



UNIVERSIDAD DE SONORA

Departamento de Investigación  
en Polímeros y Materiales

Preparación y caracterización de materiales compuestos de polianilina con  
aplicación potencial como sensor químico y biosensor

## **TESIS**

presentada al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales como  
requisito parcial para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES**

por

**M. C. 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

## **Comité Evaluador de Tesis**

Presidente: Dra. María Mónica Castillo Ortega

Secretario: Dra. Rosa Elena Navarro Gaurín

Vocal: Dr. Heriberto Grijalva Monteverde

Vocal: Dr. Jorge Emilio Puig Arévalo

Vocal Externo: Dr. Pedro Jesús Herrera Franco

Suplente: Dr. Manuel Pérez Tello

## **Dirección de tesis**

Dra. María Mónica Castillo Ortega

## A G R A D E C I M I E N T O S

- A mi asesora, Dra. María Mónica Castillo Ortega, por el apoyo, la enseñanza y la certera dirección de este trabajo.
- Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, por permitir que llevara a cabo mis estudios de doctorado.
- Al Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología, por el apoyo económico otorgado, dentro del Proyecto Salud 2003-C01-24 A-1.
- Al Dr. Sergio Nuño, por su contribución en la preparación y caracterización de materiales usados en este trabajo.
- A la Dra. Judith Tanori y al M. C. Eduardo Larios, por su participación y colaboración en el estudio de las películas poliméricas con nanopartículas.
- Al Dr. A. Martínez-Richa, por determinar la concentración de los ionómeros por RMN.
- Al Dr. Motomichi Inoue y al Dr. Marcelino Barboza, por sus valiosos consejos en la revisión de las publicaciones relacionadas con el trabajo de tesis.
- A mis sinodales, Dra. Rosa Elena Navarro, Dr. Heriberto Grijalva, Dr. Jorge E. Puig, Dr. Manuel Pérez y Dr. Pedro Herrera, por su cooperación en la revisión de esta tesis.
- Al Laboratorio Clínico del Hospital Dr. Ignacio Chávez, por facilitar las muestras de suero utilizadas en los estudios de sensibilidad.
- Al M.C. Francisco Rodríguez por sus útiles colaboraciones.
- A todos los maestros y compañeros de estudio que han contribuido a mi formación académica, en especial aquellos del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, del Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría y del Instituto Preuniversitario Vocacional de Ciencias Exactas Vladimir I. Lenin.

## INDICE

LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABLAS .....	vi
RESUMEN EN ESPAÑOL .....	vii
RESUMEN EN INGLÉS .....	ix
INTRODUCCIÓN .....	1
OBJETIVOS .....	11
Capítulo 1. Síntesis y caracterización de polianilina dopada con el ácido n-dodecilbenzeno sulfónico en presencia de ionómeros de poli(estireno-acrilato metálico) .....	12
1.1 Antecedentes .....	12
1.1.1 Preparación de la polianilina.....	12
1.1.2 Ionómeros.....	15
1.2 Hipótesis.....	17
1.3 Experimental.....	18
1.3.1 Materiales .....	18
1.3.2 Procedimientos de polimerización.....	18
1.3.2.1 Polianilina dopada con el DBSA (PANIDBSA) .....	18
1.3.2.2 Ionómeros de poli(estireno-acrilato).....	19
1.3.2.3 PANIDBSA-Ionómero de poli(estireno-acrilato) .....	20
1.3.3 Caracterización .....	22
1.3.3.1 Mediciones de conductividad eléctrica .....	22
1.3.3.2 Espectroscopia de IR .....	23
1.3.3.3 Difracción de rayos-X .....	23
1.3.3.4 Termogravimetría .....	24
1.3.3.5 Microscopia electrónica de barrido .....	24
1.4 Resultados y Discusión .....	25
1.4.1 Mediciones de conductividad eléctrica .....	25
1.4.2 Espectroscopia de IR .....	27
1.4.3 Difracción de rayos-X .....	36
1.4.4 Análisis térmico gravimétrico .....	42
1.4.5 Análisis morfológico por SEM .....	48
1.5 Conclusiones .....	51
Capítulo 2. Preparación y caracterización de materiales compuestos a partir de polianilina dopada ácido n-dodecilbenzeno sulfónico/poli(estireno-acrilato de potasio) en una matriz de poli(n-butil metacrilato) y la evaluación de su posible aplicación como sensor.....	52
2.1 Antecedentes .....	52

2.1.1	Procesabilidad de polímeros electroconductores .....	52
2.1.2	Preparación de materiales compuestos a partir de la PANI .....	52
2.1.2.1	Procesado térmico-mecánico de la PANI .....	54
2.2	Hipótesis .....	57
2.3	Experimental .....	58
2.3.1	Materiales .....	58
2.3.2	Preparación de los materiales compuestos .....	59
2.3.2.1	Preparación de los materiales compuestos de PANIDBSA-PSAK40 .....	59
2.3.2.2	Preparación de los materiales compuestos de PANIDBSA-PSAK40/PBMA .....	59
2.3.3	Caracterización de las películas de PANIDBSA-PSAK40/PBMA .....	59
2.3.3.1	Mediciones de conductividad eléctrica .....	59
2.3.3.2	Ensayo de propiedades mecánicas .....	60
2.3.3.3	Microscopía electrónica de barrido .....	60
2.3.4	Evaluación de la posibilidad de aplicación de las películas como sensor .....	60
2.3.4.1	Sensibilidad al H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	60
2.3.4.2	Sensibilidad al NH <sub>3</sub> .....	60
2.3.4.3	Sensibilidad a soluciones estándares de urea .....	61
2.3.4.4	Sensibilidad a la urea en suero sanguíneo .....	61
2.4	Resultados y Discusión .....	62
2.4.1	Mediciones de conductividad eléctrica .....	62
2.4.2	Ensayo de tensión .....	68
2.4.3	Análisis morfológico por SEM .....	74
2.4.4	Sensibilidad al H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	76
2.4.5	Sensibilidad al NH <sub>3</sub> .....	78
2.4.6	Sensibilidad a soluciones estándares de urea .....	78
2.4.7	Sensibilidad a la urea en suero sanguíneo .....	80
2.5	Conclusiones .....	83
Capítulo 3. Evaluación de la sensibilidad al H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y al NH <sub>3</sub> de películas de polianilina y poli(n-butyl metacrilato) que contienen nanopartículas de Au-Cu y Au .....		84
3.1	Antecedentes .....	84
3.1.1	Polímeros electroconductores como sensores .....	84
3.1.2	Mezcla de polímeros y nanopartículas metálicas .....	85
3.2	Hipótesis .....	88
3.3	Experimental .....	89
3.3.1	Materiales .....	89
3.3.2	Evaluación de la posibilidad de aplicación de las películas como sensor .....	89
3.3.2.1	Sensibilidad al H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	89
3.3.2.2	Sensibilidad al NH <sub>3</sub> .....	89

3.4 Resultados y Discusión .....	90
3.4.1 Sensibilidad al H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	90
3.4.2 Sensibilidad al NH <sub>3</sub> .....	90
3.5 Conclusiones .....	96
<b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>97</b>
<b>DIRECCIONES FUTURAS .....</b>	<b>98</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>99</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>104</b>

## LISTA DE FIGURAS

I	Estados de oxidación de la polianilina .....	5
II	Mecanismo para el dopaje con ácidos de la polianilina propuesto por MacDiarmid y colaboradores .....	7
1.1	Conductividad eléctrica de las muestras de PANIDBSA-PSALi, PANIDBSA-PSANa, PANIDBSA-PSAK en función del porcentaje en peso de acrilato usado en la síntesis del ionómero .....	26
1.2	Espectros IR de las muestras: (a) PSAK40, (b) PANIDBSA y (c) PANIDBSA-PSAK40 .....	28
1.3	Esquema de la posible reacción química entre los grupos acrilatos del ionómero y el grupo amino terminal de la polianilina .....	31
1.4	Espectros IR en el intervalo de 3300 a 3000 $\text{cm}^{-1}$ de las muestras: (a) PANIDBSA, (b) PANIDBSA-PSAK10, (c) PANIDBSA-PSAK20, (d) PANIDBSA-PSAK30 y (e) PANIDBSA-PSAK40 .....	32
1.5	Espectros de IR de las muestras: (a) PANIDBSA-PSALi10, (b) PANIDBSA-PSALi20, (c) PANIDBSA-PSALi30 y (d) PANIDBSA-PSALi40 .....	34
1.6	Espectros de IR de las muestras: (a) PANIDBSA-PSANa10, (b) PANIDBSA-PSANa20, (c) PANIDBSA-PSANa30 y (d) PANIDBSA-PSANa40 .....	35
1.7	Patrón de difracción de rayos-X de las muestras: (a) EB de PANIDBSA y (b) PANIDBSA .....	37
1.8	Proyección lateral y a lo largo de las cadenas (a) cadenas de PANI y (b) estructura ES-I .....	40
1.9	Patrón de difracción de rayos-X de las muestras: (a) PSALi40 y (b) PANIDBSA-PSALi40 .....	41
1.10	Patrón de difracción de rayos-X de las muestras: (a) PSANa40 y (b) PANIDBSA-PSANa40 .....	43
1.11	Patrón de difracción de rayos-X de las muestras: (a) PSAK40 y (b) PANIDBSA-PSAK40 .....	44
1.12	TGA de las muestras: PANIDBSA, PANIDBSA-PSALi10, PANIDBSA-PSALi20, PANIDBSA-PSALi30, PANIDBSA-PSALi40 y PSALi .....	45
1.13	TGA de las muestras: PANIDBSA, PANIDBSA-PSANa10, PANIDBSA-PSANa20, PANIDBSA-PSANa30, PANIDBSA-PSANa40 y PSANa .....	47
1.14	TGA de las muestras: PANIDBSA, PANIDBSA-PSAK10, PANIDBSA-PSAK20, PANIDBSA-PSAK30, PANIDBSA-PSAK40 y PSAK .....	49
1.15	Fotografías por SEM de las muestras (a) PANIDBSA, (b) PANIDBSA-PSALi40, (c) PANIDBSA-PSANa40 y (d) PANIDBSA-PSAK40 .....	50



2.1	Ilustración de la estructura en capas de la PANIDBSA .....	55
2.2	Teoría de percolación aplicada a las propiedades eléctricas de sistemas heterogéneos .....	64
2.3	Modelo de percolación para la conductividad eléctrica de las películas PANIDBSA/PBMA .....	66
2.4	Modelo de percolación para la conductividad eléctrica de las películas PANIDBSA-PSAK40/PBMA .....	67
2.5	Resistencia a la tensión de las películas PANIDBSA/PBMA y PANIDBSA-PSAK40/PBMA en función del contenido de PANIDBSA	69
2.6	Deformación a la ruptura de las películas PANIDBSA/PBMA y PANIDBSA-PSAK40/PBMA en función del contenido de PANIDBSA	72
2.7	Módulo de Young de las películas PANIDBSA/PBMA y PANIDBSA-PSAK40/PBMA en función del contenido de PANIDBSA .....	73
2.8	Fotografías por SEM de la sección transversal de las películas (a) PANIDBSA(50%)/PBMA(50%), (b) PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%), (c) PANIDBSA(70%)/PBMA(30%) y (d) PANIDBSA-PSAK40(70%)/PBMA(30%) .....	75
2.9	Cambio de resistencia eléctrica de la película PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) en función de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en solución acuosa .....	77
2.10	Cambio de la resistencia eléctrica de la película PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) en función de la concentración de NH <sub>3</sub> en solución acuosa .....	79
2.11	Cambio de la resistencia eléctrica de la película PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) en función de la concentración de urea en solución acuosa .....	81
2.12	Ajuste de las mediciones de urea en suero sanguíneo por el presente método comparadas con las determinadas por el método estándar de laboratorios clínicos .....	82
3.1	Cambio de resistencia eléctrica de la película PANICIO <sub>4</sub> /PBMA/PVME/Au en función de la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en solución acuosa .....	91
3.2	Cambio de resistencia eléctrica de la película PANICIO <sub>4</sub> /PBMA/PVME/Au-Cu en función de la concentración de NH <sub>3</sub> en solución acuosa .....	92
3.3	Cambio de resistencia eléctrica de la película PANICIO <sub>4</sub> /PBMA/PVME/Au en función de la concentración de NH <sub>3</sub> en solución acuosa .....	93
3.4	Resistencias eléctricas medidas en los ciclos de desdopado y redopado de las películas PANICIO <sub>4</sub> /PBMA/PVME/Au-Cu y PANICIO <sub>4</sub> /PBMA/PVME/Au .....	95

## LISTA DE TABLAS

I	Conductividad eléctrica de polímeros conjugados .....	3
1.1	Composición molar de las muestras de PSAK obtenidas por RMN-H ....	21
1.2	Posiciones angulares $2\theta$ de los picos, planos ( <i>hkl</i> ) asignados, espaciamientos interplanares ( <i>d</i> ), parámetros de red y volumen de la celdas ( <i>V</i> ) calculados de los patrones de difracción de las muestras: PANIDBSA, PANIDBSA-PSALi40, PANIDBSA-PSANa40 y PANIDBSA-PSAK40 .....	39
2.1	Conductividad eléctrica de las películas de PANIDBSA/PBMA y PANIDBSA-PSAK40/PBMA obtenidas por extrusión en función de la relación en peso polianilina/termoplástico .....	63
2.2	Propiedades mecánicas de películas de termoplástico y termoplástico-ionómero .....	71
3.1	Composiciones y conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de las películas usadas en el estudio de sensibilidad .....	87

## RESUMEN

En esta tesis se presenta la síntesis química de la polianilina dopada con el ácido n-dodecilbenceno sulfónico (PANIDBSA) en presencia de copolímeros de poli(estireno-acrilato metálico). Se utilizaron copolímeros de acrilatos metálicos de Li, Na y K, con diferente proporción en peso de monómeros de estireno/acrilato en su preparación. Los productos de las diferentes reacciones se caracterizaron mediante mediciones de conductividad eléctrica, espectroscopia de IR, difracción de rayos-X, termogravimetría y microscopia electrónica de barrido. Las muestras de PANIDBSA que contienen ionómeros de K mostraron una mayor conductividad eléctrica que las restantes, atribuido a una concentración superior de unidades acrilato en los ionómeros con respecto a los de Li y Na, lo que induce un nivel mayor de interacciones entre las cadenas de PANI y los grupos iónicos del copolímero. Los análisis de espectroscopia de IR revelaron interacciones por puente de hidrógeno entre las cadenas de PANI y la formación de grupos de una sal de amina por la reacción química de las unidades acrilatos y los aminos terminales de la PANI. Los patrones de difracción de rayos-X indicaron cambios estructurales en la PANIDBSA por la presencia del ionómero. Los análisis térmicos demostraron una mejora en la estabilidad térmica de la PANI con ionómero y en las imágenes por SEM se observó homogeneidad en los polvos obtenidos.

La polianilina sintetizada con el poli(estireno-acrilato de potasio) de mayor contenido de unidades acrilato, se mezcló por extrusión con el poli(n-butil metacrilato) (PBMA). Las películas se prepararon a diferentes proporciones de polímero electroconductor/termoplástico y se caracterizaron mediante mediciones de conductividad eléctrica, ensayo mecánico de tensión y microscopia electrónica de barrido. Los materiales

compuestos resultantes tuvieron mejoradas propiedades eléctricas, mayor resistencia a la tensión y mayor homogeneidad, comparadas con películas de composición similar sin ionómero. Sin embargo, la presencia del ionómero en las películas disminuye la ductilidad de las mismas, al mejorar la distribución de los dominios de polianilina en la matriz termoplástica. De acuerdo a las propiedades eléctricas y mecánicas, se escogió la película con un 50% en peso de polímero electroconductor para evaluar su posible aplicación como sensor químico de  $H_2O_2$ ,  $NH_3$  y urea. Los resultados mostraron que estas películas presentan aplicación potencial como sensor químico de  $NH_3$  y biosensor de urea en suero sanguíneo.

La sensibilidad al  $H_2O_2$  y al  $NH_3$  fue evaluada para películas preparadas por *casting* a partir de PANI dopada con iones perclorato, poli(vinil metil éter) (PVME) como dispersante y PBMA, con incorporación de nanopartículas Au-Cu o de Au. Las películas que contienen nanopartículas fueron menos sensibles que las similares sin nanopartículas, lo cuál puede relacionarse con los cambios de morfología que se producen en el material compuesto por la adición de las nanopartículas.

## ABSTRACT

The synthesis of composites of n-dodecylbenzene sulfonated-doped (PANIDBSA) and poly(styrene-metal acrylate) ionomers is presented. The ionomers of lithium, sodium and potassium were used at different styrene-to-metal acrylate weight ratios. The composite materials were characterized by electrical conductivity measurements, infrared spectroscopy (IR), X-ray powder diffraction, thermogravimetry (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The composites made with the potassium ionomer exhibit the highest conductivity due to the higher content of acid groups that allows stronger interactions with PANI chains compared to the Na and Li ionomers. IR spectroscopy suggests that hydrogen bonding interactions take place between the PANIDBSA chains and that amine salt groups are formed by chemical reactions between the amine group of PANI and the acid group of the ionomer. X-ray diffraction reveals that the ionomer affects the structural ordering of PANIDBSA. The PANIDBSA-ionomer composites demonstrate higher thermal stability than the PANIDBSA material and the images by SEM show homogeneity in the powder samples.

The PANIDBSA-PSAK of higher acrylate content was mixed with the poly(n-butyl methacrylate) by extrusion at different weight ratios. The composite materials were obtained in film shape. The electrical, mechanical and morphological properties of the films were studied and compared with those films of PANIDBSA/PBMA in which the PSAK was not included. The PSAK acts as a dispersant of the PANIDBSA in the thermoplastic matrix and as it is mentioned above, it improves the thermal stability of the conducting polymer. As a consequence, the PSAK incorporation improves the electrical properties, the tensile strength and the homogeneity of the films, but it diminishes substantially the strain

to failure. Films with 50 wt % PANIDBSA-PSAK content gave a satisfactory function as a chemical sensor of  $\text{NH}_3$  and serum urea.

Films produced by casting that contain  $\text{ClO}_4$  doped-PANI, poly(vinyl methyl ether) (PVME) as dispersant, PBMA and Au-Cu or Au nanoparticles, were studied to determine their sensing capability toward  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{NH}_3$ . Comparatively, the films of composites with nanoparticles exhibited a weaker sensing response than the films without nanoparticles studied previously. The morphological changes induced by the incorporation of the nanoparticles into the films explain the difference in the sensitivity response of the composites.

## INTRODUCCIÓN

La historia de los polímeros electroconductores se inicia en el 1977, cuando los profesores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa encontraron que al exponer películas de poliacetileno a vapores de yodo, cloro, bromo y pentafluoruro de arsénico, su conductividad eléctrica aumentaba drásticamente, alcanzando valores  $10^7$  veces mayores que los hasta ese momento reportados [1,2]. Este hecho condujo al reconocimiento de una nueva clase de polímeros orgánicos, que bajo determinadas condiciones, presentan valores de conductividad eléctrica en el rango de los semiconductores y conductores metálicos. Por el descubrimiento y las contribuciones realizadas en el área de los polímeros electroconductores, los profesores Heeger, MacDiarmid y Shirakawa fueron galardonados con el Premio Nóbel de Química en el año 2000.

Los polímeros electroconductores se caracterizan por presentar una alta conjugación en sus cadenas, lo que determina sus inusuales propiedades electrónicas: transiciones ópticas de baja energía, bajos valores de potencial de ionización y alta electroafinidad [3-5]. En correspondencia con estas propiedades, estos materiales pueden ser oxidados o reducidos con mayor facilidad que el resto de los polímeros convencionales. Durante un proceso de dopaje se generan cargas eléctricas en la cadena del polímero que se estabilizan en presencia de un contraión o agente dopante, lo que permite la transferencia de carga a lo largo de las cadenas por reajuste de enlaces simples y dobles. Mediante el proceso de dopaje, un polímero orgánico con conductividades del orden entre  $10^{-14}$  y  $10^{-8}$  S/cm puede convertirse en un polímero conductor intrínseco, alcanzando valores de conductividad entre

1 y  $10^4$  S/cm. En la Tabla I se muestran los valores de conductividad eléctrica de algunos polímeros electroconductores con ciertos dopantes.

El proceso de dopaje es reversible, lo que permite que el polímero electroconductor pueda regresar a su condición original de aislante. Ambos procesos, el de dopaje y el desdopaje, pueden llevarse a cabo mediante métodos químicos y electroquímicos.

Las aplicaciones relacionadas con los polímeros conductores se han diversificado a medida que se profundiza en el estudio de sus propiedades. Brown y colaboradores reportaron el uso de los polímeros conductores en diodos emisores de luz, dispositivo que se construye colocando una película del material polimérico entre dos electrodos semi-transparentes a la emisión de luz. Ante un campo eléctrico, los electrones que recibe el polímero del electrodo negativo y los huecos que induce el electrodo positivo, se recombinan generando un estado excitado en el polímero que decae radiactivamente [7-13].

La separación de especies químicas usando membranas que contienen polímeros electroconductores, es otra de las aplicaciones documentadas [14-20]. La permeabilidad selectiva de las membranas está basada en la posibilidad que tienen estos polímeros de establecer interacciones electrostáticas, así como en los cambios que se producen en su morfología durante los procesos de dopaje y desdopaje. Aprovechando esta última característica, los polímeros electroconductores también se han utilizado en la construcción de dispositivos electromecánicos y músculos artificiales [21-29].

Otros usos se han implementado para los polímeros electroconductores. En 1985, MacDiarmid y colaboradores plantearon la posibilidad de que el acero y otros metales recibieran protección anódica contra la corrosión, mediante su recubrimiento con un polímero electroconductor. Recientemente se ha reportado que el polímero puede formar



**Tabla I.** Conductividad eléctrica de polímeros conjugados

Polímero	Abreviación	Ión dopante	Conductividad , S/cm
Poliacetileno	PA	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	550
		AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1100
		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	100
		K <sup>+</sup>	50
Poli(p-fenileno)	PPP	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<10 <sup>-5</sup>
		AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	500
		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	70
		K <sup>+</sup>	20
Poli(sulfuro de p-fenileno)	PPS	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<10 <sup>-5</sup>
Polipirrol	PPy	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	600
		AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	100
		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	100
		K <sup>+</sup>	<10 <sup>-5</sup>
Politiofeno	PTh	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1
		AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	10
		BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	100

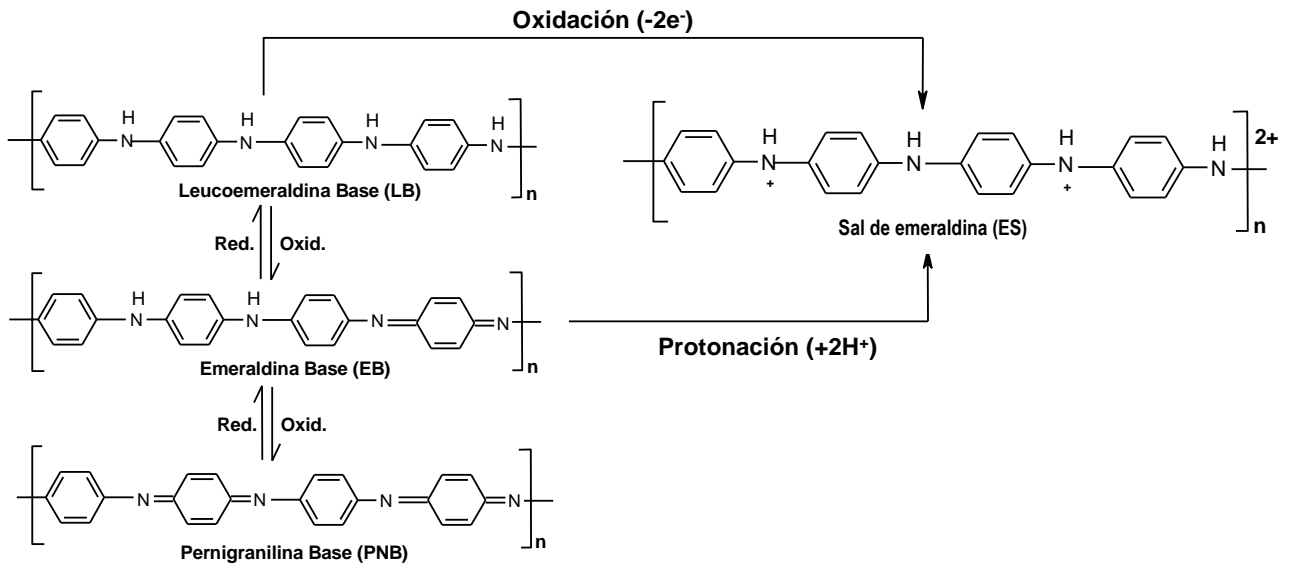
Fuente: [6]

una capa de oxido pasiva sobre la superficie del metal, lo que inhibe su proceso de oxidación [30-38].

Por otra parte, los cambios en la conductividad eléctrica que se producen en los polímeros electroconductores al ponerlos en contacto con ciertas especies químicas, ya sea en solución o en vapor, ofrecen la posibilidad de aplicarlos como sensores químicos; correlacionando las variaciones en sus propiedades eléctricas con la concentración de la sustancia activa a la que estuvieron expuestos [39-53].

La polianilina es uno de los polímeros electroconductores con mayor versatilidad de aplicaciones. De acuerdo a ello, ha sido centro de atención en el quehacer científico de las últimas décadas, a pesar que su existencia fue revelada por Runge desde 1834. El primer intento de análisis de la estructura de este polímero, inicialmente identificado como “anilina negra”, fue publicado por Fritzche en 1840 [54]. En los años siguientes, numerosos autores estudiaron los productos de la oxidación química y electroquímica de la anilina [55-59]; sin embargo, es hasta la década del 1960 donde se manifiesta un mayor entendimiento de su comportamiento y propiedades [60-61]. En la década de los 80's, las investigaciones de MacDiarmid y colaboradores establecieron una nueva etapa en el estudio y la posibilidad de aplicación de la polianilina como polímero electroconductor [1,2].

En la actualidad se reconoce que el comportamiento electroquímico de la polianilina se fundamenta en sus tres estados posibles de oxidación, mostrados en la Figura I. La polianilina puede encontrarse desde un estado completamente reducido en forma de p-fenilamina (leucoemeraldina base: LB), hasta un estado completamente oxidado (pernigranilina base: PB) en forma de p-fenilimina. En el estado intermedio (emeraldina base: EB), la polianilina está compuesta por una secuencia alternada de dos unidades



**Figura I** Estados de oxidación de la polianilina.

Adaptado de la fuente: [62]

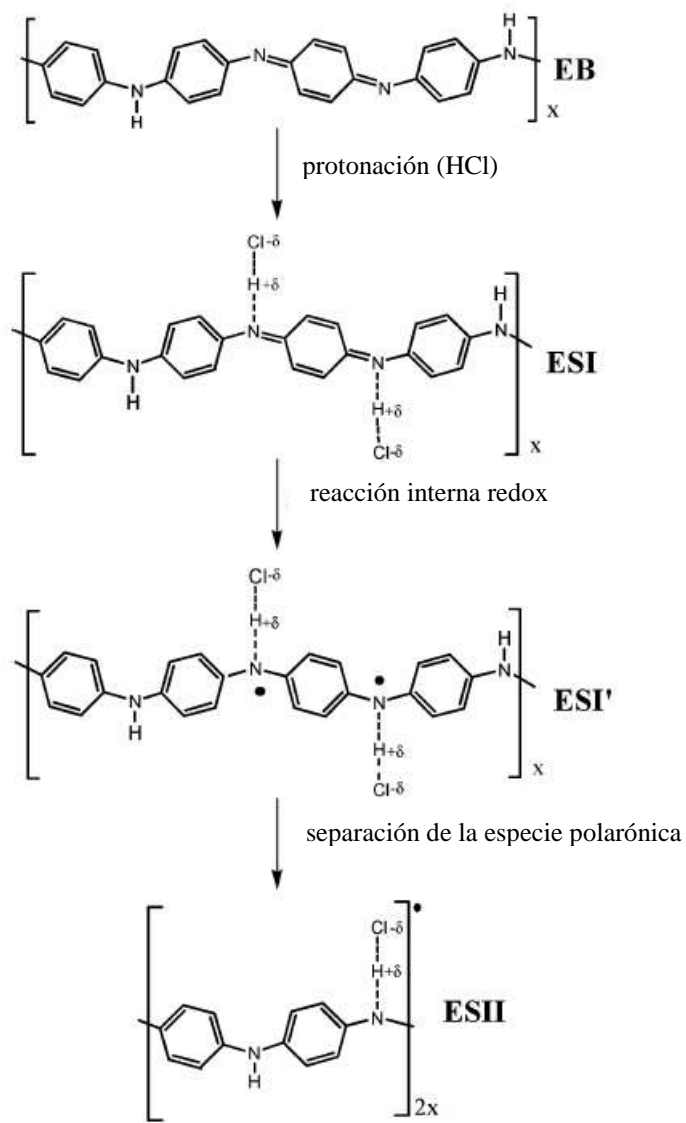
benzoicas y una unidad quinoide y decimos que se encuentra mitad reducida y mitad oxidada. La polianilina dopada (sal de emeraldina: ES) constituye el único estado electroconductor de la polianilina, que puede conseguirse mediante dos procesos diferentes: dopaje por ácidos y dopaje oxidativo [62].

La EB puede ser dopada con ácidos para formar una sal (ES) en un proceso en el que no hay adición o remoción de electrones de la cadena del polímero. En su defecto, los átomos de nitrógeno imino son protonados dando lugar a la formación de una especie polarónica, el catión radical polisemiquinona, que es responsable de la deslocalización del espín y la carga a lo largo de la cadena polimérica. El mecanismo de dopaje con ácidos para la polianilina propuesto por MacDiarmid y colaboradores, se muestra en la Figura II [63, 64]. La protonación de la EB conduce a la formación de una estructura con cargas, identificada como la especie bipolarónica ESI. La estructura del bipolarón ESI se reajusta para convertirse en la especie polarónica ES', que finalmente se divide en las dos unidades polarónicas ESII.

Como se puede observar en el esquema de la Figura I, la polianilina en forma de ES también puede ser obtenida por la oxidación química de la LB. Este proceso puede llevarse a cabo tratando la LB con una solución de cloro, usando como solvente el tetracloruro de carbono [65].

Los procesos de dopaje de la polianilina son reversibles, al igual que en todos los polímeros electroconductores, lo que permite que la ES conductora pueda reconvertirse en EB aislante a través del tratamiento químico con una base.

Las propiedades de la familia de las polianilinas dependen del método y las condiciones usadas en su preparación, el tratamiento recibido posterior a la síntesis, las



**Figura II** Mecanismo para el dopaje con ácidos de la polianilina propuesto por MacDiarmid y colaboradores<sup>a</sup>

<sup>a</sup>  $-\delta$  representa la carga negativa del contraión ( $Cl^{-\delta}$ ) y  $+\delta$  representa la carga positiva compensada, deslocalizada sobre la cadena.

Fuente: [64]

especies dopantes incorporadas y en caso dado, la existencia de grupos funcionales en el monómero.

De manera general, la importancia de la polianilina está determinada por su facilidad de síntesis, bajo costo, estabilidad ambiental en su estado conductor y por la posibilidad de manipular sus propiedades eléctricas a través de sus estados de oxidación y los procesos de dopaje. Estas propiedades la convierten en uno de los polímeros electroconductores de mayor interés en la investigación actual. Sin embargo, el uso de la polianilina con fines prácticos se ha visto limitado debido a sus pobres propiedades mecánicas, insolubilidad en solventes comunes y la imposibilidad de procesarla térmicamente sin que ocurra su degradación. En este sentido, una buena parte de las investigaciones actuales se enfocan en el estudio de las propiedades y factores que optimizan y mejoran la conductividad eléctrica de la polianilina y en el aspecto tecnológico, se encauzan hacia aumentar las opciones en su procesamiento y posibilidades de aplicación.

El uso de dopantes orgánicos de cadenas largas [66-70], la introducción de grupos funcionales al monómero de anilina [71,72] y la preparación de materiales compuestos usando como matriz polímeros termoplásticos [73-78], son ejemplos de las opciones propuestas para superar los inconvenientes relacionados con su procesamiento y aplicación.

La técnica de mezclar la polianilina con otros polímeros convencionales, ha sido una de las vías con mejores resultados prácticos. De acuerdo a ello, se ha tratado de mejorar la compatibilidad entre la polianilina y las matrices termoplásticas con el propósito de obtener materiales compuestos con propiedades eléctricas y mecánicas apropiadas para su aplicación. El uso de agentes compatibilizantes [41] y/o la introducción de grupos funcionales en el polímero electroconductor [79] puede incrementar las interacciones entre los componentes de la mezcla y con ello, mejorar la adhesión entre las fases.

Con el objetivo general de estudiar y mejorar las propiedades de la polianilina electroconductora, en el presente trabajo se sigue la línea de investigación descrita y su contenido se ha dividido en tres partes.

En la primera parte, se presenta la síntesis de la polianilina dopada con el ácido *n*-dodecibenceno sulfónico (PANIDBSA) en presencia de ionómeros de poliestireno. Fueron usados tres tipos de ionómeros de poliestireno: poli(estireno-acrilato de litio) (PSALi) , poli(estireno-acrilato de sodio) (PSANa) y poli(estireno-acrilato de potasio) (PSAK). Los ionómeros se utilizaron con diferentes proporciones de grupos estirenos y acrilatos. El producto de reacción se caracterizó mediante mediciones de conductividad eléctrica, espectroscopia de IR, difracción de rayos-X, termogravimetría y microscopia electrónica de barrido (SEM).

En la segunda parte del trabajo se presenta la preparación de materiales compuestos a partir de la selección del producto de las síntesis de la etapa anterior, PANIDBSA-ionómero, que mostró mayor conductividad eléctrica. Los materiales compuestos se obtuvieron en forma de películas libres de soporte mediante un mezclado por extrusión, usando como matriz termoplástica el poli(*n*-butil metacrilato) (PBMA). Las películas se caracterizaron eléctrica, morfológica y mecánicamente, en función del contenido de PANIDBSA-ionómero. La película de contenido 50% en peso de PANIDBSA-ionómero, se utilizó para evaluar su posibilidad de aplicación como sensor químico de amoníaco y peróxido de hidrógeno en solución acuosa. De la misma manera, se valoró la posibilidad de aplicación de la película en un sistema biosensible a la urea.

Por otro lado, la combinación de polímeros electroconductores con materiales de tamaño nanométrico ha abierto una nueva área de interés en las investigaciones actuales. Trabajando en este sentido, en la tercera parte de la presente tesis se incluye una evaluación

como sensor químico de amoníaco y peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas, de películas libres de soporte compuestas por PANI electroconductora y nanopartículas metálicas de Au y Au-Cu, en una matriz termoplástica de PBMA.



## OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo consiste en estudiar y mejorar las propiedades de la polianilina electroconductora, con el propósito de lograr mayores opciones en su procesamiento, que se traduzcan en una diversificación de sus aplicaciones.

Encaminados hacia el logro del objetivo general de la presente investigación, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis y caracterización de la polianilina dopada con el ácido n-dodecibenceno sulfónico en presencia de un ionómero de poli(estireno-acrilato).
- Preparación mediante la técnica de extrusión y caracterización de películas formadas a partir de polianilina dopada con el ácido n-dodecibenceno sulfónico y un ionómero de poli(estireno-acrilato) en una matriz de poli(n-butyl metacrilato).
- Estudio sobre la posibilidad de aplicación de las películas de polianilina dopada con el ácido n-dodecibenceno sulfónico-ionómero de poli(estireno-acrilato)/poli(n-butyl metacrilato), como sensor químico de amoníaco y peróxido de hidrógeno, y biosensor de urea.
- Evaluación de la posibilidad de aplicación de películas de polianilina/poli(n-butyl metacrilato) con nanopartículas de Au y Au-Cu, como sensor químico de amoníaco y peróxido de hidrógeno.

# Capítulo 1. Síntesis y caracterización de polianilina dopada con el ácido n-dodecibenceno sulfónico en presencia de ionómeros de poli(estireno-acrilato metálico)

## 1.1 Antecedentes

### 1.1.1 Preparación de polianilina

Tradicionalmente la polianilina se prepara mediante métodos electroquímicos y químicos. En una síntesis electroquímica, la anilina polimeriza por oxidación anódica sobre un electrodo de material inerte, usualmente de platino. Este método permite obtener un polímero libre de contaminantes, controlar el grado de oxidación de la polianilina y adicionalmente incorporar al sistema técnicas de caracterización *in situ* [80-86]. Los métodos de síntesis químicos se basan en la polimerización oxidativa de la anilina en un medio ácido, incorporando la sustancia dopante en una cantidad suficiente que garantice el dopaje de todos los nitrógenos imino. Comparativamente, la síntesis química permite obtener mayor cantidad de polímero por lo que resulta de mayor interés industrial.

En una síntesis química típica de polianilina, se disuelve el monómero y el agente oxidante de manera independiente en una solución que contiene la sustancia dopante. En atmósfera de nitrógeno, la solución oxidante es añadida lentamente a la solución monomérica, manteniendo la temperatura de reacción entre 0 y 5 °C. La solución resultante se colorea gradualmente con la formación de un precipitado negro, correspondiente a la polianilina en estado de ES. El precipitado es aislado del medio de reacción mediante filtración y se le realizan secuenciales lavados para su purificación [87, 88].

Los agentes oxidantes más comúnmente utilizados en la síntesis química de la polianilina son el persulfato de amonio [41,88]; el peróxido de hidrógeno [89-91], el dicromato de potasio [92-94] y el cloruro férrico [90, 93]. MacDiarmid y colaboradores

proponen que el agente oxidante se use en cantidades estequiométricas al monómero de anilina o menores, tomando en cuenta que se observa una degradación del polímero en presencia de altas concentraciones o largos tiempos de exposición a sustancias oxidantes [65]. Sin embargo, otros autores recomiendan el uso de un exceso de la cantidad estequiométrica del oxidante en la reacción, bajo el criterio de minimizar la anilina residual y mejorar el rendimiento de la síntesis [69, 95].

El mecanismo de la polimerización oxidativa de la anilina no ha sido aún bien esclarecido. El mecanismo más generalizado está basado fundamentalmente en estudios cinéticos realizados durante una síntesis electroquímica [96-99]. De acuerdo con los autores, el paso inicial y lento de la polimerización de la anilina consiste en la oxidación del monómero para formar un catión radical, que se combina generando especies diméricas (p-aminodifenilamina, N-N'-difenilhidracina y bencidina). Debido a que el potencial de oxidación de la anilina ( $\sim 0.9$  V) es mayor que el de sus dímeros correspondientes ( $\sim 0.4 - 0.5$  V), éstos son inmediatamente oxidados para reaccionar con el monómero de anilina. La nueva especie es también oxidada y desprotonada, dando lugar a la formación de un trímero. El proceso se repite secuencialmente, trayendo consigo el crecimiento de las cadenas del polímero.

Una variedad amplia de ácidos inorgánicos y ácidos orgánicos en diferentes concentraciones se han usado como sustancias dopantes en la síntesis de la polianilina. Las polianilinas resultantes difieren en sus propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y de solubilidad. La polimerización química de la anilina en un medio de ácidos protónicos de gran tamaño molecular, permite obtener un polímero soluble en ciertos solventes orgánicos. En este sentido se ha reportado el uso de ácidos orgánicos con largas cadenas alquílicas

tales como el ácido canforsulfúrico [100], el ácido p-toluensulfónico [101], y el ácido n-dodecilbenceno sulfónico [102], entre otros. Las investigaciones indican que la mejora en la solubilidad de la polianilina puede asociarse con la solvatación de las cadenas del polímero y con la reducción de sus interacciones intercadenas debido al tamaño de las moléculas de los contraiones.

En la última década, otros métodos no tradicionales se han reportado para la preparación de la polianilina. La técnica de plasma en fase gaseosa [103], la polimerización enzimática [104], el sistemas de emulsión [69, 95] y el sistema de emulsión inversa [105], son ejemplos de implementación de técnicas no tradicionales en la preparación de polianilina.

En el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, se ha trabajado en la síntesis y caracterización de polímeros electroconductores, en particular de la polianilina. En 1989 Inoue y colaboradores reportaron la síntesis del perclorato de polianilina en acetonitrilo, con un bajo grado de ramificaciones y entrecruzamientos, que resultó soluble en DMSO [106]. Para su caracterización se realizaron estudios de espectroscopia de absorción, XPS y ESR, los cuales identificaron a la estructura polarónica como el portador de carga mayoritario de esta sal [107]. Otras publicaciones refieren el trabajo realizado en la síntesis química de la polianilina empleando diferentes iones dopantes, tales como: el toluensulfonato [101], el poli(3-sulfonato-4-hidroxiestireno) [108] y el sulfonato de n-dodecilbenceno [102]. Los estudios realizados a las sales de polianilina sintetizadas demostraron que al usar como dopantes ácidos orgánicos aromáticos y polímeros que contienen grupos iónicos, se favorecen las interacciones polianilina-dopante y con ello, se mejora la transferencia de carga intercadena del polímero electroconductor.

### **1.1.2.- Ionómeros**

Los polímeros que en su composición presentan grupos de sales inorgánicas son clasificados como polímeros iónicos o ionómeros. La combinación de la baja polaridad de las cadenas con un bajo contenido de grupos iónicos, resulta en una nueva clase de polímeros comerciales con propiedades distintivas. En estos compuestos, los grupos iónicos establecen interacciones electrostáticas constituyendo un sistema de agregados polares contenidos en una matriz polimérica no polar. El contenido iónico, el grado de neutralización y el tipo de ión presente en el ionómero, son algunas de las variables que determinan las propiedades resultantes de estos polímeros. De acuerdo a ello, es posible manejar un amplio espectro de características que ofrecen diferentes posibilidades de aplicación [6].

Los estudios realizados sobre la estructura de los ionómeros indican que por encima de una concentración crítica, se forman dos tipos de agregados iónicos denominados multipletes y clústeres. Los primeros se consideran pequeños grupos polares aislados y dispersos en la matriz polimérica, mientras que los clústeres identifican a aquellos agregados de mayor tamaño que comparativamente presentan un menor grado de interacciones iónicas [6].

Muchas de las aplicaciones encontradas a los polímeros iónicos se basan en la presencia de estos agregados iónicos y clústeres; los ionómeros mejoran la resistencia mecánica de los materiales elastoméricos, aumentan la viscosidad en sistemas fluidos y aportan dureza y resistencia a la abrasión a los poliméricos convencionales [6].

El uso de los polímeros iónicos como membranas de intercambio iónico, es otra de sus aplicaciones documentadas. Al final de la década de 1970, Dupont introdujo al mercado

membranas de poli(tetrafluoretileno) con ramificaciones laterales que contienen grupos éteres y una unidad de ácido sulfónico en sus extremos, comercialmente conocidas con el nombre de Nafion [109]. Estas membranas fueron utilizadas con éxito en procesos de intercambio catiónico y se fueron modificando para mejorar sus propiedades y posibilidades de aplicación. Entre los cambios implementados, se polimerizó anilina sobre la membrana, obteniendo como resultado una mejora en la selectividad a los iones  $Zn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  [110]. Los estudios de espectroscopia de IR y XPS realizados a la capa de polianilina formada, indicaron la presencia del ión cloruro como contraión principal, sin embargo se detectaron también interacciones entre los grupos  $-SO_3^-$  de la membrana y los grupos funcionales  $-NH_2^+$  y  $=NH^+$  de la polianilina. La naturaleza polar de los grupos iónicos presentes en los ionómeros, los convierte en candidatos para funcionar como sustancias dopantes en los polímeros electronconductores.

Adicionalmente, la posibilidad de establecer interacciones electrostáticas los potencia también como agentes compatibilizantes en sistemas de materiales compuestos. Como ejemplo de lo anterior, se reportó el uso de un copolímero de poli(estireno-acrilato de sodio) como compatibilizante en una mezcla de poliestireno y nylon 6 [111]. En el estudio se observó que al incorporar pequeñas cantidades del ionómero, se producía una disminución significativa de las dimensiones de la fase dispersa del sistema, evidenciando una mejora de afinidad entre las fases. El efecto de compatibilización del copolímero se atribuyó a una reacción química entre los grupos aminos terminales de la poliamida y los grupos carboxílicos del ionómero.

## **1.2 Hipótesis**

Tomando en cuenta los antecedentes descritos, en el presente estudio se pretende demostrar que al polimerizar químicamente a la anilina en presencia de un copolímero de carácter iónico formado por los grupos estireno y acrilato, se pueden establecer interacciones físicas y/o químicas entre la polianilina resultante y el ionómero presente. Estas interacciones pueden influir sobre las propiedades macroscópicas de la polianilina, lo que podría favorecer su procesamiento térmico-mecánico y con ello, sus posibilidades de aplicación.

## 1.3 Experimental

### 1.3.1 Materiales

Los reactivos usados en esta sección del trabajo fueron los siguientes:

1. Anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) al 99.5%, de *Aldrich*, destilada a vacío antes de ser usada.
2. Persulfato de amonio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) al 98.7%, de *Fermont*.
3. Ácido n-dodecilbenceno sulfónico ( $C_{18}H_{30}SO_3$ ) al 99.0%, de *Sicursa Industrial, S.A. de C.V.*
4. Acetona ( $C_3H_5O$ ) al 99.5%, de *Baker*.
5. Alcohol etílico absoluto ( $C_2H_6O$ ) al 99.5%, de *Reactivos y Productos Químicos Finos, S.A. de C.V.*
6. Cloruro de sodio (NaCl) al 99.0%, de *Aldrich*.
7. Hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) al 30%, de *J. T. Baker*.

Los compuestos identificados del 2 al 7, no recibieron tratamiento antes de ser usados.

### 1.3.2 Procedimientos de polimerización

#### 1.3.2.1 Polianilina dopada con el DBSA (PANIDBSA)

Se disolvieron 0.041 mol de ácido n-dodecilbenceno sulfónico y 0.031 mol de NaCl en una solución acuosa de alcohol etílico al 30% v/v<sub>t</sub>, completándose un volumen de 33 mL. De la solución anterior, 9.9 mL se utilizó para disolver 0.006 mol del  $(NH_4)_2S_2O_8$  y la mezcla resultante se colocó en un matraz de adición. El resto de la solución preparada inicialmente, se utilizó para disolver 0.013 mol de anilina y se situó en un matraz de tres bocas con agitación magnética continua y baño de hielo. El aire en el sistema se desplazó



con nitrógeno y la reacción de polimerización procedió al adicionar gota a gota la solución oxidante a la monomérica.

Durante los primeros minutos de adición, no se observó cambio de color en el matraz de reacción. Una vez añadida aproximadamente la cuarta parte de la solución oxidante, se observó una coloración azul clara, que gradualmente cambió a azul oscuro, tonalidad que se generalizó a todo el volumen de la mezcla reaccionante. Concluida la adición, la mezcla resultante permaneció en agitación durante 2 horas, manteniendo el baño de hielo y la atmósfera de nitrógeno en el sistema. Finalmente, se añadió acetona para precipitar el producto de la mezcla de reacción, que posteriormente fue aislado mediante filtración. La purificación se realizó mediante secuenciales lavados con una solución de alcohol etílico al 30% v/v<sub>t</sub> y agua deionizada. El producto lavado se secó usando vacío a temperatura ambiente y se pulverizó en un mortero.

Para obtener la EB de la PANIDBSA se trató el producto de reacción anterior en una solución de NH<sub>4</sub>OH (3M) durante 3 horas. El polvo fue aislado por filtración y secado al vacío a temperatura ambiente.

### **1.3.2.2 Ionómeros de poli(estireno-acrilato)**

El poli(estireno-acrilato de litio) (PSALi), el poli(estireno-acrilato de sodio) (PSANa) y poli(estireno-acrilato de potasio (PSAK), fueron sintetizados en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Guadalajara mediante la técnica de polimerización en emulsión reportada previamente, a partir de monómero de estireno y el correspondiente monómero del acrilato metálico [112]. Se utilizaron las siguientes relaciones en peso de estireno/acrilato metálico para preparar los copolímeros: 90/10

(PSAM10), 80/20 (PSAM20), 70/30 (PSAM30) y 60/40 (PSAM40), donde la letra M representa a los metales utilizados: Li, Na ó K.

El contenido final de acrilato metálico en los copolímeros se determinó mediante resonancia magnética nuclear de proton (RMN-H), utilizando un espectrómetro Varian Unity Plus. Los espectros y sus análisis se obtuvieron en la Universidad de Guanajuato. Para los cálculos de la composición de los ionómeros, se asignaron las señales de los protones del anillo de estireno a los picos de la región de 6.2 a 7.2 ppm y las señales correspondientes a los protones del acrilato metálico, fueron identificadas en la región de 1 a 2.1 ppm del espectro. En el caso de los ionómeros PSALi y PSANa, la cantidad de acrilato incorporada no excedió el 2% molar, aún cuando se utilizó la relación en peso estireno/acrilato de 60/40. Los resultados de las composiciones molares obtenidas para los copolímeros de PSAK en función de la relación en peso de los monómeros usada en su preparación, se muestran en la Tabla 1.1. A diferencia de las muestras de PSALi y PSANa, en los copolímeros de PSAK se obtuvieron composiciones de acrilato superiores al 2% molar.

### **1.3.2.3 PANIDBSA-Ionómero de poli(estireno-acrilato)**

Para la preparación de PANIDBSA-ionómero de poli(estireno-acrilato), se utilizó un procedimiento similar al descrito en la preparación de la PANIDBSA. Mediante los mismos pasos, se realizaron doce tipos de síntesis que difirieron en el ionómero usado. Se emplearon los ionómeros de PSALi, PSANa y PSAK, con sus diferentes proporciones de grupos estireno/acrilato.

**Tabla 1.1** Composición molar de las muestras de PSAK obtenidas por RMN-H

Ionómero	Acrilato de potasio (% molar)
PSAK10	2.1
PSAK20	2.4
PSAK30	3.1
PSAK40	6.3

Se prepararon 33 mL de la solución inicial mezclando 0.041 mol de ácido n-dodecylbenceno sulfónico y 0.031 mol de NaCl en alcohol etílico al 30% v/v<sub>t</sub>. Una vez homogenizada la mezcla anterior, 9.9 mL de la misma se usó para disolver 0.006 mol de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, solución que se situó en el matraz de adición. En el volumen restante de la solución preparada inicialmente, se mezclaron 0.013 mol de anilina y 0.2 g de uno de los ionómeros de poli(estireno-acrilato). La mezcla que contenía la anilina y el ionómero, se situó en un matraz de tres bocas con agitación magnética continua y baño de hielo. La polimerización de la anilina se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno, añadiendo gota a gota la solución oxidante a la mezcla del monómero y el ionómero. Terminada la adición, se dejó reaccionar la mezcla durante 2 horas manteniendo la agitación magnética, el baño de hielo y la atmósfera de nitrógeno. El producto de reacción fue precipitado usando acetona, aislado mediante filtración, lavado secuencialmente con la solución acuosa de alcohol etílico al 30% v/v<sub>t</sub> y agua deionizada, secado al vacío a temperatura ambiente y finalmente, pulverizado en un mortero.

### **1.3.3 Caracterización**

#### **1.3.3.1 Mediciones de conductividad eléctrica**

La conductividad eléctrica se determinó en una pastilla por el método convencional de dos puntos a temperatura ambiente. Para la elaboración de las pastillas, se colocó la muestra en polvo en un molde cilíndrico, comprimiéndolo con una prensa de mano hasta obtener una pastilla uniforme de 3 mm de radio. Dos electrodos de tungsteno de superficie plana, se situaron sobre las caras opuestas de la pastilla y se registró la resistencia eléctrica en un multímetro digital modelo Mul-040, de la marca Proam Steren.

A partir del valor de resistencia eléctrica, se determinó la resistividad o resistencia específica ( $\rho$ ), utilizando su relación con la distancia entre los electrodos, equivalente al espesor de la pastilla ( $s$ ) y el área de contacto de los electrodos con la muestra, correspondiente al área de la cara de la pastilla ( $A$ ):

$$\rho = \frac{R \cdot A}{s}$$

El espesor de las pastillas fue determinado utilizando un micrómetro Mitutoyo. Finalmente, la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) se obtuvo como el inverso de la resistividad.

### **1.3.3.2 Espectroscopia de IR**

Las muestras se pulverizaron y se elaboraron pastillas con KBr empleando una prensa de mano. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro GX FTIR, Perkin-Elmer Spectrum.

### **1.3.3.3 Difracción de rayos-X**

Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras en polvo fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku Geigerflex, usando radiación de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ) y un monocromador de grafito.

#### **1.3.3.4 Termogravimetría**

El comportamiento térmico de las muestras fue estudiado en un analizador termogravimétrico Perkin-Elmer TGA 7. La velocidad de calentamiento fue de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  y como purga se usó un flujo de nitrógeno de  $20\text{ mL min}^{-1}$ .

#### **1.3.3.5 Microscopia electrónica de barrido**

La morfología de las muestras en polvo se estudió en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV. Para obtener la imagen se colocó en el porta muestra una gota del polvo suspendido en etanol. Una vez evaporado el solvente, la muestra se recubrió en oro y se procedió a su análisis en el microscopio.

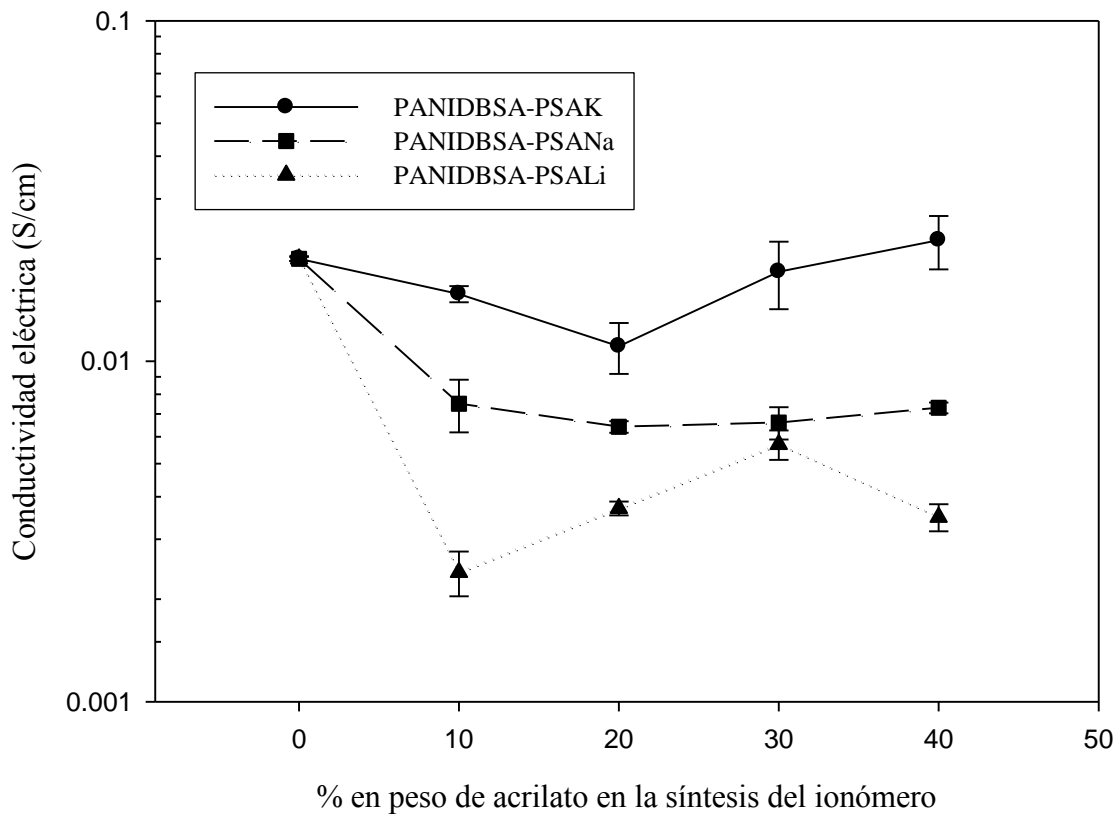
## 1.4 Resultados y Discusión

### 1.4.1 Mediciones de conductividad eléctrica

Para conocer el comportamiento eléctrico de las muestras de PANIDBSA sintetizadas en presencia de ionómeros de poli(estireno-acrilato) y determinar la influencia del ionómero, se llevaron a cabo mediciones de conductividad eléctrica. La Figura 1.1 muestra los resultados obtenidos para las series de muestras PANIDBSA-PSALi, PANIDBSA-PSANa y PANIDBSA-PSAK en función del porcentaje en peso inicial del monómero de acrilato usado en la síntesis del ionómero.

Los valores de conductividad eléctrica de las muestras individuales de cada serie no cambian significativamente con la variación del contenido de acrilato empleado en la síntesis del ionómero. Los valores de conductividad eléctrica aumentan en el siguiente orden: PANIDBSA-PSALi < PANIDBSA-PSANa < PANIDBSA-PSAK, encontrándose el valor más alto de conductividad de  $0.023 \pm 0.004$  S/cm para la muestra PANIDBSA-PSAK40.

Para entender el comportamiento observado, se correlacionan los valores de conductividad de las muestras con el contenido molar de grupos acrilato determinado en los ionómeros. Los resultados de espectroscopia RMN-H mostraron que en el caso de los ionómeros de PSALi y PSANa, la máxima cantidad de acrilato incorporada no supera el 2% molar, aún cuando se utilizó la mayor concentración del monómero de acrilato (40% en peso) en la síntesis del ionómero. Un comportamiento diferente se presentó en el ionómero de PSAK, donde en todos los casos, el contenido de acrilato de potasio incorporado alcanzó valores mayores al 2% molar (Tabla 1.1). Teniendo en cuenta lo anterior, se infiere que el incremento de grupos acrilatos en el ionómero, influye positivamente sobre la



**Figura 1.1** Conductividad eléctrica de las muestras de PANIDBSA-PSALi, PANIDBSA-PSANa, PANIDBSA-PSAK en función del porcentaje en peso de acrilato usado en la síntesis del ionómero.



conductividad eléctrica del material resultante, lo cual explicaría los bajos valores observados en las muestras que contienen PSALi y PSANa.

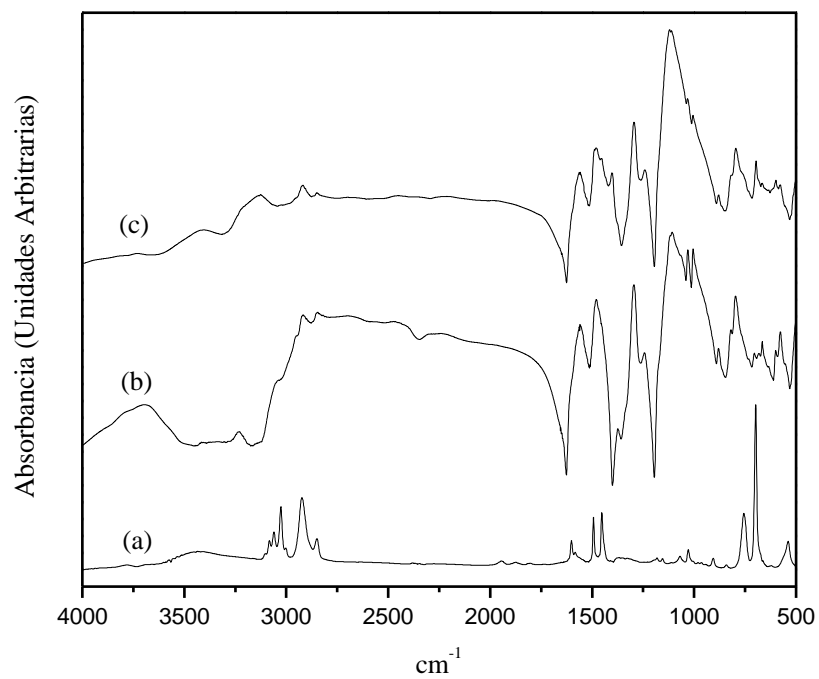
En congruencia con lo explicado, al aumentar la proporción del grupo acrilato en el PSAK, se observa una tendencia al incremento en la conductividad eléctrica de las muestras que lo contienen.

### 1.4.2 Espectroscopia de IR

La espectroscopia de IR es una herramienta útil para elucidar las posibles interacciones entre la PANIDBSA y los ionómeros. La figura 1.2 muestra los espectros de las muestras: (a) PSAK40, (b) PANIDBSA y (c) PANIDBSA-PSAK40.

El espectro del ionómero PSAK40 (Figura 1.2-(a)) muestra las contribuciones de las unidades estireno y acrilato. Las bandas típicas del estireno detectadas en el espectro son: (i) un triplete a 3083, 3061 y 3027  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de alargamiento del enlace C-H aromático, (ii) sobretonos en el intervalo de 2000 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ , (iii) bandas en 1602, 1493 y 1452  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a los modos de estiramiento de los enlaces C-C semi-insaturados de las cadenas y (iv) bandas fuertes en 756 y 696  $\text{cm}^{-1}$  producidas por vibraciones de flexión fuera del plano de los átomos de hidrógeno del enlace C-H aromático [112].

En el espectro del ionómero se detectaron pocas bandas asociadas con la unidad acrilato, ya que la mayoría quedaron ocultas por las intensas absorciones del grupo estireno. La banda observada en 1602  $\text{cm}^{-1}$ , es una superposición de un pico agudo debido a las vibraciones de estiramiento del grupo C=C aromático presente en el estireno y de una banda ancha asociada con la resonancia simétrica y antisimétrica del grupo  $\text{COO}^-$  del acrilato.



**Figura 1.2** Espectros IR de las muestras: (a) PSAK40, (b) PANIDBSA y (c) PANIDBSA-PSAK40

También se aprecia una banda ancha en  $3434\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento intermolecular del grupo OK (u OH) del acrilato [112].

El espectro correspondiente a la PANIDBSA (Figura 1.2-(b)) muestra los picos característicos de la forma conductora de la PANI y los asociados al DBSA [113-115]. La absorción observada a  $3229\text{ cm}^{-1}$ , se asocia con las vibraciones de las interacciones por puente de hidrógeno N-H entre los sitios amino e imino de la PANI. No se distingue la banda correspondiente a los grupos N-H libres que se localiza aproximadamente a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica un alto grado de interacciones intra e intercadenas en la PANIDBSA [114]. La banda ancha a números de onda mayores que  $2000\text{ cm}^{-1}$ , se relaciona con la absorción de energía de las unidades polarónicas por lo que es característica de la forma conductora de la PANI. Las bandas en  $1559$  y  $1480\text{ cm}^{-1}$  pertenecen a las absorciones por el estiramiento de los grupos C-N de las unidades benzoico y quinoide respectivamente. El pico a  $1295\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con el estiramiento C-N de una amina secundaria y el pico detectado a  $1243\text{ cm}^{-1}$  se asigna al alargamiento de la unidad  $\text{C-N}^+$  en la estructura polarónica. El pico a  $797\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la flexión fuera del plano del grupo C-H aromático *p*-sustituido de la PANI [115]. Por otro lado, los picos observados en el intervalo de  $3000$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con el estiramiento del enlace C-H alifático del DBSA y las bandas localizadas a  $1185$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$  se asocian a las absorciones por estiramiento de su grupo sulfónico, que se traslapan con las bandas del intervalo  $1010$  a  $1170\text{ cm}^{-1}$ , asociadas al modo de flexión en el plano del C-H aromático de la PANI [113].

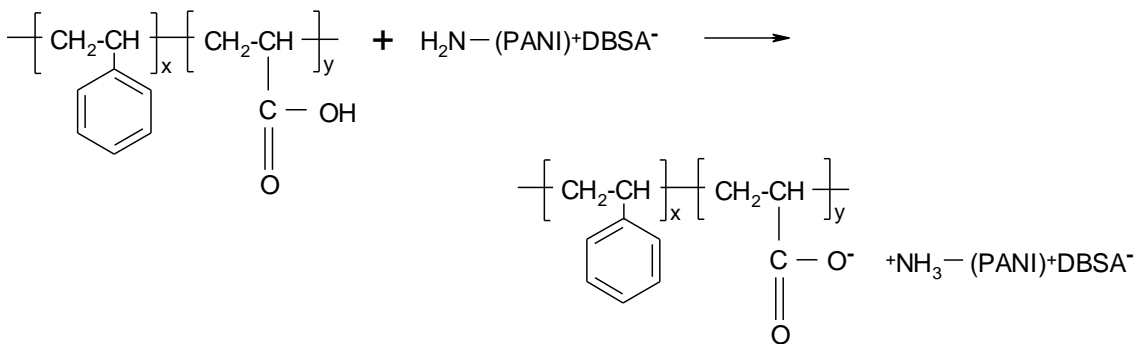
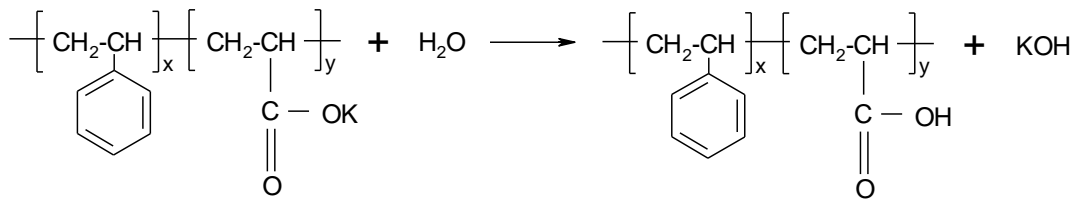
En el espectro de la muestra PANIDBSA-PSAK40 (Figura 1.2-(c)) predominan las contribuciones de la PANI y el DBSA. Sin embargo, algunos picos detectados no corresponden a estas especies: (i) un pico a  $696\text{ cm}^{-1}$  asociado a la flexión fuera del plano del grupo C-H de la unidad estireno del PSAK, (ii) un hombro a  $795\text{ cm}^{-1}$  relacionado con

las unidades estireno y (iii) un hombro a  $1452\text{ cm}^{-1}$  y un pico a  $1403\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los enlaces semi-insaturados C-C del estireno. Por otro lado, la banda que se aprecia a  $3407\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada a los modos de vibración del enlace libre N-H de la PANI y a la absorción del enlace  $\text{O}^{-}\text{-K}^{+}$  u O-H del PSAK. Los picos característicos del DBSA se observan en el espectro lo que indica que la presencia del ionómero no afecta significativamente su función de dopante.

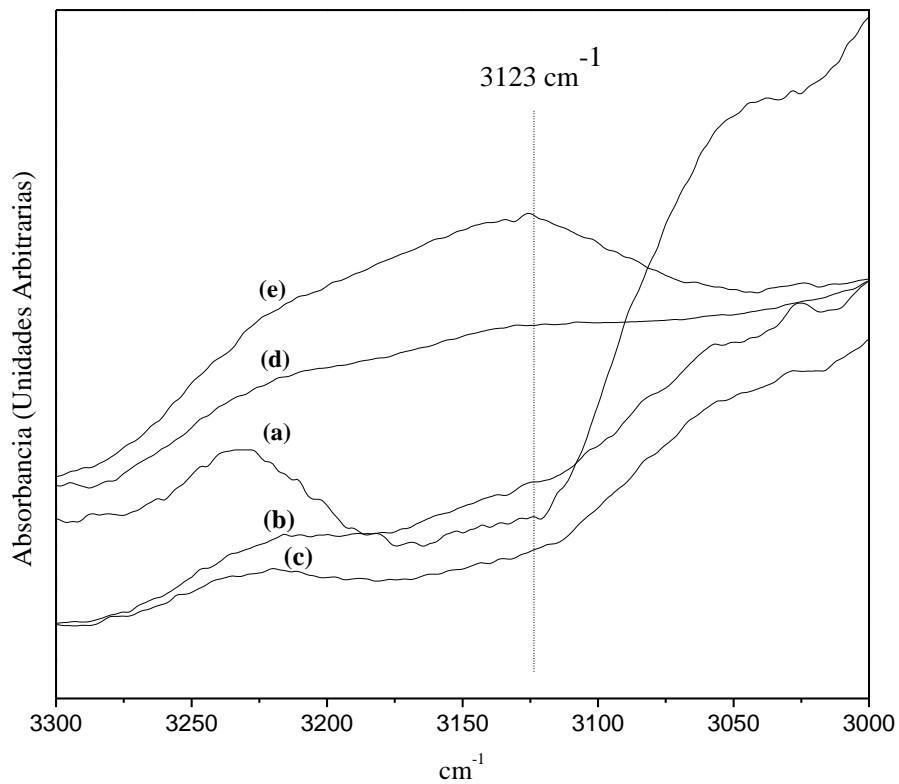
Una nueva contribución espectral a  $3123\text{ cm}^{-1}$  es detectada en el espectro correspondiente a la PANIDBSA-PSAK40 (Figura 1.2-(c)). Este pico puede ser asignado a las vibraciones del ión  $^{+}\text{NH}_3$ . Los grupos aminos pueden reaccionar con grupos ácidos para producir grupos amidas, con la formación de una molécula de agua por grupo amida formado [111]. Esta reacción puede ser llevada a cabo en dos fases: (i) a temperatura ambiente o incluso a temperaturas inferiores, los grupos ácidos y aminos reaccionan para formar una sal de amina estable a temperatura ambiente y seguidamente (ii) la sal es calentada a temperaturas alrededor de los  $185\text{ }^{\circ}\text{C}$  o ligeramente superiores, para formar los grupos amidas [116].

La banda localizada  $3123\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de la Figura 1.2-(c), sugiere que una reacción química se lleva a cabo entre la PANIDBSA y el ionómero PSAK. Debido a la baja temperatura ( $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) usada durante la preparación de las muestras de PANIDBSA-ionómero, es la sal de amina el único producto al cual puede ser asignada la absorción. Un esquema de la reacción propuesta se muestra en la Figura 1.3.

En la Figura 1.4 se muestran los espectros de las muestras: (a) PANIDBSA, (b) PANIDBSA-PSAK10, (c) PANIDBSA-PSAK20, (d) PANIDBSA-PSAK30 y (e) PANIDBSA-PSAK40 en la región comprendida entre  $3300$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 1.3** Esquema de la posible reacción química entre los grupos acrilatos del ionómero y el grupo amino terminal de la polianilina.



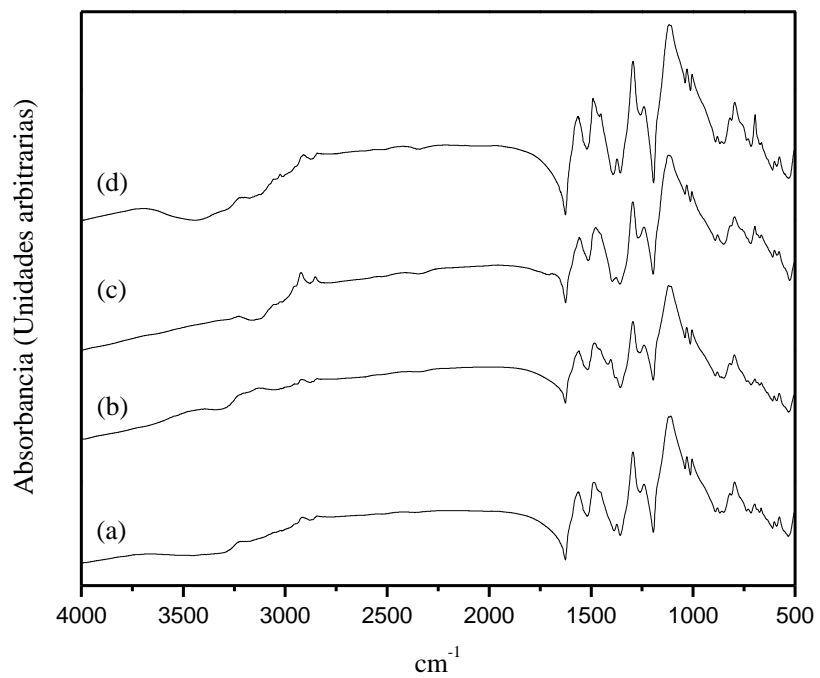
**Figura 1.4** Espectros IR en el intervalo de 3300 a 3000 cm<sup>-1</sup> de las muestras: (a) PANIDBSA, (b) PANIDBSA-PSAK10, (c) PANIDBSA-PSAK20, (d) PANIDBSA-PSAK30 y (e) PANIDBSA-PSAK40

La banda localizada a  $3123\text{ cm}^{-1}$  se manifiesta en los materiales compuestos, no así para la muestra de PANIDBSA. En la figura se aprecia que la intensidad de la banda aumenta con el incremento del contenido del acrilato de potasio en el ionómero (Tabla 1.1) y además, dicho aumento se correlaciona con la conductividad que muestran los materiales compuestos (Figura 1.1). Mientras mayor es el contenido de acrilato en el ionómero, mayor es el valor de conductividad eléctrica que presentan los materiales compuestos (Figura 1.1) y más intensa es la contribución espectral que se aprecia en  $3123\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado aporta certeza a la hipótesis de la reacción química entre los grupos acrilato del ionómero y los grupos aminos terminales de la PANI.

La Figura 1.5 contiene los espectros de IR de las muestras: (a) PANIDBSA-PSALi10, (b) PANIDBSA-PSALi20, (c) PANIDBSA-PSALi30 y (d) PANIDBSA-PSALi40. Las contribuciones espectrales de los ionómeros quedan ocultas por el traslape con las bandas de la PANIDBSA, identificándose picos similares a los descritos para la serie de muestras de PANIDBSA-PSAK.

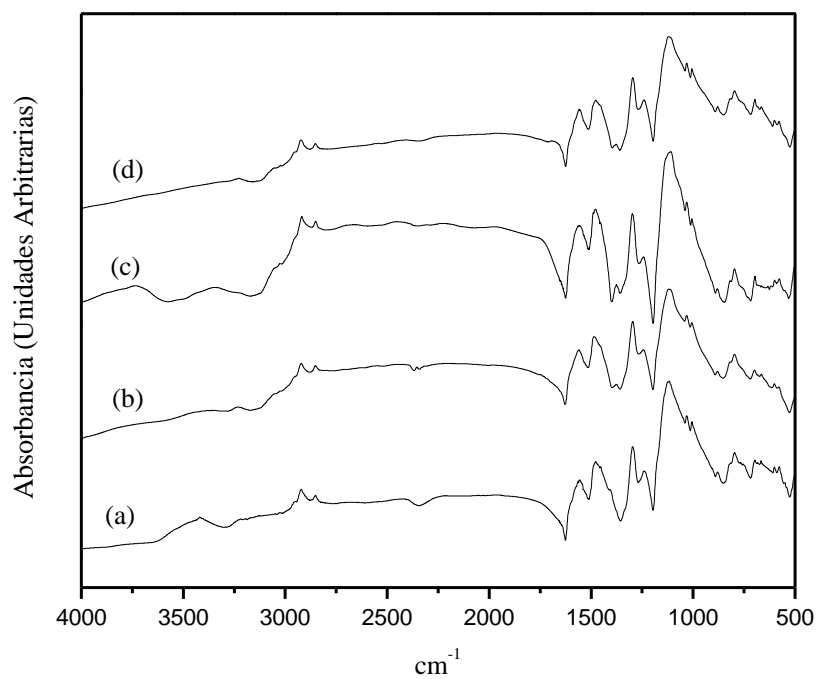
En la Figura 1.6 se presentan los espectros IR de las muestras: (a) PANIDBSA-PSANa10, (b) PANIDBSA-PSANa20, (c) PANIDBSA-PSANa30 y (d) PANIDBSA-PSANa40. Las muestras de la serie de PANIDBSA-PSANa tienen un comportamiento similar al explicado en la serie de PANIDBSA-PSAK e identificado para la serie de PANIDBSA-PSALi.

La señal encontrada a  $3123\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de la serie de PANIDBSA-PSAK (Figura 1.2-(b)), no se distingue en los espectros de las muestras de PANIDBSA-PSALi y PANIDBSA-PSANa. El bajo contenido de grupos acrilatos en los ionómeros de PSALi y PSANa, no favorece la reacción química propuesta para las muestras que contienen PSAK (Figura 1.3).



**Figura 1.5** Espectros de IR de las muestras: (a) PANIDBSA-PSALi10, (b) PANIDBSA-PSALi20, (c) PANIDBSA-PSALi30 y (d) PANIDBSA-PSALi40





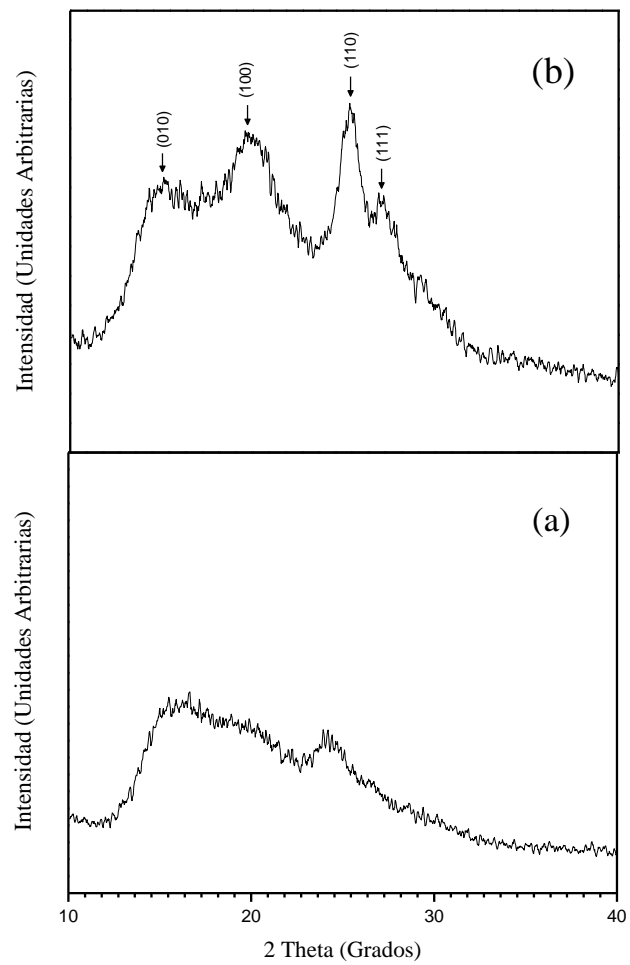
**Figura 1.6** Espectros de IR de las muestras: (a) PANIDBSA-PSANa10, (b) PANIDBSA-PSANa20, (c) PANIDBSA-PSANa30 y (d) PANIDBSA-PSANa40

### 1.4.3 Difracción de rayos-X

El orden estructural de los polímeros electroconductores influye sobre sus propiedades eléctricas. Dependiendo del modo de preparación es posible encontrar dos clases estructurales de PANI. La clase I consiste en materiales preparados en la forma conductora de la PANI (sal de emeraldina: ES), mientras que a la clase II pertenecen los materiales preparados en su forma aislante (emeraldina base: EB). La ES de la clase I (ES-I) presenta una estructura considerablemente cristalina y cuando se desdopa para obtener la EB-I, se convierte en un material amorfo. En dependencia de la forma de obtención de la EB de la clase II (EB-II), la polianilina puede resultar parcialmente cristalina (en polvo) o completamente amorfa (en películas o fibras no orientadas) [117]. En este trabajo se preparó la polianilina en su forma conductora, lo que se corresponde con la estructura identificada como ES-I.

En la figura 1.7 se presentan los patrones de difracción de rayos-X de las muestras: (a) EB de PANIDBSA y (b) PANIDBSA. La PANI de estructura amorfa presenta un pico ancho característico localizado a  $2\theta$  igual a  $19.2^\circ$  [117]. En el patrón de difracción de la EB de la PANIDBSA (Figura 1.7-(a)) se aprecian picos anchos traslapados en la región de  $2\theta$  entre  $13^\circ$  y  $30^\circ$ . La EB de la PANIDBSA presenta una estructura predominantemente amorfa, aunque se destacan ciertas reflexiones de baja intensidad que pueden ser asociadas a regiones de cristalinidad debido a una remoción incompleta del dopante realizada mediante el tratamiento con  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

El patrón de difracción de la PANIDBSA (Figura 1.7-(b)) muestra reflexiones en el intervalo de  $13^\circ$  a  $30^\circ$  de  $2\theta$ . La presencia del dopante provoca que las cadenas de la PANI se encuentren rígidas y ordenadas, reflejando una estructura más cristalina que la



**Figura 1.7** Patrón de difracción de rayos-X de las muestras: (a) EB de PANIDBSA y (b) PANIDBSA

observada en su estado aislante. Los picos de difracción de la PANIDBSA se asignaron a planos (*hkl*) de una celda unitaria pseudo-ortorrómbica, de acuerdo a resultados reportados [117] y se muestran en la Tabla 1.2. Los parámetros de red se calcularon a partir de los planos detectados; siendo congruentes con los valores reportados para la celda pseudo-ortorrómbica de una ES-I (Tabla 1.2) [118].

La Figura 1.8 muestra la disposición espacial de las cadenas en una celda pseudo-ortorrómbica reportada para la estructura ES-I dopada con iones cloruro, donde las cadenas de la PANI se sitúan paralelas al eje *c* y el dopante se ubica en el centro de la celda. En el patrón de la PANIDBSA se identifica el pico más agudo al del plano (*110*), lo cual indica un apilamiento cara a cara entre las cadenas de la PANI y el dopante DBSA, favorecido por las interacciones entre los anillos bencénicos de ambas sustancias.

La Figura 1.9 muestra los patrones de difracción de las muestras (a) PSALi40 y (b) PANIDBSA-PSALi40. El patrón de difracción de la muestra PSALi40 evidencia una estructura amorfa en el copolímero ya que solo se observa un pico único ancho centrado a  $2\theta$  igual a  $19^\circ$ . En el patrón correspondiente a la muestra PANIDBSA-PSALi40 se distingue la reflexión correspondiente al plano (*110*) centrada a  $2\theta$  igual a  $25.3^\circ$ . La intensidad relativa de este pico es menor que la observada para el mismo plano en la muestra de PANIDBSA (Figura 1.7-(b)); por lo que se deduce que el orden del apilamiento PANIDBSA disminuye en la muestra PANIDBSA-PSALi40 con respecto al de la muestra de PANIDBSA. Los picos asignados a las reflexiones de los planos (*100*) y (*110*) se encuentran traslapados por la reflexión amorfa del PSALi40 (Figura 1.9-(a)). Las posiciones  $2\theta$  de las señales detectadas en el patrón de la muestra PANIDBSA-PSALi40 no cambian con respecto a las de la PANIDBSA (Tabla 1.2), por lo que se concluye que la presencia

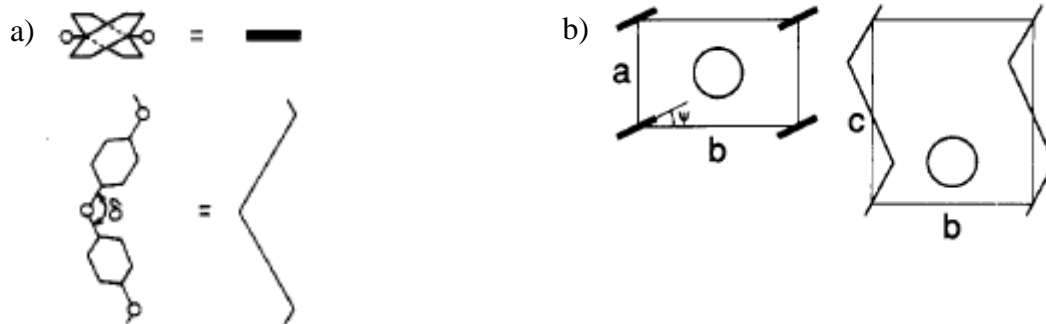
**Tabla 1.2** Posiciones angulares  $2\theta$  de los picos, planos  $(hkl)$  asignados, espaciamentos interplanares (d), parámetros de red y volumen de la celdas (V) calculados de los patrones de difracción de las muestras: PANIDBSA, PANIDBSA-PSALi40, PANIDBSA-PSANa40 y PANIDBSA-PSAK40

Muestra	$2\theta$	$(hkl)^a$	$d(\text{Å})^b$	Parámetros de red <sup>c</sup> (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
PANIDBSA	15.1	(010)	5.9	a = 4.5	244.4
	19.6	(100)	4.5	b = 5.6	
	25.3	(110)	3.5	c = 9.7	
	27.1	(111)	3.3		
PANIDBSA-PSALi40	19.8	(100)	4.5	a = 4.5	244.4
	25.3	(110)	3.5	b = 5.6	
	27.3	(111)	3.3	c = 9.7	
PANIDBSA-PSANa40	19.7	(100)	4.5	a = 4.5	244.4
	25.4	(110)	3.5	b = 5.6	
	27.3	(111)	3.3	c = 9.7	
PANIDBSA-PSAK40	20.1	(100)	4.4	a = 4.5	244.4
	25.3	(110)	3.5	b = 5.6	
	26.9	(111)	3.3	c = 9.7	

<sup>a</sup>Asignado para una celda pseudo-ortorrómbica según resultados reportados

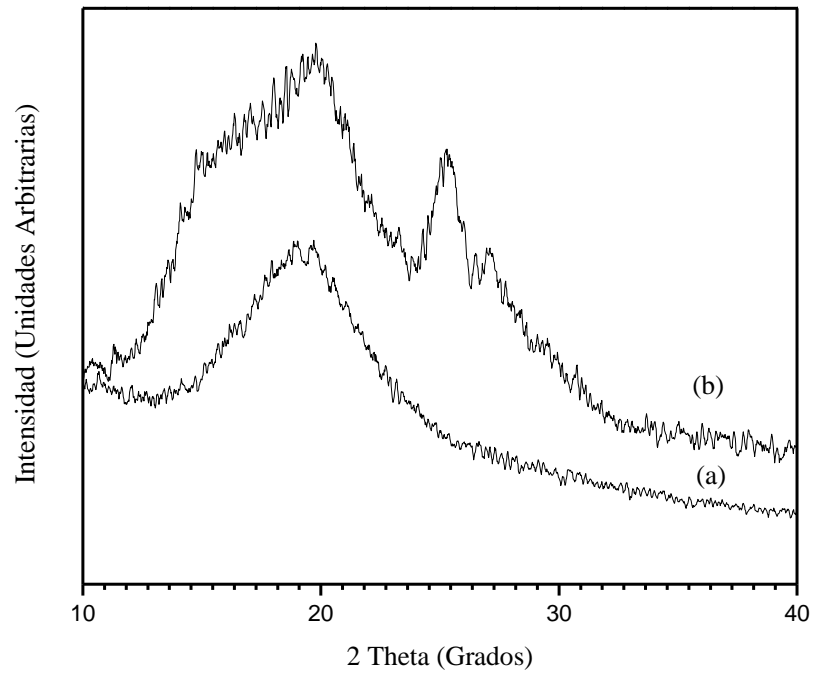
<sup>b</sup>Calculado a partir de la fórmula de Bragg ( $\lambda = 2d \sin\theta$ )

<sup>c</sup>Para una celda ortorrómbica:  $1/d^2 = (h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)$



**Figura 1.8** Proyección lateral y a lo largo de las cadenas (a) cadenas de PANI y (b) estructura ES-I

Fuente: [117]



**Figura 1.9** Patrón de difracción de rayos-X de las muestras: (a) PSALi40 y (b) PANIDBSA-PSALi40

del ionómero PSALi40, no influye sobre las distancias interplanares ni sobre el volumen de la celda unitaria de la PANI.

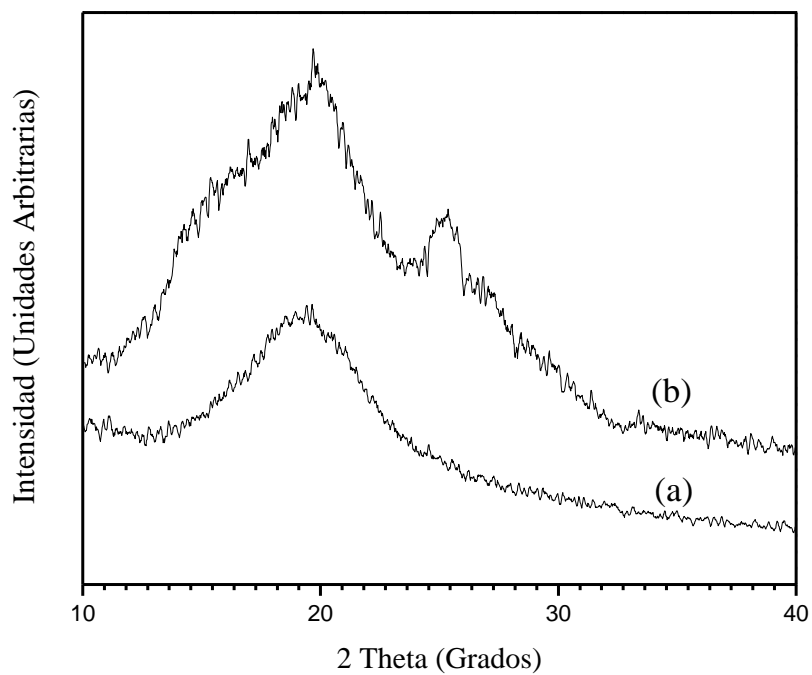
En la Figura 1.10 se muestran los patrones de difracción de las muestras: (a) PSANa40 y (b) PANIDBSA-PSANa40. Los patrones de difracción de esta figura tienen un comportamiento análogo al observado y explicado en las muestras de PSALi40 y PANIDBSA-PSALi40. Las posiciones  $2\theta$  de las señales detectadas para la muestra PANIDBSA-PSALi40 son similares a las de la PANIDBSA (Tabla 1.2).

La Figura 1.11 muestra los patrones de difracción de las muestras: (a) PSAK40 y (b) PANIDBSA-PSAK40. El comportamiento observado para las muestras que contienen K es equivalente al comentado para las muestras de Li y Na (Tabla 1.2). No se detectaron diferencias significativas entre los patrones de difracción de las muestras PANIDBSA-PSALi40, PANIDBSA-PSANa40 y PANIDBSA-PSAK40 por lo que no hay evidencia de diferencias en la cristalinidad de las mismas.

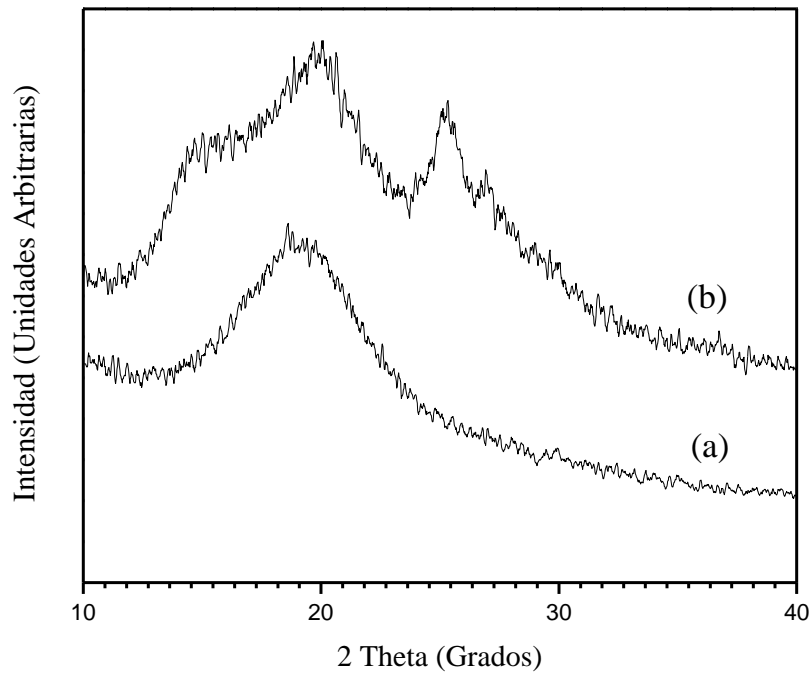
#### **1.4.4 Análisis térmico gravimétrico**

Las muestras preparadas se analizaron mediante análisis térmico gravimétrico con el objetivo de valorar su estabilidad térmica. En la Figura 1.12 se presentan los TGA de las muestras PANIDBSA, PANIDBSA-PSALi10, PANIDBSA-PSALi20, PANIDBSA-PSALi30, PANIDBSA-PSALi40 y la de un ionómero de PSALi. Los ionómeros presentaron curvas iguales para todas las concentraciones de acrilato usadas en su preparación (PSALi10, PSALi20, PSALi30 y PSALi40), por lo que solamente se muestra una curva representativa.

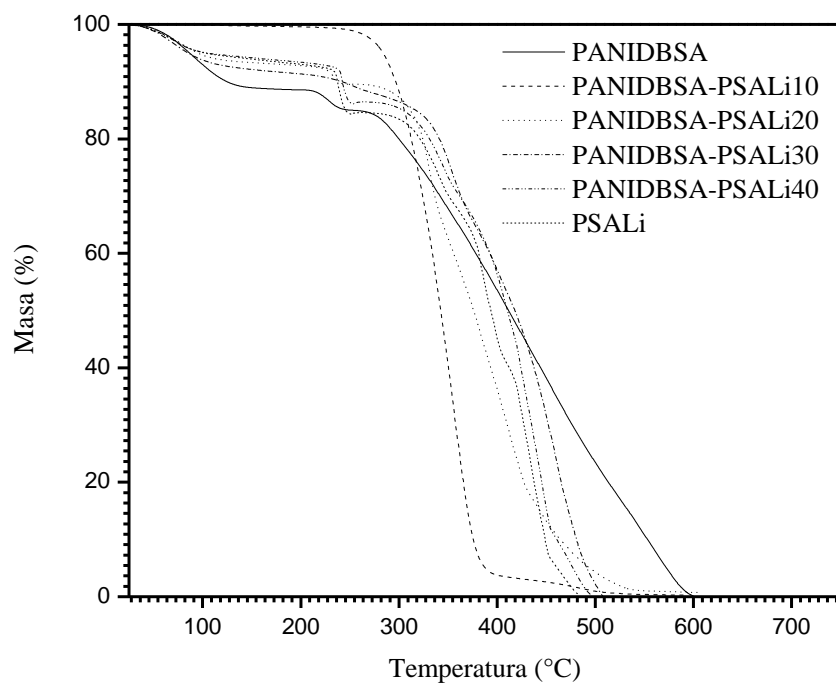




**Figura 1.10** Patrón de difracción de rayos-X de las muestras: (a) PSANa40 y (b) PANIDBSA-PSANa40



**Figura 1.11** Patrón de difracción de rayos-X de las muestras: (a) PSAK40 y (b) PANIDBSA-PSAK40



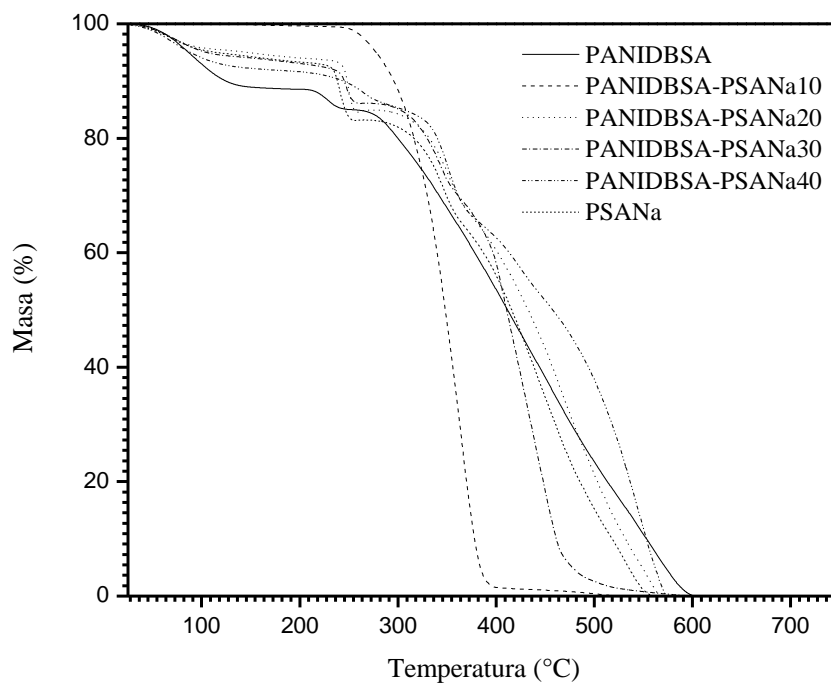
**Figura 1.12** TGA de las muestras: PANIDBSA, PANIDBSA-PSALi10, PANIDBSA-PSALi20, PANIDBSA-PSALi30, PANIDBSA-PSALi40 y PSALi

La PANIDBSA muestra una pérdida inicial de masa de 10% hasta la temperatura de 150 °C que se asocia con pérdida de humedad y moléculas de solvente residual (etanol). En el intervalo de 205 °C a 248 °C se observa una pérdida de 4% en masa que se relaciona con la salida de oligómeros y moléculas del dopante. Una tercera y última pérdida de masa ocurre de los 260 °C a los 600 °C correspondiente a la descomposición de las cadenas de la PANI y salida del DBSA remanente.

Los ionómeros de litio se descomponen térmicamente a partir de los 245 °C hasta los 380 °C. Por otra parte, en las curvas de las muestras de PANIDBSA-PSALi se aprecian cuatro pérdidas de masa. En el intervalo de 40 a 115 °C las muestras pierden aproximadamente un 6% de masa que puede relacionarse con la salida de humedad y solvente residual. Una segunda pérdida de alrededor de un 8% se observa de los 230 hasta los 257 °C, la cuál se asocia con la salida de oligómeros y comienzo de la degradación del ionómero y del dopante. La tercera pérdida asciende al 8% en peso y ocurre en el intervalo de 302 a 350 °C, la que puede relacionarse con la salida de dopante. Finalmente, la cuarta pérdida se observa a partir de los 350 hasta los 550 °C, correspondiente a la descomposición de las cadenas de PANI y del DBSA residual.

La Figura 1.13 muestra las curvas del análisis termogravimétrico para las muestras de PANIDBSA, PANIDBSA-PSANa10, PANIDBSA-PSANa20, PANIDBSA-PSANa30, PANIDBSA-PSANa40 y la representativa de un ionómero de PSANa. La curva de la muestra de PANIDBSA se presenta repetidamente con fines comparativos.

Los ionómeros de PSANa pierden el 99% de su masa desde los 245 °C hasta los 380 °C. En las muestras de PANIDBSA-PSANa se observan cuatro pérdidas de masa, comportamiento similar al observado en las de PANIDBSA-PSALi. Las temperaturas



**Figura 1.13** TGA de las muestras: PANIDBSA, PANIDBSA-PSANa10, PANIDBSA-PSANa20, PANIDBSA-PSANa30, PANIDBSA-PSANa40 y PSANa

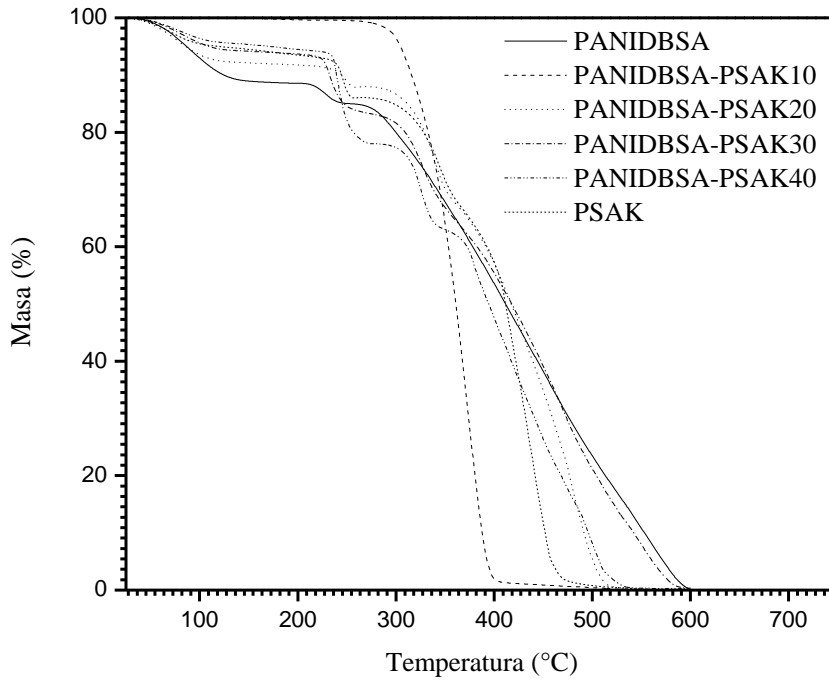
iniciales y las cantidades relativas de masa de cada pérdida coinciden con las descritas para las muestras de PANIDBSA-PSANa.

En la Figura 1.14 se presenta el análisis termogravimétrico de las muestras de PANIDBSA, PANIDBSA-PSAK10, PANIDBSA-PSAK20, PANIDBSA-PSAK30, PANIDBSA-PSAK40 y un ionómero de PSAK. El ionómero PSAK comienza su descomposición térmica a los 260 °C, temperatura ligeramente superior a la encontrada para los ionómeros PSALi y PSANa, habiéndose consumido el 99% de su masa a los 400 °C. Sin embargo, las muestras de PANIDBSA-PSAK tienen un comportamiento análogo al referido para las muestras de PANIDBSA-PSALi y PANIDBSA-PSANa, observándose cuatro pérdidas de masa de magnitud y rangos de temperatura equivalentes a las anteriores.

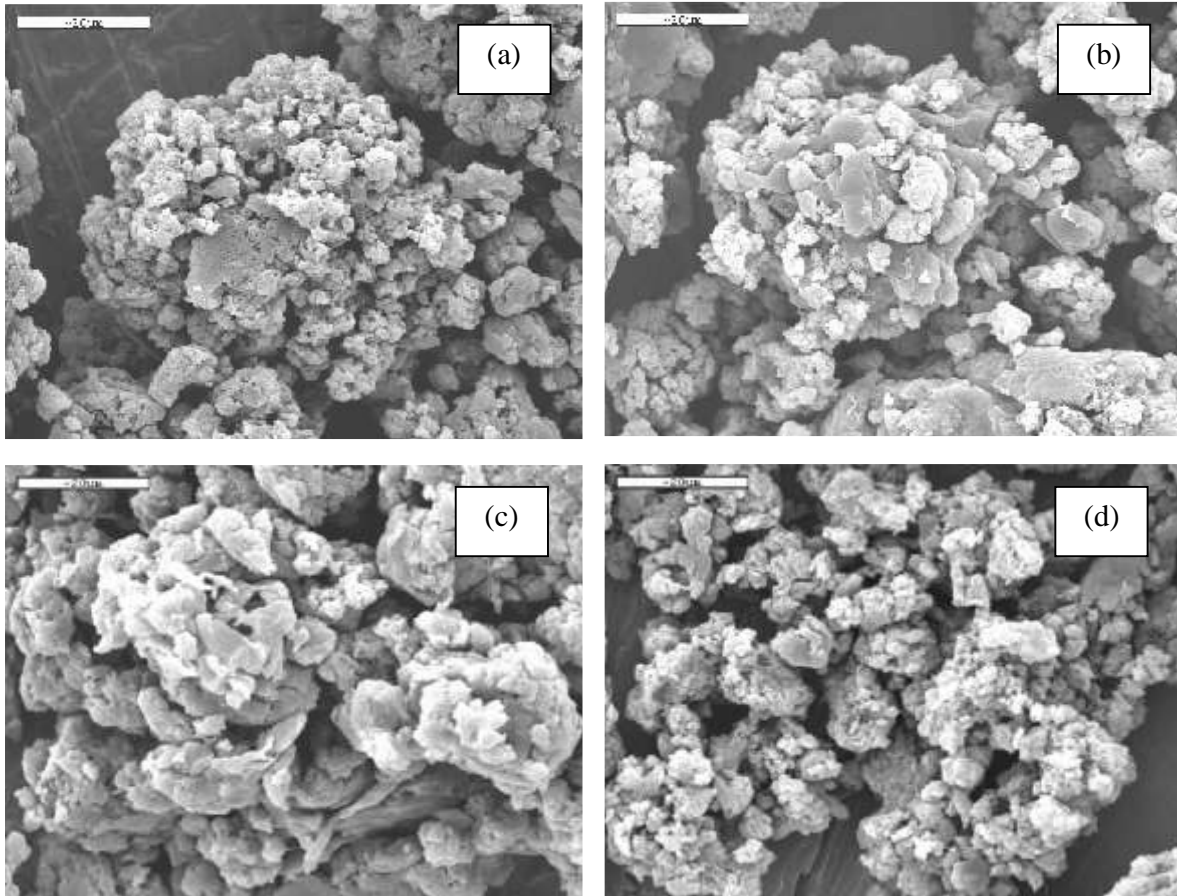
Comparativamente, la pérdida de masa de las muestras que contienen ionómero es menor que la de la PANIDBSA por debajo de los 250 °C. Además, los procesos térmicos relacionados con la degradación del dopante en las muestras que contienen ionómero ocurren a temperaturas ligeramente superiores de lo que se observa en la PANIDBSA. Los resultados del TGA indican que la estabilidad térmica de las muestras de PANIDBSA-PSALi, PANIDBSA-PSANa y PANIDBSA-PSAK es superior a la que presenta la muestra de PANIDBSA.

#### **1.4.5 Análisis morfológico por SEM**

La morfología de las muestras en polvo de (a) PANIDBSA, (b) PANIDBSA-PSALi40, (c) PANIDBSA-PSANa40 y (d) PANIDBSA-PSAK40 son mostradas en la Figura 1.15. En las imágenes por SEM no se observan diferencias en la morfología de las muestras. Los polvos obtenidos son homogéneos y forman aglomerados de distintos tamaños, característicos de las muestras de PANIDBSA [103].



**Figura 1.14** TGA de las muestras: PANIDBSA, PANIDBSA-PSAK10, PANIDBSA-PSAK20, PANIDBSA-PSAK30, PANIDBSA-PSAK40 y PSAK



**Figura 1.15** Fotografías por SEM de las muestras (a) PANIDBSA, (b) PANIDBSA-PSALi40, (c) PANIDBSA-PSANa40 y (d) PANIDBSA-PSAK40



## 1.5 Conclusiones

Se obtuvieron materiales compuestos a partir de la síntesis de PANIDBSA en presencia de ionómeros de poli(estireno-acrilato metálico). El tipo y contenido de metal (Li, Na, K) en los grupos acrilatos del ionómero influye sobre la conductividad eléctrica de las muestras obtenidas. Las muestras de PANIDBSA-PSAK presentan una conductividad eléctrica superior comparada con las de muestras de PANIDBSA-PSALi y PANIDBSA-PSANa, lo que sugiere que un contenido mayor de grupos ácidos en el ionómero produce un nivel mayor de interacciones con las cadenas de PANI.

A partir de los espectros de IR, se infiere que una reacción química tiene lugar entre los grupos ácidos del ionómero y los grupos amino de la PANI para producir grupos de una sal de amina. En concordancia con lo anterior, los análisis de difracción de rayos-X muestran que la presencia del ionómero afecta el orden cristalino de la PANIDBSA, sin variar las distancias interplanares, ni el tamaño de la celda unitaria.

Los análisis de TGA muestran que las muestras que contienen ionómero son térmicamente más estables que la PANIDBSA, lo que es indicativo de la existencia de interacciones químicas entre los componentes poliméricos.

Las fotografías por SEM revelan una morfología similar para las muestras PANIDBSA-PSALi40, PANIDBSA-PSANa40, PANIDBSA-PSAK40 y PANIDBSA por lo que se concluye que la presencia del ionómero no afecta la homogeneidad de los polvos que se obtienen como producto de reacción.

## **Capítulo 2. Preparación y caracterización de materiales compuestos a partir de polianilina dopada ácido n-dodecilbenceno sulfónico/poli(estireno-acrilato de potasio) en una matriz de poli(n-butyl metacrilato) y la evaluación de su posible aplicación como sensor.**

### **2.1 Antecedentes**

#### **2.1.1 Procesabilidad de polímeros electroconductores**

En la historia de los polímeros electroconductores es posible identificar varias etapas. Inicialmente existió un gran interés en los mismos, motivado por las características únicas que ofrecían estos polímeros y sus posibilidades de aplicación. En un período posterior, las malas propiedades mecánicas y su difícil procesamiento debido a la alta conjugación, fuertes interacciones electrostáticas entre sus cadenas y en algunos casos, la naturaleza aromática de los polímeros, provocaron un declive en el número de proyectos relacionados con éstos. Sin embargo, en la década de los 90's, un renovado interés se generó con la propuesta de nuevas alternativas que permitieron el procesado térmico y en solución de algunos de estos polímeros, en particular de la PANI.

#### **2.1.2 Preparación de materiales compuestos a partir de la PANI**

En años recientes, la elaboración de materiales compuestos ha sido la opción más implementada para introducir los materiales electroconductores en aplicaciones prácticas [73-78].

Los métodos para preparar materiales compuestos a partir de la PANI, pueden dividirse en dos grupos: (1) métodos sintéticos basados en la polimerización de la anilina en presencia o en el interior de un polímero matriz, y (2) técnicas de mezclado de una PANI previamente sintetizada y la matriz polimérica. Dentro del primer grupo se incluye (i) la

polimerización de la anilina en dispersión con polímeros solubles y/o con grupos reactivos, a la que se incorporan surfactantes como estabilizadores del sistema, (ii) la polimerización química *in situ* de la anilina en la matriz polimérica, (iii) la polimerización electroquímica de la anilina en una matriz situada sobre un ánodo, (iv) la producción de polímeros injertados sobre una superficie de PANI, y (v) la copolimerización de la anilina con otros monómeros para obtener copolímeros que pueden ser considerados materiales compuestos [119].

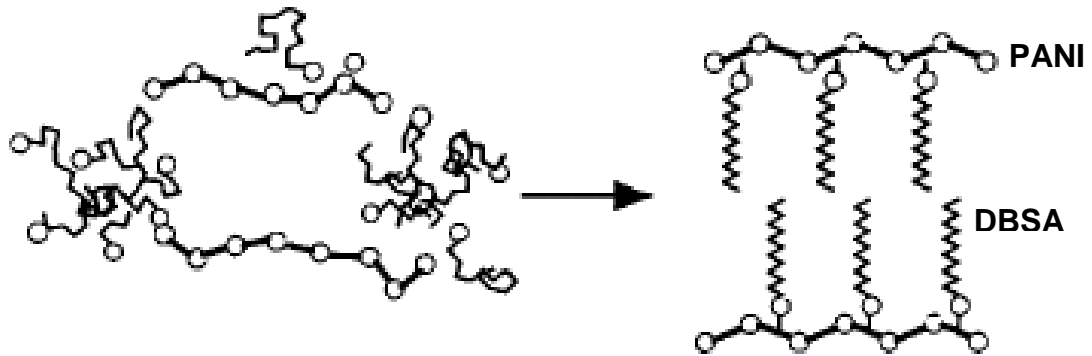
En el segundo grupo se incluye: (i) el mezclado en solución de la matriz polimérica y la PANI sustituida, (ii) el mezclado en solución de la matriz polimérica y la PANI dopada con ácidos protónicos funcionalizados, (iii) el mezclado en solución de la PANI en forma de EB con polímeros solubles en amidas o solventes ácidos, y (iv) el mezclado térmico-mecánico de la PANI y el polímero matriz [119].

Ambos grupos de técnicas presentan sus ventajas y desventajas, siendo las técnicas de mezclado de mayor interés tecnológico para producir a gran escala materiales compuestos electroconductores con aplicaciones. No obstante, la introducción de grupos funcionales al monómero para mejorar la solubilidad de la PANI, afecta la deslocalización electrónica en sus cadenas y con ello, sus propiedades eléctricas [71, 72]. Además, las técnicas que involucran solventes son indeseables por la contaminación que genera su evaporación, siendo entonces el procesado térmico-mecánico, una de las alternativas con mayores ventajas tecnológicas.

### **2.1.2.1 Procesado térmico-mecánico de la PANI**

Los principales requerimientos para el procesamiento de la PANI con calor son su facilidad de dispersión en la matriz de termoplástico y una suficiente estabilidad térmica en las condiciones de operación. Las partículas de PANI preparadas mediante las técnicas tradicionales de polimerización química en una solución acuosa de ácidos inorgánicos, presentan una alta tensión en su superficie, lo que genera una alta tendencia a la aglomeración. Reemplazando los ácidos inorgánicos por ácidos protónicos funcionalizados tales como el DBSA, ésteres aromáticos, entre otros; se disminuye la tensión superficial de las partículas de manera que sus aglomerados son fácilmente destruidos y dispersados por el mezclado con el polímero matriz. Además, el uso como dopantes de ácidos protónicos funcionalizados produce la plastificación de la PANI, mejorando sus posibilidades de procesamiento [102, 120]. En este sentido, se ha reportado que partículas de PANIDBSA antes de un tratamiento térmico se presentan con una estructura núcleo/coraza característica, donde en la coraza existe una mayor concentración de DBSA con respecto al núcleo. Después de un procesado en presencia de un exceso de DBSA, estudios de difracción de rayos-X han mostrado la formación de una estructura en capas, que explica el efecto de plastificación en la PANIDBSA (Figura 2.1) [121].

Por otro lado, la afinidad entre la PANI y el polímero matriz determina en gran medida las propiedades eléctricas y mecánicas de los materiales compuestos preparados por esta técnica. Se ha reportado que la incorporación de compatibilizantes como copolímeros de bloque o polímeros con grupos iónicos puede favorecer la formación de una red continua de PANI en la matriz termoplástica, debido a las interacciones físicas y químicas que se pueden generar entre los componentes [122].



**Figura 2.1** Ilustración de los cambios estructurales de la PANIDBSA por un tratamiento térmico.

Adaptado de la Fuente: [121]

En el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora se prepararon, por la técnica de *casting*, materiales compuestos en forma de películas a partir del mezclado de PANI dopada con perclorato ( $\text{PANIClO}_4$ ) y el termoplástico poli(n-butil metacrilato) (PBMA), usando como solvente el tetrahidrofurano [41].

Adicionalmente se probaron como dispersantes en estas películas el poli(vinil metil éter) (PVME) y el poli(vinil etil éter) (PVVE) y su incorporación en ambos casos, resultó en una mejora en las propiedades mecánicas y eléctricas de los materiales compuestos. Estas películas mostraron una aplicación potencial como biosensores de urea y ácido úrico en suero sanguíneo, sin embargo, como se mencionó anteriormente, la técnica de mezclado en solución, conlleva la evaporación del solvente a la atmósfera lo cual es una desventaja del método de preparación de estas películas [41].

En un estudio posterior, se prepararon películas de PANIDBSA en una matriz de PBMA usando la técnica de extrusión. El PBMA es un termoplástico con temperaturas de transición de  $\sim 30$  °C, que permite un procesado térmico-mecánico a relativamente bajas temperaturas. Las películas con un 70% en peso de PANIDBSA fueron satisfactoriamente usadas en un sistema sensor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NH}_3$ , sin embargo debido a la alta concentración de PANI, las películas tenían malas propiedades mecánicas lo que dificultó su manipulación [102].

## 2.2 Hipótesis

Teniendo en cuenta los antecedentes descritos, en el presente trabajo se consideró preparar materiales compuestos electroconductores en forma de películas que tuviesen aplicaciones potenciales en sistemas sensores, utilizando la técnica de extrusión. Las propiedades obtenidas para la PANIDBSA sintetizada en presencia de ionómeros de poli(estireno-acrilato), puede favorecer su procesamiento térmico-mecánico y en consecuencia, mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de los materiales compuestos. Con base en ello, se selecciona la muestra que presentó mejores propiedades eléctricas en el estudio de síntesis (Capítulo 1), la PANIDBSA-PSAK40 y como termoplástico el PBMA, que permite un procesado a temperaturas en el rango de 100 a 130 °C.

## 2.3 Experimental

### 2.3.1 Materiales

Los reactivos usados en esta sección del trabajo fueron los siguientes:

1. Anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) al 99.5%, de *Aldrich*, destilada a vacío antes de ser usada.
2. Persulfato de amonio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) al 98.7%, de *Fermont*.
3. Ácido n-dodecilbenceno sulfónico ( $C_{18}H_{30}SO_3$ ) al 99.0%, de *Sicursa Industrial, S.A. de C.V.*
4. Acetona ( $C_3H_5O$ ) al 99.5%, de *Baker*.
5. Alcohol etílico absoluto ( $C_2H_6O$ ) al 99.5%, de *Reactivos y Productos Químicos Finos, S.A. de C.V.*
6. Cloruro de sodio (NaCl) al 99.0%, de *Aldrich*.
7. Poli(n-butil metacrilato) ( $[-CH_2-C(CH_3)[CO_2(CH_2)_3CH_3]-]_n$ ) grado reactivo, de *Aldrich*.
8. Peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 30%, de *Fermont*
9. Hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) al 30%, de *J. T. Baker*.
10. Ácido clorhídrico (HCl) al 37%, de *Aldrich*.
11. Solución de Urea ( $CH_4N_2O$ ) al 8M, de *BioChemika, Fluka*.
12. Ureasa Tipo IX de 82 800 U/g, de *Sigma*.
13. Poli(estireno-acrilato de potasio) (PSAK40) preparado por el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Guadalajara [112].

Los compuestos identificados del 2 al 11, no recibieron tratamiento antes de ser usados.



## **2.3.2 Preparación de los materiales compuestos**

### **2.3.2.1 Preparación de los materiales compuestos de PANIDBSA-PSAK40**

Se utilizó el procedimiento descrito en la sección 1.3.2.3 del Capítulo 1 de esta tesis, usando como ionómero la muestra de PSAK40. La composición más probable determinada por los resultados del análisis elemental fue:  $[(C_6H_4NH)(C_{18}H_{29}SO_3)_{0.204}((C_8H_8)(C_3H_3O_2)_{0.063})_{0.046}]_n$ . Los resultados del análisis elemental encontrados (calculados) son: C, 62.95 (62.95); H, 5.46 (5.87); N, 7.05 (7.05); S, 3.29 (3.29). La concentración de K detectada fue menor de 0.006%. El análisis elemental se llevó a cabo en Desert Analytics, en Tucson, Arizona, EUA.

### **2.3.2.2 Preparación de los materiales compuestos de PANIDBSA-PSAK40/PBMA**

La muestra de PANIDBSA-PSAK40 previamente preparada se mezcló con el termoplástico PBMA en un extrusor tipo Maxwell, modelo CS-194 AV. La velocidad de rotación del husillo fue de 152 r.p.m. y las temperaturas para el rotor y cabezal fueron 100 y 120 °C, respectivamente. Ambos componentes se alimentaron juntos al extrusor a través de la tolva a diferentes proporciones en peso de PANIDBSA-PSAK40 y PBMA. Los materiales compuestos PANIDBSA-PSAK40/PBMA se obtuvieron en forma de películas de 1 mm de espesor aproximado.

## **2.3.3 Caracterización de las películas de PANIDBSA-PSAK40/PBMA**

### **2.3.3.1 Mediciones de conductividad eléctrica**

La conductividad eléctrica de las películas se midió por el método estándar de dos puntos a temperatura ambiente que se describe en la sección 1.3.3.1 de la presente tesis.

Los electrodos se colocaron sobre la superficie de la película y se midió la resistencia eléctrica en el sentido transversal de la película.

### **2.3.3.2 Ensayo de propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas de las películas se evaluaron en una máquina universal de ensayos mecánicos marca United modelo SSTM equipada con una celda de carga de 5KN. Se llevó a cabo un ensayo de tensión uniaxial de acuerdo a la norma ASTM D 1708, utilizando una velocidad de cabezal de 1 mm/min.

### **2.3.3.3 Microscopia electrónica de barrido**

La morfología de la sección transversal de las películas se observó en el microscopio electrónico descrito en la sección 1.3.3.5.

## **2.3.4 Evaluación de la posibilidad de aplicación de las películas como sensor**

### **2.3.4.1 Sensibilidad al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Películas de relación en peso 1:1 de PANIDBSA-PSAK40/PBMA se sumergieron durante 10 minutos en soluciones acuosas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de diferentes concentraciones y posteriormente, se secaron a temperatura ambiente. Se cuantificó el cambio de resistencia eléctrica antes y después de la inmersión de las películas y se correlacionó con las concentraciones del analito en la solución.

### **2.3.4.2 Sensibilidad al NH<sub>3</sub>**

Películas de relación en peso 1:1 de PANIDBSA-PSAK40/PBMA se sumergieron durante un minuto en soluciones acuosas de NH<sub>3</sub> de concentraciones en el intervalo de 2.56

a 25.6 mM y se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente, se cuantificó el cambio de resistencia eléctrica antes y después de la inmersión de las películas y se correlacionó con las concentraciones del analito en la solución.

#### **2.3.4.3 Sensibilidad a soluciones estándares de urea**

Películas de relación en peso 1:1 de PANIDBSA-PSAK40/PBMA se introdujeron en 1 mL de una solución de ureasa y enseguida se añadió 1 mL de solución estándar de urea. Las películas quedaron sumergidas durante 10 minutos y después se dejaron secar a temperatura ambiente. Finalmente, el cambio de resistencia eléctrica se midió y se relacionó con la concentración de urea de la solución a la que estuvo expuesta la película.

#### **2.3.4.4 Sensibilidad a la urea en suero sanguíneo**

Las películas de relación en peso 1:1 de PANIDBSA-PSAK40/PBMA se sumergieron en 1 mL de solución de ureasa y se le añadió 1 mL de una muestra de suero sanguíneo. Después de secar la película a temperatura ambiente, se midió el cambio de resistencia eléctrica y se infirió la concentración de urea en la muestra de suero utilizada. Los valores obtenidos se compararon con los medidos en el laboratorio clínico por el método estándar establecido: urea/BUN kinetic UV.

## 2.4 Resultados y Discusión

### 2.4.1 Mediciones de conductividad eléctrica

Las películas de PANIDBSA-PSAK40/PBMA preparadas por extrusión se caracterizaron mediante mediciones de conductividad eléctrica y los resultados se compararon con los valores reportados para películas de PANIDBSA/PBMA obtenidas por la misma técnica [102]. La Tabla 2.1 muestra los valores de conductividad de ambas películas y los tiempos de procesado en el extrusor en función de las relaciones en peso usadas del polímero electroconductor y el termoplástico.

Los valores de conductividad eléctrica para los materiales con y sin ionómero se incrementan con el aumento del contenido de polímero electroconductor en las películas. Tal como se aprecia en los resultados mostrados, los materiales compuestos preparados por la mezcla de un polímero electroconductor en una matriz aislante, manifiestan una dependencia no lineal entre la conductividad eléctrica y la concentración del componente electroconductor [5]. El aumento súbito de la conductividad a una concentración crítica de polímero electroconductor se ha explicado en base a la teoría de percolación, que predice que cuando las partículas o agregados conductores distribuidos aleatoriamente en la matriz aislante entran en contacto físico, se crea una trayectoria continua para el movimiento de los portadores de carga. La concentración crítica a la cual se produce el efecto anterior se identifica como umbral de percolación (Figura 2.2) [5].

La probabilidad de que un punto del material pertenezca al agregado continuo que se forma en la percolación y que contribuya a la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ), satisface la siguiente ley de potencia:

$$\sigma(f) = c (f - f_p)^t$$

**Tabla 2.1** Conductividad eléctrica de las películas de PANIDBSA/PBMA<sup>a</sup> y PANIDBSA-PSAK40/PBMA obtenidas por extrusión en función de la relación en peso polianilina/termoplástico

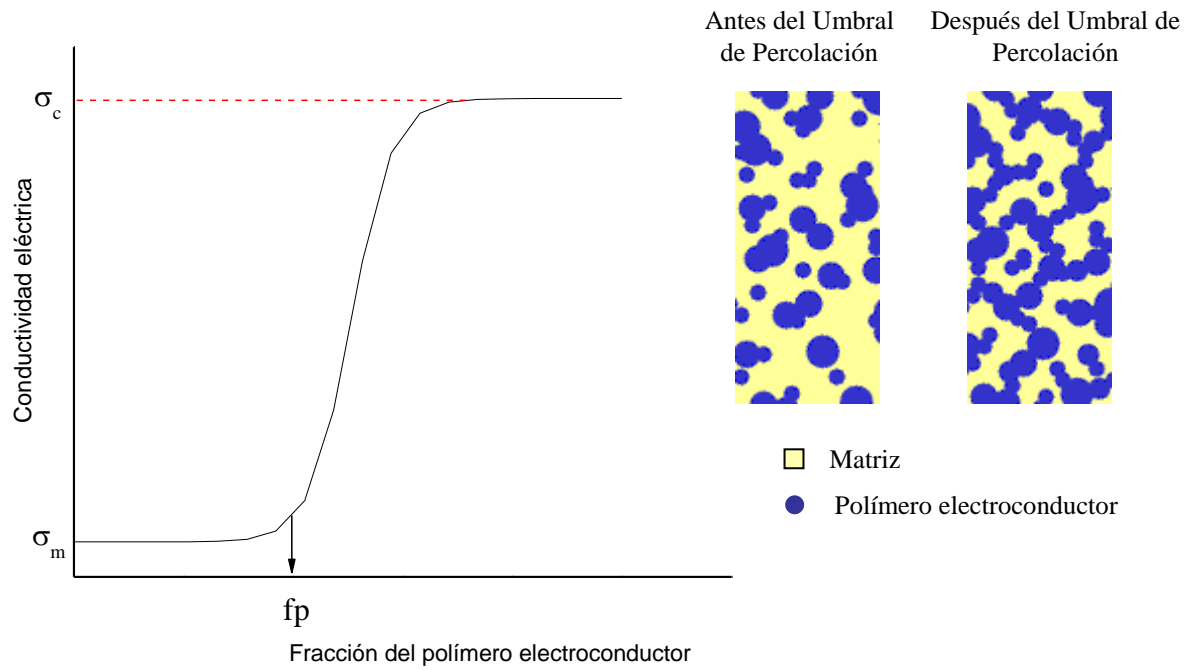
Relación en peso de polianilina/termoplástico <sup>b</sup>	Conductividad eléctrica (S/cm) <sup>c</sup>		Tiempo de residencia en el extrusor (min) <sup>d</sup>
	PANIDBSA/PBMA	PANIDBSA-PSAK40/PBMA	
70 / 30	$2.3 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-4}$	15
60 / 40	$4.1 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-5}$	13-14
50 / 50	$6.4 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-5}$	5
40 / 60	$< 10^{-9}$	$3.2 \times 10^{-5}$	4
30 / 70	$< 10^{-9}$	$1.5 \times 10^{-6}$	2-3
20 / 80	$< 10^{-9}$	$< 10^{-9}$	1

<sup>a</sup>Fuente: [102]

<sup>b</sup>En el caso de las películas PANIDBSA-PSAK40/PBMA, los valores representan la relación en peso de PANIDBSA-PSAK40 a PBMA

<sup>c</sup>Error estimado de  $\pm 10\%$

<sup>d</sup>Intervalo de tiempo medido desde la adición de la mezcla por la tolva hasta la salida de la primera porción de película



$\sigma_m$ : Conductividad de la matriz  
 $\sigma_c$ : Conductividad cercana a la del polímero electroconductor  
 fp: Umbral de Percolación

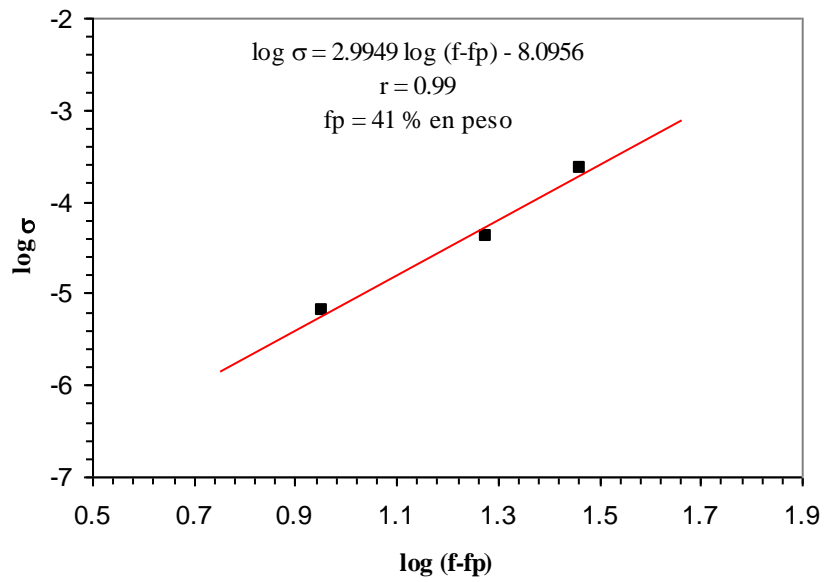
**Figura 2.2** Teoría de percolación aplicada a las propiedades eléctricas de sistemas heterogéneos

Siendo  $f$  el porcentaje de material conductor,  $c$  es una constante de proporcionalidad y  $t$  se identifica como un exponente crítico.

Las figuras 2.3 y 2.4 muestran el ajuste al modelo de percolación de los datos experimentales de las películas PANIDBSA/PBMA y PANIDBSA-PSAK40/PBMA respectivamente (Tabla 2.1), con los correspondientes parámetros que mejor ajustan al modelo en cada material.

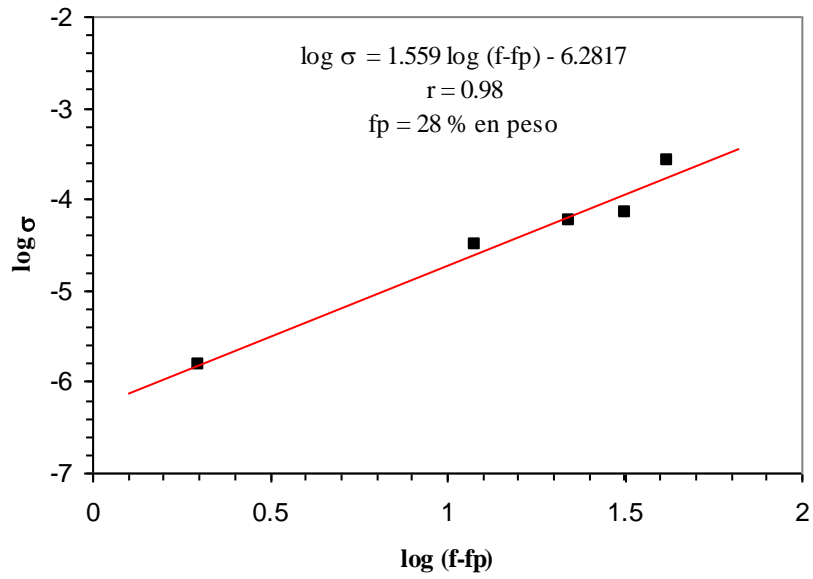
Las películas de PANIDBSA/PBMA alcanzan el umbral de percolación a una concentración de 41% en peso de polímero electroconductor (Figura 2.3). En los materiales compuestos que contienen ionómero, el umbral es detectado a una concentración de 28% en peso de PANIDBSA-PSAK40 (Figura 2.4). Comparativamente, los valores de conductividad eléctrica en las películas con ionómero son superiores a los obtenidos en las películas sin ionómero para todas las proporciones estudiadas.

Estos resultados demuestran que el ionómero tiene un efecto positivo sobre las propiedades eléctricas de los materiales compuestos preparados. Como se observó en los análisis termogravimétricos mostrados en el Capítulo 1, la presencia de ionómero en la preparación de la PANIDBSA, mejora la estabilidad térmica del producto de reacción y con ello su capacidad de ser procesada con calor sin afectar sus propiedades eléctricas, lo cual es congruente con los resultados de la Tabla 2.1. Se aprecia también que mientras más alta es la concentración de polímero electroconductor en la matriz, mayor es el tiempo que se emplea para procesar la mezcla en el extrusor. A una concentración de 70% en peso de PANIDBSA se requieren 15 minutos de procesado térmico-mecánico, lo cual puede ser suficiente para producir degradación en la PANIDBSA y el ionómero y explicaría los valores muy similares de conductividad en ambos sistemas.



**Figura 2.3** Modelo de percolación para la conductividad eléctrica de las películas PANIDBSA/PBMA.





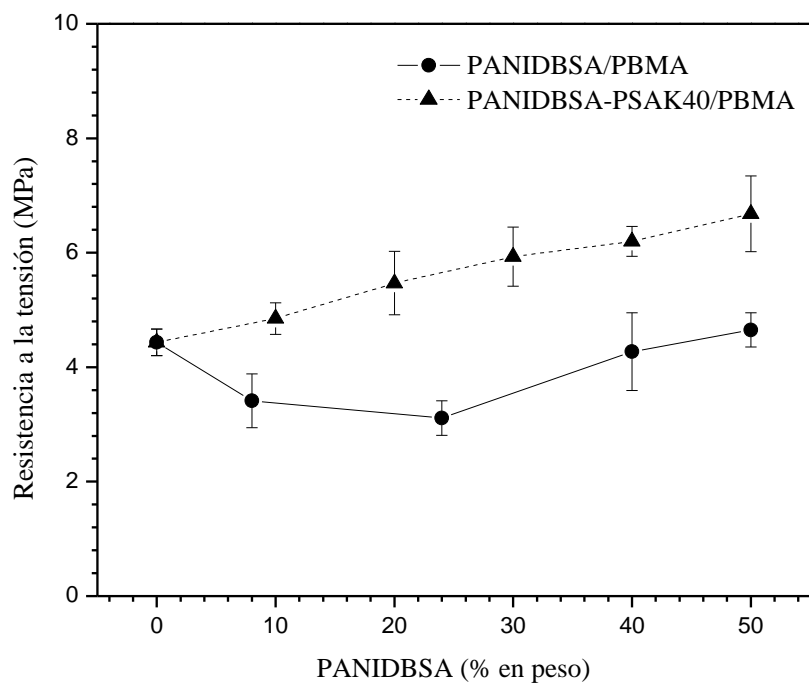
**Figura 2.4** Modelo de percolación para la conductividad eléctrica de las películas PANIDBSA-PSAK40/PBMA.

Por otro lado, el punto de percolación depende de las interacciones que se establecen entre la matriz aislante y los aglomerados de polímeros electroconductor. Cuando el polímero electroconductor tiene mayor capacidad de dispersión en la matriz, la matriz se satura a más bajas concentraciones de polímero electroconductor y se favorece la formación de nuevas interfases entre las partículas del polímero electroconductor. Esto conlleva a la creación de las estructuras que constituyen los caminos para la conducción [5]. De acuerdo a la anterior, se puede inferir que el umbral de percolación más bajo detectado para las películas con ionómero, también puede estar relacionado con la mejora en la capacidad de dispersión de los aglomerados del polímero electroconductor en la matriz termoplástica debido a la presencia del ionómero.

#### **2.4.2 Ensayo de tensión**

Las propiedades mecánicas de las películas PANIDBSA-PSAK40/PBMA se evaluaron y compararon con las de películas de PANIDBSA.

La Figura 2.5 muestra los valores de resistencia a la tensión de las películas con y sin ionómero en función del contenido de PANIDBSA. El aumento inicial del contenido de PANIDBSA resulta en una disminución de la resistencia a la tensión de las películas que no contienen ionómero con respecto a la matriz termoplástica (línea sólida). Este efecto se atribuye a que la PANIDBSA tiene un comportamiento rígido y frágil como resultado de las fuertes interacciones que se establecen entre sus cadenas y a su naturaleza aromática, en contraste con las propiedades dúctiles que manifiesta el PBMA. Si la PANIDBSA no se distribuye homogéneamente, la coexistencia de dominios rígidos y dúctiles y una pobre afinidad entre estas fases, produce una disminución de la resistencia mecánica del material.



**Figura 2.5** Resistencia a la tensión de las películas PANIDBSA/PBMA y PANIDBSA-PSAK40/PBMA en función del contenido de PANIDBSA.

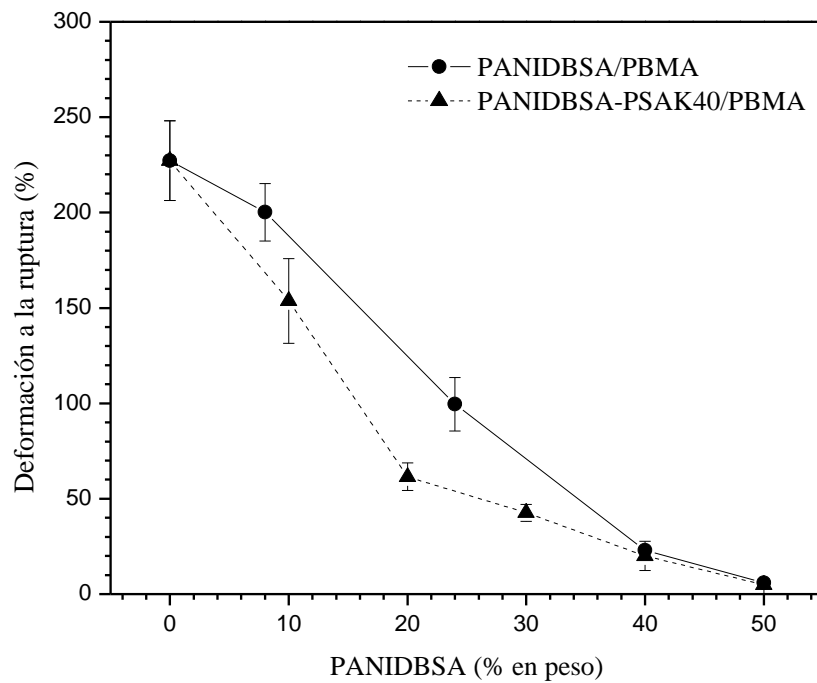
Cuando el contenido de PANIDBSA se eleva a 40%, las películas se vuelven más homogéneas comparadas con las de menor concentración y en consecuencia, un fenómeno cooperativo entre los componentes aumenta ligeramente los valores de resistencia a la tensión de los materiales compuestos.

A diferencia de las películas de PANIDBSA/PBMA, la resistencia a la tensión de las películas PANIDBSA-PSAK40/PBMA aumenta con el contenido de PANIDBSA (línea punteada). Además, los valores de resistencia de los materiales con ionómero son superiores a los de los materiales que no lo contienen, a un mismo contenido de polímero electroconductor. Teniendo en cuenta que el PSAK40 representa el 3% del peso de la muestra de PANIDBSA-PSAK40, se midió la resistencia a la tensión de películas de PBMA con el contenido máximo (1.5%) de ionómero utilizado en las películas, los valores son mostrados en la Tabla 2.2. De acuerdo a los resultados, las cantidades de PSAK40 incorporadas, no cambian directamente los valores de las propiedades mecánicas de las películas. Se infiere entonces que el incremento en los valores de resistencia a la tensión de las películas por la presencia del ionómero se debe a una mejora de afinidad entre las fases y una mejor distribución de la PANIDBSA en la matriz de PBMA y por ende, una mejor homogeneidad de las películas.

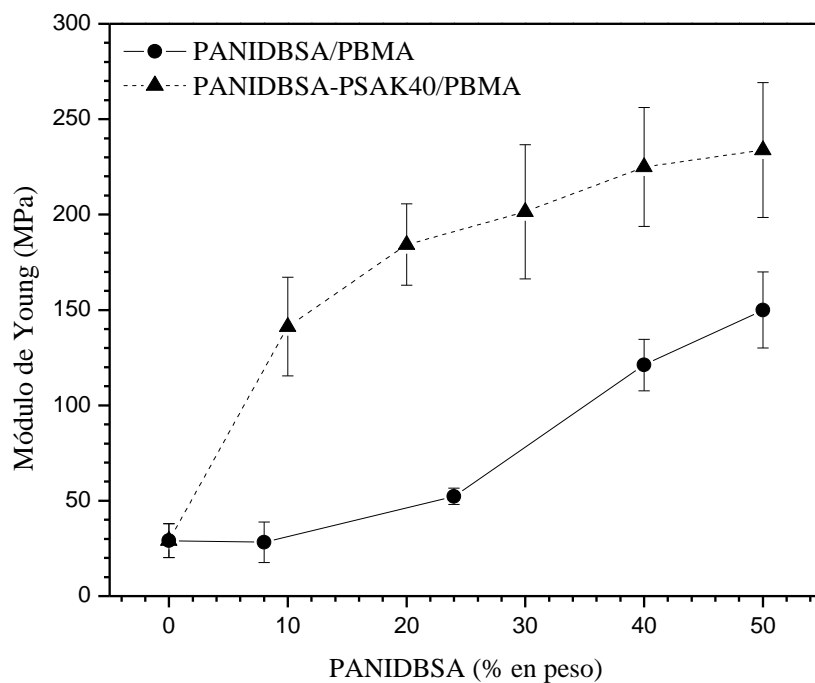
Las Figuras 2.6 y 2.7 muestran el porcentaje de deformación a la ruptura y el módulo de Young, respectivamente, de las películas con y sin ionómero. La adición de PANIDBSA disminuye drásticamente las características dúctiles de la matriz PBMA, cuya deformación alcanza valores de 225%. Tal como se explicó anteriormente, las propiedades mecánicas de PANI aumenta la rigidez del material compuesto.

**Tabla 2.2** Propiedades mecánicas de películas de termoplástico y termoplástico-ionómero

	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación a la ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
PBMA	$4.4 \pm 0.2$	$227 \pm 20$	$28 \pm 4$
PBMA(98.5%)/PSAK40(1.5%)	$4.3 \pm 0.5$	$215 \pm 20$	$25 \pm 3$



**Figura 2.6** Deformación a la ruptura de las películas PANIDBSA/PBMA y PANIDBSA-PSAK40/PBMA en función del contenido de PANIDBSA.



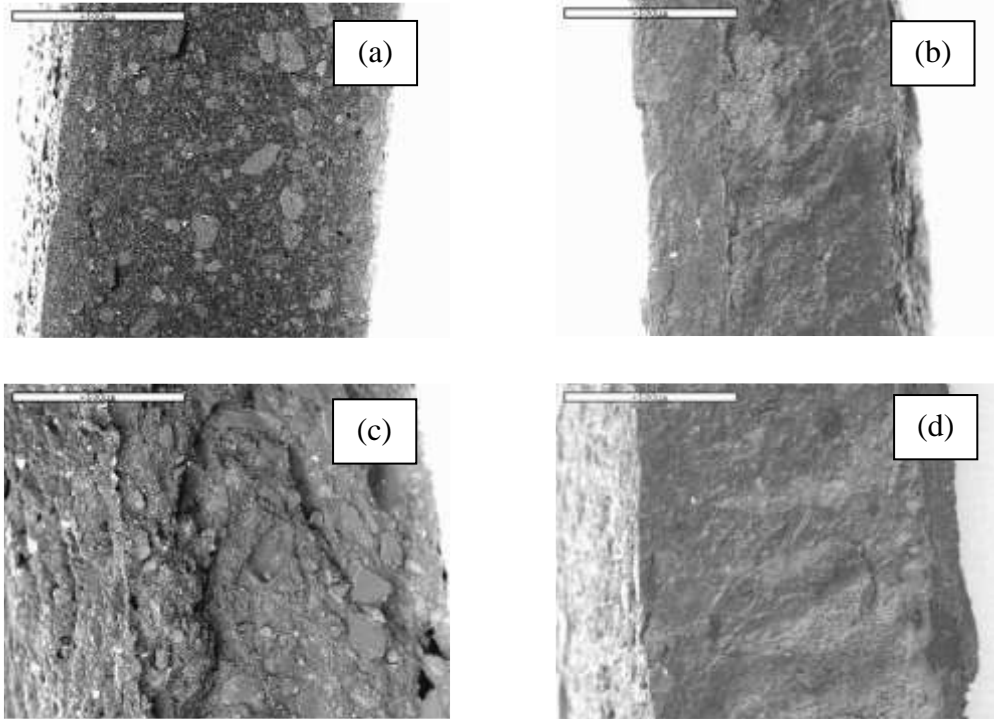
**Figura 2.7** Módulo de Young de las películas PANIDBSA/PBMA y PANIDBSA-PSAK40/PBMA en función del contenido de PANIDBSA.

La película PANIDBSA(50%)/PBMA(50%) tiene un 6% de deformación a la ruptura (Figura 2.6, línea sólida) y un módulo de Young de 150 MPa (Figura 2.7, línea sólida). El aumento de la rigidez es más notable cuando el ionómero es incorporado; la película PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) presenta un 5% de deformación (Figura 2.6, línea punteada) y un módulo de Young de 234 MPa (Figura 2.7, línea punteada). De acuerdo a la explicación del párrafo anterior, la mejora de la distribución de la PANIDBSA por la presencia del ionómero, trae como consecuencia una disminución de la ductilidad de los materiales compuestos.

#### **2.4.3 Análisis morfológico por SEM**

Macroscópicamente, las películas PANIDBSA/PBMA y PANIDBSA-PSAK40/PBMA son homogéneas y no se detecta diferencia de morfología a simple vista. Sin embargo, las imágenes por SEM de la sección transversal de las películas que se presentan en la Figura 2.8, muestran diferencias en la distribución de los dominios de PANIDBSA en la matriz termoplástica. En la Figura 2.8-(a) se observa una distribución de tamaños amplia de los agregados de PANIDBSA en la sección transversal de la película PANIDBSA(50%)/PBMA(50%) [102]. En contraste, la fotografía por SEM de la película PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) muestra una sección transversal homogénea, en la que no es posible distinguir los agregados del polímero conductor al nivel de magnificación usado (Figura 2.8-(b)). Por otro lado, en la imagen correspondiente a la película PANIDBSA(70%)/PBMA(30%) se distinguen cavidades originadas por los agregados de PANIDBSA en la matriz, lo que es indicativo de falta de homogeneidad en el material y baja adherencia entre los componentes (Figura 2.8-(c)) [102].





**Figura 2.8** Fotografías por SEM de la sección transversal de las películas (a) PANIDBSA(50%)/PBMA(50%), (b) PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%), (c) PANIDBSA(70%)/PBMA(30%) y (d) PANIDBSA-PSAK40(70%)/PBMA(30%).

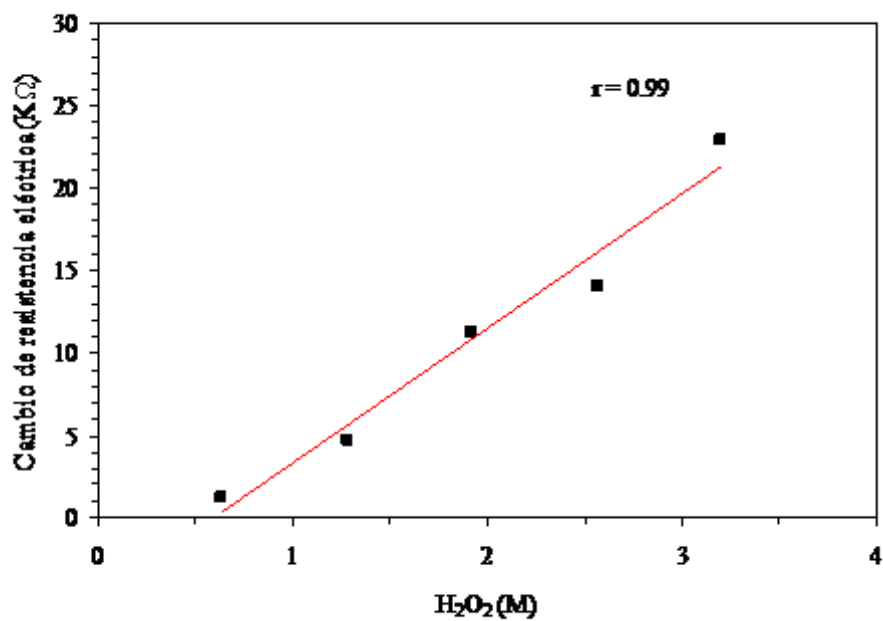
Por el contrario, la fotografía de la película que contiene ionómero, de composición similar a la anterior, muestra una sección transversal homogénea, sin apreciarse diferencias de fases en el material (Figura 2.8-(d)).

Los resultados obtenidos por SEM confirman las hipótesis sobre el efecto dispersante del ionómero de mejorar la distribución del polímero electroconductor en la matriz termoplástica y en consecuencia, mejorar la homogeneidad de las películas resultantes.

#### **2.4.4 Sensibilidad al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Las películas de composición PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) fueron escogidas para valorar su aplicación en un sistema sensor, de acuerdo al balance entre sus propiedades eléctricas y mecánicas. La exposición de la PANI al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede producir la sobreoxidación de sus cadenas y adición de oxígeno a sus anillos; procesos de degradación que traen como consecuencia la interrupción de la transferencia de carga y por ende, la disminución de las propiedades eléctricas. De acuerdo a lo anterior, se ha reportado la sensibilidad de sistemas de PANI desde concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0.03 mM en soluciones acuosas [41].

Las películas de PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) mostraron sensibilidad a concentraciones superiores a 0.65 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en soluciones acuosas y tiempo de exposición de 10 minutos. La Figura 2.9 presenta los cambios de resistencia medidos en el intervalo de concentraciones hasta 3.20 M. Los resultados obtenidos demuestran una buena estabilidad de las películas en un medio oxidante y la posibilidad de ser utilizado el sistema sensor en



**Figura 2.9** Cambio de resistencia eléctrica de la película PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solución acuosa.

el intervalo de concentraciones evaluado. Debido a que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> causa la degradación de la PANI, las películas no admiten ser reutilizadas.

#### **2.4.5 Sensibilidad al NH<sub>3</sub>**

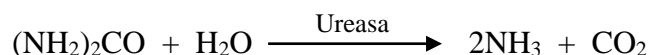
La posible aplicación de las películas como sensor de NH<sub>3</sub> se basa en que esta sustancia produce el desdopaje de la PANI sal y por ende, una disminución de su conductividad eléctrica.

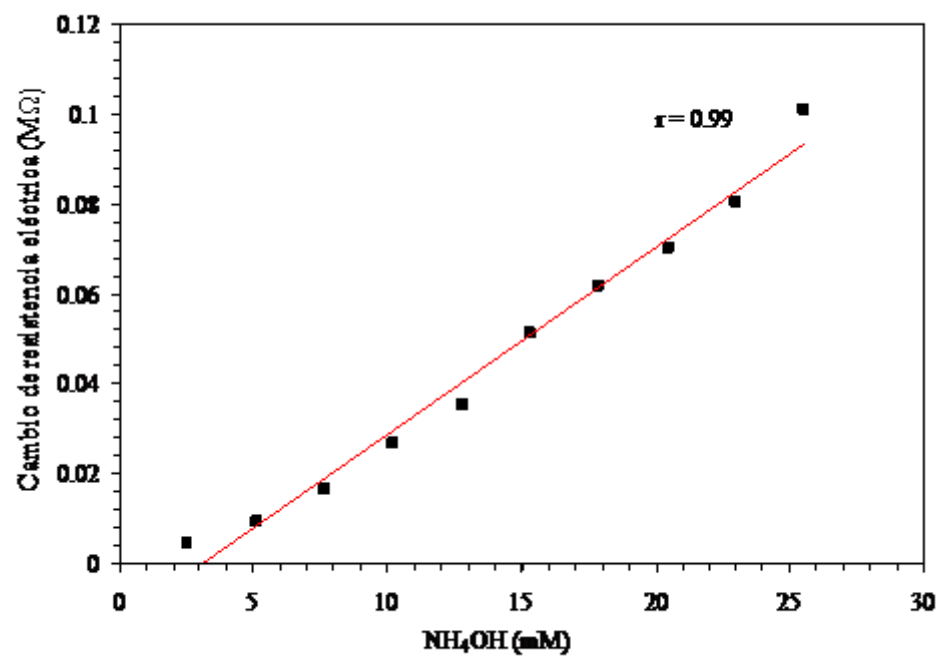
La Figura 2.10 muestra los resultados obtenidos en los estudios de sensibilidad de la película a concentraciones entre 2.56 y 25.6 mM de NH<sub>3</sub> en soluciones acuosas. La dependencia lineal entre la respuesta eléctrica y las concentraciones del analito, indican la aplicación potencial de estas películas como sensor químico de NH<sub>3</sub>. Las películas utilizadas pueden ser tratadas con una solución de HCl (1M) durante 1 minuto para ser redopadas y reutilizadas al menos 3 veces más. Después de 3 ciclos de desdopado-redopado, los cambios de resistencia eléctrica observados por la exposición al NH<sub>3</sub> tienden a ser mayores, debido a la mayor facilidad de salida del ión Cl<sup>-</sup> con respecto al DBSA<sup>-</sup>.

#### **2.4.6 Sensibilidad a soluciones estándares de urea**

La sensibilidad mostrada en el intervalo de concentraciones usado para las pruebas con NH<sub>3</sub>, sugiere la posibilidad de aplicación de las películas en un sistema sensor de urea con concentraciones equivalentes a las encontradas en suero sanguíneo.

La urea se hidroliza a iones de amonio en una reacción catalizada por la ureasa:





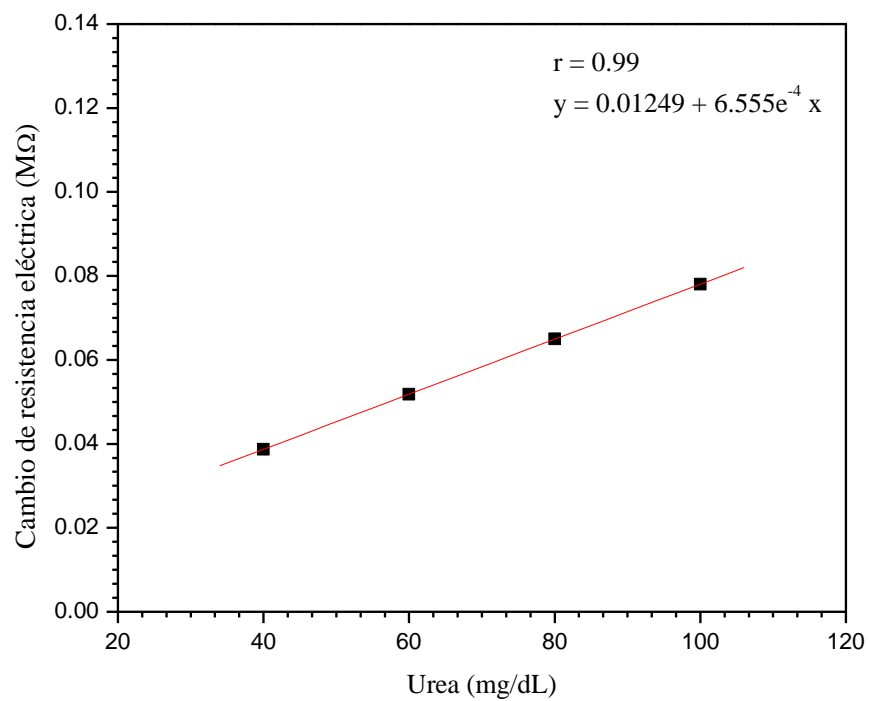
**Figura 2.10** Cambio de la resistencia eléctrica de la película PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) en función de la concentración de NH<sub>3</sub> en solución acuosa.

De acuerdo a ello, la concentración de urea puede ser determinada a partir del cambio en las propiedades eléctricas del polímero electroconductor, por la formación de  $\text{NH}_3$ .

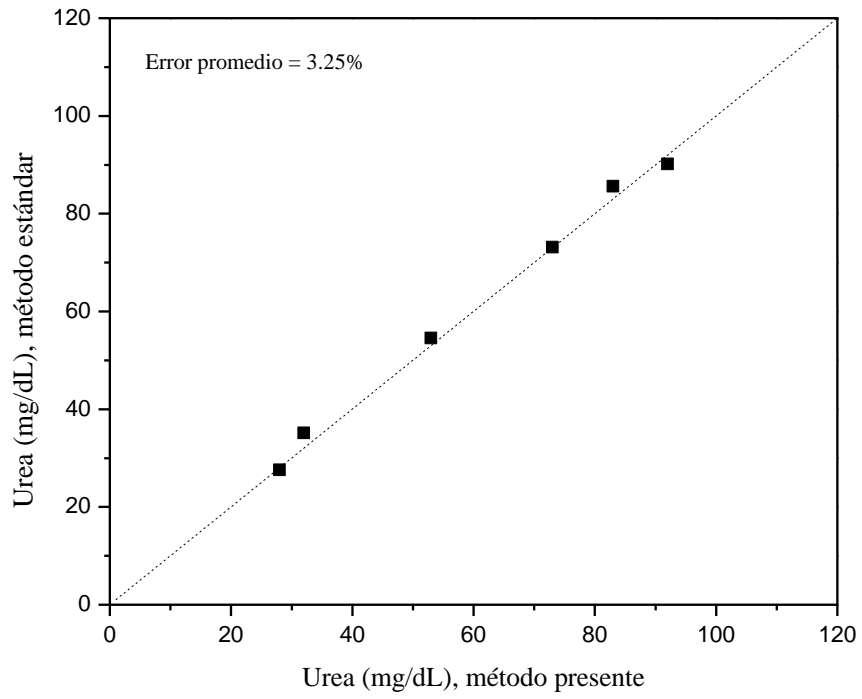
La Figura 2.11 muestra la curva de calibración obtenida para urea en soluciones acuosas utilizando las películas PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%). La curva muestra una tendencia lineal en el intervalo de 40 a 120 mg/dL, que corresponde a un rango de nivel normal hasta patológico en suero sanguíneo. Nivel anormalmente alto de urea en la sangre es un síntoma de afección o insuficiencia renal. Por el contrario, la reducción de los valores de urea puede relacionarse insuficiencia hepática grave y malnutrición. Los resultados de sensibilidad obtenidos, indican una aplicación potencial de las películas como sensor químico de urea.

#### **2.4.7 Sensibilidad a la urea en suero sanguíneo**

La Figura 2.12 muestra el nivel de ajuste de los valores de concentraciones de urea determinados en 6 muestras de suero sanguíneo utilizando las películas PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%), a partir de la curva de calibración de la Figura 2.11. El valor del error promedio (3.25%) obtenido entre los valores determinados por el presente método y los resultantes del método implementado en laboratorios clínicos, puede considerarse admisible de acuerdo al número de muestras de suero analizadas, por lo que el método propuesto se presenta como un promisorio técnica en la determinación de urea.



**Figura 2.11** Cambio de la resistencia eléctrica de la película PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) en función de la concentración de urea en solución acuosa.



**Figura 2.12** Ajuste de las mediciones de urea en suero sanguíneo por el presente método comparadas con las determinadas por el método estándar de laboratorios clínicos.



## 2.5 Conclusiones

Se prepararon películas mediante extrusión a partir de la PANIDBSA sintetizada en presencia del ionómero PSAK40, en una matriz de PBMA. Las propiedades eléctricas de las películas fueron mejores que las obtenidas para películas similares sin ionómero, debido a la mejora de la estabilidad térmica del polímero electroconductor y el efecto dispersante del ionómero, que disminuye el umbral de percolación de la conductividad.

La presencia del ionómero influye sobre las propiedades mecánicas de las películas preparadas; el efecto de dispersión del ionómero induce una mayor afinidad entre las fases y una mejor distribución de los agregados de polímero electroconductor en la matriz termoplástica. De esta manera, los dominios de polímero electroconductor actúan como refuerzo de la matriz termoplástica, lo cual se refleja en un aumento de la resistencia a la tensión de los materiales compuestos, un incremento del módulo de Young y una disminución de la deformación a la ruptura.

Los estudios morfológicos realizados por SEM confirmaron que la presencia del ionómero mejora la distribución del polímero electroconductor en la matriz termoplástica, contribuyendo a la homogeneidad de las películas.

La película de composición PANIDBSA-PSAK40(50%)/PBMA(50%) se utilizó satisfactoriamente como sensor químico de  $\text{NH}_3$ , así como de urea en solución acuosa y suero sanguíneo. El método de sensibilidad presentado se considera sencillo y de bajo costo, por lo que puede ser propuesto como una alternativa para análisis ambulatorios.

## **Capítulo 3. Evaluación de la sensibilidad al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y al NH<sub>3</sub> de películas de polianilina y poli(n-butil metacrilato) que contienen nanopartículas de Au-Cu y Au**

### **3.1 Antecedentes**

#### **3.1.1 Polímeros electroconductores como sensores**

Entre las aplicaciones más extendidas de los polímeros electroconductores se encuentra su función como transductor activo en sensores químicos. Un sensor químico es un dispositivo analítico que convierte la energía potencial química en una señal medible proporcional, usualmente eléctrica u óptica. Los sensores por lo general se clasifican según su principio de transducción, de esta manera se han reportado sensores basados en polímeros electroconductores, de tipo amperométrico, conductimétrico, óptico, etc [39-53].

Los sensores conductimétricos por lo general se construyen con películas de un material compuesto electroconductor obtenidas por *casting* o con películas del polímero electroconductor depositadas sobre un electrodo durante una síntesis electroquímica [41,123]. La operación de un polímero electroconductor como sensor conductimétrico está basada en el cambio que experimentan sus propiedades eléctricas cuando es expuesto al analito. Esta variación puede resultar de la alteración del transporte intercadena debido a la absorción de moléculas del analito, de la solvatación de las moléculas del dopante, de la interrupción de la conjugación de las cadenas del polímero electroconductor que afecta la movilidad de los portadores de carga y por el cambio del número de portadores de carga debido a reacciones de intercambio con especies donadoras o aceptoras.

La PANI ha sido utilizada con éxito en sistemas sensores de alcoholes alifáticos [43], de glucosa [44], de pH [47], de CO [48], de NH<sub>3</sub> [51], etc. La estabilidad química de

la PANI está directamente relacionada con el tiempo de vida útil del sensor y la posibilidad de su reuso mediante procesos de redopado.

### **3.1.2 Mezcla de polímeros y nanopartículas metálicas**

Un interés relevante en el campo de la ciencia de los materiales se ha suscitado con la preparación de materiales compuestos que contengan objetos de tamaño nanométrico. Estos tipos de materiales presentan propiedades únicas obtenidas de la combinación de las características de sus componentes en un solo material, lo cual le confiere amplias posibilidades de aplicaciones tecnológicas.

En estudios iniciales, las investigaciones se basaron en la combinación de nanopartículas inorgánicas. Recientemente se ha incursionado en el desarrollo de los denominados: “nanocompositos poliméricos”, formados a partir de una o más nanopartículas inorgánicas y polímeros. Un polímero convencional aporta flexibilidad al sistema, resultando en la mejora de su procesamiento. Sin embargo, la perspectiva es diferente cuando se trata de polímeros electroconductores que como se ha mencionado, no presentan buenas propiedades mecánicas. Esta particularidad le otorga un espacio aparte a los nanocompositos de polímeros conductores, en las investigaciones sobre estos sistemas. La justificación para su preparación se basa en que las nanopartículas metálicas proporcionan resistencia mecánica, obteniéndose un material compuesto con mayores posibilidades de aplicación [124-127].

En el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, se ha trabajado en la preparación de nanopartículas metálicas de Au-Cu y Au obtenidas por un sistema de microemulsión [128]. Las nanopartículas se caracterizaron por

microscopía electrónica de transmisión (TEM), observándose un diámetro promedio de 8 y 5 nm para las nanopartículas de Au-Cu y Au, respectivamente. Las nanopartículas descritas se utilizaron para preparar materiales compuestos de PANI dopada con iones perclorato, poli(n-butil metacrilato), poli(vinil metil éter) y nanopartículas de Au-Cu (PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au-Cu); y además un sistema similar con nanopartículas de Au (PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au). El PVME se adicionó como compatibilizante en base a resultados anteriores [41].

Los materiales compuestos se obtuvieron en forma de películas mediante la técnica de *casting*; en las cuáles se utilizaron las composiciones en peso mostradas en la Tabla 3.1. Las imágenes por SEM tomadas por los autores indicaron que la adición de las nanopartículas mejoró la compactación de las películas, observándose una disminución de su espesor y una reducción del tamaño de las cavidades en su interior, en comparación con aquellas películas que no contenían las nanopartículas [41]. Además, se observó una mejora en la conductividad eléctrica de las películas con nanopartículas (Tabla 3.1) con respecto a las películas de similar composición sin nanopartículas ( $2.5 \times 10^{-5}$  S/cm), mejoría que no fue atribuible a la percolación de las nanopartículas en el interior de la película [41].

**Tabla 3.1** Composiciones y conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de las películas usadas en el estudio de sensibilidad<sup>a</sup>.

Película	Composición (% en peso)					$\sigma$ ( $10^{-3}\text{S/cm}$ )
	PANICIO <sub>4</sub>	PBMA	PVME	Nanopartículas de Au	Nanopartículas de Au-Cu	
PANICIO <sub>4</sub> /PBMA/PVME/Au-Cu	14.0	82.6	1.4	0	2	0.33
PANICIO <sub>4</sub> /PBMA/PVME/Au	14.0	82.6	1.4	2	0	6.24

<sup>a</sup>Adaptado de la Fuente: [128]

### 3.2 Hipótesis

La mejora en las propiedades eléctricas y morfológicas de las películas de PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au-Cu y PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au reportadas [41], permite estudiar su posibilidad de aplicación como sensores conductimétricos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> y evaluar el efecto de la presencia de las nanopartículas sobre la sensibilidad de las mismas.

### **3.3 Experimental**

#### **3.3.1 Materiales**

Los reactivos usados en esta sección del trabajo fueron los siguientes:

14. Peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30%, de *Fermont*
15. Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 30%, de *J. T. Baker*.
16. Ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) al 37%, de *Aldrich*.

Los reactivos no recibieron tratamiento antes de ser usados.

#### **3.3.2 Evaluación de la posibilidad de aplicación de las películas como sensor**

##### **3.3.2.1 Sensibilidad al $\text{H}_2\text{O}_2$**

Los análisis de sensibilidad al  $\text{H}_2\text{O}_2$  se realizaron por un procedimiento similar al descrito en la sección 2.3.4.1. Películas de PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au-Cu y PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au (Tabla 3.1) se sumergieron durante 10 minutos en soluciones acuosas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de diferentes concentraciones y posteriormente, se secaron a temperatura ambiente. Se cuantificó el cambio de resistencia eléctrica antes y después de la inmersión de las películas y se correlacionó con las concentraciones del analito en la solución.

##### **3.3.2.2 Sensibilidad al $\text{NH}_3$**

La sensibilidad al  $\text{NH}_3$  se evaluó mediante un procedimiento similar al descrito en la sección 2.3.4.2. Las películas con nanopartículas (Tabla 3.1) se sumergieron durante un minuto en soluciones acuosas de  $\text{NH}_3$  de concentraciones en el intervalo de 2.56 a 25.6 mM y se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente, se cuantificó el cambio de resistencia eléctrica antes y después de la inmersión de las películas y se correlacionó con las concentraciones del analito en la solución.

### **3.4 Resultados y Discusión**

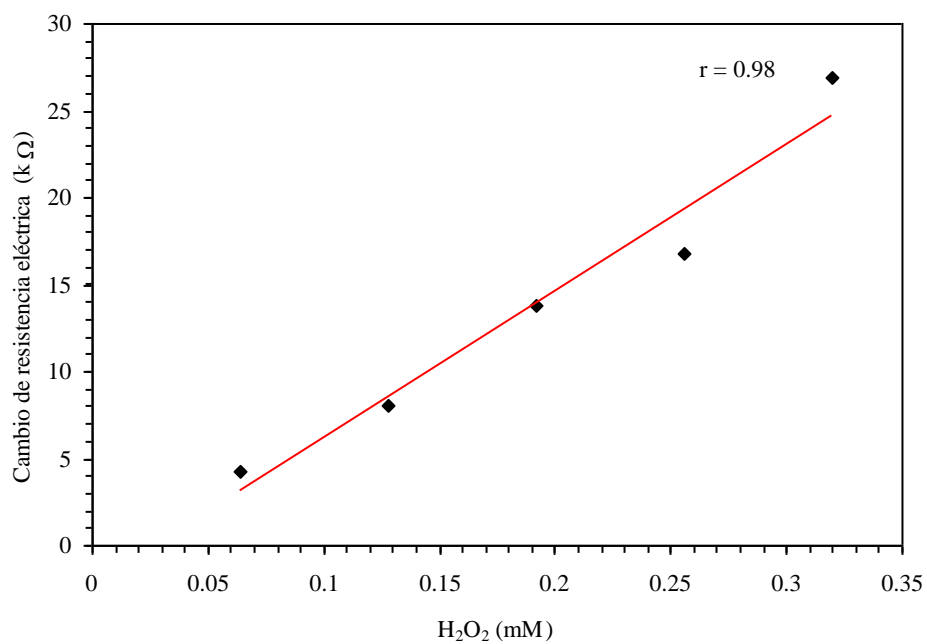
#### **3.4.1 Sensibilidad al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Tal como se explicó en la sección 2.4.4, la exposición de la PANI a soluciones concentradas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> puede provocar degradación irreversible en sus cadenas y una disminución de sus propiedades eléctricas. La película que contiene nanopartículas de Au-Cu (Tabla 3.1) no mostró cambios en su resistencia eléctrica por el contacto de soluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de concentraciones inferiores a 0.32 mM. Por otro lado, la película que contiene nanopartículas de Au (Tabla 3.1) resultó sensible en el intervalo de concentraciones de 0.06 hasta 0.32 mM, encontrándose una dependencia lineal entre los cambios de resistencia y las concentraciones del analito (Figura 3.1). Las concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a las que resultó sensible la película PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au son equivalentes a las que se obtienen del ácido úrico en suero sanguíneo, por lo que esta película tiene una aplicación potencial como sensor químico de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y posible biosensor de ácido úrico en sangre.

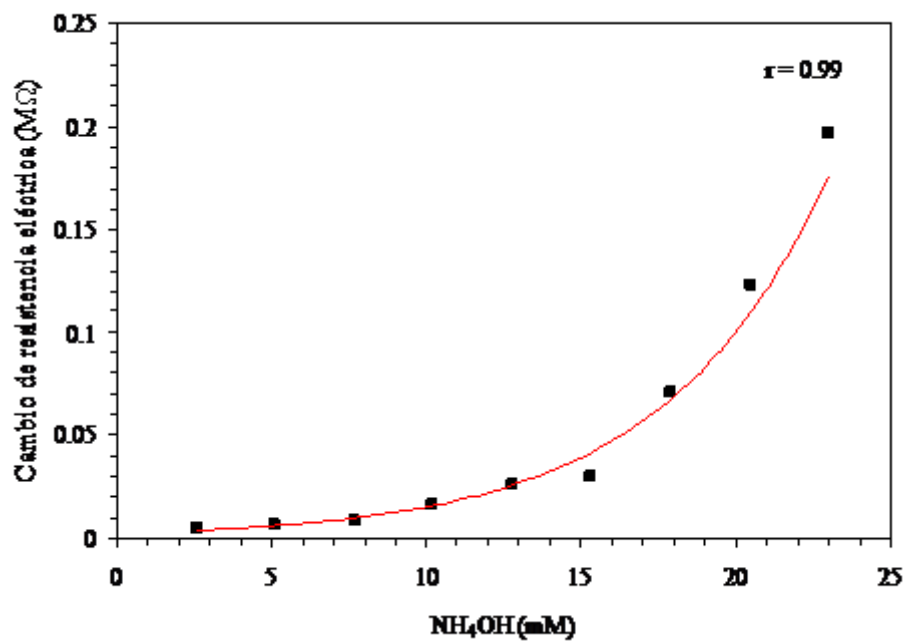
#### **3.4.2 Sensibilidad al NH<sub>3</sub>**

La Figura 3.2 muestra la curva de sensibilidad de la película PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au-Cu (Tabla 3.1) al NH<sub>3</sub> en el intervalo de concentraciones de 2.56 hasta 22.50 mM, en soluciones acuosas. La película muestra una dependencia exponencial entre los cambios de resistencia y las concentraciones de NH<sub>3</sub>. Por otro lado, la película PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au (Tabla 3.1) también muestra una tendencia exponencial en su curva de sensibilidad frente al NH<sub>3</sub> (Figura 3.3), siendo los cambios de resistencia mayores que los detectados en la película que contiene nanopartículas de Au-Cu. En ambos estudios de sensibilidad, la película que con nanopartículas de Au resultó

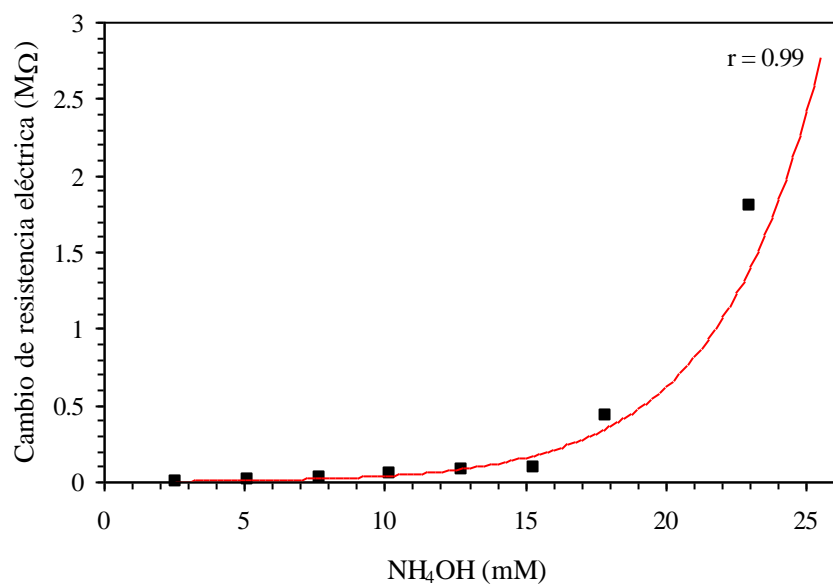




**Figura 3.1** Cambio de resistencia eléctrica de la película PANIClO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au en función de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solución acuosa.



**Figura 3.2** Cambio de resistencia eléctrica de la película  $\text{PANiClO}_4/\text{PBMA}/\text{PVME}/\text{Au-Cu}$  en función de la concentración de  $\text{NH}_3$  en solución acuosa.

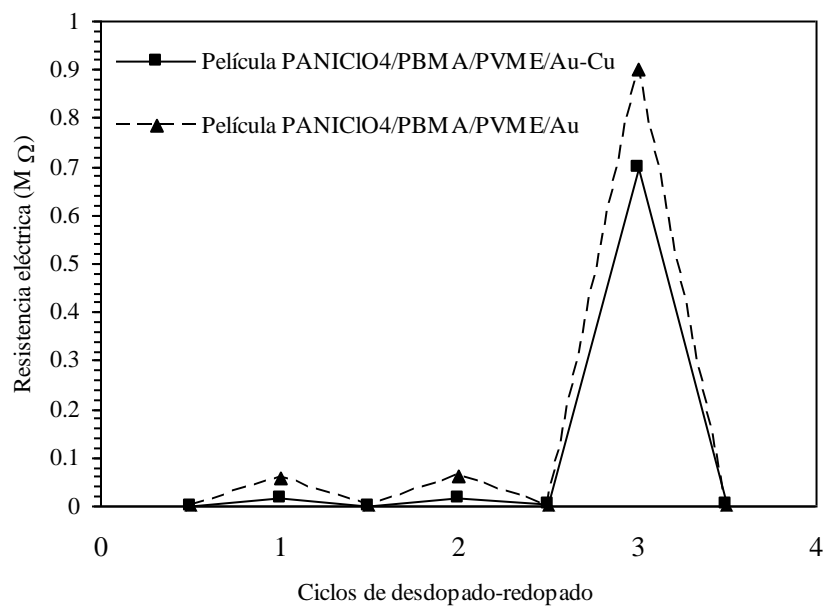


**Figura 3.3** Cambio de resistencia eléctrica de la película PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au en función de la concentración de NH<sub>3</sub> en solución acuosa.

más sensible que la película con nanopartículas de Au-Cu, lo que puede relacionarse con la diferencia de conductividad que presentan ambas películas (Tabla 3.1).

Por otro lado la respuesta sensible al  $\text{NH}_3$  de las películas que no contienen ionómero estudiadas con anterioridad [41], fue más intensa que la obtenida en el presente trabajo para las películas con nanopartículas. Este efecto puede explicarse en base a que la adición de las nanopartículas provoca una mayor compactación de las películas lo cual dificulta la difusión de los iones dopantes. Las películas con nanopartículas resultaron sensibles en el intervalo de concentraciones estudiado, por lo que presentan aplicación potencial como sensor químico de  $\text{NH}_3$  y como posible biosensor de urea en suero sanguíneo (sección 2.4.6).

La posibilidad de reuso de las películas probadas con  $\text{NH}_3$  fue estudiada y los resultados se muestran en la Figura 3.4. Las películas reprodujeron los cambios de resistencia eléctrica observados en los primeros 2 ciclos de desdopado-redopado; posteriormente, a pesar de que los valores iniciales eran recuperados con el redopaje de la película, los cambios por desdopaje se hicieron más pronunciados. La salida y entrada de iones dopantes en la PANI, provocan cambios en su estructura y morfología que pueden alterar su electroactividad, tal como se observó en las películas evaluadas en este trabajo.



**Figura 3.4** Resistencias eléctricas medidas en los ciclos de desdopado<sup>a</sup> y redopado<sup>b</sup> de las películas PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au-Cu y PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au.

<sup>a</sup>Tratamiento con una solución de NH<sub>4</sub>OH (10.22 mM) durante 1 minuto.

<sup>b</sup>Tratamiento con una solución HCl (1M) durante 1 minuto.

### 3.5 Conclusiones

Se evaluó la sensibilidad de las películas de PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au-Cu y PANICIO<sub>4</sub>/PBMA/PVME/Au al H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y al NH<sub>3</sub>. La película que contiene Au-Cu mostró una menor sensibilidad que la película que contiene Au, lo que se relaciona con la diferencia de conductividad entre ambos materiales.

Las películas preparadas con nanopartículas fueron menos sensibles que la película sin nanopartículas previamente estudiada, debido a la dificultad de difusión de los iones dopantes por la mejora en la compactación que se produce al adicionar las nanopartículas.

La película que contiene nanopartículas de Au presenta una potencial aplicación como sensor químico de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>.

Ambas películas pueden ser reutilizadas una vez en las pruebas de sensibilidad de NH<sub>3</sub>.

## CONCLUSIONES GENERALES

La incorporación de polímeros con grupos iónicos en la síntesis química de la polianilina, permite establecer fuertes interacciones entre ambos componentes, lo que se refleja sobre las propiedades eléctricas y térmicas del producto resultante.

La presencia de los ionómeros mejora las propiedades eléctricas y la homogeneidad de los materiales compuestos de polianilina obtenidos por extrusión, debido al efecto dispersante del ionómero.

La presencia del ionómero en los materiales compuestos mejora su resistencia mecánica y disminuye su ductilidad, al mejorar la distribución de los dominios de polianilina en la matriz termoplástica.

Las películas preparadas por extrusión pueden ser aplicadas como sensor químico de  $\text{NH}_3$  y biosensor de urea en suero sanguíneo, siendo el método de sensibilidad propuesto de bajo costo y de simple de operación.

La incorporación de nanopartículas de Au-Cu y Au en películas electroconductoras preparadas por *casting*, disminuye su capacidad de aplicación como sensor químico de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{NH}_3$ , debido a los cambios morfológicos que se producen en las películas por la adición de las nanopartículas metálicas.

## DIRECCIONES FUTURAS

En relación con el presente trabajo de tesis, las líneas de investigación de interés serían:

- Estudiar el mecanismo de conducción eléctrica que se presenta en los materiales compuestos de polianilina, realizando mediciones de conductividad a diferentes temperaturas, correlacionando los datos con las propiedades eléctricas, mecánicas y morfológicas de las películas.
- Síntesis química de partículas poliméricas funcionalizadas recubiertas con polianilina en sistemas coloidales, lo que permitiría obtener partículas con dimensiones y morfologías uniformes, que podrían ser posteriormente procesadas en forma de películas con un umbral de percolación de conductividad bajo.
- Síntesis y estudio de propiedades de polianilina en tamaño nanométrico.
- Preparación y estudio de materiales compuestos a partir de polianilina y termoplásticos funcionalizados, utilizando técnicas de procesamiento térmico-mecánico.
- Estudio de la estabilidad química de la polianilina en diferentes condiciones de humedad, temperatura, ambiente químico, esfuerzos aplicados, entre otros.



## REFERENCIAS

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. H. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 16 (1977) 578.
2. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 1098.
3. E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.*, 36 (1990) 139.
4. G. G. Wallace, G. M. Spinks, P. R. Teasdale, *Conductive Electroactive Polymers*, Technomic Publishing Company, Inc., Pennsylvania, 1997.
5. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
6. J. I. Krowschwitz, *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
7. J. Janata, M. Josowicz, *Nature Mater.*, 2 (2003) 19.
8. C-H. Yang, Y-K. Chih, *J. Phys. Chem. B*, 39 (2006) 19412.
9. Y-S. Lee, B-S. Joo, N-J Choi, J-O. Lim, J-S Huh, D-D. Lee, *Sens. Actuators, B, Chem*, B93 (2003) 148.
10. Y-R. Yeh, H-T. Hsiao, C-G. Wu, *Synth. Met.*, 121 (2001) 1651.
11. N. Kobayashi, S. Uemura, K. Kusabuka, T. Nakahira, H. Takahashi, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 1766.
12. S-A. Chen, K-R. Chuang, C-I. Chao, H-T. Lee, *Synth. Met.*, 82 (1996) 207.
13. A. G. MacDiarmid, F. Huang, *Synth. Met.*, 102 (1999) 1026.
14. W. Jianguo, *Synth. Met.*, 132 (2002) 53.
15. Y. Gupta, K. Hellgardt, R. J. Wakeman, *J. Membr. Sci.*, 282 (2006) 60.
16. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Vinod, *J Membr. Sci.*, 280 (2006) 389.
17. F. Treptow, A. Jungbauer, K. Hellgardt, *J. Membr. Sci.*, 270 (2006) 115.
18. S. Tan, D. Belanger, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 23480.
19. L. V. Lukachova, A. A. Karyakin, E. E. Karyakina, L. Gorton, *Sens. Actuators, B, Chem*, B44 (1997) 356.
20. M. Fabrizio, F. Furlanetto, G. Mengoli, M. M. Musiani, F. Paolucci, *J. Electroanal. Chem.*, 323 (1992) 197.
21. V. Mottaghitlab, B. Xi, G. M. Spinks, G. G. Wallace, *Synth. Met.*, 156 (2006) 796.
22. E. Smela, B. R. Mattes, *Synth. Met.*, 151 (2005) 43.
23. E. Smela, W. Lu, B. R. Mattes, *Synth. Met.* 151 (2005) 25.
24. T. F. Otero, I. Boyano, M. T. Cortes, G. Vazquez, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3719.

25. W. Li, C. L. Johnson, H-L. Wang, *Polymer*, 45 (2004) 4769.
26. B. Qi, W. Lu, B. R. Mattes, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 6222.
27. H. Yan, K. Tomizawa, H. Ohno, N. Toshima, *Macromolecular Materials and Engineering*, 288 (2003) 578.
28. J. Gao, J-M. Sansinena, H-L. Wang, *Synth. Met.*, 135 (2003) 809.
29. K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 71 (1995) 2211.
30. N. Ahmad, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 78 (1996) 103.
31. M. Fahlman, S. Jasty, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1323.
32. A. Talo, P. Passiniemi, O. Forsen, S. Ylaesaari, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1333.
33. P. Li, T. C. Tan, J. Y. Lee, *Synth. Met.*, 88 (1997) 237.
34. A. T. Ozyilmaz, M. Erbil, B. Yazici, *Thin Sol. Films*, 496 (2006) 431.
35. D. Sazou, D. Kosseoglou, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2503.
36. C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101 (2006) 2144.
37. D. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101 (2006) 4372.
38. S. Sathiyarayanan, S. Muthukrishnan, G. Venkatachari, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102 (2006) 3994.
39. M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Malhotra, *Biosens. Bioelectronics*, 17 (2002) 345.
40. Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 71 (2000) 118.
41. M. M Castillo-Ortega, D. E. Rodríguez, J. C. Encinas, M. Plascencia, F. A. Méndez-Velarde, R. Olayo, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 85 (2002) 19.
42. M. G. H. Meijerink, D. J. Strike, N. F. de Rooij, M. Koudelka-Hep, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 68 (2000) 331.
43. A. A. Athawale, M. V. Kulkarni, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 67 (2000) 173.
44. E. Shoji, M. S. Freund, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 3383.
45. H. Hu, M. Trejo, M. E. Nicho, J. M. Saniger, A. García-Valenzuela, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 82 (2002) 14.
46. S. Sukeerthi, A. Q. Contractor, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 2231.
47. P. T. Sotomayor, I. M. Raimundo Jr., A. J. G. Zarbin, J. J. R. Rohwedder, G. O. Neto, O. L. Alves, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 74 (2001) 157.
48. V. Dixit, S. C. K. Misra, B. S. Sharma, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 104 (2005) 90.
49. A. Riul Jr., A. M. Gallardo Soto, S. V. Mello, S. Bone, D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 132 (2003) 109.
50. A. Riul Jr., D. S. dos Santos Jr., K. Wohnrath, R. D. Tommazo, A. C. P. L. F. Carvalho, F. J. Fonseca, O. N. Oliveira Jr., D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso, *Langmuir*, 18 (2002) 239.
51. S. Koul, R. Chandra, S. K. Dhawan, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 75 (2001) 151.

52. M. Narkis, S. Srivastava, R. Tchoudakov, O. Breuer, *Synth. Met.*, 113 (2000) 29.
53. M. Matsuguchi, J. I. G. Sugiyama, Y. Sakai, *Synth. Met.*, 128 (2002) 15.
54. J. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.*, 20 (1840) 453.
55. Lightfoot, *Br. Patent*, 151 (1863).
56. H. Letheby, *J. Am. Chem. Soc.*, 15 (1862) 161.
57. D. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (1917) 747.
58. I. S. Joffe, R. M. Petrikina, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 62 (1930) 1101.
59. T. Yasin, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 10 (1935) 306.
60. J. Bacon, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6596.
61. M. Josefowicz, L. T. Yu, J. Perichon, R. Buvet, *J. Polym. Sci. C*, 22 (1969) 1187.
62. J. Y. Shimano, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 123 (2001) 251.
63. S. Stafström, J. L. Brédas, A. J. Epstein, H. S. Woo, D. B. Tanner, W. S. Huang, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 59 (1987) 1464.
64. A. Varela-Álvarez, J. A. Sordo, G. E. Scuseria, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 11318.
65. A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 125 (2002) 11.
66. S. -J. Su, N. Kuramoto, *Synth. Met.*, 108 (2000) 121.
67. S. Kababya, M. Appel, Y. Haba, G. I. Titelman, A. Schmidt, *Macromol.*, 32 (1999) 5357.
68. C. Yu, J. Zhai, X. Gao, M. Wan, L. Jiang, T. Li, Z. Li, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4586.
69. J. Stejskal, M. Omastová, S. Federova, J. Prokes, M. Trchová, *Polymer*, 44 (2003) 1353.
70. N. A. Lokshin, O. A. Pyshkina, V. B. Golubev, V. G. Sergeev, A. B. Zezin, V. A. Kabanov, *Macromol.*, 34 (2001) 5480.
71. K. Takahashi, K. Nakamura, T. Yamaguchi, T. Komura, S. Ito, R. Aizawa, K. Murata, *Synth. Met.*, 128 (2002) 27.
72. B. A. Deore, I. Yu, P. M. Aguiar, C. Recksiedler, S. Kroeker, M. S. Freund, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3804.
73. E. Segal, R. Tchoudakov, M. Narkis, A. Siegmann, Yen Wei, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 104 (2005) 140.
74. I. D. Norris, M. M. Shaker, F. K. Ko, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 114 (2000) 109.
75. R. Gangopadhyay, A. De, *Synth. Met.*, 132 (2002) 21.
76. R. Faez, I. M. Martin, M. -A. De Paoli, M. C. Rezende, *Synth. Met.*, 119 (2001) 435.
77. J. Fraysse, J. Planes, A. Dufresne, A. Guermache, *Macromol.*, 34 (2001) 8143.

78. J. P. Yang, P. Rannou, J. Planes, A. Pron, M. Nechtschein, *Synth. Met.*, 93 (1998) 169.
79. P. C. Rodrigues, L. Akcelrud, *Polymer*, 44 (2003) 6891.
80. K. Ghanbari, M. F. Mousavi, M. Shamsipur, M. S. Rahmanifar, H. Heli, *Synth. Met.*, 156 (2006) 911.
81. A. R. Hillman, M. A. Mohamoud, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 6018.
82. A. Eftekhari, R. Afshani, *J. Polym. Sci. Part B: Phys.*, 44 (2006) 3304.
83. N. M. Kocherginsky, Z. Wang, *Synth. Met.*, 156 (2006) 558.
84. C-T. Chou, Y-W. Chen, K-T. Kuo, S-M. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92 (2004) 1374.
85. G. Anitha, E. Subramanian, *Sens. Actuators, B, Chem.*, B92 (2003) 49.
86. L. H. C. Mattoso, R. M. Faria, L. O. S. Bulhoes, A. G. MacDiarmid, *Polymer*, 35 (1994) 5104.
87. M-Y. Hua, G-W. Hwang, Y-H. Chuang, S-A. Chen, *Macromol.*, 33 (2000) 6235.
88. P. N. Adams, P. J. Laughlin, A. P. Monkman, A. M. Kenwright, *Polymer*, 37 (1996) 3411.
89. H. V. R. Dias, X. Wang, R. M. G. Rajapakse, R. L. Elsenbaumer, *Chemical Communications*, 9 (2006) 976.
90. S. Tan, H. J. Tieu, D. Belanger, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 14085.
91. Y. Shen, J. Sun, J. Wu, Q. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96 (2005) 814.
92. R. Hirase, T. Shikata, M. Shirai, *Synth. Met.*, 146 (2004) 73.
93. A. Gok, B. Sari, M. Talu, *Synth. Met.*, 142 (2004) 41.
94. M. M. Ayad, M. A. Shenashin, *European Polymer Journal*. 40 (2004) 197.
95. J. Stejskal, R. G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002) 857.
96. Y. Wei, G. -W. Jang, Ch. -Ch. Chan, K. F. Hsuen, R. Hariharan, S. A. Patel, C. K. Whitecar, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 7716.
97. Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, W. W. Focke, *J. Polym. Sci.*, 27 (1989) 2385.
98. Y. Wei, R. Hariharan, S. A. Patel, *Macromol.*, 23 (1990) 758.
99. Y. Wei, K. F. Hsueh, G. -W. Jang, *Polymer*, 35 (1994) 3572.
100. J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, J. Prokes, I. Krivska, E. Tobolková, *Macromol.*, 31 (1998) 2218.
101. M. Inoue, M. M. Castillo-Ortega, M. B. Inoue, *Pure Appl. Chem.*, A34 (1997) 1493.
102. M. M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, J. C. Encinas, M. Pérez-Tello, M-A. De Paoli, R. Olayo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89 (2003) 179-183.
103. N. V. Bhat, N. V. Joshi, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 14 (1994) 151.
104. Z. Jin, Y. Su, Y. Duan, *Synth. Met.*, 122 (2001) 237.

105. P. S. Rao, S. Subrahmanya, D. N. Sathyanarayana, *Synth. Met.*, 128 (2002) 311.
106. M. Inoue, R. E. Navarro, M. B. Inoue, *Synth. Met.*, 30 (1989) 199.
107. M. Inoue, H. Grijalva, M. B. Inoue, M. Iida, T. Asaji, R. Ikeda, D. Nakamura, *Synth. Met.* 41 (1991) 679.
108. M. Inoue, F. Medrano, M. Nakamura, M. B. Inoue, F. Quintus, *J. Mater. Chem.*, 4 (1994) 1811.
109. J. D. Vaughan, *Du Pont Innovation*, 4 (1973) 10.
110. S. Tan, D. Belanger, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 23480.
111. H. Rodríguez-Ríos, S. M. Nuño-Donlucas, J. E. Puig, R. González-Núñez, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91 (2004) 1736.
112. S. M. Nuño-Donlucas, L. M. Díaz-Najera, R. González-Núñez, M. A. Martínez-Rico, J. E. Puig, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66 (1997) 879.
113. K. S. Ho, K. H. Hsieh, S. K. Huang, T. H. Hsieh, *Synth. Met.*, 107 (1999) 65.
114. W. Zheng, M. Angelopoulos, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, *Macromol.*, 30 (1997) 2953.
115. J. Stejskal, M. Trchvá, J. Proles, I. Sapurina, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 4083.
116. A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Química Orgánica*, McGraw-Hill, 1992.
117. J. P. Pouget, M. E. Jósefowicz, A. J. Epstein, X. Tang, A. G. MacDiarmid, *Macromol.*, 24 (1991) 779.
118. M. E. Jósefowicz, A. J. Epstein, J. -P. Pouget, J. G. Masters, A. Ray, Y. Sun, X. Tang, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 41-43 (1991) 723.
119. A. Pud, N. Ogurtsov, A. Korzhenko, G. Shapoval, *Prog. Polym. Sci.*, 28 (2003) 1701.
120. X. Lu, H. Y. Ng, J. Xu, C. He, *Synth. Met.*, 128 (2002) 167.
121. S. Kim, J. M. Ko, I. J. Chung, *Polym. Advanc. Tech.*, 7 (1996) 599.
122. Y. Wang, H. Xie, Y. Cai, J. Guo, *Polym. J.*, 29 (1997) 875.
123. A. Q. Contractor, T. N. Sureshkumar, R. Narayanan, S. Sukeerthi, R. Lal, R. S. Srinivasa, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1321.
124. R. Gangopadhyay, A. De, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 608.
125. J. M. Kinyanjui, D. W. Hatchett, J. A. Smith, M. Josowicz, *Chem. Mater.*, en prensa.
126. Y. Xian, Y. Hu, F. Liu, Y. Xian, H. Wang, L. Jin, *Biosensors and Bioelectronic*, 21 (2006) 1996.
127. T. K. Sarma, A. Chattopadhyay, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 7837.
128. T. Del Castillo-Castro, E. Larios-Rodríguez, Z. Molina-Arenas, M. M. Castillo-Ortega, J. Tanori, *Composites: Part A*, 38 (2007) 107-113.

## ANEXOS

### PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS

1. T. Del Castillo-Castro, E. Larios-Rodriguez, Z. Molina-Arenas, M.M. Castillo-Ortega and J. Tanori, Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites, *Composites: Part A*, 38 (2007) 107-113.
2. T. Del Castillo-Castro, M.M. Castillo-Ortega, I. Villarreal, F. Brown, H. Grijalva, M. Perez-Tello, S.M. Nuño-Donlucas, J.E. Puig, Synthesis and characterization of composites of DBSA-doped polyaniline and polystyrene-based ionomers, *Composites: Part A*, 38 (2007) 639-645.
3. M.M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, V.J. Ibarra-Bracamontes, S.M. Nuño-Donlucas, J.E. Puig and P.J. Herrera-Franco, Conductimetric urea biosensor prepared by extrusion from DBSA-doped polyaniline-poly(styrene-co-potassium acrylate) in a poly(n-butyl methacrylate) matriz, *Sensor and Actuators Part B*, enviado diciembre 2006.

### OTRAS PUBLICACIONES

1. M.M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, J.C. Encinas, M. Perez-Tello, Marco-A. De Paoli and R. Olayo, Electrically conducting polyaniline-PBMA composites films obtained by extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003) 179-183.