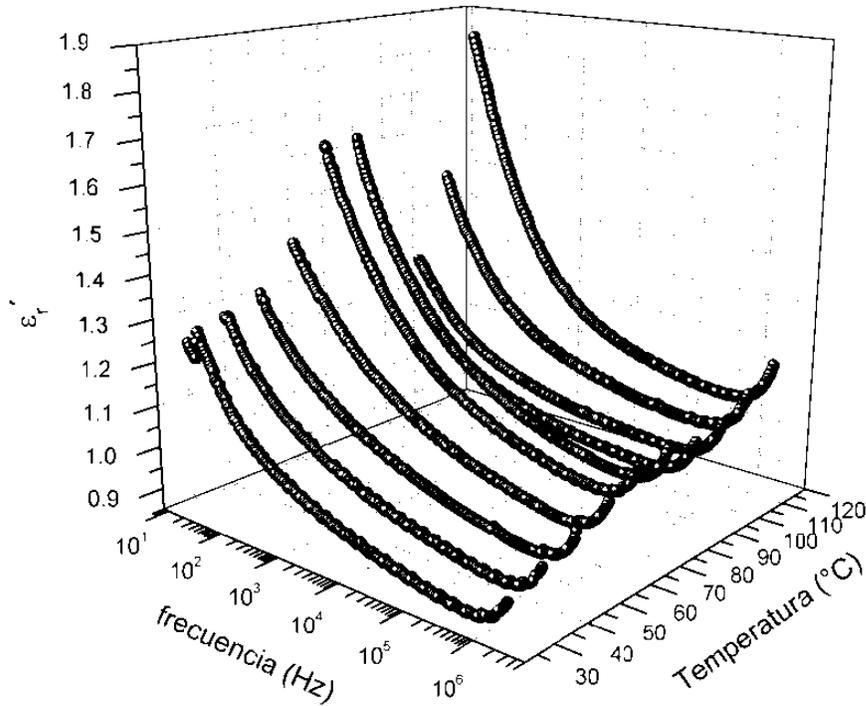


Figura 5.24. Parte real de la permitividad relativa compleja del PVB-1.6Fe(II), en función de la frecuencia y la temperatura.

De manera análoga a lo obtenido en el gráfico 5.22, el valor de ϵ_r' disminuye conforme aumenta la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Sin embargo, el valor de la temperatura tiene otro efecto sobre el valor de ϵ_r' . Este resultado de ϵ_r' para el PVB-1.6Fe(II), en comparación con lo obtenido para el PVB virgen ($\epsilon_r'=3.15$), se puede explicar debido al almacenamiento parcial de cargas eléctricas. A manera de ejemplo, a 115°C , ϵ_r' posee un valor de 1.85 a bajas frecuencias (cercanas a 20 Hz). Esto puede ser asociado a que debido a la presencia de iones de Fe^{+2} y Cl^{-1} , entre las cadenas poliméricas de PVB, e inclusive, interaccionando con grupos funcionales del PVB, se favorece una conducción eléctrica del tipo iónica. A frecuencias mayores a 1 MHz, se presenta nuevamente el fenómeno asociado a corrientes eléctricas parásitas en la interfase del electrodo y la muestra analizada.

Por otra parte, el valor de $\tan \delta_e$ para esta muestra se presenta en la gráfica de la figura 5.25. Si comparamos esta gráfica con lo obtenido para el PVB, la naturaleza de las curvas ha cambiado. En este caso, $\tan \delta_e$, la cual representa la razón entre la carga eléctrica disipada y la carga eléctrica almacenada, disipa más energía a 65°C y 75°C; esto presumiblemente asociado a la transición vítrea de la matriz polimérica de PVB, lo que permite que exista una mayor movilidad molecular y, por ende, favorece una conducción eléctrica tipo iónica.

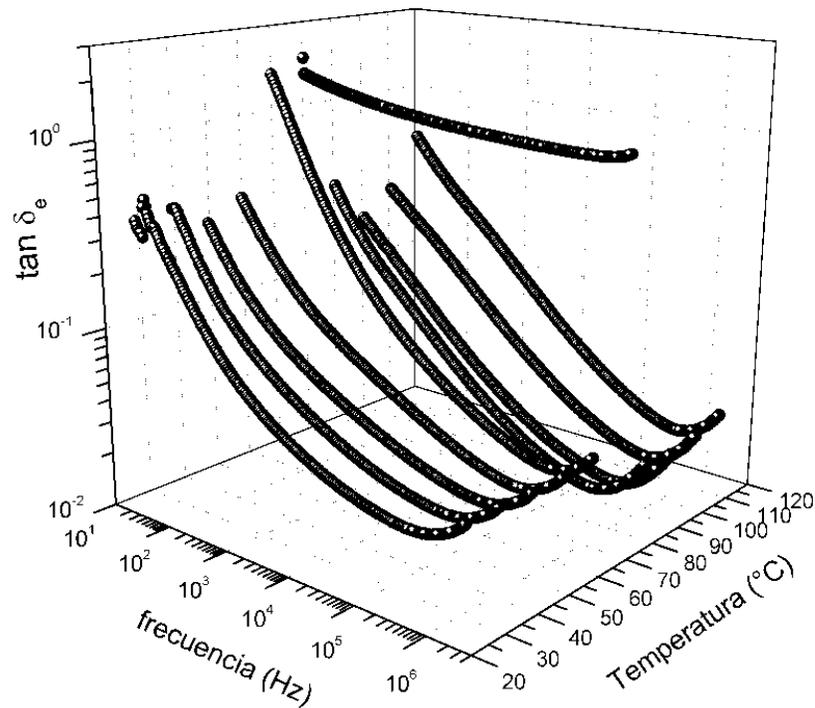


Figura 5.25. $\tan \delta_e$ del PVB-1.6Fe(II), en función de la frecuencia y la temperatura.

La figura 5.26 muestra la parte real de ϵ_r^* de la película de PVB-1.6MH, el material híbrido obtenido, en función de la frecuencia (20 Hz - 2 MHz) y la temperatura (25-115°C). En este gráfico se observa claramente como disminuye el valor de ϵ_r' conforme disminuye la frecuencia. A bajas frecuencias (cercanas a 20 Hz), el valor de ϵ_r' llega a ser superior a 100, para todos los valores de temperatura. En comparación con los valores obtenidos para el PVB y para PVB-1.6Fe(II), con $\epsilon_r' = 3.15$ y 1.85 , respectivamente, la diferencia es

evidente, lo cual es un indicador de que ha aumentado el almacenamiento de carga eléctrica en la muestra. Se puede presumir que este resultado es producto de la formación de las nanopartículas de óxido de hierro dentro de la matriz polimérica de PVB, las cuales contribuyen a la magnitud de ϵ_r' . A altas frecuencias, la magnitud de ϵ_r' es comparable con lo obtenido para el PVB y para PVB-1.6Fe(II). Según reportes en la literatura [60, 61], la presencia de partículas y nanopartículas de óxido de hierro en matrices poliméricas trae un aumento considerable en las propiedades dieléctricas globales.

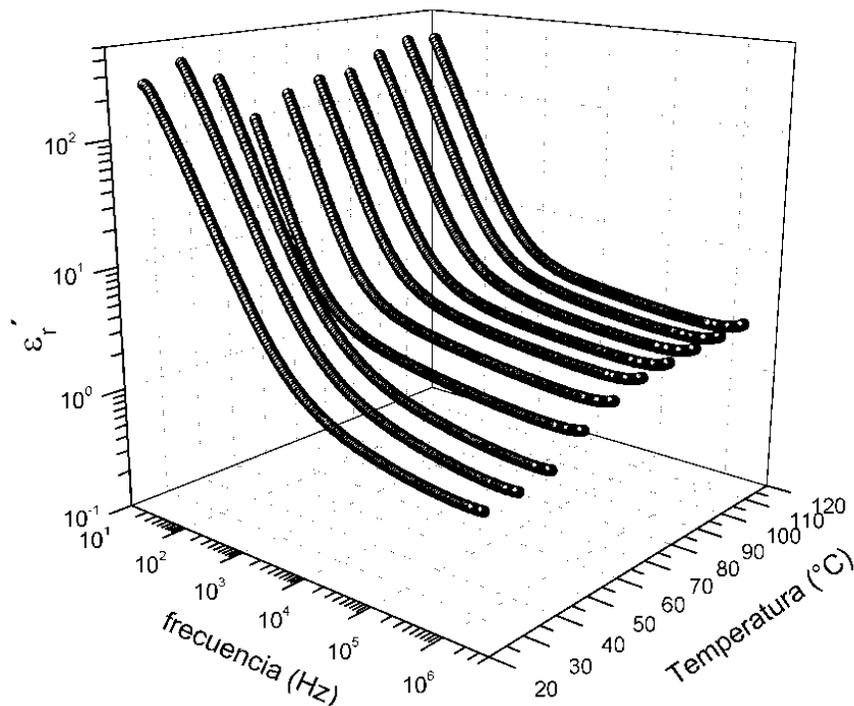


Figura 5.26. Parte real de la permitividad relativa compleja del PVB-1.6MH, en función de la frecuencia y la temperatura.

Por otra parte, la figura 5.27 muestra $\tan \delta_e$ de PVB-1.6MH, en función de la frecuencia (20 Hz - 2 MHz) y la temperatura (25-115°C). En esta figura se observa un máximo o pico en todos los valores de temperatura. La magnitud de estos picos se ve modificada conforme aumenta el valor de temperatura, siendo más visible este efecto a una temperatura de 65°C, la cual llega a corresponder a la transición vítrea del PVB. Esto implica, que el aumento del volumen libre en la muestra, juega un papel importante en el aumento de los grados de libertad

de los dipolos eléctricos del PVB y la respectiva contribución de las partículas de óxido de hierro. Esto último se ve reflejado en las curvas de ϵ_r' de PVB-1.6MH, sabiendo que $\tan \delta_e$ relaciona la disipación/almacenamiento de carga eléctrica, el aumento de una propiedad induce el decremento de la otra.

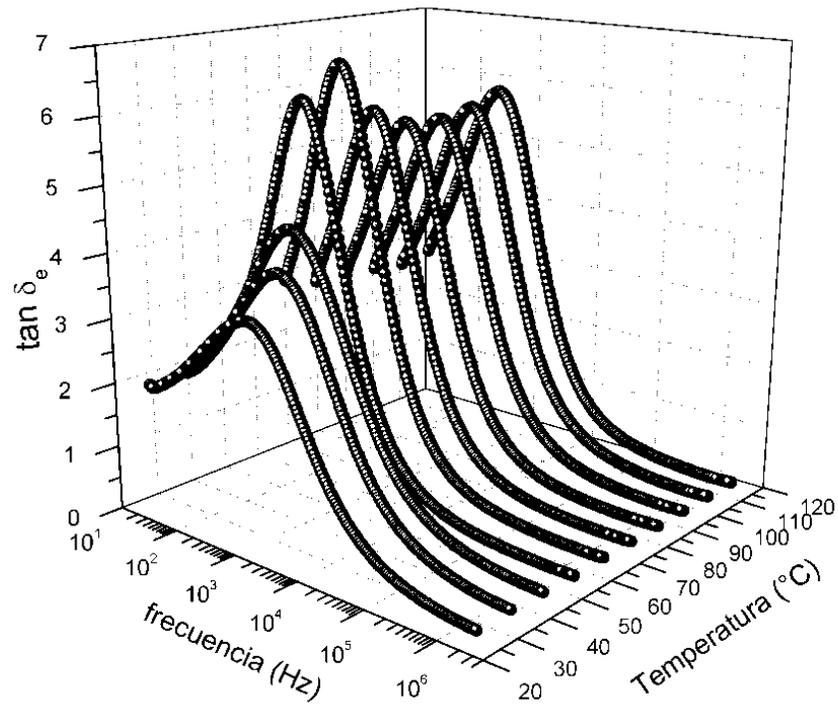


Figura 5.27. $\tan \delta_e$ del PVB-1.6MH, en función de la frecuencia y la temperatura.

A manera de resumen, en la figura 5.28 se presenta la parte real de la ϵ_r^* en función de la temperatura (25-115°C) y a una frecuencia de 20 Hz, para las tres muestras analizadas y presentadas anteriormente: PVB, PVB-1.6Fe(II) y PVB-1.6MH. A partir de estos resultados se puede inferir que la capacidad de almacenamiento de cargas eléctricas predomina en el material híbrido (PVB-Fe₂O₃) en comparación con la muestra de PVB virgen y del material híbrido precursor o PVB-1.6Fe(II). Así mismo, se observa una tendencia por parte de los materiales a que, conforme se incrementa la temperatura, su capacidad de almacenar carga eléctrica también se incrementa, siendo el material híbrido magnético el que mayor capacidad dieléctrica presenta.

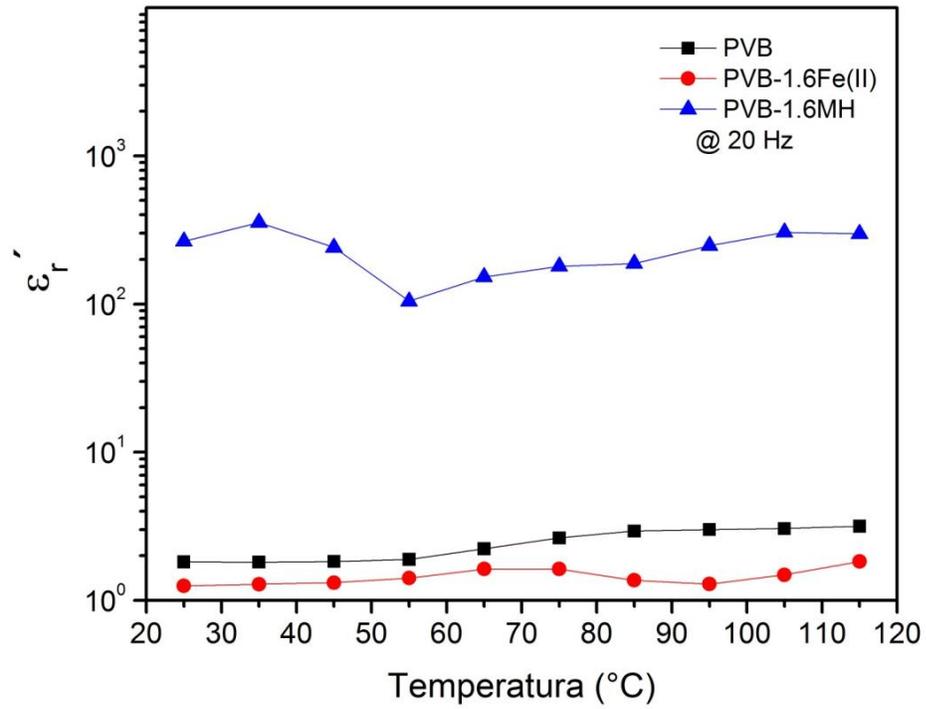


Figura 5.28. Parte real de la permitividad relativa compleja para el PVB, PVB-1.6Fe(II) y PVB-1.6MH, en función de la temperatura.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones

En este trabajo de investigación se sintetizó un material híbrido magnético, el cual está constituido de nanopartículas de óxido de hierro, distribuidas homogéneamente en una matriz polimérica de polivinil butiral. El método de síntesis desarrollado en este trabajo de tesis, es un proceso de coprecipitación química en dos etapas que permite la preparación *in situ* de nanopartículas de óxido de hierro, a partir de un tratamiento químico sobre el material híbrido precursor. Las nanopartículas embebidas en la matriz poseen un tamaño característico promedio de 5 nm y son sensibles a la aplicación de un campo magnético externo.

El material híbrido (PVB-Fe₂O₃) presenta una capacidad de almacenamiento de cargas eléctricas (permitividad relativa) aproximadamente 100 veces más que el PVB virgen. Este resultado le abre las puertas a este material para ser aplicado en el diseño de dispositivos eléctricos y electrónicos.

La preparación de ferrofluidos a partir de este material híbrido, permite que pueda ser considerado en aplicaciones en donde la viscosidad sea controlada mediante la aplicación de un campo magnético externo.

El material híbrido obtenido en este trabajo puede desarrollar un carácter polifuncional, esto corroborado con las técnicas de caracterización empleadas, con lo cual se cumple la hipótesis planteada. En este material híbrido obtenido

las propiedades reológicas del PVB se pueden ver extendidas hacia aplicaciones dieléctricas y magnéticas.

6.2 Trabajo a futuro

Analizar la estructura de las nanopartículas de óxido de hierro, así como la identificación de la(s) fase(s) obtenida(s) durante la síntesis del material híbrido.

Abordar modelos matemáticos para los resultados de viscosidad compleja y permitividad dieléctrica relativa compleja, que permitan una mejor interpretación de dichos resultados, así como la correlación que existe con la estructura. Igualmente estudiar los fenómenos de relajación y su afectación debido a la presencia de las nanopartículas de óxido de hierro en la matriz polimérica de PVB.

Establecer nuevas condiciones de síntesis para las nanopartículas, como lo es variar el peso molecular de la matriz polimérica, la valencia del hierro utilizado en la síntesis; emplear otras sales precursoras en la matriz de PVB; manejar otros tipos de solventes, entre otras. Esto con la finalidad de llegar a tener optimizado el proceso de producción y síntesis de nuevos materiales híbridos magnéticos.

REFERENCIAS

[1] Salonitis K., Pandremenos J., Paralikas J., Chryssolouris G.; “Multifunctional materials: engineering applications and processing challenges”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 49, 2010, pp. 803-826.

[2] Ashby M. F., Bréchet Y. J. M.; “Designing hybrid materials”, *Acta Materialia* 51, 2003, pp. 5801-5821.

[3] López Walle B., Reyes Melo E., López Cuellar E.; “Los materiales híbridos en el desarrollo de sistemas mecatrónicos”, *Ingenierías*, 14, 2011, pp. 35-43.

[4] Sanchez. C., Ribot F.; “Molecular design of hybrid organic-inorganic materials”, *Journal de Physique IV*, 3, 1993, pp. 1349-1355.

[5] Quarta A., Di Corato R., Manna L., Ragusa A., Pellegrino T.; “Fluorescent-magnetic hybrid nanostructures: Preparation, properties, and applications in biology”, *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 6, 2007, pp. 298-308.

[6] Xu Y., Wang Y., Liang J., Huang Y., Ma Y., Wan X., Chen Y.; “A hybrid material of graphene and poly (3,4-ethyldioxythiophene) with high conductivity, flexibility, and transparency”, *Nano Research*, 2, 2009, pp. 343-348.

[7] Kim J., Yun S., Mahadeva S. K., Yun K., Yang S. Y., Maniruzzaman M.; “Paper actuators made with cellulose and hybrid materials”, *Sensors*, 10, 2010, pp. 1473-1485.

[8] Luna Martínez J. F.; “Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados a base de una matriz polimérica de carboximetilcelulosa”, *Tesis Doctoral, FIME-UANL*, 2011.

[9] Lee P. L., Chiu Y. K., Sun Y. C., Ling Y. C.; "Synthesis of a hybrid material consisting of magnetic iron-oxide nanoparticles and carbon nanotubes as a gas adsorbent", *Carbon*, 48, 2010, pp. 1397-1404.

[10] Tanyolac D., Ozdural A. R.; "A new low cost magnetic material: magnetic polyvinylbutyral microbeads", *Reactive & Functional Polymers*, 43, 2000, pp. 279-286.

[11] Vaishnava P. P., Senaratne U., Buc E., Naik R., Naik V. M., Tsoi G., Wenger L.E., Boolchand P.; "Magnetic properties of cobalt-ferrite nanoparticles embedded in polystyrene resin", *Journal of Applied Physics*, 99, 2006, 08G702.

[12] Chen W., Mørup S., Hansen M. F., Banert T., Peuker U. A.; "A Mössbauer study of the chemical stability of iron oxide nanoparticles in PMMA and PVB beads", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320, 2008, pp. 2099-2105.

[13] Park B. J., You J. L., Choi H. J., Park S. Y., Lee B. Y.; "Synthesis and Magnetorheological Characterization of Magnetite Nanoparticle and Poly(VinylButyral) Composite", *IEEE Transactions on Magnetics*, 45, 2009, pp. 2460-2463.

[14] Luna Martinez J. F., Reyes Melo E., González González V., Torres Castro A, Guerrero Salazar C., Sepúlveda Guzmán S.; "Iron oxide nanoparticles obtained from a Fe(II)-chitosan polymer film", *Materials Science Forum*, 644, 2010, pp. 51-55.

[15] Luna Martínez J.F., Reyes Melo E., González González V., Guerrero Salazar C., Torres Castro A., SepúlvedaGuzmán S.; "Synthesis and characterization of a magnetic hybrid material consisting of iron oxide in a carboxymethyl cellulose matrix", *J Appl Pol Sci*, 2012, DOI: 10.1002/app.37892.

[16] Kirchberg S., Rudolph M., Ziegmann G., Peuker U. A.; "Nanocomposites Based on Technical Polymers and sterically Functionalized Soft Magnetic Magnetite Nanoparticles: Synthesis, Processing and Characterization", Journal of Nanomaterials, 2012, DOI: 10.1155/2012/670531.

[17] Gil Zambrano J. L., Juhasz C.; "Thermally stimulated discharge currents in polyvinyl butyral films", J. Phys. D: Appl. Phys, 14, 1981, pp. 1661-1669.

[18] Chand S., Kumar N.; "Effect of iodine on electrical conduction in PVB films", Journal of Materials Science Letters, 8, 1989, pp. 1009-1010.

[19] El-Sherbiny M. A., El-Rehim N. S. A.; "Spectroscopy and dielectric behavior of pure and nickel-doped polyvinyl butyral films", Polymer Testing, 20, 2001, pp. 371-378.

[20] Li Y., Wang J., Tang J., Liu Y., He Y.; "Conductive performances of solid polymer electrolyte films based on PVB/LiClO₄ plasticized by PEG₂₀₀, PEG₄₀₀ and PEG₆₀₀", Journal of Power Sources, 187, 2009, pp. 305-311.

[21] Amin S., Amin M.; "Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation", Rev Adv Mater Sci, 29, 2011, pp. 15-30.

[22] Buasri A., Chaiyut N., Iamma K., Kongcharoen K., Cheunsakulpong K.; "Preparation and Properties of Biopolymer from L-Lactide (LL) and ϵ -Caprolactone (CL)", International Journal of Chemical and Biological Engineering, 6, 2012, pp. 138-141.

[23] Shaw J. M., Seidler P. F.; "Organic electronics: Introduction", IBM J. Res. & Dev., 45, 2001, pp. 3-9.

[24] Liu F., Urban M. W.; "Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers", Progress in Polymer Science, 35, 2010, pp. 3-23.

[25] Sanchez C., Arribart H., Giraud Guille M. M.; "Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems", *Nature Materials*, 4, 2005, pp. 277-288.

[26] Yuan J., Müller A. H. E.; "One-dimensional organic-inorganic hybrid nanomaterials", *Polymer*, 51, 2010, pp. 4015-4036.

[27] Kickelbick G. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. Wiley-VCH, 2007.

[28] Hass K. H., Rose K.; "Hybrid inorganic-organic polymers with nanoscale building blocks: precursors, processing, properties and applications", *Rev Adv Mater Sci*, 5, 2003, pp. 47-52.

[29] Rose K.; "Various methods for the synthesis of inorganic-organic hybrid materials", *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, 86, 2003, pp. 279-285.

[30] Jeong J. R., Lee S. J., Kim J. D., Shin S. C.; "Magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles made by coprecipitation method", *Phys. Stat. Sol.*, 241, 2004, pp. 1593-1596.

[31] Pomogailo A. D.; "Synthesis and intercalation chemistry of hybrid organo-inorganic nanocomposites", *Polymer Science Series C*, 48, 2006, pp. 85-111.

[32] Sanchez C., Julián B., Belleville P., Popall M.; "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, 15, 2005, pp. 3559-3592.

[33] Aftalion F. *A History of the International Chemical Industry*. Chemical Heritage Foundation, 1991.

[34] Rieger B., Künkel, A., Coates, G. W., Reichardt, R., Dinjus, E., Zevaco I.; *Synthetic Biodegradable Polymers*. Springer, 2012.

[35] Zhou Z. M., David D. J., Macknight W. J., Karasz F. E.; "Synthesis, characterization and miscibility of polyvinyl butyrals of varying vinyl alcohol contents", *Tr. J. of Chemistry*, 21, 1997, pp. 229-238.

[36] Jeong H. K., Rooney M., David D. J., MacKnight W. J., Karasz F. E., Kajiyama T.; "Miscibility and characterization of the ternary crystalline system: poly(vinyl butyral)/poly(vinyl alcohol)/nylon6", *Polymer*, 41, 2000, pp. 6671-6678.

[37] Etienne S., Becker C., Ruch D., Germain A., Calberg C.; "Synergetic effect of poly(vinyl butyral) and calcium carbonate on thermal stability of poly(vinyl chloride) nanocomposites investigated by TG-FTIR-MS", *J Therm Anal Calorim*, 100, 2010, pp. 667-677.

[38] Posavec D., Dorsch A., Bogner U., Bernhardt G., Nagl S.; "Polyvinyl butyral nanobeads: preparation, characterization, biocompatibility and cancer cell uptake", *Microchim Acta*, 173, 2011, pp. 391-399.

[39] Dhaliwal A. K., Hay J. N.; "The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis", *Thermochimica Acta*, 391, 2002, pp. 245-255.

[40] Lim K. Y., Lima K. Y., Kima D. H., Paika U., Kim S. H.; "Effect of the molecular weight of poly(ethylene glycol) on the plasticization of green sheets composed of ultrafine BaTiO₃ particles and poly(vinyl butyral)", *Materials Research Bulletin* 38, 2003, pp. 1021-1032.

[41] Voskanyan P. S.; "Glue Compositions Based on Polyvinyl Acetate and Its Derivatives", Polymer Science, Series D, Glues and Sealing Materials, 2, 2009, pp. 92-96.

[42] Barnes, H. A. Handbook of elementary rheology. Cambrian Printers, 2000.

[43] Mavrantzas V. G.; "Polymer melt viscoelasticity: What we can learn from molecular simulations", Rheology Reviews, 2007, pp. 1-52.

[44] Larson, R. The Structure and Rheology of Complex Fluids. Oxford, 1999.

[45] Ferry, J. D. Viscoelastic properties of polymers. Wiley, New York, 1980.

[46] Reyes Melo M. E., Martínez Vega J. J.; "Comportamiento viscoelástico de sistemas poliméricos y el cálculo fraccional: Propiedades mecánicas, dieléctricas y magnéticas", Ingenierías, 12, 2009, pp. 8-15.

[47] Matsuoka S.; "Viscoelasticity and thermal analysis", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 59, 2000, pp. 131-141.

[48] Stanway R., Sproston J. L., El-Wahed A. K.; "Applications of electro-rheological fluids in vibration control: a survey", Smart Mater. Struct., 5, 1996, pp. 464-482.

[49] Sheng P., Wen W.; "Electrorheological Fluids: Mechanisms, Dynamics, and Microfluidics Applications", Annu. Rev. Fluid Mech., 44, 2012, pp. 143-174.

[50] Howard See, Radeth Chen; "The behavior of field-responsive fluids during shear start-up", Rheologica Acta, 43, 2004, pp. 175-179.

[51] Kao K. C. Dielectric phenomena of solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes. Elsevier Academic Press. 2004.

[52] Tripathy T., De B. R.; "Making sense about dipole moments", Journal of Physical Sciences, 12, 2008, pp. 155-172.

[53] Macosko C. W. Rheology: Principles, Measurements and Applications. Wiley-VCH, 1994.

[54] Chassenieux C., Nicolai T., Benyahia L.; "Rheology of associative polymer solutions", Current Opinion in Colloid & Interface Science, 16, 2011, pp. 18-26.

[55] Sprakel J., Spruijt E., Cohen Stuart M. A., Besseling N. A. M., Lettinga M. P., van der Gucht J.; "Shear banding and rheochaos in associative polymer networks", Soft Matter, 4, 2008, pp. 1696-1705.

[56] Zhang Y., Ding Y., Li Y., Gao J., Yang J.; "Synthesis and characterization of polyvinyl butyral-Al(NO₃)₃ composite sol used for alumina based fibers", J Sol-Gel Sci Technol, 49, 2009, pp. 385-390.

[57] Hajian M., Koohmareh G. A., Rastgoo M.; "Investigation of factors affecting synthesis of polyvinyl butyral by Taguchi method", Journal of Applied Polymer Science, 115, 2010, pp. 3592-3597.

[58] Predoi D., Andronescu E., Radu M., Munteanu M. C., Dinischiotu A.; "Synthesis and characterization of bio-compatible maghemite nanoparticles", Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 5, 2010, pp. 779-786.

[59] Lee S. J., Jeong J. R., Shin S., Kim J., Kim J.; "Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 282, 2004, pp. 147-150.

[60] Wang X., Li W., Luo L., Fang Z., Zhang J., Zhu Y.; “High dielectric constant and superparamagnetic polymer-based nanocomposites induced by percolation effect”, *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 2012, pp. 2711-2715.

[61] Mallikarjuna N. N., Manohar S. K., Kulkarni P. V., Venkataraman A., Aminabhavi T. M.; “Novel high dielectric constant nanocomposites of polyaniline dispersed with γ -Fe₂O₃ nanoparticles”, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2005, pp. 1868-1874.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representación esquemática en el espacio de un segmento de una macromolécula de polietileno lineal.

Figura 3.2. Clasificación de materiales híbridos según las posibles interacciones físico-químicas presentes entre las fases orgánica e inorgánica.

Figura 3.3. Diagrama esquemático de la estructura del PVB.

Figura 3.4. Representación esquemática de una curva de flujo para el comportamiento de fluidos durante la aplicación de esfuerzos de corte, en función de la rapidez de deformación. La notación τ_y simboliza un esfuerzo cortante de cedencia previo al flujo. También se muestra la relación lineal del comportamiento newtoniano de acuerdo con la ecuación 3.1.

Figura 3.5. Estructura semicristalina de materiales poliméricos.

Figura 3.6. Representación esquemática de las bandas de energía en materiales sólidos (aislante, semiconductor y conductor).

Figura 3.7. Diagrama vectorial en el plano complejo de E^* , G^* y ϵ_r^* .

Figura 4.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la obtención de material precursor.

Figura 4.2. Aspectos visuales durante la síntesis del material híbrido: a) película de material híbrido precursor PVB-Fe(II), b) película PVB-Fe(II) al adicionar NaOH, y c) película de material híbrido PVB-Fe₂O₃.

Figura 4.3. Geometría de platos paralelos empleada en el reómetro MCR301.

Figura 4.4. Imagen izquierda: esquema de la instrumentación para análisis dieléctrico dinámico de películas delgadas. Imagen derecha: electrómetro Agilent E4980A.

Figura 4.5. Esquema que muestra en forma resumida las etapas que constituyen el trabajo de investigación desarrollado en esta tesis.

Figura 5.1. Reograma de PVB en disolución, en función de la tasa de deformación.

Figura 5.2. Esquema de PVB en disolución: a) cadenas poliméricas enmarañadas, sin presencia de esfuerzos cortantes, b) flujo del PVB cuando se aplica esfuerzo de corte.

Figura 5.3. Viscosidad $|\eta^*|$ del PVB en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

Figura 5.4. Parte real de la η^* del PVB en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

Figura 5.5. Parte imaginaria de la η^* del PVB en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

Figura 5.6. Viscosidad $|\eta^*|$ del PVB y PVB-Fe(II) en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

Figura 5.7. Parte real de la η^* del PVB y PVB-Fe(II) en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

Figura 5.8. Parte imaginaria de la η^* del PVB y PVB-Fe(II) en disolución, en función de la frecuencia angular ω .

Figura 5.9. Estructura química del PVB. La unidad repetitiva con subíndice **a** corresponde al grupo butiral, la unidad con subíndice **b** al grupo alcohol y la unidad con subíndice **c** al grupo acetato.

Figura 5.10. Espectro de infrarrojo obtenido para el PVB virgen.

Figura 5.11. Espectro de infrarrojo correspondiente al PVB, PVB-0.16Fe(II) y PVB-0.16MH.

Figura 5.12. Espectro de infrarrojo correspondiente al PVB, PVB-0.8Fe(II) y PVB-0.8MH.

Figura 5.13. Espectro de infrarrojo correspondiente al PVB, PVB-1.6Fe(II) y PVB-1.6MH.

Figura 5.14. Imagen de TEM de material híbrido con nanopartículas de óxido de hierro (escala línea roja= 20 nm).

Figura 5.15. Imagen de TEM de material híbrido con nanopartículas de óxido de hierro (escala línea roja= 50 nm).

Figura 5.16. Imagen de HRTEM mostrando nanopartículas de óxido de hierro (escala 2 nm).

Figura 5.17. Imagen de HRTEM mostrando nanopartículas de óxido de hierro (escala 5 nm).

Figura 5.18. Imagen de HRTEM mostrando nanopartículas de óxido de hierro (escala 10 nm).

Figura 5.19. Histograma de frecuencias de un conteo de 120 nanopartículas de óxido de hierro.

Figura 5.20. Fotografías mostrando la deformación de la película de material híbrido sin y con aplicación de campo magnético externo.

Figura 5.21. Curva de viscosidad del ferrofluido, en función de la tasa de corte y corriente eléctrica empleada.

Figura 5.22. Parte real de la permitividad relativa compleja del PVB, en función de la frecuencia y la temperatura.

Figura 5.23. $\tan \delta_e$ del PVB, en función de la frecuencia y la temperatura.

Figura 5.24. Parte real de la permitividad relativa compleja del PVB-1.6Fe(II), en función de la frecuencia y la temperatura.

Figura 5.25. $\tan \delta_e$ del PVB-1.6Fe(II), en función de la frecuencia y la temperatura.

Figura 5.26. Parte real de la permitividad relativa compleja del PVB-1.6MH, en función de la frecuencia y la temperatura.

Figura 5.27. $\tan \delta_e$ del PVB-1.6MH, en función de la frecuencia y la temperatura.

Figura 5.28. Parte real de la permitividad relativa compleja para el PVB, PVB-1.6Fe(II) y PVB-1.6MH, en función de la temperatura.

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1. Reactivos utilizados durante la experimentación.

Tabla 4.2. Disoluciones poliméricas de PVB.

Tabla 4.3. Concentración de sal FeCl_2 en PVB.

Tabla 4.4. Relación molar de NaOH.

Tabla 5.1. Asignación de bandas de absorción de infrarrojo para el PVB y materiales precursores PVB-Fe(II).

Tabla 5.2. Asignación de bandas de absorción de infrarrojo para el PVB y materiales híbridos MH.