

61
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**CONDUCTIVIDAD EN POLIMEROS
ZWITTERIONICOS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
MARIA LAURA GONZALEZ DE ANDA



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1993



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO I	
ASPECTOS TEORICOS	
I.1 Polímeros iónicos	4
I.2 Polímeros zwitteriónicos	7
I.3 Aplicaciones de los polímeros zw.	10
I.3.1 Polímeros formadores de agentes quelatantes	10
I.4 Caracterización de polímeros	13
I.4.1 Análisis térmico	13
I.4.2 Análisis elemental	15
I.4.3 Análisis por difracción de rayos X	15
I.4.4 Técnicas espectroscópicas	16
I.5 Técnica de espectroscopía de impedancias complejas	17
I.6 Conductividad iónica	28
I.7 Tiempo de relajación	30
CAPITULO II	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
II.1 Obtención del material	32
II.1.1 Polímero N-óxido	32
II.1.2 Polímero carboxibetaínico	37
II.2 Medición de la conductividad	38

II.2.1 Preparación de las muestras	38
II.2.2 Dispositivo experimental	40
II.2.3 Mediciones	42
CAPITULO III	
RESULTADOS	
III.1 Polímero carboxibetaínico	44
III.2 Polímeros N-óxidos	63
CAPITULO IV	
CONCLUSIONES	71
APENDICE 1.1	73
APENDICE 1.2	78
APENDICE 1.3	82
APENDICE 1.4	84
APENDICE 2	86
BIBLIOGRAFIA	88

INTRODUCCION:

En las últimas dos décadas, el rápido avance de la investigación en Polímeros ha desarrollado la contraparte de la propiedad aislante de éstos materiales. Es decir, la capacidad de ciertos polímeros de conducir ha originado un creciente interés de tema de investigación. No obstante que dichas investigaciones se encuentran en su fase inicial, el gran impacto de los primeros resultados obtenidos ha provocado que los recursos económicos y humanos en escalas considerables sean dedicados a la investigación en el área de polímeros conductores. Los estudios tanto de tipo teórico como experimental se han orientado hacia el esclarecimiento de los mecanismos de conducción y hacia la sistematización de los procesos de síntesis, caracterización y estudio de las propiedades dieléctricas de los polímeros conductores.

Los polímeros zwitteriónicos han mostrado que poseen propiedades que pueden ser utilizadas para aplicaciones tecnológicas, como lo son por ejemplo, el tratamiento de aguas residuales, en donde los polímeros actúan como floculantes, ó el uso de películas poliméricas como soportes de electrolitos.

En el Instituto de Investigación en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México, se ha desarrollado recientemente el estudio de relajamiento

dieléctrico en polímeros zwitteriónicos con estructuras del tipo sulfobetáinicas ^(1,2) y N-óxidos ⁽³⁾. En la actualidad se desarrolla un proyecto llamado Propiedades Dieléctricas en Polímeros Zwitteriónicos, que contiene los siguientes puntos:

Síntesis de los polímeros

Caracterización térmica de los materiales resultantes

Determinación del grado de cristalinidad

Análisis de la morfología de los materiales (por microscopía y rayos X)

Determinación de la conductividad de los polímeros

Establecimiento de la relación estructura-propiedades con base en la información obtenida.

Objetivos:

La parte del proyecto que se desarrolló en esta tesis fue la determinación de la conductividad de los materiales en estudio, para lo cual se plantearon los siguientes puntos:

a) Obtener la dependencia de la conductividad con el grado de compactación de las muestras, en un polímero carboxibetaínico.

b) Obtener la dependencia de la conductividad con el grado de neutralización de polímeros N-óxidos.

c) Obtener el polímero N-óxido libre de sodio, con la finalidad de comparar su conductividad con respecto al polímero neutralizado.

d) Llevar a cabo el análisis de los resultados.

La tesis está organizada de la siguiente manera:

Capítulo I: Se presentan los aspectos teóricos en que se fundamenta el proyecto. Se da una breve descripción de los polímeros iónicos y posteriormente de una clase particular de éstos: los polímeros zwitteriónicos. Se mencionan algunas técnicas de caracterización de polímeros, entre las cuales se encuentra la técnica de espectroscopía de impedancias complejas.

Capítulo II: Se describe de una manera detallada el desarrollo experimental de la tesis.

Capítulo III: Se presentan los resultados obtenidos en los dos tipos de polímeros: carboxibetaina y n-óxido.

Capítulo IV: Conclusiones del trabajo.

Capítulo V: Bibliografía consultada

Apendices 1 y 2: Se presentan las tablas y gráficas de los resultados que complementan el capítulo 3.

CAPITULO I

ASPECTOS TEORICOS

I.1 POLIMEROS IONICOS

Los polímeros iónicos representan una clasificación de polímeros los cuales cuentan con grupos de sales inorgánicas sujetas a la cadena de polímero. En los casos donde el contenido de grupos de sal es muy alto, por ejemplo, donde cada unidad repetitiva de monómero tiene un grupo de sal que pende, los polímeros son generalmente solubles en agua. De manera semejante, esqueletos de polímeros altamente polares son también solubles en agua y se comportan como polielectrolitos cuando contienen pocos grupos iónicos. La combinación de grupos de bajo contenido iónico y baja polaridad localizados a lo largo del esqueleto de la molécula resultan en una clase de polímeros comerciales los cuales continúan siendo de interés científico. Estos polímeros iónicos son comunmente referidos como ionómeros. El resultado de las interacciones iónicas influye fuertemente en las propiedades del polímero y sus aplicaciones. Las estructuras típicas de los polímeros iónicos se representan como sigue:

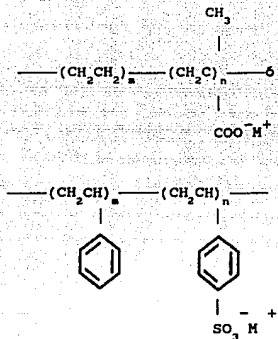


Figura 1. Estructuras típicas de polímeros iónicos

Los grupos salinos combinados químicamente con un esqueleto no iónico tienen una influencia drástica en las propiedades del polímero que no se observan en los homopolímeros convencionales o con copolímeros basados en especies no iónicas.

Se pueden visualizar esquemáticamente regiones ricas de iones en una matriz de polímero, como se muestra en la figura (2)

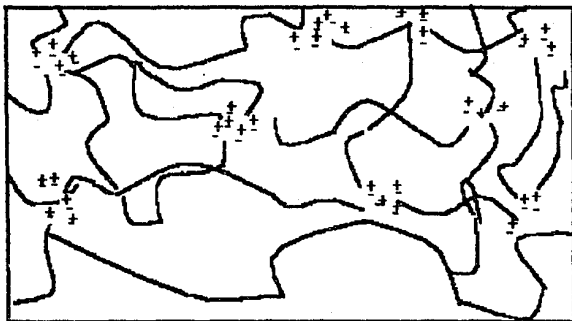


Figura 2. Representación esquemática de un polímero iónico.

Las interacciones iónicas y las propiedades resultantes del polímero son dependientes de los grupos que se encuentran en el esqueleto de éste, de la funcionalidad iónica (contenido iónico) 0-100%, el tipo de grupo aniónico (carboxilato, sulfonato, fosfonato, etc.), del grado de neutralización y el tipo de catión (amina, metal monovalente o multivalente). El contenido iónico, el grado de neutralización y el tipo de catión dominan las propiedades resultantes del sistema.⁽⁵⁾

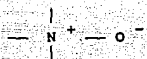
Recientemente han surgido nuevas familias de polímeros iónicos las cuales poseen una amplia variedad de propiedades dirigidas a diferentes aplicaciones. Se han estado reportando en investigaciones ⁽⁶⁾ numerosos polímeros iónicos nuevos, incluyendo aductos ácido-base derivados de una mezcla de dos copolímeros que contienen ácido sulfónico, grupos vinilpiridina y polímeros polianfolíticos (zwitteriónicos), en donde ambos grupos, ácido y básico, se presentan en bajas concentraciones en la misma cadena del polímero.

I.2 POLIMEROS ZWITTERIONICOS

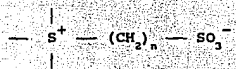
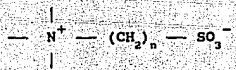
Las macromoléculas capaces de poseer ambas cargas positiva y negativa, unidas por enlaces covalentes, son comúnmente conocidas como polianfolitos o polímeros zwitteriónicos. Algunos ejemplos de este tipo de estructuras

son los siguientes:

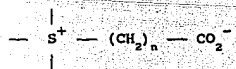
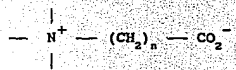
Los N-óxidos:



Las sulfobetainas



Las betainas carboxílicas



Los Yluros

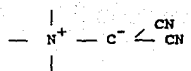


Figura 3. Estructuras del tipo zwitteriónicas

La presencia de unidades iónicas a lo largo de la cadena del polímero tienen un efecto distinto en las propiedades en solución y en estado sólido con respecto a los no iónicos. En el estado sólido, un incremento en el carácter iónico proporcionará un incremento en la temperatura de transición vítrea. El tipo y concentración de sal adicionada, el pH, la naturaleza iónica y la densidad de carga son factores que influyen en las propiedades en solución diluida de éstos polímeros.

Otras características que presentan éstos polímeros son las siguientes:

a) Poseen una naturaleza de tipo iónico. Debido a esto, sus aplicaciones abarcan los campos en los que tradicionalmente se emplean los polímeros iónicos, como la fabricación de tensoactivos.

b) Es factible sintetizar polímeros que contienen estructuras zwitteriónicas. Monroy y Galin en Francia⁽¹⁰⁾, han sintetizado estructuras zwitteriónicas del tipo vinil piridinas y metacrílicas. Cardoso y colaboradores han sintetizado en el IIM estructuras del tipo N-óxido⁽¹¹⁾, sulfobetáinico⁽¹⁾ y carboxibetaínicos⁽¹²⁾.

c) Poseen grupos altamente polares. Esta propiedad optimiza las posibilidades de interacciones dipolo-dipolo entre los grupos zwitteriónicos y de tipo dipolo-dipolo y ión-dipolo entre los sistemas zwitteriones-sal.

d) Es posible obtener copolímeros zwitteriónicos. Cardoso y colaboradores han sintetizado en el IIM copolímeros sulfobetáinicos⁽¹⁾.

I.3 Aplicaciones de los polímeros zwitteriónicos:

La naturaleza zwitteriónica de los polímeros anfóliticos le proporciona características que son útiles en aplicaciones industriales y ambientales, por ejemplo, su utilidad como membranas de intercambio iónico. El incremento constante de cantidades de desechos de metales en agua potable, condujeron al uso de polímeros anfóliticos como agentes quelatantes selectivos, pudiendo atrapar Hg, Cd, Cu, Ni, etc.

I.3.1 Polímeros formadores de agentes quelatantes

Estos son polímeros que incorporan ligandos quelatantes (multidentados) mediante enlaces covalentes. Las resinas de intercambio iónico representan la clase más prominente de polímeros quelatantes y generalmente contienen los ligandos multifuncionales unidos en un punto (Figura 4.1). Otros sistemas de polímeros que contienen quelatos incluyen polímeros entrecruzados con ligandos unidos en dos o más posiciones en la red (Figura 4.2); polímeros lineales con ligandos que penden formando grupos quelatantes intramoleculares (Figura 4.3) o intermoleculares (Figura 4.4). Los materiales mencionados incluyen a los metalopolímeros (Figura 4.5), donde un complejo polimérico

quelante es formado mediante un puente de ión metálico de ligandos monoméricos y también polímeros químicamente inertes que hayan absorbido ligandos de alto peso molecular. Figura 4.6).

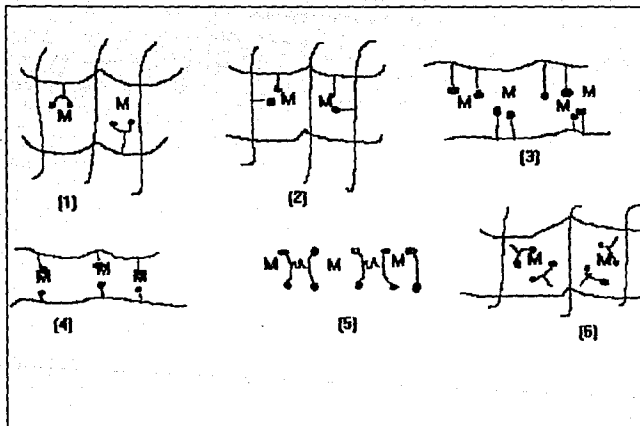


Figura 4. Polímeros formadores de agentes quelatantes

Desde hace mucho años, el principal interés comercial en los polímeros formadores de quelatos ha sido la remoción

y recuperación selectiva de iones metálicos de soluciones acuosas.⁽⁷⁾ En la actualidad se ha logrado una selectividad más alta que con resinas de intercambio iónico convencionales y los iones metálicos son generalmente retenidos más fuertemente. Algunos de estos complejos poliméricos han encontrado aplicaciones en electrodos de selectividad iónica y membranas de intercambio iónico.

En el desplazamiento de aceites viscosos (petróleo) de depósitos subterráneos, la adición de polímeros solubles en agua incrementa la viscosidad y la eficiencia de desplazamiento. Los polielectrolitos no son adecuados para éste propósito porque el alto contenido de sal del medio causa una contracción del macroión; sin embargo, los polianfolitos pueden ser candidatos ideales para medios altamente salinos.

Los polímeros anfóliticos son empleados también en shampoos, acondicionadores para el cabello, así como para fortalecer el papel y como ayuda en la retención de pigmentos. También como substitutos de proteínas y substratos gelatinosos de películas fotográficas.

También son usados en el tratamiento de aguas residuales y en la recuperación de minerales de suspensiones acuosas.⁽⁹⁾

I.4 CARACTERIZACION DE POLIMEROS

I.4.1 ANALISIS TERMICO

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Muy a menudo el factor limitante para la aplicación de un polímero, es la estabilidad dimensional o química. Las temperaturas a las que ocurren las transiciones físicas son importantes como primer criterio y la temperatura en la que empieza una reacción química es importante como el segundo criterio⁽¹⁴⁾. Se pueden observar algunos cambios sutiles de estructura cuando la muestra del polímero se compara con otro material que esta sometido a un proceso similar de calentamiento, pero que no sufre ninguna transición o reacción. De la manera anterior trabaja el DSC; un circuito de temperaturas medias mide y controla la temperatura en los recipientes de la muestra y de la referencia, para ajustarse a un programa predeterminado de tiempo-temperatura. Cuando la muestra experimenta una transición térmica, la potencia de las resistencias se ajusta para mantener su temperatura, y entonces se registra sobre el segundo eje del registrador una señal que es proporcional a la diferencia de potencia. El área situada bajo la curva es una medida directa del calor de transición.⁽¹⁵⁾ El método DSC permite conocer entre otras cosas la temperatura de transición vítrea de los polímeros.

TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

La transición vítrea es una característica peculiar del comportamiento de materiales poliméricos amorfos. A bajas temperaturas, la mayoría de los plásticos se vuelven duros y quebradizos, mientras que a altas, tienen una gran flexibilidad y resistencia. El cambio de una forma a otra se ha encontrado que se lleva a cabo en un intervalo pequeño de temperaturas. Se puede atribuir la temperatura de transición vítrea T_g , a un cambio mayor en la movilidad por segmentos de cadenas poliméricas. Por encima de la T_g hay una movilidad suficiente, una especie de movimiento micro-Browniano, el cual permite que haya reorganización de cadenas a gran escala, que se dá como respuesta a una perturbación aplicada (por ejemplo un cambio de temperatura), mientras que debajo de la T_g , las cadenas se vitrifican en una posición determinada. Como es de esperarse, para que haya movilidad molecular arriba de la T_g , los dipolos permanentes unidos rígidamente en el esqueleto del polímero deben aumentar su movilidad para orientarse en un campo eléctrico.

Análisis termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico se utiliza una balanza sensible, que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. Algunos de los procesos que

afectan el peso de la muestra, son volatilización, reacción química y deshidratación⁽¹³⁾, por lo que las aplicaciones características incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura de descomposición.

I.4.2 ANALISIS ELEMENTAL

Es una técnica ampliamente utilizada para determinar el peso porcentual de cada elemento en una muestra orgánica.

I.4.3 ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X

El método de difracción por rayos X es una herramienta poderosa para investigar la disposición ordenada de los átomos o moléculas. Si las estructuras se disponen en un conjunto ordenado o retículo, las interferencias son nítidas, de tal manera que la radiación es dispersada o difractada sólo bajo condiciones experimentales específicas. El conocimiento de estas condiciones proporciona información que se refiere a la geometría de las estructuras dispersantes. Las longitudes de onda de los rayos X son comparables a las distancias interatómicas en los cristales; la información obtenida a partir de la dispersión para ángulos amplios describe la disposición espacial de los átomos. La dispersión de rayos X a ángulos pequeños es útil en la determinación de periodicidades elevadas.⁽¹⁴⁾

Algunas de las aplicaciones de la técnica para polímeros son: determinar en forma cualitativa la morfología de las muestras y en forma cuantitativa el grado de cristalinidad, la celda unitaria cristalina y las distancias interatómicas.

I.4.4 TECNICAS ESPECTROSCOPICAS

Espectroscopía infrarroja

Los átomos que constituyen una molécula están en constante vibración. Esta espectroscopía permite determinar la presencia de grupos químicos según sus frecuencias de vibración. Además de usarse en la identificación de polímeros desconocidos, impurezas o grupos en los extremos de la cadena del polímero, con algunas modificaciones se usa para medir la cristalinidad y la orientación de grupos específicos en los polímeros cristalinos.⁽¹³⁾

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía RMN proporciona un método útil para estudiar los movimientos moleculares de polímeros en solución. La información que se obtiene de estos espectros es la presencia de ciertos núcleos de átomos incorporados en una molécula y la influencia que tienen ciertos grupos vecinos sobre esos núcleos cuando se someten a un campo magnético en la región de radio frecuencia.

I. 5 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS

(MEDICIONES AC)

Una de las técnicas que está ganando terreno en el estudio de las propiedades eléctricas de materiales sólidos, es la técnica conocida como espectroscopía de impedancias complejas o método AC,⁽⁹⁾ la cual analiza la respuesta de un material frente a una corriente alterna. Una de las ventajas que ofrece ésta técnica es que el análisis puede hacerse en términos de circuitos equivalentes⁽¹¹⁾, comparando el comportamiento de un sistema real y el comportamiento de un modelo idealizado con dichos circuitos. Solo se necesita comparar las curvas teóricas generadas por los circuitos equivalentes elegidos, contra las curvas que se obtienen durante la experimentación. El intervalo de frecuencias con el cual se puede trabajar está técnica va desde 10^{-3} Hz a 10^{12} Hz, utilizando el intervalo que sea necesario para cada caso particular.

Caracterizar eléctricamente el material, implica no solo conocer las propiedades de conducción en el bulto del mismo (granos), sino también conocer la conducción que se da en las fronteras del grano (la acumulación de carga en la vecindad cercana a las fronteras de grano hace pensar en un sistema de dipolos orientados) y en los electrodos. La técnica de espectroscopía de impedancias permite conocer

paralela e independientemente la conductividad del grano, de la frontera de grano y de los electrodos, debido a que la repuesta eléctrica de éstos se presenta a diferentes frecuencias, y, como ya se mencionó anteriormente, la técnica se puede trabajar en un intervalo amplio de frecuencias.

El comportamiento eléctrico de un material polimérico puede representarse por un circuito análogo o equivalente que coincida con el mismo orden con el que ocurre el proceso físico. Un ejemplo de modelaje que ha funcionado bien en el estudio de polímeros es el que se muestra en la figura 4 (11). La resistencia R_g describiría una trayectoria de conducción en los granos y debe combinarse en paralelo con el capacitor C_g , que describe la polarización del mismo grano, porque estos elementos son físicamente inseparables. Con las fronteras de grano ocurre algo semejante, R_{fg} y C_{fg} van en paralelo. Y debido a que los granos y fronteras de grano son "vecinos", entonces los circuitos RC que los describen se conectan en serie (Figura 5).

En la figura 5, R_g representa una trayectoria de conducción en el bulto del material (granos) y C_g representa regiones de acumulación de carga, lo mismo para R_{fg} y C_{fg} (fronteras de grano) y R_{el} y C_{el} (electrodos). Las suposiciones que se hacen en este modelo son que las fronteras de grano poseen una resistencia muy elevada al paso de los iones y que los

electrodos no conducen portadores de carga iónicos; en la práctica se puede elegir adecuadamente el material de los electrodos para que éstos funcionen como bloqueadores efectivos de cargas eléctricas.

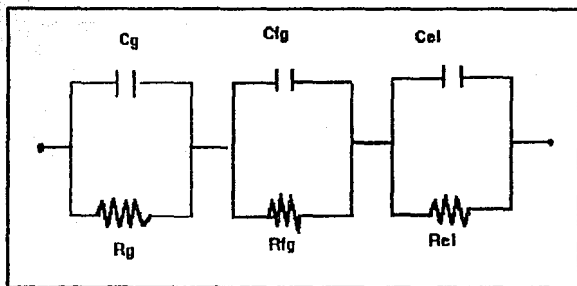


Figura 5. Modelo de Voigt.

En el modelo de Voigt puede obtenerse más información utilizando el plano de impedancias, por lo cual nuestros resultados, como se verán mas adelante se harán en gráficas de impedancia.

La combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas. La gráfica (curva de dispersión) que representa el modelo ideal de Voigt es la de la figura 6.

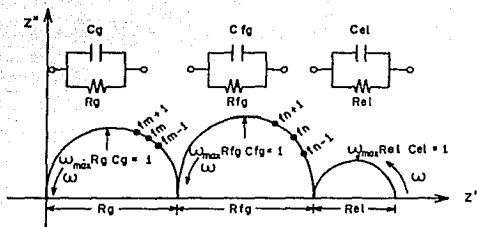


Figura 6. Semicírculos generados por tres mallas RC en paralelo combinadas en serie.

En todos los casos cada punto de las curvas es una función de la frecuencia. Matemáticamente se puede visualizar de la siguiente manera:

$$Z^* = R \left[\frac{1}{1+(wRC)^2} \right] - jR \left[\frac{wRC}{1+(wRC)^2} \right]$$

con $Z' = \frac{R}{1+(wRC)^2}$, $Z'' = \frac{wR^2C}{1+(wRC)^2}$

y resolviendo para Z'' : $[Z'']^2 + \{[Z'] - R/2\}^2 = (R/2)^2$, lo cual define un semicírculo, en el plano Z^* , con centro en $R/2$ sobre el eje Z' , (Figura 7).

En el máximo de las curvas se cumple que $\omega_{max} RC=1$.

Comunmente se define $RC = 1/\omega_{max} = \tau$, como la constante de tiempo de Maxwell para el circuito; τ denota básicamente, un tiempo de relajación del sistema RC.

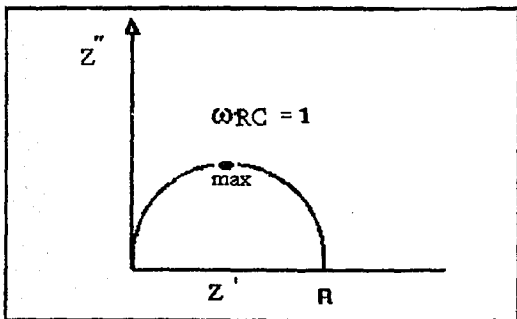


Figura 7. Respuesta eléctrica de un circuito ideal RC en paralelo representado en el plano de impedancias

Los esquemas aceptables para presentar y procesar información experimental de carácter dieléctrico son los formalismos de impedancias (Z^*) y admitancias (Y^*) complejas; aunque existen otras posibilidades, equivalentes en principio, que son los formalismos de permitividad (ϵ^*) compleja y módulo (M^*) complejo. Entre ellos se dan las relaciones siguientes: $Z^* = (Y^*)^{-1}$, $\epsilon^* = -jY^*/\omega C_0$ y $M^* = j\omega C_0 Z^*$, donde C_0 es la capacitancia en el vacío. Estos cuatro formalismos Z^* , Y^* , ϵ^* y M^* pueden considerarse como la base analítica para obtener y procesar información

experimental de carácter dieléctrico ⁽¹²⁾.

Otra alternativa que puede ser un buen auxiliar en el trabajo de análisis de propiedades dieléctricas de sistemas, es el conjunto de curvas que resulta de trazar las gráficas de las componentes real e imaginaria de los formalismos, contra la frecuencia o el logaritmo de la frecuencia. A éstas gráficas se les conoce como gráficas espectroscópicas. Las observaciones generales a este respecto son las siguientes: un semicírculo en cualquiera de las variables Z , Y , c y M corresponderá a un pico de Debye cuando se trazan las gráficas de la parte imaginaria de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia. Estas posibilidades de análisis se ilustran en la figura 8.

En cualquiera de los formalismos se puede calcular el valor de la capacitancia C del máximo de las curvas semicirculares, ya que, como se mencionó anteriormente, en todos los casos se cumple $\omega_{max} RC=1$.

Es el valor de la capacitancia el que proporciona el criterio de "selección" respecto a "de donde proviene" el o los semicírculos.

El valor de la capacitancia para el bulto de la muestra (granos) es del orden de pF/cm. Para el caso de las fronteras de grano, el valor de la capacitancia es del orden

de nF/cm , y para la interfase electrodo/pastilla resulta del orden de $100 \mu F/cm$ ⁽¹³⁾. Así, el origen de cada semicírculo queda determinado por el orden de magnitud de la capacitancia del máximo del semicírculo.

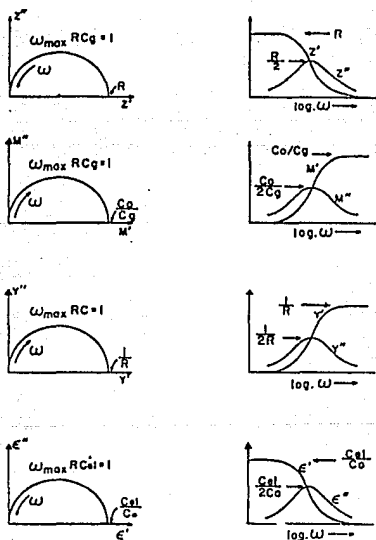


Figura 8. La parte real e imaginaria de las variables Z, Y, c y M graficadas contra el logaritmo de la frecuencia, conocidas como gráficas espectroscópicas.

Cuando los portadores son exclusivamente iones, el tercer semicírculo podría considerarse con radio infinito. En rigor, la gráfica correspondiente en el plano de impedancias es una línea recta paralela al eje Z". Entonces, puesto que un semicírculo correspondiente a los electrodos aparece en la región de bajas frecuencias, la presencia de electrodos idealmente bloqueadores se manifestará como una línea a 90° con respecto al eje real, Z', y con valores de capacitancia del orden de 10^{-7} - 10^{-6} F. (Figura 9)

Se ha hecho énfasis en que el análisis de la respuesta eléctrica puede hacerse, en términos de circuitos equivalentes con elementos dependientes de la frecuencia, pero estos elementos no solo están relacionados con fenómenos de migración cooperativa de portadores de carga en el material. Bajo un campo eléctrico las partículas, átomos, iones o moléculas, se transforman en dipolos. Esto se debe al desplazamiento relativo de los centros de carga de los átomos, iones o moléculas. Cada uno de estos dipolos posee un momento eléctrico p inducido por el campo externo. Si el desplazamiento de las cargas (q) es ΔX , entonces $p=q\Delta X$. Si el material posee una polarización aún en ausencia de campo externo, la aplicación de un campo eléctrico reorientará la dirección de los dipolos individuales. Entonces, en presencia de un campo eléctrico surge la propiedad conocida

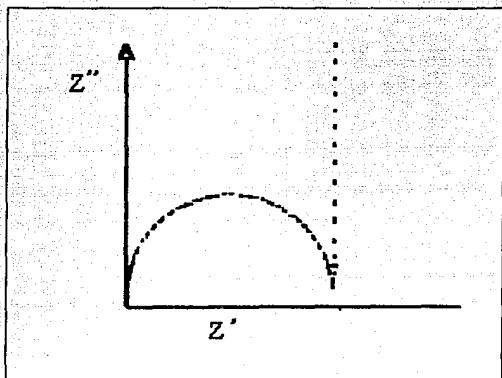


Figura 9. Representación esquemática de electrodos idealmente bloqueadores.

como polarización. Los dipolos no constituyen una "corriente de dipolos" a través del material, cuando mucho se podrán desplazar un poco, a este fenómeno se le llama "mecanismo de conducción por dipolos", (Figura 10).

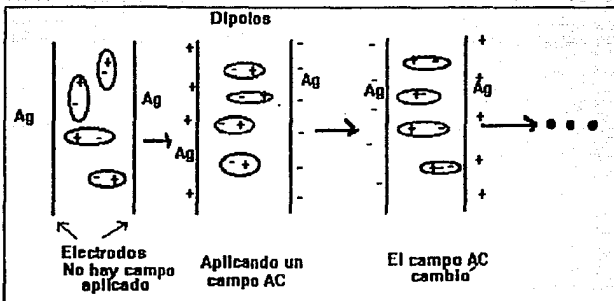


Figura 10. Mecanismo de conducción por dipolos

Los procesos de polarización que ocurren en los materiales sólidos, determinan fuertemente sus características dieléctricas. Entre los procesos que ocasionan la polarización se pueden mencionar:

- a) El desplazamiento de las capas electrónicas de los átomos o de los iones
- b) El desplazamiento de los iones positivos respecto de los negativos

c) La orientación por movimiento rotacional, en el campo eléctrico, de las moléculas que poseen momento dipolar permanente.

La polarización térmica es aquella en la cual los electrones, los iones o dipolos se desplazan a expensas de la energía térmica.

1.6 $\sigma(T)$ CONDUCTIVIDAD IÓNICA

Si a un conductor iónico se le aplica un campo eléctrico, un cierto número de iones saltarán la barrera de potencial que les impide moverse y avanzarán en la dirección del campo. La conductividad viene dada por $\sigma = cq\mu$, donde c es la concentración de los iones móviles, q es la carga de los iones y μ la movilidad de éstos. Si la movilidad es térmicamente activada, μ puede ser expresada por una ecuación de Arrhenius:

$$\mu = \frac{q^2 v_0}{kT} \exp \left[\frac{-E_a}{kT} \right]$$

en donde d es la distancia que saltará el ión entre sitios de la red susceptibles de ser utilizados como "camino" de conducción, v_0 es la frecuencia vibracional del ión en su sitio de la red, E_a representa la energía de activación necesaria para que un ión se comporte como carga móvil y k

es la constante de Boltzman.

La conductividad iónica, algunas veces anormalmente elevada a cierta temperatura T_s , es característica de cada substancia. Este aumento en la conductividad se debe, a un cierto tipo de reordenación de los iones correspondientes a la "subred móvil", esto suele ocurrir por un mecanismo de saltos. La otra subred, conserva la "rigidez".

El movimiento por saltos es la única forma posible de transporte para los portadores de carga iónico, debido a que las masas de las partículas son grandes. Los iones portadores de carga en un conductor iónico podrán viajar a través del sólido si satisfacen al menos dos condiciones:

a) Que puedan ganar suficiente energía térmica para salvar las barreras de potencial que les impiden moverse

b) Que puedan disponer de conjuntos de sitios energéticamente equivalentes interconectados, formando canales de transporte a través del sólido.

Los iones se desprenderán de su posición de equilibrio, y, pssan a una nueva posición de equilibrio. Después de un tiempo, el ión puede acumular otra vez suficiente energía para escapar de nuevo y pasar a otra posición. Esto se ve

fuertemente favorecido cuando se introduce energía térmica al sistema.

Para que un sólido tenga alta conductividad iónica a temperaturas más bajas de su punto de fusión, debe satisfacer tres requisitos:

a) alta concentración de portadores de carga

b) Elevada concentración de sitios

c) La energía de activación (E_a) requerida para que los iones salten de sitio a sitio sea pequeña.

La conductividad iónica es muy sensible al valor de E_a , por lo cual la condición "c" resulta ser la más difícil de llenar.

Idealmente una conductividad independiente de la frecuencia puede ser obtenida a frecuencias elevadas, donde los fenómenos en los electrodos y en las fronteras de granos son insignificantes. A esta conductividad frecuentemente se le menciona como conductividad d.c.

I.7 TIEMPO DE RELAJACION

En dieléctricos iónicos tiene lugar el desplazamiento de los iones positivos respecto de los negativos al aplicarse un campo eléctrico externo. Este tipo de polarización iónica tarda en establecerse del orden de 10^{-14} a 10^{-15} seg.

Cuando la polarización tiene carácter térmico el establecimiento del momento dipolar está determinado no solo por la intensidad del campo eléctrico externo, sino también por el movimiento térmico de los iones, electrones o dipolos.

La aplicación de un campo eléctrico externo a un material sólido en equilibrio induce un cierto tipo de auto-ajuste del sistema hacia un nuevo estado de equilibrio, esto es lo que se entiende por relajación. El tiempo que tarda el sistema en alcanzar el nuevo estado de equilibrio es lo que se conoce como tiempo de relajación τ .

Si el material no se comporta como un portador iónico, entonces se establece una polarización electrónica, bajo la presencia de un campo externo, condicionada por el movimiento térmico. La presencia del campo induce una dirección de movimiento de los electrones y esto hace aparecer un momento dipolar.

El tiempo de relajación de la polarización electrónica térmica es del orden de 10^{-7} hasta 10^{-12} seg.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1 OBTENCION DEL MATERIAL

Síntesis de los polímeros:

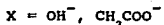
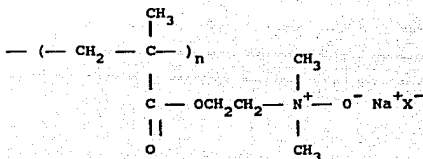
Los polímeros fueron sintetizados por la Dra. Judith Cardoso y colaboradores en el Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM⁽¹¹⁾⁽¹²⁾, por lo cual en los párrafos siguientes se dará solo una breve descripción del procedimiento que siguieron:

II.1.1 Polímero N-óxido:⁽¹¹⁾

La síntesis se realizó por una polimerización vía radicales libres del N,N dimetil amino etil metacrilato en benceno. El sistema fue calentado a reflujo durante 21 horas. El material resultante se precipitó con hexano, se filtró y se secó a vacío durante 24 horas. El polímero seco se disolvió en ácido acético glacial y se oxidó con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), calentandose a $60^{\circ}C$ durante 18 horas. Al concluir este tiempo, se destiló al vacío el exceso de ácido acético y se adicionó agua. Nuevamente se destiló la mezcla ácido acético-agua precipitandose el polímero varias

veces hasta que se elimina la máxima cantidad de ácido acético. Finalmente se disuelve en agua y se neutraliza con solución acuosa de NaOH.

La estructura química propuesta para el polímero es la siguiente:



El análisis elemental mostró una estructura de la unidad repetitiva consistente en 10 átomos de Na con sus respectivos contraiones. En la tabla 1 se muestran los porcentajes calculados de los elementos de la estructura propuesta, comparada con los medidos por la técnica de Análisis Elemental realizados por duplicado.

Tabla 1

ELEMENTO %	Calculado	Experimental por duplicado
Carbono	33.84	33.6
Hidrógeno	4.53	4.7
Nitrógeno	1.41	1.2
Oxígeno	37.06	—
Sodio	23.16	20.64

Para quitarle sodio al polímero, y por lo tanto disminuir su grado de neutralización, se disolvió éste en agua y se pasó por una resina de intercambio catiónico por diferentes ocasiones. En la tabla 2 se muestran los gramos del polímero y la resina ocupada para cada caso.

Tabla 2

% de Na	Gramos de polímero	Gramos de resina	Relación
100	40	0	1:0
90	40	80	1:2
70	40	120	1:3
50	40	200	1:5

Los pasos para activar la resina fueron los siguientes:

- a) Lavar la resina con suficiente agua
- b) Colocarla en una columna para cromatografía y hacer circular por la parte inferior de la columna una solución de HCl al 10%
- c) Posteriormente hacer circular de la misma manera que el HCl, agua destilada y realizar pruebas al agua que es recuperada por la parte superior de la columna, para determinar cloruros. En el momento en que la prueba de cloruros es negativa, se detiene la circulación del agua. En la figura 11 se esquetiza el proceso para la activación.

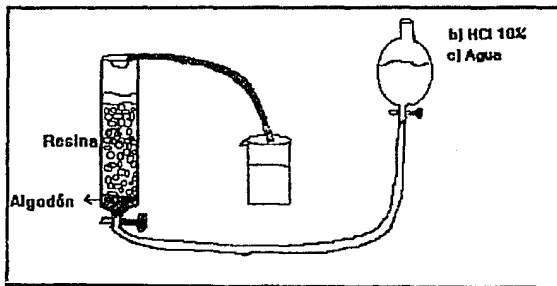


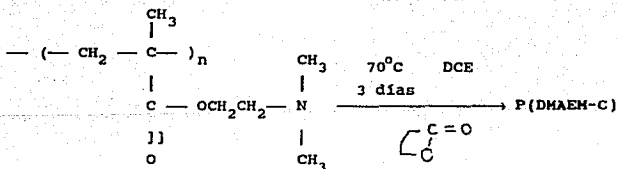
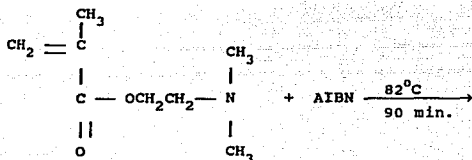
Figura 11. Proceso para la activación de la resina catiónica

Por cada ocasión que el polímero era pasado por la resina, se le eliminaba mediante destilación al vacío la mayor cantidad posible de agua que contenía la resina. Las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las destilaciones al vacío fueron 40°C y 55cmHg , durante aproximadamente 10 horas. El material resultante de cada destilación se liofilizaba a las siguientes condiciones: -10 a -15°C y 55 cmHg de vacío, durante aproximadamente 2 semanas (10 horas por día), para quitarle la mayor cantidad de agua posible, quedando el polímero en forma de polvo; posteriormente se terminaba de secar en un horno de vacío durante 24 horas a 50°C aproximadamente.

Para obtener al polímero libre de sodio, y poder realizar la comparación de las conductividades de los polímeros con y sin sodio, éste fue sintetizado nuevamente por la Dra. Judith Cardoso y colaboradores, sin neutralizarse con NaOH y se pasó por una resina de intercambio aniónico, para eliminarle el excedente de ácido acético. A continuación, se le hizo el mismo tratamiento que los polímeros neutralizados.

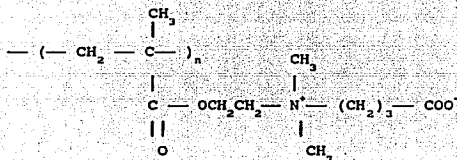
II.1.2 Polímero de metacrilato de dimetilamino etilo carboxibetaínico (P(DMAEM-C)):⁽¹⁵⁾

El polímero del DMAEM se obtuvo por radicales libres en masa.



Cuaternización del P(DMAEM): En un matraz se disuelve el polímero en 1,2-dicloroetano para una solución al 2% en masa y con una corriente de nitrógeno se adicionan 1.1 equivalentes de 1,4-butírolactona. El polímero ya

cuaternizado precipita en el medio de reacción, se filtra y seca en un horno de vacío a 60°C durante 24 horas.



P(DMAEM-C)

II.2 MEDICION DE LA CONDUCTIVIDAD

La caracterización eléctrica de los polímeros se hizo utilizando el método de espectroscopía de corriente alterna (AC) descrito anteriormente.

II.2.1 Preparación de las muestras

Para realizar la caracterización, el polímero fue preparado de la siguiente manera: Se fabricaron pastillas a partir del polímero obtenido en forma de polvo, después de

que éste fue secado en un horno de vacío a una temperatura de aproximadamente 45°C durante 12 horas previo a su uso, para evitar el obtener resultados erróneos, ya que estos materiales son altamente higroscópicos. Las pastillas se fabricaron en una máquina universal de pruebas mecánicas "Instron 1125" utilizando una celda de carga de 10 toneladas, con la ayuda de una pastilladora que permitía mantener a la muestra en vacío durante los 20 minutos de compactación, obteniendo así pastillas con un diámetro de 12 milímetros y un espesor que variaba entre 1 y 2 milímetros. Para el caso de la carboxibetaina se fabricaron pastillas variando la presión de carga en el intervalo de 3 a 10 toneladas y para el polímero N-óxido neutralizado con diferentes cantidades de sodio las pastillas, se fabricaron con una presión de carga de 6 toneladas, ya que en estudios previos⁽³⁾ se encontró que a esta presión la conductividad del polímero N-óxido presenta un máximo, debido a que la compactación de las pastillas modifica la distancia entre los sitios preferenciales utilizados por los iones como trayectorias de conducción, de modo que debe existir un valor crítico de esta distancia.

El siguiente paso consistió en colocar electrodos en ambas caras de la pastilla, para lo cual se utilizó laminillas de oro pegadas con pasta de plata.

Posteriormente, la pastilla con electrodos se dejó secar durante 12 horas aproximadamente en un horno de vacío para permitir que el disolvente de la plata se evaporara y para eliminar el agua que el polímero pudiera haber atrapado durante su manejo.

II.2.2 Dispositivo Experimental

Realizado lo anterior, se procede a colocar la pastilla en el portamuestras (o celda) ⁽¹⁶⁾ mostrado en la figura 12, el cual permitía mantener a la muestra en vacío durante toda la corrida.

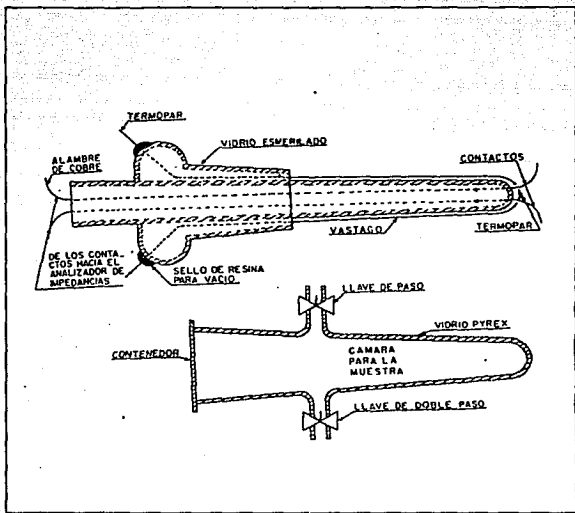


Figura 12. Dispositivo experimental utilizado en la medición de la conductividad de los polímeros.

II.2.3 Mediciones

Para realizar las mediciones de conductividad se utilizó un analizador de impedancias Hewlett Packard 4192A controlado con una computadora HP 85. El intervalo de frecuencias con el cual trabaja el analizador es de 5Hz hasta 13MHz. Todas las mediciones fueron hechas con un voltaje de 0.5V y en un intervalo de temperatura desde 19°C aproximadamente (temperatura ambiente) hasta 300°C, haciéndose las mediciones cada 25 minutos para dejar estabilizar térmicamente al polímero. Para el control de la temperatura se cuenta con un control externo para el horno y un control interno para la muestra.

También se cuenta con una unidad de discos para almacenar la información analizada, una impresora para los listados de la información y un graficador. (Figura 13).

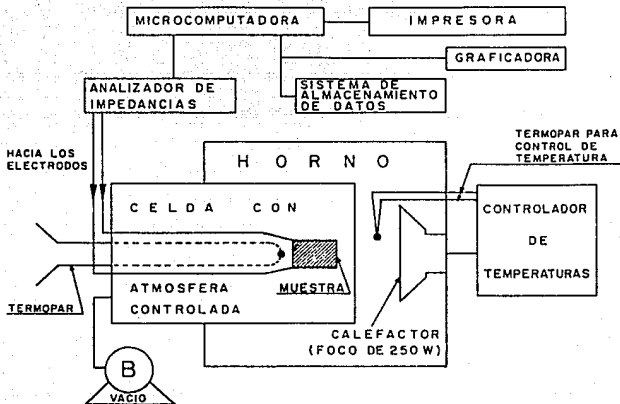


Figura 13. Representación esquemática del sistema empleado para realizar las mediciones de conductividad.

III. RESULTADOS

III.1

POLIMERO CARBOXIBETAÍNICO

La información experimental de los polímeros caracterizados, se procesó realizando gráficas de impedancias. Como se había explicado en el apartado 1.5 el valor de las resistencias se obtiene por intersección de la extrapolación de los arcos de círculo, formados en las gráficas de impedancia compleja.

La figura 14.2 muestra una familia de curvas de dispersión experimentales del polímero carboxibetaínico, al cual se le realizó la medición de conductividad variando el grado de compactación de la pastilla. Observamos que conforme se aumenta la temperatura, el tamaño del semicírculo formado disminuye, lo cual muestra que la conductividad del polímero aumenta conforme aumentamos la energía térmica, es decir existe una polarización térmica en la cual los dipolos se desplazan a expensas de la energía térmica.

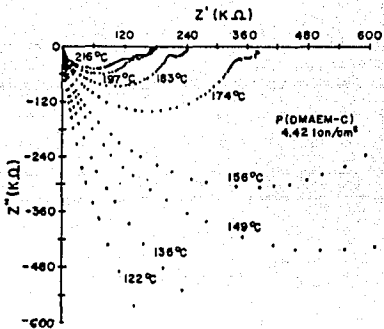


Figura 14.2 Curvas de dispersión experimentales del polímero carboxibetaínico, caracterizado a una presión de compactación de 4.42 ton/cm^2

En la tabla 3.1 se presentan los valores de resistencia obtenidos para el primer semicírculo que aparece en las gráficas de la Figura 14.2.

Todos los demás datos de las muestras (resistencias y conductividades de cada temperatura para las diferentes presiones) se tabularon en el apéndice I.2.

Tabla 3.1

Presión de compactación: 4.42 ton/cm²
 factor geométrico: .15 cm⁻¹

Temperatura T(°C)	Resistencia R(ohms)	Conductividad σ(S)
98	11.4e6	1.32e-8
110	7.80e6	1.92e-8
122	3.98e6	3.77e-8
136	1.97e6	7.61e-8
149	1.08e6	1.39e-8
156	0.74e6	2.01e-8
174	0.33e6	4.42e-8
183	0.20e6	7.50e-8

A partir de las resistencias se obtuvieron las conductividades (también mostradas en la tabla 3.1) mediante la siguiente relación:

$$\sigma = \frac{f \cdot g}{R}$$

σ = conductividad

R = resistencia

f. g. = factor geométrico que depende de las dimensiones de la pastilla = espesor/ área

En el apéndice 1.1 se encuentran las gráficas de impedancia compleja para los distintos valores de compactación de la muestra. En todas las gráficas los puntos experimentales son función de la frecuencia, ésta es creciente hacia la izquierda, es decir hacia el origen de las coordenadas.

En la figura 15 se presentan algunas de las gráficas de Arrhenius^(*) obtenidas (σ vs $1000/T$). Estas muestran la variación de la conductividad como función de la temperatura a diferentes grados de compactación del polímero. De éstas se puede obtener la energía de activación para conducción E_a , de la pendiente en la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(E_a/RT)}$$

El comportamiento del logaritmo de $\sigma(T)$ es prácticamente lineal hasta llegar a una temperatura que varía entre 200 y 225°C, donde sufre un cambio de pendiente. Este cambio de pendiente se atribuye a que el material empieza a descomponerse. Esto lo corroboramos mediante TGA (Figura 16), en donde nos da una temperatura de descomposición de aproximadamente 200°C.

(*) Al hablar de gráficas de Arrhenius (o Arrhenius) nos referiremos a gráficas del tipo logarítmico, como es la de $\ln K = \ln A - E/RT$

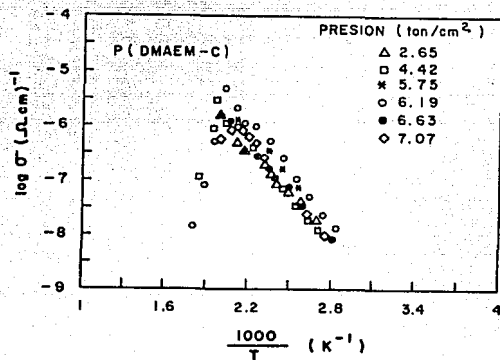


Figura 15. Dependencia de la conductividad con la temperatura, según la ecuación de Arrhenius, variando la presión de compactación del polímero

Sample: POLIMEROS ZMITTERIONICOS S/NA
Size: 20.2180 mg
Method: ZMITTERIONICOS

TGA

File: C:\POLZMI-SNA.DOS
Operator: V. VAZQUEZ-RAMOS
Run Date: 5-Oct-82 12:15

Comment: ATM DE M2 VEL DE CAL 10°/MIN, 0302 G. MANERO

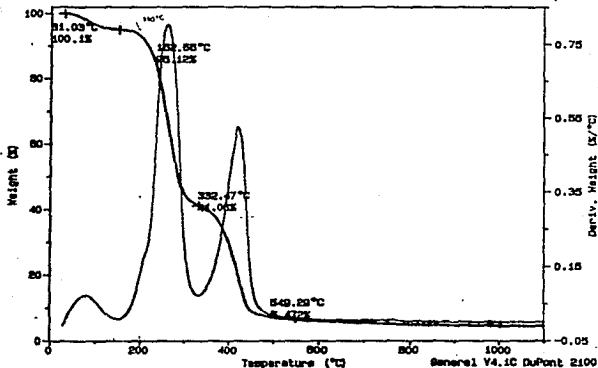


Figura 16. Análisis termogravimétrico del polímero carboxibetaínico

Las energías de activación E_a , y las temperaturas de descomposición para cada presión se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

P (ton/cm ²)	Ea (eV)	Temperatura de descomposición
2.65	0.5359	222.01
4.42	0.6624	222.02
5.75	0.5635	203.59
6.19	0.7383	214.71
6.63	0.5589	226.24
7.07	0.7038	201.38

Se observa, al escoger una misma temperatura en los diferentes Arrhenius (figura 15), que la conductividad varía con el grado de compactación del polímero.

En la Figura 17 se trazaron las gráficas de la conductividad obtenida de los Arrhenius, que presentaron las muestras de polímero a la temperatura de 120oC contra la presión de compactación de éste.

La figura 17 muestra que conforme aumentamos la presión el polímero aumenta su conductividad hasta llegar a un máximo, que se encuentra en aproximadamente 6.2 ton/cm² y después de ésta presión la conductividad disminuye.

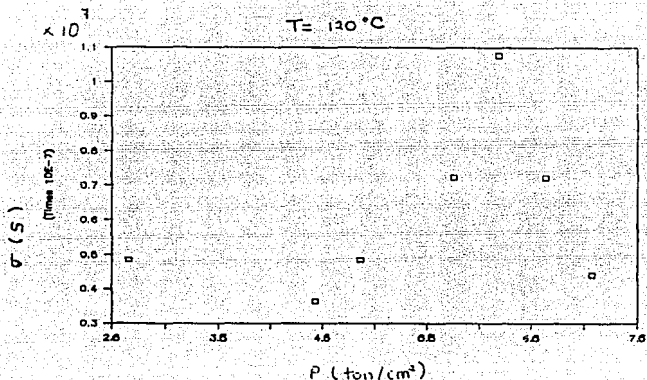


Figura 17. Efecto de la presión en la conductividad de las muestras de polímero carboxibetaïnico

Efecto de la presión en la conductividad

Aumento en la conductividad

Quando aplicamos presión al polímero estamos modificando su microestructura y por lo tanto también las interacciones dipolares. La presión incrementa las interacciones entre las cadenas del polímero y modifica la magnitud y dirección de la polarización, es por esto que observamos en la figura 17 que conforme aumentamos la

presión obtenemos un aumento en la conductividad, hasta llegar a un valor crítico de la distancia entre dipolos, induciendo un máximo en la conductividad.

Disminución en la conductividad

Es bien conocido que bajo la aplicación de una presión los tiempos viscoelásticos de relajación en líquidos se incrementan ⁽²⁰⁾. Cualitativamente este efecto puede ser explicado en términos de la dependencia de la movilidad segmental en el volumen libre fraccional, dado que el volumen puede disminuir con aumentos en la presión, tal como lo hace al disminuir la temperatura.

Hay otras medidas físicas que reflejan la movilidad molecular y que pueden relacionarse a los tiempos de relajación de manera similar a aquellos que caracterizan los cambios en las relajaciones viscoelásticas; como las mediciones de dispersión dieléctrica, entre otras. Esta analogía se puede dar, ya que es en la zona de transición entre la consistencia vítrea y plástica, que la dependencia de las funciones viscoelásticas con la temperatura y la presión son más espectaculares. Esto mismo ocurre con la conductividad de los polímeros, ya que como es de esperarse, para que haya movilidad molecular arriba de la temperatura de transición vítrea, los dipolos permanentes

unidos rígidamente en el esqueleto del polímero se "liberan" para orientarse en un campo eléctrico y este comportamiento puede ser explicado cualitativamente en base al tiempo de relajación.

Las velocidades segmentales en el volumen libre están relacionadas para datos dieléctricos de la siguiente manera:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (19)$$

r = velocidad segmental
 τ = tiempo de relajación

Si el volumen libre se mantuviera constante, no cambiarían los tiempos de relajación del polímero (siempre y cuando la temperatura también sea constante). Observamos en la figura 18, en la cual están trazadas las gráficas de los tiempos de relajación del sistema para varias presiones de compactación del polímero, que conforme aumentamos la presión en el polímero el tiempo de relajación disminuye hasta alcanzar el valor de 6 toneladas aproximadamente. Después de ésta presión, el tiempo de relajación aumenta, lo que se podría atribuir a que existe una menor movilidad segmental, debido al abatimiento del volumen libre en el polímero.

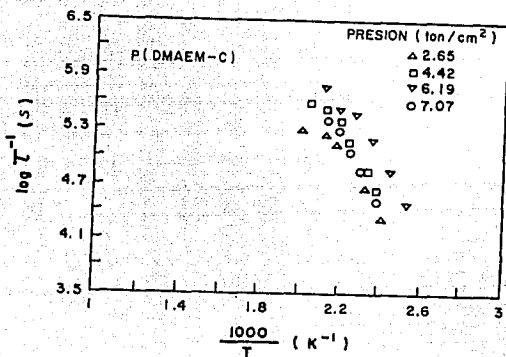


Figura 18. Efecto de la presión de compactación en los tiempos de relajación.

Otro de los parámetros para la caracterización del polímero, que se obtuvo de las gráficas de impedancia compleja, fue la capacitancia. Como se explicó en el apartado 1.5 se puede obtener el valor de la capacitancia asociada al máximo de las curvas, mediante la siguiente ecuación:

$$C = \frac{1}{2\pi f_{\max} R}$$

f_{\max} = frecuencia en el máximo de la curva

En la tabla 5.4 se presentan los resultados de las capacitancias obtenidas en el máximo de los dos semicírculos, que aparecen en las gráficas de impedancia compleja, del polímero caracterizado a una presión de compactación de 4.42 ton/cm^2 . C1 representa la capacitancia del primer semicírculo y C2 la del segundo.

En el apéndice 1.3 se encuentra la tabla 5, en la cual están tabuladas las capacitancias presentadas para diferentes presiones de compactación del polímero.

De la tabla 5.4 observamos que las capacitancias de los semicírculos que se encuentran más cercanos al origen tienen valores del orden de μF , lo que hace ver que la respuesta está describiendo el comportamiento eléctrico del bulto del material.

Tabla 5.4
 Presión de compactación: 4.42 ton/cm²

Temperatura	Capacitancia	
	C1	C2
	F	F
149	2.04e-11	
156	1.94e-11	
174	2.04e-11	
183	1.99e-11	1.53e-8
197	1.97e-11	9.10e-9
216	2.02e-11	2.51e-9
231	2.02e-11	1.34e-9
240	2.91e-11	7.50e-8

De las gráficas de Z' vs Z'' (Figuras 14.1 a 14.7 que se encuentran en el apéndice 1.1), observamos que en algunas presiones aparecen dos semicírculos. Las capacitancias asociadas al segundo semicírculo son del orden de nF (tabla 5.4), lo que haría pensar que se trata de la respuesta eléctrica de fronteras de grano.

Al observar los Arrhenius (Figura 19) que resultan de trazar las gráficas de las conductividades del segundo semicírculo que aparece en las gráficas de Z' vs Z'' , observamos que no tienen un comportamiento lineal que es típico de fronteras de grano, ésto es debido a que el

polímero no se molió perfectamente, lo que ocasionó que apareciera un "efecto de frontera de grano", que desapareció como lo vemos por ejemplo en la presión de 2.65 toneladas cuando molimos nuevamente el material.

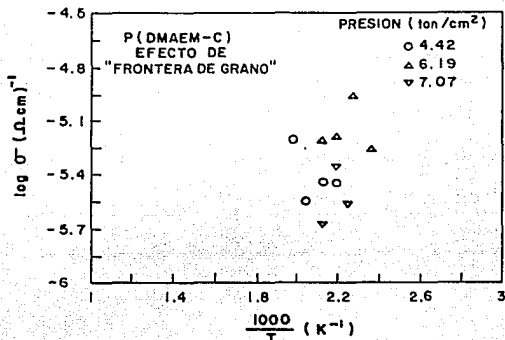


Figura 19. Dependencia de la conductividad con la temperatura, de las "frontera de grano".

En el apartado II.1 que habla acerca de la síntesis del material, vemos que no fue neutralizado con ninguna sal, por lo cual éste material presenta una conducción de tipo dipolar, en donde los dipolos están interactuando. Esto nos sugiere que no tiene un comportamiento tipo Debye, como lo vemos al trazar las gráficas del logaritmo de la frecuencia vs Z' y Z'' en la figura 20.1 (en el apéndice 1.4 se

presentan todas las curvas de éste tipo). En ésta vemos que Z' no cae en la parte media del pico de pérdidas. Además, sabemos que si la muestra tiene un comportamiento tipo Debye, el ancho de la campana a la mitad de la altura de ésta, formada al trazar las gráficas del $\log f$ vs Z'' debe tener un valor de 1.14 décadas, y observamos de la figura 21 que tienen una anchura superior a la que predice el modelo de Debye.

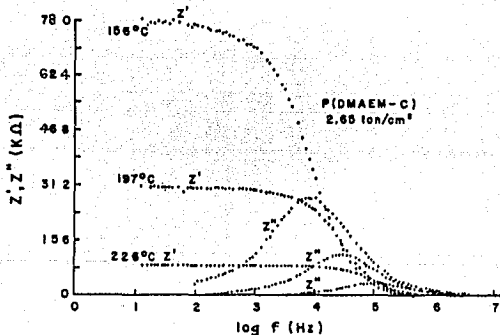


Figura 20.1. Gráfica espectroscópica del polímero carboxibetaínico caracterizado a una presión de 2.65 ton/cm^2 .

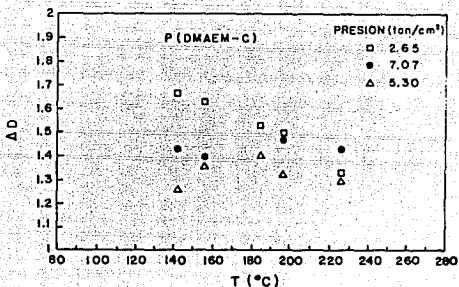


Figura 21. Desviación de la anchura de la campana que predice el modelo de Debye, como 1.14 décadas.

Con el fin de cuantificar la desviación del modelo de Debye, se utiliza el factor β propuesto por el modelo de Cole-Cole, donde β es el ángulo de fase, el cual mide la desviación del centro de arco del eje Z' (Figura 22), de las gráficas de impedancia compleja.

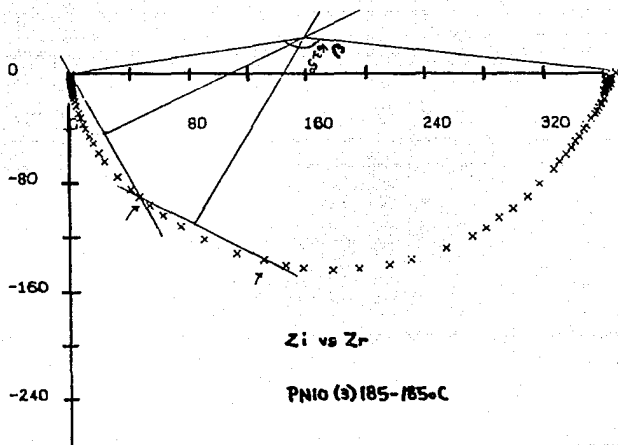


Figura 22. Curva de impedancia en el plano complejo, donde se observa el factor β .

En la tabla 6 se presentan los valores de β obtenidos de la curvas de impedancia compleja para el polímero compactado a 2.65 ton/cm^2 , obteniendo una β promedio de 0.8857.

El modelo equivalente de Cole-Cole tendrá la siguiente forma:

$$Z=R \frac{1}{1+((wRC)^2)^\beta} - jR \frac{wRC}{1+((wRC)^2)^\beta}$$

Tabla 6

Presión de compactación: 2.65 ton/cm²

Temperatura oC	β
116	0.92
128	0.85
142	0.78
156	0.96
185	0.90
197	0.90
226	0.89

Conductividad d.c.

La determinación de la conductividad d.c., se puede realizar a través de la gráfica los $\sigma(w)$ vs $\log w$, de una manera directa.

Se observa, (Figura 23) que a bajas frecuencias se encuentra una conductividad independiente de la frecuencia, la cual es considerada como la conductividad equivalente a la de las técnicas d.c.

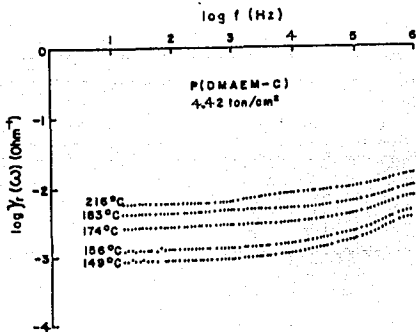


Figura 23. Comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia, para el polímero compactado a 4.42 ton/cm²

En el apartado II.1.1 se explicó el procedimiento para variar el grado de neutralización del polímero. En la figura 24 se muestran los resultados obtenidos por fluorescencia (realizados en el microscopio electrónico del IIM), de los polímeros pasados por la resina de intercambio catiónico. Las figuras muestran de una manera cualitativa, la cantidad de Na que contenían las muestras. Observamos (mediante la altura de los picos) que conforme aumentamos la cantidad de resina, obtuvimos una menor cantidad de sodio.

Para diferenciar las muestras de polímero con diferentes cantidades de sodio, se le llamó muestra con 100% de sodio al polímero original (descrito en el apartado II.I), muestras con 90 y 70% de sodio y muestra con 0% de sodio al polímero que no fue neutralizado.

Al igual que en el polímero carboxibetaínico, la información experimental del polímero N-óxido, se procesó realizando gráficas de impedancias.

Observamos, de una manera semejante al polímero carboxibetaínico, que conforme se aumenta la temperatura, el tamaño del semicírculo formado disminuye, lo cual muestra que la conductividad del polímero aumenta conforme aumentamos la energía térmica (Figura 25).

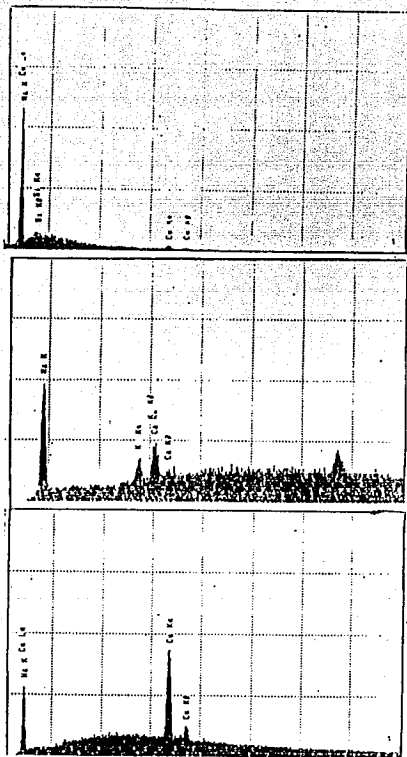


Figura 24. Resultados obtenidos por fluorescencia, de los polímeros pasados por la resina de intercambio catiónico

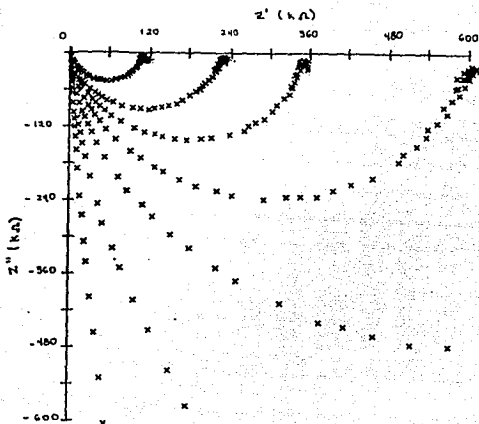


Figura 25. Curvas de dispersión experimentales para el polímero N-óxido, caracterizado sin Na.

Cabe mencionar que es muy importante que los polímeros se encontraran con temperatura alta (40°C) y en una atmósfera de vacío durante su caracterización dieléctrica, ya que estos materiales son altamente higroscópicos, y la presencia del agua juega un papel muy importante, ya que esta pueda actuar como una fuente de iones, o como un

plastificante⁽¹⁶⁾, permitiendo que disminuyan las barreras de potencial que no inhiben la conducción. Para asegurarnos de que el polímero se encontrara seco después de haber estado durante 12 horas aproximadamente en un horno de vacío a la temperatura de 40^o-50^oC (apartado II.2.1), las muestras se corrieron en Rayos X después de estar durante una hora en un horno de vacío a diferentes temperaturas. Los resultados mostraron (Figura 26) que las muestras a partir de 50^oC se encontraban secas, ya que como se puede apreciar en la misma, a partir de 50^o (figura 26(b)) desaparecen los picos de difracción correspondientes a los compuestos hidratados (polímero-acetato de sodio hidratado), permaneciendo en el patrón de difracción solo el compuesto no hidratado (polímero-acetato de sodio).

Los polímeros neutralizados con sodio presentaban un grado de cristalinidad de 95%.

Los resultados de las resistencias y conductividades obtenidas se muestran en el apéndice 2.

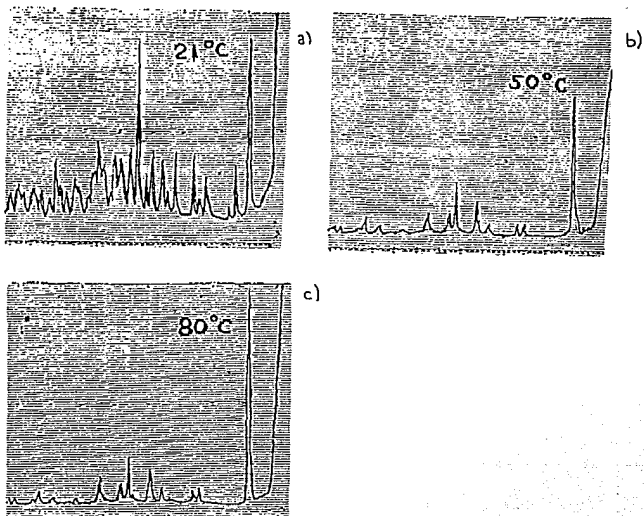


Figura 26. Resultados de Rayos X, después de que las muestras permanecieron durante una hora en un horno de vacío a diferentes temperaturas.

Con las conductividades obtenidas se realizaron gráficas de Arrhenius (σ vs $1000/T$). En la figura 27 se presentan los Arrhenius obtenidos para el polímero con

diferentes grados de neutralización. Recordamos que la conductividad viene dada por $\sigma = c q \mu$, donde c es la concentración de los iones móviles, q es la carga de los iones y μ la movilidad de éstos.

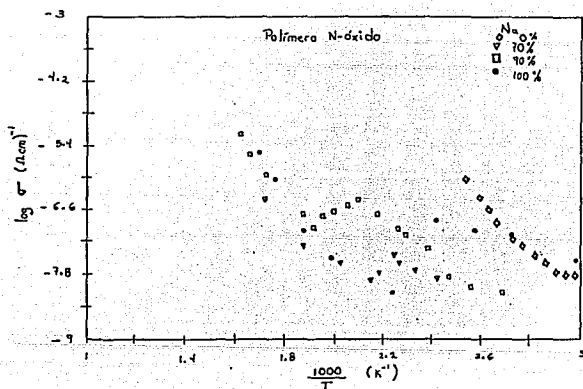


Figura 27. Dependencia de la conductividad con la temperatura según la ecuación de Arrhenius, variando la cantidad de sodio en el polímero.

Observamos en la figura 27, al comparar las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las muestras con 90% de Na ($T_g=116.58^{\circ}\text{C}$) y 0% de Na ($T_g= 75.4894$), que la muestra con 90% de Na presenta una mayor T_g , esto es debido a las interacciones entre los iones de la sal y los grupos zwitteriónicos presentes en la cadena, originando un abatimiento en la movilidad segmental.

También observamos que conforme aumentamos la cantidad de sodio en la muestra aumentamos la conductividad, ya que estamos aumentando la concentración de los iones móviles.

En el caso del polímero sin sodio, vemos que presenta una mayor conductividad que los polímeros neutralizados, ya que se trata de un polímero amorfo, el cual presenta un mecanismo de conducción de tipo dipolar. Se ha encontrado que es más fácil el movimiento iónico en la fase amorfa de los polímeros que en la fase cristalina, observando que cuando se funde al polímero aumenta su conductividad, debido a que la trayectoria en el cristal puede ser extremadamente difícil.⁽¹⁷⁾, ya que un sistema cristalino presenta un estado ordenado que tiene barreras de potencial que resultan trampas donde quedan atrapados los iones. Por el contrario en un estado amorfo tales barreras no existen o si existen tiene menor altura de potencial.

Las energías de activación para el mecanismo de conducción, obtenidas de las gráficas de Arrhenius se muestran en la tabla 8.

Tabla 8
 Polímero N-óxido

% de Na	Ea (eV)
0	0.815
70	0.4717
90	0.7053
100	0.245

Como vemos los valores de Ea cambian desde 0.24 a 0.70 eV. Si comparamos éstos valores⁽¹¹⁾ con los reportados por J. Cardoso sobre polímeros zwitteriónicos del tipo sulfobetáinicos (1.012 a 2.99 eV), observamos que los polímeros N-óxidos estudiados presentan Ea menores, esto es importante ya que una de las condiciones para que exista una alta conductividad iónica a temperaturas abajo del punto de fusión del polímero, es que la energía de activación (Ea) requerida para que los iones salten de un sitio a otro sitio preferencial sea pequeña (apartado 1.6).

CONCLUSIONES:

Los usos comerciales esperados de los polímeros conductores, están basados en realizar una nueva combinación de bajo peso, procesabilidad y conductividad adecuada. Los polímeros que estudiamos en la tesis presentan conductividades que se encuentran por debajo de las adecuadas a éstos fines, es decir presentan conductividades del orden de 10^{-7} a 10^{-8} S. Además se han realizado películas con ellos y presentan un aspecto muy quebradizo. Pero la determinación de los parámetros que afectan la conducción, como el caso de la presión en los polímeros carboxibetaínicos, y la concentración de Na en los n-óxidos, resulta una contribución al conocimiento general de los materiales poliméricos conductores.

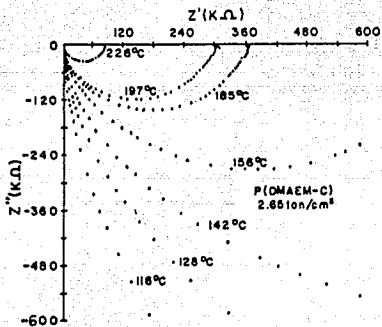
El análisis de la respuesta dieléctrica se realizó utilizando la técnica de impedancias complejas, utilizando circuitos equivalentes simples, es decir circuitos RC en paralelo.

Uno de los principales problemas que presentan los materiales poliméricos, es que no pueden retener sus características con una conductividad deseada, es decir se

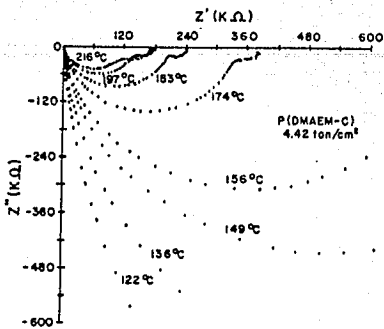
podría aumentar la conductividad de las muestras permitiéndoles la incorporación de agua, pero esto ocasiona que las muestras tomen un aspecto gelatinoso, y pierdan sus propiedades mecánicas.

La cristalinidad en los polímeros inhibe el movimiento de las cadenas, pero el componente cristalino de los polímeros provee suficiente rigidez para que éstos puedan ser clasificados como electrolitos sólidos. El componente amorfo provee la fase de conducción, es decir facilita el movimiento de los iones e imparte suficiente flexibilidad al material.

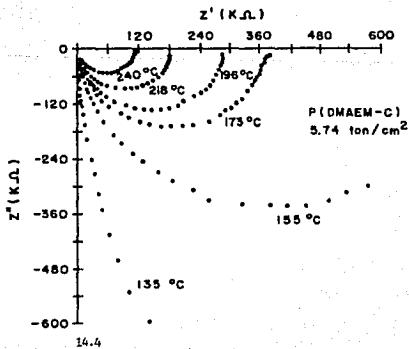
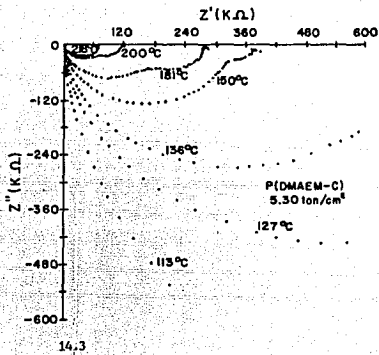
APENDICE 1.1 GRAFICAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA

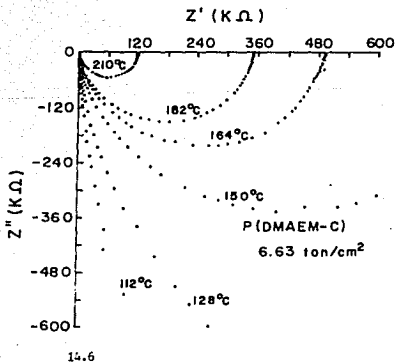
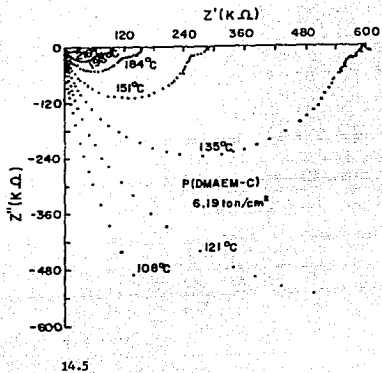


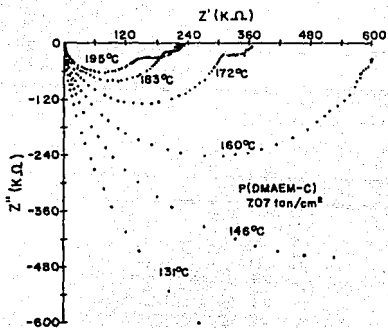
14.1



14.2







14.7

APENDICE 1.2

Tabla 3

Polimero carboxibetainico

Conductividades del bulto obtenidas a cada temperatura para cada presión de compactación

3.1

2.65 ton/cm²

Factor Geométrico: 0.16 cm⁻¹

Temperatura (oC)	T (oK)	1000/T (oK)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (s)
85	358.15	2.79	11.40	1.31579E-08
99	372.15	2.69	8.14	1.84275E-08
116	389.15	2.57	3.66	4.09836E-08
128	401.15	2.49	2.43	6.17284E-08
142	415.15	2.41	1.63	9.22135E-08
156	429.15	2.33	0.78	1.93217E-07
185	458.15	2.18	0.37	4.07609E-07

3.2

4.42 ton/cm²

Factor Geométrico: 0.15 cm⁻¹

Temperatura (oC)	T (oK)	1000/T (oK)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (s)
98	371.15	2.69	11.40	1.31579E-08
110	383.15	2.61	7.80	1.92308E-08
122	395.15	2.53	3.98	3.76984E-08
136	409.15	2.44	1.97	7.61421E-08
149	422.15	2.37	1.08	1.38889E-07
156	429.15	2.33	0.75	2.00803E-07
174	447.15	2.24	0.34	4.42478E-07
183	456.15	2.19	0.20	0.00000075

3.3

5.30 ton/cm²Factor Geométrico: 0.15 cm⁻¹

Temperatura (°C)	T (°K)	1000/T (°K)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (S)
77	350.15	2.86	15.38	9.75293E-09
99	372.15	2.69	4.63	3.23974E-08
113	386.15	2.59	2.30	6.52174E-08
127	400.15	2.50	1.15	1.30134E-07
136	409.15	2.44	0.71	2.10674E-07
150	423.15	2.36	0.34	4.41176E-07
166	439.15	2.28	0.19	7.75875E-07
181	454.15	2.20	0.18	8.47458E-07

3.4

5.75 ton/cm²Factor Geométrico: 0.14 cm⁻¹

Temperatura (°C)	T (°K)	1000/T (°K)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (S)
124	397.15	2.52	1.96	7.14286E-08
139	412.15	2.43	0.83	1.68269E-07
155	428.15	2.34	0.47	3.01075E-07
172	445.15	2.25	0.43	3.22091E-07
193	466.15	2.15	0.13	1.06061E-06
212	485.15	2.06	0.13	1.06602E-06

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

3.5

6.19 ton/cm²Factor Geométrico: 0.15 cm⁻¹

Temperatura (°C)	T (°K)	1000/T (°K)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (s)
82	355.15	2.82	1.10	1.36116E-08
94	367.15	2.72	6.40	2.34375E-08
108	381.15	2.62	2.74	5.47445E-08
121	394.15	2.54	1.31	1.14504E-07
135	408.15	2.45	0.56	2.65647E-07
151	424.15	2.36	0.26	5.72519E-07
168	441.15	2.27	0.15	1.02277E-06
184	457.15	2.19	0.13	1.15741E-06

3.6

6.63 ton/cm²Factor Geométrico: 0.14 cm⁻¹

Temperatura (°C)	T (°K)	1000/T (°K)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (s)
124	397.15	2.52	15.80	8.86076E-09
139	412.15	2.43	3.96	3.53535E-08
155	428.15	2.34	1.98	7.07071E-08
172	445.15	2.25	0.82	1.7094E-07
193	466.15	2.15	0.49	2.84091E-07
212	485.15	2.06	0.35	3.98974E-07
210	483.15	2.07	0.12	1.16667E-06

3.7

7.07 ton/cm²Factor Geométrico: 0.15 cm⁻¹

Temperatura (°C)	T (°K)	1000/T (°K)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (S)
93	366.15	2.73	12.88	1.1646E-08
111	384.15	2.60	5.84	2.56849E-08
131	404.15	2.47	2.12	7.07547E-08
146	419.15	2.39	1.11	1.35217E-07
160	433.15	2.31	0.59	2.54095E-07
172	445.15	2.25	0.31	4.78728E-07
183	456.15	2.19	0.20	7.50E-07

APENDICE 1.3

Tabla 5

Polímero carboxibetainico

Capacitancias obtenidas a cada temperatura
para cada presión de compactación

El subíndice 1 se refiere al primer semicírculo que aparece en las
gráficas de impedancia compleja (bulto)

El subíndice 2 se refiere al segundo semicírculo que aparece en las
gráficas de impedancia compleja (frontera de grano)

5.1

7.07 ton/cm²

Temperatura oC	f1 Hz	f2 Hz	R1 Mohm	R2 Ohm	C1 F	C2 F
146	5500		1.11		2.61E-11	
160	11000		0.59		2.45E-11	
172	19000	110	0.31	53336.6	2.67E-11	2.71E-08
183	32500	250	0.20	33330	2.45E-11	1.91E-08
195	40500	600	0.15	68930	2.55E-11	3.85E-09
211	30000		0.16		3.34E-11	
231	23000		0.24		2.9E-11	

5.2

6.19 ton/cm²

Temperatura oC	f1 Hz	f2 Hz	R1 Mohm	R2 Ohm	C1 F	C2 F
121	5000		1.31		2.43E-11	
135	11000		0.56		2.56E-11	
151	24800	160	0.26	27000	2.45E-11	3.635E-08
168	47500	550	0.15	13340	2.28E-11	2.17E-08
184	53750	1000	0.13	22930	2.28E-11	6.94E-09
198	100000		0.07		2.23E-11	
216	170000		0.03		3.08E-11	
234	31000		0.26		1.95E-11	
255	5300		1.66		1.81E-11	

5.3

5.30 ton/cm²

Temperatura oC	f1 Hz	f2 Hz	R1 Mohm	R2 Ohm	C1 F	C2 F
127	6200		1.15		2.23E-11	
136	9500		0.71		2.35E-11	
150	20000	131	0.34	46660	2.34E-11	2.60E-08
166	37220	170	0.19	40000	2.21E-11	2.34E-08
181	40000	80	0.18	98000	2.25E-11	2.03E-08
200	95000	190	0.08	41170	2.21E-11	2.03E-08
218	65000		0.07		3.45E-11	
233	19000		0.37		2.24E-11	
252	11000		0.83		1.75E-11	

5.4

4.42 ton/cm²

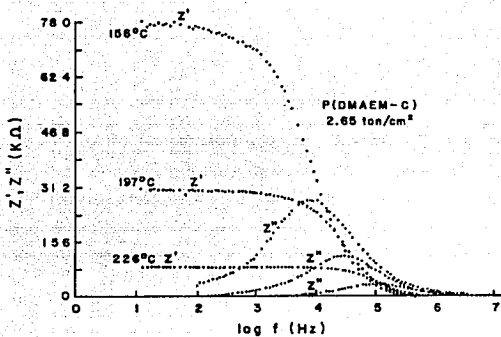
Temperatura oC	f1 Hz	f2 Hz	R1 Mohm	R2 Ohm	C1 F	C2 F
149	7240		1.08		2.04E-11	
156	11000		0.75		1.94E-11	
174	23000		0.34		2.04E-11	
183	40000	250	0.20	41660	1.99E-11	1.53E-08
197	56780	420	0.14	41400	1.97E-11	9.15E-09
216	65710	1200	0.12	52800	2.02E-11	2.51E-09
231	170000	5000	0.05	23730	2.02E-11	1.34E-09
240	35000		0.16		2.91E-11	
248	44800		0.16		2.27E-11	
266	8760		1.26		1.44E-11	

5.5

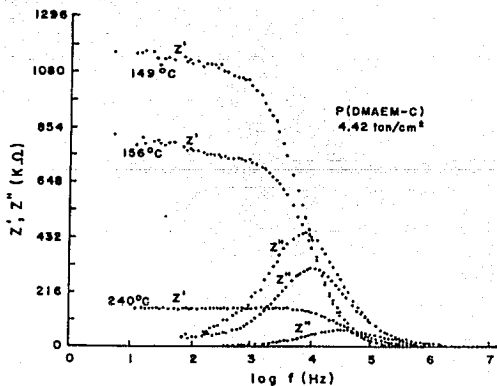
2.30 ton/cm²

Temperatura oC	f1 Hz	f2 Hz	R1 Mohm	R2 Ohm	C1 F	C2 F
142	3500		1.63		2.8E-11	
156	7750		0.78		2.65E-11	
185	21940		0.37		1.97E-11	
197	28090		0.30		1.86E-11	
226	33330		0.09		5.6E-11	

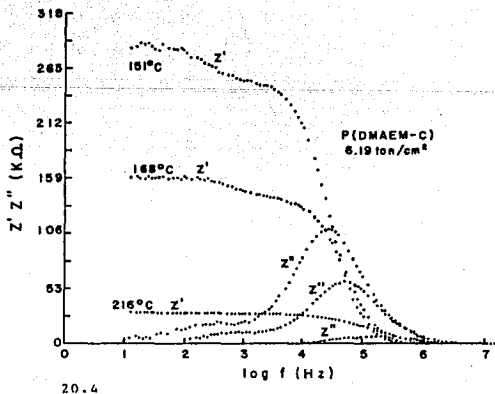
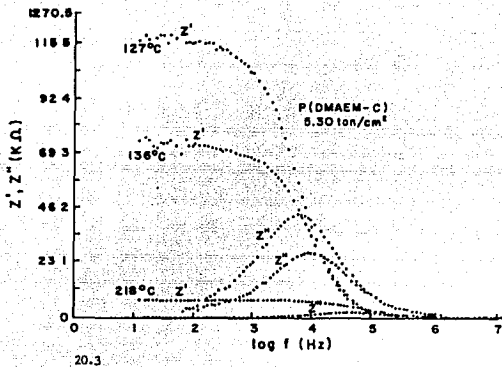
APENDICE 1.4 GRAFICAS ESPECTROSCOPICAS



20.1



20.2



APENDICE 2

Tabla 7

Polímero N-óxido

Conductividades obtenidas a cada temperatura
con diferentes cantidades de Na

Sin Na

(6 TONELADAS)

Factor Geométrico: 0.1061 cm⁻¹

Temperatura (o C)	Temperatura (oK)	1000/T (oK)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (S)
53	326.15	3.07	11.36	9.34E-09
62	335.15	2.98	9.90	1.07E-08
65	338.15	2.96	7.76	1.37E-08
67	340.15	2.94	6.80	1.56E-08
73	346.15	2.89	5.12	2.07E-08
79	352.15	2.84	3.21	3.31E-08
82	355.15	2.82	2.61	4.07E-08
90	363.15	2.75	1.59	6.67E-08
94	367.15	2.72	1.20	8.81E-08
100	373.15	2.68	0.70	1.51E-07
104	377.15	2.65	0.60	1.76E-07
110	383.15	2.61	0.35	3.05E-07
114	387.15	2.58	0.23	4.63E-07
122	395.15	2.53	0.11	9.93E-07

(70%Na)

(6 TONELADAS)

Factor Geométrico: 0.1061 cm⁻¹

Temperatura (o C)	Temperatura (oK)	1000/T (oK)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (S)
62	335.15	2.98	4.29	2.47E-08
96	369.15	2.71	1.30	8.11E-08
119	392.15	2.55	1.19	8.90E-08
144	417.15	2.40	0.76	1.39E-07
176	449.15	2.23	0.14	7.49E-09
190	463.15	2.16	0.12	4.91E-09
212	485.15	2.06	0.17	6.41E-09
233	506.15	1.98	0.34	3.10E-08
264	537.15	1.86	0.11	9.82E-08
298	571.15	1.75	0.12	8.77E-07
322	595.15	1.68	0.04	2.81E-06
388	661.15	1.51	0.01	7.25E-06

(90%Na)

(6 TONELADAS)

Factor Geométrico:

0.1149 cm⁻¹

Temperatura (° C)	Temperatura (°K)	1000/T (°K)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (s)
99	372.15	2.69	14.18	8.10E-09
118	391.15	2.56	11.60	9.91E-09
133	406.15	2.46	7.66	1.50E-08
148	421.15	2.37	2.20	5.20E-08
165	438.15	2.28	1.09	1.05E-07
170	443.15	2.26	0.98	1.17E-07
188	461.15	2.17	0.51	2.26E-07
206	479.15	2.09	0.30	3.88E-07
216	489.15	2.04	0.37	3.12E-07
230	503.15	1.99	0.48	2.37E-07
241	514.15	1.94	0.55	2.08E-07
250	523.15	1.91	0.94	1.23E-07
263	536.15	1.87	0.60	1.92E-07

(100%Na)

(6 TONELADAS)

Factor Geométrico:

0.1061 cm⁻¹

Temperatura (° C)	Temperatura (°K)	1000/T (°K)	Resistencia R (Mohm)	Conductividad σ (s)
62	335.15	2.98	4.29	2.47E-08
96	369.15	2.71	1.30	8.11E-08
119	392.15	2.55	1.19	8.90E-08
144	417.15	2.40	0.76	1.39E-07
176	449.15	2.23	14.16	7.49E-09
190	463.15	2.16	21.60	4.91E-09
212	485.15	2.06	16.56	6.41E-09
233	506.15	1.98	3.42	3.10E-08
264	537.15	1.86	1.08	9.82E-08
298	571.15	1.75	0.12	8.77E-07
322	595.15	1.68	0.04	2.81E-06
388	661.15	1.51	0.01	7.25E-06

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- J. Cardoso. Tesis doctoral 1990 Facultad de Química. "Síntesis, caracterización y propiedades de polímeros y copolímeros zwitteriónicos".
- 2.- J. Cardoso, A. Huanosta and O. Manero. Ionic Conductivity Studies on Salt-Polyzwitterion Systems. *Macromolecules*, 1991, 24.
- 3.- J. Cardoso, R. Montiel, L. González, A. Huanosta and O. Manero. The influence of pressure-induced structural changes on the ionic conductivity of zwitterionic polymers. Aceptado para su publicación en *Journal of Polymer Sci. Polym. Phys.*
- 4.- *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. 8.
- 5.- K. A. Mauritz and H. Yun. *Macromolecules*, 1988, 21.
- 6.- *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. 3.
- 7.- Crespo Sosa Rafael. Estudio comparativo de la aplicación de polímeros zwitteriónicos en el tratamiento de aguas. Tesis 1989. Facultad de Química

8.- G. Bánhegyi and F. E. Karasz. Dielectric Relaxation Properties in Polypropylene-Polyurethane Composites. Journal of Applied Polymer Science Vol 40 435-452 (1990).

9.- A. Huanosta. Revista Mexicana de Física. No. 2, Vol. 34 Abril-Junio 1988.

10.- A. Huanosta. Revista Mexicana de Física No. 4 Vol. 38 (1992).

11.- R. Montiel, J. Cardoso y L. González. Polimorfismo cristalino de polímeros N-óxidos con el grado de humedad y temperatura. Memorias del V Congreso Nacional de Polímeros 10-13 de noviembre de 1992.

12.- Pineda Contreras Armando. Síntesis de polímeros zwitteriónicos de alto peso molecular tipo sulfobetáinicos y carboxibetaínicos. Tesis 1991. Facultad de Química, UNAM.

13.- J. Cardoso y A. Huanosta. Celda para Caracterización Dieléctrica de Materiales de Bajo Punto de Fusión en Atmósfera Controlada. Instrumentación y desarrollo 2 (1990) 28.

14.- F. Rodríguez. Principios de Sistemas de Polímeros.
Ed. El Manual Moderno, México 1984.

15.- Billmeyer Fred W. Ciencia de los Polímeros.
Barcelona, 1975

16.- Seanor Donald A. Electrical Properties of Polymers.
Academic Press 1982.

17.- Linford R.G. Electrochemical science and technology of
polymers-1.
Elsevier Applied Science Publishers LTD 1987.

18.- Monroy W. M. and Galin, J.C.
"Poly(Sulphopropylbetaines): 1. Synthesis and
Characterization" Polymer 25, 121 (1984).

19.- A. R. Blythe. Electrical properties of
polymers. Cambridge University Press.