



*El saber de mis hijos  
hará mi grandeza*

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

DIVISION DE INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA Y METALURGIA

“Caracterización Espectroscópica, Térmica y  
Morfológica de Mezclas Poliméricas  
Electroconductoras.”

## TESIS

Que para obtener el título de:

**Ingeniero Químico**

Especialidad en Procesos

Presenta:

**Carolina Nafarrete Olivas**

# 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

## RESUMEN

A partir de las síntesis de polianilina y polipirrol conductores dopados con iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) y perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) realizadas en trabajos anteriores, se prepararon películas con poli(n-butil metacrilato) y poli(cloruro de vinilo) carboxilado para la polianilina y polipirrol respectivamente, utilizando poli(vinil etil eter) o poli(vinil metil eter) como compatibilizantes.

Además de la mezclas, sus componentes fueron sometidos a diversas técnicas de caracterización físico química en forma individual.

Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) a películas compuestas por ambos dopantes, con y sin compatibilizante con las distintas concentraciones que se manejaron.

Solamente las películas con polímeros dopados con iones cloruro fueron sometidas a un análisis térmico diferencial (DTA), ya que el perclorato de cobre es explosivo en temperaturas elevadas. En esta etapa pudieron llevarse a cabo las caracterizaciones con las concentraciones requeridas.

Utilizando un espectrómetro infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) se obtuvieron los espectros de ambos polímeros conductores tanto dopados como neutros, así como los correspondientes a las películas en concentraciones diluidas, debido a que en concentraciones mas altas los espectros no podían definirse de manera clara.

# INDICE

	Página
RESUMEN.....	i
CAPITULO I: INTRODUCCION.....	1
OBJETIVOS.....	6
CAPITULO II: Aspectos teóricos.....	7
2.1 Microscopía.....	7
2.1.1 Microscopio electrónico de transmisión.....	7
2.1.2 Microscopio electrónico de barrido.....	8
2.2 Análisis térmico.....	11
2.2.1 Análisis térmico diferencial.....	13
2.3 Espectroscopía.....	16
2.3.1 Espectros de absorción infrarroja.....	16
2.3.2 Vibración molecular.....	17
2.4 Fuerzas moleculares.....	19
2.4.1 Electrostática.....	19
2.4.2 Dipolo-dipolo.....	19
CAPITULO III: MATERIALES Y METODOS.....	22
3.1 Materiales.....	22
3.2 Métodos.....	24
3.2.1 Tratamiento de películas extruidas.....	24
3.2.1.1 Medición de resistencia eléctrica.....	24
3.2.2 Evaporación de solventes.....	25
3.2.2.1 Caracterización morfológica.....	25
3.2.2.2 Caracterización térmica.....	25
3.2.2.3 Caracterización espectroscópica.....	26
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSION.....	27
4.1 Tratamiento de películas extruidas.....	27
4.2 Evaporación de solventes.....	27
4.2.1 Caracterización morfológica.....	27
4.2.2 Caracterización térmica.....	35
4.2.3 Caracterización espectroscópica.....	42

## INDICE (continuación)

CAPITULO IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	55
GLOSARIO.....	57
BIBLIOGRAFIA.....	58

## CAPITULO I INTRODUCCION

Durante las dos décadas pasadas los polímeros conductores han sido estudiados extensamente ya que, comparados con los metales, los polímeros son de peso ligero, flexibles en forma de materiales compuestos y poseen un gran potencial para el desarrollo científico y tecnológico con aplicaciones electrónicas.[1]

De la amplia gama de polímeros conductores, existe un especial interés por la polianilina y el polipirrol debido a la alta conductividad eléctrica y la estabilidad ambiental que poseen en el estado dopado.[2]

En años recientes, importantes investigadores han reportado altos valores de conductividad del pirrol sintetizado por métodos de polimerización electroquímica, polimerización química, polimerización por vapores químicos y polimerización foto-electroquímica [1]. Sin embargo, continúan investigándose métodos para dotar a estos polímeros con mejores o en su caso nuevas propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, etc. así como también mejorar su procesabilidad.

Comúnmente la mezcla entre polímeros no conductores, como los termoplásticos que son fácilmente procesables y los polímeros conductores, es una ruta común para su mejoramiento.

De esta manera se han obtenido gran cantidad de mezclas poliméricas, destacando los materiales compuestos formados por polipirrol y polianilina, los cuales en los últimos años han alcanzado un desarrollo considerable; entre los componentes de estos composites se destacan las fibras de carbón, poli(metil metacrilato), poli(vinil fosfato), ácido poliacrílico, poli(n

vinilimidazol), sílica híbrida, pentóxido de vanadio, policarbonato, poli(etilentereftalato). [3-11]

Además de su síntesis, la caracterización de estas mezclas ha sido un factor importante para su desarrollo; se han realizado estudios que van desde la influencia del agente oxidante, efectos de temperatura y presión, mecanismos de transporte de carga, etc.[9,12-14] con el fin de que estos puedan ofrecer una ayuda para comprender su comportamiento.

Prakash R. Somani y colaboradores pudieron determinar el mecanismo de carga de las mezclas de polianilina/pentóxido de vanadio obtenidos por la adición de polvo de óxido de vanadio(V) en la polimerización de la anilina, con técnicas de caracterización fisicoquímica tales como la espectroscopía FTIR, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis térmico. [9]

E. Larraz y colaboradores estudiaron los cambios estructurales inducidos por el pH en el poly(n metil pirrol) sintetizado electroquímicamente, mediante espectroscopía de FTIR. [15]

De aquí puede entenderse que la caracterización adecuada provee información que permite determinar características y propiedades del material, además de formar antecedentes que fomenten el avance en la investigación tanto de síntesis como de aplicación de estos materiales.

Una de las razones por las cuales las mezclas poliméricas conductoras se están desarrollando actualmente, es debido al potencial que presentan para aplicaciones prácticas y diversas, tales como baterías recargables, membranas de separación de gases, dispositivos electrónicos, biosensores, etc.

En el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora se investiga la preparación de mezclas poliméricas

para una posible aplicación en un biosensor de ácido úrico y urea, que se pretende sea útil en el control de enfermedades tales como preeclampsia, disfunción renal, etc. Para tal propósito, la mezcla en forma de película formará parte de un biosensor, el cual se considera como un receptor biológico acoplado a un transductor eléctrico, donde éste convierte una actividad bioquímica a una actividad eléctrica, ya que el conductor (tanto el polipirrol como la polianilina) disminuye su conductividad eléctrica en presencia de amoníaco y peróxido de hidrógeno,

Para este propósito se han seguido varios métodos de preparación. En de ellos las películas de termoplástico obtenidas por extrusión son polimerizadas por oxidación química, o bien la mezcla de termoplástico con polímero conductor en la tolva del extrusor para obtener la mezcla. Para el primer método se obtuvieron conductividades en el intervalo de  $10^{-3} - 10^5 \Omega^{-1} \square$ , y en el segundo las películas resultaron aislantes.[16]

Otro método con el que se han obtenido valores de conductividad eléctrica en el orden de  $10^{-3} \text{ S/cm}$  ha sido el de evaporación de solventes; aquí la mezcla esta formada por termoplástico-polímero conductor-compatibilizante.[17]

Con este método se han utilizado termoplásticos como el poli(*n* butil metacrilato) en el caso de la polianilina y de poli(cloruro de vinilo carboxilado) para el polipirrol, adicionando poli(vinil etil eter) y poli(vinil metil eter) como compatibilizantes en ambos casos.

Considerando que el dopante es uno de los factores más importantes, el cual puede afectar las propiedades conductoras de los polímeros, los polímeros utilizados en las mezclas se doparon con iones perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ) y con iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ).

Para el caso de los polímeros dopados con perclorato en trabajos previos se han determinado las concentraciones en peso del polímero conductor con las que se obtiene la máxima conductividad a la cual la mezcla resulta sensible al amoníaco y/o al peróxido de hidrógeno.[17,18]

En la Tabla 1 se muestran la composición de la mezcla y la concentración a la que resulta sensible a cada sustancia.

Sin embargo, aun no se dispone de información suficiente que ayude a comprender las razones de el comportamiento de estos sistemas y dar una conclusión de la uniformidad que causa el compatibilizante y de las propiedades eléctricas que modifica, por esto surge la necesidad caracterizar de forma más específica el comportamiento de estas mezclas.

Con este trabajo se pretende caracterizar de manera morfológica con microscopía electrónica de barrido, térmica con análisis térmico diferencial y espectroscópica con espectroscopía infrarroja las películas obtenidas previamente.

Tabla 1. Concentraciones de películas de PAn y PPy dopados con ione perclorato sensibles a peróxido de hidrógeno y amoniaco.

Mezcla	Dopante	% en Peso del Conductor	Sensibilidad
PPy PVCc PVME	$\text{ClO}_4^-$	13%	$\text{H}_2\text{O}_2$
PPy PVCc PVEE	$\text{ClO}_4^-$	13%	$\text{NH}_3$
PAn PBMA PVME	$\text{ClO}_4^-$	33%	$\text{H}_2\text{O}_2$
PAn PBMA PVEE	$\text{ClO}_4^-$	33%	$\text{H}_2\text{O}_2$
PAn PBMA PVME	$\text{ClO}_4^-$	13%	$\text{NH}_3$
PAn PBMA PVEE	$\text{ClO}_4^-$	13%	$\text{NH}_3$

## Objetivo General

Preparar y caracterizar películas de mezclas poliméricas conductoras de polianilina o polipirrol con termoplásticos y compatibilizantes.

## Objetivos Particulares

1. Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido de las películas.
2. Caracterización térmica por análisis térmico diferencial de polianilina, polipirrol, termoplásticos y películas compuestas dopadas con cloruro.
3. Caracterización espectroscópica por espectroscopia de absorción infrarroja de polianilina y polipirrol neutros y dopados con iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) y perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), así como de las películas obtenidas.

## CAPITULO II

### ASPECTOS TEORICOS

#### 2.1 Microscopía

Ya que la microscopía se entiende como la tecnología que implica el uso y la aplicación de los microscopios [19], es conveniente mencionar algunos de los diferentes tipos que existen; además de los simples y compuestos, entre ellos se encuentran:

- Microscopio de contraste de fase, que varía el contraste de imagen utilizando diferencias de absorción de los rayos del sistema óptico.
- Microscopio de polarización, que utiliza luz polarizada para observar sustancias birrefringentes.
- Ultramicroscopio, que permite observar objetos sobre fondo oscuro, aprovechando los rayos que son reflejados por partículas y objetos sobre los que se recolecta la observación y desechando los que se penetran directamente. [20]
- Microscopio electrónico de barrido, que estudia en alta resolución las superficies de sólidos desarrollando una imagen topográfica de las características del material.

Para comprender el funcionamiento del microscopio electrónico de barrido, es necesario conocer el funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión.

##### 2.1.1 Microscopio electrónico de transmisión

Este es un equipo que se basa en las características ondulatorias de los electrones, el cual es en muchos aspectos similar al microscopio compuesto ordinario [21].

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadores, lente objetiva, lente intermedia y lente proyectora [22].

El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico; las demás lentes son electromagnéticas. Como se puede observar en la Figura 1, existe una fuerte analogía en los procesos de formación de imágenes de los microscopios electrónicos y ópticos

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, transmitidos y rayos x característicos.

La Figura 2 muestra esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se originan. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido.

### **2.1.2 Microscopio electrónico de barrido**

Este es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución la superficie de los sólidos. En este aspecto, pudiera ser considerado como el microscopio óptico, donde el primero posee una resolución y profundidad de foco mayores. Si esto fuera todo, aun así el microscopio electrónico de barrido presentaría mayores ventajas que el microscopio óptico debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos y que nos permiten mayor información

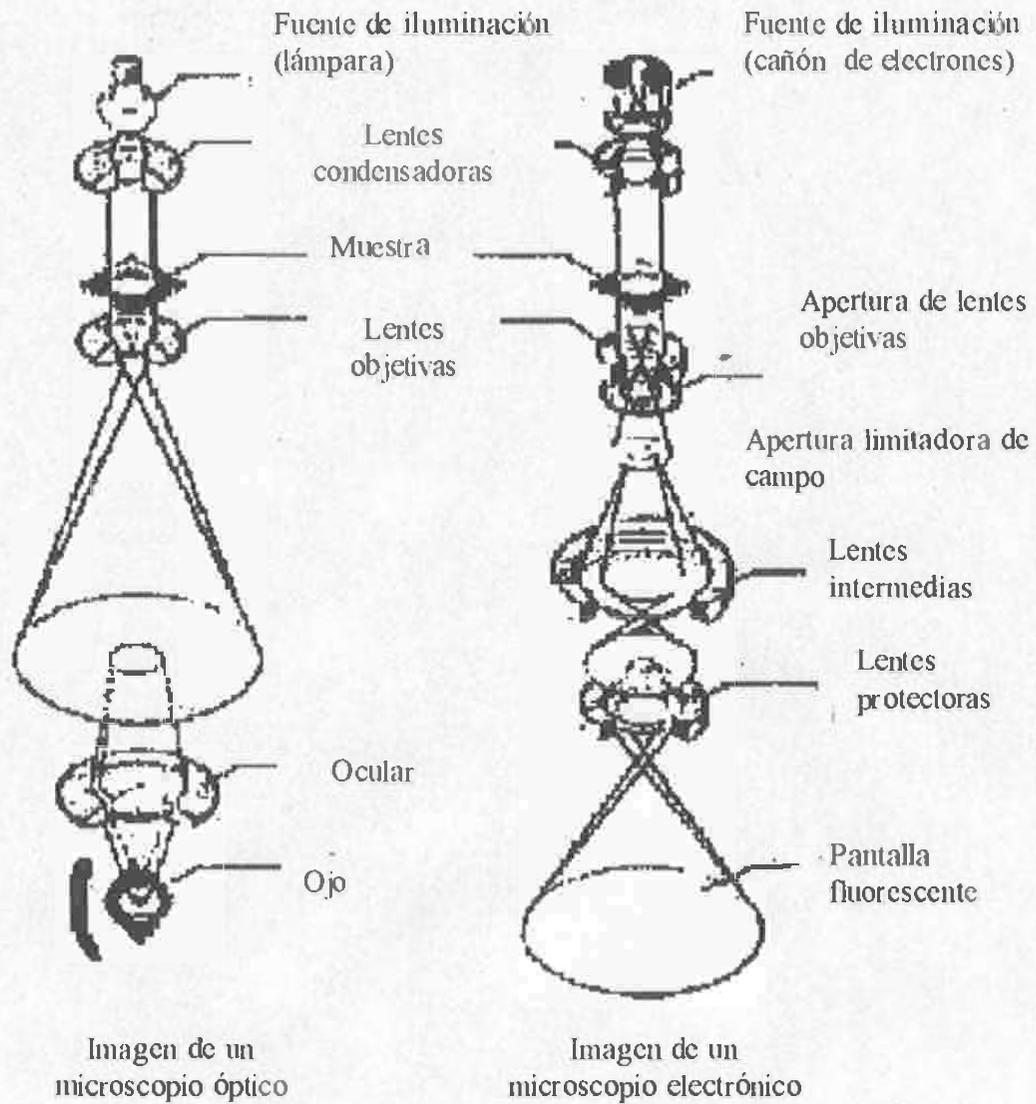


Figura 1. Comparación del proceso de formación de la imagen entre un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión

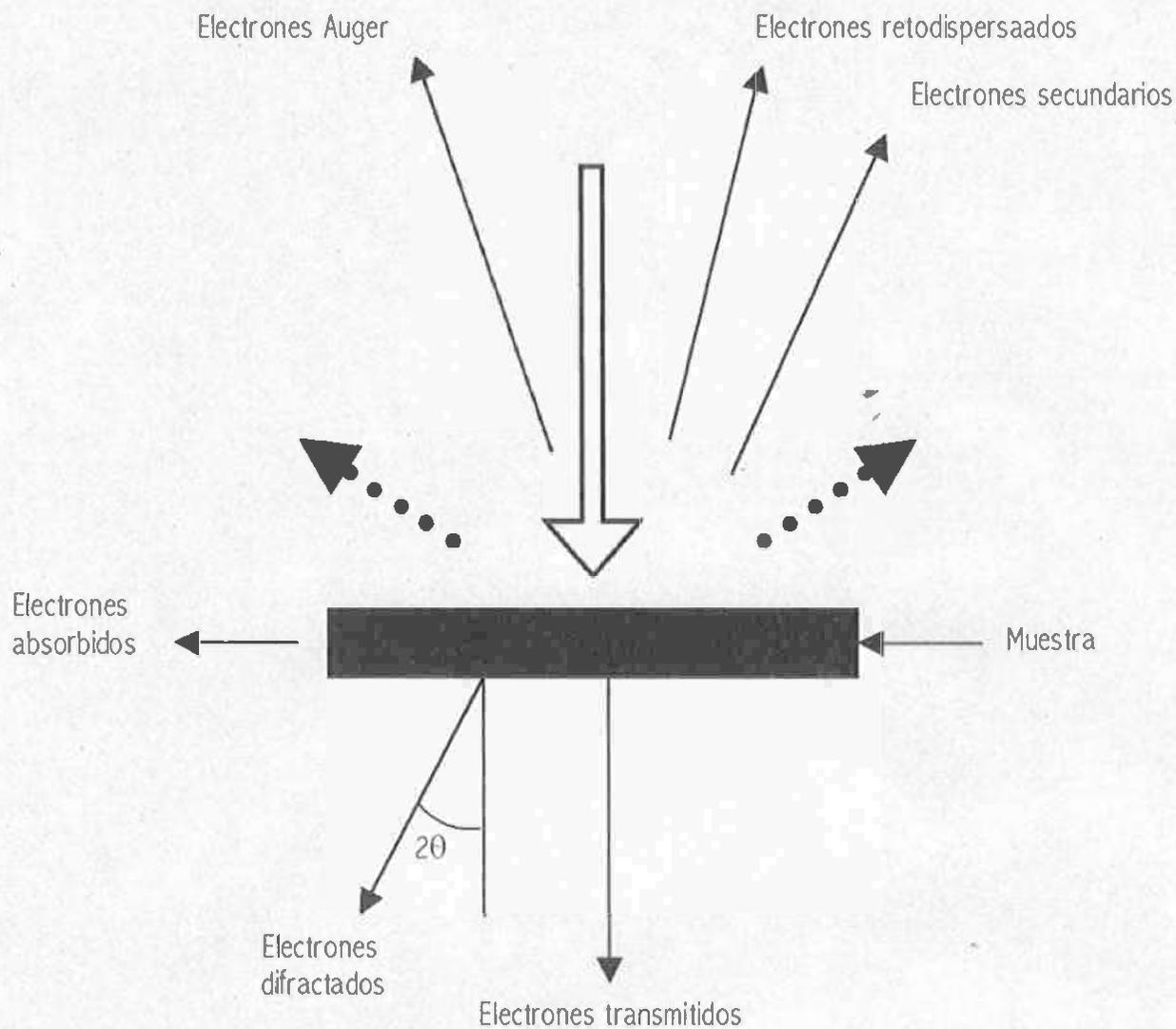


Figura 2. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico en la muestra

sobre la orientación cristalina, la composición química, la estructura magnética o el potencial eléctrico del material en información, entre otros.

El microscopio electrónico de barrido tiene un funcionamiento diferente respecto al microscopio electrónico de transmisión. Está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto en ella.

Este proceso puede ser ilustrado con la ayuda de la Figura 3. Supóngase que tenemos una superficie la cual bombardeamos con electrones. Los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de TV). De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si repetimos esta operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta.

Por lo tanto la imagen en la pantalla de televisión de microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.[ 23]

## **2.2 Análisis térmico**

El análisis térmico está definido por la Confederación Internacional de Análisis Térmico (ICTA) como toda técnica en la cual las propiedades físicas de una sustancia y /o de sus productos de reacción son medidas como una función de la temperatura mientras el material es sometido a un programa de temperatura controlada.

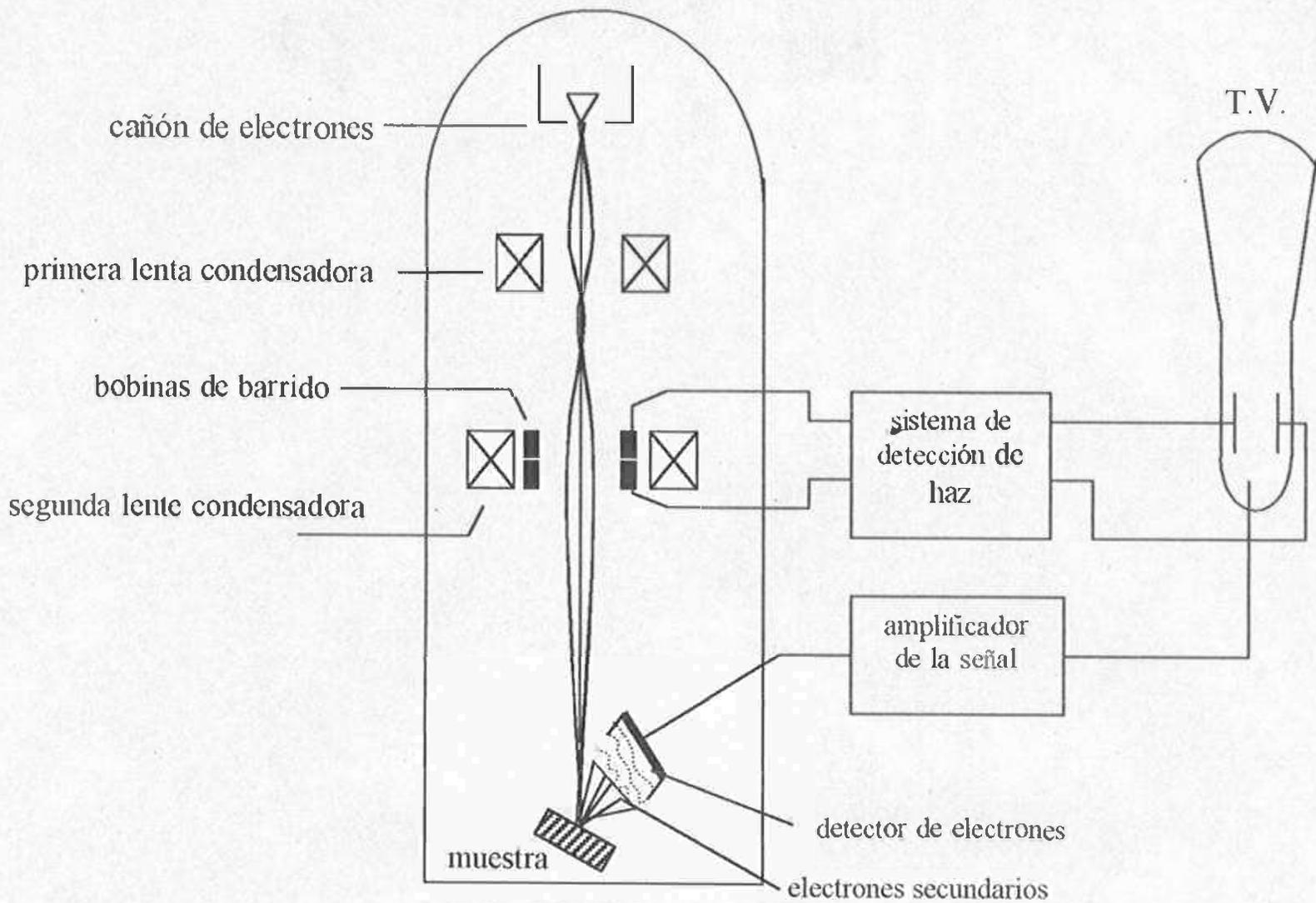


Figura 3. Modo de formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido

El análisis térmico es llevado a cabo en sistemas de fase condensada, por ejemplo, sólidos, cristales, líquidos y soluciones; solamente algunas de las técnicas utilizadas en la mayoría de los experimentos son reportadas en la literatura como análisis térmico. Entre ellas se encuentran:

- Termogravimetría (TGA), que representa el cambio de peso, es decir, el cambio de masa.
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC) o análisis térmico diferencial (DTA) que reportan los cambios energéticos en la muestra cuando se someten a un programa de temperatura controlado.

La mayoría de los métodos, técnicas básicas y análisis de datos usados en el análisis térmico son igualmente aplicables para cualquier material ya sea orgánico ó inorgánico. Sin embargo, existen importantes diferencias en el comportamiento térmico entre los polímeros y otras sustancias. Estas diferencias influyen en el diseño de los procedimientos de análisis térmico así como en la interpretación de resultados experimentales.[23]

### 2.2.1 Análisis térmico diferencial

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el material de referencia se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra  $T_s$  aumenta linealmente con el tiempo. Se mide la diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la muestra y el material de referencia  $T_r$  ( $\Delta T = T_r - T_s$ ) y se

gráfica contra la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial.

La Figura 4 muestra un esquema del horno de un analizador térmico diferencial. Unos pocos miligramos de muestra (S) y de sustancia de referencia inerte (R) se introducen en pequeños portamuestras, que se colocan sobre termopares para la muestra y la referencia en un horno calentado eléctricamente. El material de referencia es una sustancia inerte tal como la alúmina, carburo de silicio, cuentas de vidrio, o el crisol vacío.

El potencial de salida  $E_s$  del termopar de la muestra pasa a un microordenador que controla la corriente de entrada al horno de tal manera que la temperatura de la muestra aumenta linealmente y a una velocidad predeterminada.

La señal del termopar de la muestra se convierte también a temperatura,  $T_s$  y se registra entonces como la abscisa del termograma diferencial. La salida a través de los termopares de la muestra y de la referencia  $\Delta E$  se amplifica y se convierte en la diferencia de temperatura  $\Delta T$ , que se utiliza como ordenada del termograma.

Generalmente, las cámaras de la muestra y de la referencia en un aparato térmico diferencial están diseñadas para permitir que circule un gas inerte, tal como nitrógeno, o un gas reactivo, tal como oxígeno o aire.

Esta técnica encuentra amplia utilización en la determinación del comportamiento térmico y de la composición de productos naturales y manufacturados, en el estudio y caracterización de polímeros así como en estudios de del comportamiento térmico de especies inorgánicas además de la obtención de diagramas de fases y el estudio de transiciones entre fases, entre otras aplicaciones.[25]

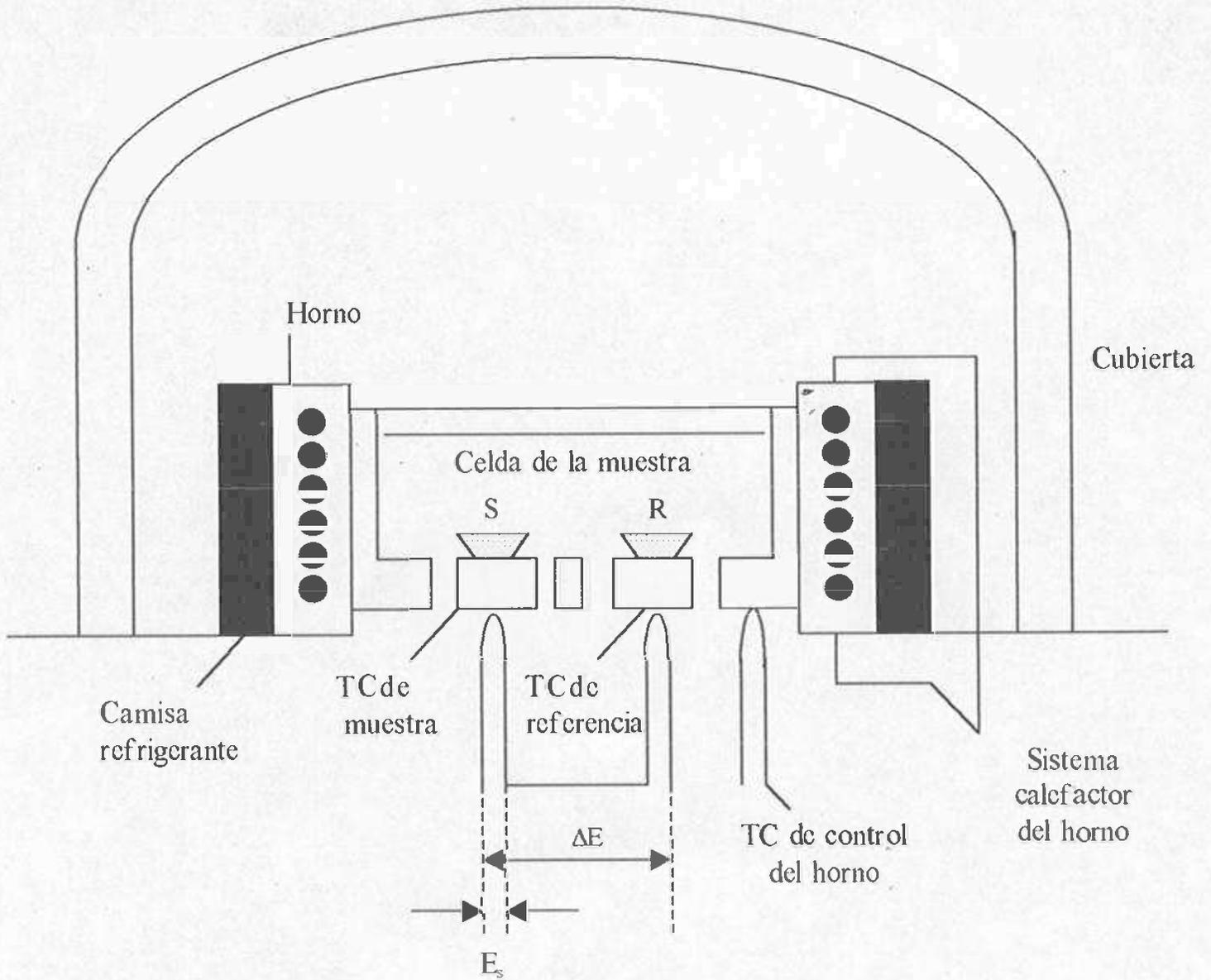


Figura 4. Esquema típico de un analizador térmico diferencial

## 2.3 Espectroscópía

Es la rama de la fisicoquímica que se encarga de estudiar los espectros; este estudio va desde los métodos y técnicas para la obtención de los espectros, ayudado por otras ciencias, hasta la medida e interpretación, tanto bajo el punto de vista macroscópico como de la estructura atómica y molecular de la materia.

De la definición anterior se puede decir entonces, que el espectro de una sustancia es el resultado de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En este sentido, un espectro es una representación de la distribución de la intensidad de la radiación electromagnética que ha sido emitida o absorbida por una muestra de una sustancia en función de la longitud de onda de dicha radiación

Existen espectros de emisión y absorción: los espectros de emisión se obtienen comunicando energía suficiente a la muestra objeto de estudio, para que emita radiación electromagnética cuya intensidad para cada longitud de onda se registra en función de ésta. Los espectros de absorción se obtienen irradiando la muestra de una sustancia con una radiación continua y analizando mediante el espectrómetro la intensidad de radiación que ha sido absorbida a cada longitud de onda, la cual se registra gráficamente como espectro. [ 26]

### 2.3.1 Espectros de absorción infrarroja

Una molécula orgánica absorbe la radiación infrarroja con frecuencias menores de aproximadamente  $100\text{ cm}^{-1}$  y la convierte en energía de rotación molecular. La absorción es cuantificada, siendo así un espectro de rotación molecular de líneas discretas.

Una molécula orgánica absorbe la radiación infrarroja en la gama de aproximadamente  $10,000 - 100 \text{ cm}^{-1}$  y la convierte en energía de vibración molecular. Esta absorción también se cuantifica, pero el espectro de vibración aparece como bandas y no como líneas, debido a que un cambio de energía vibracional simple va acompañado de varios cambios de energía rotacional.

Son estas bandas de energía vibracional-rotacional, particularmente las que se presentan entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  y  $600 \text{ cm}^{-1}$ , las que son de nuestro interés. La longitud de onda de la absorción depende de las masas relativas de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos. Las posiciones de banda de los espectros de infrarrojo se presentan ya sea como longitudes de onda o como números de onda.[27]

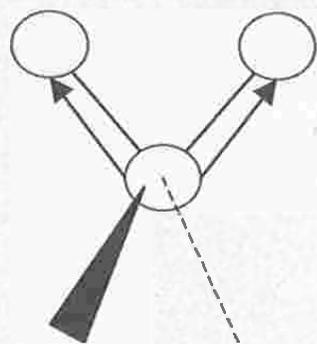
### 2.3.2 Vibración molecular

Una molécula no es una asociación rígida de átomos; puede compararse a un sistema de esferas de diferentes masas representando a los átomos de las moléculas y resortes de longitudes variables corresponden a los enlaces químicos de la misma.

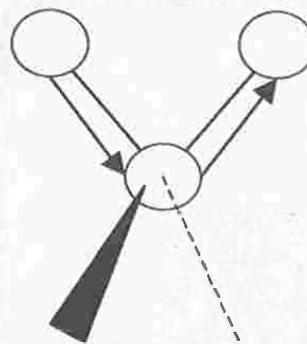
Hay dos clases fundamentales de vibraciones para las moléculas: estiramiento, en la cual la distancia entre dos átomos aumenta o disminuye, pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace; y deformación, en la cual la posición de los átomos varía en relación al eje original. [28]

Algunas de las vibraciones de estiramiento y de deformación que pueden existir dentro de una molécula se ven de forma esquemática en la Figura 5.

Las vibraciones de deformación generalmente necesitan menor energía y ocurren en números de onda menor que las vibraciones de

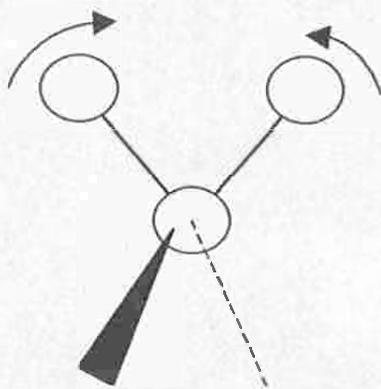


Simétrica

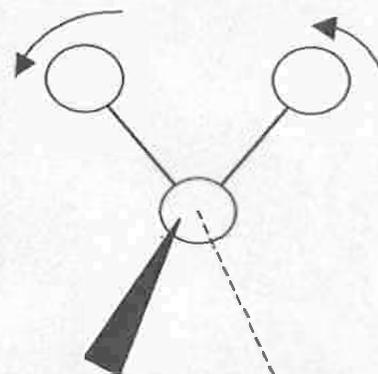


Asimétrica

(a)



Tijera



Sacudida

(b)

Figura 5. Vibraciones de grupos de átomos  
(a) Vibraciones de Estiramiento (b) Vibraciones de Deformación

estiramiento. Estas vibraciones dependen de la fuerza de los enlaces. El triple enlace es mas fuerte que el doble enlace, que a su vez es más fuerte que el simple enlace.

## **2.4 Fuerzas moleculares**

Son fuerzas atractivas que se presentan entre moléculas o entre iones y moléculas; sin este tipo de interacciones, todas las sustancias serian ideales

### **2.4.1 Electroestática**

Muchos compuestos orgánicos están formados por iones unidos mediante enlaces iónicos. Los iones son átomos o grupos de átomos que tienen una carga eléctrica. Desde el punto de vista tradicional, los enlaces electrovalentes se forman mediante la transferencia de electrones del átomo mas metálico al menos metálico. En el caso de elementos de número atómico pequeño, el átomo receptor acepta suficiente número de electrones para completar su capa de valencia. Desde el punto de vista de los orbitales, algunos elementos completan aquellos de sus orbitales atómicos que tienen un solo electrón, a expensas de un elemento más metálico que tiene tendencia a perder sus electrones. Así, el orbital atómico adquiere un segundo electrón pero sin formar un orbital molecular, sino aceptando simplemente el electrón. La fuerza de unión entre los dos iones que se forman se debe a la atracción entre la carga positiva de un ion y la negativa del otro.

### **2.4.2 Dipolo-Dipolo**

Excepto en un gas muy disperso, las moléculas ejercen atracciones y repulsiones entre sí. Estas proceden fundamentalmente de interacciones moleculares dipolo-dipolo.

Las moléculas no polares se atraen entre sí mediante interacciones débiles dipolo-dipolo llamadas fuerzas de London, que surgen como consecuencia de dipolos inducidos en una molécula por otra. En este caso, los electrones de una molécula son débilmente atraídos hacia el núcleo de la otra, pero entonces los electrones de ésta son repelidos por los electrones de la primera; el resultado es una distribución desigual de la densidad electrónica, y en consecuencia un dipolo inducido.

Las diferentes interacciones dipolo-dipolo (atractivas y repulsivas) se denominan conjuntamente fuerzas de van der Waals. La distancia entre moléculas juega un papel importante en la intensidad de dichas fuerzas. Se llama radio de van der Waals a la distancia en que la fuerza atractiva es máxima. Cuando dos átomos se aproximan a distancias más cortas que el radio se desarrollan fuerzas repulsivas entre los núcleos y entre las capas electrónicas. Cuando la distancia entre las moléculas es superior al radio de van der Waals, las fuerza atractivas entre las moléculas disminuyen.[29]

Un tipo de atracción dipolo-dipolo particularmente fuerte es el enlace por puente de hidrógeno, en el cual un átomo de hidrógeno sirve como puente entre dos átomos electronegativos, sujetando a uno con un enlace covalente y al otro con fuerzas puramente electrostáticas.

Cuando el hidrógeno se encuentra unido a un átomo muy electronegativo, la nube electrónica se distorsiona considerablemente hacia éste, exponiendo el núcleo del hidrógeno. La fuerte carga positiva del escasamente protegido núcleo de hidrógeno es atraída por la carga negativa del átomo electronegativo de una segunda molécula. Esta atracción tiene una fuerza de unas 5 kcal/mol, por lo que es mucho más débil que el enlace covalente (unas 50-100 kcal/mol) que lo mantiene unido al primer átomo

electronegativo; es sin embargo, bastante más fuerte que otras atracciones dipolo-dipolo [30].

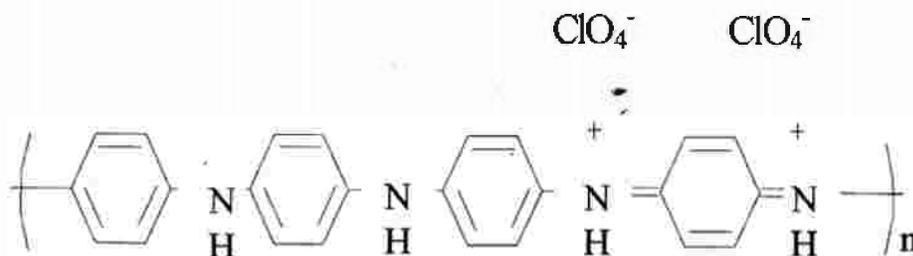
Para que un enlace de puente de hidrógeno sea importante, los enlaces electronegativos deben ser con el flúor, oxígeno, nitrógeno, ya que un hidrógeno es suficientemente positivo si se enlaza a cualquiera de estos, ya que son los más electronegativos y su efectividad especial se debe a la carga negativa concentrada en sus átomos pequeños, aunque también podría existir interacción si el átomo adyacente fuera cloro o azufre; la diferencia es que este sería muy débil.[31]

## CAPITULO III

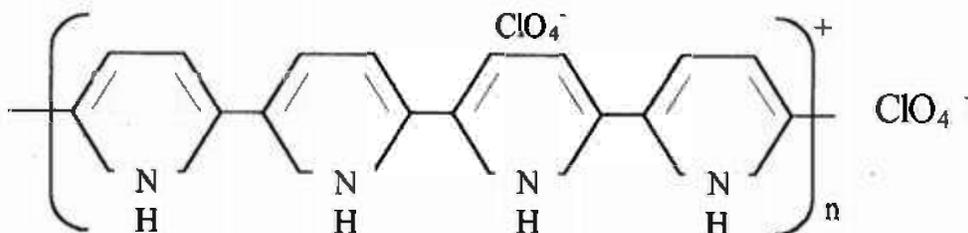
### MATERIALES Y METODOS

#### 3.1 Materiales

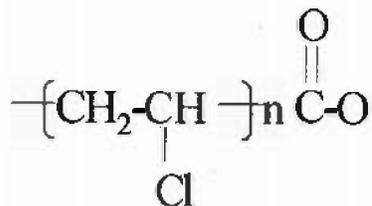
- Anilina, marca MERCK
- Polianilina perclorato



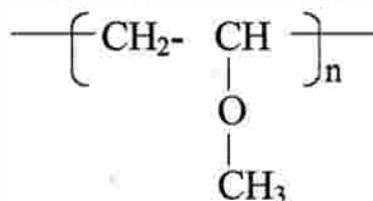
- Perclorato de cobre hexahidratado, Aldrich Chemical Company, Inc.
- Acetonitrilo, marca MERCK
- Pirrol, marca MERCK
- Polipirrol perclorato



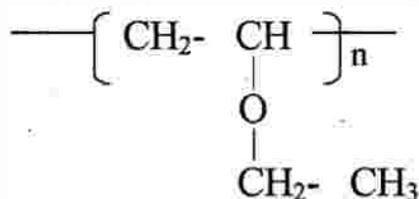
- Poli(cloruro de vinilo) carboxilado, Scientific Polymer Products, Inc.



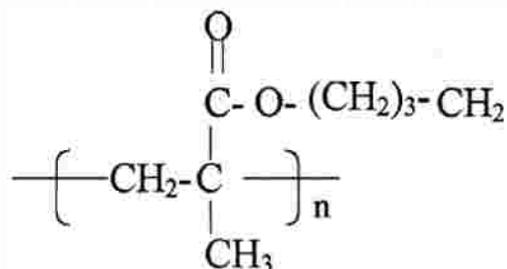
- Poli(vinil metil éter), Aldrich Chemical Company, Inc.



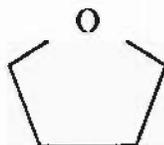
- Poli(vinil etil éter), Aldrich Chemical Company, Inc.



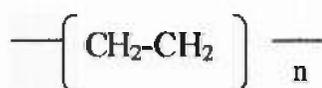
- Poli(n-butilmetacrilato), Scientific Polymer products, Inc.



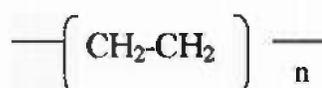
- Tetrahidrofurano, EM Science



- Polietileno de alta densidad



- Polietileno de baja densidad



- Persulfato de amonio
- Cloruro Férrico
- Tetracloruro de Carbono

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Tratamiento de películas extruídas

Este método consistió en sumergir la película de termoplástico extruída en una solución de solvente/monómero y posteriormente sumergirla en el agente oxidante, para lograr una polimerización en la superficie de la película.

Los monómeros que se utilizaron fueron anilina y pirrol; para la polimerización de la anilina se utilizó persulfato de amonio como agente oxidante y para el pirrol cloruro férrico. Para el PBMA se utilizó agua como solvente con una relación agua:monómero de 4: 0.1, y tetracloruro de carbono con una relación  $\text{CCl}_4$ :monómero de 2:1 para HDPE y LDPE; se variaron los tiempos de contacto de las películas con las distintas soluciones.

#### 3.2.1.1 Medición de resistencia eléctrica

Se recortó una porción de la película con área de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  que se hizo contactar con los electrodos que, conectados al multímetro miden la resistencia eléctrica de superficie. Se utilizó un multímetro digital marca Proam modelo 602-040 con un rango de medición de resistencia eléctrica de  $1 \Omega$  a  $200 \text{ M}\Omega$ .

### **3.2.2 Evaporación de solventes**

Se realizó la disolución del PVCc en tetrahidrofurano (THF) con agitación magnética; por otra parte se mantuvo en agitación una mezcla de THF con el compatibilizante y el polímero dopado con iones cloruro. Posteriormente al unir ambas mezclas se continuó con la agitación. La mezcla final se depositó en un molde para que al evaporarse el solvente quedara la película con la forma de el molde.

Solamente se prepararon películas para el caso de los polímeros con cloruro debido a que las películas con perclorato se habían preparado en trabajos anteriores [17-18]. En la siguiente etapa se utilizaron las películas con ambos dopantes excepto en el caso de la caracterización térmica que se realizó solo a las películas con cloruro ya que el perclorato de cobre(I) puede resultar explosivo en altas temperaturas.

#### **3.2.2.1 Caracterización morfológica.**

Se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5410 LV. Una muestra de película delgada se colocó sobre un soporte de oro de tal manera que pudieran observarse todas las superficies de las película. Las micrografías que corresponden a los polvos de polímeros dopados se cubrieron con oro para evitar que la muestra se cargara de electrones.

#### **3.2.2.2 Caracterización térmica**

Se realizó en un analizador térmico diferencial marca Perkin Elmer modelo DTA 7. Una pequeña porción de película se colocó en el portamuestra sobre una cantidad de alumina y seleccionando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min se dejó correr el programa hasta una temperatura superior de los 200 °C.

### 3.2.2.3 Caracterización espectroscópica

Se llevo a cabo en un espectrómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo 1600, aquí las películas tuvieron que ser diluidas de sus concentraciones iniciales, para lograr espectros claros; estas se colocaron en un soporte frente a la fuente de radiación del aparato. Los espectros de los polvos dopados y neutros se obtuvieron al mezclar una parte del polímero con cien partes de KBr y compactar esta mezcla en una pequeña prensa para obtener un pastilla que también se colocó en un soporte frente la fuente de radiación.

## CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Tratamiento de películas extruidas

La resistencia eléctrica de superficie de las películas tratadas no pudo ser detectada por el multímetro en ninguno de los casos como se ilustra en las Tablas 2-7. Lo anterior pudo deberse a varios factores, uno es que la superficie polimerizada que se logró haya sido muy delgada y otro más pudo ser que la resistencia eléctrica que presentaron estas películas haya sido tan grande que el aparato utilizado no alcanzó a determinarla, ya que límite es de el orden de mega ohms ( $M\Omega$ ).

En el caso de estos materiales se conocían ya las relaciones de monomero/solvente a las que se presenta una resistencia eléctrica aceptable, por lo que se procedió a disminuir la cantidad de monómero para conocer a partir de que cantidad de monómero se presenta la menor resistencia de superficie posible. Por lo tanto, esta parte del trabajo fue una optimización de la técnica de preparación ya reportada.

### 4.2 Evaporación de solventes

#### 4.2.1 Caracterización morfológica

La Figura 6 presenta las micrografías obtenidas en el caso de la polianilina perclorato; en 6(a) puede observarse que este polímero dopado en forma de polvo se presenta como pequeños agregados de moléculas de tamaño homogéneo, de una manera muy similar al caso que se observa en 6(b) donde se presenta la películas de la mezcla compuesta por el termoplástico y el conductor; aquí no se observa una apreciable disminución en el tamaño de estos agregados, pero al añadirse el

Tabla 2. Tratamiento: anilina con películas de PBMA

Relación agua/anilina	Tiempo agua/anilina (min)	Tiempo $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1.5 M (min)	Resistencia $\Omega$
4/0.1	2	5	$\infty$
4/0.1	3	5	$\infty$
4/0.1	5	3	$\infty$
4/0.2	2	5	$\infty$

Tabla 3. Tratamiento: pirrol con películas de PBMA

Relación agua /pirrol	Tiempo agua/pirrol (min)	Tiempo $\text{FeCl}_3$ 3M (min)	Resistencia $\Omega$
4/0.1	2	3	$\infty$
4/0.1	2	5	$\infty$
4/0.1	5	2	$\infty$
4/0.1	3	2	$\infty$
4/0.2	2	5	$\infty$

Tabla 4. Tratamiento: anilina con películas de HDPE

Relación CCl <sub>4</sub> / Anilina	Tiempo CCl <sub>4</sub> /anilina (min)	Tiempo (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 1.5 M (min)	Resistencia Ω
2/1	5	5	∞
2/1	5	10	∞
2/1	5	15	∞
2/1	10	5	∞
2/1	15	5	∞
2/1	10	10	∞

Tabla 5. Tratamiento: pirrol con películas de HDPE

Relación CCl <sub>4</sub> / Pirrol	Tiempo CCl <sub>4</sub> /pirrol (min)	Tiempo FeCl <sub>3</sub> 3M (min)	Resistencia Ω
2/1	5	5	∞
2/1	5	10	∞
2/1	5	15	∞
2/1	10	5	∞
2/1	15	5	∞
2/1	10	10	∞

Tabla 6 Tratamiento: anilina con películas de LDPE

Relación CCl <sub>4</sub> / Anilina	Tiempo CCl <sub>4</sub> /anilina (min)	Tiempo (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 1.5 M (min)	Resistencia Ω
2/1	5	5	∞
2/1	5	10	∞
2/1	5	15	∞
2/1	10	5	∞
2/1	15	5	∞
2/1	10	10	∞

Tabla 7. Tratamiento: pirrol con películas de LDPE

Relación CCl <sub>4</sub> / Pirrol	Tiempo CCl <sub>4</sub> /pirrol (min)	Tiempo FeCl <sub>3</sub> 3M (min)	Resistencia Ω
2/1	5	5	∞
2/1	5	10	∞
2/1	5	15	∞
2/1	10	5	∞
2/1	15	5	∞
2/1	10	10	∞

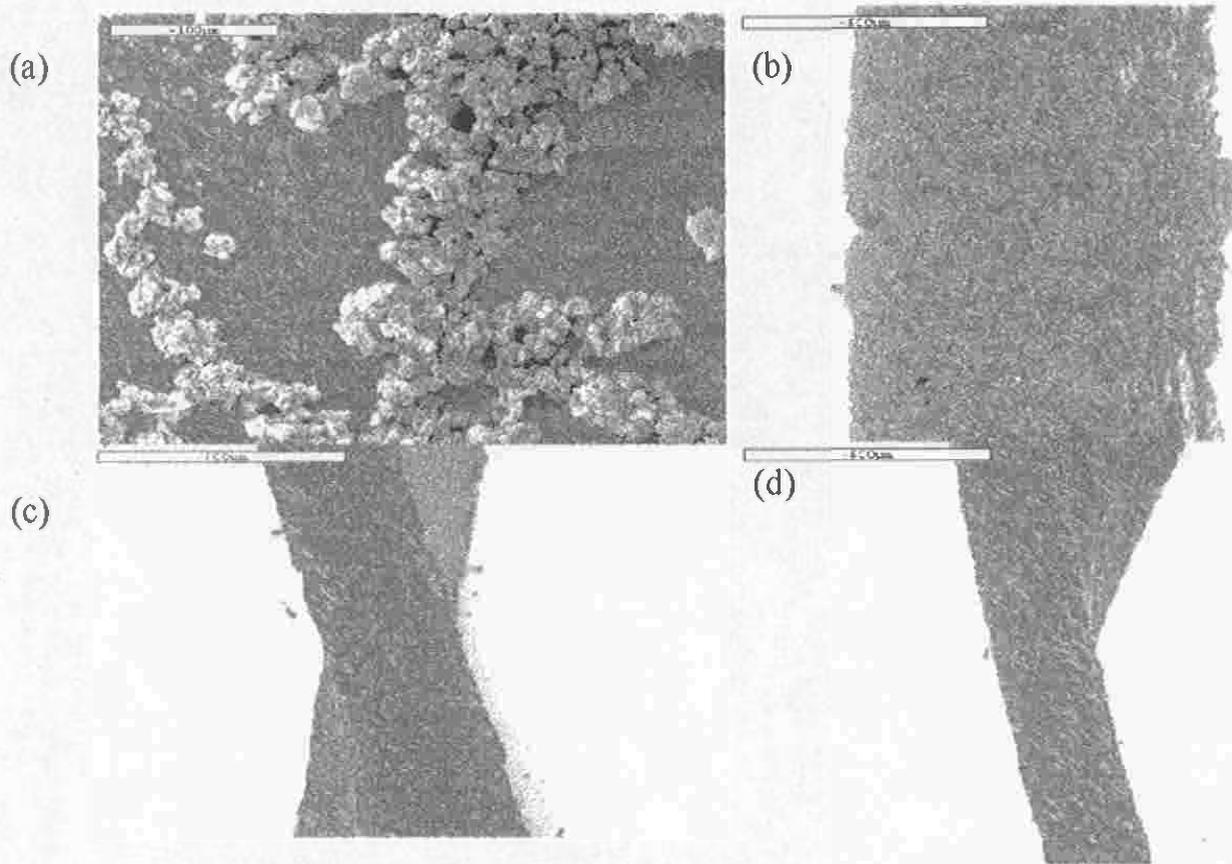


Figura 6 Micrografías de (a) polvo de PAN ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> y películas de PBMA / PAN ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 33% x 100: (b) sin compatibilizante (c) con PVME (d) con PVEE

compatibilizante, este cambia por completo la imagen que se obtiene de estas mezclas tal como lo ilustran 6(c) y 6(d) en donde la película presenta un notable compactamiento que no permite visualizar los agregados de moléculas como en los casos anteriores, aun así se observa un espesor menor en la película que contiene PVEE 6(d), que en el caso del PVME 6(c).

Para el caso del polvo de polianilina cloruro los agregados moleculares se observan dispersos y no homogéneos (Figura 7a); al observar la micrografía 7(b) que corresponde a la película compuesta solo por el conductor y el termoplástico, pueden notarse bordes en la superficie superior, pero al observarse la película físicamente, se observan los mismos bordes por la parte superior y una superficie lisa y transparente que corresponde al termoplástico, lo anterior explica el delgado espesor que aparenta esta imagen, pero esto se debe a que esta en esta mezcla no se presenta ningún tipo de integración entre sus componentes. Por el contrario, puede observarse la separación de ambas fases claramente. En las imágenes siguientes 7(c) y 7d) se presentan los casos de las mezclas que contienen PVME y PVEE respectivamente. También en ambos casos se observa gran desintegración entre los componentes, ya que aquí los agregados se observan aun mucho mas grandes que en el caso de la polianilina perclorato que no contiene compatibilizante.

La Figura 8 presenta las imágenes que corresponden al pirrol perclorato. En 8(a) se observa que el polvo de este polímero esta compuesto de agregados muy pequeños comparados con los anteriores, situación que se repite en 8(b), donde la imagen permite observar grumos en la superficie superior y en la que corresponde a la superficie central. Con la adición del PVME en 8(c) se observan manchas oscuras y bordes aislados los cuales corresponden a los agregados de polímero conductor, lo que representa

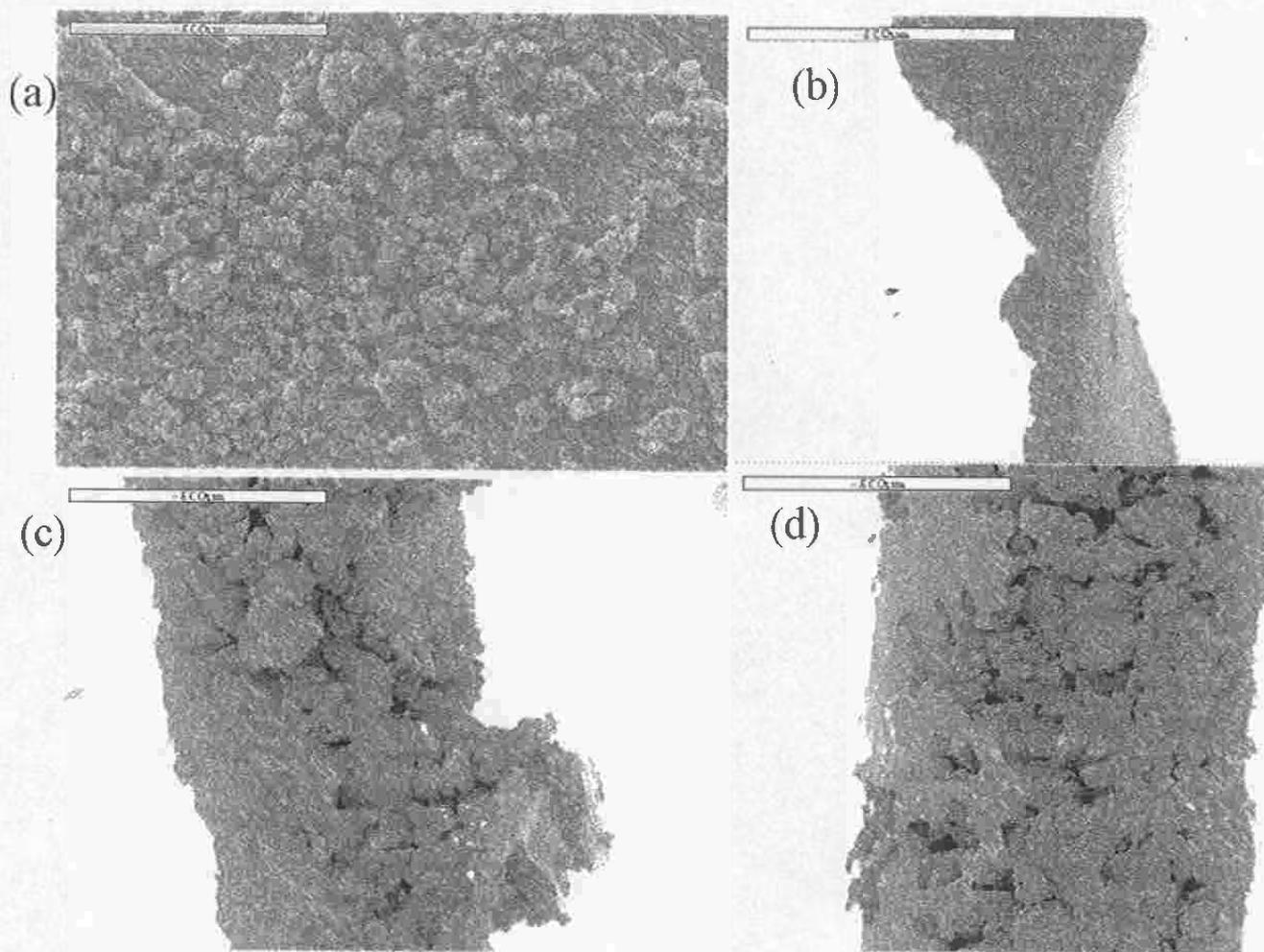


Figura 7 Micrografías de (a) polvo de PAN Cl- y películas de PBMA / PAN Cl- 33% x 100: (b) sin compatibilizante (c) con PVME (d) con PVEE

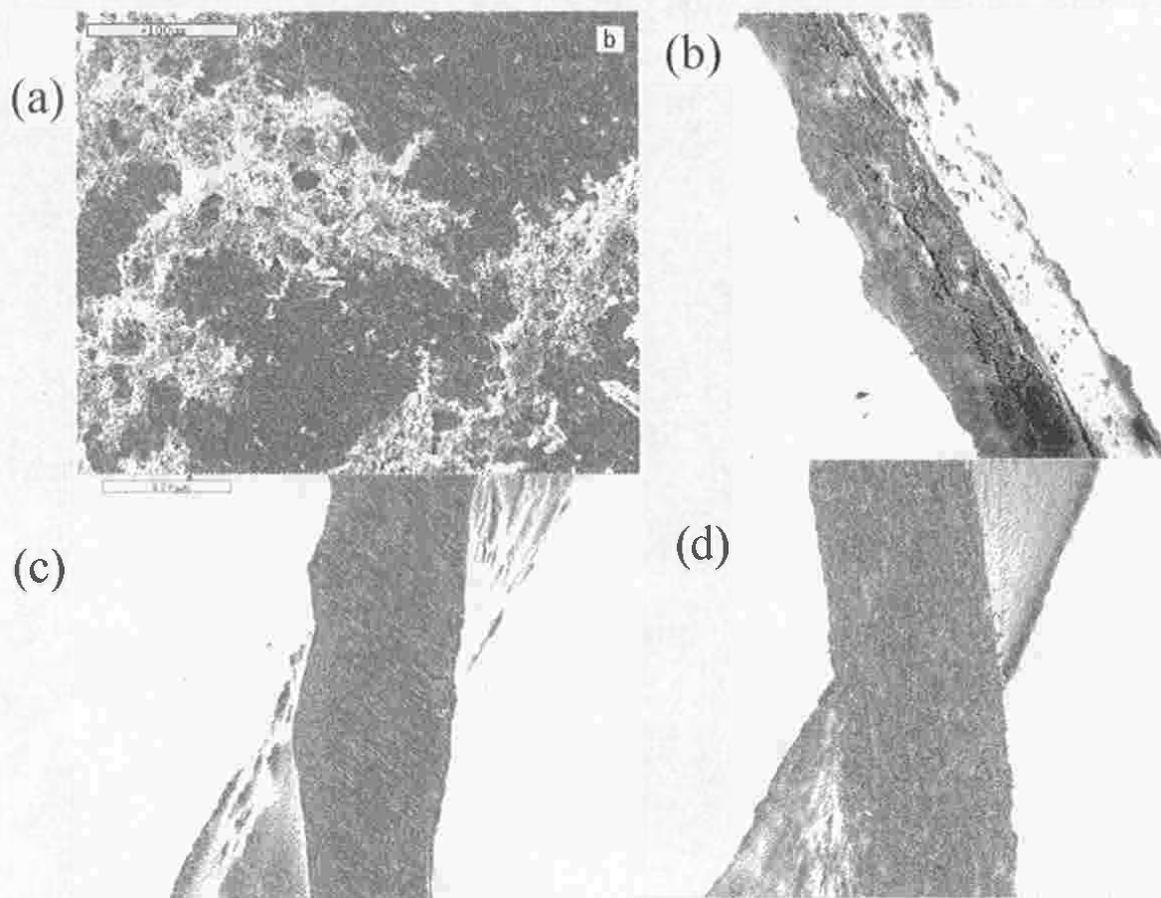


Figura 8 Micrografías de (a) polvo de PPy ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> y películas de PVCc / PPy ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 13 % x 100: (b) sin compatibilizante (c) con PVME (d) con PVEE

una integración entre los componentes, además en 8(d) el PVEE presenta la imagen de una mezcla con sus componentes bien integrados, en la que se observa un delgado espesor y no se distinguen los aglomerados.

La Figura 9 que corresponde al polipirrol cloruro, muestra en 9(a) la micrografía del polvo; en ésta se observa un agregado de gran tamaño y el interior de éste es muy semejante al que se presenta en el interior de la mezcla que no contiene compatibilizante tal como lo ilustra 9(b). Cuando se adicionan los compatibilizantes, las figuras 9(c) y 9(d) muestran bordes en las superficies, lo cual indica que estos agregados solo disminuyen de tamaño, pero siguen presentándose en gran cantidad.

#### 4.2.2 Caracterización térmica

Las figuras siguientes muestran los termogramas obtenidos por DTA de las películas de polianilina y polipirrol cloruro obtenidas por evaporación de solventes; en 10(a), la película de PBMA muestra una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que es la temperatura a la que se inician movimientos de grandes segmentos de moléculas en los polímeros, de 42 °C, la cual varía 10°C de acuerdo con lo reportado bibliográficamente para el PBMA a 52°C [32] esto puede deberse a que existen residuos del solvente que se utilizó en la preparación de las películas. En 10(b) la película es una mezcla de PBMA / PVEE en esta se presenta el  $T_g$  42 °C igual para la película de termoplástico solo. Para la mezcla de PBMA / PAn Cl / PVEE 13% (Figura 10c) la película modifica su  $T_g$  a 34°C y en el caso de la figura 10(d) se aprecia claramente que la concentración de polianilina afecta tanto al  $T_g$  que se presenta un pico exotérmico en la zona en la que este aparece, lo que no permite determinar el  $T_g$  de esta mezcla.

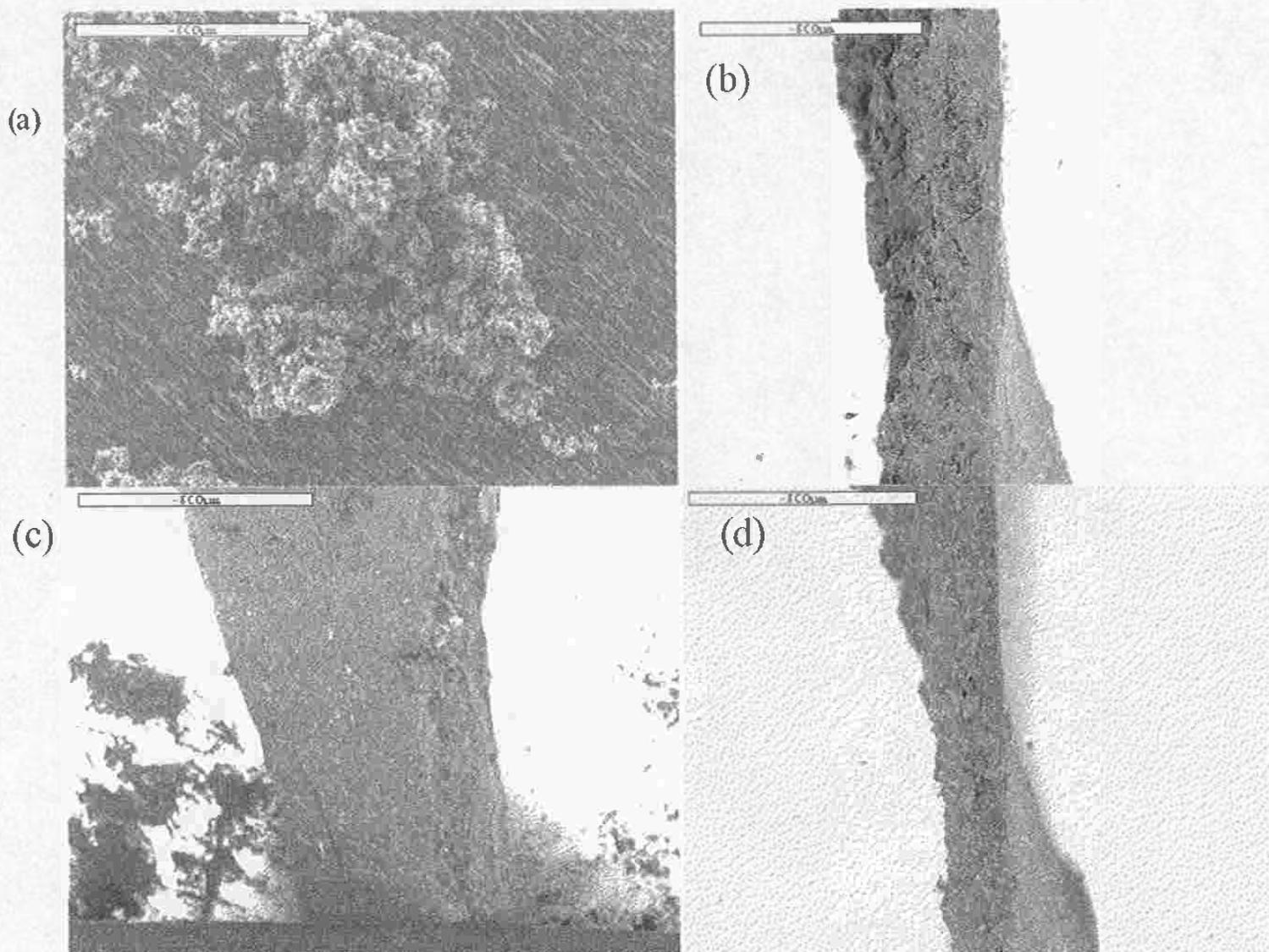


Figura 9 Micrografías de (a) polvo de PPy Cl- y películas de PVCc / PPy Cl- 13% x 100 : (b) sin compatibilizante (c) con PVME (d) con PVEE

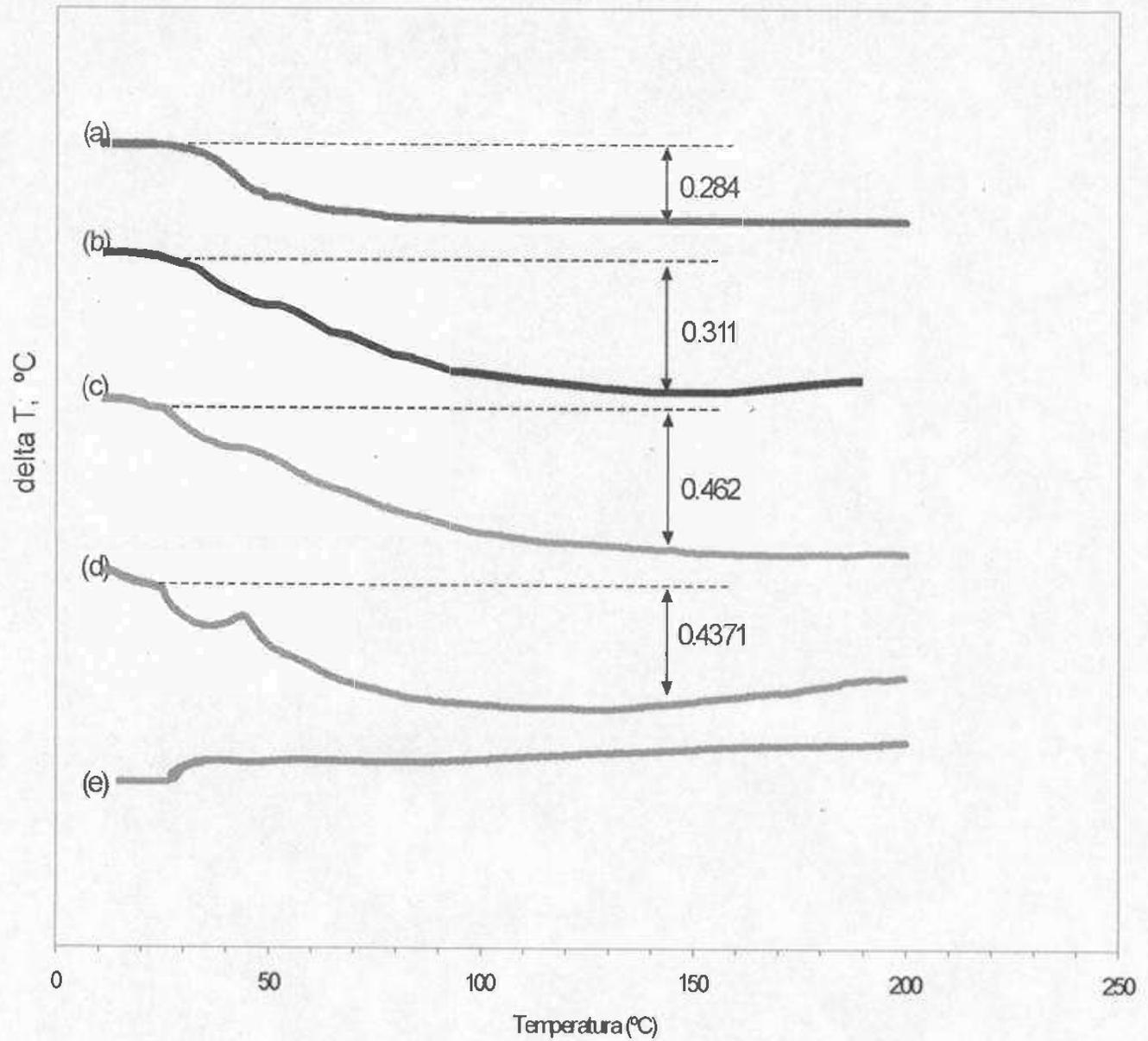


Figura 10. Termogramas de DTA de películas obtenidas por evaporación de solventes: (a)PBMA (b) PBMA/ PVEE (c) PBMA PAn Cl 13% PVEE d) PBMA PAn Cl 33% PVEE (e)PAnCl

Con lo anterior puede decirse que la concentración de polianilina modifica las características de este tipo de mezclas.

En la Figura 11 se estudia la influencia del PVME, ya que en 11(b) el Tg de la muestra se modifica con la adición del PVME a aumentar 8°C, es decir el PBMA empieza a fluir a los 42°C, y en el caso de PBMA / PVME esto ocurre a 50°C. Nuevamente puede apreciarse cómo la influencia de la polianilina aumenta a medida que se incrementa su concentración, ya que para 11(c) donde se tiene PBMA / PAn / PVME al 13%, el Tg se presenta a 43°C muy similar al PBMA puro; en el caso de 11(d) donde la concentración es de 33% se presenta nuevamente un pico exotérmico, pero en esta ocasión a la misma temperatura de 43 °C.

Tanto 10(d) como 11(c) presentan el termograma de la polianilina, que como se espera, no presenta Tg.

Para el caso del PVCc la Figura 12 ilustra en 12(a) que el Tg se presenta a los 45 °C; otra vez se observa una modificación notable de éste, presumiblemente como consecuencia de residuos de solvente , ya que el reportado se presenta a los 84 °C [33]; el caso de 12(b) se aprecia que el Tg de la mezcla de PVCc / PVEE no se afecta, ya que se presenta a los 45°C. Para el caso de la mezcla de PVCc / PPy / PVEE 13 %, se observa una modificación de Tg como consecuencia del pirrol, ya que disminuye hasta los 40 °C.

La Figura 13(b) presenta la mezcla PVCc / PVME que posee un Tg de 45 °C, y en 13(c) ilustra un termograma con anchos picos en el área del Tg que no permite determinarlo con exactitud; lo anterior también como una consecuencia del polipirrol. También se ilustra en 12(d) y 13(d) que el polipirrol no posee Tg.

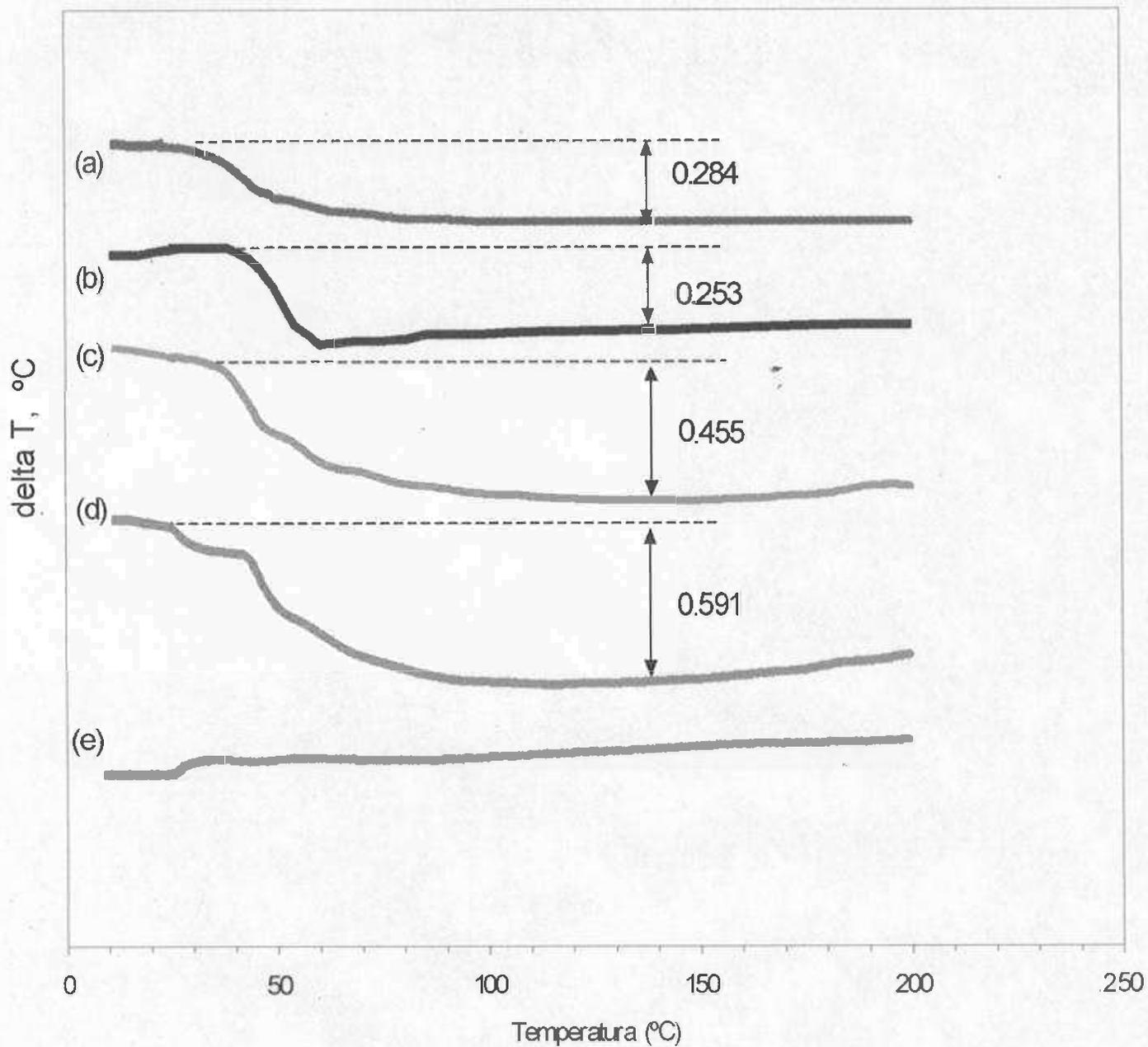


Figura 11. Termogramas de DTA de películas obtenidas por evaporación de solventes: (a)PB  
 (b) PBVIA/PVME (c) PBMA PAn Cl 13%/PVME (d) PBMA PAn Cl 33% PVME  
 (e) PAnCl

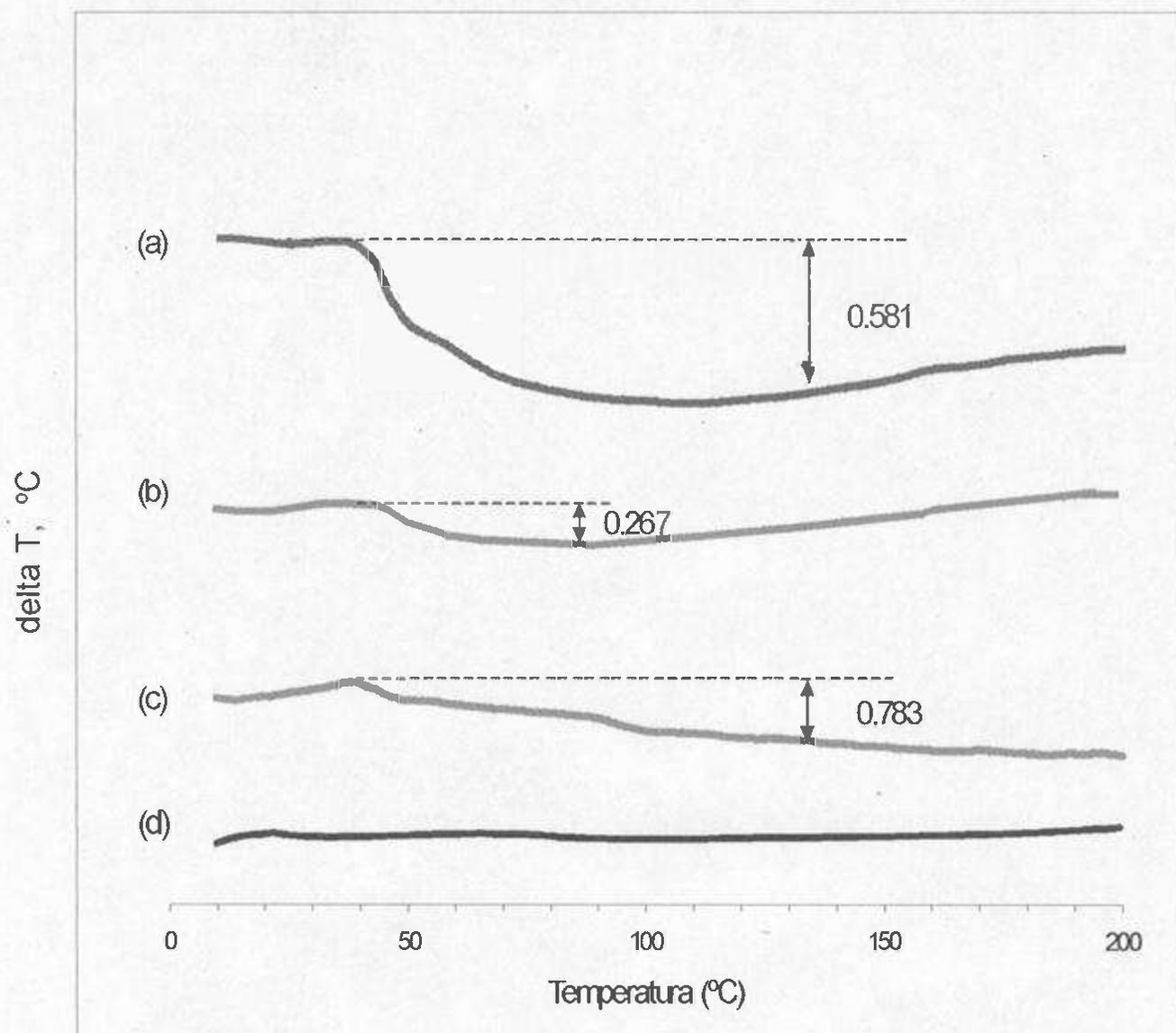


Figura 12. Termogramas de DTA de películas obtenidas por evaporación de solventes  
(a) PVCc (b) PVCc/ PVEE (c) PVCc PPy Cl 13% PVEE (d) PPy Cl

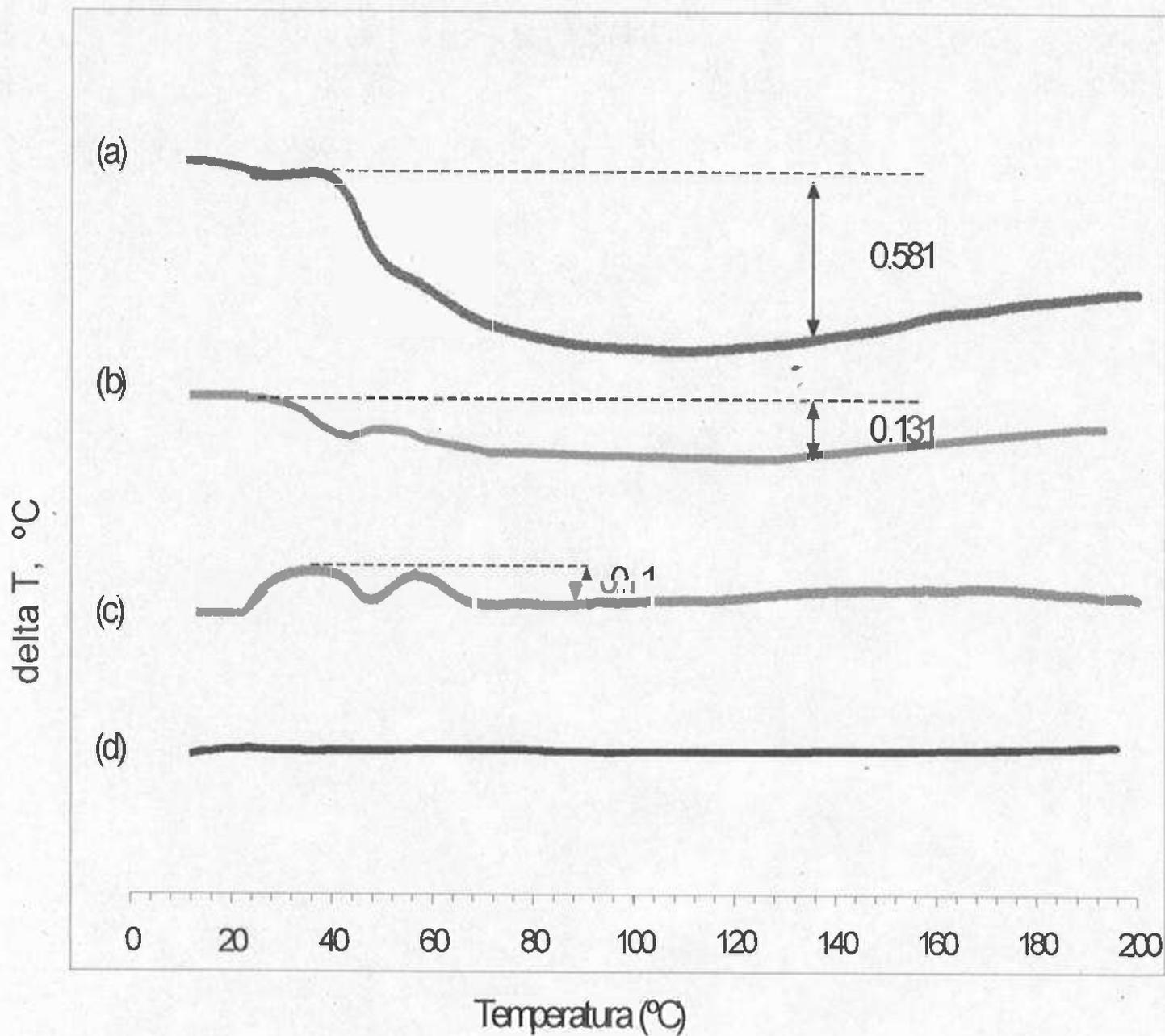


Figura 13. Termogramas de DTAd de películas obtenidas por evaporación de solventes:  
 (a) PVCc (b) PVCc/PVME (c) PVCc/PPyCl 13%/PVME (d) PPyCl

Como puede verse, en la mayoría de los casos los Tg de las mezclas fueron alterados por la presencia del polímero conductor; además puede apreciarse que para algunos de ellos, la concentración tiene una influencia considerable. Los cambios más drásticos de Tg lo presentaron las mezclas de PBMA/PVME y PBMA/PAn/PVEE 13%; ya que ambos Tg se modificaron en 8°C. Todo lo anterior sugiere que un tipo de interacción intermolecular se presenta en este tipo de mezclas.

El presente estudio térmico sugiere la existencia de diversos fenómenos físicos y químicos, tales como adsorción o cristalización del polímero conductor, o la descomposición de algunos de los componentes, que pueden apreciarse como picos exotérmicos y endotérmicos. Sin embargo los resultados del análisis térmico no son concluyentes, por lo que debe ampliarse esta investigación utilizando otras técnicas como TGA y DSC para la comprensión total de este tipo de mezclas.

#### 4.2.3 Caracterización espectroscópica

Los espectros correspondientes a los polímeros dopados y en estado neutro no pudieron obtenerse debido a que la banda de transferencia de carga resultó demasiado intensa aun en el caso de polímeros neutros.

La Figura 14 muestra los espectros que corresponden a la película de PBMA; en 14(a), éste muestra en  $3500\text{ cm}^{-1}$  varios picos, uno de ellos muy agudo, el cual se presenta como consecuencia de algunos residuos del solvente, lo que se comprueba con el espectro que se obtiene reportado bibliográficamente para el THF (Figura 15); entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $2844\text{ cm}^{-1}$  se ve una banda muy intensa que corresponde al estiramiento C-H de la parte alquil de este material; en  $1740\text{ cm}^{-1}$  se presenta la banda de estiramiento del

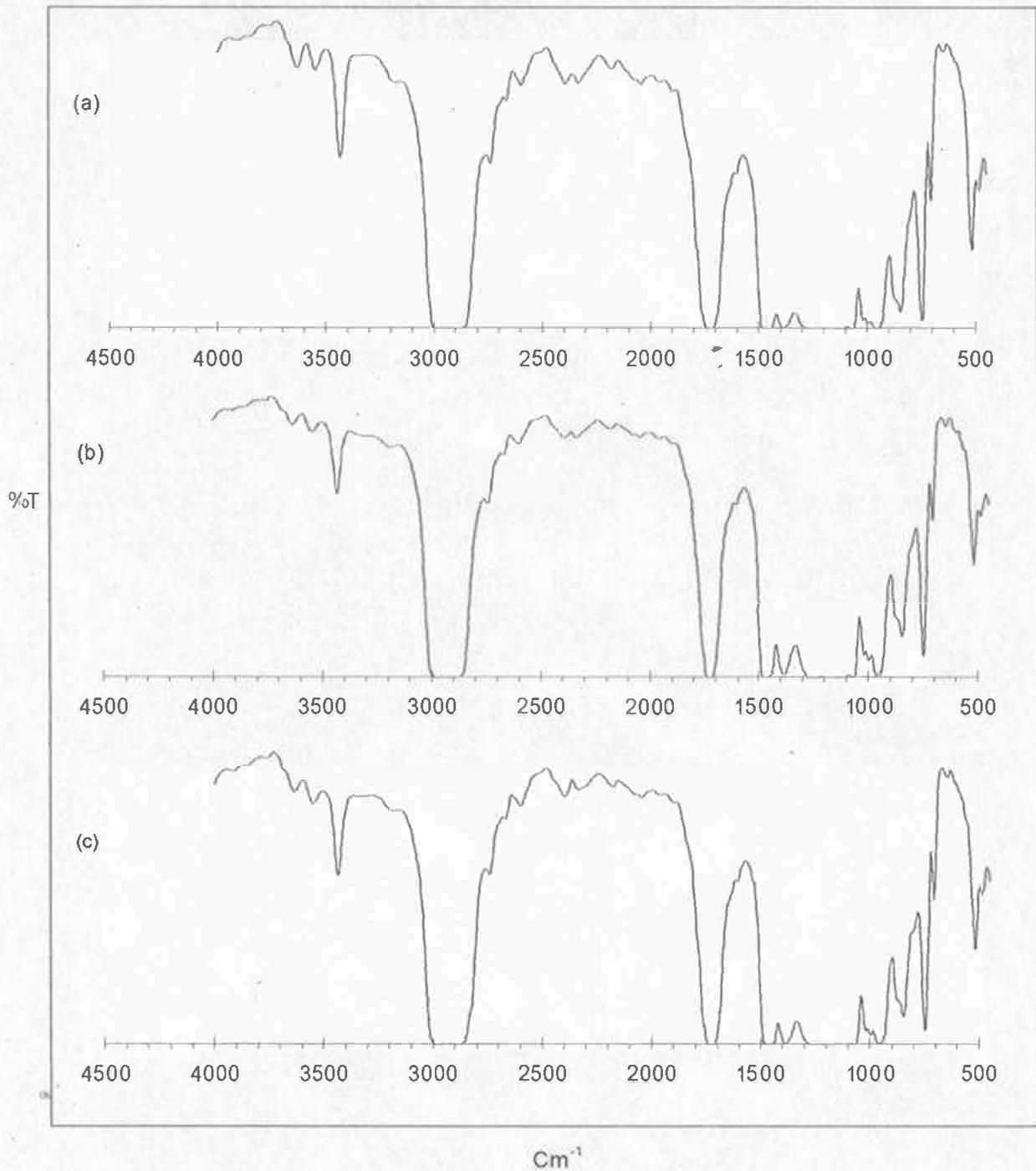


Figura 14 Espectros de Infrarrojo de películas obtenidas por Evaporación de Solventes:  
(a) PBMA (b) PBMA/PVEE (c) PBMA/PVME

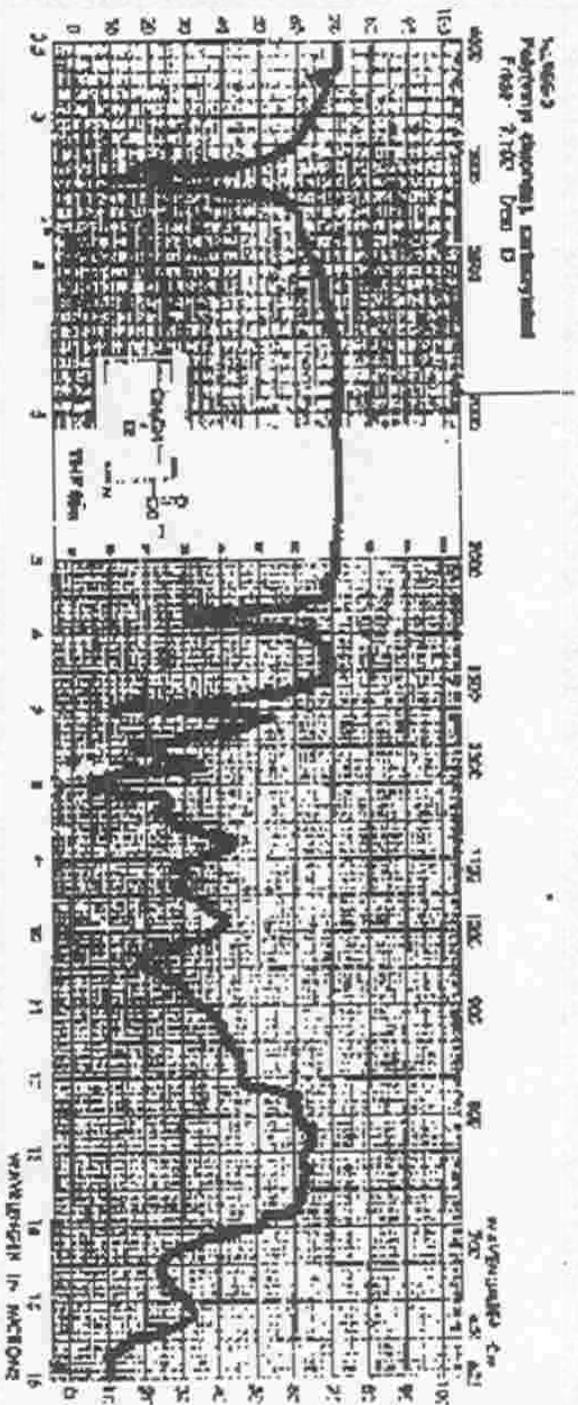


Figura 15. Espectro reportado para tetrahidrofurano (THF) tomado de  
 "The Aldrich Library of FT-IR Spectra" Vol.2

C=O, en  $1500\text{ cm}^{-1}$  y  $1430\text{ cm}^{-1}$  se observa un conjunto de bandas las cuales corresponden a la deformación del  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$  respectivamente; y por último en  $1200\text{ cm}^{-1}$  se presenta la banda de estiramiento C-O. La Figura 14(b) presenta el espectro de PBMA / PVEE; éste se observa exactamente igual que el caso anterior, ya que no se presenta ninguna modificación en sus bandas. Un caso similar ocurre en el espectro que se obtiene para el PBMA / PVME (Figura 14c) que se presenta igual que en ambos casos, sin modificación alguna en sus bandas. Las bandas de absorción del éter no pueden apreciarse ya que se traslapan con las bandas del termoplástico que son demasiado intensas.

La Figura 16(a) muestra el espectro que corresponde a la mezcla de PBMA con polianilina perclorato; en éste se observan las mismas bandas que en la Figura 14(a), pero en el caso de la Figura 16(b) que presenta el correspondiente a la película de PBMA / PAN  $\text{ClO}_4^-$  / PVEE se observa que los picos del residuo de THF se modifican, ya que su tamaño disminuye, lo cual presumiblemente se debe a la aparición de la banda del estiramiento N-H que se presenta entre  $3500$  y  $3300\text{ cm}^{-1}$  pero ésta es cubierta por el pico del residuo; además se presenta una banda muy tenue en  $3290\text{ cm}^{-1}$ , región que corresponde al estiramiento N-H con puente de hidrógeno, lo que es muy similar a los resultados obtenidos por Zengh y colaboradores, quienes obtuvieron los espectros para polianilina con distintos tratamientos y notaron en  $3383\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento del N-H libre y en  $3290\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento N-H con puente de hidrógeno [34], estos espectros pueden observarse en la Figura 17.

La Figura 18 presenta los espectros para la polianilina cloruro, solo que en estos no se observa ninguna diferencia respecto al que no contiene compatibilizante 18(a), con los que si lo tienen 18(b) y 18(c), ya que

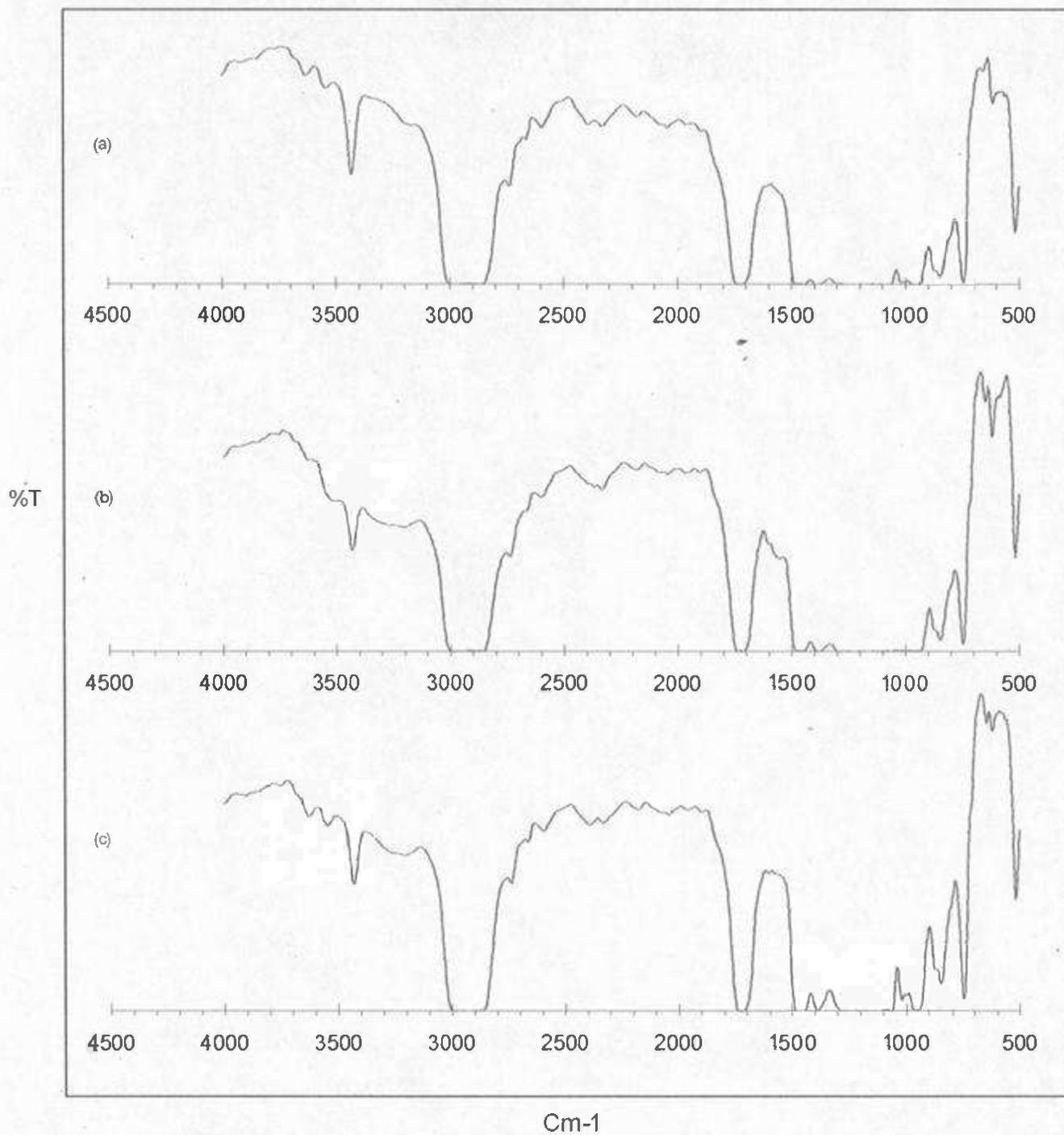


Figura 16. Espectros de infrarrojo de películas obtenidas por evaporación de solventes: (a) PBMA PAN  $\text{ClO}_4^-$  sin dispersante (b) PBMA PAN  $\text{ClO}_4^-$  PVEE 4% (c) PBMA PAN  $\text{ClO}_4^-$  PVME 4%

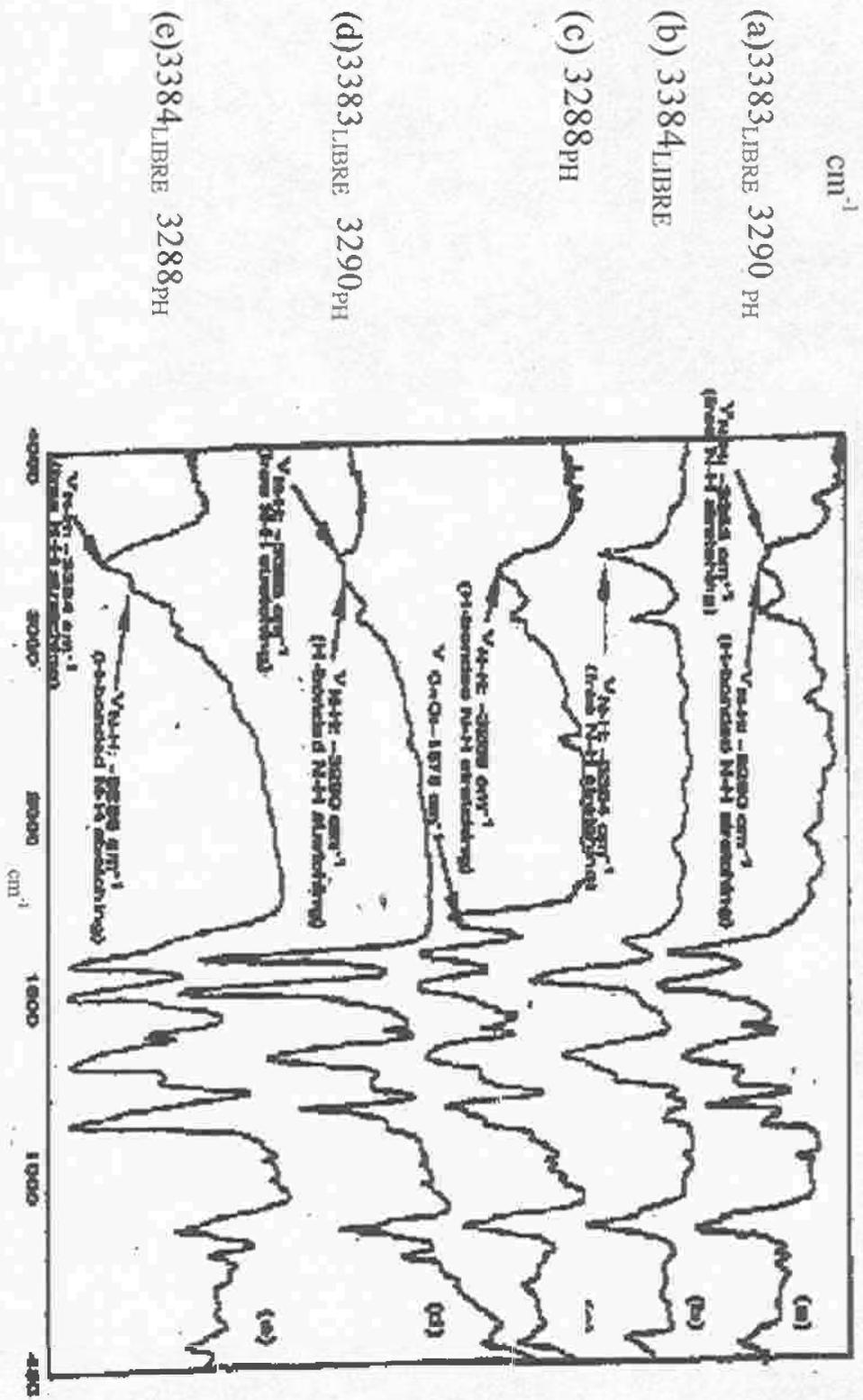


Figura 17. Espectros de infrarrojo: (a) polvo de emeraldina base (b) polvo de leucoemeraldina base (c) película de emeraldina base (NMP) (d) película de emeraldina base (no NMP) (e) película de emeraldina base LiCl (no NMP) T 34 1

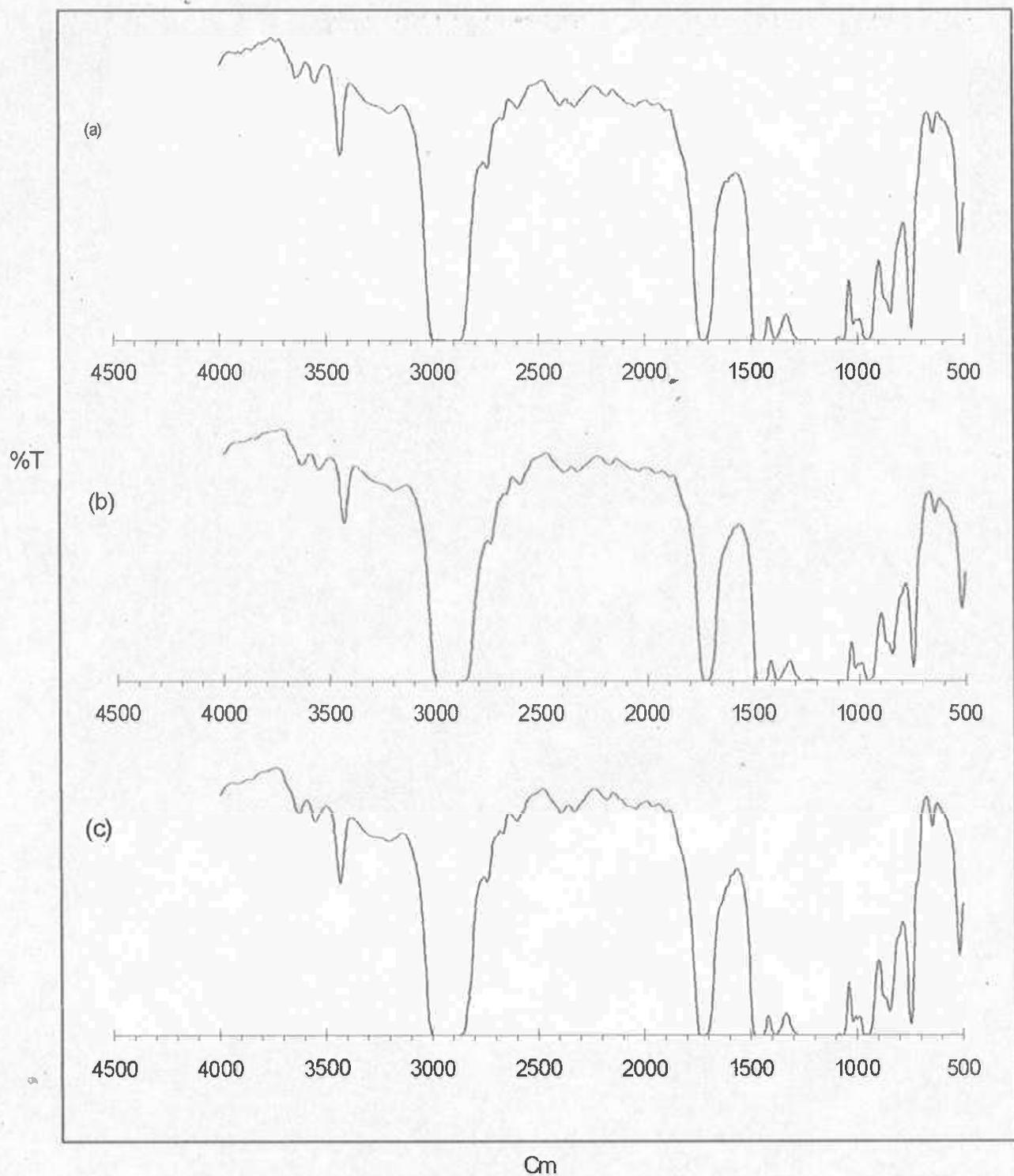


Figura 18. Espectros de infrarrojo de películas obtenidas por evaporación de solventes:(a) PBMA/PAn  $\text{Cl}^-$  sin compatibilizante (b) PBMA/PAn  $\text{Cl}^-$  PVEE 4% (c) PBMA/PAn  $\text{Cl}^-$  PVME 4%

básicamente la banda tenue aparece desde que se adiciona el conductor al termoplástico y esta permanece con la adición del compatibilizante.

Los resultados obtenidos por espectroscopía concuerdan con los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido.

Los estudios realizados en los composites de PAN  $\text{ClO}_4^-$  muestran evidencia de la existencia de puentes de hidrogeno entre la polianilina y los compatibilizantes PVVE y PVME, como se indica en la Figura 19.

La Figura 20(a) muestra el espectro para PVCc, y puede observarse que en la región de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  aparece el residuo de THF; entre  $3000$  y  $2900 \text{ cm}^{-1}$  se observa una banda muy intensa que corresponde a la combinación del estiramiento O-H y estiramiento C-H; a  $1750 \text{ cm}^{-1}$  se ve el estiramiento C=O; entre  $1420$  y  $1250 \text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas del estiramiento O-H y el estiramiento C-O combinadas con la deformación del  $-\text{CH}_2$ ; entre  $1000$  y  $900 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de deformación del O-H, por último entre  $700$  y  $600 \text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de estiramiento del enlace C-Cl; todas las anteriores son bandas características de ácidos carboxílicos. En 20(b) y 20(c) se representan los espectros de la mezcla de PVCc con PVVE y PVME respectivamente, pero no se presenta la aparición de bandas nuevas o modificaciones en la ya existentes.

Las Figuras 21 y 22 ilustran los espectros de mezclas de termoplástico con polipirrol perclorato y polipirrol cloruro respectivamente, no se observa ninguna modificación en sus bandas, tanto en las mezclas que contienen compatibilizante como las que no lo tienen, por lo que se puede decir que los componentes de las mezclas con polipirrol no tienen ninguna interacción entre sí, o por lo menos alguna que pueda ser registrada por esta técnica.

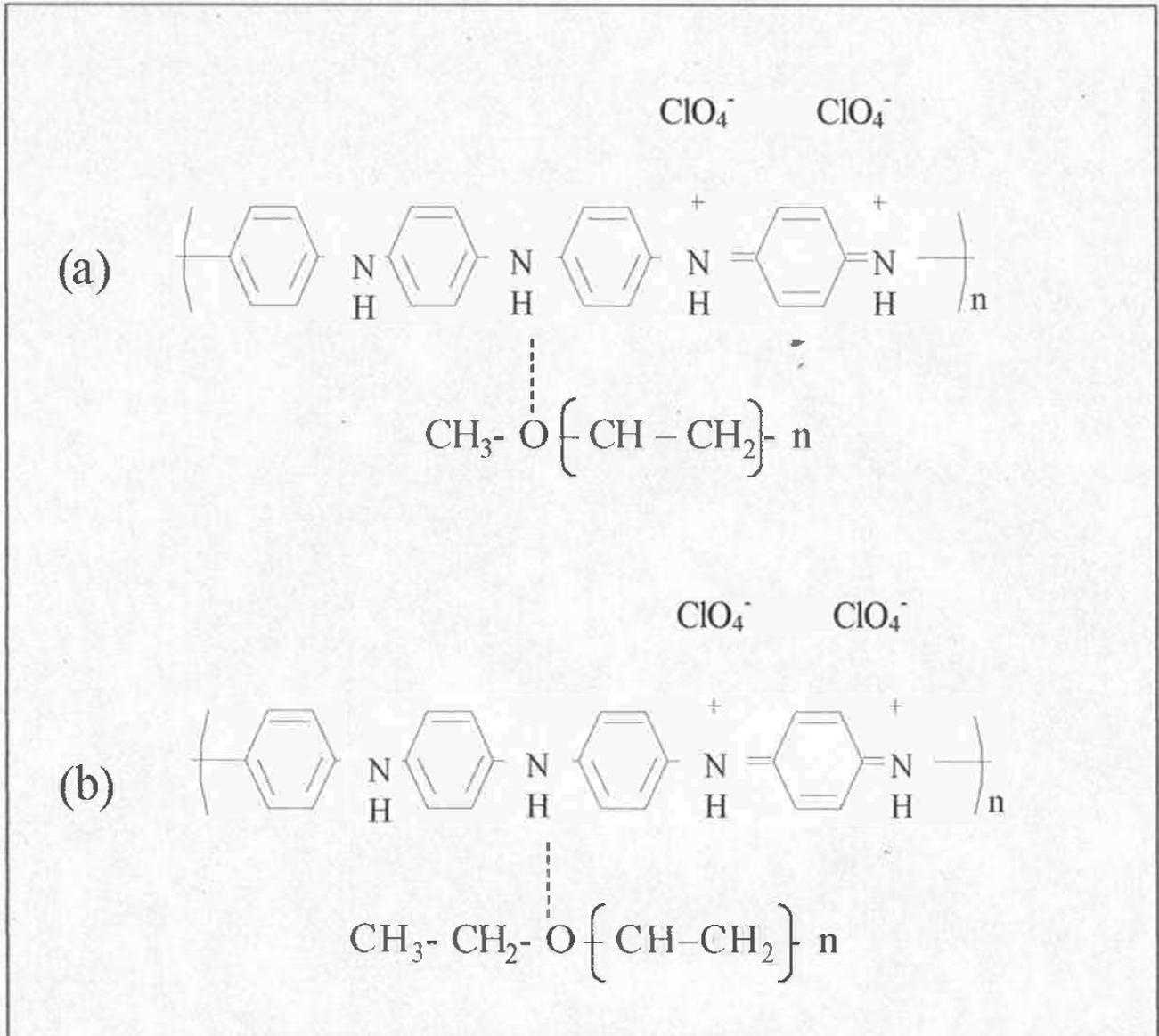


Figura 19 Ilustración del puente de hidrógeno entre componentes de las mezclas de polianilina: (a) PAn  $\text{ClO}_4^-$  / PVME (b) PAn  $\text{ClO}_4^-$  / PVEE

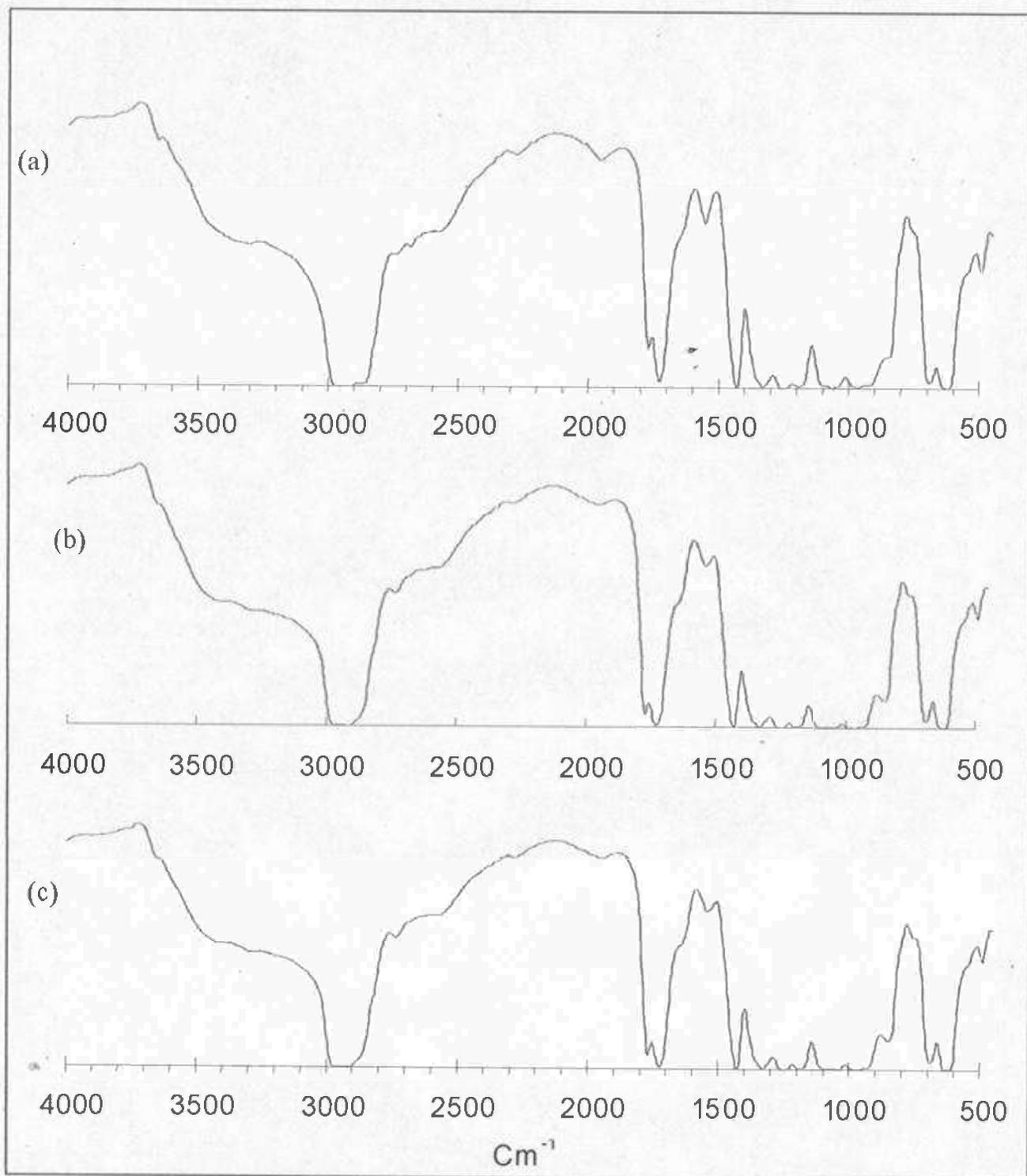


Figura 20 Espectros de infrarrojo de películas obtenidas por evaporación de solventes: (a) PVCc (b) PVCc / PVEE (c) PVCc / PVME

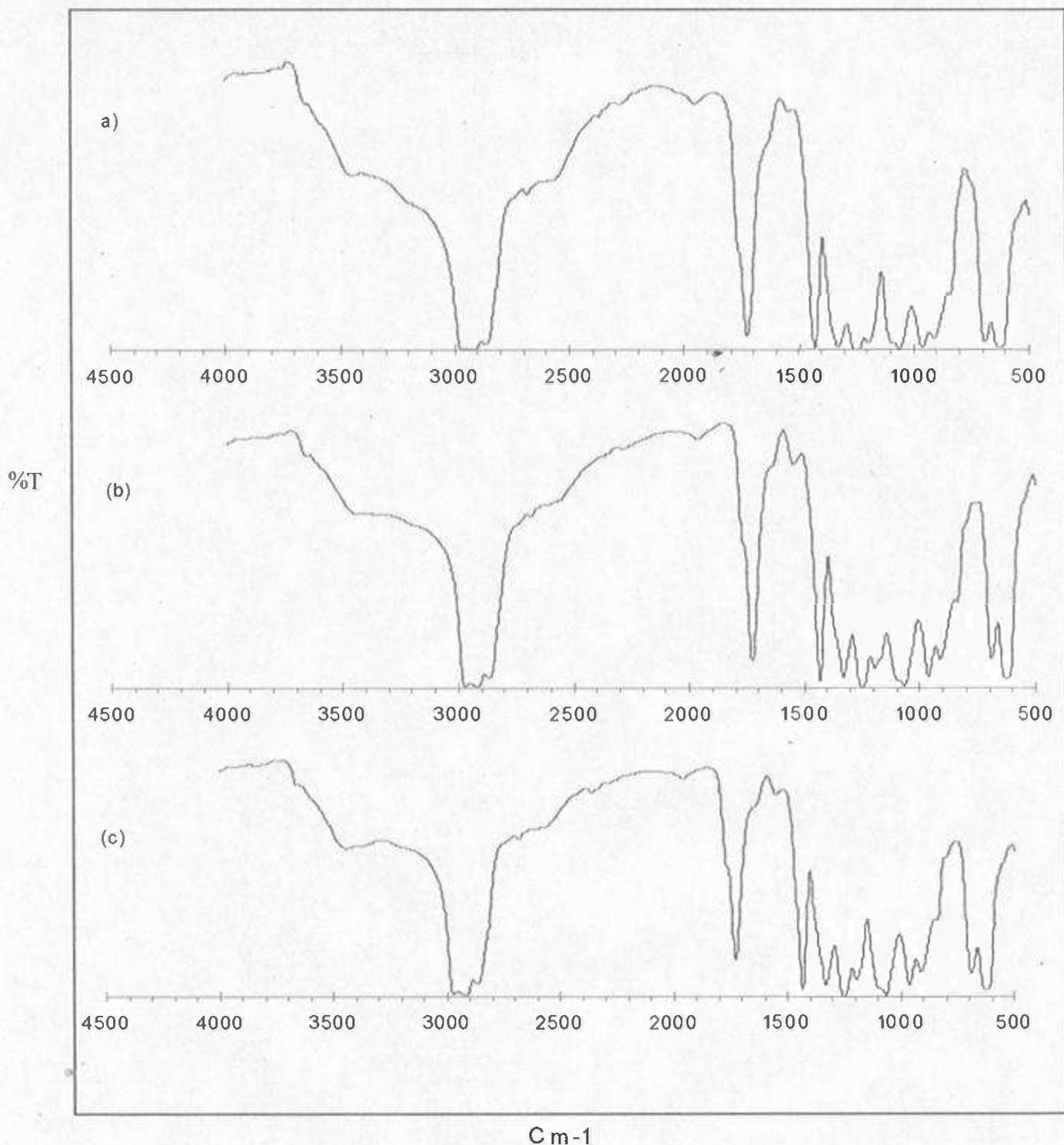


Figura 21. Espectros de infrarrojo de películas obtenidas por evaporación de solventes: (a) PVCc PPy  $\text{ClO}_4^-$  sin compatibilizante (b) PVCc PPy  $\text{ClO}_4^-$  PVEE 4% (c) PPy  $\text{ClO}_4^-$  PVME 4%

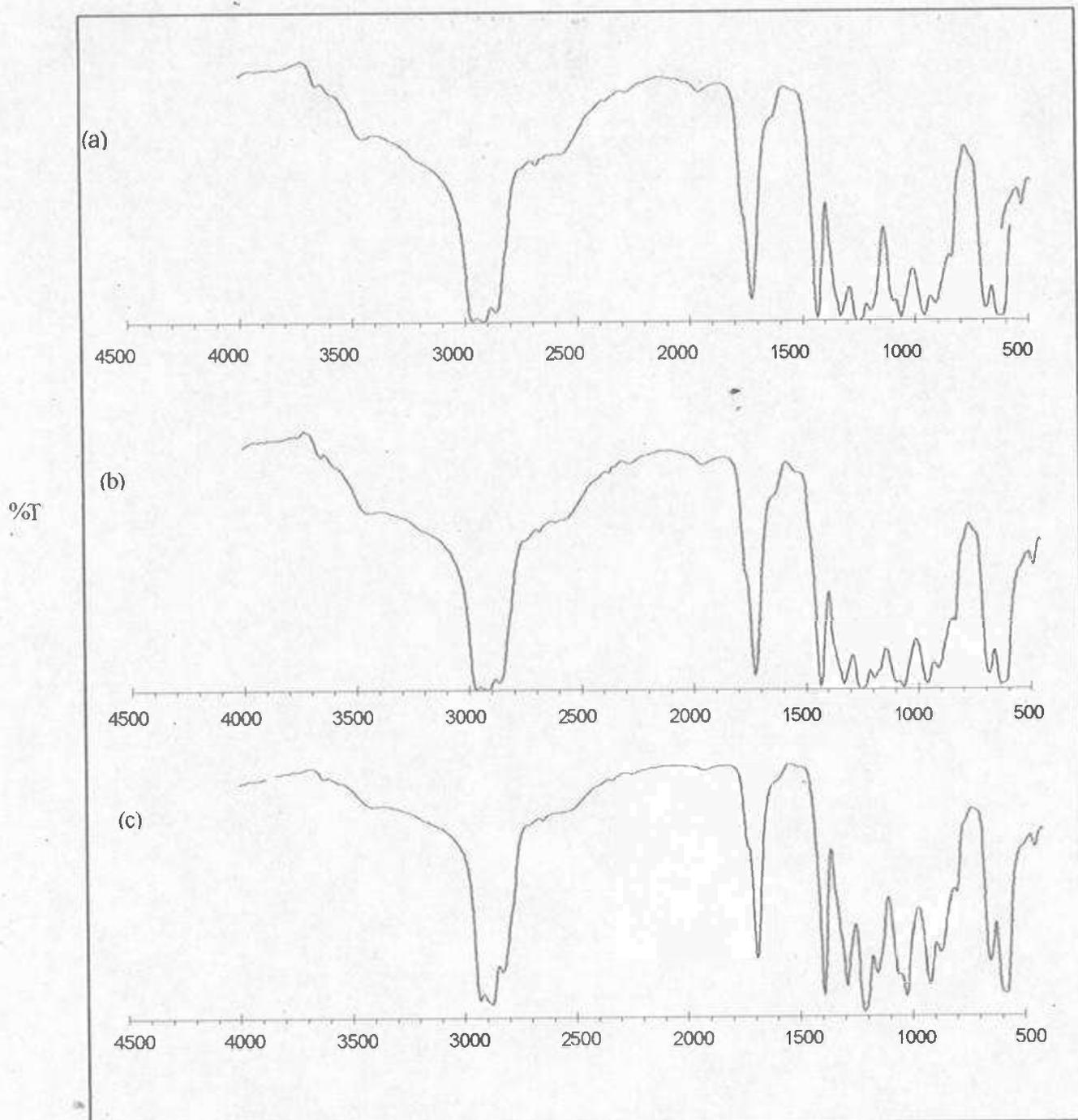


Figura 22. Espectros de infrarrojo de películas obtenidas por evaporación de solventes

(a) PVCc/PPy sin compatibilizante (b) PVCc/PPy/PVEE 4%

(c) PVCc/PPy/PVME 4%

Como se veía en la caracterización térmica, existe un tipo de interacción intermolecular en las mezclas que contienen polímeros dopados con cloruro pero ésta no es detectada por espectroscopia infrarroja, lo que descarta el puente de hidrógeno; además con la morfología se descarta también la interacción dipolo-dipolo, lo cual sugiere fuertemente la existencia de interacciones electrostáticas.

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La conductividad eléctrica de las mezclas obtenidas por el método de tratamiento de películas extruidas no pudo ser determinada en ninguno de los casos.

Esto pudo ser ocasionado por un espesor muy pequeño de la película del polímero conductor, o debido a que el multímetro utilizado no pudo detectar la resistencia que se presentó. Las películas preparadas tienen conductividad menores a  $10^{-9} \Omega^{-1} \square$ .

Ya que se conocen las condiciones de preparación con las que se presenta conductividad puede decirse que si se utiliza una cantidad por encima de la utilizada en este método, puede considerársele como la cantidad mínima para llegar al valor de  $10^{-5} \Omega^{-1} \square$ .

El estudio de la morfología de las películas compuestas con PAN  $\text{ClO}_4^-$  y ambos compatibilizantes, demuestran que son las que presentan más homogeneidad que el resto de las películas.

De la interpretación de los espectros de infrarrojo se observa que solamente el caso de la Pan  $\text{ClO}_4^-$  con ambos compatibilizantes, presenta una banda en la región correspondiente al estiramiento N-H, específicamente al estiramiento N-H con puente de hidrógeno muy semejante al encontrado por Zheng y colaboradores que se utilizó como referencia.

De lo anterior puede entonces afirmarse que esta interacción se presenta entre el hidrógeno del enlace N-H y el oxígeno que corresponde al éter del compatibilizante.

En el caso de las PPy  $\text{ClO}_4^-$  / PVEE resultan más homogénea que las que contienen PVME pero ambas presentan una homogeneidad mucho mejor comparadas con las PPy Cl; aun así sigue siendo mejor la homogeneidad que presentan las películas de PAn  $\text{ClO}_4^-$ .

Los resultados de DTA sugieren la existencia de un tipo de interacción presumiblemente electrostática entre los componentes de las mezclas. Además ilustran la existencia de diversos fenómenos que pueden apreciarse en los picos exotérmicos y endotérmicos en las mezclas con mayor concentración. Para la posible comprensión total de este tipo de mezcla se recomienda la aplicación de otras técnicas térmicas como TGA y DSC.

## GLOSARIO

<b>Banda de transferencia de carga</b>	Banda característica de los polímeros conductores que abarca desde $4000\text{ cm}^{-1}$ a $600\text{ cm}^{-1}$ .
<b>Compatibilizante</b>	Compuesto que previene la aglomeración de pequeñas partículas.
<b>Dopaje químico</b>	Conversión del polímero aislante hacia polímero conductor catiónico/aniónico, esto es llevar a cabo una reacción entre el monómero que se va a polimerizar y el ion dopante para esto se requiere la adición de un agente oxidante.
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido por sus siglas en inglés (Differential scanning calorimetry)
<b>DTA</b>	Análisis térmico diferencial por sus siglas en inglés (Differential Thermal Analysis)
<b>HDPE</b>	Polietileno de alta densidad por sus siglas en inglés (high density polyethylene)
<b>LDPE</b>	Polietileno de baja densidad por sus siglas en inglés (low density polyethylene)
<b>Polimerización</b>	Proceso químico en que una serie de unidades estructurales simples (monómeros) se combinan para formar grandes moléculas tipo cadena (macromoléculas)
<b>SEM</b>	Microscopio electrónico de barrido por sus siglas en inglés (Scanning electron microscopy)
<b>Tg</b>	Temperatura de transición vítrea, por sus siglas en inglés (glass transition temperature).
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico por sus siglas en inglés (Thermogravimetric analysis)

## BIBLIOGRAFIA

1. F.Yan, G.Xue, X.Wan, Liquid Polysulfide Rubber as a new Dopant of Polypyrrole, *Synth.Met.*, vol. 107, 35-38, 1999
2. T.J.Kang, S.Miyata, Y.Miyaki, Preparation and Morphology of Electrically Conductive and Transparent Poly(vinylchlorid)-Polypyrrole Composites Films,
3. J.O. Iroh, C. Williams, Formation of Thermally Stable Polypyrrole-Naphtalene/Benzene Sulfonate-Carbon Fiber Composites by an Electrochemical Process, *Synth.Met.*, vol 99, 1-8, 1999
4. M.Nikpour, H.Chaouk, A.Mau, Porous Conducting Membranes Based on Polypyrrole-PMMA Composites, *Synth. Met.*, vol 99, 121-126, 1999
5. J.M. Davey, S.F.Ralph, C.O.Too, G.G.Wallace, Synthesis, Characterization and ion Transport Studies on Polypyrrole/Polyvinylphosphate Conducting Polymer Materials, *Synth.Met.*, vol. 99, 191-199, 1999
6. C.Jérôme, D.Labaye, I.Bodart, R.Jérôme, Electrosynthesis of Polyacrylic/Polypyrrole Composites: Formation of polypyrrole Wires, *Synth. Met. Vol.101*, 3-4, 1999
7. Z.Kucukyavuz, S. Kucukyavuz, M.Ozyalcin, Synthesis and Characterzation of Conducting Polypyrrole-Poly(N-vinylimidazole) Composites, *Synth. Met.*, vol.101, 64-65, 1999
8. S.H.Jang, M.G.Han, S.S.Im, Preparation and Characterization of Conductive Polyaniline/Silica Hybrid Composites Prepared by sol-gel Process, *Synth.Met.*, vol.110, 17-23, 2000
9. P.R.Somani, R.Marimuthu, A.B.Mandale, Synthesis, Characterization and Charge Transport Mechanism in Conducting Polyaniline/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Composites, *Polymer*, Vol. 42, 2991-3001, 2001
10. B.H.Jeon, S.Kim, M.H.Choi, I.J.Chung, Synthesis and Characterizaation of polyaniline-Polycarbonate Composites Prepared by an Emulsion Polimerization, *Synth. Met.*, vol.104, 95-100, 1999
11. A.A.Pud, S.P.Rogalsky, G.S.Shapoval, A.A.Korzhenko, The Polyaniline/Poly(ehtylene terephtalate) Composite: 1.Peculiriaties of the Matrix Aniline Redox Polymerization, *Synth.Met.*, vol.99, 175-179, 1999
12. R.C.G.M.van den Schoor, R.H.M. van de Leur, J.H.W. de Wit, Synthesis of a Polypyrrole Film on a non-conducting Substrate; the Influence of the Oxidant and Acid Concentration, *Synth. Met.*, vol. 99, 17-20, 1999
13. Ch.O.Yoon, H.K.Sung, J.H.Kim, E.Barsoukov, J.H.Kim, H.Lee, The Effect of low- temperature Conditions on the Electrochemical

Polymerization of Polypyrrole Films with High Density, High Electrical Conductivity and High Stability,

14. P. Fedorko, A. Chyla, S. Ryley, D. Walton, D. Végh, V. Skákalová, Sensitivity of electrical conductivity of Doped Polypyrrole to low pressure, *Synth. Met.*, vol.101, 399-400
15. E. Larraz, M.I. Redondo, M.J. Gonzalez-Tejera, M.A. Raso, J. Tortajada, E. Sánchez de la Blanca, M.V. García, Influence of pH on Poly-(N-methylpyrrole) Electrochemically Synthesized in Aqueous Solution: an Infrared Study, *Synth. Met.*, vol.122, 413-423, 2001
16. E.C. Bogarin Navarro, C.F. Rivera Ochoa "Preparación y Caracterización de Mezclas de Polianilina y Polipirrol con los Termoplásticos Polietileno, Poliestireno y Polipropileno, Utilizando un Extrusor Mezclador de Laboratorio", Tesis de Licenciatura, Universidad de Sonora, 2001
17. M.E. Martínez Maldonado, D.E. Rodríguez Félix, Efectos de la Adición de Poli(vinil metil eter) o Poli(vinil etil eter) en la Preparación de Películas de Polianilina Electroconductoras, Para su uso Potencial en Biosensores, Tesis de Licenciatura, Universidad de Sonora, 1999
18. J.C. Encinas, Preparación y Caracterización de Mezclas Poliméricas Electroconductoras, Tesis de Maestría, Universidad de Sonora, 2001
19. Diccionario Enciclopédico de Ciencia y Tecnología, Tomo III, Primera Edición, Ed. Prentice Hall, México, 1534, 1996.
20. Microscopía, Idea Book, S.A., España, 12, 1997.
21. R. A. Serway, Física, Ed. Me Graw Hill, Tomo III, Cuarta Edición, México, 1231-1232, 1998.
22. M. V. Heimendahl, Electron Microscopy of Materials: An Introduction, Academic Press Inc., Primera Edición, E.U.A, 32, 1980.
23. M. J. Yacamán, J. R. Gasga, Microscopía Electrónica: Una Visión del Microcosmos, Fondo de Cultura Económica, Primera Edición, 34-39, 1995.
24. Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons Inc., Segunda Edición, E.U.A., 1183-1185, 1990.
25. D.A. Skoog, J.J. Leary, Análisis Instrumental, Ed. Me Graw Hill, Cuarta Edición, México, 663-672, 1994.
26. A.V. Perez, J.M. Alonso Giron, Radiación Infrarroja y Ultravioleta: Tecnología y Aplicaciones, Ed. Me Graw Hill, Primera Edición, España, 35-36, 1998.
27. R.M. Silverstein, G.C. Bassier, T.C. Morrill, Identificación Espectrométrica de Compuestos Orgánicos, Ed. Diana, Primera Edición, 85-90, 1980.
28. J.R. Dyer, Aplicaciones de Espectroscopía de Absorción en Compuestos Orgánicos, Ed. Prentice Hall, Primera Edición, 22-29, 1973

29. R.J.Fessenden, J.S.Fessenden, Química Orgánica, Ed. Iberoamericana, Segunda Edición, México, 234-236, 1983.
30. R.T. Morrison, R.N.Boyd, Química Orgánica, Ed. Iberoamericana, Quinta Edición, 23-25, 1990
31. John C. Kotz, Paul Treichel, Chemistry and Chemical Reactivity, Saunders College Publishing, Tercera Edición, 596-608.
32. Catalogo de Productos Aldrich. 2000
33. Catalogo de Productos Aldrich. 1996
34. W.Zheng M. Angelopoulos A. J. Epstein, and A. G. MacDiarmid "Experimental evidence for Hydrogen Bonding and Dependency on Oxidation State." Macromolecules, 30, 2353-2955, 1997