

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 PROPIEDADES TÉRMICAS

4.1.1 Análisis termogravimétricos de termoplásticos

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

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

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

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

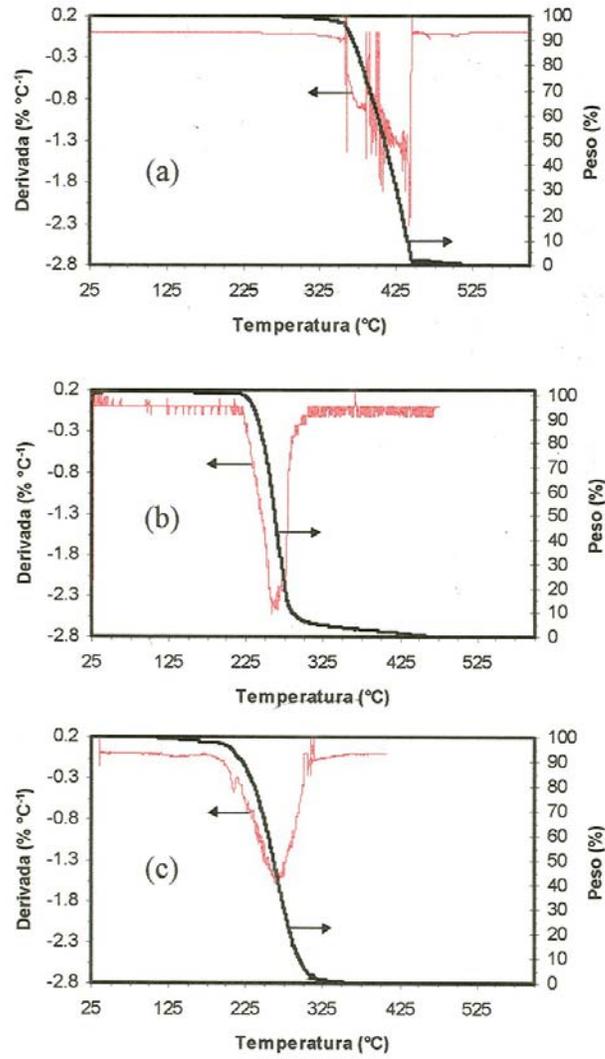


Figura 4.1 Curvas termogravimétricas y sus primeras derivadas para los termoplásticos. (a) Polietileno de baja densidad, (b) Polipropileno y (c) Poli(n-butil metacrilato).

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

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

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

4.1.2 Análisis térmico diferencial de termoplásticos

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

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

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

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

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

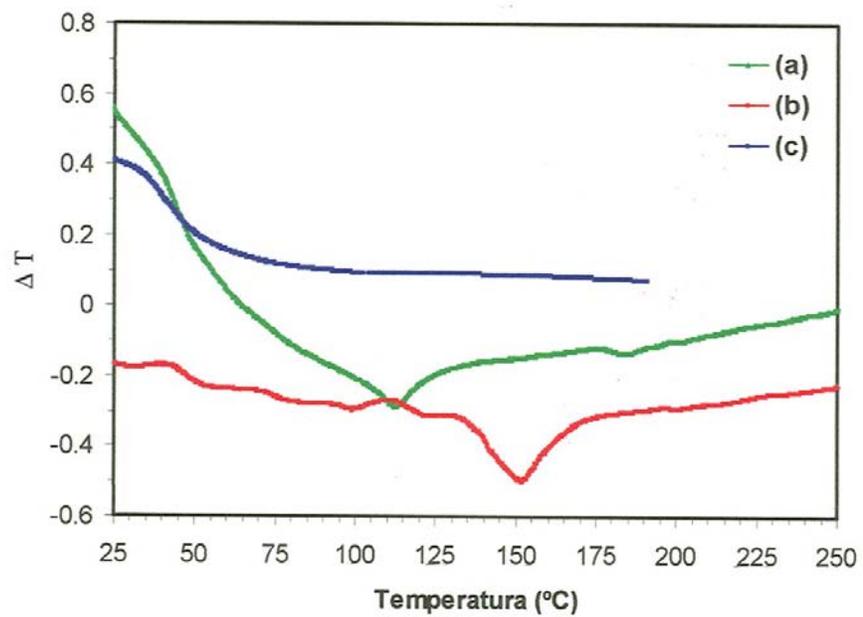


Figura 4.2 DTA de termoplásticos. (a) Polietileno de baja densidad, (b) Polipropileno y (c) Poli (n-butil metacrilato).

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

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

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

4.1.3 Análisis termogravimétricos de polímeros electroconductores

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

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

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

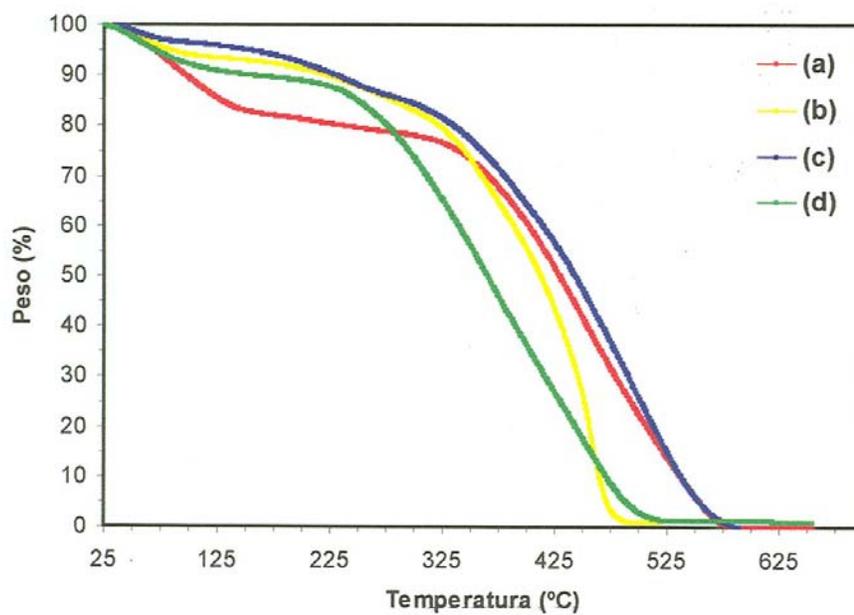


Figura 4.3 TGA de polímeros conductores. (a) PANI-Cl, (b) PANI-TS, (c) PANI-DBSA y (d) PPy-Cl.

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

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

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

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

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

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

4.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

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

En la tabla 4.2 se relacionan los resultados de resistencia eléctrica para las películas de PEBD/PPy-Cl elaboradas variando la concentración de la solución pirrol- CCl_4 , el tiempo de inmersión en la solución anterior y el tiempo en la solución oxidante de FeCl_3 (3 M).

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

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

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

(*) Película no homogénea.

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

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

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

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

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

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

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

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

(*) Película no homogénea.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(*) Película no homogénea.

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

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

(*) PANI-DBSA en polvo.

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

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

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

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

4.3 MORFOLOGÍA

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

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

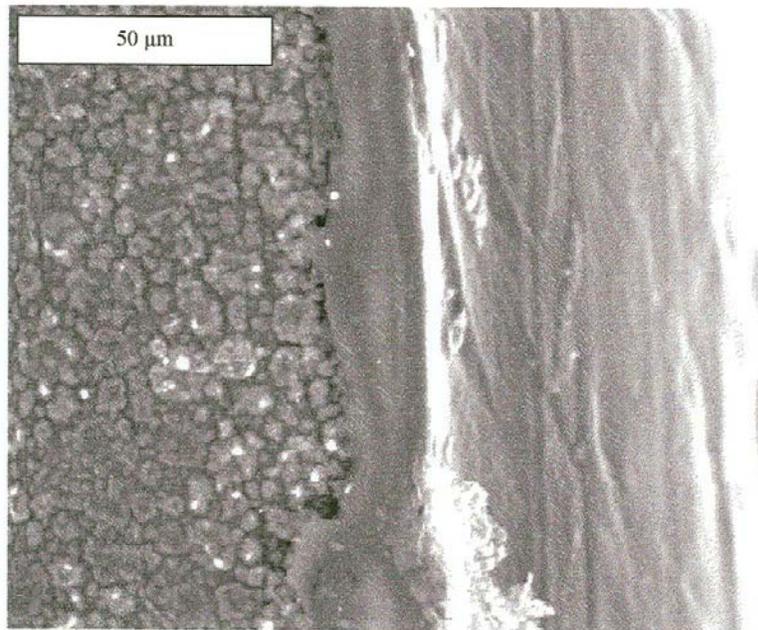


Figura 4.4 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PEBD/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

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

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

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

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

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

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

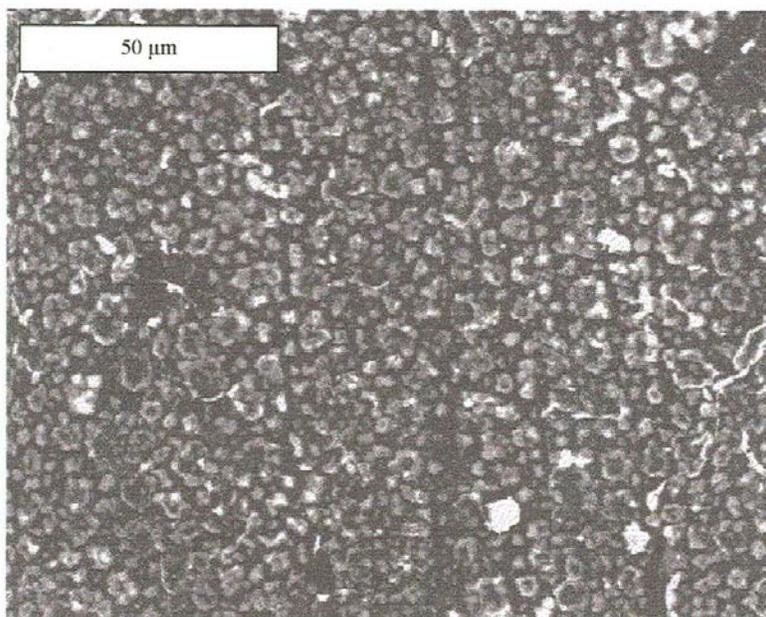


Figura 4.5 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la superficie de la película PEBD/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

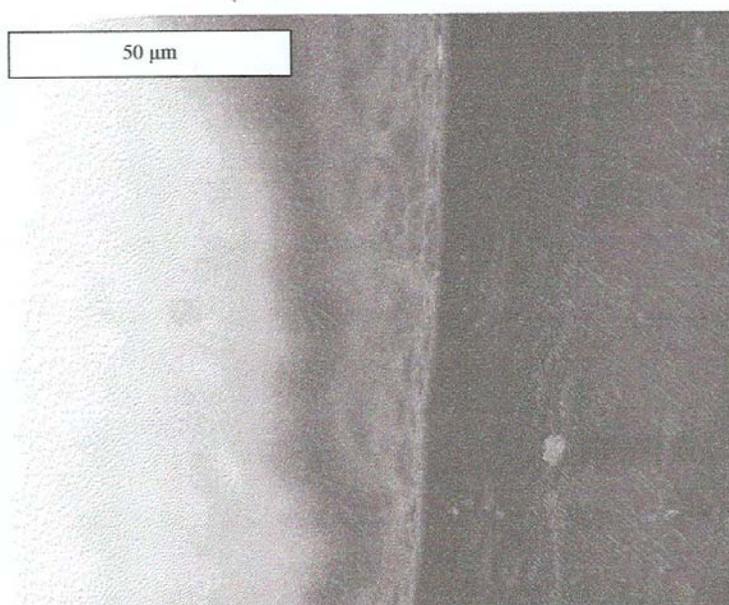


Figura 4.6 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PP/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

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

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

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

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

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

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

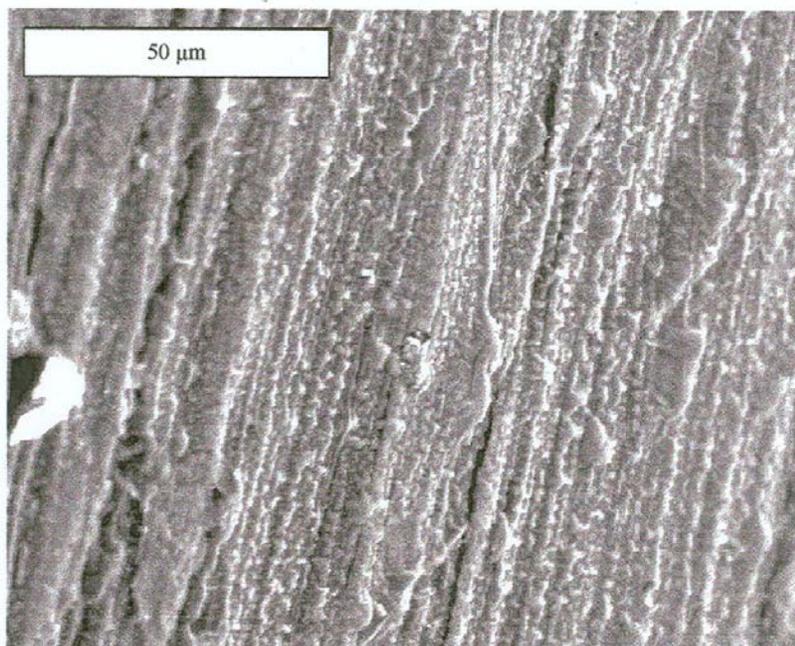


Figura 4.7 Microfotografía por SEM con aumento de 1000 perteneciente a la superficie de la película PP/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

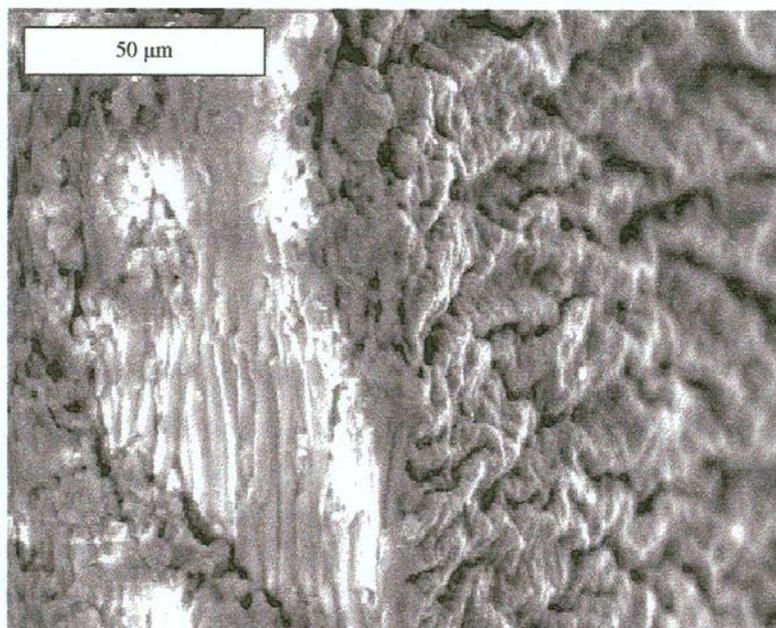


Figura 4.8 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PBMA/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

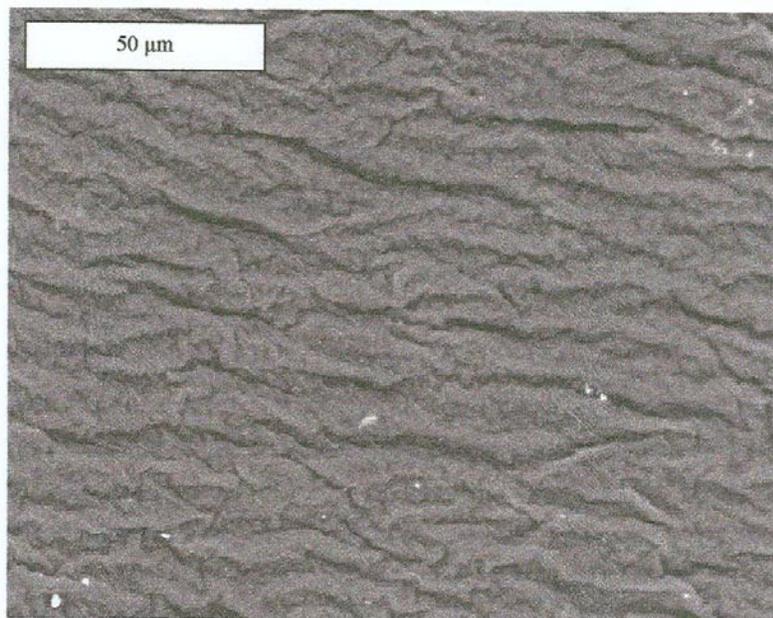


Figura 4.9 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la superficie de la película PBMA/PPy-Cl preparada utilizando el método I.

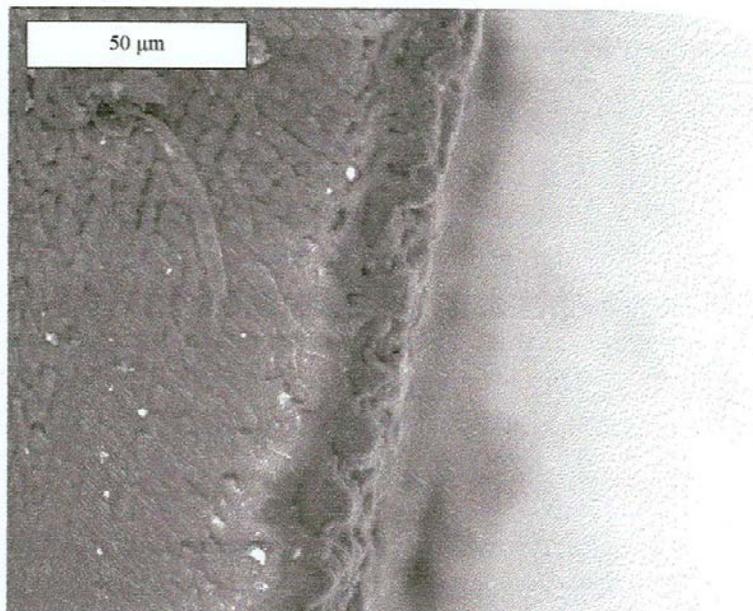


Figura 4.10 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la sección transversal de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I.

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

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

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

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

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

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

4.3.5 Polvo de PANI-DBSA

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

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

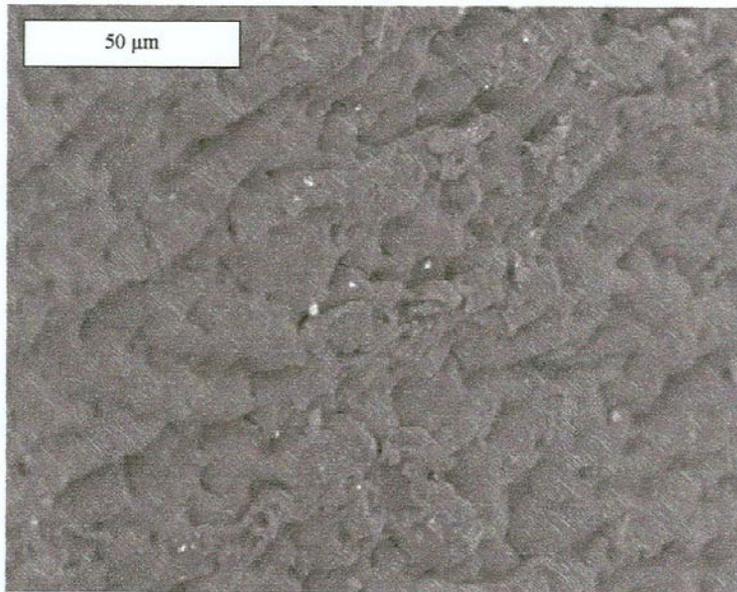


Figura 4.11 Microfotografía por SEM con aumento de 750 perteneciente a la superficie de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I.

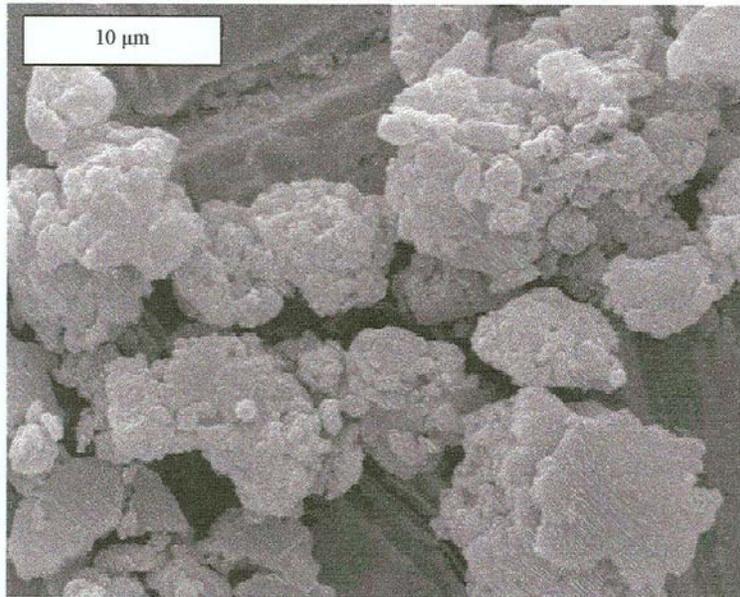


Figura 4.12 Microfotografía por SEM a 3500 aumentos del polvo de PANI-DBSA.

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

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

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

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

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

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

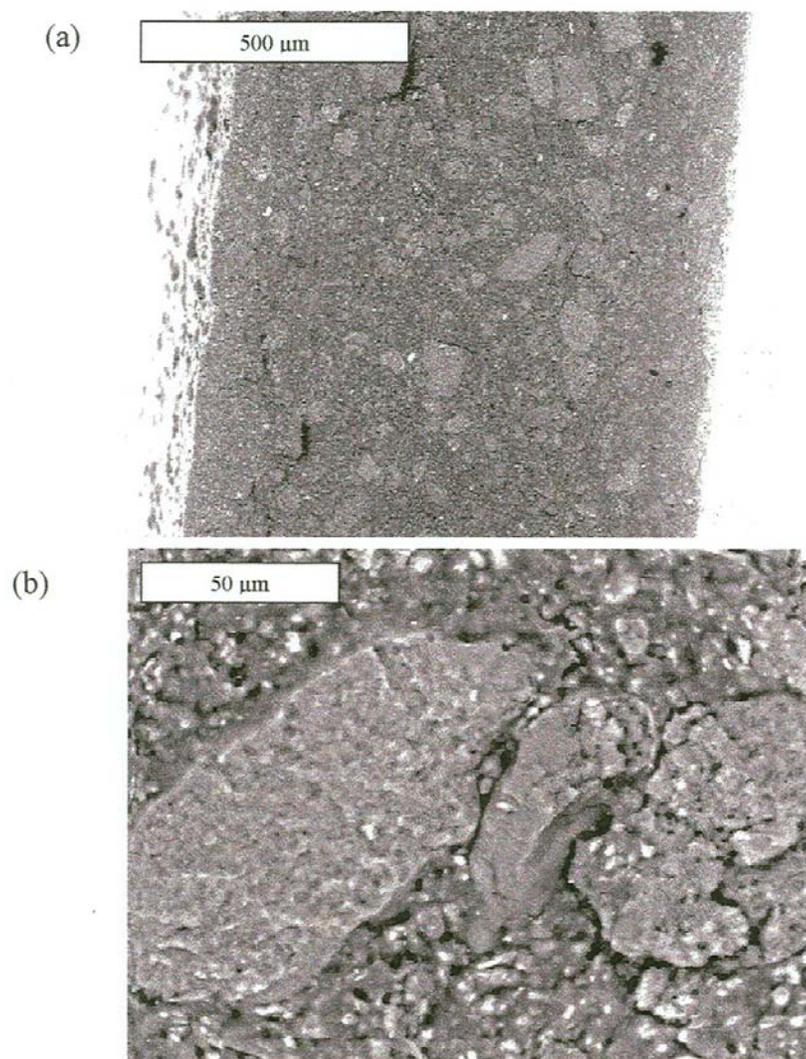


Figura 4.13 Microfotografías por SEM de la sección transversal de la película PBMA(50%)/PANI-DBSA(50%) preparada utilizando el método II a diferentes aumentos. (a) 100 y (b) 7500.

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

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

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

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

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

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

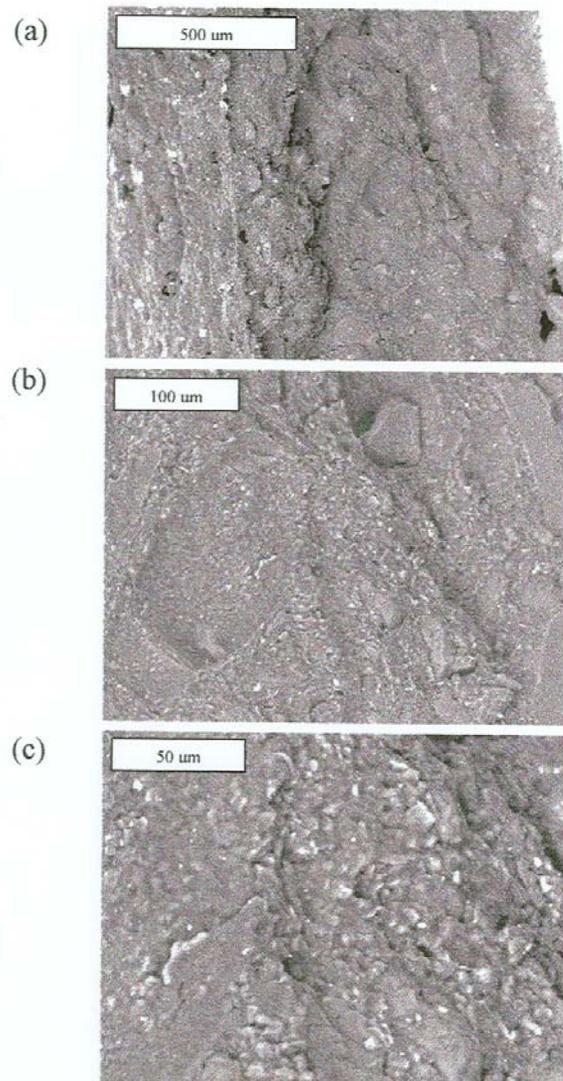


Figura 4.14 Microfotografías por SEM de la sección transversal de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada utilizando el método II a diferentes aumentos. (a) 100, (b) 350 y (c) 750.

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

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

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

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

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

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

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

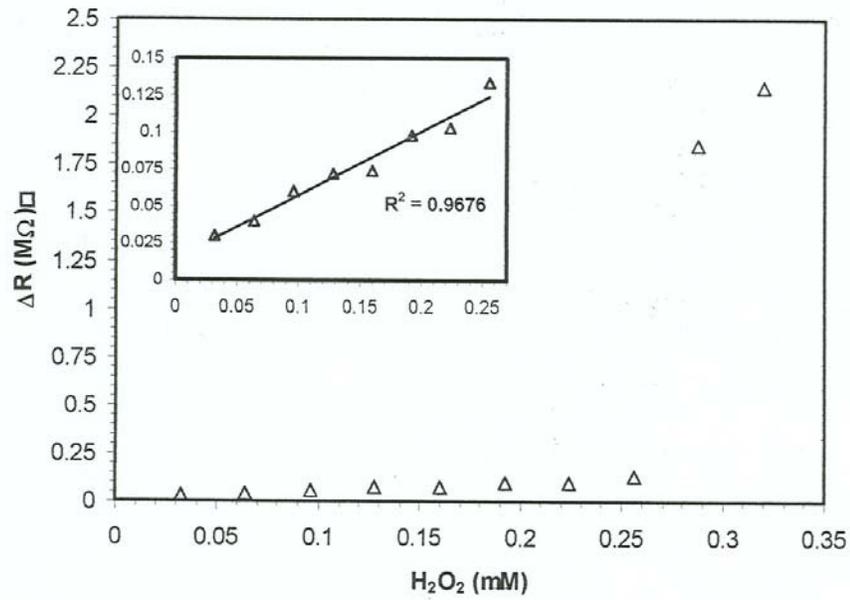


Figura 4.15 Sensibilidad eléctrica de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I, en soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno a diferentes concentraciones.

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

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

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

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

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

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

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

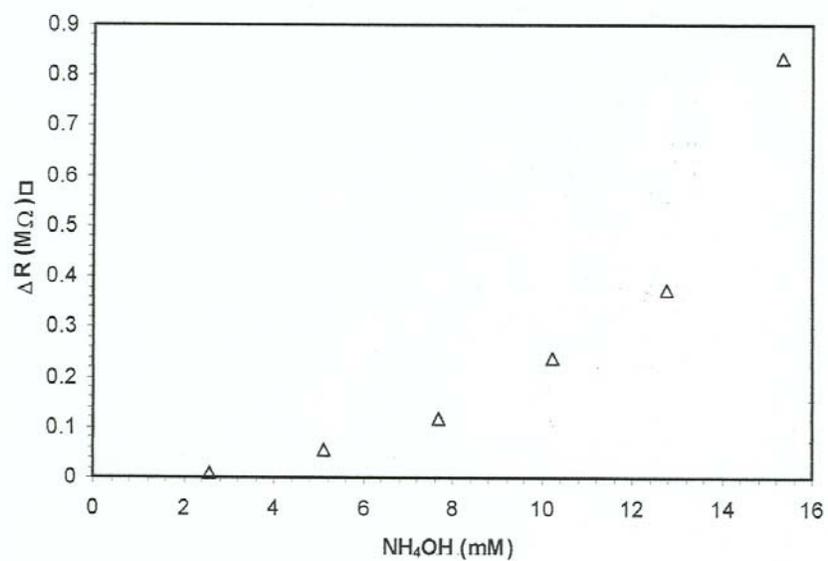


Figura 4.16 Sensibilidad eléctrica de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I, en soluciones acuosas de hidróxido de amonio a diferentes concentraciones.

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

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

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

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

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

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

4.5 REUSABILIDAD

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

4.5.1 Película de PBMA/PANI-Cl

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

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

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

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

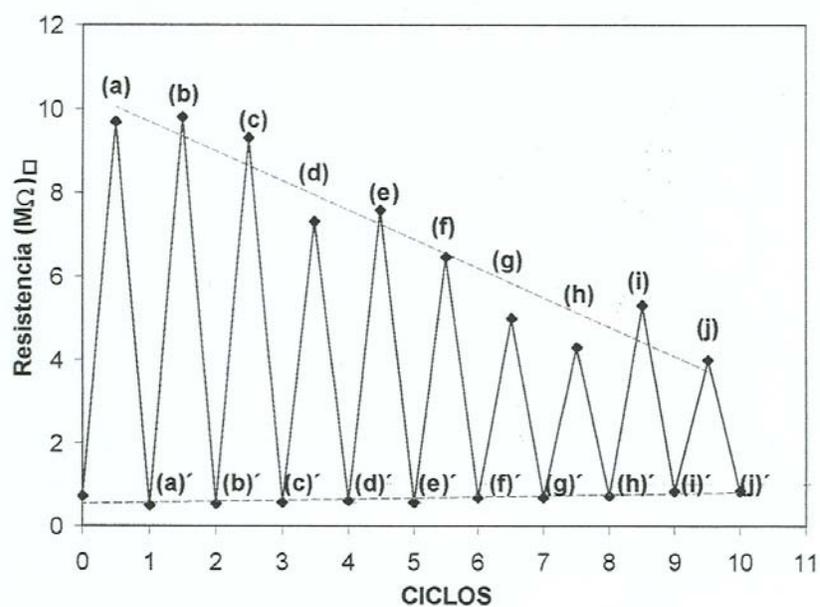


Figura 4.18 Comportamiento por repetición de ciclos desdopado-redopado de la película PBMA/PANI-Cl preparada utilizando el método I. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) y (h) Corresponde a la resistencia de la película medida luego del desdopaje con solución NH_4OH 12.78 mM. (a)', (b)', (c)', (d)', (e)',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

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

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

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

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

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

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

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

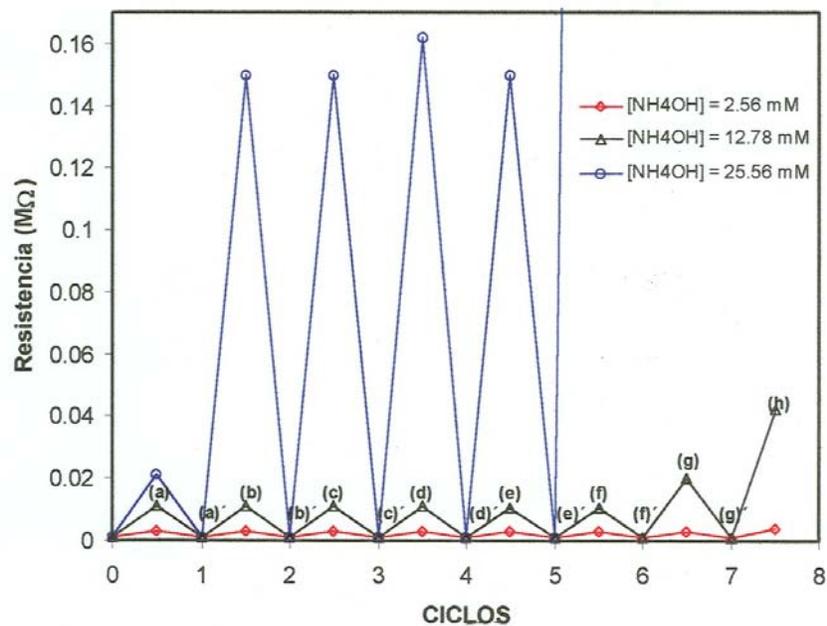


Figura 4.19 Comportamiento por repetición de ciclos desdopado-redopado de la película PBMA(30%)/PANI-DBSA(70%) preparada utilizando el método II. (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) y (h) Corresponde a la resistencia de la película medida luego del desdopaje con solución NH_4OH 12.78 mM. (a'), (b'), (c'),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

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

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

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