

Procesamiento de micro y nanofibras de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6 por la técnica de electrohilado

Processing of Micro and Nanofibers of Polypyrrole/Polyethylene Oxide/Nylon-6 by the Technique of Electrospinning

Olvera-Gracia Manuel

Escuela Superior de Física y Matemáticas

Instituto Politécnico Nacional

Correo: manoolvera@yahoo.com.mx

Aguilar-Hernández Jorge Ricardo

Escuela Superior de Física y Matemáticas

Instituto Politécnico Nacional

Correo: jrah64@yahoo.com.mx

Kryshtab Tetyana

Escuela Superior de Física y Matemáticas

Instituto Politécnico Nacional

Correo: kryshtab@gmail.com

Información del artículo: recibido: julio de 2012, reevaluado: agosto de 2012, aceptado: diciembre de 2012

Resumen

Las micro y nanofibras hechas a base de polímeros en solución pueden obtenerse usando una técnica llamada electrohilado. El principio de esta técnica se basa en la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos, uno conectado a la solución polimérica y otro al colector. Por el incremento de esta diferencia de potencial, la tensión superficial es superada y la fibra es formada depositándose sobre el plato colector. Las fibras continuas se producen en forma de una membrana. Estas fibras proveen una gran área superficial debido a su pequeño diámetro, esto hace que su aplicación comercial e interés científico sean considerados. En este estudio se han hecho fibras de una solución de polipirrol, óxido de polietileno y nylon-6. Se usaron como solventes cloroformo y ácido fórmico. Las fibras obtenidas son caracterizadas por microscopía electrónica de barrido, espectroscopía FTIR, difracción de rayos X y conductividad eléctrica. Los resultados indican que los diámetros del compuesto están en un rango micro y nanométrico y la conductividad nos muestra el comportamiento de un material semiconductor.

Descriptores:

- polipirrol
- óxido de polietileno
- nylon 6
- compuesto
- micro-nanofibras

Abstract

Micro and nano-fibers from polymers in solution can be easily obtained by using the so called electrospinning technique. The principle of this technique relies on applying a positive voltage to the polymer solution and a negative voltage to a collector. By increasing voltage, the surface tension will be overcome and will eject some kind of fiber deposited on the collector. The continuous fibers production will be formed like a membrane. The fibers provide a large surface area due to their small diameter, therefore, their application is considered of commercial and scientific interest. In this study, fibers from a solution made of nylon-6, polyethylene oxide and polypyrrole were obtained. Chloroform and formic acid were used as solvents for these polymers. The fibers obtained were characterized by scanning electron microscopy, FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction and electrical conductivity. These results indicate that the diameters of the composite fibers are on the micro and nanometric range, and the conductivity thereof is that of a semiconductor material.

Keywords:

- polypyrrole
- nylon-6
- polyethylene oxide
- composite
- micro-nanofibers

Introducción

El electrohilado es un método versátil y barato para producir micro y nanofibras de diferentes composiciones, las cuales tienen múltiples aplicaciones en ingeniería de tejidos, biomateriales, liberación de fármacos controlada, filtración, ciencia de materiales y textiles inteligentes (Babu *et al.*, 2007; Teo *et al.*, 2007; Dong *et al.*, 2007).

Un fuerte campo eléctrico, del orden de 15-30 kV se aplica entre dos electrodos, uno formado por una aguja que es parte del sistema de inyección y otro por un plato metálico (colector). Las fibras formadas se depositan sobre el colector formando en algunos casos un tejido con características específicas como textura, color y densidad.

La solución polimérica previamente preparada se carga dentro de una jeringa, la cual se conecta a una aguja. Una bomba de infusión de uso médico se conecta a la jeringa para que la solución polimérica sea extraída por la aguja de la jeringa con una velocidad de flujo constante. Por el efecto de la polarización causada por el campo eléctrico, la solución se estira hacia el plato colector que se encuentra a una distancia de 5-30 cm de la aguja (Young *et al.*, 2007; Yun *et al.*, 2007). Durante la creación del chorro (cono de Taylor), el solvente se evapora gradualmente y el producto obtenido se deposita en forma de un compuesto no tejido con diámetros de fibras entre 50 nm y 10 micras.

Durante los últimos 25 años, los polímeros eléctricamente conductores tal como el poliacetileno, politiofeno y polianilina se han estudiado con interés debido a la combinación de sus propiedades eléctricas típicas de los metales y de sus propiedades mecánicas típicas de los polímeros. Las aplicaciones potenciales de estos polímeros son: protección electromagnética, protec-

ción contra la corrosión, descarga electrostática, dispositivos electrocrómicos y otros (Lia *et al.*, 2006). En este trabajo se utilizó la técnica de electrohilado para producir micro y nanofibras de polipirrol/óxido de polietileno/nylon 6.

Babu *et al.* (2007) estudiaron la obtención de nanofibras mediante electrohilado, constituidas por poliamida 6 dopada con cobre (CuCl_2), las fibras se caracterizaron por TEM, IR, XRD. Mediante TEM se pudo analizar el efecto de la concentración del Dopante sobre la morfología de las fibras. Se encontró que al incrementar la concentración de dopante, el diámetro promedio de las nanofibras aumentó significativamente. En 2007 Dong *et al.* (2007) fabricaron un compuesto semiconductor de poliacrilonitrilo y Ag_2S y Cu_2S por electrohilado, las nanofibras obtenidas se caracterizaron por TEM e IR, con base en sus resultados plantean que la interacción entre el polímero y los iones metálicos juegan un papel importante en la determinación de la posición de los iones metálicos sobre la base de nanofibras electrohiladas. Young *et al.* (2007), fabricaron un compuesto a base de polipirrol y poli (estireno-etileno-butileno-estireno) en el cual obtuvieron fibras con un diámetro promedio de 300 nm con un aspecto liso y uniforme.

La conducción eléctrica del polipirrol depende del dopado, que crea bandas parcialmente llenas por medio de las cuales los electrones libres conducen la electricidad. Las propiedades eléctricas del polipirrol están en función de la frecuencia, temperatura, morfología y nivel de dopado. Aunado a esto, también influye la proporción de cada polímero usado en el compuesto final.

Las propiedades aislantes del nylon-6 se manifiestan en la capacidad para acumular carga electrostática. Esto hace que esta propiedad sea un inconveniente cuando se

usa el material en artículos textiles. Para reducir estas propiedades aislantes y producir un material que conduzca la electricidad se combinaron nylon-6, óxido de polietileno y polipirrol, los cuales se procesaron por electrohilado. Cabe mencionar que se utiliza óxido de polietileno para mejorar la procesabilidad del compuesto.

Experimental

La solución polimérica fue preparada usando óxido de polietileno de peso molecular $M_w \sim 900,000$ Da, nylon-6 de peso molecular $M_w \sim 45,000$ Da y una solución de polipirrol soluble en agua de peso molecular $M_w \sim 250,000$ Da, con una conductividad de 0.025 S/cm; como solventes se usaron cloroformo y ácido fórmico, todos los materiales fueron proporcionados por Sigma-Aldrich. La solución para electrohilado se preparó a temperatura ambiente disolviendo los polímeros en los solventes, se usaron las siguientes cantidades: 1 ml de polipirrol + 0.016 g de PEO se disolvieron en 10 ml de cloroformo, 1 g de nylon-6 se disolvió en 10 ml de ácido fórmico. La solución que contiene el polipirrol y el óxido de polietileno se mezcló por medio de agitación magnética durante dos horas para homogenizar la mezcla. Después se agregó el nylon-6 disuelto en ácido fórmico y la nueva solución se agitó durante una hora.

Los parámetros óptimos encontrados para la producción de las fibras fueron:

- Concentración del polímero: 10%.
- Voltaje aplicado: 15 kV.
- Velocidad de flujo: 2 ml / hora.
- Distancia de la aguja al plato colector: 12 cm.
- Diámetro interno de la aguja: 0.6 mm.

Para la recolección de fibras se diseñó un dispositivo rotatorio. Las fibras se depositan en forma de membrana o en forma de malla no tejida como se puede ver en la figura 1.

Se observó la morfología de las fibras obtenidas usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEI-Sirion operado a 2 kV y diferentes magnificaciones. Por otra parte, se usó espectroscopia FT-IR para conocer los grupos funcionales de las fibras obtenidas, se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo por transformadas de Fourier Perkin-Elmer Sistema 2000. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica en la región media del infrarrojo ($4,000$ cm^{-1} – 400 cm^{-1}). Para calcular el grado de cristalinidad se usó un difractómetro marca Siemens modelo D-500 con radiación de cobalto $K\alpha$ y longitud de onda de 1.77 Å. El grado de cristalinidad puede estimarse considerando



Figura 1. Fibras obtenidas por electrohilado

dos zonas del patrón de difracción, una zona cristalina y otra zona amorfa (Abareshi *et al.*, 2009; Deshpande *et al.*, 2011). En ambos casos debe determinarse el área bajo la curva, ya que el porcentaje de cristalinidad χ_c está dado por la siguiente ecuación:

$$\chi_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100 \quad (1)$$

donde I_c es la intensidad integrada de la región cristalina e I_a es la intensidad integrada de la región amorfa.

La resistencia eléctrica se midió de acuerdo con el método de dos puntos. Para la aplicación del voltaje se usó una fuente de poder Hewlett-Packard 6281A DC y para la medición de corriente se usó un electrómetro Keithley 2420. Las medidas se llevaron a cabo en un rango de 0-9 volts. Se reportaron los promedios de los valores obtenidos.

Resultados y discusión

Microscopia electrónica de barrido

En la figura 2, se observan las fibras en forma de una red que se puede llamar membrana no tejida. Hay algunas gotas sobre la membrana de la solución usada que no se alcanzaron a estirar durante el proceso, estas gotas forman parte de la estructura de la membrana como si fueran nodos que unen a las fibras. A altas magnificaciones, se puede estimar el diámetro de las fibras, lo que se observa en la figura 3; hay diámetros que varían en un rango de 90 a 105 nm.

Cabe mencionar que para la formación de esta membrana no tejida fue necesario hacer la mezcla de polipirrol y el óxido de polietileno, ya que el polipirrol por sí solo necesita voltajes del orden de 30 kV para poder formar fibras y el generador de alto voltaje del dispositivo usado tiene un límite de 15 kV.

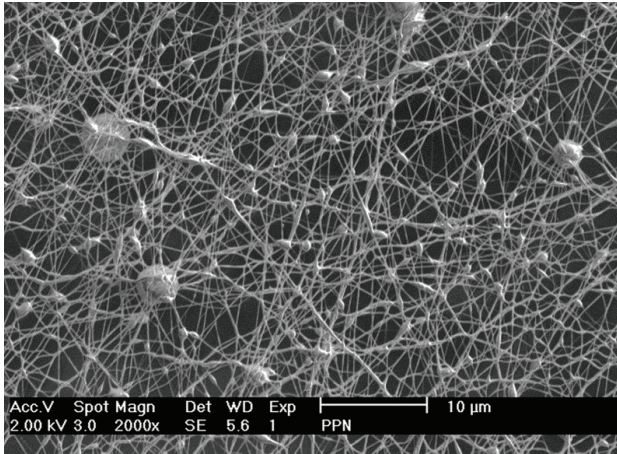


Figura 2. Imagen de MEB de fibras de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6 obtenidas por electrohilado a 2000x

Espectroscopia FTIR

Los grupos funcionales presentes en las fibras se examinan por espectroscopia FTIR, la figura 4 muestra el espectro FTIR de las fibras. Las bandas a 3300, 3089 y 2862

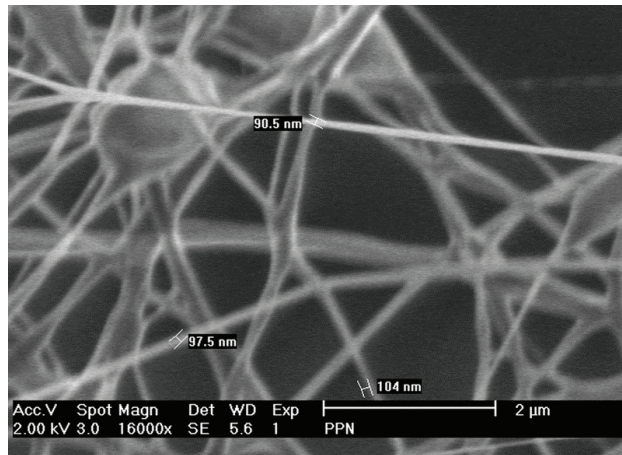


Figura 3. Imagen de MEB de fibras de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6 obtenidas por electrohilado a 16000x

cm^{-1} corresponden al nylon-6, estas bandas están asociadas a movimientos de tensión del grupo NH y la banda a 2862 cm^{-1} está asociada a movimientos de tensión asimétrica del CH_2 (Tobin *et al.*, 1956). Las bandas a 1545 and 1343 cm^{-1} pueden asignarse a vibraciones típicas del polipirrol (Vishnuvardhan *et al.*, 2006). Los picos observados a 843 cm^{-1} se asignan a $=\text{C}-\text{H}$ fuera del plano, la banda a 1465 cm^{-1} tensión CH_2 , 1104 cm^{-1} C-O y 961 cm^{-1} C-O corresponde al óxido de polietileno (Larkin, 2011).

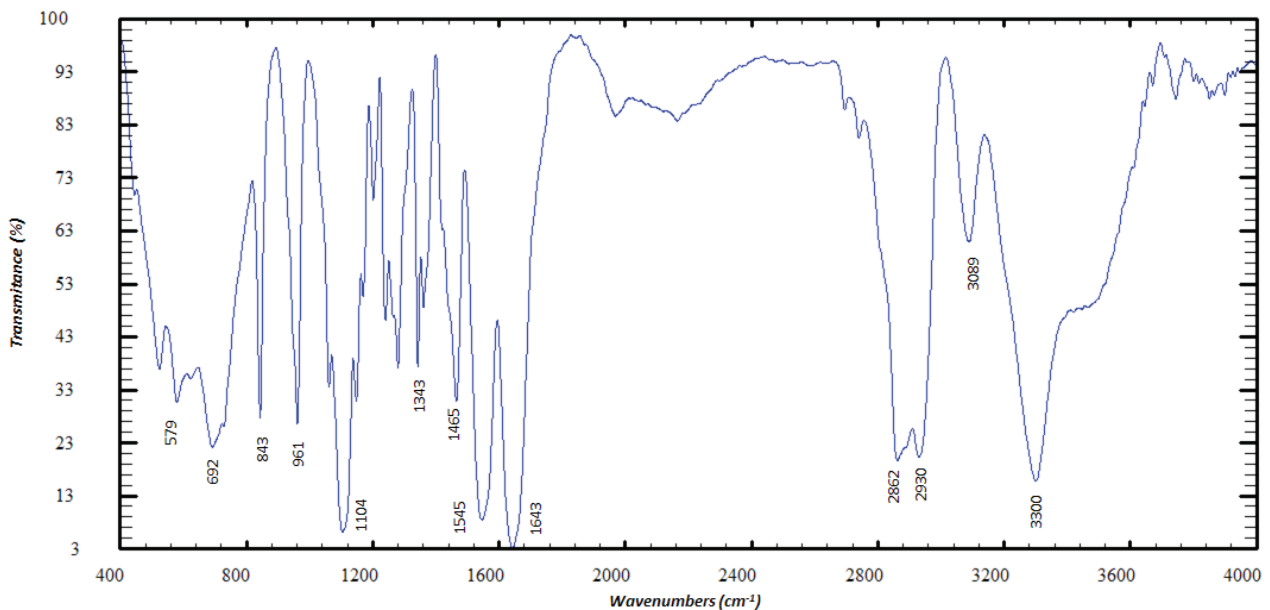


Figura 4. Espectro FTIR de fibras de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6 obtenidas por electrohilado

Difracción de rayos X

La figura 5 nos muestra el patrón de difracción de las fibras. Como se puede observar, el carácter cristalino está definido por los picos que sobresalen a $2\theta = 22^\circ$ y $2\theta = 26.9^\circ$ y éstos se asocian al óxido de polietileno (Benedict *et al.*, 1998). La figura 6 representa la intensidad integrada del patrón de difracción en la cual se conside-

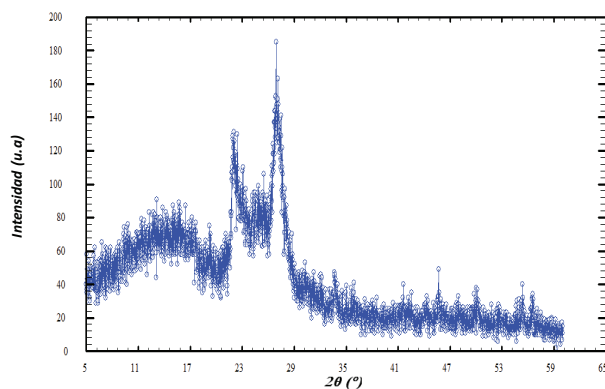


Figura 5. Patrón de difracción de microfibras de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6

ran las contribuciones amorfas y las contribuciones cristalinas. Se obtuvo la intensidad integrada para cada pico haciendo un ajuste de éstos a una curva gaussiana (Abareshi *et al.*, 2009; Deshpande *et al.*, 2011) como se ve en las figuras 7 y 8, ambas con sus respectivos valores de intensidad integrada. El grado de cristalinidad obtenido fue 21.51%, el cual se considera como un valor de cristalinidad bajo.

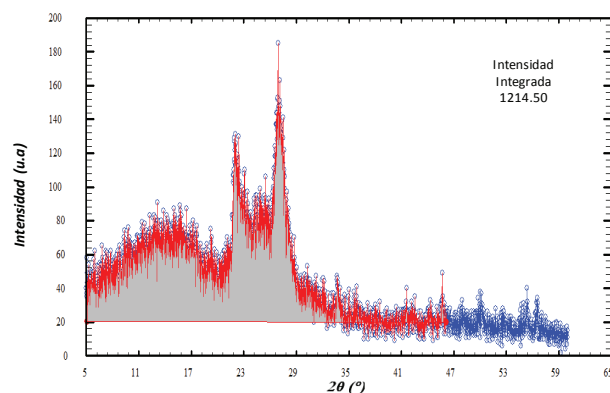


Figura 6. Intensidad integrada de la porción amorfa y porción cristalina de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6

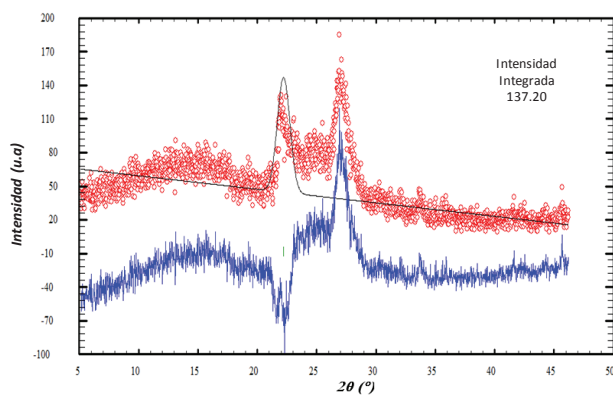


Figura 7. Intensidad integrada del pico 1 del patrón de difracción de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6

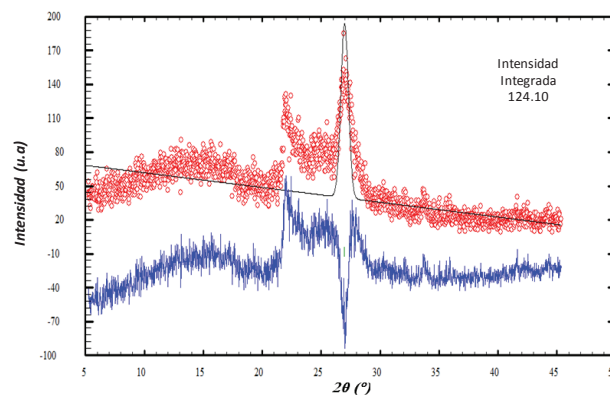


Figura 8. Intensidad integrada del pico 2 del patrón de difracción de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6

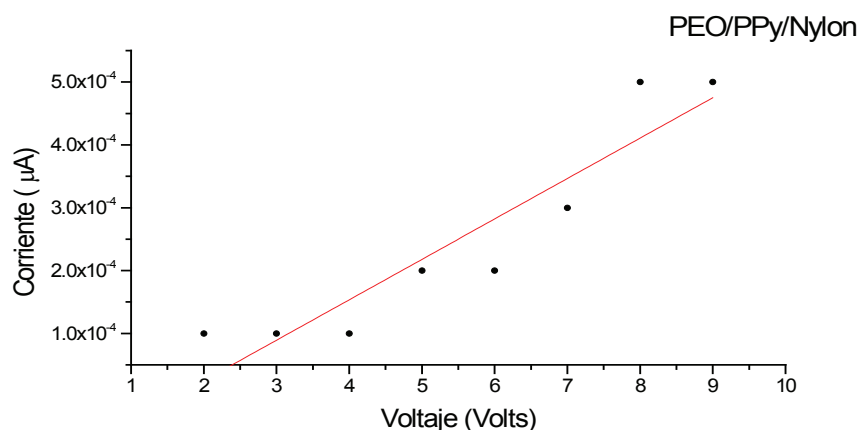


Figura 9. Corriente vs Voltaje de microfibras de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6

Conductividad eléctrica

La figura 9 muestra la curva de corriente vs. voltaje de las fibras de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6. El rango de voltaje que se utilizó va de 0 a 9 volts. El valor de la conductividad obtenida fue $5.29 \mu\text{S}$. La forma de la gráfica corriente vs. voltaje nos muestra que el material tiene el comportamiento de un material óhmico.

Conclusiones

Una baja concentración del polímero en la solución da como resultado la formación de gotas como parte de la estructura de la membrana. La orientación de las fibras en la membrana no tejida depende de la forma en la que se hayan colectado, en este caso se utilizó un sistema giratorio de recolección. El bajo porcentaje de cristalinidad se debe al carácter semicristalino de los polímeros usados en el compuesto. Para mejorar la procesabilidad del polipirrol por electrohilado es necesario combinarlo con otros polímeros. La conductividad eléctrica de estas microfibras y nanofibras puede mejorarse aumentando la cantidad de polipirrol y disminuyendo la cantidad de nylon 6 en el compuesto debido al carácter aislante de este último.

Referencias

- Abareshi M., Zebarjad S.M., Goharshadi E.K. Crystallinity Behavior of MDPE-Clay Nanocomposites Fabricated using Ball Milling Method. *J. Composite Mat.*, 2009.
- Babu V.J., Pavan V.S., Sundaray B., Murthy V.R.K., Natarjan T.S. Preparation and Characterization of Electrospun Nanofibers of Nylon-6 Doped with Copper(II) Chloride. *Maerial Science and Engineering B*, volumen 142, 2007: 46-50.
- Benedict T. J., Banumathi S., Veluchamy A., Gangadharan R., Ahmad A.Z., Rajendran S. Characterization of Plasticized Solid Polymer Electrolyte by XRD and AC Impedance Methods. *J. Power Sources*, volumen 75 (número 1), 1998.
- Deshpande D.S., Bajpai R., Bajpai A.K. Studies on Antimicrobial and Antitumor Efficacy of Some New Diorganotin (Iv) Dicarboxylates. *Int. J. Chem. Research*, volumen 3 (número 3), 2011.
- Dong F., Li Z., Huang H., Yang F., Zheng W., Wang C. Fabrication of Semiconductor Nanostructures on the Outer Surfaces of Polyacrylonitrile Nanofibers By In-Situ Electrospinning. *Materials Letters*, volumen 61, 2007: 2556-2559.
- Larkin P. *Infrared and Raman Spectroscopy Principles and spectral Interpretation*, Elsevier, 2011.
- Li M., Guo Y., Wei Y., MacDiarmid A., Lelkes P.I. Electrospinning Polyaniline-Contained Gelatin Nanofibers for Tissue Engineering Applications. *Biomaterials*, volumen 27, 2006: 2105-2715.
- Teo W.E., Gopal R., Ramaseshan R., Fujihara K., Ramakrishna S. A Dynamic Liquid Support System for Continuous Electrospun Yarn Fabrication. *Polymer*, volumen 48 (número 12), 2007.
- Tobin M.C., Carrano M.J. Infrared Spectra of Polymers. I. Effect of Crystallinity on the Infrared Spectrum of Polyethylene and on the Infrared Spectra of Nylon 6 and Nylon 11. *J. Chem.Phys.*, volumen 25 (número 5), 1956.
- Vishnuvardhan T.K., Kulkarni V.R., Basavaraja C., Raghavendra S.C. Synthesis, Characterization and a.c. Conductivity of Polypirrole/ Y_2O_3 Composites. *Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences*, volumen 29, 2006.
- Young-Wan J., Park J., Jung H., Lee W. Electrochemical Properties of Polypyrrole/sulfonated SEBS Composite Nanofibers Prepared by Electrospinning. *Electrochimica Acta*, volumen 52, 2007.
- Yun K.M., Hogan C.J., Matsubayashi Y., Kawabe M., Iskandar F., Okuyama K. Nanoparticle Filtration by Electrospun Polymer Fibers. *Chem. Engin. Scien.*, volumen 62, 2007.

Este artículo se cita:

Citación estilo Chicago

Olvera-Gracia, Manuel, Jorge Ricardo Aguilar-Hernández, Tetyana Kryshab. Procesamiento de micro y nanofibras de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6 por la técnica de electrohilado. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, XIV, 04 (2013): 575-581.

Citación estilo ISO 690

Olvera-Gracia M., Aguilar-Hernández J.R., Kryshab T. Procesamiento de micro y nanofibras de polipirrol/óxido de polietileno/nylon-6 por la técnica de electrohilado. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, volumen XIV (número 4), octubre-diciembre 2013: 575-581.

Semblanza de los autores

Manuel Olvera-Gracia. Doctor por la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN (2012). Maestro en ciencias en ingeniería textil ESIT-IPN (2003) y maestro en ciencias de los materiales ESFM-IPN (2008), realizó una estancia de investigación en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Barcelona, España (2003), es ingeniero textil (2001) y técnico en computación (1994) por el IPN. Fue profesor de asignatura (interinato) en la UPIBI-IPN impartiendo Computación (Autocad y Matlab) y métodos numéricos (2004). Actualmente se desempeña como profesor de asignatura "A" en la Escuela Superior de Ingeniería Textil.

Jorge Ricardo Aguilar-Hernández. Doctor por el Instituto de Física de la Universidad del Ejército Alemán, Munich, Alemania (1998). Obtuvo la maestría en física ESFM-IPN, México DF (1992), línea de investigación en procesamiento y caracterización de semiconductores, en algunas de sus variantes: películas delgadas, sistemas de bajas dimensiones, así como el campo de los semiconductores orgánicos, particularmente los denominados polímeros semiconductores. Es miembro del Sistema Nacional de Investigadores con Nivel II. Actualmente se desempeña como profesor titular "C" en la Escuela Superior de Física y Matemáticas.

Tetyana Kryshab. Profesora-investigadora en el Departamento de Física de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional desde el año 1999. Obtuvo el grado de doctora en física por el Instituto de Física de Metales de la Academia de Ciencias de Ucrania, (Kiev, Ucrania) en 1988. Su área de investigación es la difracción de rayos X en monocristales, policristales con textura, películas delgadas y nanoestructuras con pozos cuánticos de semiconductores, es co-autora de más que 100 artículos publicados en revistas científicas internacionales y nacionales. Sus artículos fueron citados más de 150 veces en otros trabajos científicos. Ella es miembro del Sistema Nacional de Investigadores con Nivel II.