

INFLUENCIA DE IONÓMEROS DE POLIESTIRENO-co-ACRILATOS METÁLICOS EN LA SÍNTESIS DE POLIANILINA-DBSA

M. M. Castillo-Ortega¹, T. Del Castillo-Castro¹, I. Villarreal¹, C. García-Aguirre², L. García-López³, S. M. Nuño-Donlucas³, J.E. Puig³

¹ Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora

² Departamento de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara

³ Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara

INTRODUCCIÓN

Los polímeros electroconductores han sido estudiados durante las últimas décadas debido, entre otras razones, a sus múltiples aplicaciones en dispositivos electrónicos y como sensores químicos [1,2]. No obstante, la dificultad para preparar películas con estos polímeros limita sus aplicaciones. Uno de los métodos utilizados para la preparación de películas poliméricas es por extrusión [3]. Las películas así obtenidas son frágiles, no homogéneas y poco electroconductoras. El calentamiento propio del proceso de extrusión degrada irreversiblemente a los polímeros conductores (como a la polianilina) disminuyendo su conductividad eléctrica.

Si la síntesis de un polímero electroconductor se realiza en presencia de un ionómero, el cual puede tener grupos químicos capaces de interactuar con el polímero conductor, existe la posibilidad de que se mejore la estabilidad térmica y, por lo tanto, hacer posible el procesamiento por extrusión.

En el presente trabajo hemos sintetizado un material compuesto, la polianilina-DBSA (polianilina dopada con ácido n-dodecilbenceno sulfónico)-ionómero de poliestireno. Se utilizaron tres ionómeros: poliestireno-co-acrilato de litio (PSALi), poliestireno-co-acrilato de sodio (PSANa) y poliestireno-co-acrilato de potasio (PSAK). Estos ionómeros se sintetizaron por polimerización en emulsión con diferentes relaciones másicas de los monómeros de estireno:acrilato de litio, sodio o potasio [4]. Se reportan las cinéticas de la polimerización, la caracterización por espectroscopia de infrarrojo de los ionómeros, y los, valores de conductividad eléctrica de los materiales compuestos.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los materiales para la síntesis de la polianilina son: anilina y cloruro de sodio de Aldrich, ácido n-dodecilbenceno sulfónico (DBSA) de Sicursa Industrial, persulfato de amonio y acetona de Fermont; etanol absoluto de Merck. Para los ionómeros se utilizó ácido acrílico de Aldrich, estireno de Resinas Guadalajara, dodecil sulfato de sodio de Tokio Kasei, persulfato de potasio, hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio de Fermont y agua doblemente destilada de Productos Selectro Pura.

Los ionómeros de poliestireno con acrilato de litio, sodio o potasio fueron sintetizados mediante polimerización en emulsión a 60 °C usando persulfato de potasio (KPS) como iniciador. La relación másica agua-monómeros fue 10 a 1. La concentración de KPS fue 1 % en peso con respecto a monómeros totales.

La polianilina-ácido dodecil bencensulfónico/ionómero (PANI-DBSA/ionómero) fue sintetizado en un recipiente vidriado en el que se colocaron 0.06 y 0.05 moles de DBSA y

NaCl, respectivamente. Se agrega una solución de etanol/agua al 30% hasta completar un volumen de 50 mL y se agita magnéticamente hasta completa disolución. A 0.02 moles de monómero de anilina, previamente destilado a presión reducida y atmósfera de nitrógeno, se le añade el 72 % de la solución previamente preparada. Se agita para homogenizar la mezcla, se adicionan 0.2 g del ionómero y se colocan en un matraz de reacción enfriado con baño de hielo y cloruro de sodio, también con agitación magnética. Por otra parte, se pesan 0.01 moles de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ los cuales se disuelven en la solución etanol/agua/DBSA/NaCl y se colocan en un embudo de adición. La solución oxidante se deja caer gota a gota en la mezcla de reacción y una vez completada la adición, se deja reaccionar durante 2 horas. La síntesis se realiza bajo una atmósfera de nitrógeno. El producto de reacción es precipitado con acetona y separado por filtración a presión reducida. El polvo obtenido es lavado con una solución etanol/agua al 30 % y enseguida con agua. Posteriormente, se seca a temperatura ambiente en una estufa a vacío y finalmente el producto se pulveriza en un mortero.

RESULTADOS

En la Figura 1 se muestran curvas de la cinética de polimerización de estireno y acrilato de potasio seguidas por gravimetría. Se utilizaron diferentes relaciones en % peso de estireno y acrilato de potasio mientras que el contenido de iniciador (persulfato de potasio) se mantuvo constante.

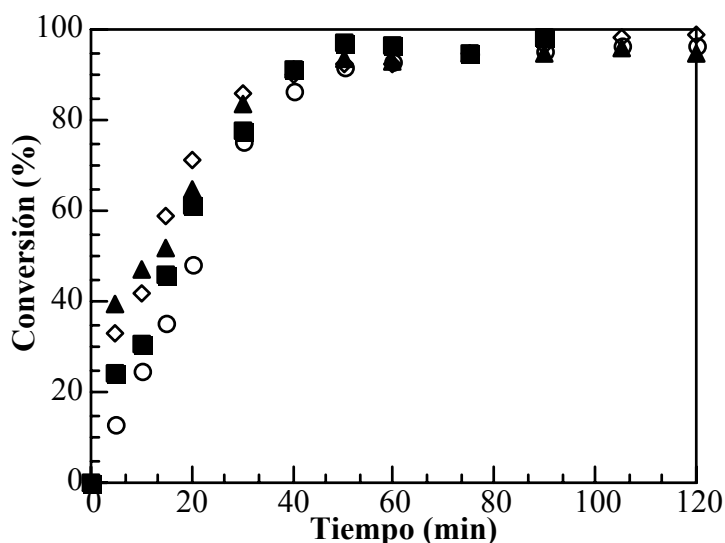


Figura 1. Cinéticas de polimerización del PSAK sintetizado con un contenido de monómeros de estireno/acrilato de potasio de (O) 90/10, (■) 80/20, (◇) 70/30 y (▲) 60/40.

Es evidente que la relación inicial monomérica tiene una influencia crucial en la cinética de polimerización. Conforme la formulación se enriquece en el monómero iónico las conversiones son mayores a bajos tiempos de reacción. Posteriormente, independientemente de la composición, las conversiones finales son muy similares (cercanas al 100 %). Similar comportamiento fue observado en las cinéticas del PSANa y del PSALi [5,6].

En la figura 2 se muestra un espectro infrarrojo del PSAK sintetizado con una relación estireno-acrilato de potasio de 70/30. Este espectro se obtuvo de una muestra al final de la polimerización.

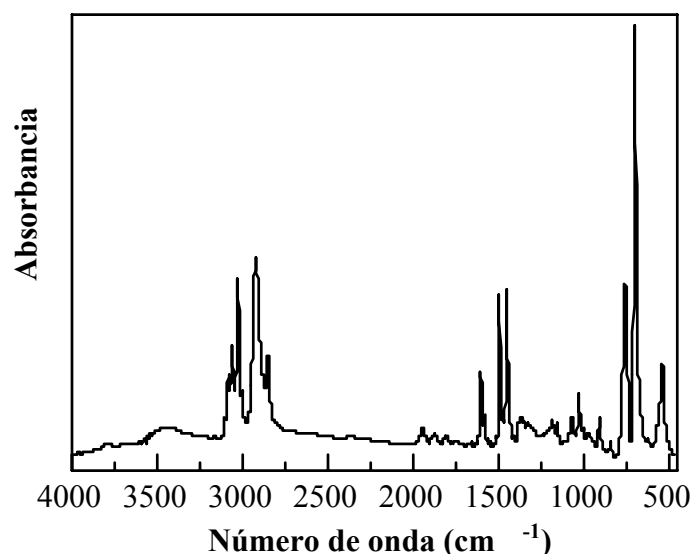


Figura 2. Espectro del PSAK obtenido a partir de una relación másica de estireno/acrilato de potasio de 70/30.

Las contribuciones espectrales del estireno y del acrilato de potasio coexisten en este espectro. Así en la zona de 3000 a 3090 cm^{-1} aparece un triplete debido al estiramiento del enlace C-H del anillo aromático del estireno; en la región de 1980 cm^{-1} se resuelven tres bandas pequeñas debidas a los sobretonos de las vibraciones en el estireno; en 760 cm^{-1} se resuelve una intensa banda por movimientos de flexión del enlace C-H. Esta banda es propia del estireno. Por otra parte, en la zona de 1600 cm^{-1} se aprecia una banda ancha la cual termina muy delgada. En esta zona hay una superposición de dos bandas: la del grupo carboxilato (que se caracteriza por ser muy ancha) y que es propia del acrilato de potasio y la originada por el estiramiento del grupo C=C del anillo aromático del estireno. Finalmente en la zona de 3430 cm^{-1} se aprecia una banda débil y ancha producida por movimientos de estiramiento de grupos hidroxilo. Esta banda sugiere que no todos los grupos ácidos del acrilato de potasio han sido neutralizados hasta la forma salina.

Los resultados de conductividad eléctrica de los materiales compuestos se muestran en la Figura 3. La polianilina-DBSA sintetizada con el PSAK (cuya relación monomérica inicial de estireno-acrilato de potasio es 60/40 en peso) tiene un valor de conductividad eléctrica mayor que la polianilina-DBSA sin ionómero (0.0200 S/cm). Por otra parte, para los compositos con PSALi y PSANa los valores de conductividad no muestran grandes cambios a pesar de que la relación másica de estireno-acrilato de litio o sodio se enriquece en el monómero iónico. La menor electronegatividad del potasio respecto al sodio o al litio influye en la respuesta eléctrica del ionómero y, por lo tanto, en la del material compuesto.

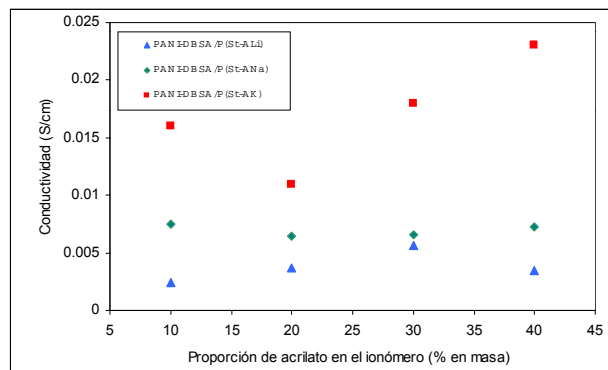


Figura 3. Valores de conductividad eléctrica de los composites de PANI-DBSA/PSALi, PANI-DBSA/PSANa y PANI-DBSA/PSAK en función de la composición inicial de los ionómeros.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron materiales compuestos de polianilina-DBSA/ionómeros de poliestireno de litio, sodio o potasio. La cinética de polimerización de los ionómeros a bajos tiempos de reacción depende del contenido del monómero iónico sin importar el tipo de catión (Li, Na o K). En los espectros de infrarrojo de los ionómeros hay una coexistencia de contribuciones espectrales del estireno y de los monómeros iónicos. Aún cuando el estireno no tiene cualidades conductoras destaca que la conductividad del composite que contiene PSAK sintetizado con una relación monomérica de estireno-acrilato de potasio 60/40 es mayor que la del PANI-DBSA sin ionómero.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo concedido a través de los proyectos Salud-2003-C01-24 y 39805-Y.

REFERENCIAS

- 1.- M.M. Castillo-Ortega, J.C. Encinas, D.E. Rodríguez, R. Olayo, Journal of Applied Polymer Science, Vol 81, 1498-1506 (2001)
- 2.- M.M. Castillo-Ortega, D.E. Rodríguez, J.C. Encinas, M. Plascencia, F.A. Méndez-Velarde, R. Olayo, Sensors and Actuators B 85 19-25 (2002)
- 3.- M.M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, J.C. Encinas, M. Pérez-Tello, Marco-A. De Paoli, R. Olayo, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, 179-183 (2003)
- 4.- S. Nuño-Donlucas, A.I. Rhoton, S. Corona-Galvan, J.E. Puig, E.W. Kaler, Polymer Bulletin 30, 207-214 (1993).
- 5.- S. M. Nuño-Donlucas, L. A. Díaz-Nájera, R. González-Nuñez, M. A. Martínez-Rico y J. E. Puig., J Appl. Polym. Sci., 66 (5), 879-889 (1997).
- 6.- L. García-López, Tesis Licenciatura en Ing. Química, Dep. de Ing. Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara (2004).