

# CARACTERIZACION ESPECTROSCOPICA Y TERMICA DE LA POLIANILINA-DBSA/IONOMEROS DE POLIESTIRENO

Del Castillo-Castro T.<sup>1</sup>, Villareal I.<sup>1</sup>, Castillo-Ortega M.M.<sup>1</sup>, Perez-Tello M.<sup>2</sup>, Nuño-Donlucas S. M.<sup>3</sup>, Puig J.E.<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora

<sup>3</sup> Departamento de Ingeniería Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara

## INTRODUCCIÓN

La polianilina (PANI) es considerada uno de los polímeros electroconductores de mayor aplicación tecnológica. Se han publicado numerosas investigaciones y patentes reportando su uso como dispositivo electrónico, baterías, sensores y biosensores, músculos artificiales, membranas selectivas, etc. [1,2]. Sin embargo, sus valiosas propiedades eléctricas se ven limitadas por la dificultad en su procesamiento, insolubilidad y pobres propiedades mecánicas. Esto ha restringido el escalado de sus aplicaciones a nivel industrial. Se han desarrollado alternativas para superar estos inconvenientes, como son el uso en la síntesis de dopantes orgánicos de cadenas largas, funcionalización del monómero de anilina, preparación de materiales compuestos a partir del mezclado de la PANI con otros polímeros convencionales, entre otras vías. La preparación de materiales compuestos constituye una de las opciones con mejores resultados prácticos. Continuando con este desarrollo para obtener un sistema con adecuadas propiedades eléctricas y mecánicas, se ha tratado de mejorar la compatibilización de la PANI con la matriz termoplástica. La utilización de compatibilizantes o introducción de grupos afines en el polímero electroconductor o en la matriz, incrementa la posibilidad de interacciones entre los componentes del sistema.

En este trabajo se realiza la caracterización térmica y espectroscópica de una polianilina dopada con ácido n-dodecibenceno sulfónico (PANI-DBSA) sintetizada en presencia de un ionómero, poliestireno-acrilato de potasio (PSAK), de sodio (PSANa) o de litio (PSALi). A partir de la información obtenida se analizan las posibles interacciones que se establecen entre los ionómeros y la polianilina dopada.

## SECCIÓN EXPERIMENTAL

El análisis vibracional se realizó por espectroscopia de infrarrojo utilizando un equipo Perkin Elmer modelo SPECTRUM GX. Las propiedades térmicas de las muestras se determinaron haciendo barridos dinámicos en un analizador termogravimétrico de marca Perkin Elmer, modelo TGA 7.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran los espectros de infrarrojo de muestras de PANI-DBSA/PSAK preparadas con ionómeros cuya formulación monomérica inicial es diferente. En esta figura se incluye el espectro del PANI-DBSA sintetizada sin ionómero. El comportamiento espectral de las muestras PANI/PSANa y PANI/PSALi es similar al

observado en la figura 1, por lo que no se incluyen en este resumen espectros de estos sistemas.

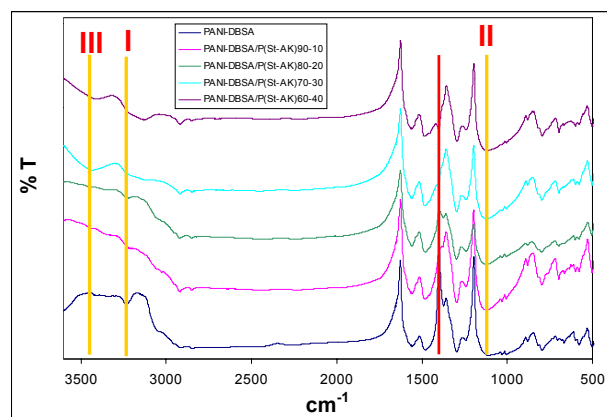


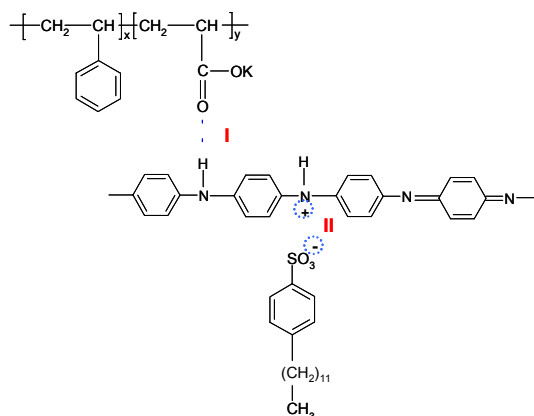
Figura 1. Espectros de infrarrojo organizados en orden ascendente de la PANI-DBSA, PANI-DBSA/PSAK (90-10), PANI-DBSA/PSAK (80-20), PANI-DBSA/PSAK (70-30) y PANI-DBSA/PSAK (60-40).

El espectro correspondiente a la PANI-DBSA sin ionómero, muestra los picos característicos de la PANI conductora, así como los correspondientes al DBSA [1,2]. Al comparar los espectros mostrados, se distinguen tres posibles interacciones entre los ionómeros y la polianilina dopada. La absorción señalada con el número I sugiere la formación de enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del grupo carboxilato de los ionómeros y un hidrógeno del grupo amina de la polianilina. Esta interacción se representa detalladamente en el esquema 1. Por otra parte, se aprecia un ensanchamiento de la banda en  $3228\text{ cm}^{-1}$  hacia menores frecuencias. Este comportamiento es mas evidente a medida que se aumenta la proporción del acrilato en el ionómero. Esta absorción está reportada como estiramiento del grupo N-H en una sal de amina, que se traslapa con la absorción del mismo grupo libre en una amina secundaria. El ensanchamiento de este pico indica la formación de diferentes ambientes y/o interacciones alrededor del grupo N-H. La formación de enlaces de hidrógeno reduce la frecuencia de vibración del grupo N-H.

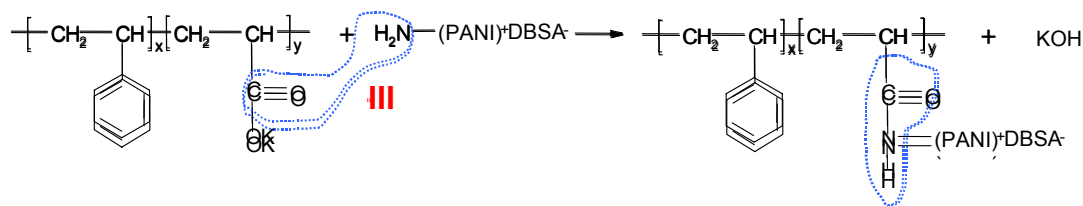
Los picos marcados con el número II indican la interacción del dopante DBSA con la PANI. Esta interacción también esta representada en el esquema 1. Los picos característicos del grupo  $\text{S}=\text{O}$  ( $1031$ ,  $1004\text{ cm}^{-1}$ ) y del  $\text{SO}_3$  ( $1140\text{ cm}^{-1}$ ) están presentes en todos los espectros, sin apreciarse ningún cambio en los mismos. Por lo que se considera que no hay afectación del dopaje del DBSA debido a la presencia del ionómero.

La interacción identificada por los picos III corresponde a la posible formación de un grupo amida (reacción entre grupo amino terminal de la polianilina y el grupo carboxilato del ionómero). Esta interacción química se muestra en el esquema 2. A medida que aumenta la proporción del acrilato de potasio en el ionómero, se observa la aparición de una banda ancha en las cercanías de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Esta reportado que la vibración por estiramiento del grupo N-H libre en una amida secundaria se detecta en aproximadamente  $3430\text{ cm}^{-1}$ . La vibración por el mismo efecto del grupo ligado ocurre en  $3320\text{-}3140\text{ cm}^{-1}$ . Entonces, la aparición de la absorción a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , pudiese estar producida por dos contribuciones: (i) por el estiramiento en el grupo amida formado y (ii) por vibraciones donde participan grupos hidroxilo presentes en el ionómero [3]. Para apoyar este análisis, se hicieron mediciones de pH antes y después de la polimerización para dos ionómeros con diferente

composición y se detectó que al incrementarse el % en masa de los grupos acrilatos, se obtiene un pH ligeramente más básico, lo cual puede ser indicativo de la formación de grupos amida y de KOH como producto secundario.



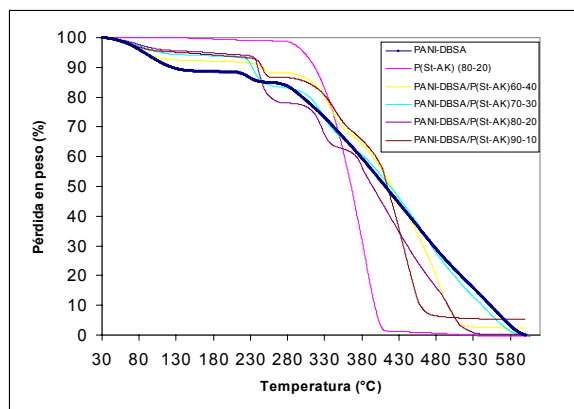
**Esquema 1.** Representación de interacciones de la cadena de PANI, el dopante DBSA y el copolímero de PSAK.



**Esquema 2.** Representación de la posible reacción química de la PANI-DBSA con el PSAK.

En la figura 2 se muestran los termogramas obtenidos de muestras de PANI-DBSA/PSAK. En esta figura también se incluye el termograma de la PANI-DBSA sintetizada en ausencia de ionómero y el del ionómero puro. El comportamiento de las muestras PANI/PSANa y PANI/PSALi es similar al observado para el sistema PANI-DBSA/PSAK, por lo que se omiten los respectivos termogramas.

El comportamiento térmico de las muestras de PANI-DBSA/PSAK es prácticamente intermedio respecto al del ionómero puro y al de la PANI-DBSA. Comparando las curvas, se observa una primera pérdida de masa en las cercanías de 100 °C atribuible a pérdida de humedad. Una segunda pérdida a partir de los 235°C, correspondiente al dopante DBSA y una tercera pérdida a los 305°C, debido al ionómero presente en las muestras. Finalmente, una cuarta pérdida perteneciente a la degradación de la cadena de PANI. Destaca que los materiales compuestos tengan una notable estabilidad térmica (aproximadamente hasta 230 °C), la cual es mayor que del PANI-DBSA puro. Este comportamiento apoya la posibilidad de una interacción química entre los ionómeros y la polianilina dopada, ya que las interacciones físicas, como los enlaces de hidrógeno entre polímeros, son muy sensibles a la temperatura y prácticamente desaparecen a temperaturas mayores que los 120 °C.



*Figura 2. Análisis termogravimétrico de PANI-DBSA, PANI-DBSA/PSAK (90-10), PANI-DBSA/PSAK (80-20), PANI-DBSA/PSAK (70-30), PANI-DBSA/PSAK (60-40) y PSAK (80-20) puro.*

## CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó la mayor estabilidad térmica de los materiales compuestos, lo que favorece su caracterización térmica y espectroscópica de muestras de PANI sintetizadas en presencia de ionómeros de poliestireno-acrilato de litio, de sodio o potasio. Por espectroscopia de infrarrojo se demostró que a medida que se incrementa la proporción de grupos acrilatos en el copolímero aumentan las interacciones entre la PANI y el ionómero, lo cual puede ser aprovechado para inducir un efecto de compatibilización con matrices termoplásticas afines. El análisis termogravimétrico demostró una procesabilidad por medios mecánico-térmicos como la extrusión.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de nuestro trabajo a través de los proyectos Salud-2003-C01-24 y 39805-Y.

## REFERENCIAS

1. Castillo-Ortega MM, Rodríguez DE, Encinas JC, Plascencia M, Méndez-Velarde FA, Olayo R (2002) *Sensors and Actuators B* 85, 19-25.
2. Castillo-Ortega MM, Del Castillo-Castro T, Encinas JC, Pérez-Tello M, de Paoli MA, Olayo R (2003) *Journal of Applied Polymer Science* 89, 179-183.
3. Nuño-Donlucas S, Rhoton AI, Corona-Galvan S, Puig JE, Kaler EW (1993) *Polymer Bulletin* 30, 207-214.