

# **EFFECTO DE LOS PLASTIFICANTES EN MEMBRANAS DE ACETATO DE CELULOSA MODIFICADAS CON POLI(ACIDO ACRÍLICO) Y RECUBIERTAS CON POLIANILINA CON USO POTENCIAL EN ELECTRODIÁLISIS**

F. Rodríguez-Félix<sup>1</sup>, A. Holguín<sup>1</sup>, M.M. Castillo-Ortega<sup>1</sup>, J.C. Encinas<sup>2</sup>, V.M. Castaño<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora

<sup>2</sup> Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM

## **INTRODUCCIÓN**

La polianilina es sintetizada desde 1862 y hasta la fecha ha sido uno de los polímeros electroconductores mas intensamente estudiados debido a su buena estabilidad ambiental. Sin embargo, la típica polimerización de la anilina en solución acuosa de HCl dan resultados bajos de procesabilidad por lo cual se ha optado por codoparla con otros agentes [1]. La polianilina puede ser dopada por ácidos poliméricos como el poli(ácido acrílico) y el poli(estiren sulfonato) para pasar de un aislante a un polímero electroconductor [2]. En la actualidad se han realizado mezclas de polianilina con acetato de celulosa y polimetilmetacrilato (PMMA) obteniendo buena conductividad eléctrica [3, 4]. También se han podido realizar membranas compuestas de PMMA-polipirrol con uso potencial en la separación de biomoléculas como proteínas y péptidos y otras especies iónicas, basados no solamente en el peso molecular, si no que también aplicando un potencial eléctrico sobre la membrana [5]. Nosotros hemos fabricado membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) y recubiertas con polianilina obteniendo valores de conductividad eléctrica del orden de  $10^{-5}$  S/cm, pero sus propiedades mecánicas a simple vista no han sido muy buenas, por lo cual ahora se ha optado por modificarlas con plastificantes para mejorar dichas propiedades y a la vez observar el efecto que poseen en la conductividad eléctrica y morfología de las membranas.

## **EXPERIMENTAL**

### **Materiales:**

Anilina (marca aldrich) fue purificada por destilación a presión reducida y en atmósfera de nitrógeno para su uso. Acetato de celulosa (marca aldrich), poli(ácido acrílico) sal de sodio (marca aldrich), ácido acético glacial (marca sigma), ácido clorhídrico (marca fermont), persulfato de amonio (marca fermont). Los plastificantes utilizados fueron: dimetil ftalato, A (marca aldrich); dietil ftalato, B (marca aldrich); trifenil fosfato, C (marca aldrich). Todos ellos fueron usados como se recibieron.

Los instrumentos utilizados en este trabajo fueron: un micrómetro (Mitutoyo, modelo 115-25) con una resolución de 0.01mm, un multímetro digital (Proam, modelo 602-040), microscopio electrónico de barrido (modelo JEOL 5410LV) con un voltaje de aceleración de 10kV, espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier FT-IR (Perkin-Elmer, modelo Spectrum GX) y un FT-IR de reflectancia difusa (Perkin-Elmer, modelo 1600 series FTIR).

### **Preparación de las membranas:**

Se prepararon tres lotes de membranas basándose en el método de inversión de fases. El primer lote correspondió a membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) y utilizando el plastificante dimetil ftalato (membrana A), para el segundo lote se utilizó el plastificante dietil ftalato (membrana B) y para el tercer lote se utilizó trifenil fosfato (membrana C) en una relación en peso de 4:2:1. Se utilizó como

solvente ácido acético glacial. Las membranas se obtuvieron vaciando una alícuota de la solución sobre una placa de vidrio de 10 cm de diámetro y se dejó reposar durante 5 minutos sobre una mezcla de agua con hielo. Posteriormente se sumergió en esta mezcla durante 15 minutos. Finalmente, la membrana se despegó del molde, se lavó en la misma mezcla y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas sobre un papel filtro.

Recubrimiento con polianilina de las membranas:

Las membranas se recubrieron de la siguiente manera, primeramente se preparó una solución de anilina 0.4M, disolviéndose la anilina en ácido clorhídrico (HCl) a distintas concentraciones en un rango de 0.005-1M, esto con el fin de encontrar la mínima concentración posible de HCl para que las membranas sean conductoras. Las membranas se recortaron en tiras para facilitar su recubrimiento. Se sumergieron por 5 minutos en un vaso de precipitado que contenía solución de anilina disuelta en HCl. Posteriormente se sacaron y se sumergieron en un vaso que contenía solución de persulfato de amonio 0.4M durante 5 minutos. Finalmente fueron retiradas de la solución y se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez que se encontró la concentración de HCl óptima se prosiguió de la misma manera pero variando la concentración de anilina en un rango de 0.1-0.7M, la relación molar monómero:oxidante fue 1:1

Caracterización:

Primeramente se realizó medición de la conductividad eléctrica de las membranas por el método estándar de dos puntos. La evaluación del tamaño del poro de las membranas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y por medio de espectroscopia de infrarrojo se evaluaron posibles interacciones entre los componentes de las membranas.

## RESULTADOS

Propiedades mecánicas:

Se observó a simple vista que las membranas obtenidas poseen mejores propiedades mecánicas en comparación con las membranas preparadas anteriormente sin plastificar. Los valores promedio de los resultados de las pruebas mecánicas como esfuerzo a la ruptura, elongación a la ruptura y módulo de Young serán mostrados en el cartel.

Conductividad eléctrica:

Primeramente en el recubrimiento de las membranas se utilizó una concentración constante de anilina (0.4M) y se varió la concentración de HCl donde se disolvía. En la tabla 1 se muestra que las membranas A poseen una conductividad eléctrica más alta del orden de  $10^{-5}$  S/cm en el rango de concentración de HCl 0.01 a 0.08M. Para las membranas B también se obtuvo una conductividad del orden de  $10^{-5}$  S/cm pero en el rango de concentración de 0.005 a 0.1 M HCl. Por último, las membranas C tuvieron su conductividad más alta del orden de  $10^{-4}$  S/cm en un rango de concentración de HCl 0.02 a 0.06M.

Como podemos observar el valor más alto de conductividad eléctrica se obtuvo para las membranas C esto posiblemente es debido a que el plastificante trifenil fosfato es más grande y tiende a acomodarse entre las cadenas del acetato de celulosa y la polianilina de esta forma dando más orden a las cadenas poliméricas y a mayor orden la conductividad eléctrica tiende a favorecerse. Enseguida se recubrieron las membranas C modificando la concentración de anilina en un rango de 0.1 a 0.7M. Tomando como la concentración óptima para disolver a la anilina 0.2M de HCl. Y se obtuvo que para

una concentración de 0.5M de anilina se obtenía la mayor conductividad eléctrica del orden de  $10^{-3}$  S/cm. Los valores de conductividad obtenidos se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Valor de la conductividad eléctrica de membranas A, B y C recubiertas con polianilina 0.4M disuelta en HCl a distintas concentraciones.

Concentración de HCl (M)	Conductividad eléctrica (S/cm)		
	Membrana A	Membrana B	Membrana C
0.005	$2.109 \times 10^{-7}$	$1.652 \times 10^{-5}$	$1.857 \times 10^{-6}$
0.01	$5.050 \times 10^{-5}$	$2.138 \times 10^{-5}$	$3.631 \times 10^{-5}$
0.02	$3.818 \times 10^{-5}$	$3.359 \times 10^{-5}$	$1.070 \times 10^{-4}$
0.04	$2.799 \times 10^{-5}$	$7.043 \times 10^{-5}$	$1.584 \times 10^{-4}$
0.06	$7.590 \times 10^{-5}$	$1.670 \times 10^{-5}$	$1.921 \times 10^{-4}$
0.08	$1.161 \times 10^{-5}$	$2.244 \times 10^{-5}$	$2.990 \times 10^{-5}$
0.1	$8.279 \times 10^{-6}$	$7.531 \times 10^{-5}$	$3.030 \times 10^{-5}$
1.0	$<4.244 \times 10^{-10}$	$<5.129 \times 10^{-10}$	$<4.952 \times 10^{-10}$

Tabla 2. Valores de conductividad eléctrica de las membranas C recubiertas con anilina a distintas concentraciones, utilizando HCl 0.02M

Evaluación del tamaño de poro:

Se realizó microscopía electrónica de barrido a las membranas C antes y después del recubrimiento con polianilina encontrándose un tamaño de poro aproximado de 2µm antes del recubrimiento y un tamaño poro de aproximadamente 100µm para las membranas recubiertas con polianilina. Las microfotografías se presentarán en el cartel.

Caracterización espectroscópica:

Para la evaluación de posibles interacciones de los componentes de las membranas C recubiertas con polianilina, se realizó espectroscopia de infrarrojo primeramente a membranas de acetato de celulosa (AC), luego a membranas de AC modificadas con poli(ácido acrílico) (PAA) , posteriormente a membranas C y por ultimo a las membranas C recubiertas con polianilina . En la figura 2 se muestran dichos espectros y se puede observar que al agregarle PAA al AC existe un corrimiento de la banda carbonilo de 1741 a 1731  $\text{cm}^{-1}$  lo cual nos indica que existe interacción por puente de hidrógeno entre el OH de la celulosa y el grupo C=O del PPA. Al agregarle el plastificante trifenil fosfato no existe corrimiento de esta banda lo cual nos indica que ya no se forman puentes de hidrógeno y al momento de recubirla con polianilina la banda de estiramiento del grupo carbonilo desaparece y aparece una banda a 1756  $\text{cm}^{-1}$  lo cual nos indica la formación de un compuesto enolico. Los infrarrojos serán mostrados en el cartel.

## CONCLUSIONES

Mediante los resultados obtenidos podemos concluir que utilizando los plastificantes se obtienen a simple vista mejores propiedades mecánicas en las membranas. Y además se puede observar que para las membranas C se obtiene un valor mas alto de conductividad del orden de  $10^{-3}\text{S/cm}$ , y con este valor según lo reportado en la literatura pueden ser usadas en procesos de electrodiálisis. Además también podemos concluir el tamaño de poro aumenta hasta 100µm al momento de agregarle el plastificante trifenil fosfato a las membranas.

Concentración de anilina (M)	Conductividad eléctrica (S/cm)
0.1	$1.936 \times 10^{-7}$
0.2	$2.250 \times 10^{-7}$
0.3	$2.920 \times 10^{-5}$
0.4	$1.085 \times 10^{-4}$
0.5	$1.379 \times 10^{-3}$
0.6	$6.500 \times 10^{-4}$
0.7	$1.910 \times 10^{-5}$

## REFERENCIAS

- 1.- Yin, W., Ruckentein, E. soluble polyaniline co-doped with dodecyl benzene sulfonic acid and hydrochloric acid . *Synthetic metals*. 108: 39-46
- 2.- Li, D., Jiang, Y., Li, C., Wu, Z. 1999. Self-assembly of polyaniline/poly acrylic acid film via acid-base reaction induced deposition. *Polymer*. 40:7065-7070

- 3.- Prón , A., Zagorska, M., Nicolau,Y., Nechtschein, M. 1997. Highly conductive composites of polyaniline with plasticized cellulose acetate. *Synthetic metals*. 84: 89-90
- 4.- Niziol, J., laska, J. 1999. conductivity of blends of polyaniline with PMMA and cellulose acetate: aging studies. *Synthetic metals*. 101: 720-721
- 5.- Nikpour, M., Chaouk, H., Mau, A., Chung, D. J. 1999. porous conducting membranes based on polypyrrole-PMMA composites. *Synthetic metals*. 99: 121-126