

CAPÍTULO III EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS

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

* Se usó en la síntesis de polianilina-dodecilbenceno

3.2 SÍNTESIS DE POLÍMEROS ELECTROCONDUCTORES

3.2.1 Síntesis de polianilina-cloruro (PANI-Cl)

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

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

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

3.2.2 Síntesis de polianilina-toluensulfonato (PANI-TS)

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

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

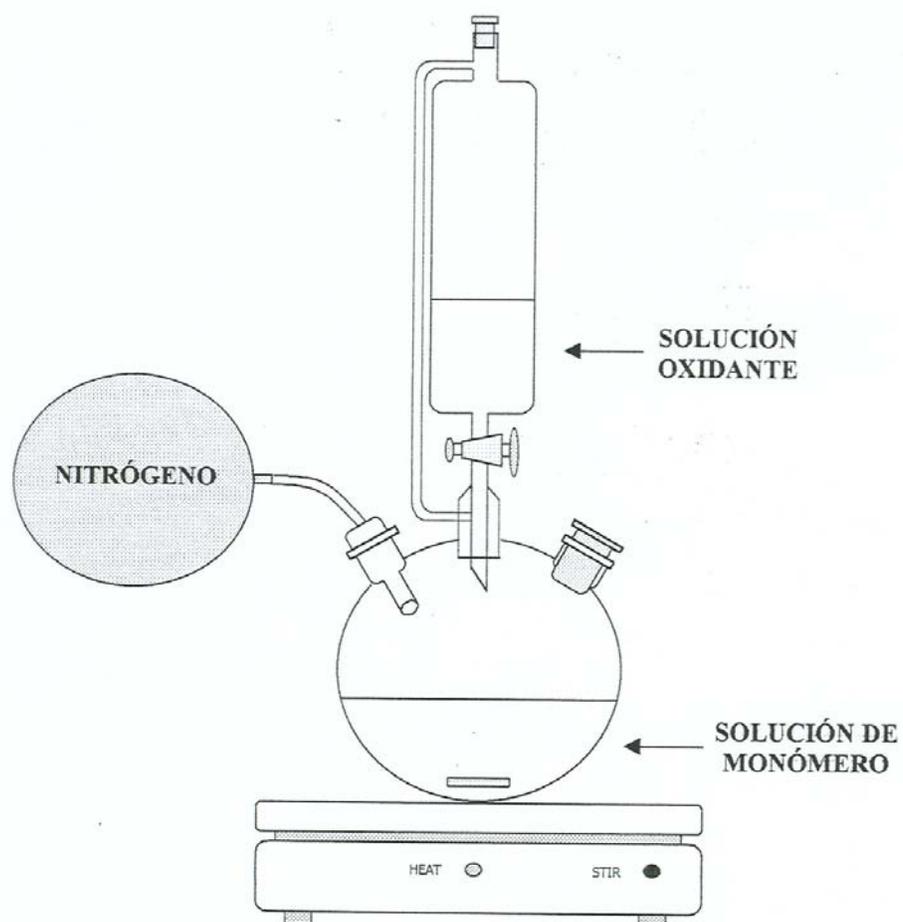


Figura 3.1 Esquema de aparato de reacción utilizado para síntesis.

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

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

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

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

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

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

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

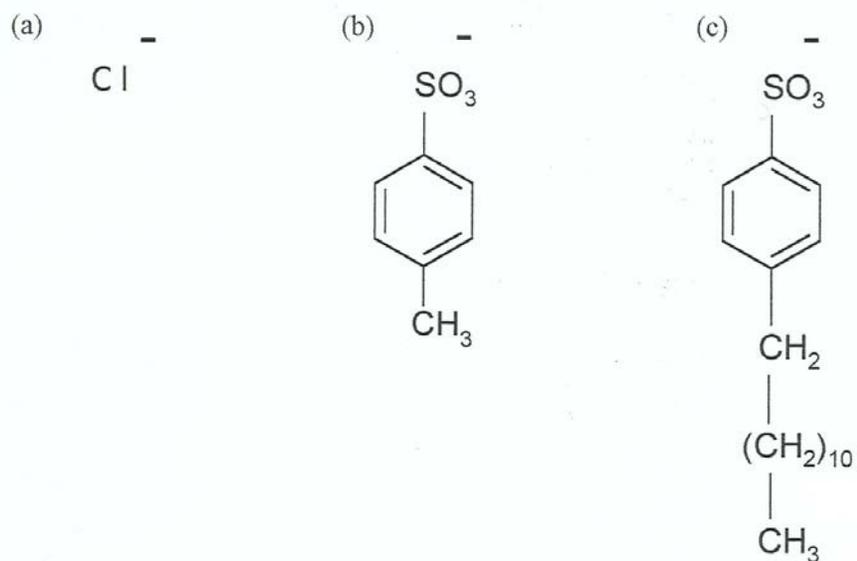


Figura 3.2 Iones dopantes utilizados en los polímeros sintetizados: (a) cloruro, (b) p-toluensulfonato y (c) p-dodecilbenceno sulfonato.

3.2.4 Síntesis de polipirrol-cloruro (PPy-Cl)

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

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

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

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

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

3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

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

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

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

3.3.2 Análisis térmico diferencial (DTA)

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

3.4 PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

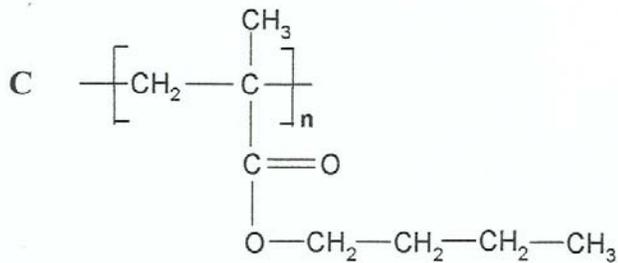
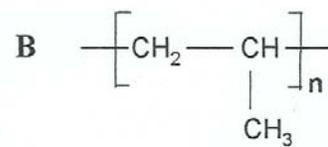
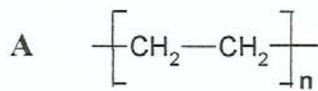
3.4.1 Método I: Polimerización química del pirrol y la anilina sobre matrices aislantes obtenidas por extrusión

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

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

Tabla 3.1 Temperaturas de operación en el extrusor.

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



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

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

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

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

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

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

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

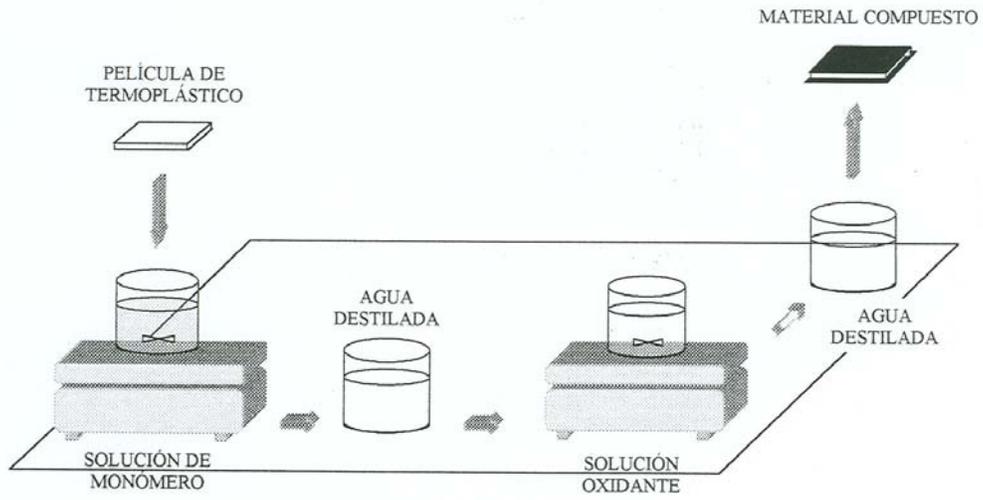


Figura 3.3 Preparación de los materiales compuestos por método I.

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

Termoplástico	Solvente
LDPE	Benceno
PP	Tetracloruro de carbono
PBMA	Agua

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

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

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

3.5.1 Propiedades eléctricas

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.5.2 Morfología

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

3.5.2.1 Microscopía del polvo de PANI-DBSA

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

3.5.2.2 Microscopia de películas obtenidas por método I

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

3.5.2.3 Microscopia de películas obtenidas por método II

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

3.6 APLICACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS ELABORADOS COMO SENSORES

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

3.6.1 Sensor de peróxido de hidrógeno

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

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

3.6.2 Sensor de hidróxido de amonio

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

3.7 ESTUDIO PARA REUSO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

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

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

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

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