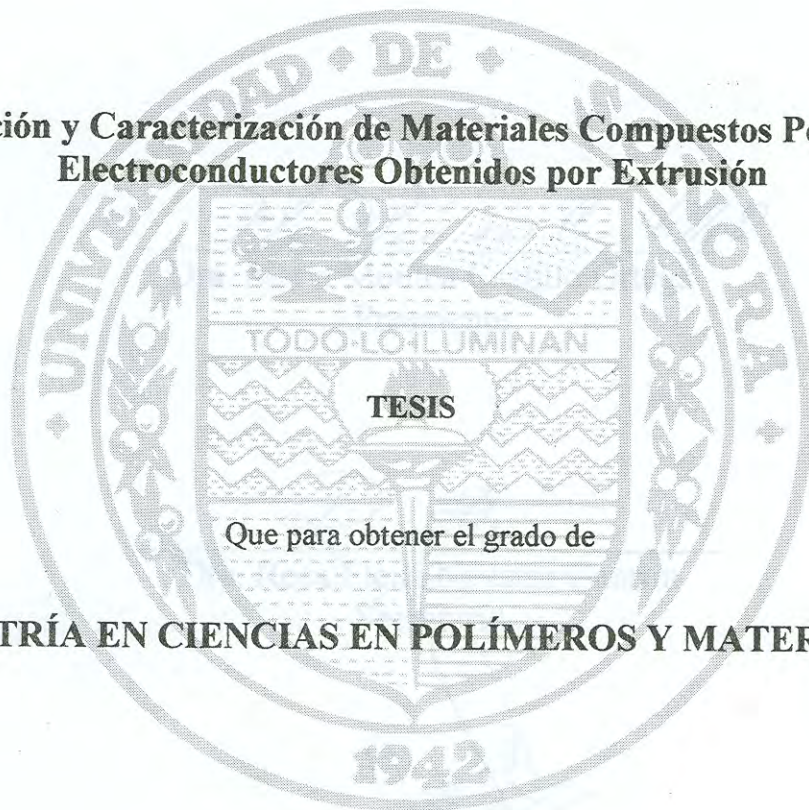


UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**Preparación y Caracterización de Materiales Compuestos Poliméricos
Electroconductores Obtenidos por Extrusión**



Que para obtener el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Presenta:

Teresa del Castillo Castro

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS	vii
OBJETIVOS	ix
RESUMEN	x
I INTRODUCCIÓN	1
II ASPECTOS TEÓRICOS	6
2.1 POLÍMEROS CONDUCTORES	6
2.1.1 Mecanismo de conducción	6
2.1.2 Polianilina y polipirrol	8
2.2 MATERIALES COMPUESTOS	13
2.2.1 Definición	13
2.2.2 Preparación	13
2.2.3 Extrusión	16
2.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE POLÍMEROS	19
2.3.1 Transiciones térmicas	19
2.3.2 Análisis térmico	21
2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	26
2.4.1 Generalidades	26
2.4.2 Microscopia electrónica de barrido en polímeros	29
2.5 APLICACIONES DE POLÍMEROS CONDUCTORES	31
2.5.1 Generalidades	31
2.5.2 Sensores	33
III EXPERIMENTAL	35
3.1 REACTIVOS	35
3.2 SÍNTESIS DE POLÍMEROS ELECTROCONDUCTORES	36
3.2.1 Síntesis de polianilina-cloruro (PANI-Cl)	36
3.2.2 Síntesis de polianilina-toluensulfonato (PANI-TS)	36
3.2.3 Síntesis de polianilina-ácido sulfónico dodecibenceno (PANI-DBSA)	38
3.2.4 Síntesis de polipirrol-cloruro (PPy-Cl)	40
3.3 ANÁLISIS DE PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS POLÍMEROS UTILIZADOS EN LA ELABORACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	40
3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	40

3.3.2	Análisis térmico diferencial (DTA)	41
3.4	PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	41
3.4.1	Método I: Polimerización química del pirrol y la anilina sobre matrices aislantes obtenidas por extrusión	41
3.4.2	Método II: Preparación de películas de PBMA/PANI- DBSA a partir de la mezcla del termoplástico y el polímero electroconductor en el extrusor	43
3.5	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	46
3.5.1	Propiedades eléctricas	46
3.5.2	Morfología	47
3.5.2.1	Microscopia del polvo de PANI-DBSA	47
3.5.2.2	Microscopia de películas obtenidas por método I	48
3.5.2.3	Microscopia de películas obtenidas por método II	48
3.6	APLICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS COMO SENSORES	48
3.6.1	Sensor de peróxido de hidrógeno	48
3.6.2	Sensor de amoníaco	49
3.7	ESTUDIO PARA REUSO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS	49
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
4.1	PROPIEDADES TÉRMICAS	50
4.1.1	Análisis termogravimétrico de termoplásticos	50
4.1.2	Análisis térmico diferencial de termoplásticos	52
4.1.3	Análisis termogravimétricos de polímeros electroconductores	55
4.2	PROPIEDADES ELÉCTRICAS	58
4.2.1	Película de PEBD/PPy-Cl preparada por el método I	58
4.2.2	Película de PP/PPy-Cl preparada por el método I	60
4.2.3	Película de PBMA/PPy-Cl preparada por el método I	62
4.2.4	Película de PBMA/PANI-Cl preparada por el método I	64
4.2.5	Película de PBMA/PANI-DBSA preparada por el método II	64
4.3	MORFOLOGÍA	67
4.3.1	Película de PEBD/PPy-Cl preparada por el método I	67
4.3.2	Película de PP/PPy-Cl preparada por el método I	69
4.3.3	Película de PBMA/PPy-Cl preparada por el método I	74
4.3.4	Película de PBMA/PANI-Cl preparada por el método I	74

4.3.5	Polvo de PANI-DBSA	78
4.3.6	Película de PBMA(50%)/PANI-DBSA(50%) preparada por el método II	81
4.3.7	Película de PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada por el método II	83
4.4	SENSIBILIDAD DE LOS MATERIALES COMPUESTOS AL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO E HIDRÓXIDO DE AMONIO	85
4.4.1	Película de PBMA/PANI-Cl preparada por el método I	85
4.4.2	Película de PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada por el método II	87
4.5	REUSABILIDAD	91
4.5.1	Película de PBMA/PANI-Cl	91
4.5.2	Película de PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%)	93
	CONCLUSIONES	96
	BIBLIOGRAFÍA	98

LISTA DE FIGURAS

1.1	Conductividad eléctrica de polímeros conductores, comparada con materiales aislantes, semiconductores y metales	3
2.1	Estados de oxidación de la polianilina	10
2.2	Proceso redox entre los estados conductor y aislante del polipirrol	12
2.3	Sección transversal del extrusor de laboratorio Maxwell modelo CS-194 AV	18
2.4	Representación de analizador termogravimétrico Perkin Elmer TGA 7 con la identificación de algunos de sus componentes	23
2.5	Representación de analizador diferencial de barrido Perkin Elmer DTA 7 con la identificación de algunos de sus componentes	25
2.6	Esquema de un microscopio electrónico de barrido	27
3.1	Esquema de aparato de reacción utilizado para síntesis.....	37
3.2	Iones dopantes utilizados en los polímeros sintetizados: (a) cloruro, (b) p-toluensulfonato y (c) p-dodecibenceno sulfonato	39
3.3	Preparación de los materiales compuestos por el método I ...	44
4.1	Curvas termogravimétricas y sus primeras derivadas para los termoplásticos. (a) Polietileno de baja densidad, (b) Polipropileno y (c) Poli(n-butil metacrilato)	51
4.2	DTA de termoplásticos. (a) Polietileno de baja densidad, (b) Polipropileno y (c) Poli (n-butil metacrilato)	54
4.3	TGA de polímeros conductores. (a) PANI-Cl, (b) PANI-TS, (c) PANI-DBSA y (d) PPy-Cl	56
4.4	Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PEBD/PPy-Cl preparada utilizando el método I	68
4.5	Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la superficie de la película PEBD/PPy-Cl preparada utilizando el método I	70
4.6	Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PP/PPy-Cl preparada utilizando el método I	71

4.7	Microfotografía por SEM con aumento de 1000 perteneciente a la superficie de la película PP/PPy-Cl preparada utilizando el método I	73
4.8	Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PBMA/PPy-Cl preparada utilizando el método I	75
4.9	Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la superficie de la película PBMA/PPy-Cl preparada utilizando el método I	76
4.10	Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I	77
4.11	Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la superficie de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I	79
4.12	Microfotografía por SEM a 3500 aumentos del polvo de PANI-DBSA	80
4.13	Microfotografías por SEM de la sección transversal de la película PBMA(50%)/PANI-DBSA(50%) preparada utilizando el método II a diferentes aumentos. (a) 100 y (b) 7500	82
4.14	Microfotografías por SEM de la sección transversal de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada utilizando el método II a diferentes aumentos. (a) 100, (b) 350 y (c) 750	84
4.15	Sensibilidad eléctrica de la película de PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I, en soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno a diferentes concentraciones	86
4.16	Sensibilidad eléctrica de la película de PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I, en soluciones acuosas de hidróxido de amonio a diferentes concentraciones	88
4.17	Sensibilidad eléctrica de la película de PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada utilizando el método II, en soluciones acuosas de hidróxido de amonio a diferentes concentraciones	90

- 4.18 Comportamiento por repetición de ciclos desdopado-redopado de la película de PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) y (h) Corresponde a la resistencia de la película medida luego del desdopaje con solución NH_4OH 12.78 mM. (a)', (b)', (c)', (d)', (e)', (f)' y (g)' Corresponde a la resistencia de la película redopada con HCl 1M 92
- 4.19 Comportamiento por repetición de ciclos desdopado-redopado de la película de PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparado utilizando el método II. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) y (h) Corresponde a la resistencia de la película medida luego del desdopaje con solución NH_4OH 12.78 mM. (a)', (b)', (c)', (d)', (e)', (f)' y (g)' Corresponde a la resistencia de la película redopada con HCl 1M 94

LISTA DE TABLAS

3.1	Temperaturas de operación en el extrusor	42
3.2	Solventes en función de sustrato, utilizados en la preparación de las películas por el método I	45
4.1	Temperaturas de descomposición inicial (T_0), temperaturas de máxima pérdida de masa (T_{max}) y temperaturas de transición de los termoplásticos	53
4.2	Parámetros de preparación y resultados de resistencia de la película PEBD/PPy-Cl elaborada por el método I	59
4.3	Parámetros de preparación y resultados de resistencia de la película PP/PPy-Cl elaborada por el método I	61
4.4	Parámetros de preparación y resultados de resistencia de la película PBMA/PPy-Cl elaborada por el método I	63
4.5	Parámetros de preparación y resultados de resistencia de la película PBMA/PANI-Cl elaborada por el método I	65
4.6	Conductividad de las películas de PBMA/PANI-DBSA, preparadas utilizando el método II, en función del contenido de PANI-DBSA	66

OBJETIVOS

Preparar materiales compuestos que presenten buenas propiedades eléctricas a partir de mezclas de polímeros conductores con termoplásticos convencionales, utilizando la técnica de extrusión.

Evaluar las características morfológicas y propiedades eléctricas de los materiales compuestos elaborados.

Utilizar los materiales compuestos preparados como sensores conductimétricos de peróxido de hidrógeno e hidróxido de amonio.

Analizar la posible reusabilidad de los materiales compuestos utilizados como sensores de hidróxido de amonio.

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron polímeros electroconductores mediante polimerización química oxidativa, los cuales fueron, polianilina-cloruro (PANI-Cl), polianilina-toluensulfonato (PANI-TS), polianilina-ácido sulfónico dodecibenceno (PANI-DBSA) y polipirrol-cloruro (PPy-Cl). El comportamiento térmico de los mismos se estudió mediante análisis termogravimétrico (TGA) resultando la PANI-DBSA más estable térmicamente. También fueron analizadas las propiedades térmicas utilizando el TGA y el análisis térmico diferencial (DTA) de polietileno de baja densidad (PEBD), polipropileno (PP) y poli(n-butil metacrilato) (PBMA), polímeros convencionales procesados mediante extrusión para la preparación de los materiales compuestos.

Se elaboraron materiales compuestos mediante dos métodos, ambos basados en el proceso de extrusión. En el primer método se obtuvieron películas por extrusión de PEBD, PP y PBMA, después de lo cual se realizó la polimerización oxidativa de anilina o de pirrol sobre la superficie de cada película de termoplástico. Como resultado, se alcanzaron buenas propiedades eléctricas en las películas: PEBD/PPy-Cl, PP/PPy-Cl, PBMA/PPy-Cl y PBMA/PANI-Cl.

En el segundo método se prepararon películas a partir del mezclado en el extrusor de termoplásticos y los polímeros conductores sintetizados. Se obtuvieron valores de conductividad eléctrica en el orden de 10^{-4} S/cm para el material compuesto PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%).

Las propiedades eléctricas de los materiales compuestos fueron evaluadas en el primer método variando los parámetros de polimerización y en el segundo, en función del contenido de polímero conductor.

Mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) se estudió la morfología del polvo de PANI-DBSA sintetizado y la sección transversal de los materiales compuestos preparados por ambos métodos.

Basados en los cambios en la resistencia eléctrica, se llevó a cabo el estudio de la sensibilidad al peróxido de hidrógeno e hidróxido de amonio de la película PBMA/PANI-Cl, obtenida por el método I y de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) resultante en el método II. En el análisis al H_2O_2 en solución acuosa de concentración de 3.2×10^{-2} hasta 3.2×10^{-1} mM, solo la película preparada por el método I mostró sensibilidad en el intervalo de concentraciones experimentado. Al ser expuestas a soluciones de NH_4OH de concentración entre 2.56 y 25.6 mM, ambas películas mostraron cambios medibles en sus propiedades eléctricas.

Finalmente se analizó el comportamiento de las propiedades eléctricas de estas películas con la repetición de ciclos de exposición a hidróxido de amonio y ácido clorhídrico.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Los polímeros son estructuras basadas en largas cadenas de carbono combinado con otros elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, los cuales están formados por unidades que se repiten indefinidamente llamadas monómeros. Los polímeros han estado presentes desde el comienzo de la vida puesto que los animales, las plantas y todas las clases de organismos vivos están compuestos por polímeros, sin embargo, no fue hasta mediados del siglo XX que se conoció la naturaleza de estas estructuras. Se considera que la industria del plástico, los cuales son los polímeros sintéticos más abundantes, tuvo sus inicios en los comienzos de 1868 con la síntesis del nitrato de celulosa, derivado de un polímero natural, la celulosa. Sin embargo, es obvio que el mayor desarrollo y éxito comercial de los plásticos aconteció en el período del 1925 hasta 1950, con la introducción de materiales importantes como el cloruro de polivinilo, el polietileno, el poliestireno, la silicona, los poliésteres, etc.

Hasta 1977 los polímeros orgánicos, se consideraron materiales de gran utilidad gracias a su baja conductividad eléctrica, que permitía utilizarlos como aislantes eléctricos. Sin embargo el descubrimiento llevado a cabo ese mismo año por los profesores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa y por lo que se les otorgó el premio Nobel de química del año 2000, impuso un cambio en el campo de la aplicación de los polímeros como materiales conductores. En su investigación trabajaron con la síntesis de poliacetileno mediante la oxidación de su monómero con vapores de yodo y encontraron que su valor de conductividad aumentaba 10^7 veces con respecto al valor original [1].

Los polímeros conductores contienen una cadena con electrones π deslocalizados los cuales son los responsables de sus inusuales propiedades electrónicas tales como su conductividad eléctrica, transiciones ópticas de baja energía, bajo potencial de ionización y alta electroafinidad [2].

Es posible crear polímeros conductores con un amplio rango de propiedades. Por ejemplo, sus propiedades químicas pueden ser manipuladas para producir materiales capaces de captar aniones simples o convertirlos en estructuras bioactivas. Las propiedades eléctricas pueden ser también manejadas para obtener materiales con diferentes valores de conductividad a través del proceso redox.

Entre los polímeros conductores más estudiados se encuentran el polipirrol, el politiofeno y la polianilina. Inicialmente, una vez sintetizados estos polímeros conductores intrínsecos no eran estables al aire ni procesables, lo último debido fundamentalmente a sus pobres propiedades mecánicas. Sin embargo, los polímeros conductores sintetizados recientemente se han podido procesar en polvo, películas y fibras, utilizando una variedad de solventes y también se ha superado su estabilidad ambiental [3]. Por otro lado, se han alcanzado buenos resultados mezclando estos polímeros conductores intrínsecos con polímeros tradicionales, para formar composites eléctricamente conductores, con mejoradas propiedades mecánicas [4, 5, 6].

Los valores de conductividad eléctrica encontrados en los sistemas de polímeros conductores, varían desde los típicos materiales aislantes ($<10^{-10}$ S/cm), pasando por los semiconductores como el silicio ($\sim 10^{-5}$ S/cm), hasta ser comparables con materiales conductores como los metales ($>10^4$ S/cm). La figura 1.1 muestra las propiedades eléctricas de los polímeros con respecto a los materiales mencionados.

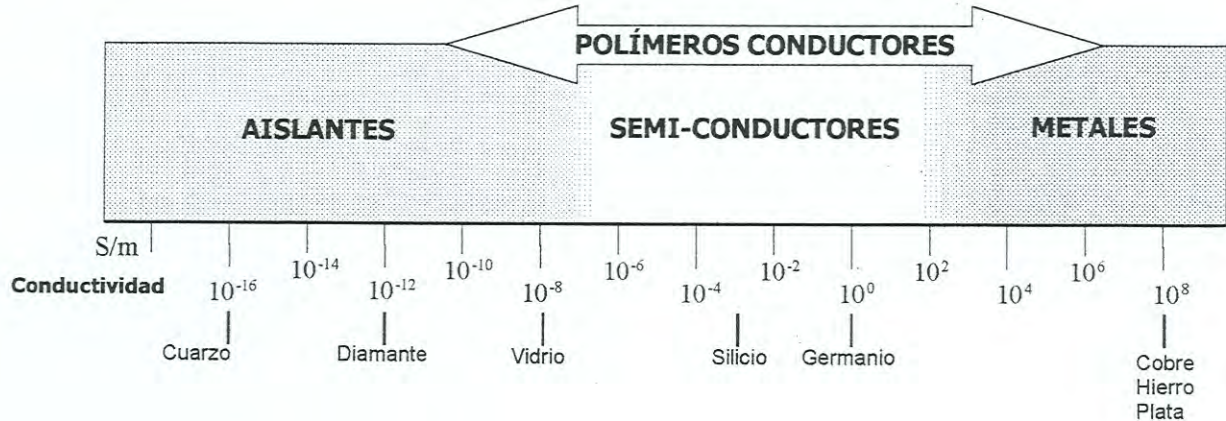


Figura 1.1 Conductividad eléctrica de polímeros conductores, comparada con materiales aislantes, semi-conductores y metales.

Las aplicaciones relacionadas con los polímeros conductores se han diversificado a medida que se profundiza en el estudio de sus propiedades. Se ha reportado el uso de los polímeros conductores en diodos emisores de luz, aprovechando sus propiedades de electroluminiscencia; como absorbedores de radiación electromagnética; para la protección anticorrosiva de metales; como membranas de separación gas-líquido; como dispositivos electromecánicos y músculos artificiales; de sensores químicos y biológicos, entre otras [7].

En el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, se ha trabajado en la síntesis y caracterización de polímeros conductores. Se ha investigado fundamentalmente sobre el polipirrol, el politiofeno y la polianilina. Entre los estudios realizados, en 1989 Inoue y colaboradores reportaron la síntesis del polipirrol usando como agente oxidante el perclorato de cobre (II) y acetonitrilo como solvente [8].

Posteriormente, con el objetivo de desarrollar las aplicaciones de los polímeros sintetizados, se estudió el comportamiento de las mezclas de polipirrol y polianilina con diferentes termoplásticos. Se obtuvieron buenos resultados al utilizar el policloruro de vinilo carboxilado y el poli(n-butilmetacrilato) para las mezclas con polipirrol y polianilina respectivamente. Los materiales compuestos fueron preparados mediante el método de casting o evaporación de solventes y la posibilidad de su uso como sensores de peróxido de hidrógeno y amoníaco fue evaluada [4,9].

Continuando con los estudios de preparación de mezclas o materiales compuestos conductores, en el presente trabajo se utiliza una técnica de mezclado mecánico, la extrusión. A pesar de que la técnica de evaporación de solventes causa contaminación del medio ambiente, la elaboración de materiales compuestos conductores por extrusión ha sido reportada

recientemente. La razón fundamental ha sido la pobre procesabilidad de los polímeros conductores anteriormente sintetizados, además del deterioro que sufren sus propiedades eléctricas durante el proceso.

Teniendo en cuenta los antecedentes del método, en el presente estudio se analizaron las propiedades térmicas de los termoplásticos utilizados en preparación de películas y de los polímeros conductores sintetizados químicamente. Posteriormente se elaboraron materiales compuestos utilizando dos métodos diferentes, basados en el proceso de extrusión. Se analizó el comportamiento de las propiedades eléctricas de los materiales compuestos preparados y su morfología mediante microscopia electrónica de barrido. Con el objetivo de evaluar la posible aplicación de las películas como biosensores de urea y ácido úrico, se estudió su sensibilidad en soluciones acuosas de hidróxido de amonio y peróxido de hidrógeno. Finalmente se analizó la posibilidad del reuso de las películas luego de ser expuestas a las soluciones de hidróxido de amonio.

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 POLÍMEROS CONDUCTORES

2.1.1 Mecanismo de conducción

La conversión de un polímero ordinario de material aislante a conductor se debe primeramente a la presencia de una conjugación extendida y deslocalizada originada por la superposición de los electrones de los orbitales π . Otra condición necesaria es la oxidación o reducción del polímero. La oxidación, llevada a cabo por una especie química, genera una cadena de polímero cargada positivamente y asociada a un anión. De forma análoga, la reducción genera una carga negativa a lo largo de la cadena con el catión asociado. Este proceso es conocido como “dopaje” y las especies aniónicas o catiónicas incorporadas se identifican como “dopantes”. Las cargas de la cadena se encuentran generalmente deslocalizadas sobre determinadas unidades monoméricas del polímero, causando la relajación de su geometría a una conformación energéticamente favorecida. [10,11]. Dichos segmentos de polímero constituyen las llamadas “islas” de carga que se forman alrededor de los iones de la sustancia dopante [12].

Para explicar el fenómeno de conductividad eléctrica en los polímeros no es posible utilizar la simple teoría clásica de bandas del estado sólido. En un sólido simple, los orbitales atómicos de cada átomo se superponen con los orbitales análogos de los átomos vecinos en todas las direcciones para producir orbitales moleculares.

Los orbitales moleculares, energéticamente similares, al ser situados juntos en un diagrama de energía forman bandas de energía continuas. La

banda más alta ocupada se denomina banda de valencia y la banda inferior desocupada se identifica como banda de conducción. El intervalo entre las bandas se reconoce como banda prohibida. Las propiedades eléctricas de los materiales convencionales dependen del llenado de las bandas. Cuando éstas se encuentran llenas o vacías no ocurre conducción eléctrica.

En los polímeros conjugados, al ser removido un electrón de su banda de valencia mediante el proceso de oxidación, se crea una vacancia que no se deslocaliza completamente como lo presupone la teoría de bandas clásica. Este proceso genera la formación de cationes radicales en el polímero que constituyen las ya descritas “islas” o deformaciones estructurales en las cadenas. El catión radical posee un orbital de enlace desestabilizado que energéticamente se ubica en la banda prohibida [13]. En la formación de esta especie, la banda de conducción y valencia permanecen vacía y llena respectivamente.

El catión radical resultante de la oxidación es nombrado “polarón” y se estabiliza polarizando el medio a su alrededor. En caso de que el proceso fuese de reducción, el polarón formado correspondería con un anión radical. Estas especies poseen un spin de $\frac{1}{2}$ por tener un electrón desapareado.

Si otro electrón es extraído de la estructura del polímero, se consideraría la formación de un nuevo polarón en un segmento diferente de la cadena del polímero. Sin embargo, es más favorable que el electrón sea removido de la estructura polarónica generándose un bipolarón, estructura más estable en comparación a la existencia de dos polarones. A niveles altos de dopaje, la repulsión electrónica entre las cargas iguales del bipolarón, son contrarrestadas por los dopantes, contribuyendo a su estabilidad.

Los niveles energéticos de los bipolarones, al igual que en el caso de los polarones, se ubican en la banda prohibida. Éstos se encuentran vacíos si

fueron generados por un proceso de oxidación o completamente llenos, si son el resultado de la reducción del polímero. Debido a ello, los bipolarones son especies sin spin, lo cual explica los resultados de resonancia de spin del electrón (RSE), en donde disminuye la intensidad de la señal de spin en polímeros con alto nivel de dopaje, sin afectación de sus propiedades eléctricas [10,14].

En polímeros que poseen un estado basal degenerado, es decir, formas resonantes equivalentes, los bipolarones se disocian en dos cationes independientes que son también diamagnéticos, los cuales se conocen como solitones. Este caso se presenta en el poliacetileno [13].

Las formas descritas: polarones, bipolarones y solitones, son esencialmente distorsiones estructurales con cargas, que son movibles a lo largo de las cadenas. A niveles de concentración en el polímero suficientemente altos, éstas pueden moverse a lo largo de las cadenas y funcionar como portadores de cargas, haciendo posible el fenómeno de conductividad eléctrica.

2.1.2 Polianilina y polipirrol

La polianilina (PANI) es un polímero de alto peso molecular. Esta compuesta por unidades repetitivas de anilina conectadas para formar una cadena de átomos alternados de nitrógeno y anillos bencénicos. En dependencia del grado de oxidación de los átomos de nitrógeno, la estructura de la PANI puede ser clasificada como leucoemeraldina base (LB), en la cual se encuentra completamente reducida; emeraldina base (EB), en la cual la mitad de sus unidades están oxidadas y pernigranilina base (PNB), en donde todas las unidades están oxidadas. La sal de emeraldina conductora (ES) puede ser obtenida por dopaje oxidativo de la LB o por la protonación de la

EB mediante el dopaje con ácidos protónicos (H^+A^-) [15]. Los procesos redox en la PANI son reversibles lo cual sumado a su estabilidad ambiental, favorece sus aplicaciones. La figura 2.1 muestra la representación de las estructuras descritas.

Las propiedades de la PANI dependen del modo de síntesis. Generalmente es preparada por la oxidación directa de la anilina empleando un agente oxidante químico apropiado o por oxidación electroquímica sobre electrodos fabricados de diferentes materiales.

Para la síntesis química se han usado diversos agentes oxidantes como persulfato de amonio [16,17], peróxido de hidrógeno [18], etc. Sus cantidades estequiométricas varían de acuerdo a lo reportado, aunque se ha observado degradación del polímero cuando se ha utilizado una alta concentración de oxidante [19]. La reacción se lleva a cabo en un medio ácido, con un pH entre 0 y 2. La PANI ha sido preparada con formas diversas tales como membranas independientes [20], partículas de polímero [21], capas sobre partículas [22], suspensiones coloidales [23], nanopartículas [24], etc.

A partir de la síntesis electroquímica, la oxidación anódica de la anilina es efectuada generalmente sobre un electrodo inerte de platino, usando métodos potencioestáticos y galvanostáticos [25].

Las propiedades eléctricas de la PANI dependen de la temperatura, la humedad, las especies dopantes incorporadas, los grupos funcionales del monómero, condiciones de preparación, etc. Todos estos factores mencionados influyen directamente sobre la morfología del polímero. Los valores máximos de conductividad de la PANI son alcanzados cuando se encuentra protonada en un 50% [26].

A pesar de que teóricamente se predice que el estado energéticamente favorecido son las especies bipolarónicas, se ha evidenciado que los

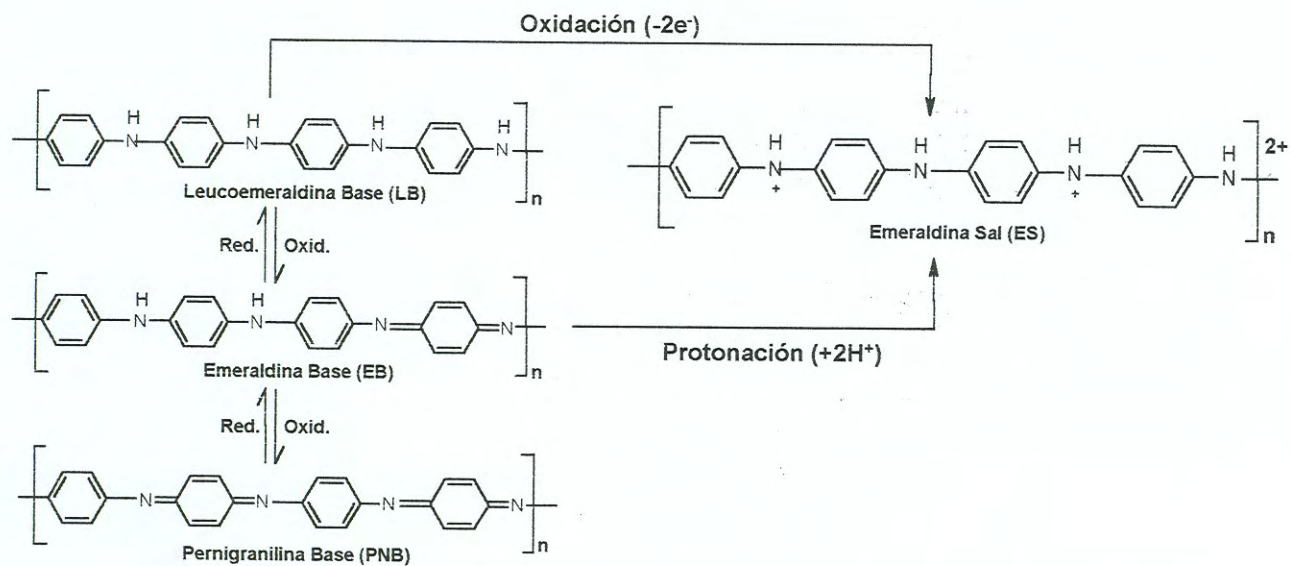


Figura 2.1 Estados de oxidación de la polianilina.

portadores de carga responsables de su alta conductividad eléctrica son los polarones [26].

Las bandas polarónicas que se sitúan en la banda prohibida, permiten que los electrones sean térmicamente promovidos a temperatura ambiente a las bandas vacías, resultando en el fenómeno de la conducción eléctrica.

El polipirrol (PPy) es otro de los polímeros conductores ampliamente estudiado por la versatilidad de sus aplicaciones, basadas en sus propiedades eléctricas y estabilidad ambiental.

En la cadena del PPy, las cargas pueden ser reversiblemente insertadas o removidas del polímero conductor a través de un proceso redox. El proceso se realiza fácilmente por tener el bajo potencial de oxidación del PPy, como en el caso de la PANI [26]. La figura 2.2 muestra una representación simbólica del proceso entre la especie conductora y la aislante.

El PPy puede ser obtenido también por síntesis química o electroquímica. La síntesis química se realiza mediante la oxidación química y polimerización del monómero pirrol, produciendo un polvo negro, correspondiente al precipitado de PPy [8]. Una ventaja de esta síntesis es que puede ser utilizada el agua como solvente. A partir de la polimerización electroquímica anódica del pirrol, se obtiene una película de PPy sobre el electrodo de trabajo. Acero inoxidable, grafito o platino son los materiales más comúnmente utilizados en la fabricación de los electrodos [27].

De forma similar, el mecanismo de conducción del PPy se explica por la formación de especies polarónicas y bipolarónicas, éstas últimas a altos niveles de dopaje. Bajo acción de un campo eléctrico, estos defectos cargados se ponen en movimiento a lo largo de las cadenas permitiendo la conducción de corriente.

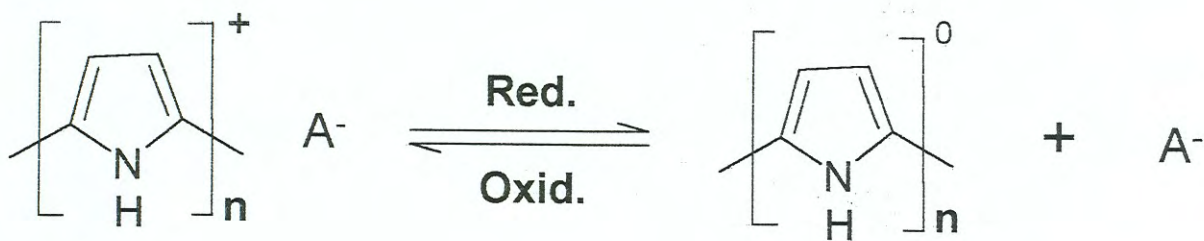


Figura 2.2 Proceso redox entre los estados conductor y aislante del polipirrol.

2.2 MATERIALES COMPUESTOS

2.2.1 Definición

El término de “materiales compuestos” es definido en la literatura como una combinación de dos constituyentes, una matriz adhesiva y un componente de refuerzo. Sin embargo, este vocablo es también utilizado para nombrar el conjunto formado por la unión de polímeros electroconductores con polímeros convencionales. En este caso, los materiales compuestos pueden ser simples mezclas, combinaciones sustrato-huésped o copolímeros. Una definición más general expresa que es la combinación heterogénea de dos o más fases homogéneas que como resultado presenta propiedades diferentes a las de los componentes por separado [28].

2.2.2 Preparación

Los materiales compuestos de polímeros con conductividad intrínseca pueden ser preparados mediante polimerización química o electroquímica in situ, polimerización interfacial, copolimerización, mezclado directo de los componentes, entre otras técnicas aplicables.

La polimerización química puede ser llevada a cabo incorporando el oxidante o el monómero a un sustrato adecuado. Este proceso puede ser realizado por varias vías: poniendo en contacto el sustrato con una solución adecuada que contenga al oxidante o monómero, mezclando los componentes en solución para luego mediante casting evaporar el solvente, exponiendo el sustrato a los vapores del monómero, etc. Luego el material es puesto en contacto con el monómero u oxidante según el caso, produciéndose la polimerización. Otra variante es adicionar el monómero a una solución que contenga el sustrato o polímero matriz con el oxidante. Si el potencial de

oxidación es lo suficientemente bajo, la polimerización ocurre inmediatamente y el material compuesto precipita. Si la polimerización no es rápida, se puede dejar evaporar el solvente, mediante casting. Por medio de la polimerización química se han preparado materiales compuestos conductores en forma de películas, partículas recubiertas, fibras, etc [29,30].

Otro caso reportado ha sido tratar con plasma de oxígeno las películas de termoplásticos y luego introducir las en una solución del monómero, oxidante y dopante. El polímero conductor polimeriza adhiriéndose a la superficie del termoplástico debido a los grupos óxidos y peróxidos creados durante el tratamiento por plasma [31].

La polimerización en emulsión es un caso comúnmente usado dentro de la polimerización química. Generalmente se disuelve el polímero matriz y el monómero en un solvente adecuado que forma una fase dispersa al adicionar un surfactante en solución acuosa que constituye la fase continua del sistema. Finalmente al agregar la solución acuosa del oxidante y dopante, se produce la polimerización. También es utilizada la polimerización por emulsión invertida donde se invierten los componentes entre las fases continua y dispersa. El material compuesto precipita usando un solvente adecuado [32, 33].

Para una polimerización electroquímica, los electrodos son recubiertos por un material polimérico con la suficiente porosidad que permita la incorporación del monómero y el dopante. La electropolimerización puede ser usada para recubrir electrodos de formas geométricas diferentes, resultando en la formación de los materiales compuestos. Esta técnica se usa también para la preparación de materiales compuestos de gel conductores. Los electrodos son introducidos en el gel en el momento en que se produce el proceso de su polimerización/gelación. Posteriormente se introduce el monómero y el

electrolito. Finalmente la polimerización se produce electroquímicamente [34].

La polimerización interfacial se lleva a cabo utilizando una membrana porosa que permita el paso al monómero y/o al solvente. A un lado de la membrana se coloca el oxidante y del otro lado el monómero, ya sea en solución o en fase vapor. El sitio de la matriz donde ocurre la polimerización depende de la movilidad relativa del oxidante y el monómero. Los solventes en caso de ser usados, influyen en el proceso de transporte del monómero y el oxidante a través de la membrana [35].

Los métodos convencionales empleados para sintetizar polímeros electroconductores, ya sean electroquímicos o químicos, pueden ser usados también con el objetivo de formar copolímeros partiendo de una mezcla de varios monómeros [36].

La integración de los componentes después de la polimerización, es otra de las técnicas mencionadas. Para ello se utiliza el método de casting, el mezclado mecánico con calor, etc.

Los polímeros convencionales pueden ser mezclados en solución o en estado fundido. Sin embargo, los polímeros electroconductores no son solubles fácilmente y se descomponen térmicamente sin tener punto de fusión. Recientemente se ha encontrado que la presencia de moléculas con comportamiento de surfactantes como dopantes en las sales de los polímeros, mejoran drásticamente su solubilidad. Estas moléculas pueden establecer interacciones con el polímero matriz, favoreciendo un buen mezclado. Otra manera de aumentar la solubilidad de los polímeros electroconductores es incorporar grupos alquílicos o alcóxidos a sus cadenas, pese a disminuir sus propiedades eléctricas. Se ha reportado también que los dopantes de cadenas largas, favorecen la procesabilidad de los polímeros conductores. Estas

moléculas funcionan como plastificantes, lo cual permite su procesamiento mediante mezclado mecánico con calor [37].

2.2.3 Extrusión

La extrusión es una técnica de procesamiento donde granos o polvos de un material polimérico son fundidos y forzados a pasar a través de un dado por medio de presión, obteniéndose un objeto de sección transversal uniforme. Mediante la extrusión es posible mezclar varios componentes poliméricos y preparar materiales compuestos de diferentes formas.

Un extrusor está constituido principalmente por un tornillo de Arquímedes o husillo que se ajusta con precisión dentro de una camisa cilíndrica o barril, apenas con el espacio suficiente para girar. Convencionalmente presentan cuatro zonas: alimentación, compresión, dosificación y finalmente la zona del dado.

En la zona de alimentación, el polímero se precalienta y se transporta a las siguientes partes. En la segunda zona se expulsa el aire atrapado entre los gránulos originales, se mejora la transferencia de calor entre las paredes del barril calentado conforme el material se vuelve menos espeso y se da el cambio de densidad que ocurre durante la fusión. Su diseño depende de las características del polímero a extruir. La función de la zona de dosificación es homogenizar el material fundido en cuanto a temperatura y presión. Finalmente la zona del dado, le confiere la geometría al producto final. Usualmente al inicio de esta región se ubica un portamalla, formado por placas perforadas y mallas de acero que tienen la función de evitar el paso de materiales extraños, ayudar a aumentar la presión y eliminar el flujo rotacional del plástico fundido, transformándolo en flujo lineal, paralelo al eje del husillo.

Existen diferentes tipos de extrusores; los más comunes son el extrusor de tornillo simple y el de tornillos gemelos o doble husillo. Sin embargo, hay otros tipos menos conocidos como los extrusores de disco, el extrusor tipo Maxwell, los extrusores de movimientos alternativos, etc.

En el presente trabajo se utilizó un extrusor tipo Maxwell para obtener películas de termoplásticos y preparar materiales compuestos electroconductores por mezclado directo de los polímeros en el equipo. La figura 2.3, muestra una sección transversal de extrusor utilizado.

El extrusor tipo Maxwell esta constituido por una parte fija o estator y un rotor. La parte fija define la salida en la dirección al eje horizontal del cilindro. La alimentación al equipo, a través de la tolva, se produce adyacente a la superficie cilíndrica del rotor. Durante el proceso de extrusión, una carga del polímero alimentado se deposita en una porción cilíndrica del rotor, el cual se encuentra alineado al eje horizontal. El material es impulsado axialmente a lo largo de la superficie cilíndrica del rotor hacia la zona de esfuerzos cortantes por medio de su rotación. Adicionalmente, una guía estacionaria situada adyacente al rotor permite empujar el material a la zona de esfuerzos cortantes y a su vez aísla la entrada de la zona mencionada [38].

El extrusor Maxwell admite procesar pequeñas cantidades, permite el mezclado y composición de polímeros, el material posee una mínima exposición al calor, acepta alimentar polímeros en diferentes presentaciones, tiene la habilidad de eliminar sustancias volátiles y es posible realizar modificaciones en el equipo según el polímero a extruir, entre otras características distintivas.

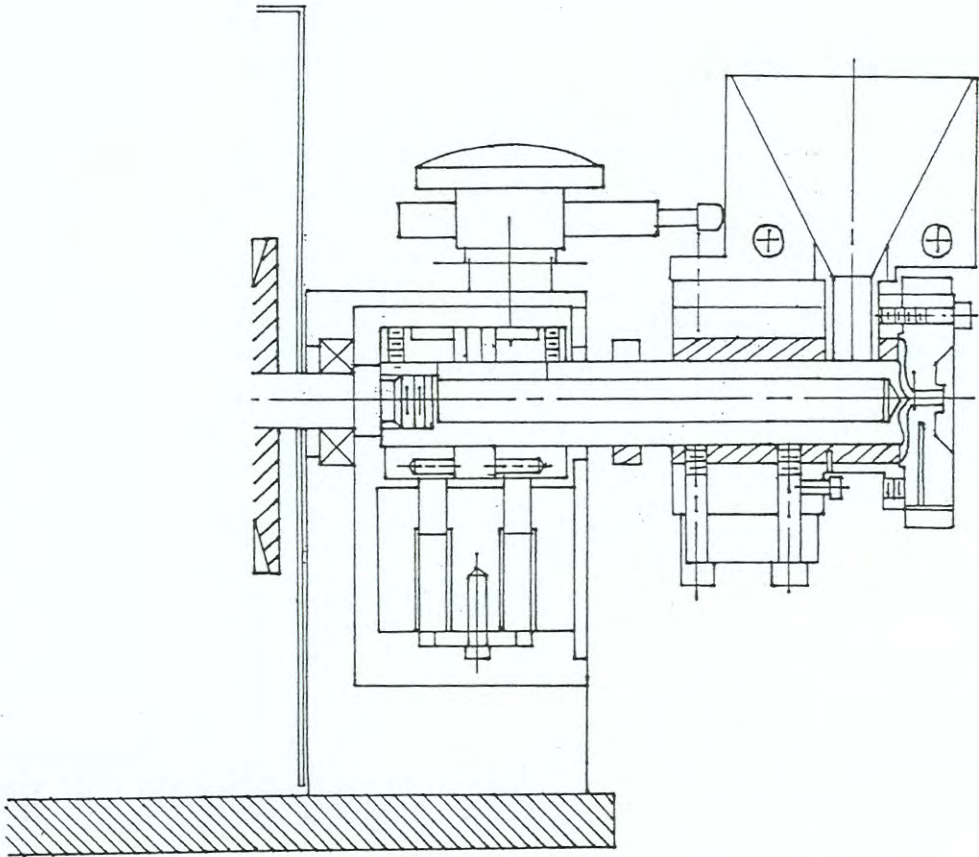


Figura 2.3 Sección transversal del extrusor de laboratorio Maxwell, modelo CS-194 AV.

2.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE POLÍMEROS

2.3.1 Transiciones térmicas

Existen marcadas diferencias entre el comportamiento térmico de los polímeros y las moléculas simples. El movimiento molecular de un polímero es promovido por su energía térmica, que a su vez se contrapone a las fuerzas de cohesión que se presentan entre los segmentos estructurales a lo largo de la cadena o entre cadenas vecinas. Estas fuerzas de cohesión y las transiciones térmicas en los polímeros dependen, por tanto, de su estructura. Existen dos temperaturas importantes en las cuáles ciertas propiedades físicas de los polímeros cambian drásticamente: éstas son identificadas como la temperatura de transición vítrea (T_g) y el punto de fusión (T_m).

Para un polímero amorfo, la transición sólido-líquido ocurre gradualmente, pasando por un estado intermedio elástico sin transformación de fase. La transición de un estado vítreo, frágil y duro a un estado elástico, blando ocurre en un pequeño intervalo de temperatura conocido como temperatura de transición vítrea. En el estado vítreo, los segmentos de cadenas se encuentran fijos en determinadas posiciones debido a las fuerzas intermoleculares presentes, los átomos sólo oscilan mediante movimientos vibracionales de baja amplitud. Al incrementarse la temperatura, la amplitud de las vibraciones aumenta y un número sustancial de segmentos de cadena adquieren suficiente energía para vencer las restricciones intermoleculares y permitirse movimientos rotacionales y de traslación. Por ello, la T_g está referida al inicio de los movimientos cooperativos a gran escala de segmentos de cadena. En el caso de un polímero semicristalino, la transformación descrita ocurre solamente en sus zonas amorfas. Las regiones cristalinas

permanecen invariables y actúan como elementos de refuerzo impartiendo dureza y rigidez a la muestra [39].

La transición vítrea es un proceso complejo que involucra factores termodinámicos y cinéticos. La parte termodinámica está basada en consideraciones de entropía en el estado vítreo, mientras que la teoría cinética considera el fenómeno de relajación asociado con la transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea depende de parámetros estructurales, ambientales y de composición. Entre los factores que la afectan se encuentran la flexibilidad de las cadenas, el peso molecular, la estereoregularidad, presencia de impurezas, la cristalinidad, la historia del procesamiento del polímero, los entrecruzamientos y ramificaciones, etc [39,40].

Al continuar el calentamiento del polímero mas allá de su temperatura de transición vítrea, se alcanza una temperatura en la cual las zonas cristalinas comienzan a fundirse. La fusión involucra un cambio del estado sólido cristalino al estado líquido. El punto de fusión cristalina de equilibrio, T_m , para los polímeros se corresponde con el valor de temperatura en el cual la última porción de cristalinidad desaparece [40].

La naturaleza macromolecular y la existencia de una distribución de pesos moleculares provocan un amplio rango de T_m para los polímeros. El punto de fusión que se obtiene es menor que el punto de fusión termodinámico ideal, debido a que el proceso de cristalización involucra defectos inherentes en el cristal resultante.

El proceso de fusión en los polímeros puede ser descrito por la ecuación de energía libre:

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$$

Donde ΔH_m , representa la diferencia en energías de cohesión entre las cadenas en los estados cristalinos y líquidos, mientras que ΔS_m representa la

diferencia del grado de orden de las moléculas del polímero entre los dos estados. ΔH_m es generalmente independiente del peso molecular, y la presencia de grupos polares en las cadenas pueden aumentar la magnitud del ΔH_m . ΔS_m depende no sólo del peso molecular, sino también de factores estructurales tales como la rigidez. Cadenas flexibles en el estado fundido podrían ser capaces de asumir gran número de conformaciones en comparación a las cadenas rígidas, lo cual resulta en un valor superior de ΔS_m .

La fusión es considerada como una transición termodinámica de primer orden que involucra un cambio de fases y esta asociada con discontinuidades en las propiedades extensivas termodinámicas primarias. En principio, cualquier propiedad cuyo valor sea diferente para los estados cristalinos y amorfos provee un método conveniente para la medición del punto de fusión [39].

2.3.2 Análisis térmico

El análisis térmico comprende un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia es medida en función de la temperatura o el tiempo mientras la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlado [41]. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, los cuales se diferencian en las propiedades medidas y con relación a los programas de temperatura utilizados. Entre estos métodos referidos se encuentran la termogravimetría (TGA) y el análisis diferencial de barrido (DTA).

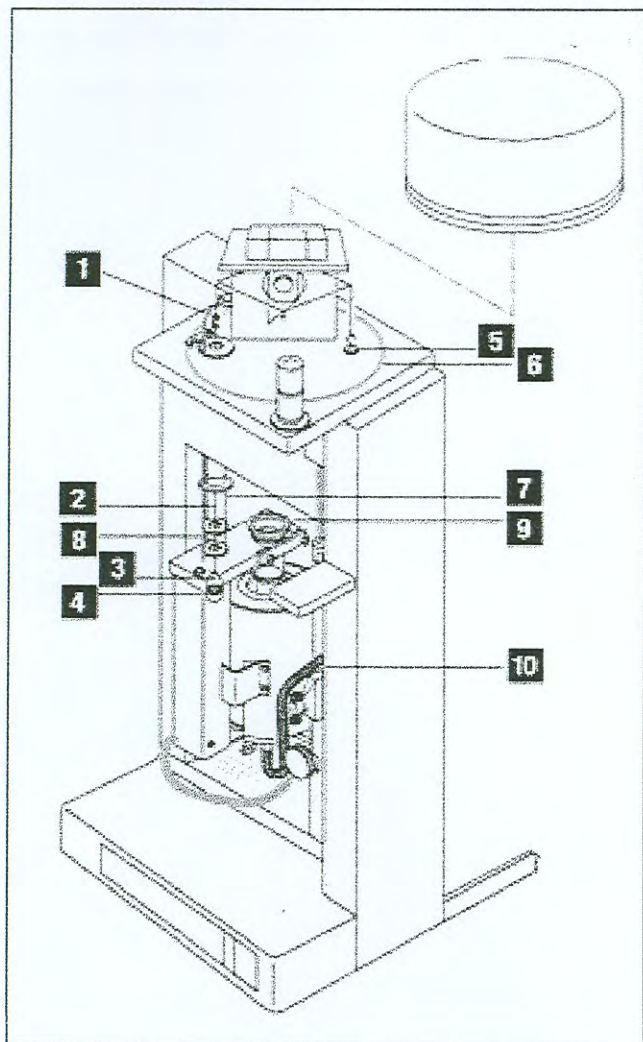
En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura y el tiempo al ser sometida a un programa de temperatura

determinado. La representación de la masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento [41]. La figura 2.4 muestra una representación del equipo Perkin Elmer TGA 7, utilizado en este trabajo [42].

Entre las aplicaciones de la técnica termogravimétrica se encuentran la realización de estudios de descomposición térmica y pirólisis de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos; la identificación de polímeros nuevos y desconocidos e intermediarios; el control de degradación térmica oxidativa de sustancias poliméricas; los estudios de deshidratación y sustancias higroscópicas; las determinaciones cuantitativas de humedad, sustancias volátiles y contenido de ceniza, fenómenos de adsorción y desorción, etc [40,41,43].

Teniendo en cuenta la alta sensibilidad de estos equipos, durante el experimento de TGA existen fuentes de error que pueden alterar los resultados. Entre estos factores negativos se tiene el efecto de la atmósfera sobre la masa, la condensación de los productos volátiles en partes frías del sistema de suspensión de la muestra, porciones del sistema del TG contaminadas por productos de reacción, reacción entre la muestra y su contenedor, presencia de fuerzas electrostáticas que hagan pegarse el contenedor a las paredes, etc [40].



NÚMERO	COMPONENTE
1	Alambre de cuarzo para levantar
2	Alambre sostenedor de platino
3	Alambre de platino del sostén
4	Cacerola de platino para la muestra
5	Anillo usado bajo cubierta de la balanza
6	Anillo para la junta de la rótula
7	Extensión de tubo anti-convección del horno
8	Termopar de la muestra
9	Tubo del horno
10	Tubo de teflón flexible

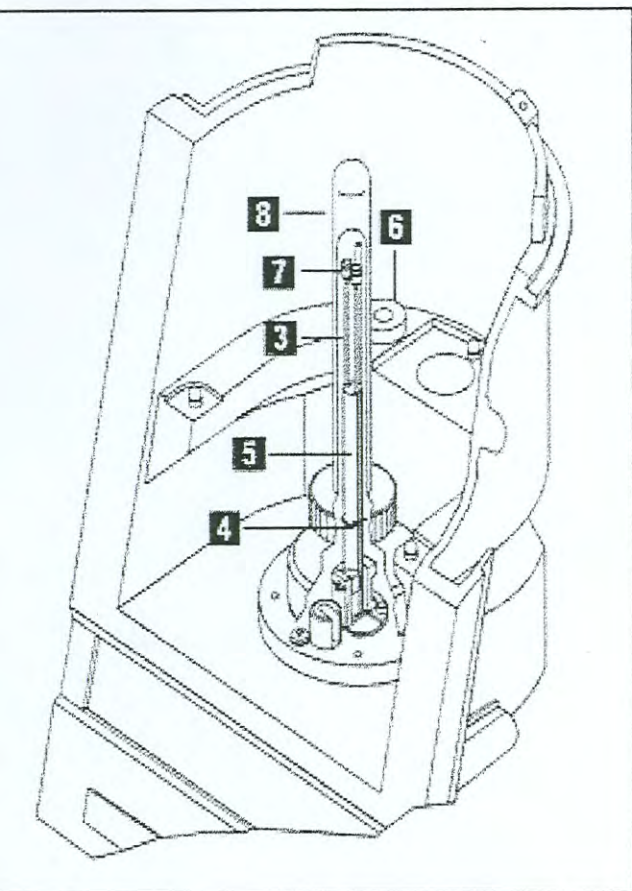
Figura 2.4 Representación de analizador termogravimétrico Perkin Elmer TGA 7 con la identificación de algunos de sus componentes.

El análisis térmico diferencial (DTA) es otro de los métodos térmicos ampliamente utilizados. Ésta es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado.

Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra aumenta linealmente con el tiempo.

Cuando una muestra es calentada o enfriada de una manera controlada, su temperatura variará de su velocidad normal en el momento que ocurra una reacción o transformación. Si el proceso es endotérmico, la muestra disminuye su velocidad de calentamiento mientras transcurre el proceso particular. Por el contrario, si el proceso es exotérmico, entonces la temperatura de la muestra aumenta a una velocidad mayor durante dicho período.

Un aparato de DTA típico utiliza un par de sensores de temperaturas, generalmente termopares, uno en contacto con la muestra o su contenedor y el otro en unión con el material de referencia o su contenedor. La salida del diferencial de los termopares es amplificada y enviada a un sistema de adquisición de datos. La diferencia de temperatura (ΔT) es usualmente graficada como función de la temperatura existente en la muestra, la temperatura de la referencia o el tiempo. Generalmente, las cámaras de la muestra y de la referencia están diseñadas para permitir la circulación de un gas inerte o un gas reactivo [40]. Un esquema del equipo Perkin Elmer DTA 7, usado en este trabajo, es mostrado en la figura 2.5 [42].



NÚMERO	COMPONENTE
3	Termopares de la muestra y/o referencia
4	Clip de retención de los termopares
5	Poste sostenedor de los termopares
6	Junta de aire de enfriamiento
7	Sostenedor de la taza de la muestra y/o referencia
8	Tubo cilíndrico de alúmina con extremo cerrado para el horno

Figura 2.5 Representación de analizador diferencial de barrido Perkin Elmer DTA 7 con la identificación de algunos de sus componentes.

El DTA es una herramienta poderosa y ampliamente utilizada para el estudio y la caracterización de polímeros. Entre sus aplicaciones más importantes están las de proporcionar de una manera sencilla y exacta los puntos de fusión, ebullición y descomposición de polímeros, obtención de diagramas de fases y el estudio de las transiciones, determinación de grados de cristalinidad, pureza, capacidad calorífica, velocidades de reacción, etc [40, 41].

2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

2.4.1 Generalidades

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. En un microscopio electrónico de barrido, se logra la imagen de una muestra sólida, realizando un barrido mediante un rastreo programado de su superficie con un haz de electrones muy fino, localizado y de alta energía. El proceso se repite hasta que el área deseada ha sido barrida. Durante el proceso, se recibe una señal por encima de la superficie y se almacena en un sistema computarizado donde es convertida en imagen.

La figura 2.6 muestra un esquema del instrumento. Los componentes básicos de un SEM son: la fuente de electrones, un sistema de lentes, un colector o detector de electrones y un tubo de rayos catódicos.

La fuente produce un haz de electrones acelerados con una energía en el intervalo de 1 a 40 keV. El sistema de lentes condensadoras, que pueden constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivos y éstas determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra. El barrido se controla mediante la

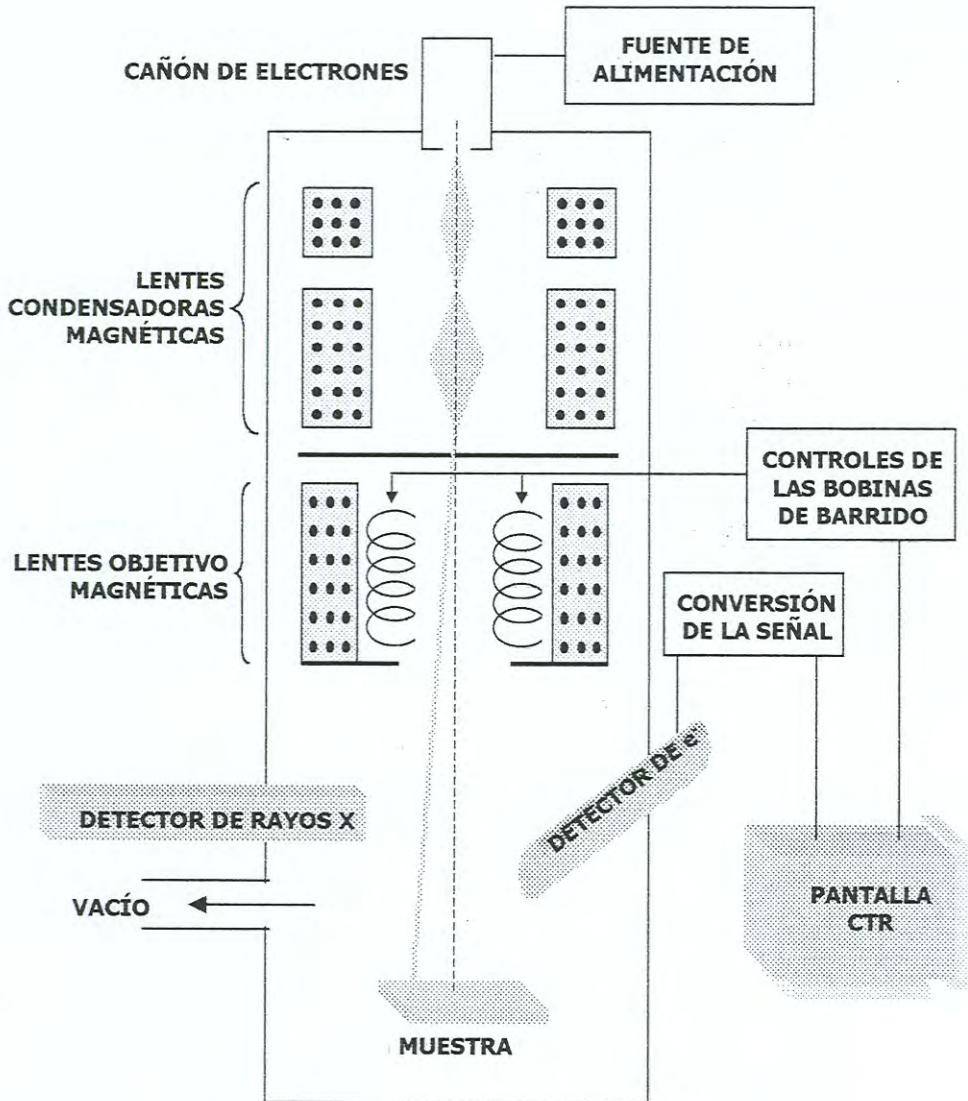


Figura 2.6 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

aplicación de una señal eléctrica a uno de los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección del eje x y el otro lo desvía en la dirección y . Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones x e y de la muestra, también se usa para realizar los barridos horizontal y verticales del tubo de rayos catódicos (CRT).

La magnificación de la imagen es determinada por la relación entre la anchura de la pantalla CRT y la anchura de una única línea de barrido a lo largo de la muestra. El detector más comúnmente utilizado es el detector de centelleo que consiste en un vidrio dopado o una placa de plástico que emite una cascada de fotones visibles cuando es alcanzado por un electrón.

La interacción del haz de electrones con la muestra causa la generación de diferentes señales, las cuales pueden ser divididas en dos clases. La primera es conocida como dispersión elástica, donde el electrón incidente colisiona elásticamente con un átomo, provocando un cambio en su dirección, pero manteniendo intacta su energía cinética. El ángulo de desviación es aleatorio y puede variar de 0 a 180 grados. Los electrones penetran hasta una profundidad de $1.5 \mu\text{m}$ y como resultado de las numerosas colisiones, muchos de ellos terminan saliendo de la superficie identificándose como electrones retrodispersados.

La segunda clase de señal se conoce como dispersión inelástica. Se produce cuando existe una transferencia de energía del haz de electrones incidente a los electrones interiores y exteriores de los átomos de la muestra, provocando la generación de los electrones secundarios, los electrones Auger, los rayos X, radiación electromagnética visible, ultravioleta e infrarroja, entre otras señales posibles. A consecuencia de la pérdida de energía, la trayectoria de los electrones solo se desvía en un orden menor a 0.1 grados. Los electrones secundarios se generan en un semiconductor o material aislante, al

ser promovidos los electrones mas débilmente enlazados de la banda de valencia a la banda de conducción, con suficiente energía cinética para moverse a través del sólido. En un metal la promoción se produce directamente de la banda de conducción. Estos electrones se propagan sujetos a dispersiones inelásticas, perdiendo energía. Si al llegar a la superficie, aun retienen suficiente energía para sobrepasar la barrera energética, escapan del sólido como electrones secundarios.

2.4.2 Microscopia electrónica de barrido en polímeros

Los polímeros están formados por elementos de bajo número atómico y presentan un bajo punto de fusión. Los plásticos convencionales adicionalmente poseen pobre emisividad de electrones, baja conductividad eléctrica y térmica y son sensibles a la radiación. Estas características dificultan su observación a través de SEM.

Uno de los defectos en el proceso de obtención de la imagen es el “cargado” de la muestra, lo cual es comúnmente observado en los materiales aislantes. El fenómeno se manifiesta cuando el haz de electrones incidente pierde su energía inicial y la carga permanece en la muestra. Si el material es conductor y existe una adecuada conexión, la carga fluye a tierra. Sin embargo, en una muestra aislante se acumula la carga y el potencial superficial aumenta, de esta forma la superficie actúa como espejo a los electrones incidentes, reflejándolos a las paredes de la cámara del microscopio. Como consecuencia de ello se observan discontinuidades en el barrido, inestabilidad posicional del haz, distorsión de la imagen, etc.

El daño térmico es un problema menos usual ya que las corrientes usadas en el examen por SEM son del orden de picoamperes, sin embargo puede

ocurrir en materiales poliméricos provocando movimientos e inestabilidad de la muestra y en situaciones extremas su destrucción.

Con el objetivo de obtener imágenes adecuadas de polímeros, se utilizan procedimientos para la preparación de muestras [44]. Uno de ellos consiste en el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada producida por bombardeo o por evaporación al vacío, de forma tal que con su espesor y uniformidad, se logre suficiente conductividad y a su vez no se enmascaren los detalles de la superficie.

Para examinar el interior de polímeros se secciona la muestra, que puede ser previamente embebida en adecuadas resinas que no la dañen, con cortadores o discos de diamante según las características del material. Los materiales blandos o elastómeros pueden ser enfriados por debajo de su T_g , con lo cual adquieren resistencia mecánica y fragilidad, permitiendo su fractura.

El ataque químico o físico de la superficie del polímero, es otra forma de revelar los detalles en la composición de la subestructura, removiendo selectivamente uno o varios de sus componentes. Puede ser llevada a cabo mediante el bombardeo por un haz de electrones de alta energía, tratamiento con plasma de oxígeno, disolución química, digestión enzimática en caso de polímeros naturales, etc.

Otra de las técnicas consiste en incorporar elementos de alto número atómico o sus compuestos en sitios específicos o en toda la muestra con el objetivo de aumentar la emisividad de electrones. Entre los compuestos más usados se encuentran el ácido clorosulfónico y las sales de plata.

2.5 APLICACIONES DE POLÍMEROS CONDUCTORES

2.5.1 Generalidades

El interés en la investigación sobre polímeros conductores ha diversificado su campo de aplicación. Se han reportado usos tales como baterías, diodos emisores de luz (LEDs), dispositivos antiestáticos y electrocrómicos, protección corrosiva, en litografía, aparatos electromecánicos y químicomecánicos, sensores, en catálisis, membranas, en microelectrónica, etc.

Dentro de las aplicaciones como baterías, la polianilina es el único polímero conductor usado cuyo dispositivo ha sido comercializado, debido a su espontánea descarga (desdopaje), eficiencia coulombica y la posibilidad de repetir los ciclos hasta 500 veces. Un ejemplo de batería típica se identifica como Li/LiClO₄-PC/PANI, donde el litio (Li) actúa como ánodo y la PANI como cátodo. Una solución 1M de perclorato de litio (LiClO₄) en polipropileno carbonato (CP) funciona como electrolito. Durante los procesos de carga/descarga, el equilibrio Li/Li⁺ es mantenido en el ánodo y el contraión ClO₄⁻ realiza el proceso de dopaje/desdopaje en el cátodo, funcionando como transportador de carga [45].

Los dispositivos LEDs han sido confeccionados con diferentes polímeros, pero usualmente es utilizado el poli(p-fenilvinileno) (PPV). Un dispositivo LED simple puede ser descrito como dos láminas que funcionan como electrodos, entre las cuales se encuentra una delgada película de PPV (100 nm). El cátodo puede ser de aluminio, magnesio o calcio y para el ánodo se emplea óxido de indio dopado con óxido de estaño. El ánodo es transparente y se sitúa sobre un sustrato de vidrio. Al aplicar un campo eléctrico son inyectados electrones desde el metal hacia la banda de conducción del

polímero y al mismo tiempo son producidas también cargas positivas o huecos desde el electrodo opuesto hacia la banda de valencia del polímero. En el polímero ocurre la recombinación de las cargas dando lugar a la formación de estados excitados singletes y tripletes. Los excitones singletes pueden decaer radiativamente, emitiendo luz que es observada a través del electrodo transparente [46].

Cuando se necesita un dispositivo antiestático o de descarga electrostática, los polímeros conductores presentan ventajas sobre otros materiales entre las cuales se incluyen su alta relación conductividad/peso, bajo costo y facilidad de procesamiento con polímeros convencionales. Pueden ser usados como envolturas de elementos en circuitos electrónicos, recubrimientos de cables, sobre películas fotográficas para evitar la acumulación de polvo, etc [47].

En recubrimientos anticorrosivos, la PANI es el candidato más estudiado. Existen versiones del principio de protección que ejerce el polímero conductor, una de ellas expresa que el mismo sirve como un oxidante in situ o protector anódico, oxidando la superficie del metal en contacto. La reoxidación del polímero con el aire ambiental, lo reactiva para seguir ejerciendo la protección. Otra explicación más reciente manifiesta que el recubrimiento crea un campo eléctrico resultado del dipolo positivo interfacial de las capas cargadas. Esto crea una fuerza ($F=-eE$), que se opone a la transferencia de electrones del metal a las especies oxidantes, proporcionando una barrera electrónica contra la corrosión [48].

Los aparatos electromecánicos se han desarrollado hasta fabricar músculos artificiales. En principio se confeccionan a partir de bicapas de polímero conductor y otra sustancia flexible. Al aplicar un potencial que produzca la reacción redox del polímero, éste puede llegar a incrementar su

volumen hasta 35% en el proceso de dopado, con lo cual se provoca una deformación mecánica del material vecino. El polipirrol ha sido de los polímeros más aplicados en éste campo. El voltaje requerido para los dispositivos electromecánicos es del orden de volts y la fracción del cambio en longitud ($\Delta L/L$) obtenida es mayor del 10% [49].

Las membranas de polímeros conductores es una aplicación que se desarrolló a principios de los 90. Tales membranas presentan características relevantes como exclusión de tamaño y afinidad, basada en factores de solubilidad, interacciones electrostáticas e hidrofóbicas/hidrofílicas, etc. Distintivamente, sus propiedades pueden ser controladas in situ, química y electroquímicamente, alterando su morfología y afinidad [50].

2.5.2 Sensores

Un sensor es un dispositivo compuesto por un elemento sensible conectado o integrado a un transductor. El transductor produce una señal electrónica la cual es proporcional a la concentración de una especie química específica o un conjunto de ellas. La señal puede ser electrónicamente amplificada, almacenada y visualizada.

Un sensor debe ser un dispositivo específico, rápido, simple de operar, fácilmente fabricable, que requiera mínimo pretratamiento de la muestra y lo más sensible posible, entre otras características.

Los polímeros conductores pueden ser dopados y desdopados reversiblemente química o electroquímicamente, acompañados por significativos cambios en su conductividad eléctrica y en sus propiedades espectroscópicas, lo cual es usado como señal en su aplicación como sensores.

Los sensores de polímeros conductores pueden ser de diferentes tipos:

- Conductométricos, en los cuales se mide el cambio de conductividad (o resistividad, impedancia o admitancia).
 - Potenciométrico, donde se monitorea el cambio de potencial en el electrodo del polímero conductor.
 - Amperométrico, cuando se mide la corriente en el electrodo del polímero conductor, a un valor constante de potencial.
 - Voltamétrico, que es una variante del amperométrico y se monitorea el cambio en la corriente mientras varía el potencial aplicado al electrodo del polímero conductor.
 - Gravimétrico, se controla el cambio en peso del polímero conductor.
 - Óptico, involucra el efecto de dopaje o acción del analito sobre las propiedades ópticas del polímero conductor, que incluyen la absorción, reflectancia y fluorescencia.
 - Basados en el pH, que es un método derivativo, se mide el efecto del cambio del pH en el medio en contacto con el polímero conductor sobre parámetros como el potencial, la corriente o la conductividad.
 - Basados en la incorporación al receptor, es otra técnica derivativa en la cual un específico analito receptor es de alguna forma incorporado al polímero conductor. Se monitorea las propiedades del polímero conductor en contacto con el analito, ya sea su conductividad, el potencial o corriente, etc.
- Existen otros tipos de sensores menos comunes basados en polímeros conductores tales como los que relacionan propiedades piezoeléctricas, de índice de refracción, magnéticas, entre otras.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS

- Anilina marca Aldrich
- Persulfato de amonio marca Chemcorp, USA
- Ácido clorhídrico marca Aldrich
- Ácido p-toluensulfónico de marca Aldrich
- Cloruro de hierro III hexahidratado marca Productos Químicos Monterrey S.A.
- $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$, se preparó en el laboratorio
- Anilina marca Bann Química de Brasil *
- Persulfato de amonio de Productos Químicos Cromato de Brasil *
- Ácido sulfónico dodecilbenceno marca Jassen Chimica *
- Pirrol de marca Aldrich
- Polietileno de baja densidad PX 17070 de Pemex, México
- Polipropileno comercial
- Poli(n-butil metacrilato) grado reactivo marca Aldrich
- Trióxido de aluminio marca Aldrich
- Benceno de marca Merck
- Tetracloruro de carbono marca Chameleon
- Peróxido de hidrógeno al 30 % marca Fermont
- Hidróxido de amonio al 30 % marca J.T. Baker

* Se usó en la síntesis de polianilina-dodecilbenceno

3.2 SÍNTESIS DE POLÍMEROS ELECTROCONDUCTORES

3.2.1 Síntesis de polianilina-cloruro (PANI-Cl)

Los reactivos fueron usados como se recibieron: anilina, persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y ácido clorhídrico (HCl).

Se prepararon 50 mL de solución oxidante en un matraz aforado. Se pesaron 0.04024 moles (9.1836 g) de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y se aforó con HCl 1 M. Esta solución se colocó en un embudo de adición. En otro matraz, se prepararon 125 mL de solución de anilina. Para ello se pesaron 0.06313 moles (5.7528 g) de anilina y se aforó con HCl 1 M. La solución de anilina se situó en un matraz de 3 bocas. Un esquema del aparato de síntesis se muestra en la figura 3.1. La solución del agente oxidante se adicionó lentamente sobre la solución de anilina, bajo atmósfera de nitrógeno, con agitación magnética y baño de hielo durante la adición. La mezcla se dejó reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente.

Se obtuvo un sólido, el cual se aisló por filtración y se lavó repetidas veces con soluciones 1 M y 0.1 M de HCl. Finalmente, el producto se secó al vacío y se pulverizó en mortero.

3.2.2 Síntesis de polianilina-toluensulfonato (PANI-TS)

Se usaron como reactivos anilina, ácido p-toluensulfónico ($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$) y cloruro de hierro III hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sin purificación.

Se llevó a cabo la oxidación de la anilina con p-toluensulfonato de hierro (III). Para ello se preparó $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ mediante la mezcla de 2.62 g de ácido p-toluensulfónico y 1.25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua. Esta solución se dejó en reposo a temperatura ambiente y se obtuvieron los cristales de $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

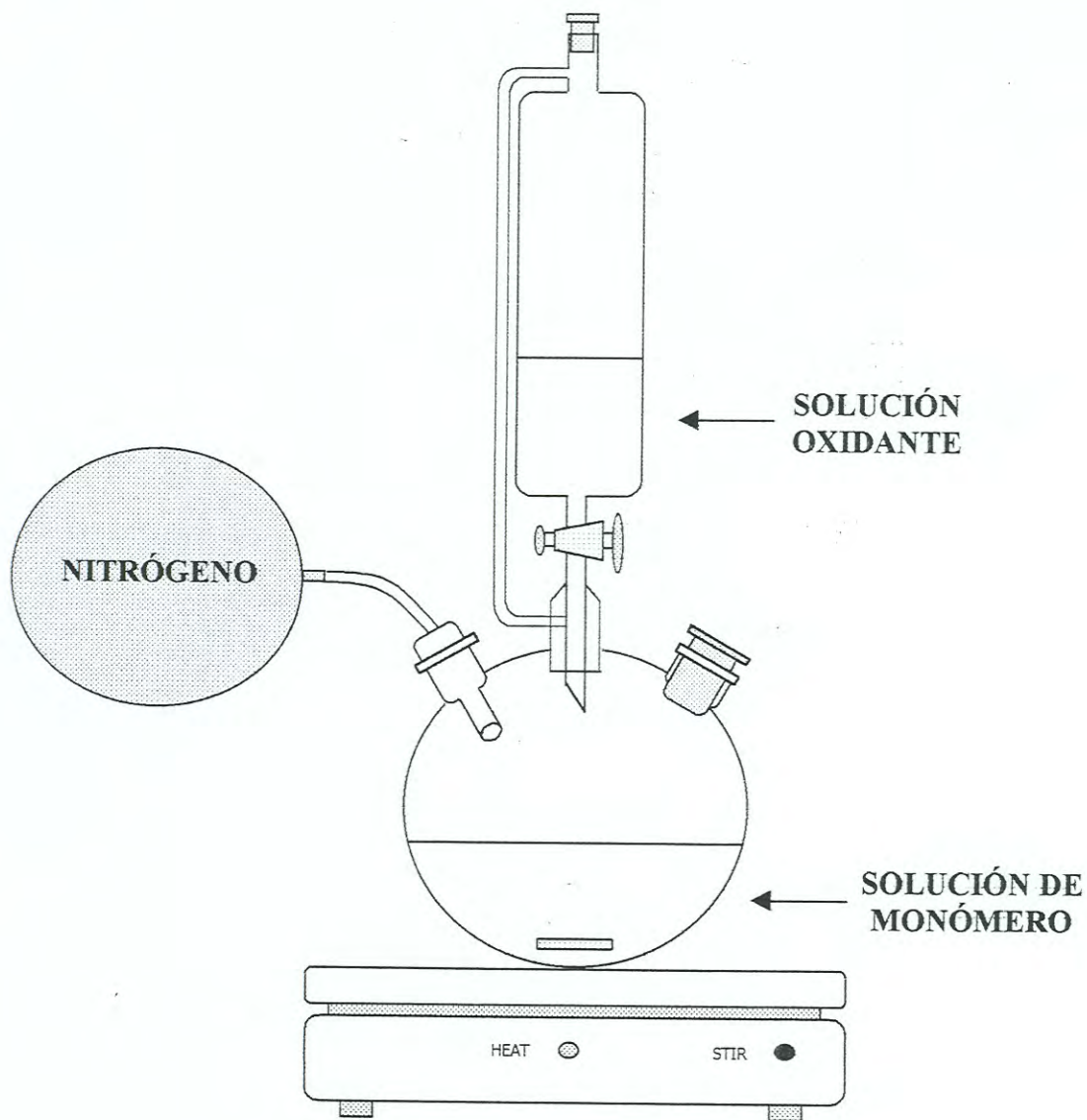


Figura 3.1 Esquema de aparato de reacción utilizado para síntesis.

Se pesaron 2.91 mmol (2.35 g) de $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ y se prepararon 10 mL de solución acuosa. Se pesaron 1.45 mmol (0.135 g) de anilina y se prepararon 10 mL de solución acuosa. La solución de $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ se adicionó gota a gota a la de anilina, manteniendo agitación magnética y atmósfera de nitrógeno. El sistema de reacción que se empleó, es el mismo descrito anteriormente (figura 3.1). La mezcla resultante se agitó durante 2 horas.

El producto se colectó en un filtro de vidrio, se lavó con agua destilada y se secó al vacío. La estructura química del ión dopante de la polianilina se muestra en la figura 3.2.

3.2.3 Síntesis de polianilina-ácido sulfónico dodecilbenceno (PANI-DBSA)

Esta síntesis se llevó a cabo en la Universidad de Campinas, Brasil.

Los reactivos, anilina, persulfato y el ácido sulfónico dodecilbenceno se usaron como se recibieron.

Para la síntesis, 3.13 moles de anilina y 15 moles de APS se mezclaron por separado con 9.75 moles de DBSA y 7.5 moles de cloruro de sodio (NaCl) en una solución acuosa de alcohol etílico al 30 % mediante agitación vigorosa, hasta completa homogenización. La solución de APS se agregó lentamente a la solución de anilina y la mezcla resultante se mantuvo a 5°C por 24 horas con agitación mecánica continua.

Se obtuvo el precipitado PANI-DBSA, el cual se filtró y lavó con agua y alcohol etílico repetidas veces, se secó al vacío a temperatura ambiente y se molió en mortero hasta obtener un polvo. La estructura química del ión dopante de la polianilina se muestra en la figura 3.2.

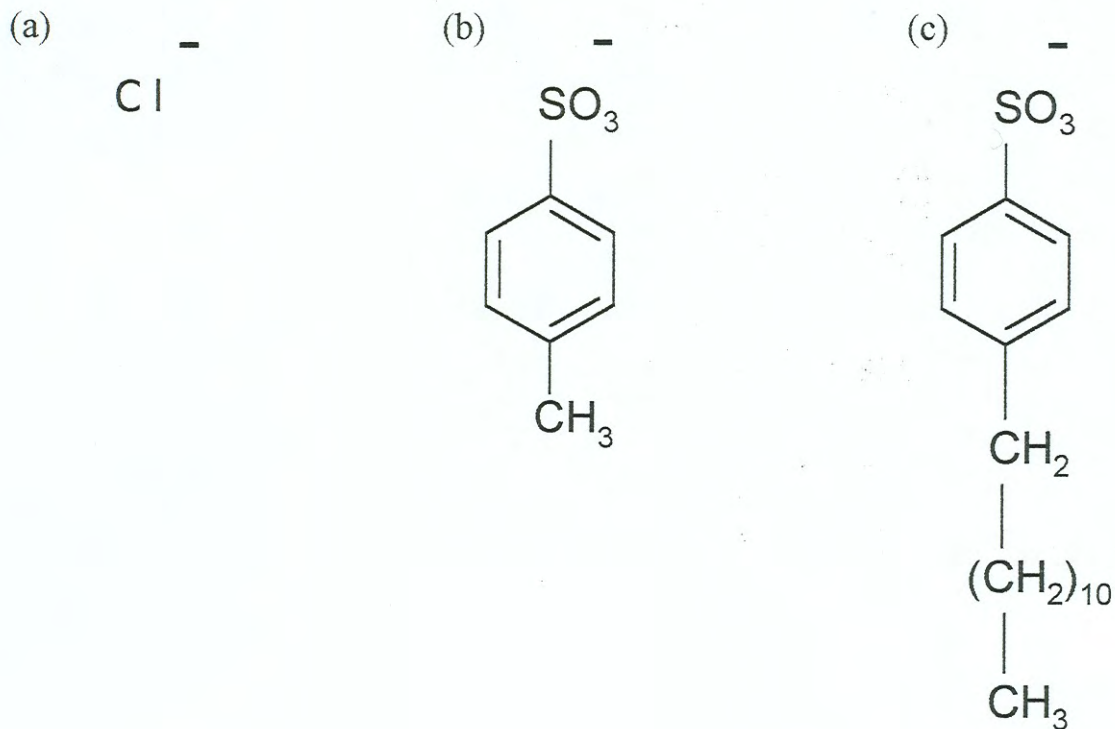


Figura 3.2 Iones dopantes utilizados en los polímeros sintetizados: (a) cloruro, (b) p-toluensulfonato y (c) p-dodecylbenceno sulfonato.

3.2.4 Síntesis de polipirrol-cloruro (PPy-Cl)

Se prepararon por separado soluciones acuosas de pirrol y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tal como se recibieron.

Se utilizaron 0.007207 moles (0.5 mL) de pirrol y 0.1789 moles (32.2406 g) del agente oxidante, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambos aforados a 50 mL con H_2O destilada. La solución del agente oxidante se colocó en un embudo de adición y la solución del pirrol en matraz de 3 bocas (figura 3.1). La adición fue lenta, en atmósfera inerte de nitrógeno y utilizando agitación magnética. La mezcla se dejó reaccionar durante 1 hora.

Finalmente el producto se filtró, se lavó repetidas veces con H_2O destilada, se secó al vacío y se pulverizó en mortero.

3.3 ANÁLISIS DE PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS POLÍMEROS UTILIZADOS EN LA ELABORACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Se determinó para cada termoplástico la temperatura a la cual se inicia la descomposición del material (T_0) y la temperatura a la que se tiene la velocidad de descomposición máxima (T_{max}), con el objetivo de conocer las características térmicas de los termoplásticos utilizados y establecer las temperaturas de operación en el extrusor, a partir de los gráficos obtenidos del TGA y DTA. Se obtuvo también, la temperatura de transición vítrea para el PBMA y la temperatura de fusión en el caso del PEBD y el PP.

3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo utilizando un equipo TGA marca Perkin Elmer modelo TGA 7. Se utilizó una velocidad de calentamiento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en un rango de temperatura entre 25°C a

650°C, para todas las corridas el gas de purga utilizado fue nitrógeno. La velocidad del flujo de gas fue de 20 mL min⁻¹.

Se analizaron los polímeros electroconductores químicamente sintetizados: PANI-Cl, PANI-TS, PANI-DBSA y PPy-Cl, así como los termoplásticos utilizados en la elaboración de los composites: polietileno de baja densidad (PEBD), polipropileno (PP), y poli(n-butil metacrilato) (PBMA).

3.3.2 Análisis térmico diferencial (DTA)

Se utilizó un equipo marca Perkin Elmer modelo DTA 7. Los ensayos se realizaron a velocidad de calentamiento constante de 10°C/min. Se analizó el comportamiento térmico de los termoplásticos: LDPE, PP, y PBMA. Se usó como material de referencia la alúmina (Al₂O₃) y se realizaron corridas para la determinación de la línea base en cada análisis.

3.4 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

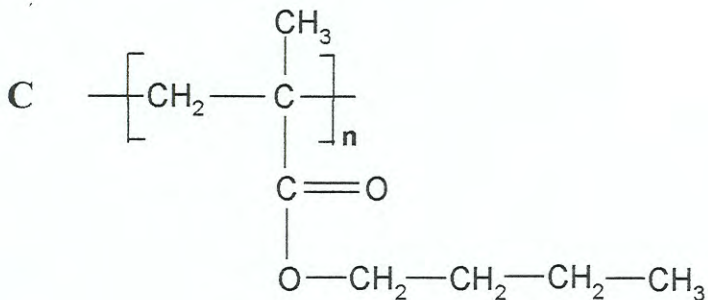
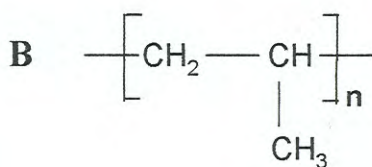
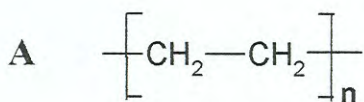
3.4.1 Método I: Polimerización química del pirrol y la anilina sobre matrices aislantes obtenidas por extrusión

Películas de termoplásticos fueron obtenidas en un extrusor de laboratorio tipo Maxwell, modelo CS-194 AV. La velocidad rotacional en todas las corridas fue de 152 r.p.m. y las temperaturas del rotor y cabezal utilizadas para cada termoplástico son reportadas en la tabla 3.1.

Luego de obtenidas las películas de termoplástico con un espesor promedio de 0.02 cm, se cortaron en trozos de 2 cm de longitud por 1.2 cm de

Tabla 3.1 Temperaturas de operación en el extrusor.

	Termoplástico	Temperatura de rotor (°C)	Temperatura de cabezal (°C)
A	PEBD	140	160
B	PP	170	190
C	PBMA	100	120



ancho y se introdujeron en 10 mL de una solución de monómero del polímero conductor en un solvente adecuado, por un tiempo determinado con agitación.

Una vez que las películas son retiradas de la solución del monómero, las películas se enjuagaron con agua destilada para eliminar el exceso de monómero sobre la superficie. Luego se sumergieron en 10 mL de una solución de agente oxidante para producir la polimerización del monómero sobre la superficie de la película de termoplástico. La polimerización fue llevada a cabo bajo agitación moderada a temperatura ambiente.

Posteriormente, las películas se lavaron con agua destilada eliminando la solución oxidante remanente y restos de polímero conductor no adherido a la superficie del termoplástico. Finalmente, las películas se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Un esquema de la secuencia de operación se muestra en la figura 3.3.

Los solventes utilizados en la solución del monómero se muestran en la tabla 3.2. Los solventes se escogieron de acuerdo con los parámetros de solubilidad de cada termoplástico.

Se utilizó como oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1.5 M) en solución de HCl para la anilina y en el caso del pirrol, FeCl_3 (3 M) en solución acuosa.

En la preparación de los materiales compuestos, se fueron variando las concentraciones de las soluciones del monómero, así como los tiempos de residencia de las películas en las soluciones, con el objetivo de obtener los resultados óptimos de propiedades eléctricas en las películas.

3.4.2 Método II: Preparación de películas de PBMA/PANI-DBSA a partir de la mezcla del termoplástico y el polímero conductor en el extrusor

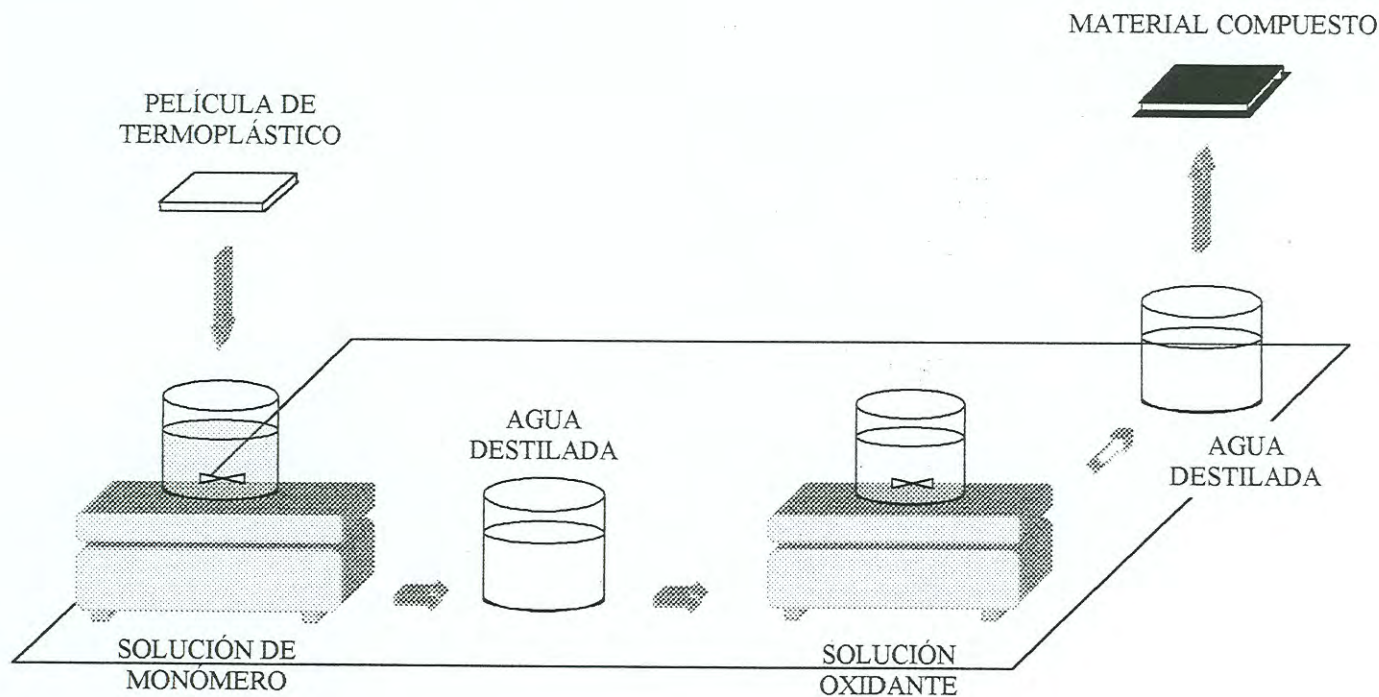


Figura 3.3 Preparación de los materiales compuestos por método I.

Tabla 3.2 Solventes en función de sustrato, utilizados en la preparación de las películas por el método I.

Termoplástico	Solvente
LDPE	Benceno
PP	Tetracloruro de carbono
PBMA	Agua

Los materiales compuestos de PBMA y PANI-DBSA se elaboraron en el extrusor a partir de la mezcla de PBMA y la PANI-DBSA químicamente sintetizada, a diferentes proporciones.

La velocidad rotacional fue de 152 r.p.m. y las temperaturas del rotor y el cabezal fueron 100 y 120°C respectivamente para todas las mezclas. Ambos componentes fueron alimentados al mismo tiempo en el extrusor a través de la tolva. Los materiales compuestos fueron obtenidos en forma de películas de 1 mm de espesor.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

3.5.1 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas de los materiales obtenidos se determinaron de diferentes maneras.

Para los polímeros químicamente sintetizados, se utilizó el método estándar de dos puntos. Por medio de una prensa, se elaboraron pastillas de 6 mm de diámetro y espesor variable. Las pastillas se colocaron al centro de dos electrodos de tungsteno conectados a un multímetro y la resistencia eléctrica se midió en el sentido transversal a las caras de las pastillas.

Una vez medida de esta manera la resistencia eléctrica, se calculó la resistividad o resistencia específica (δ) a partir de la fórmula que relaciona ambos términos con la distancia entre los electrodos, espesor de muestra (S) y el área de contacto de los electrodos con la pastilla (A):

$$\delta = \frac{R \times A}{S}$$

Conociendo la resistividad se calcula su inverso, la conductividad eléctrica.

$$\sigma = (\delta)^{-1}$$

Las propiedades eléctricas de las películas elaboradas por el método I fueron evaluadas a partir de la resistencia superficial (R_{\square}) medida en la dirección longitudinal de las películas.

Para ello se colocaron las películas entre dos láminas de material aislante, ajustadas en sus extremos por tornillos. Estas láminas presentan dos orificios separados a una distancia de 10 mm a través de los cuales se introducen los electrodos hasta hacer contacto con la superficie de la película. Los valores de resistencia son registrados en el multímetro descrito anteriormente.

Las propiedades eléctricas de las películas preparadas por el método II, fueron determinadas por el método estándar de dos puntos. Las películas fueron cortadas en trozos irregulares y medida su conductividad eléctrica en sentido transversal. Se utilizó el equipo ya descrito.

3.5.2 Morfología

Para el análisis de la morfología de los materiales preparados se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV operado a bajo vacío, con un voltaje de aceleración de 10 kV.

3.5.2.1 Microscopía del polvo de PANI-DBSA

Para obtener la imagen del polvo de la polianilina sintetizada químicamente se tomó una gota de polvo suspendido en etanol y se colocó en un porta muestras metálico. Una vez evaporado el solvente, la muestra se recubrió en oro para la determinación de la morfología de las partículas.

3.5.2.2 Microscopia de películas obtenidas por método I

Se recortó una pequeña franja de aproximadamente 1mm de ancho de cada película preparada y se colocó en forma de espiral sobre el porta muestra sujetándola en los extremos con cinta adhesiva. De esta forma se pudo observar la sección transversal y la capa superficial formada de polímero electroconductor sobre el termoplástico.

3.5.2.3 Microscopia de películas obtenidas por método II

Se colocó una pequeña porción de la película sobre el porta muestras. En este caso el corte fue irregular por la dureza de las películas. Se observaron a diferentes magnificaciones para estudiar la compatibilidad de los componentes de la mezcla.

3.6 APLICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS ELABORADOS COMO SENSORES

Se analizó el comportamiento como sensor de la película de PBMA/PANI-Cl elaborada por el método I y de la película PBMA/PANI-DBSA, que contiene 30 % de termoplástico y 70 % de polímero conductor, preparada por el método II.

3.6.1 Sensor de peróxido de hidrógeno

Se introdujeron las películas en soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno por un período de 10 minutos. Después de la exposición, las películas se secaron a temperatura ambiente por 24 horas y se midió para cada película el cambio de resistencia eléctrica. La concentración de H_2O_2 se varió de $3.2 \cdot 10^{-2}$ mM hasta $3.2 \cdot 10^{-1}$ mM, intervalo de concentraciones que se

corresponde a las concentraciones de H_2O_2 producido en la determinación enzimática de ácido úrico en sangre.

3.6.2 Sensor de hidróxido de amonio

Las películas se sumergieron en soluciones acuosas de hidróxido de amonio durante 1 minuto. Posteriormente se secaron a temperatura ambiente por 24 horas. El cambio en la resistencia eléctrica de las películas se calculó a diferentes concentraciones en el intervalo entre 2.56 mM hasta 25.6 mM. Estas concentraciones son equivalentes a las concentraciones de NH_4OH producido en la determinación enzimática de urea en sangre.

3.7 ESTUDIO PARA REUSO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

Con el objetivo de conocer la posibilidad de reuso de las películas tratadas con NH_4OH , se realizaron ciclos de desdopaje y redopaje a las películas PBMA/PANI-Cl, elaborada por el método I y PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%), preparada por el método II.

Para el desdopaje, las películas elaboradas se introdujeron en soluciones acuosas de NH_4OH durante un minuto y se midió su resistencia eléctrica después de 24 horas.

Para el redopaje, se usaron soluciones acuosas de HCl (1 M). Las películas se sumergieron durante 1 minuto en la solución. La resistencia eléctrica se midió a las 24 horas.

Se realizaron ciclos de desdopado y redopado, hasta que los valores de resistencia medidos variaron su comportamiento.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 PROPIEDADES TÉRMICAS

4.1.1 Análisis termogravimétricos de termoplásticos

En la figura 4.1 se observan las gráficas obtenidas en los análisis termogravimétricos del PEBD, PP y PBMA. En las curvas de la variación del % en peso con respecto a la temperatura, se aprecia de forma general que el peso se mantiene constante hasta un valor de temperatura donde la curva cambia drásticamente, lo que indica el comienzo de la degradación térmica del polímero. Se denota la ausencia de humedad u otros compuestos volátiles por no existir pérdidas de peso a temperaturas inferiores a los 150°C.

En cuanto a la composición de las muestras analizadas podemos señalar que no existe evidencia de la presencia de otras especies, sólo se observa una pérdida de peso continua hasta la desaparición de toda la muestra, sin residuos de material inorgánico.

Para determinar los valores T_0 y T_{max} , se grafica la primera derivada de la curva de % en peso contra temperatura, con respecto a la temperatura. La T_0 se determina a la temperatura donde la curva inicia la caída del pico de la primera derivada. La T_{max} corresponde a la temperatura donde se presenta el valor mínimo del pico de la curva de la primera derivada.

En la figura 4.1 (a) se aprecia que el PEBD presenta el valor más alto de T_0 (344.25°C), siendo mayor su estabilidad térmica en comparación con los otros termoplásticos analizados. Debido a la forma de la curva peso-temperatura, su derivada no presenta un pico muy claro. Se identificó la T_{max} a los 407°C, valor medio del intervalo de la degradación térmica del polímero.

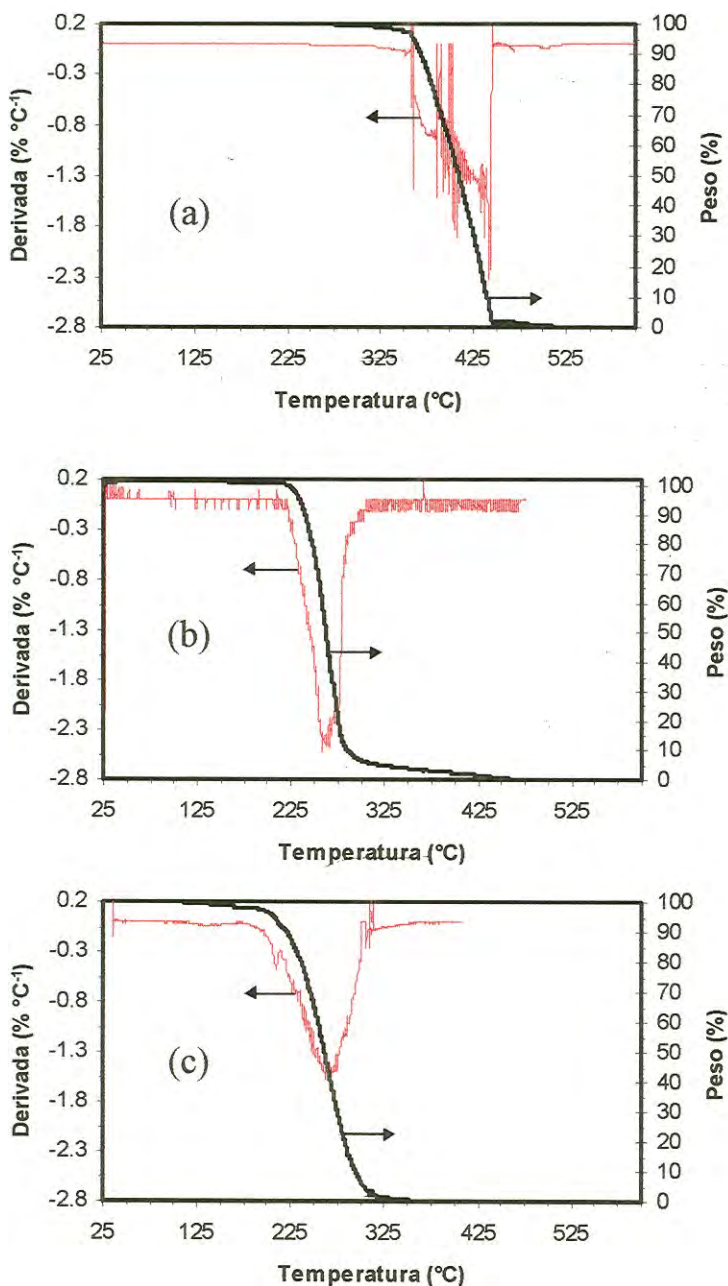


Figura 4.1 Curvas termogravimétricas y sus primeras derivadas para los termoplásticos. (a) Polietileno de baja densidad, (b) Polipropileno y (c) Poli(n-butil metacrilato).

En el termograma (b) de la figura, se observa que el PP presenta una estabilidad térmica intermedia, con una T_0 de 221.02°C . Su primera derivada permite definir su T_{max} a 266.59°C , con la mayor velocidad de descomposición térmica como lo demuestra la intensidad de su pico.

La gráfica (c) del PBMA muestra que es el termoplástico de menor estabilidad térmica, su T_0 se definió en 189.06°C . La velocidad de descomposición térmica es un poco mas lenta que en el caso del PP, por lo cual su T_{max} alcanza el valor de 267.10°C .

Un resumen de los valores de T_0 y T_{max} para cada termoplástico se muestra en la tabla 4.1.

4.1.2 Análisis térmico diferencial de termoplásticos

La figura 4.2 muestra las curvas del DTA para los termoplásticos analizados, el PEBD, el PP y el PBMA.

En la curva del PEBD se observa una caída al inicio de la medición. Este comportamiento se ha observado cuando existe una diferencia marcada entre la capacidad calorífica de la muestra y la referencia. En el intervalo de 100° a 125°C se aprecia una transición de primer orden correspondiente al proceso exotérmico de fusión.

La temperatura de fusión, 113.11°C , es el valor de temperatura donde se localiza el pico de la curva. El valor de temperatura de fusión reportado para un polietileno comercial de baja densidad es de 115°C , por lo cual podemos considerar la muestra analizada dentro de los parámetros estándares del producto comercial.

Tabla 4.1 Temperaturas de descomposición inicial (T_0), temperaturas de máxima pérdida de masa (T_{\max}) y temperaturas de transición de los termoplásticos.

Termoplásticos	T_0 (°C)	T_{\max} (°C)	Temperaturas de transición (°C)
Polietileno de baja densidad	344.25	407.08	113.11
Polipropileno	221.02	266.59	153.34
Poli(n-butilmetacrilato)	189.06	267.10	39

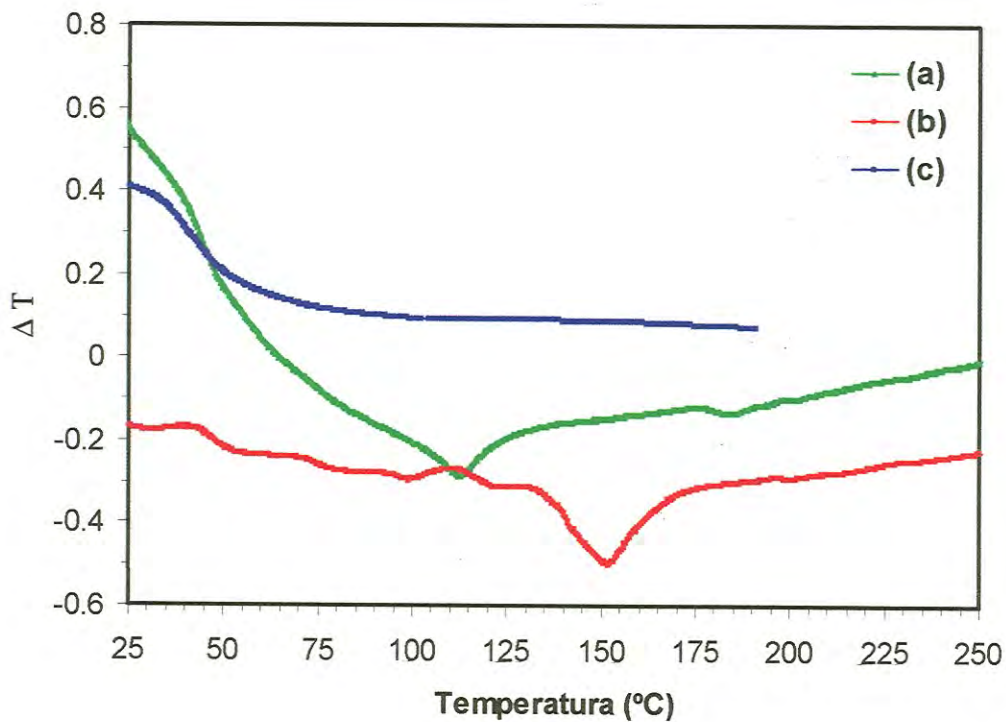


Figura 4.2 DTA de termoplásticos. (a) Polietileno de baja densidad, (b) Polipropileno y (c) Poli (n-butyl metacrilato).

La fusión de la muestra de PP tiene lugar entre los 130 y 170°C. La temperatura de fusión fue determinada a los 153.34°C, la cual difiere del valor reportado para propilenos comerciales que es 175°C. Esta variación puede atribuirse a diferencias en el peso molecular, estereoregularidad, etc.

La curva correspondiente al PBMA muestra una transición de segundo orden en el intervalo de temperatura de 30 a 50°C, que se identifica como un proceso de transición vítrea. La temperatura de transición vítrea (t_g) es establecida en el punto de inflexión de la curva, encontrándose un valor de 39°C. La t_g reportada para el PBMA es de 27°C. La diferencia entre el valor obtenido y el reportado se atribuye a la falta de sensibilidad del detector al inicio de la medición.

Las temperaturas de transición determinadas se reportan en la tabla 4.1.

4.1.3 Análisis termogravimétricos de polímeros electroconductores

La figura 4.3 muestra los termogramas obtenidos del análisis a los polímeros conductores sintetizados: PANI-Cl, PANI-TS, PANI-DBSA y PPy-Cl.

De forma general se observa una descomposición total de las muestras a temperaturas inferiores a los 600°C, evidenciando la ausencia de compuestos inorgánicos en los polímeros sintetizados.

Los termogramas obtenidos muestran pérdidas en peso a temperaturas por debajo de los 100°C, que demuestra la presencia de humedad u otros compuestos volátiles en las muestras. Se ha reportado que muchas sales de PANI son altamente higroscópicas, absorben alrededor de un 5% de humedad. Su tratamiento térmico induce cambios estructurales y conformacionales a temperaturas por debajo de los 100°C debido a la salida de moléculas de agua, lo cual influye sobre las interacciones entre las cadenas y los contraiones [51]

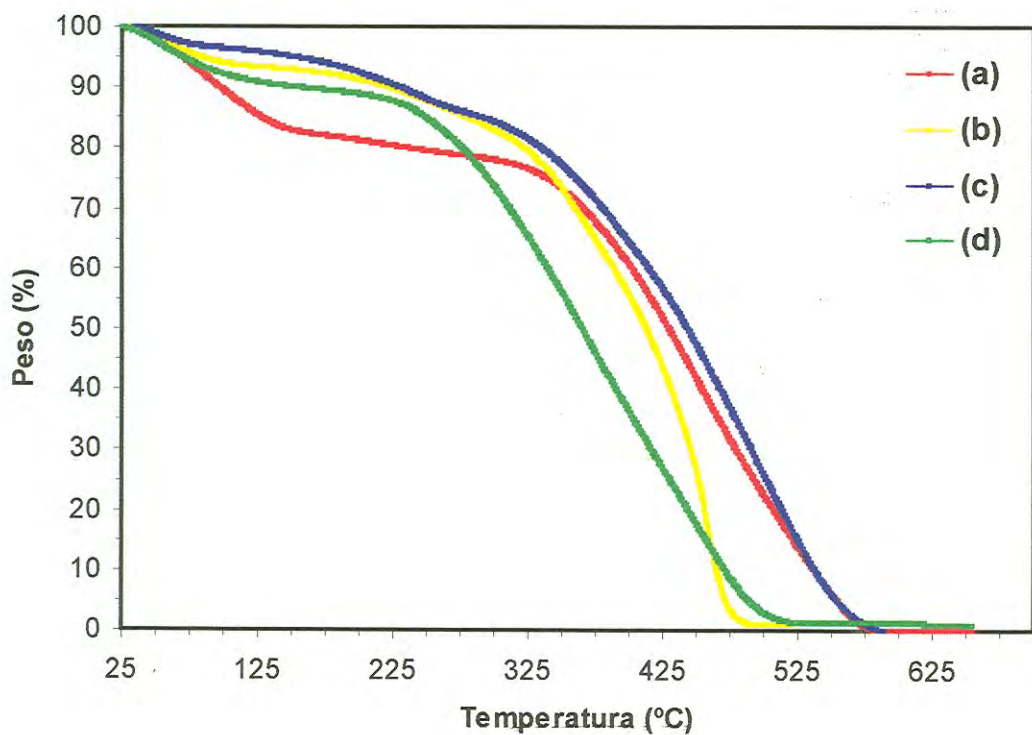


Figura 4.3 TGA de polímeros conductores. (a) PANI-Cl, (b) PANI-TS, (c) PANI-DBSA y (d) PPy-Cl.

La curva de la PANI-Cl muestra una pérdida inicial del 17.56% de su peso en el intervalo de 25 a 160°C, lo cual se considera un valor alto que puede atribuirse a pérdidas de agua, iones dopante Cl⁻ [52] y oligómeros de bajo peso molecular. Entre 160 y 310°C, continúa la salida de dopante y oligómeros, existiendo una menor pérdida de masa de 4.84%. A partir de los 310°C ocurre la descomposición de la cadena de la polianilina, hasta los 580°C, temperatura final de degradación.

La PANI-Cl posee una menor estabilidad en los inicios del tratamiento térmico en comparación con el resto de las muestras analizadas. Esto se debe a presencia de humedad elevada y facilidad de salida de los iones Cl⁻ que se combinan con los protones de la cadena del polímero y escapan como HCl.

El termograma correspondiente a la PANI-TS presenta una primera pérdida en peso de 6.40% a la temperatura de 115°C. Esta pérdida puede deberse fundamentalmente a la salida de humedad. Se continúa una segunda pérdida de 6.47% en el intervalo de 115 a 260°C, asociada por salidas y degradación de iones dopantes TS⁻ y oligómeros. Finalmente, a partir de los 260°C a los 500°C se produce la descomposición de la PANI y los restos de dopante existentes.

La curva correspondiente a la PANI-DBSA muestra una mayor estabilidad térmica en todo el espectro de temperatura analizado. Se observa una pérdida inicial en peso de 3.49 % hasta alcanzar los 100°C, resultante de la liberación del agua contenida. En el intervalo de los 100 a 270°C una segunda pérdida de 10.15% es consecuencia de la salida y descomposición de otras especies, como oligómeros y moléculas dopantes (DBSA). A partir de los 270°C hasta los 580°C se observa la tercera pérdida consecuencia de la degradación y evaporación del dopante aun contenido y de la descomposición de la cadena de polianilina.

Se ha reportado la mayor estabilidad térmica de la PANI-DBSA con respecto a otras sales de polianilina. Esto se explica por las fuertes interacciones intermoleculares que se establecen entre la cadena de PANI y el DBSA [53].

El termograma del PPy-Cl muestra una pérdida inicial en peso de 9.61% en el intervalo de 25 a 140°C, debido a la liberación de humedad, dopante y oligómeros como en el caso de la PANI-Cl. El peso se mantiene casi constante hasta alcanzar la temperatura de 200°C, con una ligera pérdida de 1.5%. El comienzo de la degradación del PPy se produce a menor temperatura en comparación a las PANI analizadas, lo que muestra una menor estabilidad térmica. La temperatura final de descomposición fue de 525°C.

4.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

4.2.1 Película de PEBD/PPy-Cl preparada por el método I

En la tabla 4.2 se relacionan los resultados de resistencia eléctrica para las películas de PEBD/PPy-Cl elaboradas variando la concentración de la solución pirrol-CCl₄, el tiempo de inmersión en la solución anterior y el tiempo en la solución oxidante de FeCl₃ (3 M).

Primeramente se varió la concentración monomérica y se obtuvo el mejor resultado de propiedades eléctricas a una concentración de 4.8 M. Para concentraciones inferiores a 4.6 M, a pesar de observarse la formación de una película negra, que evidencia la polimerización del polipirrol, no fue posible obtener valores medibles de resistencia eléctrica. Cuando se utilizaron concentraciones superiores a 4.8 M, la capa superficial creada no fue homogénea y los valores de resistencia eléctrica no fueron uniformes en la película. Las mejores propiedades eléctricas ($R_{\square} = 15.33 \text{ k}\Omega$) se obtuvieron

Tabla 4.2 Parámetros de preparación y resultados de resistencia de la película PEBD/PPy-Cl elaborada por el método I.

Concentración de solución pirrol- CCl ₄ (M)	Tiempo de inmersión en solución pirrol- CCl ₄ (min)	Tiempo de inmersión en solución oxidante (min)	Resistencia (kΩ)□
4.60	5	10	60.20
4.80	5	10	37.10
5.00	5	10	- (*)
4.80	10	10	15.33
4.80	20	10	19.80
4.80	10	5	22.50
4.80	10	20	31.40

(*) Película no homogénea.

sumergiendo la película de PEBD, 10 minutos en la solución del monómero y 10 minutos en la solución oxidante.

Los resultados logrados demuestran la polimerización oxidativa del polipirrol sobre la superficie del termoplástico y la incorporación del ión cloruro como dopante en la película formada.

4.2.2 Película de PP/PPy-Cl preparada por el método I

La tabla 4.3 muestra los resultados de resistencia eléctrica superficial de la película de PP/PPy-Cl para diferentes concentraciones de la solución de pirrol y tiempos de exposición de la película de termoplástico en las soluciones.

Se encontraron propiedades eléctricas medibles a concentraciones de monómero similares a las utilizadas para el PEBD, 4.6 M y 4.8 M. El comportamiento a concentraciones inferiores y superiores fue semejante al descrito anteriormente en el PEBD. El valor menor de resistencia eléctrica ($R_{\square} = 15.30 \text{ k}\Omega$), se obtuvo a la concentración 4.8 M de pirrol y con un tiempo de inmersión de las películas de 10 minutos en cada solución, condiciones semejantes a las óptimas para la película PEBD/PPy-Cl.

Se infiere que cuando se usan períodos de exposición por debajo a los 10 minutos, se produce una menor absorción del monómero o del oxidante, según el caso, en la superficie de la película y con ello, la polimerización se reduce. Al usar periodos superiores de inmersión, puede ocurrir el desprendimiento de pequeñas porciones de la película de PPy formada, lo cual se atribuye a que la película no tiene suficiente adhesión por al aumento de su espesor. Tiempos mayores de contacto con la solución oxidante también pueden provocar sobreoxidación del PPy con rupturas de enlaces que afectan la conjugación de la cadena y causan disminución de sus propiedades eléctricas.

Tabla 4.3 Parámetros de preparación y resultados de resistencia de la película PP/PPy-Cl elaborada por el método I.

Concentración de solución pirrol- C_6H_6 (M)	Tiempo de inmersión en solución pirrol- C_6H_6 (min)	Tiempo de inmersión en solución oxidante (min)	Resistencia ($k\Omega$) \square
4.60	5	10	52.3
4.80	5	10	20.70
5.00	5	10	- (*)
4.80	10	10	15.30
4.80	20	10	30.60
4.80	10	5	20.50
4.80	10	20	66.80

(*) Película no homogénea.

Los valores de resistencia eléctrica logrados, tal como la película anterior, confirman la polimerización oxidativa del pirrol sobre la superficie y la incorporación del Cl⁻ como ión dopante. Las propiedades eléctricas alcanzadas son muy similares en ambos materiales compuestos.

4.2.3 Película de PBMA/PPy-Cl preparada por el método I

En la tabla 4.4 se muestran las diferentes concentraciones de pirrol usadas en la preparación de la película de PBMA/PPy-Cl y los tiempos de inmersión de las películas en las soluciones del monómero y agente oxidante.

Se utilizaron soluciones de monómero menos concentradas (de 0.3 a 0.6 M) con respecto a las anteriores películas, debido a que el PBMA es fuertemente atacado por el monómero, que puede llegar a disolverlo. En el rango de concentraciones utilizadas se obtuvieron películas homogéneas, con valores de resistencia adecuados.

Se obtuvo el valor de resistencia mas bajo cuando la concentración de pirrol fue de 0.4 M. Posteriormente se variaron los tiempos de inmersión de las películas pero los valores de resistencia aumentaron. Las condiciones óptimas se consiguieron cuando se utilizó una solución monomérica de 0.4 M con tiempos de inmersión de las películas de 2 y 5 minutos en las soluciones del monómero y agente oxidante respectivamente.

Cuando se sumerge la película de PBMA menor tiempo en las soluciones, aumentan los valores de resistencia como en los casos de los materiales compuestos anteriores por disminuir la absorción de las especies en la superficie del termoplástico. Al aumentar los periodos de contactos se deterioran sus propiedades eléctricas lo cual pudiera deberse a la dificultad de la difusión de las especies una vez polimerizado el pirrol y por ello, una disminución del espesor de la capa conductora.

Tabla 4.4 Parámetros de preparación y resultados de resistencia de la película PBMA/PPy-Cl elaborada por el método I.

Concentración de solución pirrol-agua (M)	Tiempo de inmersión en solución pirrol-agua (min)	Tiempo de inmersión en solución oxidante (min)	Resistencia (k Ω) \square
0.30	2	5	47.25
0.35	2	5	34.36
0.40	2	5	19.93
0.45	2	5	22.60
0.50	2	5	26.10
0.60	2	5	32.66
0.40	2	3	30.20
0.40	2	7	57.70
0.40	1	5	81.70
0.40	3	5	43.43

Los valores de resistencia eléctrica logrados demuestran la polimerización oxidativa del pirrol en la superficie y la presencia del Cl^- como ión dopante.

4.2.4 Película de PBMA/PANI-Cl preparada por el método I

En la tabla 4.5 se encuentran resumidos los valores de la resistencia eléctrica medida para las películas PBMA/PANI-Cl elaboradas a diferentes concentraciones de la solución acuosa de anilina, el tiempo de inmersión de las películas en la solución anterior y en la solución oxidante de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1.5 M).

Se usaron soluciones de monómero mas diluidas que en la preparación del resto de las películas, debido a la fuerte acción de la anilina sobre el PBMA. Se trabajó en el intervalo de 0.23 a 0.29 M. El valor más bajo de resistencia medido se obtuvo cuando se utilizó una concentración de anilina de 0.26 M. Las condiciones óptimas se consiguieron cuando se utilizó una solución monomérica 0.26 M con tiempos de inmersión de las películas de 2 y 5 minutos en las soluciones del monómero y agente oxidante respectivamente.

Las propiedades eléctricas de esta película cambian drásticamente al variar la concentración de la solución del monómero y los tiempos de contacto con las especies. Sin embargo, de forma general su comportamiento es semejante al resto de los casos reportados en este trabajo.

4.2.5 Película de PBMA/PANI-DBSA preparada por el método II

La tabla 4.6 muestra los resultados de conductividad eléctrica con respecto a la concentración de polímero conductor en las películas PBMA/PANI-DBSA preparadas.

Tabla 4.5 Parámetros de preparación y resultados de resistencia de la película PBMA/PANI-Cl elaborada por el método I.

Concentración de solución anilina-agua (M)	Tiempo de inmersión de las películas en solución anilina-agua (min)	Tiempo de inmersión de las películas en solución oxidante (min)	Resistencia ($M\Omega$) \square
0.23	2	5	4.60
0.26	2	5	0.02
0.29	2	5	- (*)
0.26	1	5	1.32
0.26	3	5	0.20
0.26	2	3	- (*)
0.26	2	7	3.62

(*) Película no homogénea.

Tabla 4.6 Conductividad de las películas de PBMA/PANI-DBSA, preparadas utilizando el método II, en función del contenido de PANI-DBSA.

PANI-DBSA (%)	σ (S cm ⁻¹)
40	$< 1 \times 10^{-9}$
50	6.4×10^{-6}
60	4.19×10^{-5}
70	2.35×10^{-4}
100	2×10^{-2} (*)

(*) PANI-DBSA en polvo.

Se prepararon materiales compuestos utilizando las otras polianilinas sintetizadas, pero no se obtuvieron propiedades eléctricas en el rango de medición del multímetro. La PANI-DBSA no sólo presenta mejor estabilidad térmica como ya se mencionó, sino que también la larga cadena del dopante DBSA, reduce las interacciones inter e intramoleculares entre las cadenas de polianilina, mejorando su procesabilidad y presentando adecuadas propiedades eléctricas [54, 55].

Se utilizaron concentraciones del 40 al 70% de PANI-DBSA. Para concentraciones inferiores al 40% los valores de conductividad eléctrica no fueron detectados por el instrumento. Mezclas con concentraciones superiores de PANI-DBSA no fueron posibles procesar en el extrusor.

Se observa que al aumentar el componente conductor de la mezcla, aumentan los valores de conductividad eléctrica, desde 6.4×10^{-6} hasta $2.35 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, el cual fue el mejor valor encontrado.

Los materiales compuestos preparados por mezclado mecánico reportados [56], presentan valores de conductividad en el orden de los alcanzados en este trabajo por extrusión. Si comparamos estos valores con los obtenidos por otros métodos pueden considerarse inferiores. Los procesos de degradación térmica, de cambios en la conformación de cadena, de reducción de tamaño de partícula, entre otros son los causantes de las bajas propiedades eléctricas de las mezclas preparadas por extrusión [57].

4.3 MORFOLOGÍA

4.3.1 Película de PEBD/PPy-Cl preparada por el método I

La microfotografía de la figura 4.4 muestra una imagen de la sección transversal de la película PEBD/PPy-Cl, usando un aumento de 750.

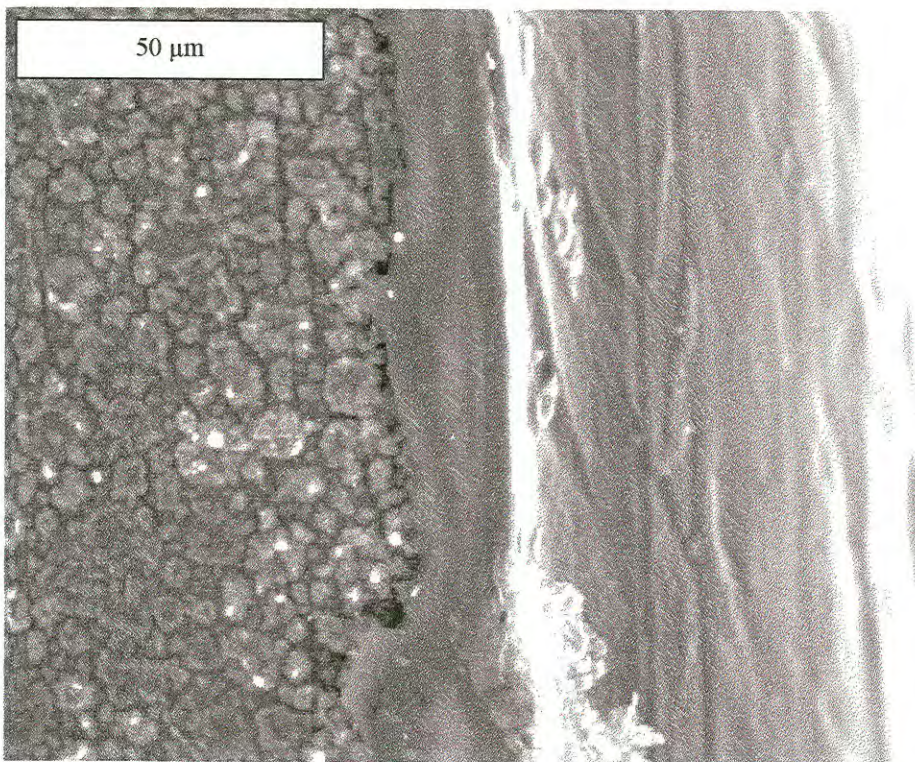


Figura 4.4 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PEBD/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

Se puede observar diferencia entre la morfología de la zona del termoplástico (a la derecha) y del polímero conductor (a la izquierda). La parte correspondiente al polietileno se muestra como una fase continua de color gris opaco, la zona perteneciente al polipirrol enseña tonalidades de colores más claros hasta el color negro. Se observan límites bien definidos entre una fase y la otra.

El pirrol polimeriza formando partículas sobre la superficie del polietileno. Estas partículas exhiben una apariencia de rocas con tamaños y formas desiguales. Se presentan aglomerados de hasta 10 μm , con contornos irregulares. Las partículas y aglomerados forman una capa compacta de polipirrol que favorece la conductividad eléctrica.

En esta imagen se aprecia una buena adherencia entre la capa superficial del polímero electroconductor y el termoplástico, ya que no se distinguen discontinuidades ni cavidades entre las fases. Por la manera en que fue tomada la imagen, no es posible distinguir el espesor de la capa formada, pero si se logra apreciar que es inferior a 1 μm .

En la figura 4.5 se muestra la microfotografía correspondiente a la superficie de la película con aumento de 750, donde se observa mejor la distribución homogénea del polipirrol sobre el termoplástico. Los aglomerados se encuentran en contacto unos con otros a través de partículas de menor tamaño, permitiendo la continuidad de la película y con ello el proceso de conductividad eléctrica superficial.

4.3.2 Película de PP/PPy-Cl preparada por el método I

La microfotografía obtenida por SEM con aumento de 750 de la sección transversal de la película de PP/PPy-Cl, se puede observar en la figura 4.6.

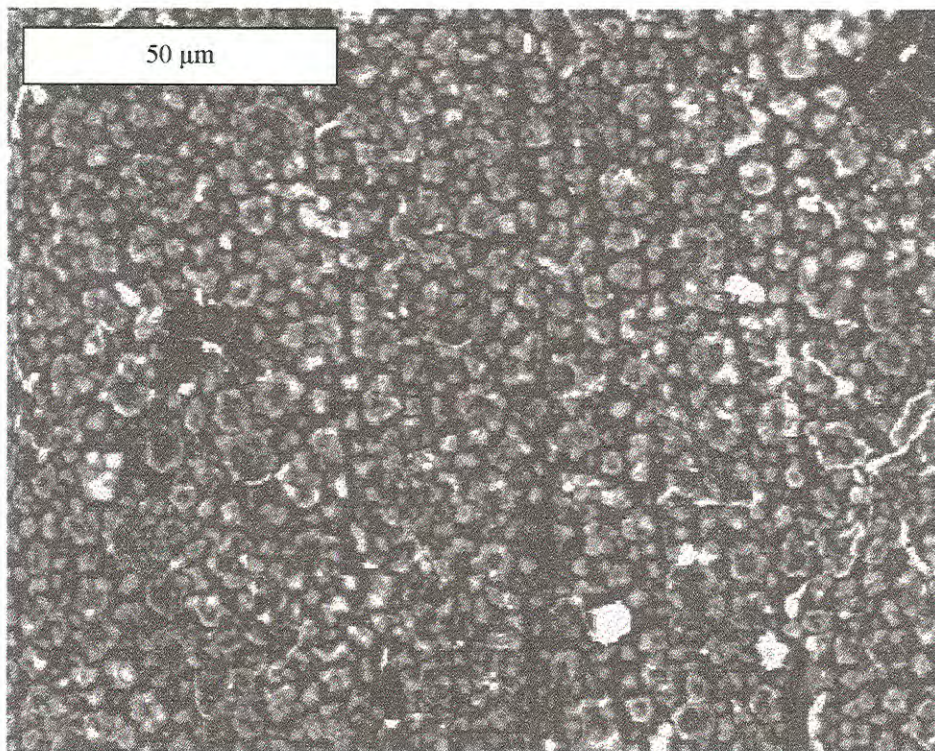


Figura 4.5 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la superficie de la película PEBD/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

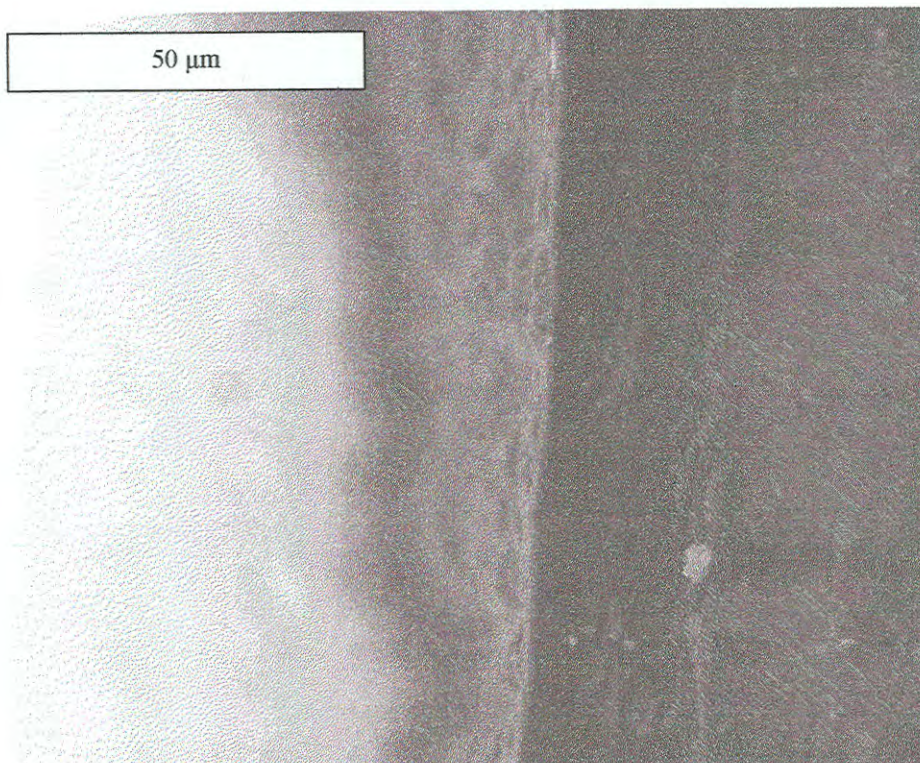


Figura 4.6 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PP/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

En la imagen de la sección transversal de la película se observa diferencia entre los dos compuestos presentes. Hacia la derecha el termoplástico de un color negro opaco y hacia la izquierda se ubica en profundidad la capa superficial del polímero conductor con color más claro y espesor menor de 1 μm .

La película de polipirrol presenta buena adherencia a la matriz de termoplástico, ya que no se advierten separaciones entre las fases. El espesor de la capa no se aprecia constante, distinguiéndose protuberancias en la superficie.

En la microfotografía con un aumento de 1000 de la figura 4.7 correspondiente a la superficie de la película PP/PPy-Cl, se aprecia mejor la morfología de la capa de polipirrol formada.

En esta imagen la superficie de la película no está completamente plana, el plano de la película presenta cierta inclinación con respecto al foco del microscopio. Se puede apreciar que a pesar de que a escala macroscópica no se distinguen diferencias entre las películas, la morfología de la capa superficial es distinta en cada caso.

El pirrol polimeriza en forma de fibras o tubos alargados en la dirección longitudinal de la película de termoplástico. Estas estructuras poseen diferente diámetro e irregularidades, se encuentran superpuestas, en contacto unas con otras formando una red en un solo sentido. Se pueden ver en algunas zonas más profundas, el fondo oscuro correspondiente a la matriz de polipropileno.

Este tipo de morfología favorece la conducción eléctrica en sentido longitudinal a la película.

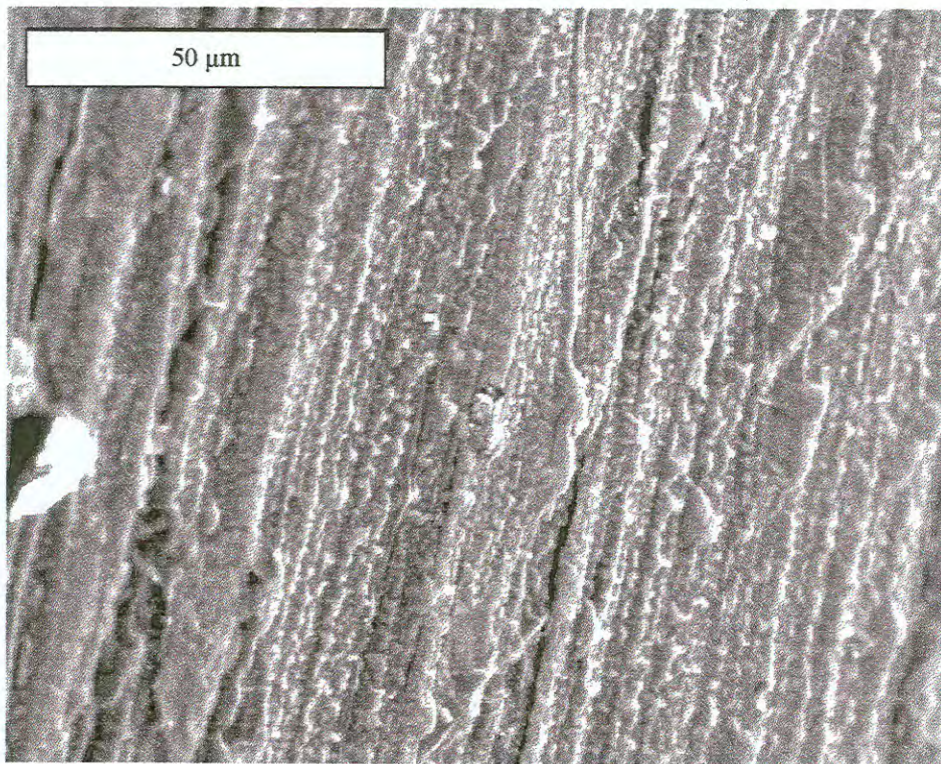


Figura 4.7 Microfotografía por SEM con aumento de 1000 perteneciente a la superficie de la película PP/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

4.3.3 Película de PBMA/PPy-Cl preparada por el método I

La figura 4.8 muestra la microfotografía de la sección transversal perteneciente a la película PBMA/PPy-Cl, utilizando un aumento de 750.

En la imagen se puede observar hacia la izquierda la zona correspondiente al PBMA y hacia la derecha, la superficie de la película. La zona del termoplástico y la capa conductora se define en la sección transversal por un cambio de color en la imagen, debido a sus propiedades eléctricas. No se aprecian límites definidos entre una fase y la otra.

En la película de PBMA/PPy-Cl, el monómero ataca la superficie del termoplástico penetrando a cierta distancia dentro de la superficie. Al ser expuesto a una solución oxidante, ocurre la polimerización del monómero absorbido dentro del termoplástico. La capa conductora existe como una mezcla homogénea de termoplástico y polímero conductor.

Macroscópicamente la adherencia de la capa de PPy sobre el PBMA es mejor que en las películas PEBD/PPy-Cl y PP/PPy-Cl observadas anteriormente, lo cual es consecuencia de la mezcla entre las fases. El espesor de la película conductora es mayor con respecto a los otros materiales compuestos.

En la figura 4.9 se aprecia la microfotografía correspondiente a la superficie de la película de PBMA/PPy-Cl, usando como aumento 750.

La imagen muestra una superficie rugosa en forma de pliegues. La capa conductora es homogénea, sólo se observa cambio de color en las hendiduras producto de la profundidad en la foto.

4.3.4 Película de PBMA/PANI-Cl preparada por el método I

La microfotografía de la figura 4.10 muestra una imagen de la sección transversal de la película PBMA/PANI-Cl, empleando un aumento de 750.

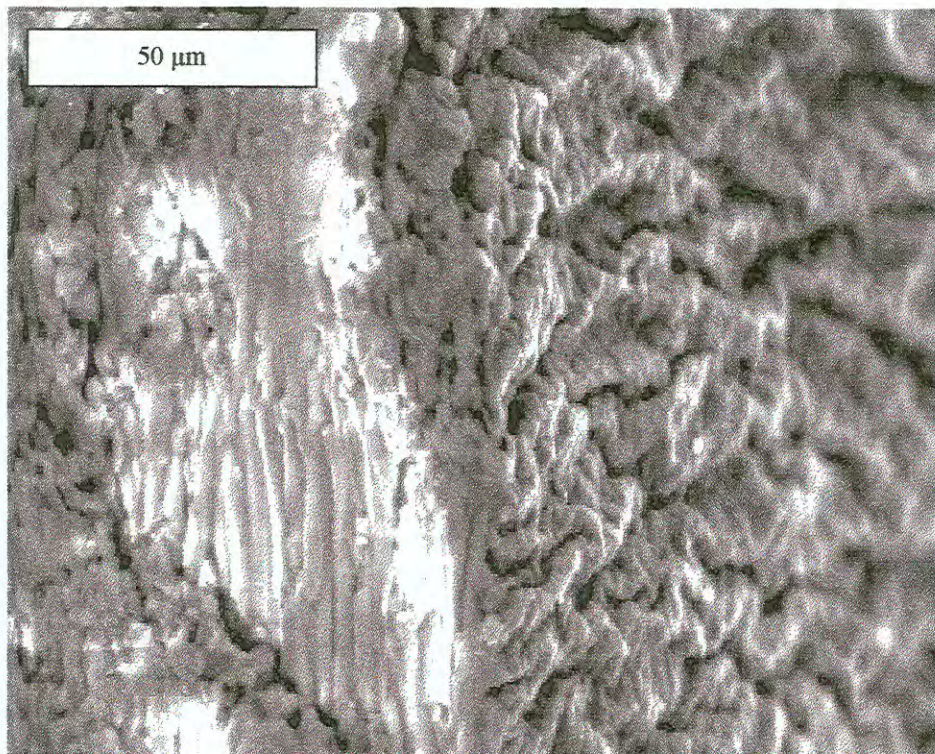


Figura 4.8 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PBMA/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

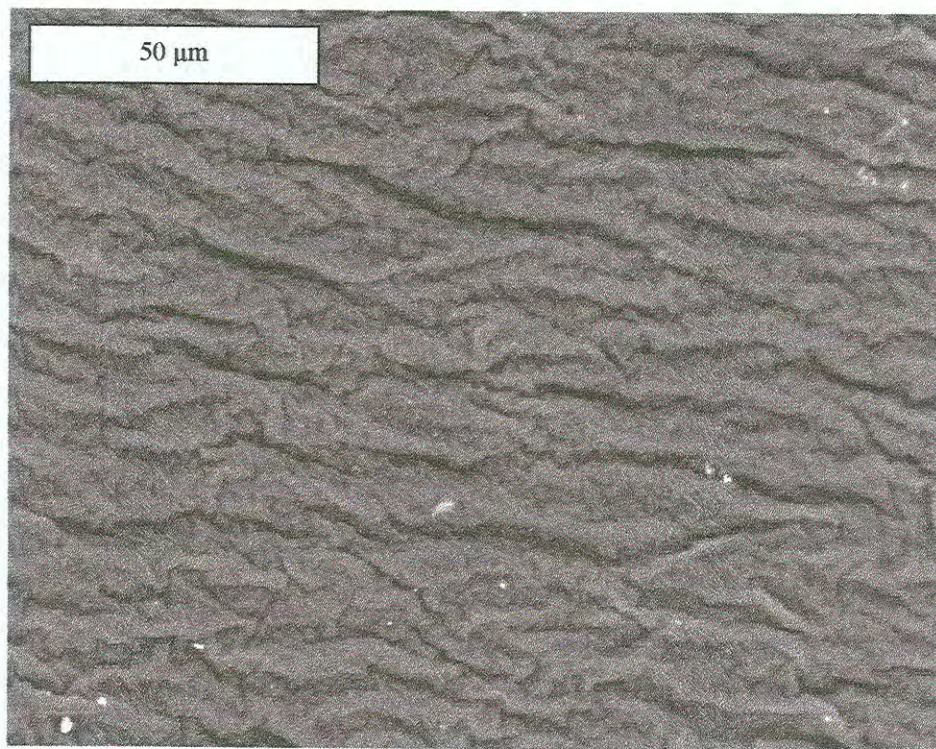


Figura 4.9 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la superficie de la película PBMA/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

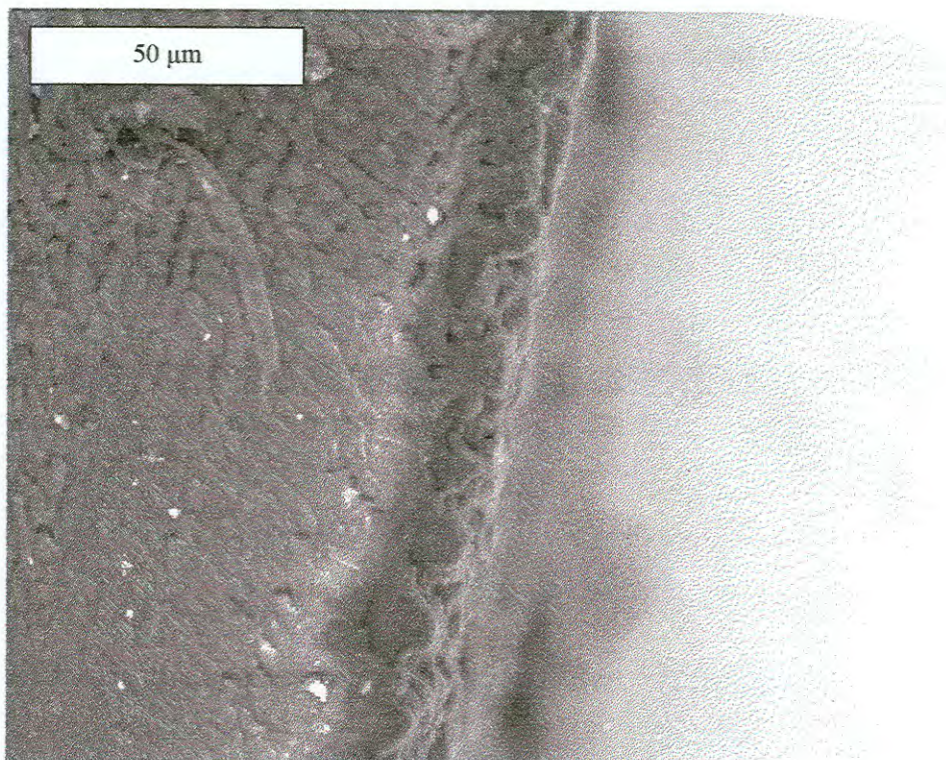


Figura 4.10 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I.

La parte del termoplástico se encuentra a la izquierda de la foto con un color gris opaco y hacia la derecha, se observa la capa conductora de una tonalidad más oscura.

La morfología de esta película es similar a la del PBMA/PPy-Cl por tener la misma matriz termoplástica. No se observan límites definidos entre las fases en la sección transversal, solo el cambio de tonalidad las evidencia.

La anilina ataca la superficie del PBMA al igual que el pirrol, penetrando y deformando la superficie. Al ponerse en contacto con la solución de agente oxidante se produce la polimerización de la anilina dentro de la superficie atacada.

De la misma forma, la capa conductora existe como una mezcla homogénea de termoplástico y polímero conductor. Es posible definir el espesor de la capa conductora alrededor de 20 μm .

La microfotografía con un aumento de 750 de la superficie de la película PBMA/PANI-Cl se muestra en la figura 4.11.

Se observa una morfología semejante a la de la película PBMA/PPy-Cl, la superficie es rugosa aunque no en forma de pliegues. Se aprecia una estructura con orificios o canales hacia dentro de la película. La coloración es uniforme, prueba de la homogeneidad de la capa conductora.

4.3.5 Polvo de PANI-DBSA

En la figura 4.12, la microfotografía de SEM utilizando 3500 como aumento muestra la morfología del polvo de PANI-DBSA químicamente sintetizado.

El polvo de PANI-DBSA, presenta una apariencia de rocas en formas y tamaños irregulares. No es posible definir sus dimensiones debido a que las partículas se encuentran aglomeradas.

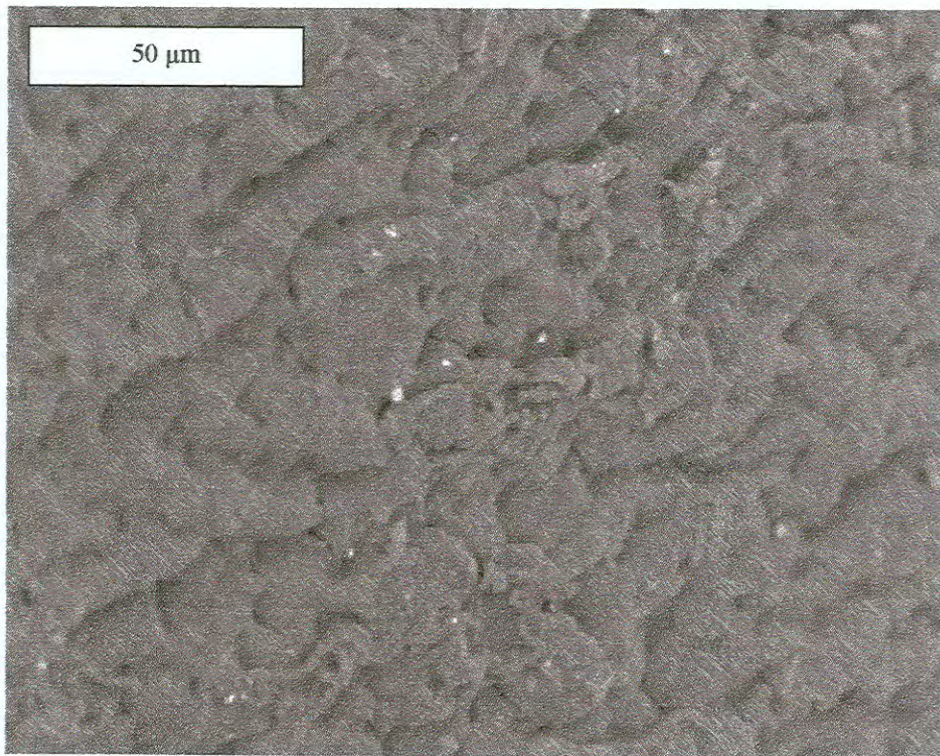


Figura 4.11 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la superficie de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I.

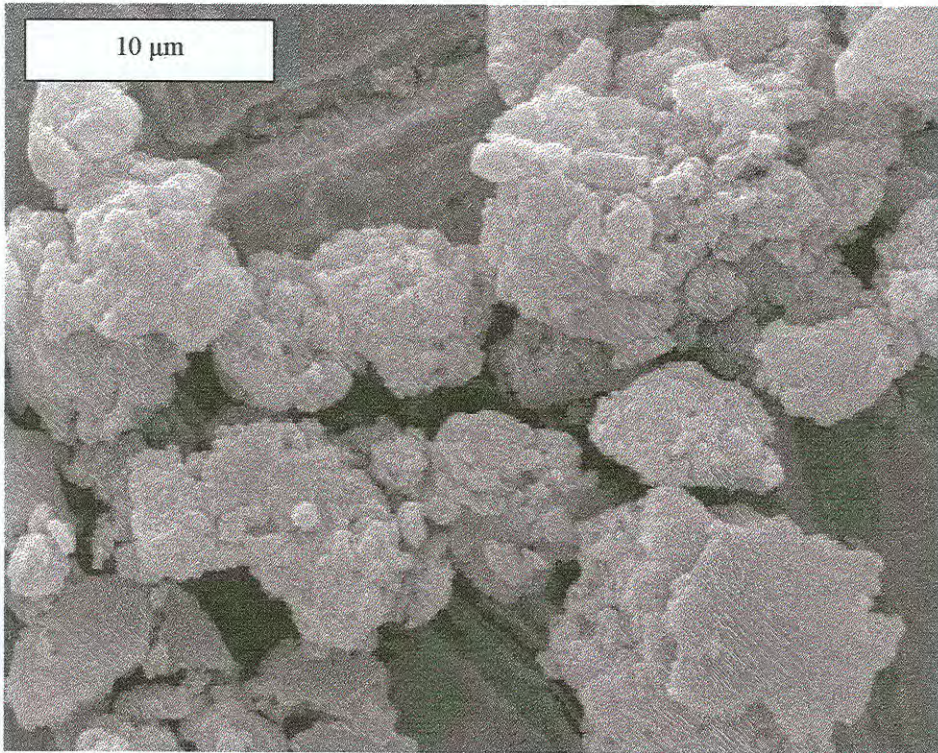


Figura 4.12 Microfotografía por SEM a 3500 aumentos del polvo de PANI-DBSA.

Los aglomerados llegan a medir más de 10 μm , aunque se observan también de menor tamaño. Las partículas se distinguen bien cohesionadas entre si, los grumos mostrados tienen una constitución compacta. Por el aspecto de los granos, se destacan superficies suaves lo cual puede ser atribuido al efecto plastificante de las largas cadenas alquílicas flexibles del DBSA.

Debido a que fueron pulverizadas en mortero, se aprecian algunas caras planas de los aglomerados, al ser aplastadas las partículas en el mortero, lo cual puede ser explicado por el carácter amorfo de la PANI-DBSA [53].

4.3.6 Película de PBMA(50%)/PANI-DBSA(50%) preparada por el método II

La figura 4.13 muestra las microfotografías obtenidas por SEM de la sección transversal de la película PBMA(50%)/PANI-DBSA(50%) elaborada utilizando el método II.

En la figura (a) se observa la sección transversal de la película con una aumento de 100 μm . Se aprecia límites definidos entre partículas de PANI-DBSA de mayor tamaño, identificadas con un color mas claro y otra fase constituida por una mezcla de PBMA y PANI-DBSA de una tonalidad más oscura y opaca.

En el área mostrada se distingue una distribución aleatoria de las partículas señaladas en todo el ancho de la película. Se advierten partículas con tamaños de hasta 100 μm con contornos irregulares. Teniendo en cuenta la morfología observada para el polvo de PANI-DBSA, se percibe su facilidad para aglomerarse, lo cual se pone de manifiesto en la estructura de la película. Esto nos demuestra que el proceso de mezclado en el extrusor no elimina completamente la posibilidad de aglomeración de las partículas.

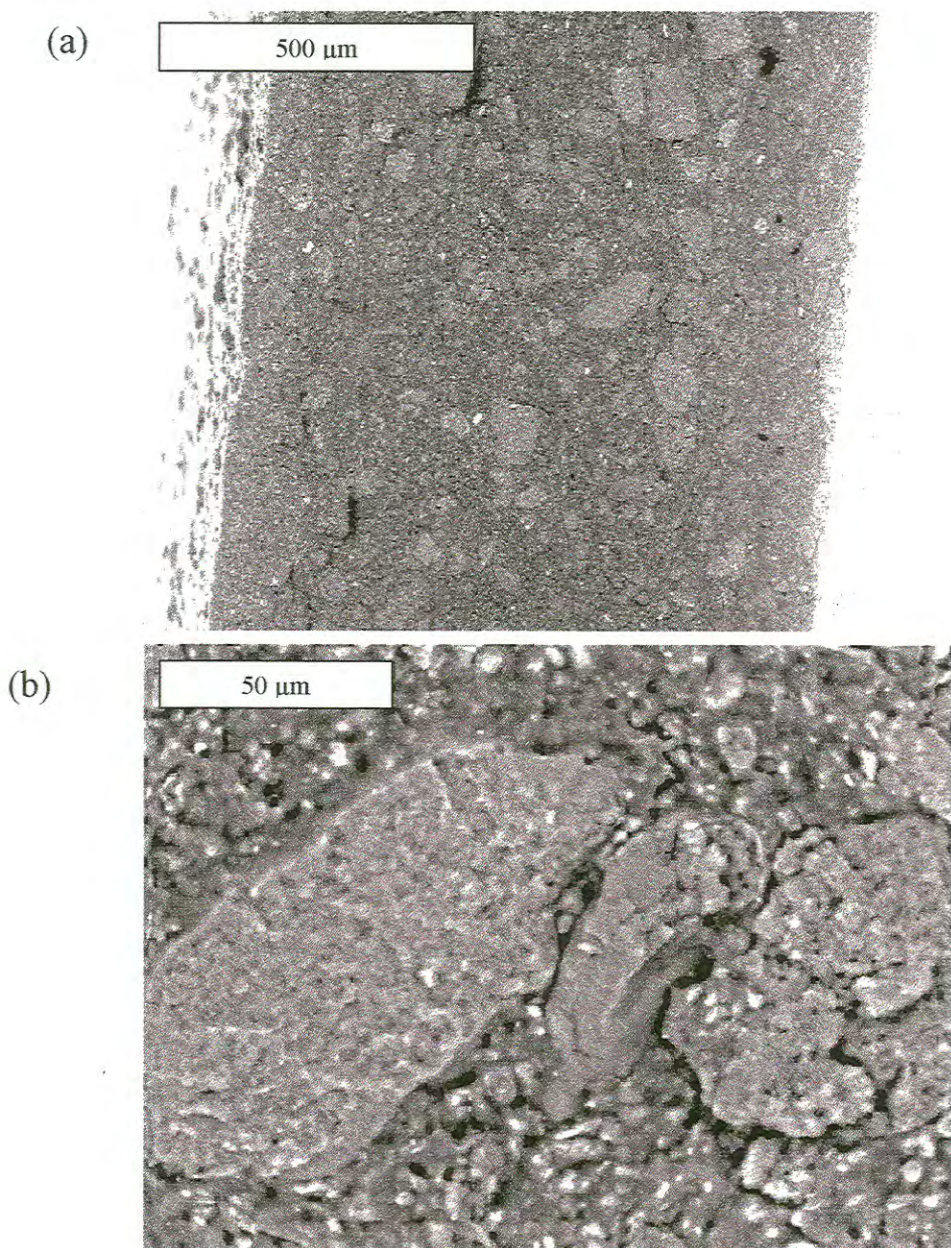


Figura 4.13 Microfotografías por SEM de la sección transversal de la película PBMA(50%)/PANI-DBSA(50%) preparada utilizando el método II a diferentes aumentos. (a) 100 y (b) 7500.

La figura (b) nos presenta una vista con un aumento de 7500 de la sección transversal de esta película. Esta nueva imagen nos permite distinguir mejor la presencia de partículas de mayores dimensiones no miscibles con el resto de la fase. El aspecto de las partículas compactas con formas irregulares es similar al observado en la microfotografía de la PANI-DBSA en polvo (figura 4.12). La fase restante se percibe como una mezcla del termoplástico y el polímero conductor.

La existencia de puntos negros en la imagen es evidencia de la porosidad de la película, lo cual produce un efecto perjudicial sobre las propiedades eléctricas del material compuesto. Sin embargo, estos poros pueden servir como canales para la difusión de especies en el interior de la película si estas películas se emplean como sensores.

4.3.7 Película de PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada por método II

La figura 4.14 muestra microfotografías utilizando diferentes aumentos de la sección transversal de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) elaborada por el método II.

En las imágenes (a), (b) y (c) correspondientes a los aumentos de 100, 350 y 750 respectivamente, se observa un color uniforme de la sección transversal evidencia de la presencia de PANI-DBSA en toda la sección transversal. El corte efectuado no pudo ser liso, a causa de la dureza de la película debida al alto contenido de PANI-DBSA.

Se observa una sola fase entre el termoplástico y la polianilina. También se aprecia la existencia de partículas de mayor tamaño que no tienen suficiente adhesión con el resto de la fase aunque es más difícil definir sus límites en la imagen por la uniformidad del color. En la figura (c) se distinguen los poros

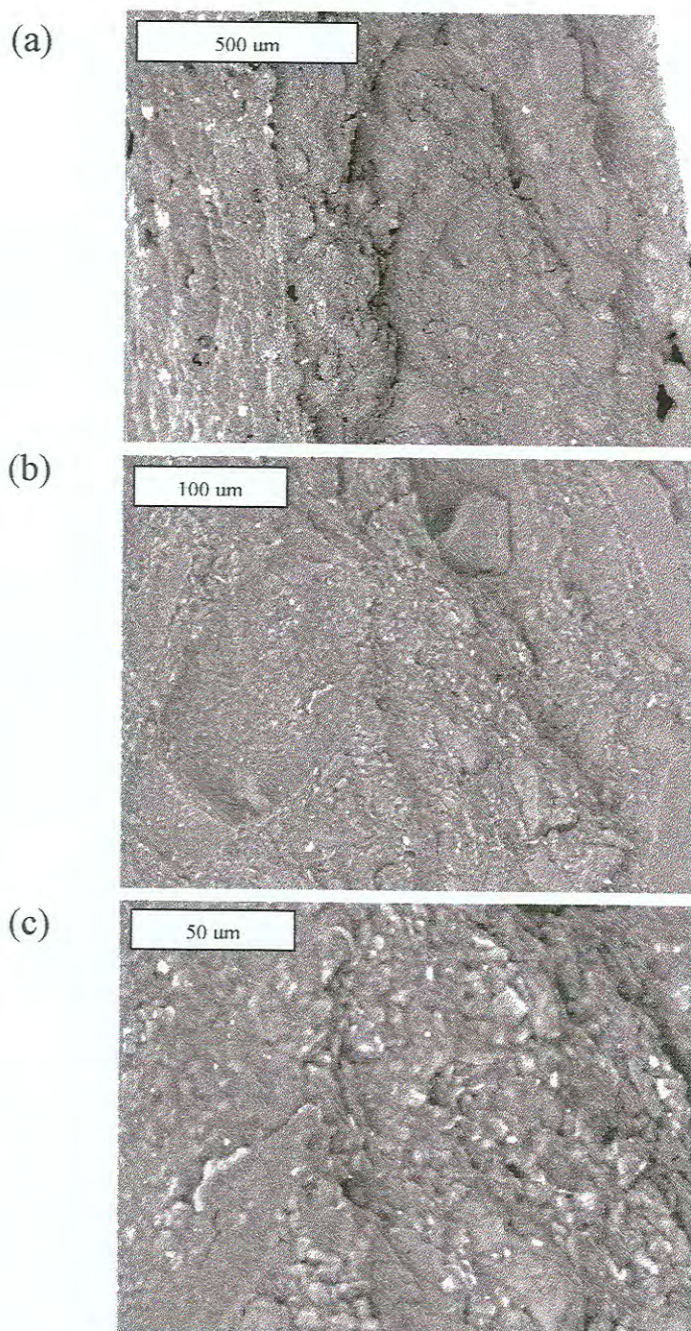


Figura 4.14 Microfotografías por SEM de la sección transversal de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada utilizando el método II a diferentes aumentos. (a) 100, (b) 350 y (c) 750.

presentes en la película que actúan en deprimimento de sus propiedades eléctricas pero favorecen la difusión de especies en su interior.

4.4 SENSIBILIDAD DE LOS MATERIALES COMPUESTOS AL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO E HIDRÓXIDO DE AMONIO

4.4.1 Película de PBMA/PANI-Cl preparada por el método I

En la figura 4.15 se observan los resultados obtenidos en la evaluación de la sensibilidad de la película PBMA/PANI-Cl elaborada por el método I en soluciones acuosas de H_2O_2 .

La gráfica muestra la variación de la resistencia eléctrica superficial (ΔR_{\square}) en $M\Omega$ con respecto a la concentración en mM de las soluciones acuosas de H_2O_2 .

En el intervalo de concentraciones de H_2O_2 entre 0.032 y 0.256 mM, el ΔR_{\square} se mantiene casi constante, mostrando una variación menor a 0.15 mM. En la gráfica pequeña incluida, se aprecia con ampliación de escala éste comportamiento observándose que es posible ajustarlo como a una dependencia lineal entre la concentración y el cambio de resistencia en este intervalo, mostrando un valor del cuadrado del coeficiente de correlación (R^2) cercano a la unidad (0.9676). A partir de una concentración superior a 0.256 mM, los valores de ΔR_{\square} aumentan drásticamente.

El H_2O_2 reduce las propiedades eléctricas de la polianilina ya que por ser un agente oxidante, sobreoxida su cadena degradándola [4]. En este material compuesto, la película superficial de PANI-Cl aumenta su resistencia ha medida que se incrementa la concentración de la solución de H_2O_2 , a consecuencia del efecto descrito.

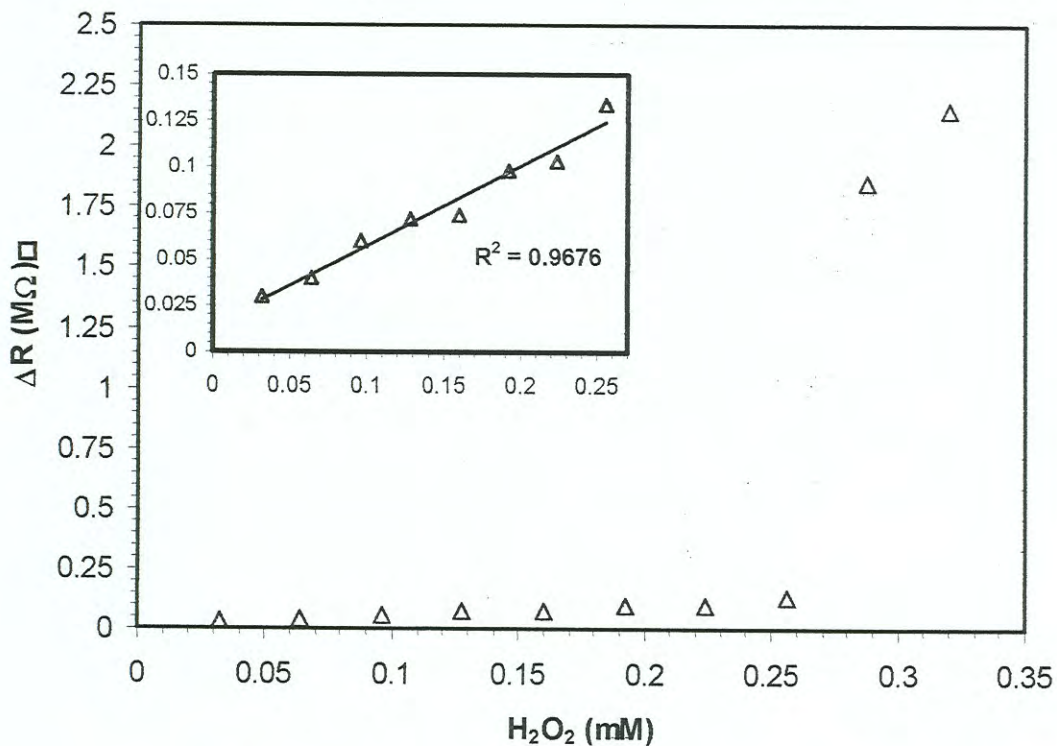


Figura 4.15 Sensibilidad eléctrica de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I, en soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno a diferentes concentraciones.

Las concentraciones de las soluciones probadas son equivalentes a la concentración de H_2O_2 producido en la determinación enzimática del ácido úrico en suero sanguíneo. Por ello, los resultados de sensibilidad obtenidos sugieren que estas películas pueden tener una aplicación potencial como biosensores de ácido úrico o como sensor químico de H_2O_2 en el intervalo de concentraciones investigado.

En la figura 4.16 se muestran los resultados obtenidos en la valoración de la sensibilidad de la película PBMA/PANI-Cl elaborada por el método I en soluciones acuosas de NH_4OH .

En la gráfica se aprecia la dependencia entre la concentración en mM del NH_4OH y la variación de la resistencia eléctrica (ΔR_{\square}) en $M\Omega$.

El NH_4OH desdopa la polianilina, provocando la reducción de sus propiedades eléctricas. Al aumentar la concentración de la solución de NH_4OH , aumenta la ΔR_{\square} , por la salida de mayor cantidad de iones Cl^- de la película. No se presenta un comportamiento lineal en el intervalo estudiado.

Las concentraciones de las soluciones analizadas son equivalentes a la concentración de NH_4OH producido en la determinación enzimática de urea en suero sanguíneo. De acuerdo con los resultados de sensibilidad logrados se plantea que estas películas pueden tener aplicación potencial como biosensores de urea en suero sanguíneo o como sensor químico de NH_4OH entre los valores de concentraciones investigadas.

4.4.2 Película de PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada por el método II

La sensibilidad de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) en soluciones acuosas de H_2O_2 fue investigada en el intervalo de concentraciones anteriormente utilizado (de 0.032 mM hasta 0.32 mM).

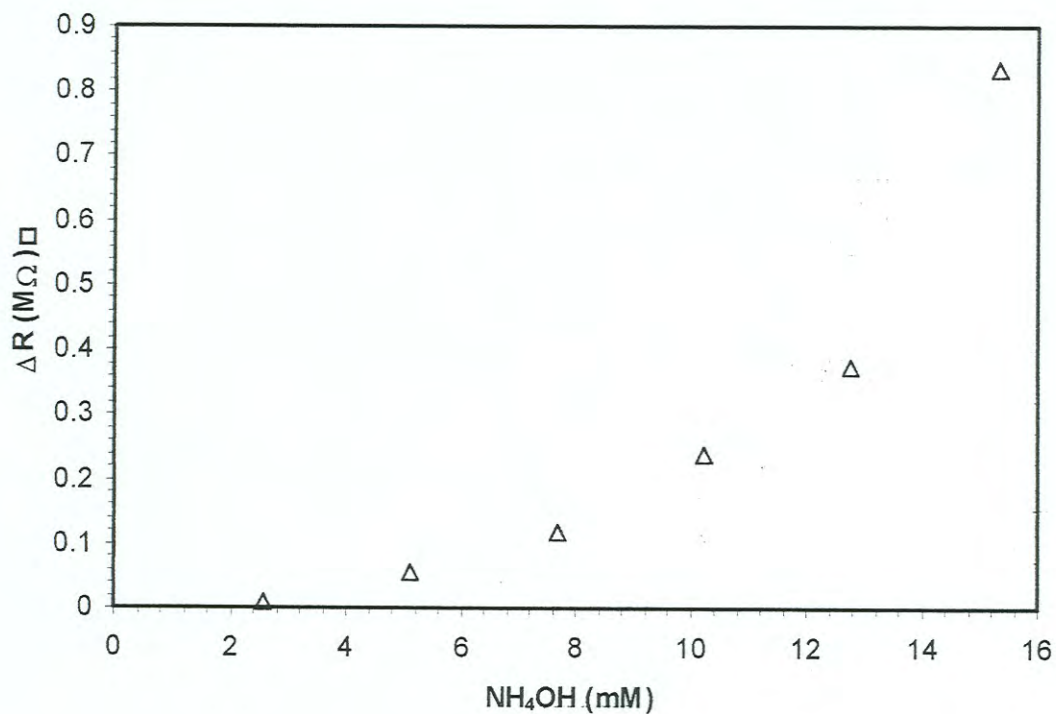


Figura 4.16 Sensibilidad eléctrica de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I, en soluciones acuosas de hidróxido de amonio a diferentes concentraciones.

Los valores de resistencia eléctrica no variaron en este intervalo, mostrando que no se afectan las propiedades eléctricas de la película por la acción degradativa del H_2O_2 . Se puede inferir que las largas cadenas del dopante DBSA, protegen a la cadena de polianilina, obstaculizando el efecto del H_2O_2 .

En la figura 4.17 se aprecia la evaluación de la sensibilidad eléctrica de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada utilizando el método II, en soluciones acuosas de NH_4OH a diferentes concentraciones.

La gráfica muestra la dependencia de la variación de la resistencia eléctrica (ΔR_{\square}) en $M\Omega$ con respecto a la concentración en mM del NH_4OH .

El NH_4OH en este caso, provoca la salida del contraion $DBSA^-$, disminuyendo sus propiedades eléctricas al aumentar la concentración de la solución. Los cambios en la resistencia medidos son de menor magnitud que los registrados para el material compuesto PBMA/PANI-Cl. Esto puede ser explicado tomando en cuenta la mayor facilidad de salida de los iones Cl^- en comparación a los iones $DBSA^-$.

En el intervalo de concentraciones analizado de 2.56 a 25.56 mM, la relación es lineal, mostrando un valor de R^2 cercano a la unidad (0.9772).

El comportamiento obtenido para las soluciones con concentraciones equivalentes a la concentración de NH_4OH producido en la determinación enzimática de urea en sangre demuestra que pueden tener una aplicación potencial como biosensores de urea en suero sanguíneo, así como también para sensores químicos de NH_4OH entre los valores de concentraciones investigados.

4.5 REUSABILIDAD

Teniendo en cuenta la reversibilidad de los procesos de protonación y desprotonación de la polianilina, se realizaron estudios de su comportamiento mediante ciclos de desdopado-redopado, con el objetivo de conocer la posibilidad de reuso de los materiales compuestos ya evaluados.

4.5.1 Película de PBMA/PANI-Cl

La gráfica de la figura 4.18 muestra el comportamiento de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I, a la repetición de ciclos de desdopado-redopado. Se utilizó una solución de NH_4OH acuosa como desdopante. Se eligió una concentración media de las utilizadas en los estudios de sensibilidad (12.78 mM). Para redopar se utilizó HCl (1M).

Se observó una variación en los valores de resistencia a partir del tercer ciclo de exposición. La resistencia determinada luego de la inmersión en la solución desdopante tiende a ir disminuyendo a medida que se repite el proceso, mientras que la resistencia obtenida después del redopado con HCl, aumenta en menor proporción.

La variación en los valores de resistencia puede ser explicada por la disminución del espesor de la capa superficial de PANI-Cl a causa de la manipulación y de las inmersiones en las soluciones.

El hecho de que el efecto sea mas pronunciado para la resistencia medida luego del desdope puede deberse a que durante la desprotonación, la carga en la película del polímero se neutraliza, dando como resultado una disminución del tamaño de los poros y por tanto, de la permeabilidad de la película conductora y provocando que el proceso de difusión de los aniones OH^- sea mas lento.

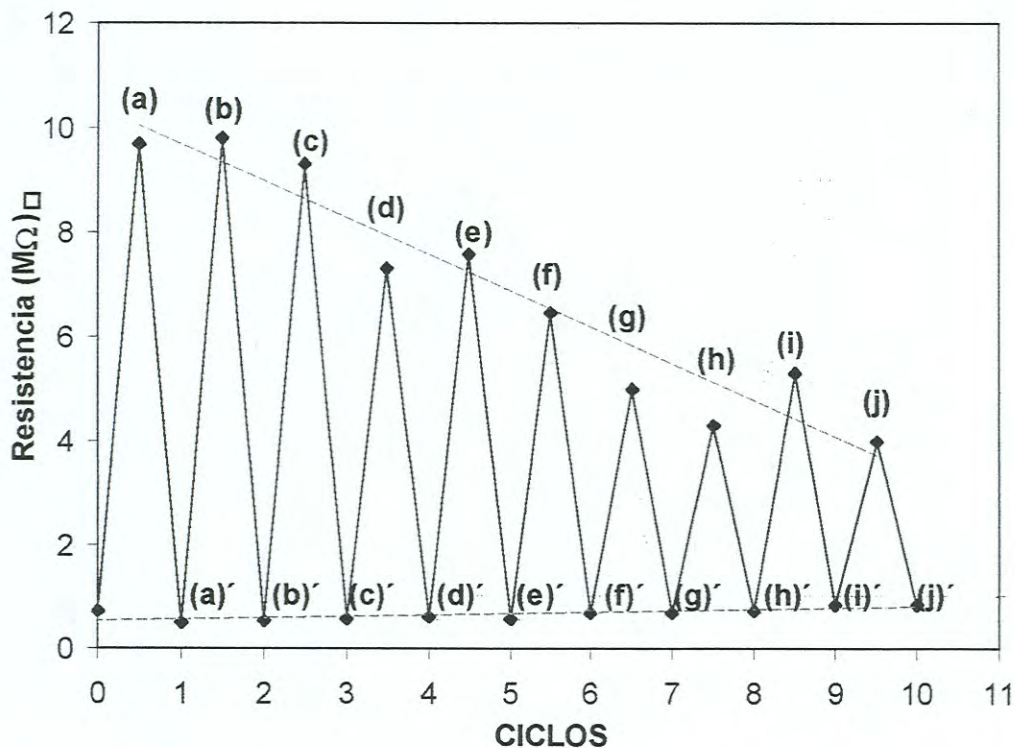


Figura 4.18 Comportamiento por repetición de ciclos desdopado-redopado de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) y (h) Corresponde a la resistencia de la película medida luego del desdopaje con solución NH_4OH 12.78 mM. (a)', (b)', (c)', (d)', (e)', (f)' y (g)' Corresponde a la resistencia de la película redopada con HCl 1M.

Durante la protonación, la película de polianilina se carga positivamente, lo cual trae como consecuencia una película más porosa debido a las cargas de repulsión presentes, el proceso de dopado se hace más rápido y los valores de resistencia eléctrica no se afectan tanto como en el caso del desdopaje.

Este efecto ha sido reportado en sensores de pH utilizando medidas de absorbancia para la PANI-Cl, donde la reacción de desprotonación es más lenta que la reacción de protonación [58].

4.5.2 Película de PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%)

La figura 4.19 muestra el comportamiento de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada utilizando el método II, a la repetición de ciclos de desdopado-redopado. Para obtener los puntos identificados con letras en el gráfico se utilizó una solución de NH_4OH acuosa como desdopante, con una concentración media de las utilizadas en los estudios de sensibilidad (12.78 mM) y en el redopado se usó HCl (1 M).

Se aprecia una variación del comportamiento inicial de los valores de resistencia a partir sexto ciclo. El valor de resistencia medido al redopar la película no varía, sin embargo el valor de resistencia después del desdopado aumenta. Este efecto difiere del comportamiento mostrado por la película PBMA/PANI-Cl.

Se realizaron ciclos de desdopado-redopado, para lo cual se usaron diferentes concentraciones de la solución desdopante NH_4OH , 2.56, 12.78 y 25.56 mM. En los ciclos se mantuvo constante la concentración de la solución dopante.

Se observa que al aumentar la concentración de la solución desdopante, el efecto del cambio de resistencia es más drástico y más rápido, en cuanto al número de repeticiones. Para la concentración más diluida, es posible repetir

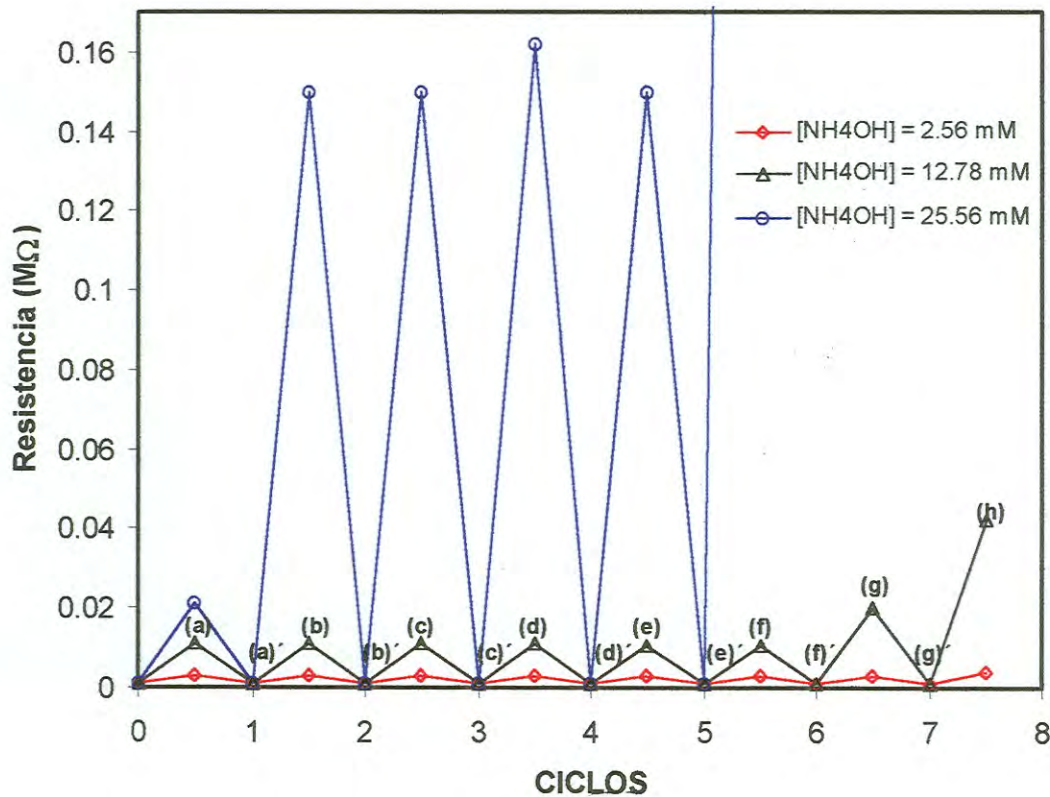


Figura 4.19 Comportamiento por repetición de ciclos desdopado-redopado de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada utilizando el método II. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) y (h) Corresponde a la resistencia de la película medida luego del desdopaje con solución NH_4OH 12.78 mM. (a'), (b)', (c)', (d)', (e)', (f)' y (g)' Corresponde a la resistencia de la película redopada con HCl 1M.

los procesos de desdopado y redopado mayor cantidad de ciclos sin encontrar variación en los valores de resistencia, mostrándose el mismo comportamiento a partir de ciclo 7.

Se ha reportado que la interacción del dopante DBSA con la PANI es muy fuerte, no solo por las interacciones electrostáticas del grupo sulfonato con el grupo imino, sino también por interacciones del anillo bencénico del DBSA con la cadena de la PANI [53]. Esto trae como consecuencia que sea difícil la sustracción del DBSA del material compuesto por acción del NH_4OH . En un inicio, solo una pequeña porción es extraída, debido a lo cual aumenta la resistencia en pequeña magnitud, sin embargo, al ser redopada con iones cloruros, éstos son más fácilmente removidos y por ello se sigue extrayendo una mayor cantidad de DBSA remanente a medida que se repiten los ciclos, aumentando los valores de resistencia.

Al ser redopadas las películas con HCl concentrado, los sitios vacantes dejados por los dopantes anteriores son ocupados por los iones Cl^- , regresando la película al valor de resistencia original.

CONCLUSIONES

En el estudio de las propiedades térmicas de los polímeros electroconductores, se determinó que la polianilina dopada con el ácido sulfónico dodecilbenceno es la más estable térmicamente en comparación con el resto de los polímeros sintetizados, observándose retención del dopante a altas temperaturas. Este comportamiento se corrobora con los resultados alcanzados en las propiedades eléctricas de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) del orden de 10^{-4} S/cm, el cual fue preparado por mezclado directo del termoplástico y la polianilina en el extrusor. Se comprobó también que el dopante DBSA de larga cadena permite el procesamiento mecánico de la polianilina, al disminuir las interacciones entre las cadenas del polímero conductor.

Se obtuvieron buenas propiedades eléctricas en los materiales compuestos: PEBD/PPy-Cl, PP/PPy-Cl, PBMA/PPy-Cl y PBMA/PANI-Cl preparados por polimerización química de anilina y pirrol sobre la superficie de los termoplásticos. Los tiempos de inmersión en las soluciones del monómero y oxidante, así como la concentración de la solución del monómero, determinan las propiedades eléctricas resultantes.

Con las películas elaboradas utilizando la técnica de extrusión, se obtienen propiedades eléctricas comparables con las resultantes por casting, evitando la contaminación por evaporación de solventes.

Macroscópicamente no se distinguen diferencias entre las películas preparadas por el método I, sin embargo, por análisis de SEM se aprecian distintas morfologías según el termoplástico usado como sustrato. En las imágenes de la sección transversal se observa en general, una buena

adherencia entre el polímero conductor y el termoplástico y una distribución homogénea de la capa superficial conductora.

Las microfotografías de la sección transversal de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) muestra miscibilidad entre ambos componentes. La presencia de poros en el interior de la película favorece la difusión de especies, lo cual beneficia su aplicación como sensor químico.

En el análisis al H_2O_2 , la película PBMA/PANI-Cl resultó sensible en el intervalo de concentraciones evaluado. Las concentraciones de las soluciones probadas son equivalentes a la concentración de H_2O_2 producido en la determinación enzimática del ácido úrico en suero sanguíneo, por lo que los resultados obtenidos sugieren su aplicación como biosensor de ácido úrico.

La película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) no mostró sensibilidad al H_2O_2 en el intervalo de concentraciones analizado.

Ambas películas referidas resultaron sensibles al NH_4OH , en soluciones acuosas de concentración correspondiente a la producida en la prueba enzimática de urea en suero sanguíneo, lo cual infiere su aplicación como biosensor de urea.

En los estudios por repeticiones de ciclos de desdopado-redopado de la película PBMA/PANI-Cl, se observó una variación en los valores de resistencia a partir del tercer ciclo de exposición, demostrándose que la velocidad de desprotonación es más lenta que la reacción de protonación.

La película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) presenta un comportamiento diferente en los ciclos de desdopado-redopado, variando solamente los valores de resistencia después del desdopado, lo cual puede ser explicado a partir de las fuertes interacciones que se establecen entre el dopante y la cadena de polianilina.

BIBLIOGRAFÍA

1. C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Luis, S.C. Gau, A.J. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 1098.
2. M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, *Biosensors & Bioelectronics*, 17 (2002) 345-359.
3. L. Rupprecht, *Conductive Polymers and Plastics in Industrial Applications*, Society of Plastics Engineers, Canadá, 1999.
4. M.M. Castillo-Ortega, J.C. Encinas, D.E. Rodríguez, R. Olayo, *Journal of Applied Polymer Science*, 81 (2001) 1498-1506.
5. V. Mano, M.I. Felisberti, T. Matencio, M-A. De Paoli, *Polymer*, 37 (1996) 5165-5170.
6. W. Wernet, *Synthetic Metals*, 41-43 (1991) 843-848.
7. T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
8. M.M. Castillo-Ortega, M.B. Inoue, M. Inoue, *Synthetic Metals*, 41-43 (1991) 973.
9. M.M. Castillo-Ortega, D.E. Rodríguez, J.C. Encinas, M. Plascencia, F.A. Méndez-Velarde, R. Olayo, *Sensors and Actuators B*, 85/1-2 (2002) 19-25.
10. P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications : a Practical Approach*, Kluwer Academic Publishers, U.S.A., 1999.
11. <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/public.html>
12. <http://www.todo-ciencia.com/quimica/0i06649600d992457541.php>
13. M.G. Kanatzidis, *Chemical & Engineering News*, 68 (1990) 36.
14. J. Wang, M.X. Wan, *Synthetic Metals*, 101 (1999) 848-849.
15. O. Kwon, M.L. McKee, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 1686-1694.
16. K.S. Ho, K.H. Hsieh, S.K. Huang, T.H. Hsieh, *Synthetic Metals*, 107 (1999) 65-73.
17. J. Prokes, I. Krivka, E. Tobolková, *Macromolecules*, 31 (1998) 2218-2222.
18. Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, *Synthetic Metals*, 122 (2001) 237-242.
19. E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synthetic Metals*, 36 (1990) 139-182.
20. N.V. Bhat, N.V. Joshi, *Appl. Polym. Sci.*, 50 (1993) 1423.
21. J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokes, I. Sapurina, *Chem. Mater*, 13 (2001) 4083-4086.

22. Y. Wang, M.F. Rubner, *Macromolecules*, 25 (1992) 3284.
23. E. Ruckenstein, J.S. Park, *J. App. Polym. Sci.*, 42 (1991) 925.
24. B.-H. Kim, J.-H. Jung, S.-H. Hong, J. Joo, A.J. Epstein, K. Mizoguchi, J.W. Kim, H.J. Choi, *Macromolecules*, 35 (2002) 1419-1423.
25. T. Ohsawa, T. Kabata, O. Kimura, *Synthetic Metals*, 29 (1989) E203.
26. G.G. Wallace, G.M. Spinks, P.R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers*, Technomic Publishing AG, U.S.A., 1997.
27. L.J. Buckley, D.K. Roylance, G.E. Wnek, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 25 (1987) 2179-2188.
28. A. Kelly, *Concise Encyclopedia of Composite Materials*, Pergamon, USA, 1994.
29. M. Zagorska, W. Fabianowski, J.B. Raynor, S. Lefrant, *Polym. Commun.*, 28 (1987) 193.
30. T.J. Kang, S. Miyata, Y. Miyaki, *Polym. Bull.*, 31 (1993) 593.
31. S.W. Ng, K.G. Neoh, J.T. Sampanthar, E.T. Kang, K.L. Tan, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 5618-5625.
32. J.M. Ko, S. Kim, I.J. Chung, *Synthetic Metals*, 69 (1995) 139.
33. E. Ruckenstein, Y. Sun, *Synthetic Metals*, 74 (1995) 107.
34. Z. Kücükyavuz, S. Kücükyavuz, M. Özyalcm, *Synthetic Metals*, 101 (1999) 64-65.
35. M. Nakata, H. Kise, *Polymer Journal*, 25 (1993) 91-94.
36. F. Köleli, Y. Arslan, M. Düdükçü, *Synthetic Metals*, 129 (2002) 47-52.
37. M.E. Leyva, G.M.O. Barra, M.M. Gorelova, B.G. Soares, M. Sens, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80 (2001) 626-633.
38. B. Maxwell, *United States Patent*, 3790328, 1974.
39. R.O. Ebewele, *Polymer Science and Technology*, CRC Press LLC, Florida, 2000.
40. E.A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, 1997.
41. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U., 2001.
42. <http://essentials.perkinelmer.com/products/Instruments>
43. S.R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel, E.M. Pearce, *Polymer Synthesis and Characterization*, Academic Press, California, 1998.
44. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Roming, C.E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1992.
45. B.I. Bairachnyi, A.V. Vasil'chenko, L.V. Lyashok, T.V. Orekhova,

- T.F. Bailkova, *Russ. J. Appl. Chem.*, 72 (1999) 225-228.
46. A.G. MacDiarmid, F. Huang, *Synthetic Metals*, 102 (1999) 1026-1029.
47. G.R. Unruh, *United States Patent*, 5425995, 1995.
48. J. Avlyanov, T. Chen, V.G. Kulkarmi, *United States Patent*, 6060116, 2000.
49. J.D. Madden, R.A. Cush, T.S. Kanigan, C.J. Brennan, I.W. Hunter, *Synthetic Metals*, 105 (1999) 61-64.
50. L.-X. Wang, X. Li, Y. Yang, *Reactive and Functional Polymers*, 47 (2001) 125-139.
51. J.E. Pereira da Silva, D.L.A. de Faria, S.I. Córdoba de Torresi, M.L.A. Temperini, *Macromolecules*, 33 (2000) 3077-3083.
52. E. Dalas, S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, *Synthetic Metals*, 114 (2000) 365-368.
53. S. Kababya, M. Appel, Y. Haba, G.I. Titelman, A. Schmidt, *Macromolecules*, 32 (1999) 5357-5364.
54. X. Lu, H.Y. Ng, J. Xu, C. He, *Synthetic Metals*, 128 (2002) 167-178.
55. Y.H. Lee, J.Y. Lee, D.S. Lee, *Synthetic Metals*, 114 (2000) 347-353.
56. R. Faez, M.A. De Paoli, *European Polymer Journal*, 37 (2001) 1139-1143.
57. G. Hu, H. Cartier, C. Plummer, *Macromolecules*, 32 (1999) 4713-4718.
58. Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, *Sensors and Actuators B*, 71 (2000) 118-122.

ANEXO

Artículo aceptado para publicación relacionado con la Tesis de Maestría:

“Electrically Conducting Polyaniline-PBMA Composite Films Obtained by Extrusion”

Autores:

M.M. CASTILLO-ORTEGA, T. DEL CASTILLO-CASTRO, J.C. ENCINAS,
M. PEREZ-TELLO, MARCO-A. DE PAOLI, R. OLAYO

JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE

EDITOR:

Eric Baer
Dept. of Macromolecular Science
Case Western Reserve University
Cleveland, OH 44106
Tel. 216-368-4203
Fax: 216-368-6329

CO-EDITOR:

Anne Hiltner
Dept. of Macromolecular Science
Case Western Reserve University
Cleveland, OH 44106
Tel. 216-368-4186
Fax: 216-368-6329

ASSOCIATE EDITORS:

Brian W. Pengilly
430 Delaware Avenue
Akron, OH 44303-1236
Tel. (330) 869-0852
Fax: (330) 869-0853

William G. Perkins
963 Hereford Drive
Akron, OH 44303
Tel: 330-864-1005
Fax: 330-864-1005

David A. Schiraldi
Department of Macromolecular Science
Case Western Reserve University
Cleveland, OH 44106
Tel. (216) 368-4243
Fax: (216) 368-6329

Mark A. Schubert
Energizer Battery Company
25225 Detroit Road
Westlake, OH 44145
Tel. (440) 835 8115
Fax. (440) 899 6111

Robert A. Shick
PROMERUS LLC.
9921 Brecksville Road
Brecksville, OH 44141-3289
Tel. (216) 447-5569
Fax: (216) 447-5342

September 27, 2002

Dra. María Mónica Castillo-Ortega
Dept. de Investigación en Polímeros y Materiales
Universidad de Sonora
Apartado Postal 130
Hermosillo, Sonora CP 83 00
MÉXICO

Dear Prof. Castillo-Ortega:

Your manuscript on "ELECTRICALLY CONDUCTING POLYANILINE-PBMA COMPOSITE FILMS OBTAINED BY EXTRUSION" (No. P520) has been carefully reviewed and I am pleased to inform you that it will be published in a future edition of the Journal of Applied Polymer Science.

May I take this opportunity to thank you for contributing your work to our journal.

With best regards, I am

Sincerely,



William G. Perkins, Associate Editor
Journal of Applied Polymer Science

Electrically Conducting Polyaniline-PBMA Composite Films Obtained by Extrusion

M.M. CASTILLO-ORTEGA¹, T. DEL CASTILLO-CASTRO¹, J.C. ENCINAS¹, M. PEREZ-TELLO², MARCO-A. DE PAOLI³, R. OLAYO⁴

¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apartado Postal No. 130, Hermosillo, Sonora., CP 83 000, México

²Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, CP 83 000, México

³Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C. Postal 6154, 13083-970 Campinas SP, Brazil

⁴Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, A.P. 55-534, México D.F., 09340, México

ABSTRACT

Poly(*n*-butyl methacrylate) (PBMA)- Polyaniline (PANI) composite films were obtained by extrusion using two methods: the first method consisted of polymerizing a thin layer of PANI, with Cl⁻ as dopant, on the extruded film of PBMA; the second method was based on blends of PBMA and PANI produced by the extrusion of the two polymers using dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) as dopant. The thermal properties, electrical conductivity, and morphology of the composite films obtained were measured. The sensitivity of the composites films as detectors of hydrogen peroxide and ammonia was evaluated. The change in the electrical resistance on exposure to different aqueous solutions of these components shows a linear behavior.

KEY WORDS

Composites, Conducting polymers, extrusion, sensors.

INTRODUCTION

Electroconductive polymers have been studied extensively over the last decades, as they show potential use for technological applications, such as batteries, photoelectrochemical devices, chemical and biological sensors, functional membranes, electromechanical actuators, etc [1-8].

Polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy) are among the best known synthetic polymers which exhibit good chemical, electrical and optical properties associated with their insulating and conducting forms. The most important properties of PANI and PPy include their controllable