

## SINTESIS Y PROPIEDADES DIELECTRICAS DE POLÍMEROS ZWITTERIÓNICOS CON CADENAS LATERALES FLEXIBLES

J. Cardoso<sup>1\*</sup>, J. Rojas<sup>1</sup>, O. Soria<sup>2</sup>, A. Huanosta-Tera<sup>3</sup>

<sup>1\*</sup>Departamento de Física, CBI, UAM-I, Apartado Postal 55-534, México, D.F. 09340, México-jcam@xanum.uam.mx.

<sup>2</sup>Departamento de Sistemas Biológicos, UAM-X- [soriao@correo.xoc.uam.mx](mailto:soriao@correo.xoc.uam.mx)

<sup>3</sup>Departamento de Cerámicos y Metalurgia, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM-huanosta@servidor.unam.mx.

**Abstract-** En la búsqueda de materiales poliméricos como base para baterías sólidas, se sintetizaron dos nuevos materiales poliméricos con grupos laterales zwitteriónicos. El monómero (MBS) fue sintetizado a partir del monotosilato de tetraetilenglicol y un equivalente de dietilamina, condensación con cloruro de metacrilato y cuaternización con 1,4-butanodisulfato. El MBS fue polimerizado por radicales libre en masa a 70°C durante 24 h, obteniéndose el PMBS. El MBS también se utilizó para entrecruzar (0.5%) con etilenglicoldimetilmetacrilato y se polimerizó en las mismas condiciones que el anterior (PMBS-4X). Los materiales resultantes fueron purificados y caracterizados por FT-IR, AE, DSC, TGA y Rayos X. Adicionalmente, se generó una solución sólida con LiCl en una relación de 1:1 M (PMBS-4/LiCl). Los resultados muestran que las temperaturas de transición vítreas de los materiales se encuentran alrededor de 20°C. Los polímeros son estables hasta 187 °C. Sus propiedades dieléctricas fueron analizadas por Espectroscopía de Impedancias en el intervalo de -20 a 120 °C. A 25 °C, la conductividad fue de  $1 \times 10^{-2.6}$  S/cm para PMBS-4/LiCl y  $1 \times 10^{-4.7}$  S/cm para PMBS-4 y PMBS-4X. El mecanismo de conductividad sugerido por estos experimentos es a través de saltos de los sitios específicos de la macromolécula, donde el  $\text{Li}^+$  puede coordinarse.

### Introducción

La síntesis y propiedades dieléctricas de los polímeros zwitteriónicos han sido estudiados por Cardoso et al. [1] y Laschewsky et al. [2]. Esta clase de polímeros ha mostrado propiedades interesantes debido a su alto momento dipolar, su solubilidad en agua y su capacidad de disolver sales inorgánicas en concentraciones altas sin presentar segregación de fases [1]. En ausencia de sales, los polímeros zwitteriónicos muestran interacciones dipolo-dipolo que inducen a una conductividad comparable con los sistemas sal-poliéteres, pero a temperaturas tan altas como 200 °C. La flexibilidad de la cadena lateral de los polimetacrilatos con grupos zwitteriónicos decrece la temperatura de transición vítrea del polímero (hasta Tg menores a 30°C) pero formando agregados moleculares. Estas estructuras impiden que el sistema muestre respuestas dieléctricas a temperaturas cercanas a Tg y sólo muestran una conductividad apreciable a temperaturas elevadas y en un intervalo pequeño [1,3]. En este trabajo se reporta la síntesis y las propiedades dieléctricas de tres sistemas de polímeros sulfobetáinicos y su relación estructura-propiedad. Este estudio puede proporcionar nuevas evidencias en la influencia de la estructura molecular sobre la conductividad, considerando la búsqueda de materiales poliméricos como base para baterías sólidas.

### Sección Experimental

#### Síntesis del monómero:

El producto 2-{2-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi]etoxi}etil-4-etilbencenosulfonato (1) fue sintetizado de acuerdo a [4]. Una solución de tetraetilenglicol (20g, 103 mmol),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) y piridina seca (8 ml) fue enfriada a 0 °C. Se adicionó lentamente el cloruro de 4-toluensulfonilo (19 g, 103 mmol) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  procurando que la temperatura se mantuviera entre 0-5 °C. Una vez que concluyó la adición se dejó agitando por 18 h a

temperatura ambiente. La mezcla fue lavada dos veces con HCl al 15%, con solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y con agua. La capa orgánica fue trabajada en forma usual para dar una mezcla de productos, purificada por cromatografía flash (SiO<sub>2</sub>, AcOEt). Rend. 10.87 g (30 %). IR (film)  $\nu$ : 3408(O-H), 1123 y 1068 (C-O-C). <sup>1</sup>H RMN (Jeol 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.79 (d, 2H, J= 8. H 2,6), 7.34 (d, 2H, J= 8.0, H 3,5), 4.12 (t, 2H, CH<sub>2</sub>OTs), 3.58-3.71 (m, 14H, CH<sub>2</sub>-O), 3.6 (s, OH), 2.44 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>). El producto 12-etil-3,6,9-trioxa-12-azatetradecan-1-ol (**2**) fue sintetizado de acuerdo a [5]. Dietilamina (7.57g, 103.6 mmol) fue adicionada a **1** (7.22 g, 21 mmol) y calentada a 50 °C en nitrógeno por 24 h. El exceso de dietilamina fue evaporado a presión reducida, al residuo se ajustó el pH de 10 con solución de NaOH al 5%. La mezcla fue disuelta con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y lavada con agua. El extracto orgánico purificado en un aparato Kugelrohr. Pe: 145 °C (2.5 torr) Rend. 4.25 g (82 %). IR:(film)  $\nu$ : 3408(O-H), 1123 y 1068 (C-O-C), <sup>1</sup>HRMN (CDCl<sub>3</sub>) 4.18 (s, 1H, OH), 3.72-3.56 (m, 14H, CH<sub>2</sub>O), 2.67 (t, 2H, J= 6.0, CH<sub>2</sub>N), 2.59 (c, 4H, J=7, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.04 (t, 6H, J=7, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). El producto 12-etil-3,6,9-trioxa-12-azatetradec-1-il-2-metilacrilato (**3**), fue sintetizado de acuerdo a [6]. Hidruro de sodio (0.37g, 15 mmol) en una dispersión al 60 % en aceite mineral fue suspendido en 5 ml de benceno seco. En un recipiente aparte fue disuelto (**2**) (3.76 g, 15 mmol) en 5 ml de benceno seco y se adicionó lentamente al matraz de reacción conteniendo la mezcla de NaH/benceno. La temperatura se mantuvo abajo de 30 °C. La reacción fue calentada a 40 °C hasta que la generación de hidrógeno cesó. La mezcla de reacción fue enfriada a 10 °C y se adicionó m-dinitrobenceno (0.2 g, 0.71 mmol) y cloruro de metacrililo (1.73 g, 16 mmol), la temperatura se controló abajo de 20 °C. La mezcla de reacción fue dejada agitando durante la noche. La mezcla fue diluida con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y lavada con solución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y agua. El producto crudo fue purificado en un aparato Kugelrohr: pe: 165 °C (2.5 torr). Rend. 2.34g (49%) IR: (film)  $\nu$ : 1719(C=O), 1637 (C=C), <sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 6.13 (m, 1H, HC=), 5.56 (q, 2H, HC=), 4.3 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OC=O), 3.74 (m, 2H, O=COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.75-3.54 (m, 14H, CH<sub>2</sub>O), 2.66 (t, 2H, CH<sub>2</sub>-N), 2.56 (q, 4H, CH<sub>2</sub>N), 1.94 (dd, J=1, CH<sub>3</sub>C=), 1.025(t, 6H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N). Finalmente, el producto sulfobetaina de 12-etil-3,6,9-trioxa-12-azatetradec-1-il-2-metilacrilato (**4**) fue sintetizado de acuerdo a [5]. 1,4-Butanosultona (0.672 g, 5 mmol) fue adicionada a una solución de (**3**) (1.42g, 4 mmol) y m-dinitrobenceno (0.082g, 0.5 mmol) en acetonitrilo seco (10 ml). La mezcla de reacción fue calentada a 80 °C en nitrógeno por 8 días. El disolvente fue eliminado en vacío y el producto fue lavado con acetona.

### Síntesis de los Polímeros

El polímero (PMBS-4) fue sintetizado de acuerdo a la técnica utilizada por Cardoso et al. [4]. La polimerización en masa de (**4**) se realizó a 60 °C y 50 mmHg por 24 h, empleando AIBN como iniciador de radicales; el producto obtenido se etiquetó como PMBS-4 (ver la estructura en la Figura 2). Una segunda polimerización fue realizada en las mismas condiciones pero adicionándole etilenglicoldimetacrilato (Aldrich Chemical Co.) como un entrecruzante al 0.5% en mol, etiquetándolo como PMBS-4X. Ambos polímeros fueron lavados con etanol para eliminar el monómero residual. Después el PMBS-4 fue disuelto en agua destilada y precipitado con acetona fría. Finalmente, ambos polímeros fueron secados en un horno de vacío a 50 °C por 48 h.

### Sistema polímero-sal

PMBS-4 y LiCl (Aldrich Chemical Co.) fue disuelto en agua deionizada 1:1 en mol. La solución fue agitada por 24 h a temperatura ambiente y vertida en un contenedor circular de

Teflón, donde el agua fue evaporada lentamente. El producto obtenido fue etiquetado como PMBS-4/LiCl.

### Caracterización de los polímeros

La estructura de PMBS-4 fue verificada por  $^1\text{HMRN}$  en 5-10% en peso de solución de  $\text{D}_2\text{O}$  con la sal sódica de 3-(trimetilsilil)-1-propanosulfónico como referencia interna. Análisis Elemental fue utilizado para verificar la composición química. El comportamiento térmico fue determinado por un aparato DSC (TA Instrument) y una Termobalanza (TA Instrument) unido a un microprocesador Thermal Analyzer 2100 a una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. El análisis de Rayos X fue realizado en un difractómetro Siemens D500 utilizando la radiación de  $\text{Cu}_{K\alpha}$  determinado en pasos de  $1^\circ$ .

### Mediciones Dieléctricas

Los polímeros estudiados fueron considerados como sólidos elásticos. A fin de garantizar que la forma de las muestras y el contacto con los electrodos se mantenga durante la determinación de propiedades dieléctricas se construyó un sistema de platos paralelos de acero inoxidable con un diámetro de 10mm, sostenidos con piezas paralelas cilíndricas de cerámica. El arreglo fue colocado en un horno a temperatura bien controlada. Las medidas de impedancia fueron realizadas de  $-20$  a  $150^\circ\text{C}$ . A bajas temperaturas, los datos fueron tomados cada 90-120 min, para garantizar un equilibrio térmico y a temperaturas superiores fueron realizadas cada 25 min. Fue utilizado un Analizador de Impedancias HP4192A controlado por una microcomputadora. El voltaje aplicado fue de 1 volt y el intervalo de frecuencias estudiado fue de 5 Hz a 13 MHz.

### Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra la estructura de la unidad repetitiva del polímero PMBS-4.

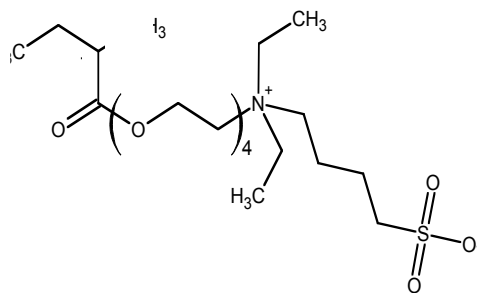


Figura 1. Estructura de la unidad repetitiva del polímero sintetizado PMBS-4

En la Tabla I se reportan las condiciones de síntesis y su caracterización por Análisis Elemental, DSC y TGA. El análisis químico muestra una buena concordancia con la estructura propuesta. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es similar para las tres muestras estudiadas. La temperatura inicial de descomposición ( $T_d$ ) se encuentra entre  $160$  y  $187^\circ\text{C}$ , siendo la mayor para el sistema PMBS-4/Li. Los materiales son muy

Tabla I. Condiciones de síntesis y caracterización físicoquímica de las muestras estudiadas.

Muestra	$\frac{[\text{MBS}]}{[\text{I}]}$	$\% \text{C} \pm 0.5^a$		$\% \text{H} \pm 0.5^a$		$\% \text{N} \pm 0.5^a$		$T_g \pm 1$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\% \pm 2$ $\text{H}_2\text{O}$	$T_d \pm 1$ ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>b</sup>
		Teo.	Exp.	Teo.	Exp.	Teo.	Exp.			
PMBS-4	500	40.9	41.4	9.2	8.2	2.4	2.2	19	14	160
PMBS-4X	500	49.9	48.1	9.0	9.0	2.5	2.6	23	16	177
PMBS4/LiCl	500	40.9	41.4	9.2	8.2	2.4	2.2	22	13	187

a. Cada muestra fue analizada dos veces y corregida por su contenido de agua de acuerdo a TGA.; b Td temperatura inicial de descomposición

higroscópicos teniendo un porcentaje en peso de 13 al 16%, teniendo el mayor valor el PMBS-4X. Con respecto a su morfología las tres muestras presentan características de un material amorfo (ver Figura 2), incluyendo el sistema PMBS-4/LiCl, indicando en este último caso que hay una disolución completa de la sal inorgánica. En trabajos anteriores [6] fue demostrado que este tipo de polisulfobetainas poseen una configuración tipo “core-shell”, de agregados moleculares, embebidos en una matriz amorfa.

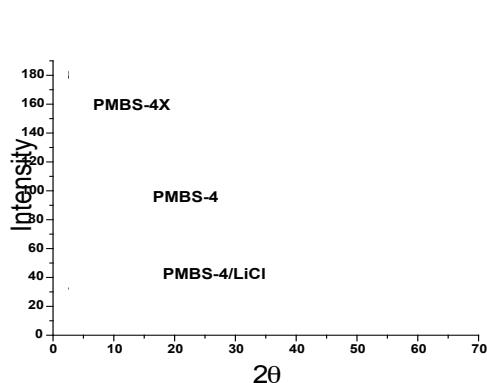


Figura 2. Patrón de difracción de rayos-X de las muestras estudiadas.

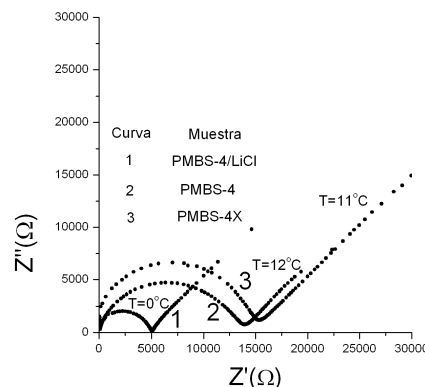


Figura 3 Curvas de impedancias de los tres Polímeros investigados.

Los agregados moleculares forman dominios laminares y, dependiendo del número de grupos etoxi en la cadena lateral, esta estructura pierde sus características cuando este número se incrementa. Por lo cual se espera que este material se encuentre pobremente estructurado, lo cual se confirma con su patrón de difracción de rayos-X.

Las curvas de impedancias de la figura 3 muestran que los tres materiales responden al

impulso eléctrico aplicado a temperaturas debajo de la temperatura ambiente. Este es un hecho importante, pues sugiere la posibilidad de uso como material para baterías de estado sólido. Una representación matemática apropiada para describir la parte semicircular de las curvas de la Fig. 3 es:  $Z^* = R_b [1 + (i\omega R_b C_b)^\beta]^{-1}$  con  $1 > \beta > 0$ . Bajo este modelo, las condiciones de Debye se cumplen cuando  $\beta = 1$ . Valores de  $\beta$  a 0°C: 0.8, 0.91, 0.83, para PMBS-4, PMBS-4X y PMBS-4/LiCl., respectivamente.

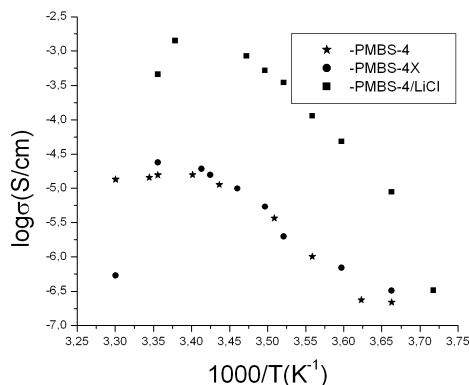
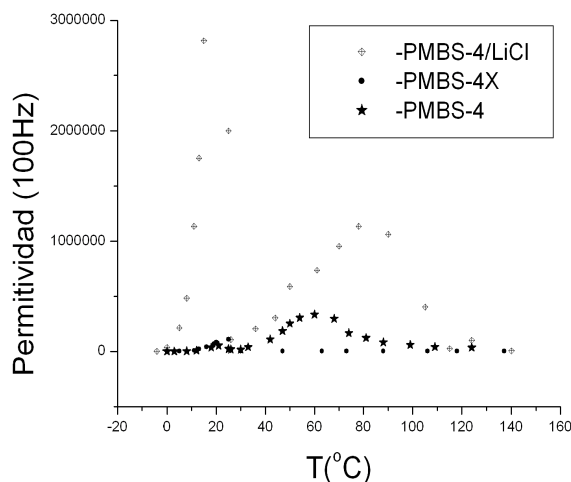


Figura 4. En formato de Arrhenius, aquí se muestra la conductividad de los polímeros, calculada directamente de las curvas de impedancias.

En una primera aproximación, se utilizó un circuito equivalente, con elementos RC en paralelo, para obtener información de la conductividad asociada a los polímeros estudiados. Los valores de resistividad ( $R$ ) calculados de las gráficas de impedancias se usaron para obtener la conductividad ( $\sigma = g/R$ , donde  $g$  es un factor geométrico) que se muestra en la Fig. 4. Aquí solamente se han graficado datos para  $T$  del orden de  $30^\circ\text{C}$ . Aunque, evidentemente, el comportamiento no es lineal, sí fue posible calcular un valor de la energía de activación para conducción, 1.55 eV para PMBS-4, 1.47 eV para PMBS-4X y 2.08 eV para PMBS-4/LiCl. En la Fig. 3 se aprecia un intervalo relativamente amplio en que la conductividad es considerable, además se pone en evidencia la diferencia entre las conductividades de PMBS-4/LiCl respecto a PMBS-4 y PMBS-4X.

La permitividad se calculó por  $\epsilon'' = Z'' / \{C_0 [(Z')^2 + (Z'')^2]\}$ , donde  $C_0$  es la capacitancia del vacío y  $\omega$  es la frecuencia angular. En la Fig. 5 se observa un máximo alrededor de  $20^\circ\text{C}$  en los tres casos, éste corresponde a la temperatura de transición vítrea de los compuestos. Un



aspecto interesante de esta gráfica es que revela la existencia de una estructura de dipolos que se manifiesta a  $T > T_g$ , como se ve en la Fig. 5. Este comportamiento es mucho más marcado en el caso de PMBS-4/LiCl y prácticamente desaparece para PMBS-4X.

Figura 5. Permitividad dependiente de la frecuencia. El comportamiento fuertemente dipolar es muy marcado para PMBS-4/LiCl.

El análisis de la conductividad en función de la frecuencia (no se muestra aquí) indica que el mecanismo que utilizan los portadores de carga que constituyen la conductividad es por un proceso de saltos. En el caso del PMBS-4/LiCl, el ión  $\text{Li}^+$  saltando entre sitios específicos de la macromolécula, donde el ión puede coordinarse, explican este mecanismo. En el caso de los otros dos compuestos, el proceso de saltos se explicaría por la actividad re-orientacional, en función de la temperatura, de los dipolos existentes en la estructura de las cadenas moleculares.

## Conclusiones

Fueron sintetizados tres polisulfobetainas y determinadas sus propiedades térmicas y dieléctricas. El número de grupos etoxi controla la  $T_g$  y la morfología de las muestras. Los polímeros resultantes tienen un aspecto de sólidos elásticos. Los materiales fueron estables hasta  $187^\circ\text{C}$  y la  $T_g$  fue de  $20^\circ\text{C}$ . Cerca de temperatura ambiente, la conductividad es relativamente alta ( $1 \times 10^{-2.6}$  S/cm) para el PMBS-4/LiCl, mientras que para el PMBS-4 y 4X es ligeramente menor ( $1 \times 10^{-4.7}$  S/cm). Existe una movilidad dipolar que explica la respuesta dieléctrica de los tres sistemas y en el caso del PMBS-4/LiCl la presencia de iones  $\text{Li}^+$

enriquece notablemente esta propiedad. En este último caso, el mecanismo propuesto es de saltos del ión  $\text{Li}^+$  a través de sitios preferenciales presentes en el polímero.

### Referencias

1. J. Cardoso; M. Albores; A. Huanosta *Polym. Sci. PartB: Polym. Phys.* 1997, 35, 479.
2. S. Rozanski; F. Kremer; A. Laschewsky *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 877.
3. J. Cardoso; R. Montiel; A. Huanosta *J. Polym. Sci. PartB: Polym. Phys.* 2005, 43, 1152..
4. S. MacMahon; R. Fong II; S. Wilson; D. Schuster, *J. Org. Chem.* 2001, 66, 5449
5. V.M. Monroy; J.C. Galin *Polymer* 1984, 25, 121
6. I. Jenkins; P. Preston ; Ch. Wang; B. Wherrett *Macromolecules* 1996, 29, 6365.