

00583 /
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



SINTESIS CARACTERIZACION Y
PROPIEDADES DE POLIMEROS Y
COPOLIMEROS ZWITTERIONICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN QUIMICA (FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A

La M. en C.

JUDITH MARIA DE LOURDES CARDOSO
MARTINEZ

1990

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 esta 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.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
I. ANTECEDENTES Y FORMULACION DEL PROYECTO	5
I.1 DESCRIPCION DEL PROYECTO	9
I.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO	9
I.3 DESARROLLO DEL PROYECTO	9
I.4 CARACTERIZACION FISICOQUIMICA	13
I.5 BIBLIOGRAFIA	23
CAPITULO II	
II. PROPIEDADES TERMICAS EN POLIMEROS ZWITTERIONICOS	25
II.1 OBJETIVOS PROPUESTOS EN EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMICAS	27
II.2 ANTECEDENTES	27
II.3 BIBLIOGRAFIA.	33
CAPITULO III	
III. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE POLI(ZWITTERIONES) EN SOLUCIONES DILUIDAS	35
III.1 OBJETIVOS EN LA DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES EN SOLUCION DILUIDA	37
III.2 CONCEPTOS BASICOS EN SOLUCIONES DILUIDAS	37
III.3 BIBLIOGRAFIA	44
CAPITULO IV	
IV. CONDUCTIVIDAD EN POLIMEROS	46
IV.1 CONDUCTIVIDAD IONICA EN POLIMEROS	48
IV.2 MECANISMOS DE CONDUCCION	51
IV.3 LA QUIMICA DE LOS COMPLEJOS DE SAL-POLIMERO	59

IV.4	APLICACIONES DE LOS POLIMEROS CONDUCTORES	63
IV.5	TECNICAS DE MEDICION PARA DIELECTRICOS	66
IV.6	TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	68
IV.7	BIBLIOGRAFIA	78

CAPITULO V

V.	PARTE EXPERIMENTAL	82
V.1	SINTESIS DE LOS HOMOPOLIMEROS ZWITTERIONICOS	82
V.2	SINTESIS DE LOS COPOLIMEROS ZWITTERIONICOS	88
V.3	DETERMINACION DE PROPIEDADES EN LOS MATERIALES SINTETIZADOS	94
V.4	BIBLIOGRAFIA	102

CAPITULO VI

VI.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	103
VI.1	SINTESIS Y CARACTERIZACION	104
VI.2	PROPIEDADES TERMICAS	107
VI.3	PROPIEDADES EN SOLUCION DILUIDA	119
VI.4	PROPIEDADES DIELECTRICAS	130
VI.5	ANALISIS DE LA RELAJACION DIELECTRICA	156
VI.6	BIBLIOGRAFIA	165

CAPITULO VII

VII.	CONCLUSIONES Y ESTUDIOS PROSPECTIVOS	1670
------	--------------------------------------	------

APENDICE

I.	CONCEPTOS BASICOS EN DIELECTRICOS	1
II.	RELAJAMIENTO DIELECTRICO	6
III.	ACTIVACION TERMICA DE LA RELAJACION DIPOLAR	22
IV.	RELAJACION DIPOLAR COOPERATIVA EN POLIMEROS	26
V.	EL MODELO DE PERCOLACION	30

INTRODUCCION

Los polianfolitos son una clase especial de materiales que presentan propiedades fisicoquímicas únicas, debido a la presencia de cargas positivas y negativas en la cadena polimérica. El estudio de propiedades en solución de los polianfolitos es de interés desde el punto de vista teórico y práctico. En estos estudios se han considerado dos tipos de polianfolitos: aquellos en los cuales las cargas positivas y negativas están unidas por enlaces covalentes y se encuentran en el mismo grupo, llamados zwitteriónicos y otros conocidos como polianfolitos polielectrolitos, conteniendo un balance de cargas negativas y positivas distribuidas a lo largo de la cadena, ya que las cargas se encuentran en diferentes grupos laterales, como es el caso de todas las proteínas y los sales naturales.

Entre esta gran variedad de polímeros anfotéricos, las polisulfobetainas, las cuales pertenecen al primer grupo, han resultado de gran interés debido a su facilidad de síntesis y sus potenciales aplicaciones en la recuperación terciaria del petróleo y en el tratamiento de aguas residuales.

Las poli-sulfobetainas han sido objeto de diversos estudios, a pesar de sus diversas propiedades en estado sólido y en solución. Estas interesantes propiedades son debidas a que presentan una estructura química única, ya que poseen una naturaleza de tipo iónico y el contenido iónico puede ser variado a voluntad. La facilidad de síntesis de los polímeros zwitteriónicos nos permiten obtener tanto homopolímeros como copolímeros, estos últimos utilizando polímeros que contengan grupos iones. Es factible de ser acaternizados. Dependiendo de las condiciones de síntesis, es posible obtener copolímeros con alto o bajo grado de contenido iónico. Los primeros son de interés, desde el punto de vista académico como tecnológico, debido a su posible comparación con las propiedades de los iónicos.

Los objetivos del presente trabajo de investigación son: la síntesis química, la caracterización fisicoquímica y los estudios de conductividad iónica, de soluciones acuosas y orgánicas y propiedades térmicas de homopolímeros y copolímeros zwitteriónicos, del tipo sulfobetainicos.

El desarrollo del trabajo de investigación comprende los siguientes puntos:

- a. La síntesis de los homopolímeros y copolímeros sulfobetáinicos por dos rutas de síntesis diferentes, empleando los derivados de la 2 y 4 vinil piridina y del ácido metacrílico cuaternizados con la 1,3 propano sulfona o la 1,4 butano sulfona.
- b. La caracterización de los polímeros por las siguientes técnicas:
 - b.1 Espectroscopias: Resonancia Magnética Nuclear, Infra-rojo y Ultravioleta.
 - b.2 Cromatografía de Formación en Gel.
 - b.3 Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría.
 - b.4 Viscosimetría.
- c. La determinación de las propiedades de los materiales sintetizados.
 - c.1 En solución diluida: en disolventes orgánicos y acuosos.
 - c.2 Térmicas: transiciones térmicas y estabilidad térmica.
 - c.3 Conductividad iónica: análisis de las propiedades de conductividad iónica en homopolímeros sulfobetáinicos y sus soluciones en estado sólido con sales alcalinas.
 - c.4 Análisis del relajamiento dieléctrico en polímeros zwitteriónicos.

La tesis está organizada de la siguiente forma.

En el capítulo I se presentan los antecedentes de este trabajo de una forma general, ya que en cada tema analizado se muestra una revisión bibliográfica. En este mismo capítulo, se presenta la descripción, los objetivos planteados y el desarrollo del proyecto, analizando la síntesis de los homopolímeros y copolímeros. Posteriormente se describen las técnicas de caracterización físico-química utilizadas, con una breve fundamentación y su aplicación al proyecto. Cada capítulo concluye con su respectiva bibliografía.

En el capítulo II se describe las propiedades térmicas de los polímeros zwitteriónicos, con los objetivos particulares y los antecedentes bibliográficos.

En el capítulo III se analizan los fundamentos teóricos que describen a las soluciones con polímeros iónicos y en particular los polímeros zwitteriónicos. Se plantean los objetivos que se desarrollaron en el estudio de las soluciones diluidas en disolventes orgánicos y acuosos.

La conductividad en polímeros y los mecanismos y teorías que describen el transporte iónico son presentados en el capítulo IV. Se hace énfasis en las técnicas de medición de dieléctricos y se proponen posibles aplicaciones para este tipo de polímeros conductores.

La parte experimental está descrita en el capítulo V. Aquí se muestran las técnicas experimentales desarrolladas durante el trabajo de investigación de tal y principio en las técnicas de síntesis de los homo- y copolímeros y una muestra la caracterización de los materiales más representativos y que fueron empleados en el estudio de las propiedades térmicas, en soluciones diluidas y ultraconcentradas.

En el capítulo VI se presentan los resultados y las discusiones. Se hace énfasis principalmente en la relación estructura-propiedades. Se comparan los resultados obtenidos con los reportados en la literatura y se discuten teorías que interpretan el comportamiento de los mismos. Uno de los aspectos novedosos que se ha desarrollado en este trabajo, son los estudios de la conductividad iónica de las soluciones polielectroliticas sales y su análisis del relajamiento dieléctrico, que no había sido aplicada en materiales de este tipo, empleando técnicas de espectroscopia de corriente alterna. Las conclusiones y estudios prospectivos se discuten en el capítulo VII.

Finalmente se anexion cinco apéndices que discuten aspectos fundamentales en el estudio de la conductividad y relajamiento dieléctrico de los polímeros y que contienen algunas teorías que son aplicadas en este tema. Fueron incluidas para que el lector no familiarizado con estos temas, pueda auxiliarse durante el estudio de las propiedades dieléctricas.

C A P I T U L O I
ANTECEDENTES Y FORMULACION DEL PROYECTO

de los electrolitos clásicos en cuyo caso las cargas opuestas están unidas únicamente por fuerzas de tipo electrostáticas. Aunque los compuestos zwitteriónicos son obtenidos a partir de moléculas orgánicas clásicas, poseen algunas de las características de las sales minerales, por lo que se les ha denominado también como "sales internas".

2. Poseen una naturaleza de tipo iónico. Debido a esta característica de los compuestos zwitteriónicos, que fue discutido en el punto anterior, las aplicaciones que presentan estos materiales son fáciles de deducir y que abarcan los campos en los que tradicionalmente han venido empleándose compuestos iónicos "clásicos". Es así, que los compuestos zwitteriónicos han sido y se siguen investigando para su aplicación en la fabricación de tensioactivos con la aplicación en la elaboración de shampoos, detergentes, artículos de limpieza, etc. [5-8].
3. Es factible sintetizar polímeros que contienen estructuras zwitteriónicas. Este punto hay que tratarlo por separado. Sin embargo, mencionaremos algunas investigaciones recientes de materiales zwitteriónicos. Salamone y colaboradores [9] han sintetizado y estudiado polímeros derivados del vinilimidazol; Menrey y Gallin en Francia [10], han sintetizado estructuras zwitteriónicas del tipo vinil piridinas y metacrílicas (ver figuras 1 y 2).

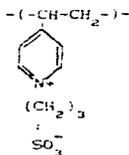


FIG 1. SAL INTERNA DE LA POLI [(4-VINILSULFO)PROPIL PIRIDINA]

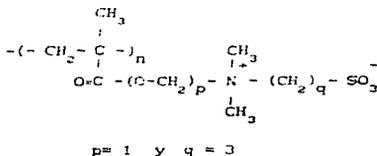


FIG 2. SAL INTERNA DE LA POLI[METILMETACRILATO ETIL 1-(3-SULFO)PROPIL] AMONIO]

4. Los polímeros zwitteriónicos poseen propiedades atractivas. Entre las líneas de investigación estudiadas con este tipo de polímeros podemos citar las siguientes:

- a) propiedades en soluciones diluidas [11]
- b) estudios de polaridad en función de su "microambiente"[11]
- c) propiedades en estado sólido [12]

En todos los casos arriba mencionados, los estudios realizados han sido con homopolímeros zwitteriónicos que muestran propiedades espectaculares y que los hace factibles de un gran potencial para posibles aplicaciones en diversos campos. Por ejemplo, en soluciones diluidas se muestra que la viscosidad intrínseca de las soluciones acuosas de estos polímeros es función creciente del contenido iónico del medio, fenómeno contrario al observado para el caso de los polielectrolitos [11]. Esta propiedad única sugiere una importante aplicación potencial en la recuperación terciaria del petróleo. Como es conocido, los métodos más recientes aplicados a extraer el petróleo atrapado por capilaridad en la roca porosa de los mantos petrolíferos, hace uso de agentes tensoactivos y/o de polímeros hidrosolubles. El uso de polímeros hidrosolubles tanto sintéticos (como es el caso de los tipo electrolitos, como la poliácridamida parcialmente hidrolizada) como naturales (xantanas y polisacáridos) ha presentado una dificultad hasta ahora insalvable: las viscosidades de sus soluciones poliméricas decrecen bruscamente en presencia de cantidades pequeñas de sales minerales disueltas, presentes siempre en los mantos petrolíferos [13]. En el caso de las propiedades en estado sólido, los estudios más recientes revelan un gran espectro de aplicaciones potenciales. Una propiedad en extremo interesante es la capacidad que poseen los homopolímeros del tipo sulfobetaina de formar "soluciones homogéneas" de una sal mineral dentro de la matriz polimérica en proporciones poco usuales si las comparamos con otras estructuras poliméricas. Así, los homopolímeros zwitteriónicos derivados del metacrilato (ver figura 2, con $p=2$ y $q=3$) mostraron segregación de fases entre el polímero y la sal disuelta (perclorato de litio) solamente en concentraciones superiores a 1.25 molar con relación a la unidad monomérica [12].

En otro aspecto relativo a sus propiedades en estado sólido, se ha podido mostrar que estos materiales poseen altas constantes dieléctricas poco usuales en materiales orgánicos: los valores se encuentran en el intervalo de 5 y 100, comparados con los mismos polímeros sin grupos zwitteriónicos cuyos valores se encuentran entre 3 y 8 [12]. Estos resultados sugieren aplicaciones posibles en piezoelectricidad. En aplicaciones concretas, se puede pensar en fabricar "pilas secas" empleando estos materiales como soporte para los electrolitos de la pila. La verdadera limitación que presentan estos materiales para su aplicación tecnológica, está relacionada con una propiedad intrínseca que es la temperatura de transición vítrea que presenta el sistema polímero-sal [12].

5. Los polímeros zwitteriónicos poseen grupos altamente polares. Los momentos dipolares locales de las sulfobetainas son incrementados por un factor de casi 2 con respecto a aquellos de sus precursores amino terciarios. Esta propiedad optimiza las posibilidades de interacciones dipolo-dipolo entre los grupos zwitteriónicos y de tipo dipolo-dipolo y ion-dipolo entre los sistemas zwitteriónico-sal obteniéndose materiales de tipo dieléctrico con una alta potencialidad de aplicaciones.
6. Es posible obtener copolímeros zwitteriónicos. Existen dos alternativas para poder sintetizar copolímeros zwitteriónicos. La primera consiste en realizar la reacción de cuaternización del polímero pre-síntesis amino terciario a diferentes tasas de cuaternización. Es decir, dada la relación de monómero a agente cuaternizante, nos permite obtener materiales con características similares a copolímeros al azar [14]. La segunda alternativa consiste en obtener un copolímero a partir de sus respectivos monómero (monómeros zwitteriónicos y monómeros amino terciarios) por las técnicas tradicionales (emulsión, solución, etc.) y dependiendo de sus respectivos coeficientes de reactividad, podemos obtener copolímeros al azar, en bloque o alternos [15].

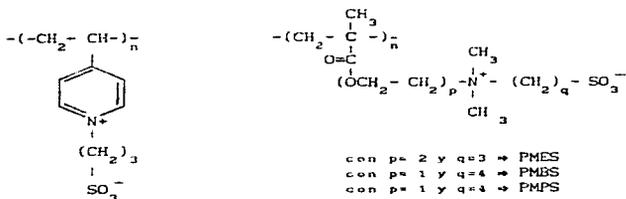
I.1 DESCRIPCION DEL PROYECTO

Considerando los punto a arriba expuestos, el trabajo de investigación propuesto para obtener el grado de Doctor en Química se describe a continuación:

I.2 OBJETIVOS DEL PROYECTO:

El proyecto tiene como objetivos la síntesis química, caracterización fisicoquímica y estudios de conductividad iónica, en soluciones acuosas y orgánicas y propiedades térmicas de homopolímeros y copolímeros zwitteriónicos del tipo vinilpiridinas (2 y 4) y de homopolímeros derivados del ácido metacrílico, según se muestra en el esquema 1:

ESQUEMA I



con p= 2 y q=3 → PMES
 con p= 1 y q=4 → PMBS
 con p= 1 y q=4 → PMPS

ESTRUCTURA DE LA POLI(VINILPIRIDINA)
 SULFOBETAINA

ESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS SULFO-
 BETAÍNICOS DERIVADOS DEL ÁCIDO ME-
 TACRÍLICO

I.3 DESARROLLO DEL PROYECTO:

Tomando en cuenta los presentes objetivos, se puede dividir el proyecto en dos áreas principales:

1. Homopolímeros zwitteriónicos.
2. Copolímeros zwitteriónicos.

I.3.1 HOMOPOLIMEROS ZWITTERIONICOS

Si bien es cierto que han sido los homopolimeros los más ampliamente estudiados, quedan algunos puntos de interes que creímos interesantes investigar. Por ejemplo, se menciona antes que las soluciones "sólidas homogéneas" polímero-sal presentan gran interes para la elaboración de "pilas secas", sin embargo, en el sistema estudiado se midió una temperatura de transición vítrea (T_g) de aproximadamente 150 °C [12], lo que es un valor relativamente alto para algunas aplicaciones atractivas para la industria. Uno de los puntos que se propuso investigar, es el de lograr sintetizar un polímero de produjese un sistema polímero-sal con una T_g mas baja. Para lograr este objetivo se puede seguir alguna de estas dos rutas alternativas:

- a. Sintetizar un polímero con un esqueleto flexible que contenga un motivo monomérico zwitteriónico.
- b. Disminuir el contenido molar zwitteriónico dentro de la unidad repetitiva del homopolímero.

La primera alternativa es, sin lugar a dudas, la que pudiera aportar la mejor solución a este problema, pero también la más compleja para su ejecución, debido a las dificultades inherentes a su realización. En efecto, se puede prever que si se pudiera sintetizar un homopolímero cuyo esqueleto tuviese una T_g lo mas bajo posible, la presencia de sales disueltas en una matriz polimérica puede inducir dos tendencias opuestas en la T_g : un decremento en la T_g del sistema resultante, por un efecto plastificante debido a un incremento de su volumen libre y un incremento en la T_g en el caso de interacciones suficientemente fuertes entre los iones y la cadena, lo cual ocasionaría una disminución de la movilidad segmental promedio [14].

Galla [12] ha mostrado en sistemas zwitterionicos, que las interacciones de estos grupos y la sal (HClO_4) son realmente debiles y que la temperatura de transición vítrea se incrementa ligeramente como función de la concentración de sal, (alrededor de 10 °C en un intervalo de concentraciones de sal, de 0 a 1 molar).

Ahora bien, los polimeros que presentan las Tg más bajas son los del tipo silano y siloxano, por lo que sería necesario sintetizar un homopolimero cuyo esqueleto contenga átomos de silicio y que además contuviera unidades aminoterciarias aromáticas susceptibles de ser cuaternizadas. Este tipo de síntesis no es fácil de realizar. Sin embargo, se decidió desarrollar compuestos poliméricos del tipo acrílicos y metacrílicos conteniendo motivos zwitteriónicos, aunque su Tg es mayor, pero generalmente abajo de 100°C.

En la alternativa (b), lo que se pretende realizar es incorporar el grupo zwitteriónico a un esqueleto del tipo metacrilato haciendo variar la longitud de la cadena del grupo lateral. Esta investigación tiene su fundamento en los resultados observados por Monroy y Galin [12]. En sus trabajos ellos encontraron en dos de los homopolimeros sintetizados y estudiados, los siguientes resultados (vease la figura 2). Por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC, por sus siglas en inglés), los valores de Tg para el sistema con $q = 1$ y $p = 3$, fueron superiores a 300°C, se descomponen antes de poder observar la Tg. El sistema con $q = 2$ y $p = 3$ y LiClO_4 (1:1 molar) presentó una Tg de 143 °C y esto se explicó argumentando el menor contenido zwitteriónico del segundo sistema con respecto al primero, por lo que es razonable sugerir estructuras con cadenas laterales mayores.

1.3.2 COPOLIMEROS ZWITTERIONICOS

Como una parte novedosa en el desarrollo de este proyecto se propuso incursionar en la síntesis de los copolimeros, en donde uno de los monomeros contuviera un grupo zwitterionico. Para poder desarrollar este punto se tienen dos alternativas:

- a. Sintetizar un homopolimero con un grupo amino factible de cuaternizar con propano o butano sulfona a bajas tasas (% de cuaternización molar menor al 15%).
- b. Copolimerizar monomeros tipo vinilico con monómeros tipo zwitterionicos.

Para el inciso a, se tiene conocimiento de reacciones para modificaciones químicas de polímeros. Boucher [16] presenta en su artículo una serie de modelos teóricos aplicables a las reacciones de transformación de polímeros. Para el caso que nos ocupa, el modelo cinético más razonable a las características de nuestro sistema es aquel que considera el efecto de grupos vecinos, efecto de impedimento estérico, interacciones coulombicas entre porciones vecinas de la molécula del polímero y la dependencia de la tacticidad del polímero en la reactividad de un grupo. Este modelo enfatiza fundamentalmente el efecto de grupos vecinos, de tal manera que los otros puntos resultan ser una consecuencia de este efecto. Aunque en el empleo de este modelo se ha trabajado principalmente en reacciones de cuaternización de la poli(4-vinilpiridina) y la poli(2-vinilpiridina) y compuestos similares, incluyendo moléculas de bajo peso molecular en diferentes disolventes con haluros de alquilo y arilo, no se han reportado hasta la fecha cinéticas de reacción para el caso de usar propano o butano sulfona, en reacciones de cuaternización. En los trabajos reportados por Monroy y Galin [10], se menciona que la reacción se lleva acabo a altas concentraciones de cuaternizaciones, cuando se emplea en relación molar [propano sulfonato/laminaterclaria] igual a 1.1 y no se observe ninguna reacción de polimerización por apertura de anillo para la propano sulfona.

Considerando lo citado anteriormente, es de interés desarrollar la técnica de síntesis para obtener copolímeros con bajas tazas de cuaternización (<10%) sin que la cadena sufra rompimiento ni exista polimerización por apertura de anillo, considerando las variables que influyen en una reacción de cuaternización, como son: temperatura, tipo de disolvente y concentraciones de la propano sulfona y los grupos amino terciarios.

Aunque en el inciso (a) se menciona esta opción como modificación de polímeros, en su caracterización será factible analizarlos por técnicas típicas para copolímeros al azar, ya que la reacción de cuaternización es aleatoria.

Deben considerarse las bondades que muestra esta ruta. Una de ellas es que el grado de cuaternización puede ser variado, prácticamente a voluntad.

En estudios previos con estos sistemas se ha observado que la Tg varia casi en forma lineal, con el grado de cuaternización [17]. Es obvio pensar, que a bajos contenidos de grupos zwitteriónicos, la Tg va a ser baja, sin perder sus características de poder formar "soluciones homogéneas" con sales minerales (LiClO₄, NaI, NaCl, etc.).

Para el inciso b, se propone la síntesis de copolímeros, en el cual uno de los monómeros contuviera un grupo zwitteriónico. Este punto no será desarrollado en este trabajo de investigación ya que en la actualidad ya ha sido reportada esta propuesta [15].

1.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

En esta etapa se propone la caracterización de los materiales sintetizados con las siguientes técnicas:

- a. Espectroscópicas: Infra-Rojo, Resonancia Magnética Nuclear y Ultravioleta-Visible.
- b. Análisis Elemental: Determinación de azufre, carbono, nitrógeno e hidrógeno.
- c. Cromatografía de Permeación en Gel.
- d. Microscopía: Óptica y Electrónica de Barrido y de Trasmisión.
- e. Dispersión de Rayos X.

Cada una de estas técnicas fueron consideradas con un propósito particular, a continuación se analizarán sus aplicaciones en el proyecto.

1.4.a TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS.

Las técnicas espectroscópicas que ampliamente son empleadas en la caracterización de los polímeros son: Infra-Rojo, Resonancia Magnética Nuclear y Ultravioleta. Estas técnicas nos permiten realizar un estudio en cuanto a la estructura química, interacciones entre grupos polares y distribuciones electrónicas.

El infrarojo (i.r.) nos permite determinar la presencia de grupos químicos según sus frecuencias de vibración y este fenómeno es evidente cuando se hace incidir luz, en la región del espectro denominada infra-rojo (longitudes de onda entre 15.4 - 2.5 μm , o número de onda de 650-4000 cm^{-1}), sobre una muestra de material polimérico (sólido mezclado con un agente dispersante transparente a la luz infra-roja o polímeros en forma de película).

Contando con información experimental previa, en cuanto a la posición en el espectro de i.r. o con modelos teóricos propuestos por la mecánica cuántica, de las bandas de vibración de grupos específicos uno puede emplear esta técnica en la caracterización de los grupos más importantes que contiene la molécula. En el análisis de las muestras sintetizadas, los grupos característicos son los zwitteriónicos, por ejemplo, del tipo sulfobetánicos, $-\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{-SO}_3^-$, considerando dos bandas importantes correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo sulfonato (SO_3^-) las cuales se encuentran alrededor de 1040 cm^{-1} y de 1195 cm^{-1} , respectivamente. Así, es posible realizar un análisis cualitativo de los homopolímeros y copolímeros sulfobetánicos. Esta técnica también puede ser considerada cuantitativa, siempre y cuando la región donde aparece la o las bandas características de ese grupo no estén sobrepuestas con otras señales de otros grupos presentes en el material. La expresión matemática para realizar el análisis cuantitativo está dada por la ley de Beer-Lambert (ecuación 1):

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \epsilon c l \quad (1)$$

donde A es la absorbancia, I_0 es la intensidad incidente de la radiación incidente, I es la radiación de infra-rojo transmitida a través de la muestra, ϵ es el coeficiente de absorción ($l/\text{g cm}$), c es la concentración del soluto (en g/l) y l es la longitud de la trayectoria de la muestra (cm).

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una de la técnicas más versátiles en la caracterización de materiales poliméricos. Su fundamento físicoquímico consiste en el movimiento de precesión que presenta el espín

de ciertos átomos (los que cuentan con número y/o masa atómica impar, por ejemplo el hidrógeno y el isótopo de masa atómica 13 del carbono, ya que ellos sí cuentan con momento angular) en presencia de un campo magnético externo H_0 y una fuente de energía en la región de radiofrecuencia.

En un campo magnético estático (H_0), un núcleo magnético, semejante al protón (1H) precece a una frecuencia (ω_0 o ν_0) dada por la ecuación de Larmor:

$$\omega_0 = -\gamma H_0 \quad (2)$$

$$\nu_0 = \omega_0 / 2\pi \quad (3)$$

donde γ es conocida por la razón magnetogirica y es determinado por la ecuación (4):

$$\gamma = 2\pi\mu_N/h M_I \quad (4)$$

μ_N es el momento magnético del protón, h es la constante de Planck y M_I es el número cuántico de espín.

Este movimiento del espín es influenciado por el ambiente químico que rodea al átomo en estudio y este fenómeno es detectado en un espectro de RMN. La información que se obtiene de este espectro es la presencia de ciertos átomos incorporados en una molécula y la influencia que tiene ciertos grupos vecinos sobre esos átomos. La posición de estas señales en un espectro de RMN es característica de la presencia de un átomo en un grupo químico particular. El número de particiones que tiene esta señal es otro rasgo que nos permite conocer cuántos espines de átomos vecinos están acoplados con el espín del átomo bajo estudio. Por lo tanto, es posible, a semejanza de un rompecabezas, unir los grupos que conforman una molécula. Es factible conocer también, el número de espines asociados a cada átomo bajo estudio considerados equivalentes a través de la integración de la señal que se obtiene en el espectro de RMN. Esta integración es automática en los equipos modernos de RMN.

Aplicaciones específicas de esta técnica en el proyecto de investigación, es la caracterización de la estructura química y la

cuantificación de grupos zwitteriónicos incorporados en los copolímeros. Sin embargo, esta última aplicación es poco precisa ya que se conoce que esta técnica tiene errores hasta del 10% en la cuantificación (18). Si consideramos que nos interesa conocer la cantidad de grupos zwitteriónicos en copolímeros de baja razón de cuaternización (<10%), esta inexactitud es importante y, por lo tanto, solamente nos dará estimaciones aproximadas.

La espectroscopia de Ultravioleta la presentan compuestos que contienen electrones que participan en enlaces tipo π (grupos insaturados) o electrones tipo "n" (grupos carbonilos, carboxilos, etc.), conocidos como grupos cromóforos. El fenómeno fisicoquímico se presenta durante las transiciones electrónicas entre los niveles basales (o de mínima energía) y los primeros niveles excitados (niveles de mayor energía) de los electrones cuando absorben un cuanto de energía en la región del espectro denominada de ultravioleta (longitud de onda de 200 a 400 nm), en la que presenta las bandas de emisión al regresar los electrones a su estado basal.

La expresión matemática que cuantifica la energía está dada por la ecuación (5):

$$\Delta E = h \nu = E_2 - E_1 \quad (5)$$

La aplicación específica de esta técnica en la caracterización de nuestros materiales es de tipo cualitativo, aunque se pretendió su aplicación cuantitativa. Las bandas de transición para las vinyl piridinas presentan sus máximos en la posición de 205 y 267 nm en su longitud de onda. En el caso de las poli(4-vinilpiridinas) cuaternizadas, se observa una banda adicional, que no está presente en el isómero 2, aproximadamente en 229 nm (10). Esta nueva banda puede ser explicada por la alta simetría en su distribución electrónica que existe en la unidad repetitiva del isómero 4, no así en el isómero 2.

Esta nueva banda podría ser utilizada para la cuantificación del grado de cuaternización en la poli(4-vinilpiridina) a condición que la señal sea suficientemente definida para conocer su área y aplicar la ecuación de Beer-Lambert (ecuación 1).

I.4.b ANALISIS ELEMENTAL.

El análisis elemental es una técnica ampliamente utilizada para determinar el peso porcentual de cada elemento en una muestra orgánica. Así, puede determinar los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en una muestra polimérica. Considerando la estructura química de copolímeros derivados de la vinilpiridina (fig. 3), donde x es la relación molar promedio de grupos zwitteriónicos incorporados en el copolímero, el peso molecular promedio de la unidad repetitiva se calculará como $\bar{M} = (1-x)105 + 227x$, donde 105 corresponde al peso molecular de la unidad monomérica de la vinilpiridina sin cuaternizar y 227 la unidad repetitiva cuaternizada. El % en mol de átomos de carbono incorporado en promedio a la unidad repetitiva del copolímero, está dada por la masa del carbono $[(1-x)84 + 120x]$ entre el \bar{M} , de igual forma para el azufre (masa = $32x$), nitrógeno (masa = 14), etc. Si consideramos la razón de porcentajes de dos elementos cualesquiera que estén presentes en el copolímero, podemos conocer el grado de cuaternización de los copolímeros zwitteriónicos sulfobetáinicos de los isómeros 2 y 4 de la vinilpiridina, según la ecuación siguiente (6):

$$x = \frac{21}{8 (\%C/\%S) - 9} \quad (6)$$

donde $\%C/\%S$ es la relación porcentual de carbono y azufre del copolímero.

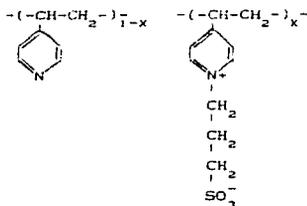


FIG 3. ESTRUCTURA DE LOS COPOLIMEROS VINIL PIRIDINICOS

I.4.c CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL

La cromatografía de permeación en gel es una técnica que nos permite separar las macromoléculas de una solución polimérica polidispersa por su volumen hidrodinámico. La fase estacionaria es un gel embebido en el mismo disolvente, generalmente de tipo orgánico, y la fase móvil consiste del disolvente a flujo constante. El material por separar se inyecta en forma de solución y es analizado con un detector de índice de refracción, determinándose el tiempo de retención de las diferentes fracciones (t_R) o su correspondiente volumen de elusión (V_e) y posteriormente se muestra como una curva de distribución en una gráfica $F(m)$ vs. $\ln t_R$ o V_e . La información que proporciona esta técnica son la curva de distribución de pesos moleculares y su peso molecular promedio.

Para determinar el peso molecular es necesario contar con una curva de calibración, la cual se elabora con estándares de distribución de pesos moleculares estrechos y cuyo peso molecular promedio es determinado por otras técnicas de las llamadas absolutas (propiedades coligativas, dispersión de luz, determinación de grupos terminales, etc.). Existen dos tipos de curvas de calibración: las primeras se consideran que dependen de la estructura química y solo se aplican a polímeros con estructuras similares, ya que dependen de la forma que adquieren estas macromoléculas en solución, y su gráfica es del tipo M vs. $\ln t_R$ o V_e . Las segundas son conocidas como universales y fueron propuestas por Benoit y Grubisic [19]. Ellos observaron que casi todos los sistemas poliméricos seguían una misma curva de calibración si se grafica $[\eta]M$ vs V_e o $\ln t_R$. Este principio está fundamentado en la ley de viscosidades de Einstein (ecuación 7):

$$[\eta]M = \phi(h) V_h \quad (7)$$

donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca de la muestra polimérica, M es el peso molecular promedio viscosimétrico, $\phi(h)$ es una función relacionada al comportamiento hidrodinámico de la macromolécula y V_h es el volumen hidrodinámico de la macromolécula. Así como puede verse el producto $[\eta]M$ es una medida directa del volumen hidrodinámico de la macromolécula. De aquí que la gráfica de $[\eta]M$ vs V_e es independiente de la estructura química de los estándares y de las muestras por analizar.

I.4.d MICROSCOPIA [20].

El ojo humano es incapaz de percibir detalles más finos en tamaño que de alrededor de 0.1 mm.

El microscopio es un instrumento el cual produce imágenes amplificadas de detalles más finos. La naturaleza ondulatoria de la luz fija un límite fundamental en la "finura" de los detalles los cuales puede resolver la luz del microscopio.

El poder de resolución es el más fino detalle el cual puede resolver un microscopio y la resolución de la imagen es el más fino detalle el cual es reproducido en una imagen dada. El poder de resolución de un microscopio esta limitado por la naturaleza ondulatoria de la radiación la cual es empleada. El mínimo espaciamiento (d) el cual puede ser resuelto por un buen microscopio es del orden de la longitud de onda de la radiación y esta dada por la ecuación (8):

$$d = \frac{\lambda}{n \sin \theta} \quad (8)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación en el espacio entre el objeto y el lente objetivo, θ es el ángulo de aceptación de las lentes, n es el índice de refracción entre el espécimen y la lente. El producto $n \sin \theta$ es llamado la apertura numerica del objetivo. Para la mejor resolución, es requerido el valor más grande del ángulo de aceptación de la lente (θ) y la más corta longitud de onda de la radiación.

La microscopia de transmisión electrónica (TEM, por sus siglas en ingles) es una técnica análoga a la microscopia de luz visible pero a la que se aplica un rayo de electrones en lugar de un rayo de luz, y donde los lentes electrostáticos y/o electromagnéticos reemplazan a los usuales de vidrio.

La TEM esta formada por las siguientes partes: un cañón, usualmente hechos de filamento de tungsteno, el cual genera electrones térmicamente. Estos electrones son acelerados aplicando un voltaje elevado (50-100 kV) y

el rayo de electrones es enfocado a la muestra con ayuda de una serie de lentes electrostáticas y/o electromagnéticas. El electrón penetra a la muestra, la cual es colocada en un contenedor especial. El área de la muestra es limitada a 2 mm o menos de diámetro y su penetración es de unos cuantos ångströms. La imagen es formada por dos o más lentes electrostáticas y/o electromagnéticas y es observada en una pantalla fluorescente o registrada fotográficamente. La columna del microscopio es evacuada a 10^{-5} torr empleando una bomba de difusión debido a la fuerte dispersión de los electrones por el aire. En los microscopios modernos hay la posibilidad de observar tanto la imagen de la muestra y su modelo de difracción cambiando el poder de los lentes intermedios. El poder de resolución en este tipo de microscopio es dependiente del voltaje aplicado, por lo que se puede tener resoluciones de 2- 5 Å. La TEM puede ser aplicada al estudio de micromorfología interna, latices poliméricas, redes poliméricas, agregaciones moleculares, etc.

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica la cual forma la imagen de una región microscópica de la superficie de la muestra. Un rayo de electrones de 5 a 10 nm en diámetro es barrido a través de la muestra. La resolución de un MEB es dependiente de dos parámetros: a. el espesor del rayo de electrones y b. el área de la muestra de la cual son emitidos los llamados electrones secundarios.

Los instrumentos comerciales tienen una resolución de 6-10 nm (60- 100 Å).

La profundidad del foco (profundidad del campo) (ΔF) de un microscopio electrónico de barrido está dado por la ecuación (9):

$$\Delta F = \pm \frac{d}{2\alpha} \quad (9)$$

donde d es la resolución del sistema electrónico y 2α es el ángulo de apertura. La profundidad del foco es usualmente de 300-600 veces mayor que el de un microscopio óptico.

La preparación de la muestra para ser analizada por MEB es de suma importancia, principalmente si el espécimen no es buen conductor, en cuyo caso debe ser protegida con una capa fina (100-500Å) de un material

conductor (oro, plata, carbón u oro-paladio). Esta protección es llevada a cabo colocando la muestra en un evaporador de alto vacío y vaporizando el metal disponible.

Las aplicaciones de MEB para los polímeros son las siguientes: el estudio de morfología, la microestructura de polímeros de dos fases, redes poliméricas, superficies fracturadas, recubrimientos orgánicos, etc.

I.4.e DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los rayos X se generan cuando los electrones de alta energía generados por un dispositivo chocan con una superficie metálica (hierro, cobre o molibdeno). Esta radiación interactúa con diversas muestras, ya sean orgánicas o inorgánicas, generando lo que se conoce como un espectro de Rayos X. Normalmente son empleados filtros especiales para tener una sola línea característica del metal emisor. La radiación del CuK_α filtrado con níquel es la más empleada para el estudio de polímeros por esta técnica.

La cantidad de radiación de rayos X absorbida por una muestra es determinada por su coeficiente de absorción (μ), el cual se define como:

$$\mu = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I} \quad (10)$$

donde: I_0 es la intensidad del rayo incidente de Rayos X,

I es la intensidad del rayo transmitido de Rayos X,

l es el grosor de la muestra.

Algunas de las aplicaciones de la técnica de difracción de Rayos X para polímeros pueden ser cualitativas o cuantitativas. Dentro de las primeras se encuentran la determinación de la morfología de las muestras, ya sean cristalinas o amorfas; las orientaciones preferenciales de cristalitas, la perfección de regiones cristalinas, entre otras. Dentro de las segundas, se obtienen de las mediciones del rayo dispersado de Rayos X vs. el ángulo de dispersión (2θ) y proporcionan la información concerniente para la determinación del grado de cristalinidad en polímeros; la determinación de la celda unitaria cristalina y el cálculo de las distancias interatómicas y ángulos de enlace.

1.5 BIBLIOGRAFIA

1. M. Dahanayake and M.J. Rosen. "Surface properties of zwitterionic surfactants 1. Synthesis and Properties of Some Betaines and Sulfobetaines" *ACS Sym. Ser.* 253,49 (1984).
2. P. Bielowski. "The Synthesis and Properties of Selected Derivatives of Oligo Polybetaines" *Acta Polym.* 36, 369 (1985).
3. S. Kobayashi. "Alternating Copolymerization Involving zwitterions" *Alternating Copolym.* 159 (1985) Cowie Ed. John Mc Kenzie Grant. Plenum, New York.
4. E.E. Ergorshim. "New Water-Soluble Polyampholytes from polysulfone and Pyridine Carboxylic Acids" *Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Sr. Khim.* 61 (1985) C.A. 103, 10119a
5. S.I. Laingold'd. A. Kuzak. "Ampholytic surface active agents" *Eesti NSV. Riikl. Akad. Toim. Keem.* 34, 210 (1985).
6. H. Hein. "Structure and Properties of Amphoteric Surfactants" *Chim. Oggi.* 33 (1985).
7. Moriya, M. and Nishimura, A. "New Amphoteric Surfactants Containing a 2-hydroxyalkyl Group" *JACS J. Am. Oil. Chem. Soc.* 63, 263 (1986).
8. a. Kalpakci, B. and Chan, K. "Enhanced Oil Recovery Employing thickened Amphoteric Surfactant Solutions" *Standard Oil Co. (Ohio) US. PUS* 4,554, 1974.
b. Suzuki, T. "Liquid Detergent Composition" *Patente Brit. UK. Appl. GB* 2,124, 245
c. Takeda, T. "Preparation and Application of Amphoteric Surfactants" *Kugatu to Kogyo (Osaka)* 58,86(1985). De C.A. 101: 112778 V.
d. "Detergent Composition" *Patentes Japonesas U.A.* 104:151323Z, 151315Y, 151316Z
9. Salamone, J.C., Volken, W., Olson, A.P. and Israel, S.C. "Aqueous Solution Properties of a Poly(Vinyl Imidazolium Sulphobetaine)" *Polymer* 19, 1157 (1978).
10. Monroy, W. M. and Galin, J.C. "Poly(Sulphopropylbetaines): 1. Synthesis and Characterization" *Polymer* 25, 121 (1984).
11. Monroy, V.M. and Galin, J.C. "Poly(Sulphobetaines): 2. Dilute Solution Properties" *Polymer* 25, 254 (1984).

12. a. Monroy, V.M., Marchal, E., Mathis, A., Maurer B. and Galin, J.C. "Solid State Properties of Poly(Sulphopropylbetaines)" *Annual Meeting of the Society of Plastics Engineers*. New Orleans (1984).
 b. Galin, M., Marchal E., Mathis, A., Meurer, B., Monroy, V.M. and Galin J.C. *Polymer* 28, 1937 (1987).
13. a. "Research on Surfactant Polymer Oil Recovery Systems" *USA Department of Energy* (1979).
 b. Lemmenson, D.F. and Bayer, R.G. "Water Soluble Acrylic Polymer for Enhanced Oil Recovery" *Polymer. Prepr. (Am. Chem. Soc.)* 22, 78 (1981).
 c. Taver, J.J. and Martin F.D. "Polymer in enhanced Oil Recovery. A General introduction" *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.)* 22, 10 (1981).
14. E. Eisenberg and M. King "Ion Containing Polymers" Academic Press, New York (1977).
15. Y.L. Zheng, M. Galin and J.C. Galin. *Polymer* 29, 724 (1988).
16. E.A. Boucher. *Prog. Polym. Sci.* 6, 63 (1980)
17. J. Cardoso, O. Soria, V.M. Monroy. *Memorias del 3er. Congreso Nacional de Polimeros*, pag. 322. Septiembre de 1986.
18. J. Cardoso, O. Manero y E. Cervera "Caracterización de Grupos Químicos en Polímeros Modificados" IV Simposio Nacional de Polimeros. Oaxtepec, Mor. México. Septiembre (1989).
19. Grubisic, Z., Rempp, A. y Benoit, H. *J. Polym. Sci. B*, 5, 753 (1967).
20. J.F. Rabek "Experimental Methods in Polymer Chemistry" Wiley (1980).

C A P I T U L O I I

PROPIEDADES TERMICAS EN POLIMEROS ZWITTERIONICOS

II. PROPIEDADES TERMICAS EN POLIMEROS ZWITTERIONICOS.

El análisis térmico es un conjunto de técnicas que permiten determinar el cambio de cualquier propiedad como función de la temperatura. Este parámetro físico se grafica como una función dinámica de la temperatura.

Las técnicas empleadas en este trabajo son dos: Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y Termogravimetría Dinámica (TG).

La calorimetría de barrido diferencial es una técnica que registra los cambios de energía necesaria para establecer el cero en la diferencia de temperaturas entre una sustancia y una referencia, cuando se someten ambos especímenes a condiciones idénticas de velocidad de calentamiento o enfriamiento como función del tiempo o la temperatura. Dentro de la información que puede proporcionarnos esta técnica se encuentran las

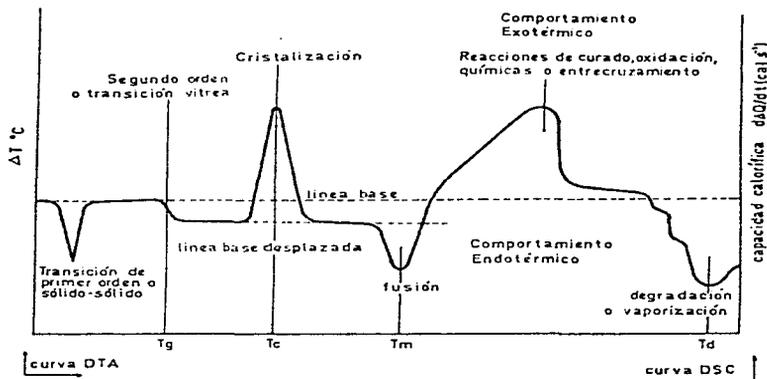


FIG 1. EFECTOS TERMICOS EN UN TERMograma OBTENIDO POR DSC.

temperaturas de transición: temperaturas de fusión T_f , temperaturas de cristalización T_c , temperaturas de transición vítrea T_g , temperaturas de descomposición, T_d , temperaturas de curado T_c , etc. y energías de transición: calor latente de fusión ΔH_f , calor latente de cristalización ΔH_c , calor latente de vaporización ΔH_v , etc. En la figura (1) se muestra como analizar cada uno de ellas.

La Termogravimetría es una técnica la cual registra la pérdida de peso de una muestra cuando es calentada en un medio ambiente controlado como una función del tiempo o la temperatura. La información que nos puede proporcionar esta técnica es la cantidad de agua que contiene el polímero bajo estudio, la temperatura de descomposición y en algunas ocasiones proporciona evidencias para proponer mecanismos de descomposición del material bajo estudio. En la gráfica (2) se muestra una curva típica de TG.

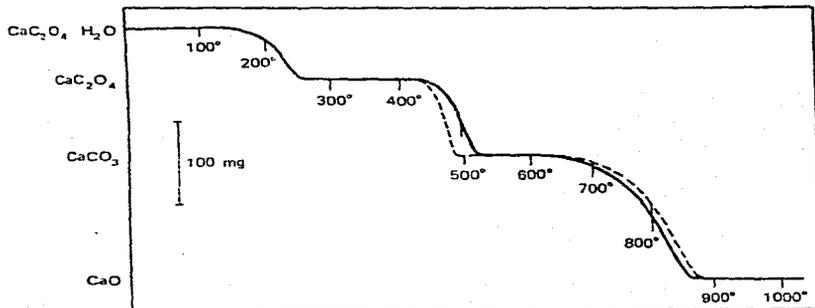


FIG. 2. TERMOGRAMA TÍPICO OBTENIDO POR TG

II.1 OBJETIVOS PROPUESTOS EN EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TERMICAS.

Con base en la revisión que a continuación se discute, se proponen los siguientes objetivos con la finalidad de estudiar los efectos iónicos en las poli(sulfobetainas) sintetizadas.

En este estudio se analizará la relación existente entre el contenido iónico de los copolímeros vinilpiridínicos sulfobetainicos a diversos grados o contenido iónico con la temperatura de transición vítrea. Además se realizarán estudios de estabilidad térmica de los materiales y determinación del contenido de humedad por medio de termogravimetría.

II.2 ANTECEDENTES

Los polímeros y copolímeros iónicos exhiben una serie de propiedades que los diferencian del comportamiento observado en macromoléculas no iónicas. Se han realizado una serie de estudios en los materiales conocidos como ionómeros (macromoléculas con baja proporción de grupos con carga, normalmente menos del 10% en mol de contenido de grupos iónicos) [1-5]. Las propiedades especiales de estos compuestos han sido atribuidas a la presencia de agregados iónicos dentro de la matriz polimérica orgánica. Se ha observado que el incremento en la temperatura de transición vítrea (T_g) de los ionómeros al aumentar su contenido iónico puede estar directamente relacionado a la presencia de agregados que propiciaban la disminución de la movilidad de los segmentos y la formación de una red. A su vez, se observó que el principio de superposición tiempo-temperatura no se cumplía para proporciones relativamente elevadas de iones, lo que sugiere un segundo mecanismo de relajamiento asociado con la presencia de agregados más grandes. Estos resultados han sido confirmados por mediciones viscoelásticas realizadas en estos sistemas [6].

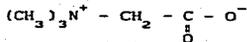
Guthrie y Eisenberg [7] han estudiado copolímeros vinilpiridínicos que exhibieron propiedades ionoméricas. Los ionómeros fueron obtenidos por una reacción de cuaternización con yoduro de metilo y copolímeros de vinilpiridina-estireno. Estos copolímeros fueron sintetizados en bloque (tipo A-B-A) y al azar, con un contenido máximo de 9.1% en mol. Como era

esperado, los copolímeros en bloque exhibieron propiedades muy diferentes a los copolímeros al azar. Ejemplo de esto es la evidencia de dos temperaturas de transición en los copolímeros en bloque y de una T_g en el copolímero al azar. Esta última dependiente de la composición del material.

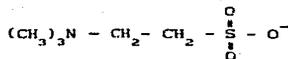
Desde un punto de vista microscópico, V.K. Datye y P.L. Taylor [8] asociaron la formación de agregados ionoméricos con la aparición de pares iónicos o dipolos, los cuales formaron cúmulos o "clusters" y que estos cúmulos actuaban como entrecruzamientos moleculares. La temperatura de transición vítrea en los ionómeros correspondió con la aparición de un desorden orientacional en los cúmulos, lo que debilitaba las fuerzas electrostáticas de atracción y esto causó que el cúmulo se desintegrara. Por lo tanto, se identificó a la transición vítrea del cúmulo como la T_g del ionómero.

Dentro del grupo de nuevos materiales iónicos con propiedades interesantes, se encuentran los llamados ionenos, nombre trivial para sales poliméricas del tipo $\text{Pol}[(\text{di}(\text{alquilamino}) \text{alqueno})-I-(\text{CH}_2)_n-\text{N}(\text{R})_2-I]_x \text{X}^-$, donde X es el contraion usado para balancear la carga positiva del grupo amonio de la unidad básica de la cadena, los cuales han sido estudiados por diversos grupos de investigadores en cuanto a sus propiedades térmicas y dieléctricas [9-10]. Tsutsui y colaboradores [9] reportaron que la temperatura de transición vítrea de los ionenos se incrementaba cuando se incrementaba el número de centros iónicos por unidad de volumen (densidad iónica). Por otro lado, Kremer y colaboradores [10] llegaron a conclusiones similares y además observaron la dependencia de la T_g con el radio iónico del contraion de tipo esférico, lo cual originó un abatimiento en la primera cuando se incrementó la segunda, mientras que para contraiones no esféricos esta dependencia no fue clara. Para contraiones divalentes voluminosos, la T_g se desplazó a temperaturas superiores cuando se le comparó con los ionenos con contraiones monovalentes.

Así mismo, otros materiales con características y propiedades especiales, y de interés para nosotros, los forman las llamadas sales internas de las sustancias betainicas tales como las carboxibetainas,



y las sulfobetainas,



las cuales han sido estudiadas por algunos grupos de investigadores, además de otros monómeros tipo sulfobetainicos aromáticos y alifáticos y sus correspondientes polímeros [11-15]. Sin embargo, pocos trabajos han estado relacionados con el estudio de las propiedades térmicas y sobre todo la degradación térmica de las polibetainas [16-18].

Galín y colaboradores [19] han realizados estudios sobre las propiedades térmicas, determinando las temperaturas de transición vítrea de polímeros alifáticos y aromáticos sulfopropilbetainicos (ver figura 3 y 4) y su efecto en la T_g por la solvatación de moléculas de agua y sales inorgánicas (LiClO_4).

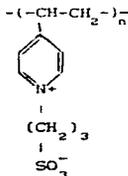


FIG 3. POLI(4-VINIL-1-(3-SULFO
PROPILO)PIRIDINA) (B-3)

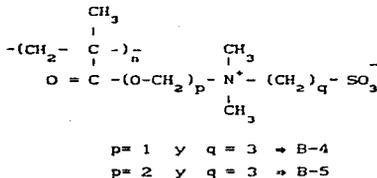


FIG 4. POLI(DIMETILMETACRILÓXIETIL
1-(3-SULFOPROPILO)AMONIO) (B-4)

Ellos estudiaron el efecto de plastificante que ejerce el agua a las moléculas altamente higroscópicas de las polisulfobetainas [10], empleando la técnica de Calorimetría de Barrido (DSC). Analizaron tres intervalos,

dependiendo de la fracción en peso del agua (W_H) en la muestra B-5. A continuación se presentan sus conclusiones:

- a. $W_H < 0.25$ considerada como agua de enlace que no congela. Esta agua muestra fuertes interacciones con la matriz orgánica, no presentando ninguna endoterma de fundido en su termograma cuando se calienta arriba de -123°C y la T_g del polímero es una función fuertemente decreciente de W_H .
- b. $0.25 < W_H < 0.40$ considerada como agua de enlace que presentaba punto de congelación. Esta agua permanece en fuerte interacción con la matriz probablemente a través de la primera capa de solvatación discutida previamente. Cuando la muestra es calentada de -123°C se observó en el termograma una endoterma a -13°C , completamente diferente al mostrado por el agua pura. La T_g del polímero permanece casi constante alrededor de -73°C .
- c. $W_H > 0.40$ considerada como agua libre. El termograma del DSC una exoterma de cristalización compleja a -43°C y una endoterma de fundido a -3°C .

Tomando en cuenta estos datos, ellos concluyeron que el número de moléculas de agua unidas no congelables por unidad monomérica fue de alrededor a 6.5. El número máximo de moléculas de agua unidas congelables por unidades zwitteriónica fue de alrededor a 4.0 y fue considerado superior a otros polímeros solubles en agua. Esto sugiere una interacción específica muy fuerte en el caso del polímero bajo estudio, en buena concordancia con su alto momento dipolar ($\mu_D = 5.1$, para la estructura B-5), acompañado por un efecto de plastificante del agua.

En los experimentos de DSC a mayores temperaturas, Galin y colaboradores [19] observaron que todas las muestras presentaban una coloración amarillenta y posibles modificaciones estructurales a temperaturas $> 250^\circ\text{C}$.

Si consideramos a la figura 1, el isómero 2 de la vinil piridina corresponde a B-1; el isómero 3 y metilo en posición 5, corresponde a B-2

Sus correspondientes polímeros precursores se denotan con la letra A y su número respectivo.

Solamente el polímero con la estructura B-5 con $q = 3$ mostró una T_g bien definida a 133°C. Este alto valor de T_g puede ser correlacionado con la alta rigidez en la cadena derivado del análisis de propiedades de soluciones acuosas diluidas (ver capítulo correspondiente). Si comparamos la T_g de los homopolímeros zwitteriónicos con sus correspondientes precursores amino terciarios, la diferencia probablemente resultará de la fuerte interacción dipolar inter- e intramolecular de las unidades zwitteriónicas, ver tabla I.

TABLA I
TEMPERATURAS DE TRANSICION VITREA Y MOMENTOS DIPOLARES ^a

MUESTRA	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
T_g (-C)	104	130	142	19	-36	- ^b	- ^b	- ^b	- ^b	133
μ (D)	2.9	3.0	3.3	2.4	2.4	5.7	5.6	5.5	5.5	5.1
$\Delta\epsilon^c$	7	6	7	S-3		104	5.7	25-250	8.5	>100

^a Datos obtenidos de Galin [19].

^b $T_g > 250^\circ\text{C}$, decoloración del polímero.

^c Permittividad dieléctrica obtenida por TGPC.

Cuando se forman soluciones sólidas del polímero B-5 con LiClO_4 , no mostraron trazas de cristalinidad (ningún punto de fusión para la sal), obteniéndose una T_g muy bien definida. La T_g fue función lineal de la sal adicionada al polímero y su representación matemática fue $T_g = 133 + 9.27r$ donde $r = [\text{LiClO}_4]/[\text{zwitterion}]$.

La presencia de sales inorgánicas de bajo peso molecular disueltas en una matriz polimérica puede inducir dos efectos de tendencias opuestas: un decremento en la T_g por un efecto plastificante debido a un incremento en su volumen libre y un incremento en la T_g en el caso de interacciones suficientemente fuertes entre el ión y la cadena, lo cual origina un abatimiento de la movilidad segmental promedio.

Cuando se cambio la composición de la sal de 0 a 1.0 M, hubo un incremento de 10 °C dentro del intervalo de composición total lo cual sugiere que las interacciones entre el zwitterion y la sal son realmente débiles, demostrado este hecho también por RMN [19].

Blonsky y colaboradores [20], trabajando con materiales tipo electrolitos polimericos, los cuales presentan importantes aplicaciones potenciales en baterías de las llamadas de alta densidad energética, analizaron propiedades eléctricas y su relación con la Tg de la mezcla compleja de poli(oxietileno) y sales de metales alcalinos. Comentan que las características de los polímeros que pueden presentar formación de complejos polímero-sal incluyen:

- a. Alta concentración de grupos polares para solvatar los cationes.
- b. Esqueleto altamente flexible para permitir una reorganización al polímero y a la solvatación del ion y
- c. Baja energía de cohesión para producir un cambio de energía libre favorable entre la interacción de polímero-sal

Los dos últimos factores están asociados con propiedades físicas del polímero huesped, tal como baja Tg o bajo punto de fusión (Tm). Estas propiedades pueden ser inherentes al polímero o inducidas por la adición de plastificantes. En este tipo de sistemas, ellos encontraron que la Tg se incrementaba cuando se incrementa la concentración de la sal, lo cual se refleja en un polímero menos flexible. La diferencia de Tg entre el polímero puro y el complejo sal-polímero fue considerada como una medida de la interacción entre estos dos materiales [21]. La complejación se ve favorecida cuando existe un balance entre la energía de la red de la sal y la energía de coordinación del cation por el polímero. En general, sales con aniones mononegativos grandes favorecen la formación del complejo debido a su baja energía de red.

Por otro lado, Liaw y Lee [16] ha estudiado la degradación térmica de una poli(sulfobetaina) del tipo B-4 (ver figura 4), empleando la técnica de Termogravimetría. Ellos encontraron que este material empezaba a descomponerse alrededor de 300, en aire (T₁ = 320°C) y en nitrógeno (T₁ = 331°C), ambas con dos etapas de descomposición. La temperatura a la cual se

descompone el 50% del material inicial, también fue considerado como un criterio de estabilidad termica. En aire $T_{50\%} = 382\text{-}^{\circ}\text{C}$ y en nitrógeno $T_{50\%} = 394\text{-}^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $20\text{-}^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Finalmente obtuvieron los parámetros cinéticos de esta descomposición concluyendo que seguía una cinética de primer orden, independientemente de la atmósfera utilizada y con energías de activación determinadas por el método de Ozawa las cuales fueron: en aire $\Delta E = 154.8 \text{ KJ/mol}$ y 222.6 KJ/mol y en nitrógeno de $\Delta E = 103.3 \text{ KJ/mol}$ y 126.7 KJ/mol , para las dos etapas de descomposición, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

1. R.A. Weiss, S. R. Turner and R. Lundberg. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **23**, 525 (1985).
2. J. Muggie and O. Vogl. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **23**, 649 (1985).
3. S. Bagrodia and G.L. Wilkes. *Polym. Eng. Sci.* **26**, 662 (1986).
4. Holliday, L., Ed. *Ionic Polymers*. Halsted-Wiley, New York (1975).
5. A. Eisenberg and M. King. *Ion Containing Polymers*. Academic Press, New York (1977).
6. R. D. Lunderberg,, H.S. Makowski, I. Westerman. *In Ions in Polymers*. Eisenberg, A. Ed. American Chemical Society, Washington (1980).
7. S. Gauthier and A. Eisenberg. *Macromolecules* **20**, 720 (1987).
8. V.K. Datye and P.L. Taylor. *Macromolecules*. **17**, 1415 (1984).
9. T. Tsutsui, R. Tanaka y J. Tanaka. *J. Polym. Sci. Polym Phys.* **B14**, 2259 (1976).
10. F. Kremer, L. Dominguez, W.H. Mayer and G. Wegner. *Polymer* **30**, 2023 (1989).
11. Salamone, J.C., Volken, W., Olson, A.P. and Israel, S.C. "Aqueous Solution Properties of a Poly(Vinyl Imidazolium Sulphobetaine)" *Polymer* **19**, 1157 (1978).
12. Monroy, W. M. and Galin, J.C. "Poly(Sulphopropylbetaines): 1. Synthesis and Characterization" *Polymer* **25**, 121 (1984).
13. Monroy, V.M. and Galin, J.C. "Poly(Sulphobetaines): 2. Dilute Solution Properties" *Polymer* **25**, 254 (1984).
14. Monroy, V.M., Marchal, E., Mathis, A., Maurer B. and Galin, J.C. "Solid State Properties of Poly(Sulphopropylbetaines)" *Annual Meeting of the Society of Plastics Engineers*. New Orleans (1984).

15. J. Cardoso, O. Sorla, O. Manero, V. Monroy *Proc. Int. Sym. Polym., Mat.* San Sebastian, España. 187 (1987)
16. D.J. Liaw and W.F. Lee *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 4697 (1985).
17. W.F. Lee. *J. Appl. Polym. Sci.* 37, 3263 (1989).
18. J. Cardoso y O. Manero. *Caracterización Térmica de Polímeros Vinílicos Modificados*. IV Simposio Nacional de Polímero. Daxtepec, Mor. México. Sept. 1989.
19. Galin. M., Marchal E., Mathis, A., Meurer, B., Monroy, V.M. and Galin J.C. *Polymer* 28, 1937 (1987).
20. P.M. Blonsky, S. Clancy, L.C. Hardy, C.S. Harris, R. Spindler, J.S. Tonge, D.F. Shriver. *CHEMTECH*. 758 (1987).

BIBLIOGRAFIA BASICA PARA ANALISIS TERMICO.

1. W.WM. Wendlandt. *Thermal Methods Of Analysis* 2nd Ed. John Wiley & Son. New York (1974).
2. J. F. Rabek. *Experimental Methods in Polymer Chemistry* John Wiley & Sons, Chichester (1980).

C A P I T U L O I I I

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE POLI(ZWITTERIONES) EN
SOLUCIONES DILUIDAS

III. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE POLI(ZWITTERIONES) EN SOLUCION DILUIDA.

Los polianfolitos son una clase especial de materiales que presentan propiedades fisicoquímicas únicas, debido a la presencia de cargas positivas y negativas en la cadena polimérica. El estudio de propiedades en solución de los polianfolitos es de interés desde el punto de vista teórico y práctico [1-3]. En estos estudios se han considerado dos tipos de polianfolitos: aquellos en los cuales las cargas positivas y negativas están unidas por enlaces covalentes y se encuentran en el mismo grupo, llamados zwitteriónicos y otros conocidos como polianfolitos polielectrolitos, conteniendo un balance de cargas negativas y positivas distribuidas a lo largo de la cadena, ya que las cargas se encuentran en diferentes grupos laterales, como es el caso de todas las proteínas y los ácidos nucleicos. Entre esta gran variedad de polímeros anfóliticos, las poli(sulfobetainas), las cuales pertenecen al primer grupo, han resultado de gran interés debido a su facilidad de síntesis [4-8] y sus potenciales aplicaciones en la recuperación terciaria del petróleo [9-10] y en el tratamiento de aguas residuales [11].

Los estudios en solución diluida en polímeros tipo sulfobetainicos, han proporcionado información relacionada con la naturaleza de las interacciones electrostáticas, contactos hidrofóbicos, su capacidad para formar puentes de hidrógeno y su solubilidad en fase acuosa promovida por sales alcalinas.

Salamone y colaboradores [4] utilizando poli(zwitteriónes) del tipo poli(vinil imidazolina sulfobetaina) (PVISB) estudiaron sus propiedades en solución acuosa, empleando técnicas viscosimétricas y de dispersión de luz, concluyendo lo siguiente: la solubilidad de la PVISB en fase acuosa es promovida por la presencia de sales inorgánicas y es dependiente de la concentración de la sal y de la naturaleza de ésta y se relaciona a la capacidad de enlace del ión, tanto del anión como del catión del electrolito. Aparentemente la presencia de las sales inorgánicas rompe las interacciones intra- y/o intermoleculares de los grupos imidazolina y sulfonato, lo cual causa la insolubilidad de los polianfolitos en agua.

pura, permitiendo la solvatación de moléculas de agua. La gran concentración de iones para llegar a la disolución impide a la cadena del polímero expandirse drásticamente a la protección de cargas semejantes por estos iones.

El estudio de viscosidades intrínsecas de polímeros zwitteriónicos ha mostrado un comportamiento poco usual comparado con el observado en polielectrolitos. Así, Monroy y Galin [12] han encontrado que las poli(sulfobetainas) tienen una tendencia a presentar valores de viscosidades intrínsecas altos cuando se incrementa la fuerza iónica en soluciones acuosas. Este comportamiento también ha sido observado en copolímeros conteniendo un balance de ambas cargas negativas y positivas distribuidos a lo largo de la cadena [6].

La solubilidad de las poli(sulfobetainas) en disolventes orgánicos es estrictamente limitada a disolventes próticos de muy alto poder donante de enlaces de hidrógeno [12]. Dentro de los disolventes empleados, en los cuales resulto ser solubles estos materiales, fueron la formamida, alcoholes halogenados, ácidos carboxílicos de cadenas pequeñas. Las viscosidades intrínsecas de uno de los polímeros estudiados, la poli(2-vinilpiridina sulfopropilbetaina), que pueden ser consideradas como una medida cuantitativa de la afinidad termodinámica de los disolventes para la cadena, indica que los alcoholes fluorados son los mejores disolventes a pesar de su relativamente bajo momento dipolar ($\mu = 2.05$ D) y baja constante dieléctrica ($\epsilon < 23$). Este hecho enfatiza el significado del poder donante de puentes de hidrógeno del medio el cual está presente en estos alcoholes débilmente asociados: el TFE y el HFIP son realmente los mejores donadores de protones con base en el concepto del parámetro empírico de Dimroth-Reichardt, E_T , el cual combina efectos de polaridad (ϵ y μ) y el poder donante de enlaces de hidrógeno del disolvente, con valores de $E_T > 55$ Kcal/mol.

Los polímeros resultaron ser insolubles en disolventes apróticos, aún en los altamente polares ($\mu > 43.8$ D y $\epsilon > 30$) tales como aminas terciarias (DMF, DMAC), sulfoxidos (DMSO), sulfonas (sulfolano) o carbonatos cíclicos (carbonato de propileno).

Solamente dos poli(sulfobetainas) de las estudiadas por Monroy y Galin [12] resultaron ser solubles en agua, la poli(2-vinilpiridina sulfopropilbetaina) y el poli(dietilaminoetoxietanometacrilato sulfopropil betaina). Nuevamente, la presencia de sales inorgánicas promueve la solubilidad en fase acuosa del resto de los polimeros estudiados, debido al rompimiento de las interacciones iónicas intra- e intermoleculares o "redes dipolares". Mientras mayor fue la polarizabilidad del anión, mayor fue su eficiencia para la solvatación de los poli(zwitteriones).

Si se compara la rigidez de la cadena polimérica de las aminas terciarias de los polimeros precursores con respecto a sus compuestos cuaternizados, la rigidez se incrementa en estos últimos lo cual puede revelar efectos estéricos, aunque más probablemente, interacciones intramoleculares dipolares específicas entre los zwitteriones laterales.

III.1 OBJETIVOS EN LA DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES EN SOLUCION DILUIDA

Considerando este comportamiento poco usual "antipolielectrolito", se planeó estudiar las propiedades de los copolimeros sintetizados a diversas tazas de cuaternización, en disolventes orgánicos y en agua empleando diversos tipos de sales inorgánicas, empleando la técnica de viscosimetría y usando como medida cuantitativa de las interacciones entre polimero y disolvente a la constante de Huggins.

En la siguiente sección se discultran algunos conceptos básicos para mejor comprensión de las propiedades en solución diluida y algunas teorías clásicas relacionadas con estas.

III.2 CONCEPTOS BASICOS EN SOLUCIONES DILUIDAS [13-15].

El proceso de solución de un polimero es un proceso que ocurre en dos etapas. Primero, las moléculas del disolvente se difunden lentamente en el polimero para producir un gel hinchado. Esto será lo único que sucedería si, por ejemplo, las fuerzas intermoleculares polimero-polimero son altas debido aun entrecruzamiento, cristalinidad o fuertes enlaces de hidrógeno.

Estas fuerzas pueden ser superadas por la presencia de una fuerte interacción del sistema polímero-disolvente, entonces puede tener lugar la segunda etapa, la cual consiste de la desintegración gradual del gel para obtenerse una solución verdadera. Solamente esta etapa puede ser acelerada por agitación. Aun así, el proceso de solución puede ser completamente lento (días o semanas) para materiales de muy alto peso molecular.

La relación de solubilidad en sistemas poliméricos son más complejos que aquellos entre compuestos de bajo peso molecular, debido a la diferencia en tamaños entre las moléculas de polímeros y las del disolvente, la viscosidad del sistema y el peso molecular del polímero. A su vez, la presencia o ausencia de solubilidad cuando las condiciones son variadas (tales como la naturaleza del disolvente y la temperatura) puede proporcionar mucha información acerca del polímero.

Es obvio la gran influencia que tiene la topología del polímero en la determinación de la solubilidad. Por ejemplo los polímeros entrecruzados no se disuelven y sólo se hinchaban cuando interactúan con moléculas de disolvente. Sin embargo, la ausencia de la solubilidad no implica entrecruzamiento en el polímero bajo estudio. Otros factores pueden dar lugar a fuerzas intermoleculares suficientemente altas para evitar la solubilidad. La presencia de la cristalinidad es un ejemplo común. Muchos polímeros cristalinos, particularmente los no polares, no se disuelven excepto a temperaturas muy cercanas a su punto de fusión.

III.2.a Mediciones de viscosidad para soluciones diluidas.

La viscosidad de soluciones es básicamente una medida del tamaño o extensión en el espacio de moléculas poliméricas. La relación simple entre la viscosidad y el peso molecular para polímeros lineales, la simplicidad en la medición y la determinación de parámetros que cuantifican la interacción polímero-disolvente, hacen a la viscosidad una herramienta valiosa en la caracterización molecular de polímeros.

Las mediciones de viscosidades en solución son usualmente hechas por comparar el tiempo de flujo requerido para que una solución de polímero de volumen específico fluya a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo t_0 para el disolvente. De t , t_0 y la concentración del soluto, c , son conocidas algunas cantidades cuyas definiciones matemáticas y nombres son dadas en la tabla I.

TABLA I

NOMENCLATURA DE VISCOSIDAD EN SOLUCION

NOMBRE RECOMENDADO	NOMBRE COMUN	SIMBOLO Y ECUACION QUE LA DEFINE
Coefficiente de viscosidad	Viscosidad	η
Razón de viscosidad	Viscosidad relativa	$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0$
	Viscosidad específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0$
Número de viscosidad	Viscosidad reducida	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c = (\eta_r - 1)/c$
Número de viscosidad logarítmica	Viscosidad inherente	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$
Número de viscosidad limitante	Viscosidad intrínseca	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c)$
Número de viscosidad limitante	Viscosidad intrínseca	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh}$

Dos conjuntos de nomenclaturas se han empleado para estas cantidades: una propuesta por Cragg (1946) la cual tiene una aplicación amplia y generalizada; la otra propuesta por la International Union (1952) con la finalidad de dar mayor claridad y precisión. Nosotros nos hemos decidido a usar la nomenclatura común. En este sistema, la concentración c es expresada en gramos por decilitro (g/dl).

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ es independiente de la concentración por virtud de la extrapolación a $c=0$, pero es una función del disolvente utilizado. Una extrapolación a dilución infinita requiere mediciones de la viscosidad a varias concentraciones (al menos cuatro concentraciones). La concentración de la muestra no debe ser muy alta debido a efectos adicionales los cuales pueden provenir de fuerzas intermoleculares y enredamientos entre las cadenas (para muy altos pesos moleculares).

Hay algunas ecuaciones empíricas par el cálculo de la viscosidad intrínseca:

i. La ecuación de Huggins

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (1)$$

ii. La ecuación de Kraemer

$$\eta_{rel}/c = [\eta] + k'' [\eta]^2 c \quad (2)$$

iii. La ecuación de Shultz-Blaschke

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k''' [\eta] \eta_{sp} \quad (3)$$

donde k' , k'' y k''' son constantes para un sistema de polímero-disolvente y temperatura dados. k' y k'' estan relacionados por la ecuación:

$$k' - k'' = 1/2 \quad (4)$$

Los valores de k' se encuentran usualmente en el intervalo de 0.3 < k' < 0.4 y el valor de k' se incrementa cuando decrece el poder del disolvente. Para un sistema de polímero-disolvente dado, k' es usualmente insensible al peso molecular. Las constantes k' , k'' y k''' pueden ser determinadas de mediciones convencionales a una serie de concentraciones de un polímero dado en un disolvente dado y a una temperatura dada.

Todas las ecuaciones (1-3) producen gráficas lineales con la intercepción igual a $[\eta]$ a $c=0$ (ver figura 1).

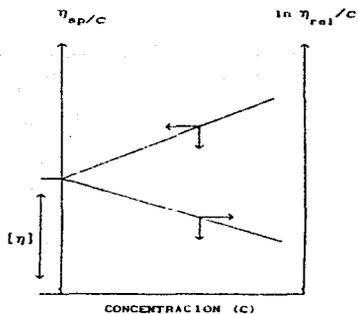


FIG 1. GRAFICA DE η_{sp}/C O $\ln \eta_{rel}/C$ CONTRA LA CONCENTRACION

III.2.b Método de un punto para determinar $[\eta]$.

Este método involucra mediciones a una sola concentración y el cálculo de la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de alguna de las ecuaciones (1-3) si k' o k'' o k''' es conocida.

Combinando las ecuaciones (1), (2) y (4) es posible eliminar $k' - k''$ y obtener la conocida ecuación de Solomon y Gluta:

$$[\eta] = 2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})^{1/2} / c \quad (5)$$

El parámetro de Huggins no es el único que nos puede cuantificar las interacciones entre el polímero y el disolvente. Existen otros más que se discutirán a continuación, como son el parámetro de interacción de Flory-Huggins y el segundo coeficiente del virial.

III.3 EL PARAMETRO DE INTERACCION DE FLORY-HUGGINS

El parámetro de Interacción de Flory, frecuentemente llamado el parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ) es una medida de la interacción entre un disolvente dado y un polímero dado. Es un parámetro de energía libre y contiene a ambos términos: entrópico y entálpico.

1. Para sistemas polímero-disolvente no polares o ligeramente no polares, χ esta dado por la ecuación 1:

$$\chi = \chi_s + \chi_H \quad (6)$$

donde χ_s es el término entrópico, igual al inverso del número de coordinación (z). Esto es, igual al inverso del número de vecinos más cercanos de una molécula o segmento en solución. χ_s es una cantidad dependiente de la temperatura.

χ_H es el término entálpico dado por la ecuación (7):

$$\chi_H = (V_1/RT) (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (7)$$

donde:

V_1 es el volumen molar del disolvente,

R es la constante de los gases,

T es la temperatura termodinámica (en K),,

δ_1 y δ_2 son los parámetros de solubilidad del disolvente y del polímero, respectivamente.

11. Para sistemas polímero-disolvente polares, el parámetro de solubilidad de un polímero (δ_2) en la ecuación (7), debe ser remplazada por un parámetro de solubilidad tridimensional:

$$\delta = \sqrt{(\delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_p^2)} \quad (8)$$

donde:

δ es la fuerza de dispersión,

δ_h es la capacidad para formar puentes de hidrógeno, la cual es

proporcional a la fuerza del puente de hidrógeno.

δ_p es la polaridad y la interacción de inducción.

El parámetro de interacción de Flory (χ) es una cantidad dependiente de la temperatura y es también dependiente de la concentración. El parámetro de interacción debe ser medido para cada par de polímero-disolvente.

El parámetro de interacción de Flory (χ) puede ser calculado de mediciones del segundo coeficiente virial (A_2) y también por métodos de Sedimentación, Viscosimetría, estudios ópticos, Cromatografía de Gas Inversa, entre otras.

III.4 SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

El segundo coeficiente virial es una medida de la interacción entre un disolvente y un polímero y está expresada de acuerdo a la compleja teoría de Flory-Huggins-Krigbaum como (ecuación 9):

$$A_2 = (1/2 - \chi) (\bar{V}^2 / V_1) J(X) = \psi (1 - \theta/T) (\bar{V}^2 / V_1) J(X) \quad (9)$$

donde χ es el parámetro de interacción de Flory, \bar{V} es el volumen específico del polímero, V_1 es el volumen molar del disolvente, ψ es la entropía de mezclado, θ es la temperatura theta, T es la temperatura a la cual ocurre la interacción entre polímero y disolvente; $J(X)$ es una cantidad la cual depende del peso molecular, la naturaleza del disolvente y la temperatura; es igual a la unidad a la temperatura theta, donde χ es 1/2.

El segundo coeficiente virial puede ser calculado por diferentes métodos y se expresa como sigue:

1. Osmometría:

$$A_2 = \frac{\rho_s}{\rho_p} \frac{1}{2} \frac{1}{M_w} (1/2 - \chi) \quad (10)$$

ii. Ebulloscopia:

$$A = \frac{RT^2}{\rho_p^2 \Delta H_s}$$

iii. Crioscopia:

$$A = \frac{RT^2}{\rho_p^2 \Delta H_u} (1/2 - \chi) \quad (12)$$

iv. Dispersión de la Luz:

$$A = \frac{\rho_u}{\rho_p^2 M_u} (1/2 - \chi) \quad (13)$$

Algunas consideraciones generales para A_2 :

- Para "buenos disolventes", A_2 tiene un valor alto.
- Para "disolventes pobres", A_2 tiene un valor bajo.
- A $A_2 = 0$ el polimero precipita de la solución.

El segundo coeficiente virial es dependiente de algunos factores, como son: la temperatura (A_2 decrece cuando se incrementa la temperatura), el sistema polimero-disolvente, la distribución y el peso molecular del polimero; la tacticidad del polimero y la forma molecular de los macroiones.

III.5 BIBLIOGRAFIA

1. E.A. Bechturov, S.E. Kudalbergenov, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 26, 251 (1989).
2. Y. Morishima, T. Kobayashi and S. Nozakura, *Polymer J.* 21, 267 (1989).
3. N.S. Davidson, L.J. Fetters, W.C. Funk, W.W. Graessley and N. Hadjichrestidis, *Macromolecules* 21, 112 (1988).
4. J.C. Salamone, W. Volksen, A.P. Olson and S.C. Israel, *Polymer* 19, 1157 (1978).

5. V. M. Monroy Soto, J.C. Galin. *Polymer* **25**, 121 (1984).
6. C.L. McCormick and B. Johnson. *Macromolecules* **21**, 694 (1988).
7. Y.L. Zheng, M. Galin and J.C. Galin. *Polymer* **29**, 724 (1988).
8. J. Cardoso, O. Soria, O. Manero y V.M. Monroy. *Proc. Int. Symp. Polym. Mat., San Sebastian, España*, 187 (1987).
9. N.I. Lebovka, V.V. Mank, N.N. Kruglitskii, S.V. Pakhovchishin, G.S. Pop, P.I. Kuprienko. *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B: Geol., Khim. Biol. Nauki* **56**, (1982), de CA: 97(10)74339s.
10. S.R. Erlander, R. Tobin. *J. Macromol. Sci., Chem.* **2**, 1519 (1968) de CA: 67(23)10430es
11. P. Ham Ocampo y R. Crespo Sosa. Tesis, Facultad de Química (1989).
12. V.M. Monroy Soto y J.C. Galin. *Polymer* **25**, 254 (1984).
13. J.F. Rabek. *Experimental Methods in Polymer Chemistry. Physical Principles and Applications*. John Wiley & Sons. Chichester (1980).
14. F.W. Billmeyer, Jr. *Textbook of Polymer Science*. Second Edition John Wiley & Sons. New York (1962).
15. E.F. Casassa and G.C. Berry "Polymer Solution" de *Comprehensive Polymer Science*. C. Booth & C. Price Eds. Volumen 2. Polymer Properties. Pergamon Press. Oxford (1989).

C A P I T U L O I V

CONDUCTIVIDAD EN POLIMEROS

IV. CONDUCTIVIDAD EN POLIMEROS

La cualidad de aislante eléctrico inherente a la mayoría de los polímeros ha sido ampliamente explotada, principalmente como recubrimiento en alambres conductores, pero esto no quiere decir que no es deseable tener un polímero con características conductoras. En la actualidad se han desarrollado materiales poliméricos cuya conductividad se encuentra entre los llamados semiconductores (ver figura 1), pero teniendo las ventajas de las importantes propiedades intrínsecas de un polímero, como es su procesabilidad y su fácil producción. También se han preparado los llamados materiales compuestos, que son sistemas que mejoran las propiedades de conducción de las macromoléculas, por ejemplo, se ha mezclado polvo de grafito en el seno de polietileno, obteniéndose aplicaciones de interés tecnológico [1-2].

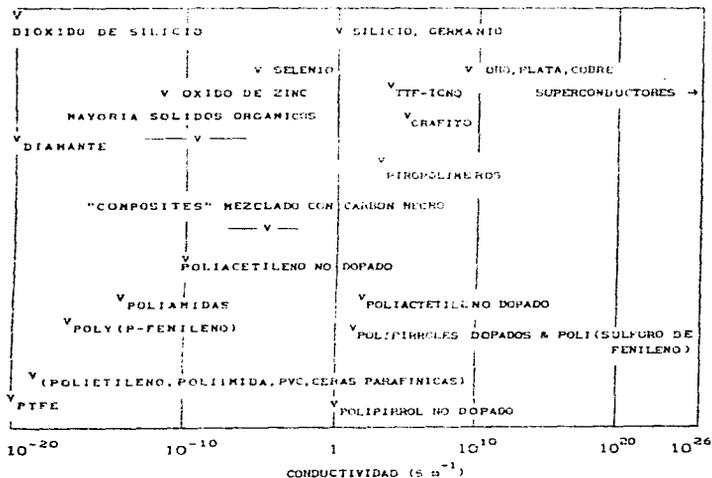


FIG. 1 CONDUCTIVIDAD DE ALGUNOS MATERIALES DE REFERENCIA

El continuo desarrollo de sistemas electrónicos en miniatura requiere del mejoramiento paralelo en fuentes de energía, sensores, pantallas, entre otros elementos. Los sólidos con altas conductividades iónicas son llamados conductores de iones rápidos o electrolitos sólidos [3-4]. Este tipo de materiales han atraído mucho la atención de los investigadores debido a sus potenciales aplicaciones en los campos de la electrónica y electroquímica y de interés general en mecanismos de alta conductividad iónica. La mayoría de los conductores de iones rápidos que han sido estudiados son materiales inorgánicos tales como Ag_4RbI_5 [5] y Na β -alúmina [6], cuyas conductividades alcanzan del orden de 10^{-2} - $10^{-1} S cm^{-1}$ a temperaturas relativamente bajas.

Recientemente, fueron reportadas conductividades iónicas relativamente altas en algunos polímeros [7-8]. La conductividad fue más baja que aquellas provenientes de los materiales inorgánicos especiales por algunos ordenes de magnitud, aunque una buena procesabilidad de los polímeros podría mejorar la facilidad y alcance de sus aplicaciones [9-10].

Basandonos en estos resultados, se planeó realizar experimentos de conductividad iónica con los materiales sulfobetainicos sintetizados. Galin [11] reportó algunos resultados de conductividad en materiales tipo sulfobetainicos empleando técnicas de corriente de depolarización térmicamente estimulada. Sin embargo, hasta la fecha no se han realizado estudios de relajamiento dieléctrico en estos materiales, empleando la técnica de espectroscopia de corriente alterna (ACS, por sus siglas en inglés), por lo cual el proyecto contempla el desarrollo de esta técnica. Para la mejor comprensión de esta técnica se presentan algunos conceptos básicos en el estudio de dieléctricos, considerando el efecto de la estructura de los polímeros en estas y una breve introducción del relajamiento dieléctrico y teorías afines con aplicación a polímeros, los cuales se muestran en los Apéndices I y II, respectivamente.

Esta sección está organizada de la siguiente forma: estudio de la conductividad iónica; diferentes técnicas de medición en dieléctricos y el análisis de datos experimentales empleado el modelo de circuitos equivalentes.

IV.1 CONDUCTIVIDAD IONICA EN POLIMEROS

La diferencia entre conductividad eléctrica y conductividad iónica son los portadores de carga. A continuación se discutirán estos conceptos. Posteriormente se analizarán los mecanismos de conducción para terminar con la química de los complejos sal-polímero y los factores que influyen en la conducción iónica. Finalmente se discutirán brevemente las aplicaciones de los conductores iónicos.

CONDUCTIVIDAD ELECTRONICA VS CONDUCTIVIDAD IONICA [12].

La conductividad eléctrica es el movimiento de una carga en respuesta a un campo eléctrico. En los sólidos conductores típicos, i.e. metales y semiconductores, el movimiento de cargas o corriente es debido a los electrones o a los hoyos y es conocida como una conductividad electrónica.

La conductividad iónica es una conductividad eléctrica debido al movimiento de las cargas iónicas. En el estado líquido se conoce como una propiedad de las soluciones electrolíticas. En estado sólido, la conductividad iónica ha tenido una fuerte influencia recientemente por la electrónica, aunque este fenómeno ya había sido reconocido por Faraday, quien observó conductividad eléctrica en fluoruro de plomo sólido a altas temperaturas.

La conductividad iónica, semejante a la conductividad electrónica, puede ser considerado como el producto de tres términos: los transportadores de carga (q), la concentración, considerada como el número de partículas por unidad de volumen (n) y la movilidad (la velocidad promedio de un transportador debido a un campo eléctrico aplicado por unidad de longitud) (μ):

$$\sigma = qn\mu \quad (1)$$

En el caso de la conductividad iónica, la movilidad es generalmente mucho más pequeña que los valores típicos encontrados para los electrones, y la movilidad iónica aún es más pequeña en la fase sólida, comparada con la fase líquida. Esta movilidad es conceptualmente idéntica a la

conductividad equivalente empleada en electroquímica, λ_1 , la cual puede ser expresada en términos de la conductividad específica, la concentración molar (c_1) y el número de carga:

$$\lambda_1 = \frac{\sigma_1}{|z_1|c_1} = F\mu_1 \quad (2)$$

donde F es la constante de Faraday. La conductividad iónica total es obtenida como la suma de las contribuciones debida a todos los iones libres en la muestra:

$$\sigma = \sum q_i n_i \mu_i = \sum |z_i| c_i \lambda_i \quad (3)$$

La conductividad iónica en polímeros fue, hasta hace pocos años, considerada como un fenómeno indeseable, el cual era responsable de las pobres propiedades aislantes. En la actualidad, hay un fuerte interés en la maximización de la conductividad iónica para aplicaciones especiales tales como baterías o celdas almacenadoras de energía con electrolitos elastoméricos. No solo la conductividad de estos materiales los hace atractivos, sino también la facilidad de formar películas de elastómeros los hace candidatos idóneos como nuevos materiales en equipos electrónicos.

La mayoría de los polímeros son conductores iónicos pobres debido a que son compuestos orgánicos principalmente y solo contienen iones accidentalmente y en muy pequeñas cantidades. El requisito para un buen conductor iónico es una adición deliberada de los iones dentro de un medio ambiente adecuado, el cual permita una alta movilidad. Los siguientes ejemplos muestran como pueden introducirse los iones en los polímeros.

- a. Un polímero sumergido en una solución electrolítica líquida. Un ejemplo de esto puede ser el poli(fluoruro de vinilideno), que es considerado un material microporoso, y es hinchado con solución de perclorato de litio en carbonato de propileno [16] (figura 1a). Esta ruta de preparación puede producir valores de conductividad usualmente altos, pero naturalmente el polímero mismo es simplemente un soporte para el

- c. Una solución de una sal en un polímero con capacidad para solvatar iones. Este es el tipo de polímeros que contienen iones, los cuales han recibido más atenciones como electrolito polimérico cuasi-sólido. Ofrece las siguientes ventajas sobre los materiales que contienen componentes líquidos: (i) presión de vapor despreciable; (ii) no hay transporte del disolvente con el ión; (iii) no hay movilidad a largo alcance de los componentes, excepto para los iones y (iv) soporte disponible para un electrodo de película muy delgada.

Uno de los materiales más estudiados que tiene la capacidad de solvatar iones es el poli(óxido de etileno) (POE)(figura 1c), el cual puede combinarse con una multitud de sales inorgánica, orgánicas y aún poliméricas [9,18-25] para formar soluciones conductoras iónicas en las cuales el disolvente es un elastómero.

IV.2 MECANISMOS DE CONDUCCION

a. Movilidad Iónica en Sólidos.

Consideremos el siguiente modelo para comprender el mecanismo de conducción iónica, en donde la conductividad Ohmica es considerada como una perturbación en la difusión en lugar de un movimiento impartido directamente por el campo.

En una estructura sólida a una temperatura absoluta de cero, los iones son atrapados en sus sitios preferenciales por pozos potenciales formados por los átomos circundantes. Aunque un campo eléctrico puede perturbar la posición de un ión en el pozo, los movimientos posteriores están prohibidos, a menos que el campo aplicado sea muy alto y entonces sucede una movilidad en torrente. La conductividad iónica abajo de este campo crítico es cero.

A temperaturas superiores sucede la autodifusión. Esto es un movimiento en brincos aleatorios de los iones, más energéticos, sobre la barrera potencial entre los sitios. La autodifusión es difícil de observar directamente, pero su velocidad puede ser inferida de experimentos por la

conocida ley de difusión de Fick. En este caso un gradiente de concentraciones (o, estrictamente, actividades) influye en el proceso de autodifusión, de tal forma que se obtiene un flujo neto en la dirección contraria al gradiente.

La conductividad iónica es un resultado de la influencia eléctrica del mismo proceso de autodifusión, de tal forma que los brinco campo abajo ocurren con mas frecuencia que los brinco campo arriba. Este resultado es un desplazamiento neto de densidad de cargas en dirección al campo bajo y es proporcional a la intensidad del campo. La figura (2a) muestra una ilustración esquemática de este mecanismo.

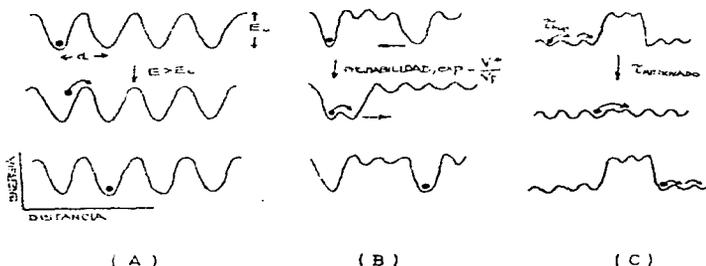


FIG. 2. ILUSTRACION ESQUEMATICA DE MECANISMOS DE TRANSPORTE IONICO: (A) ESTADO SOLIDO; (B) VOLUMEN LIBRE Y (C) PERCOLACION DE ENLACES DINAMICOS.

La ecuación de Nernst-Einstein relaciona, ya sea la conductividad iónica con el coeficiente de autodifusión:

$$\sigma = \frac{nq^2D}{kT} \quad (4)$$

o la movilidad con el coeficiente de difusión:

$$\mu/q = D/kT \quad (5)$$

La obtención de estas expresiones para el coeficiente de autodifusión y conductividad son simples para el caso de un monocristal, el cual contiene una pequeña concentración de material que puede difundirse dispersada en una red regular de sitios vacantes, principalmente separados por barreras potenciales idénticas. La frecuencia de brincos por unidad de volumen (f_v) está dado por la siguiente expresión, que involucra la concentración, la altura de la barrera (E_a) y la energía térmica kT :

$$f_v = f_0 n \exp(-E_a/kT) \quad (6)$$

donde f_0 es la frecuencia con la cual cada ión intenta superar la barrera y puede ser deducida del conocimiento del movimiento vibracional del ión en el pozo.

La densidad de corriente i está dado por el producto de la distancia de los brincos d , la concentración iónica, la carga iónica y la diferencia en frecuencias del campo abajo y del campo arriba:

$$i = f_0 d n q \{ \exp(-E_a + 1/2 qV)/kT - \exp(-E_a - 1/2 qV)/kT \} \quad (7)$$

donde V es la diferencia de potencial entre sitios debido al campo. La ley de Ohm se obedece a pequeños valores de qV/kT , y haciendo algunos arreglos matemáticos en la ecuación anterior, podemos llegar a la siguiente aproximación:

$$i = f_0 d n q \exp(-E_a/kT) \quad (8)$$

Remplazando a V por el producto del campo y la distancia del brinco, se obtiene la conductividad como la densidad de la corriente dividida por el campo:

$$\sigma = f_0 d^2 n q^2 / kT \exp(-E_a/kT) \quad (9)$$

Sin embargo, los sólidos reales son más complejos. En los casos comunes donde la concentración de las especies que difunden es mucho más alta que los sitios vacantes, uno debe considerar a las vacancias como las entidades que están difundiendo, de una forma similar al formalismo de hoyos usado en semiconductores. De una forma más general, la concentración que debe utilizarse es aquella de los defectos de la red que están difundiendo, tales como vacancias, iones intersticiales, etc. El resultado es aún de la forma de Arrhenius y las gráficas de $\ln(\sigma T)$ vs. $1/T$ son lineales con una pendiente de $-E_a/kT$. Por lo tanto, el requerimiento para alta movilidad es simplemente a bajas energías de activación, como se espera para una estructura abierta.

b. Movilidad iónica en líquidos.

La ecuación de Nernst-Einstein puede también ser aplicada a la conducción iónica de líquidos. Sin embargo, la derivación de una expresión de la movilidad de primeros principios es mucho más difícil, debido a que no hay una red regular. Además, en un líquido cualquier sitio en la red concebible, aunque irregular, está por sí mismo continuamente arreglándose vía autodifusión.

En los líquidos, sin embargo, la movilidad está simplemente relacionada con la viscosidad η , vía la ecuación de Stokes:

$$\frac{\mu}{q} = \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (10)$$

donde r es el radio efectivo del ión. La ecuación de Stokes produce resultados adecuados para soluciones de electrolitos diluidos. El radio efectivo del ión móvil, que se calcula de las mediciones de conductividad y viscosidad, puede ser utilizado para indicar la presencia y medición del tamaño de la coraza de solvatación. Alternativamente, las conductividades pueden ser estimadas de viscosidades conocidas. En este caso la condición para una alta movilidad es simplemente una baja viscosidad.

La ecuación de Arrhenius no siempre se obedece en el caso de los líquidos, así que las gráficas de $\ln(\sigma T)$ vs. $1/T$ frecuentemente aparece curvada sobre un intervalo amplio de temperaturas. Esto es debido a que la

movilidad del disolvente, no solamente es controlada por un proceso de activación térmica, sino, y de una forma más importante, por el volumen libre.

c. Conductividad Iónica en Elastómeros.

Físicamente, un elastómero es más parecido a un líquido que a un sólido, y por lo tanto, la teoría de la movilidad para un líquido parece ser más apropiado para los sistemas poliméricos conductores iónicos. Sin embargo, la viscosidad macroscópica de un elastómero no puede ser utilizada en la ecuación de Stokes. Esto es debido a que la viscosidad macroscópica se incrementa por el enredamiento de cadenas, la cual indirectamente impide el movimiento de los iones. Por otro lado, la movilidad de un líquido o elastómero puede ser derivado de acuerdo a la teoría de volumen libre de Cohen y Turnbull [26], que será discutida brevemente a continuación (para más detalles ver el apéndice III). Debido a que esta teoría involucra a la temperatura de transición vítrea (T_g) como el principal parámetro, es particularmente aplicable a polímeros amorfos.

El desorden inherente a la mayoría de las cadenas flexibles covalentemente unidas, evita que formen una estructura empacada estrechamente. Las vacancias resultantes son localizadas aleatoriamente y son estáticas a temperaturas menores a la T_g . Aunque las vacancias son abundantes, formando alrededor de 2.5% del volumen total a T_g [27], no pueden incorporar túneles continuos para permitir la difusión de moléculas extrañas. Sin embargo a temperaturas superiores a T_g , las barreras de rotación alrededor de los enlaces de la cadena y las interacciones intermoleculares son comparables en magnitud a la energía térmica, kT , de tal suerte que un segmento de la cadena es capaz de un movimiento localizado y puede moverse dentro de una vacancia vecina. Este proceso proporciona un mecanismo para una redistribución continua y al azar del volumen libre y permite la difusión a gran alcance de moléculas pequeñas a través de la estructura (Figura 3b).

La razón del volumen de vacancias al volumen total es llamado la fracción de volumen libre, f . El desplazamiento de los segmentos de la cadena, o de otras unidades difundándose, dependen de la disponibilidad de

un espacio vacante suficientemente grande, ν^* (el volumen de activación), en la vecindad inmediata. El espacio vacante real adyacente al segmento, varía alrededor de un valor promedio, el cual es dado por el producto de la fracción de volumen libre, f , el volumen efectivo del segmento de la cadena, ν , y una corrección geométrica para el traslape, g , el cual es del orden de la unidad. El volumen libre promedio para la unidad que se difundiese mucho más pequeña que ν^* , pero ocasionalmente aparece un volumen libre de ν^* o superior, de acuerdo a la probabilidad, p [26]:

$$p = \exp(\nu^*/g\nu f) = \exp[-\nu^*/g\nu\alpha(T - T_0)] = \exp[B/(T - T_0)] \quad (11)$$

donde $B = \nu^*/g\nu\alpha$, T_0 es la temperatura de transición ideal (alrededor de 50°C abajo de T_g) y α es el coeficiente de expansión térmica. Al aplicarla al movimiento del polímero, esta probabilidad es un factor común en todas las formas de transporte: viscoso, difusivo y eléctrico. Así la fluidez, difusividad y movilidad pueden en su conjunto ser escritas con la familiar forma de la ecuación de Vogel, Tamman y Fulcher (VTF) [28]:

$$W_T = W_0 \exp[-B/(T - T_0)] \quad (12)$$

donde W_0 es un factor pre-exponencial, dependiendo del tipo de transporte y W_T es el valor de la propiedad a la temperatura T . El parámetro B y T_0 están relacionados con los parámetros de WLF, C_1 , C_2 , y una temperatura de referencia T_r . De acuerdo a la ecuación de WLF (ver Apéndice III):

$$\ln \frac{W_T}{W_{T_r}} = \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)} \quad (13)$$

Por otro lado de la ecuación de VTF se obtiene:

$$\ln \frac{W_T}{W_{T_r}} = -B \left(\frac{1}{T - T_0} - \frac{1}{T_r - T_0} \right) \quad (14)$$

Por lo tanto $T_0 = T_r - C_2$ y $B = C_1 C_2$. La ecuación para la movilidad puede ser escrita como:

$$\mu = A \exp[-B/(T - T_0)] \quad (15)$$

o

$$\mu = A \exp(-E_a/R(T - T_0)) \quad (16)$$

donde $B = E_a/R$. La última ecuación toma el lugar de la fórmula de Arrhenius empleada para la difusividad y conductividad en sólidos cristalinos, y la forma análoga empleada para la forma gráfica de la ecuación de VTF es:

$$\log \mu = A/2.3 - B/2.3(T - T_0) \quad (17)$$

Sin embargo E_a es solo una energía de activación aparente, ya que no está conectada con un modelo que involucre una altura de una barrera. Se ha encontrado una pequeña dependencia de A con la temperatura ($T^{-1/2}$), pero esto tiene poco efecto en la linealidad de la gráfica de VTF y, por lo tanto, no ha sido verificada experimentalmente.

Teóricamente, el modelo de volumen libre para conducción iónica sugiere que el parámetro B , a diferencia de T_0 , debe tener valores diferentes de aquellos usados para movimientos segmentales de los polímeros; se espera que B refleje los tamaños relativos de la unidad difusora y los segmentos de la cadena y deberá también variar con el tipo de ión.

El tratamiento de arriba es uno de los más simples disponibles. El modelo de entropía configuracional es más riguroso, pero convenientemente da la misma forma matemática que la teoría del volumen libre, para la dependencia de la conductividad con la temperatura. Sin embargo, el significado de los parámetros es distinta. T_0 es la temperatura a la cual la entropía conformacional es cero y

$$B = \frac{\Delta E \cdot S^* \cdot T_0}{k B T} \quad (18)$$

donde ΔE es la energía de activación para el movimiento segmental de la cadena y B_i es:

$$B_i = \frac{C_p(\text{líquido}) - C_p(\text{vidrio})}{T} \quad (19)$$

el cual es casi constante sobre un intervalo de temperatura y S^* es una constante. En este caso no hay una directa conexión entre el valor de B y la naturaleza de la entidad que se difunde, aunque la estructura del

polímero, y por lo tanto T_0 y C_p son, naturalmente, modificados por la presencia de iones en altas concentraciones.

Ambos modelos puede ser modificados adicionando una energía de activación para el escape de ión de su lugar preferencial antes de emigrar, y por lo tanto, la conductividad quedará descrita como:

$$\sigma = A \exp \{-B/(T - T_0) - E_a/kT\} \quad (20)$$

La teoría del volumen libre ignora los brinco de los iones activados térmicamente entre sitios preferenciales, los cuales dominan la movilidad en un sólido como fue visto anteriormente. La teoría de percolaciones de enlaces dinámicos (DBP)[12] considera un brinco de iones del tipo del estado sólido, a lo largo de espacios cortos, que ocasionalmente se conectan, de acuerdo a un mecanismo de autodifusión del tipo del estado líquido, entre los mismos sitios. (En el contexto de conducción iónica, la palabra "percolación" ha sido usada para describir la acumulación de sitio de iones en trayectorias continuas) (ver apéndice IV para más detalles sobre la teoría de percolación). Una ilustración esquemática de este proceso se muestra en la figura (3c).

La teoría de DBP puede ser generalizada para cubrir una multitud de situaciones. Se reduce a la ecuación de Arrhenius si la fracción de sitios a la cual percola es grande. Si la fracción de sitios a la cual percola es pequeña, y si el movimiento del polímero huésped está de acuerdo a la teoría del volumen libre, el resultado de DBP es simplemente la ecuación de VTF. En este caso, se aplica el parámetro E , ya sea al polímero huésped o al ión, de acuerdo a sus velocidades relativas del brinco del ión y a la renovación de los segmentos; si la renovación es la más rápida, los parámetros del ión deben ser utilizados; si el brinco del ion es más rápido, los parámetros empleados son ahora los del polímero. El último caso se cree que se aplica a la mayoría de los casos de alta conductividad en un polímero huésped, así que el valor de B debe ser dependiente solamente del huésped. El primer caso puede esperarse que se aplique a iones, los cuales exhiban cinéticas de solvatación muy lentas; este es el caso del Ni^{+2} disuelto en POE, donde se ha observado que la

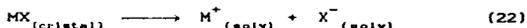
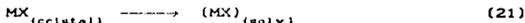
solvatantes; una concentración baja de sitios abatirá bruscamente la fracción de sitios, los cuales están conectados entre sí en un tiempo dado, así como la velocidad de brincos.

Las teorías descritas pueden ayudar a la comprensión del proceso de transporte de iones en un polímero particular y pone en relieve la importancia de una valor de T_g baja del polímero, para obtener un electrolito altamente conductor.

IV.3 LA QUÍMICA DE LOS COMPLEJOS DE SAL-POLÍMERO.

a. La solvatación de las sales por disolventes poliméricos.

El análisis termodinámico de los procesos de disolución en un polímero es idéntico a aquel para todos las soluciones. La sal puede simplemente disolverse como un ión-par no conductor, de acuerdo con la ecuación (21), o como un ión solvatado separado como en la ecuación (22). En soluciones concentradas pueden formarse aglomerados de iones múltiples, de acuerdo a la ecuación (23), por ejemplo.



La energía libre de solución se expresa en la forma usual:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (24)$$

En el análisis más simplista, un incremento en la entropía favorece la disolución, debido a la disociación de los cristales dentro de un número máximo de partículas independientes. La principal diferencia en solubilidad en varias combinaciones de sal-disolvente, refleja las diferencias en la entalpía de la red de la sal, entalpía de cohesión del disolvente y la entalpía de solvatación. Las condiciones que favorecen la disolución son: (1) una baja energía de cohesión de la sal; (11) una baja energía cohesiva

del polímero y (iii) una alta energía de solvatación.

La estabilidad relativa del ión-par y las entidades cargadas en la solución dependen de la naturaleza de la sal y el disolvente. Los pares iónicos tienden a formarse de acuerdo a las fuerzas atractivas Coulombicas, especialmente cuando la razón de carga/radio de separación del ión-ión es alta.

Los disolventes polares favorecen la separación de iones debido a su alta constante dieléctrica y al incremento del radio efectivo de iones pequeños por una solvatación efectiva o complejación; los cationes son ácidos de Lewis y son solvatados por donadores de electrones; los aniones pueden ser considerados como bases de Lewis requiriendo aceptores de electrones. Por lo tanto, las condiciones que favorecen la disociación de un ión pueden ser resumidas como: (i) una alta constante dieléctrica del disolvente; (ii) un alto número de donadores para la solvatación de un catión pequeño o multivalente y (iii) un alto número de aceptores para la solvatación de un anión pequeño o multivalente.

El POE ha sido considerado un agente complejante muy económico y se ha mostrado que una gran variedad de sales se mezclan con él [18-25]. Aparentemente no hay restricción en cuanto al tipo de catión para producir una solución con el POE. Las sales de aniones pequeños, o multivalentes, tienen una alta energía de red y a menos que el anión pueda ser solvatado (por ejemplo, con enlaces tipo puente de hidrógeno, el cual no existen en el POE) la solubilidad es despreciablemente pequeña.

El POE y sus derivados [18-25] han dominado el campo de los polímeros conductores iónicos. No solamente por su alto poder solvatante, sino también debido a las aplicaciones proyectadas en baterías de litio y a la alta estabilidad química hacia el electrodo negativo de litio metálico, altamente reductor, y hacia el electrodo positivo altamente oxidante. Otros materiales diferentes a los éteres también se han encontrado que son efectivos en la solvatación de los cationes [30-33].

b. Efecto de la adición de la sal en un polímero cristalizabile.

Sorensen y Jacobsen (34) llevaron a cabo estudios con el POE y LiCF_3SO_3 , considerando al POE como un polímero semicristalino que solo presenta buena conductividad alrededor de su punto de fusión, observando en estos sistemas la formación de dos fases (un complejo cristalino estequiométrico y una fase amorfa), mostrando que a una temperatura superior de 70 °C, este sistema presentaba la disolución de los complejos cristalinos en la fase amorfa del PEO.

La cristalinidad es generalmente no deseada en polímeros conductores iónicos debido a que la fase cristalina es invariablemente menos conductora que la correspondiente fase amorfa. La dependencia de la temperatura de la conductividad en el POE está dominada por la cantidad y conectividad de la fase amorfa [23, 34-35].

Se han ideado varias estrategias para abatir o eliminar la cristalinidad de estos polímeros y así optimizar la conductividad iónica. Algunas de estas estrategias han dado lugar a la formación de redes, a estructuras tipo "peine", a la formación de copolímeros lineales y a la adición de cargas de tipo inorgánico.

c. Polímeros solvatantes amorfos.

Si el polímero huésped está impedido para cristalizar, como es el caso de poli(óxido de propileno) atáctico (POP), las soluciones con sales también son amorfas. Grandes cantidades de sal permanecen disueltas a bajas temperaturas sin que ocurra la cristalización. Sin embargo las conductividades del POP son menores que aquellas obtenidas en variedades de POE y el intervalo de sal disuelta es más restringida debido al impedimento estérico para la solvatación.

La mayoría de los estudios recientes de electrolitos poliméricos han sido dirigidos a incorporar las unidades de OE dentro de polímeros que no cristalicen cerca de la temperatura ambiente.

Los primeros estudios fueron con uretanos entrecruzados con poli(etilen glicoles) de bajo peso molecular [12] los cuales solvataban sales de litio en una forma muy similar al POE pero sin causar cristalinidad. La alta concentración de entrecruzamiento causaba un incremento en la T_g y por lo tanto un decremento en la movilidad del ión. La T_g de estos polímeros también se incrementaba con el contenido de la sal, debido a una rigidez de la estructura que puede ser interpretada como la formación de entrecruzamientos temporales entre las partes solvatantes de la cadena y el ión metálico.

Estudios recientes han empleado unidades de OE como cadenas laterales en una cadena de polímero lineal y muy pocos en la cadena lateral [36-37].

Uno de los primeros reportes que se hizo con polímeros amorfos ramificados tipo peine, incorporando unidades de OE en las cadenas laterales fue el poli[bis(metoxietoxietoxi)fosfaceno] (MEEP) (ver figura 4) [23,38]. Este es uno de los mejores materiales desde el punto de vista de la conductividad iónica, aunque se tiene poca información en relación a sus propiedades mecánicas. El MEEP tiene una T_g de 190 K, la cual es consistente con su excelente conductividad a temperatura ambiente, a pesar que la T_g se incrementa al adicionar sal (con 0.5 Ag⁺ por unidad de OE es de 280 K, con una conductividad de 6×10^{-3} S cm⁻¹ a 55°C).

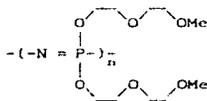


FIG. 4. POLI[BIS(METOXIETOXIETOXI)FOSFACENO] (MEEP)

Otros polímeros ramificados tipo peine han sido hechos con cadenas principales de metacrilatos [39-40] e itaconatos [35,41], aunque mostraron mayor T_g que el MEEP y menor conductividad iónica. Por otro lado, fueron obtenidas conductividades comparables al MEEP con metacrilato con 22 unidades de OE en las cadenas laterales, pero el problema es que el material cristalizaba lentamente [41]. Materiales con T_g bajas, tales como

siloxanos, presentaron alta conductividad [42-45], pero las muestras preparadas fueron líquidas a temperatura ambiente debido a su bajo peso molecular. Se han obtenido productos sólidos ya sea por el entrecruzamiento o mezclándolo con POE [36].

Otro tipo de polímeros tipo peine se han obtenido a través de la polimerización de macromonómeros de óxido de etileno, preparados por la reacción de monometil-etilén glicol con acetileno, en los cuales la cadena principal es flexible, con Tg de 200 K. La adición de sales produce electrolitos con un comportamiento conductivo similar al MEEP [46].

Se ha incrementado el peso molecular del poli(etilén glicol) extendiendo su cadena con uniones de oximetileno obteniéndose un polímero lineal y amorfo. Este polímero, cuando es dopado con LiClO_4 , mostraron conductividades similares al MEEP y debido a la similitud con POE proporciona una comparación interesante para mostrar el efecto de la cristalinidad [47].

IV.4 APLICACIONES DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES IÓNICOS.

Finalmente, analizaremos brevemente algunas aplicaciones de los polímeros electrolitos, sus ventajas y desventajas [12].

a. Electrolitos para Baterías.

Las baterías de metales alcalinos en estado sólido son hasta ahora la más importante aplicación proyectada de un polímero electrolito [54]. Esta basada en una estructura laminada que contiene un electrodo negativo de litio metálico, una película de electrolito polimérico y un electrodo positivo hecho de un agente oxidante capaz de insertar iones alcalinos dentro de su estructura. Una representación esquemática se muestra en la figura (5).

Un número limitado de polímeros estudiados hasta la fecha, tienen conductividades apropiadas en el intervalo de 10^{-5} a 10^{-4} S cm^{-1} . Sin embargo, antes que las espectativas puedan ser cumplidas, falta por resolver algunos problemas. Uno de ellos es el número de transporte del ión en el

electrodo en el proceso reversible, número que al multiplicarse con la conductividad total se obtiene el valor operacional. Otro problema más severo, es el de la estabilidad para temperaturas extremas y medios ambientes electroquímicos. Aunque ya se han reportado algunos resultados en

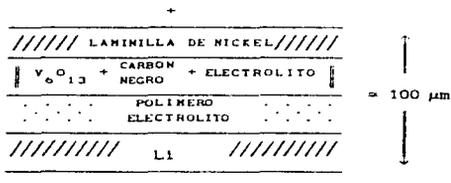


FIG 5. CONSTRUCCION ESQUEMATICA DE UNA BATERIA DE LITIO LAMINADA.

pruebas a tiempos prolongados [1], ningún fabricante lo ha llevado aún al mercado.

Una ventaja particular de los electrolitos elastomericos está en la fabricacion de fuentes de poder del tipo "chip", en los cuales las estructuras laminares, semejantes a las descritas anteriormente, pueden ser depositadas directamente en un circuito integral. Esta tecnologia aunque buena, ha tenido algunos problemas los cuales no han podido superarse, tales como la encapsulación, debido a la alta reactividad de los metales alcalinos [55].

b. Aditivos para Electrodo de Baterías.

Un aplicación menos demandante para los polimeros electrolitos es como ayuda del transporte ionico dentro de una estructura del electrodo. En este caso, no necesariamente se requiere una buena estabilidad mecanica, ya que las particulas del electrodo actúan como cargas. La estabilidad termica, sin embargo, permanece como un punto critico [12].

c. Pantallas Electrocrómicas.

Otra aplicación interesante son las pantallas electrocrómicas o ventanas, esto es, un equipo el cual cambia su apariencia visual en respuesta a una señal eléctrica. Estos equipos pueden ser fabricados laminando dos platos transparentes de electrodos recubiertos con el polímero electrolito. En este caso, al menos uno de los electrodos debe ser un material electrocrómico (uno cuya absorbancia óptica cambie con la inserción de los iones del electrolito y los electrones del circuito externo). La estabilidad electroquímica podría no ser un requisito indispensable, siempre y cuando el potencial de la celda necesario para su operación no sea muy alta. Sin embargo, se requiere de una alta conductividad para minimizar el tiempo de cambio ("switched").

d. Sensores Químicos.

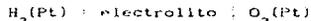
El uso de polímeros electrolitos en el diseño de un cierto número de sensores, basados en celdas electroquímicas, pueden ayudar a la miniaturización y producción en masa. En esta aplicación no se requiere una alta conductividad, pero sí una selectividad de la conductividad de un ión. Por ejemplo, un sensor de ión potasio del tipo:



necesita ser selectivo solamente a los iones potasio [12].

e. Celdas de Almacenamiento de Energía.

La celda



es la base de muchas celdas de almacenamiento de energía. Las celdas de este tipo con electrolitos líquidos que operan a temperaturas menores a 100°C. Están limitadas en potencia de salida por la lenta cinética del electrodo. El uso de polímeros electrolitos conductores de protones con una alta estabilidad térmica, permite una alta temperatura de operación. Se emplean actualmente membranas basadas en Nafion (un polímero comercial), aunque el POE puede ser también un buen conductor de protones con la adición de ácido fosfórico.

IV.5 TECNICAS DE MEDICION PARA DIELECTRICOS.

a. Principales Tecnicas Experimentales.

Son conocidas varias tecnicas para la determinación de propiedades dieléctricas, pero solo nos restringiremos a las que proporcionen *in situ* de los electrodos i.e. las tecnicas de conducción d.c./a.c., relajación dieléctrica y de corriente de polarización térmicamente estimulada/depolarización térmicamente estimulada (TSPC/TSDC) [50].

El metodo de conducción d.c. mide la corriente que fluye en un circuito externo cuando a una muestra se le aplica un campo eléctrico d.c. como una funcion del tiempo. Inicialmente observamos un transitorio (llamada corriente de absorcion), enseguida una corriente continua (llamada la corriente de escape) y, a un tiempo posterior, una corriente de decaimiento debido al efecto de espaciamiento de cargas (Fig. 6).

El metodo de conducción a.c. es una alternativa para su contraparte d.c., utilizando en este caso un campo a.c. en lugar del campo aplicado d.c., con el proposito de reducir el efecto de espacio de carga, el cual se encuentra con frecuencia y es una incomodidad para las mediciones de d.c.

Las mediciones dieléctricas nos proporcionan informacion acerca de la polarización, i.e. están relacionadas con la distribución distorsionada de los transportadores de carga dentro de una muestra. Cuando a la muestra se le somete a un campo a.c., los transportadores de carga se mueven en respuesta al campo aplicado y, por lo tanto, se mueven dependiendo del numero total de electrones en el electrodo, los cuales están compuestos de electrones libres (quedan la respuesta por medio del voltaje) y electrones de unión (que son responsables del grado de polarización de la molécula).

Ha sido confirmado por muchos investigadores, trabajando con diversas composiciones de vidrios, que los valores de la energía de activación para la conducción d.c. y para una dispersión dieléctrica son las mismas, aunque hay controversia en este punto [51].

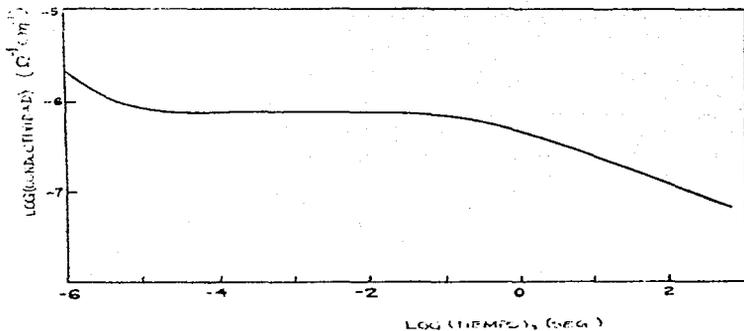


FIG. 6. CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE $\text{ZnI}_2 \cdot 0.70\text{SiO}_2$ COMO UNA FUNCION DEL TIEMPO MEDIDA A 80°C (DE 48).

Las mediciones TSPC/TSDC se obtienen segun el siguiente procedimiento (ver Fig. 7): la muestra se enfria a T_0 , se aplica un campo d.c. E_p ; posteriormente, se calienta a una temperatura apropiada y se mide la corriente inducida debido a la formación de la atmosfera de lapolarización, como TSPC así como ala corriente de conducción. Independientemente, o inmediatamente después de la corrida de TSPC, como se muestra en la misma figura 6, la muestra se polariza a una temperatura determinada T_p , se temple a T_0 con el campo aun aplicado, se calienta en ausencia del campo y se observa la TSDC como la relajación de los dipolos cuando son descongelados. Ambos TSPC y TSDC deberán producir picos de idéntica magnitud a una temperatura idéntica cuando sus orígenes son los mismos.

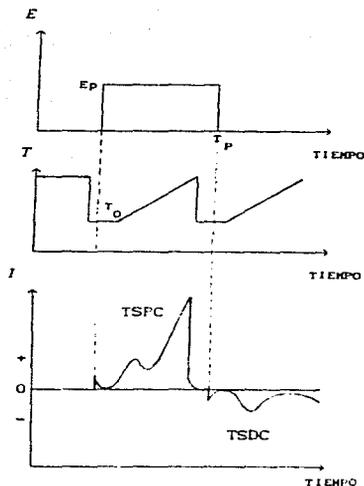


FIG 6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LAS MEDICIONES DE TSPC/TSDC DONDE SE MUESTRA EL CAMPO APLICADO, E, LA TEMPERATURA, T, Y LA CORRIENTE INDUCIDA, I, COMO FUNCION DEL TIEMPO.

IV.6 TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Después de haber analizado brevemente los métodos experimentales para la determinación de conductividades en dieléctricos, se discutirá a continuación el tratamiento de datos empleando las curvas de dispersión con los cuatro formulaciones más comunes y su modelaje con circuitos equivalentes. Finalmente se discutirán los problemas experimentales más frecuentes que se presentan en las mediciones de los materiales dieléctricos, así como el efecto en sus propiedades.

a. Las curvas de dispersión [52].

Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas. En la figura (8a) cada punto de la curva representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular. Matemáticamente es fácil visualizar esto. Para el circuito RC en paralelo:

$$Z^* = R \left[\frac{1}{1+(\omega RC)^2} \right] - jR \left[\frac{\omega RC}{1+(\omega RC)^2} \right] \quad (25)$$

$$\text{donde: } i = \sqrt{-1} \quad Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} \quad Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (26)$$

Resolviendo para Z'' , se obtiene $[Z'']^2 + \{[Z'] - R/2\}^2 = (R/2)^2$, donde esta ecuación define un semicírculo en el plano Z' , con centro en $(R/2, 0)$.

En el plano de la admitancia compleja, la curva de dispersión correspondiente vendrá descrita por la ecuación:

$$Y^* = \frac{1}{R} + i \omega C \quad (27)$$

que es la ecuación de una recta que corta al eje Y' en R^{-1} , como se muestra en la figura (8a).

Para una combinación RC en serie, $Z^* = R - (i/\omega C)$ y describe una recta que corta al eje Z' en R .

En el caso de la admitancia, un circuito en serie es descrito por la ecuación (28):

$$Y^* = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{1+(\omega RC)^2} \right] + \frac{i}{R} \left[\frac{\omega RC}{1+(\omega RC)^2} \right] \quad (28)$$

y define un semicírculo centrado en $1/(2R)$ sobre el eje Y' .

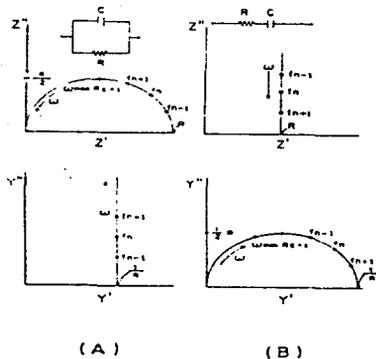


FIG 7. CURVA DE DISPERSION PARA LOS FORMALISMOS Z' Y Y' . A) PARA EL CASO DE RC EN PARALELO. B) PARA EL CASO RC EN SERIE

Así como en el plano de impedancias, la combinación RC en paralelo queda descrita por un semicírculo, también en el plano de admitancias la combinación RC en serie quedará descrita por un semicírculo, figura (8b).

La constante de tiempo de Maxwell, τ , para un circuito se define como $RC = 1/\omega_{max} = \tau$; τ mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia R y describe básicamente un tiempo de relajamiento del sistema RC.

Para el caso del arreglo electrodo/electrolito sólido/ electrodo la impedancia total vendrá dada por la ecuación (29):

$$Z^* = \left(\frac{1}{R_g} + i \omega C_g \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{e1}} + i \omega C_{e1} \right)^{-1} \quad (29)$$

en donde el segundo término considera a los dos electrodos del sistema.

Rescribiendo la ecuación en la forma:

$$Z^* = \left\{ \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{e1}}{1 + (\omega R_{e1} C_{e1})^2} \right\} - i \left\{ \frac{\omega C_g R_g^2}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_{e1}^2 C_{e1}}{1 + (\omega R_{e1} C_{e1})^2} \right\} \quad (30)$$

se puede demostrar facilmente que la ecuación define una superposición de dos semicircunferencias, cuyos radios dependerán basicamente de los valores de las resistencias involucradas. Sin embargo, debido a que los puntos de las gráficas quedarán como función de la frecuencia, los valores de las capacitancias podrian volverse significativos dependientes de los valores de la frecuencia. Este hecho puede ayudar a identificar los elementos predominantes en una malla RC a diferentes frecuencias. Por ejemplo a bajas frecuencias la impedancia de un capacitor es muy elevada y el elemento resistivo será despreciable.

Por otra parte, si los electrodos son idealmente polarizables, el término $1/R_{e1}$ tenderá a cero y los electrodos quedarán descritos por $-i/\omega C_{e1}$.

b. Circuitos Equivalentes.

En la discusión anterior se han considerado únicamente combinaciones en serie de las mallas RC en paralelo, modelo de Voigt. Es posible, sin embargo, utilizar combinaciones en paralelo de las mallas RC en paralelo definidas por el modelo de Maxwell (Figura 8). Estos dos modelos serán matemáticamente equivalentes con una selección apropiada de los valores de R y C. Representarán los mismos valores de impedancia, a las frecuencias correspondientes, en todo el plano Z^* . A este respecto la dificultad reside que en cuanto mayor sea el número de mallas RC en paralelo, más difícil será la transformación de un modelo a otro.

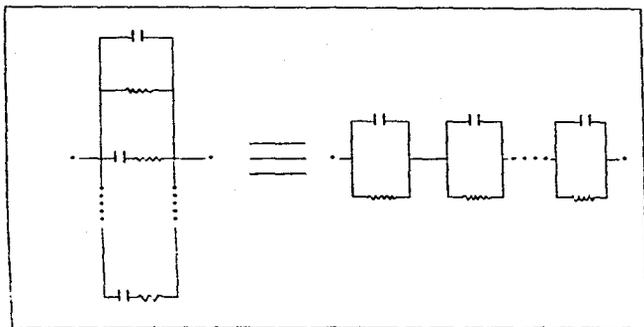


FIG 8. EQUIVALENCIA ENTRE LOS MODELOS DE VOIGT (IZQUIERDA) Y DE MAXWELL (DERECHA).

Debe de considerarse que los dos modelos no siempre muestran el mismo poder de interpretación respecto a un mismo proceso físico. Así, la selección de uno u otro dependerá, en general, de la naturaleza particular del sistema bajo investigación. No obstante, puede decirse que al usar el modelo de Maxwell es preferible manejar el plano de admitancias complejas Y^* . En tanto que podría obtenerse más información en el plano de impedancias al usar el modelo de Voigt. Este último es un modelo muy empleado en el estudio de electrolitos sólidos [53-54].

Conviene hacer notar que el análisis de los resultados puede complementarse utilizando la permitividad compleja $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ y/o el módulo complejo $M^* = \epsilon^{*-1} = M' + iM''$. Estos últimos están relacionados con Z^* y Y^* por $M^* = i\omega C_0 Z^*$ y $\epsilon^* = -i Y^* / \omega C_0$, con C_0 representando la capacitancia en el vacío y ω la frecuencia angular.

Estas cuatro formulaciones Z^* , M^* , Y^* y c^* pueden considerarse como la base analítica de la información obtenida a través de las mediciones AC [53]. La representación gráfica de c^* y M^* es semejante a la de Z^* y Y^* . La obtención de los parámetros de los circuitos eléctricos equivalentes podrá hacerse con cualquiera de estas formulaciones.

c. Gráficas Espectroscópicas.

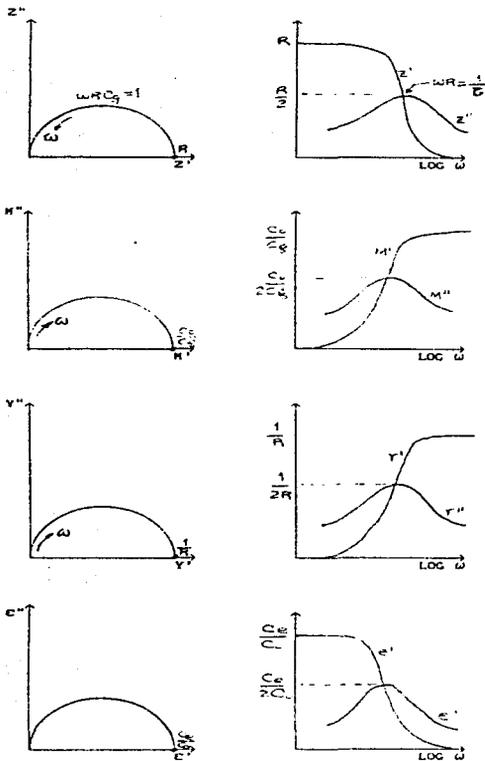
Las curvas espectroscópicas se obtienen al graficar la componente real o imaginaria de cualquiera de las variables Z^* , M^* , Y^* o c^* como función de la frecuencia. Dado que los valores de la frecuencia son muy altos, es común graficar en función del logaritmo de la frecuencia.

Puede mostrarse, como una característica general, que un semicírculo en cualquiera de las formulaciones Z^* , M^* , Y^* o c^* , corresponderá a una curva sigmoidal cuando se grafica la parte real de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia; un semicírculo en cualquiera de las variables Z^* , M^* , Y^* o c^* , corresponderá a un máximo en la curva de Debye cuando se grafica la parte imaginaria de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia. Esquemáticamente se muestran estas curvas en la figura (10).

d. Cálculo de las variables.

Experimentalmente pueden obtenerse los valores de las variables importantes, utilizando un analizador de impedancias. En este caso es posible medir simultáneamente impedancia, capacitancia, inductancia, ángulo de fase, factor de disipación, entre otras. La figura (10) muestra un arreglo experimental que se emplea comúnmente en la determinación de las propiedades dieléctricas. Los valores correspondientes a las resistencias del material se calculan directamente al graficar las componentes real y compleja de la impedancia o admitancia como lo muestran las figuras 8a y 8b. De estas mismas gráficas pueden obtenerse valores característicos de la capacitancia para calcular $\tau = RC$.

La información fenomenológica se irá complementando de acuerdo con el interés particular en cada caso. Por ejemplo, la energía de activación del



IG 9 . CURVAS ESPECTROSCÓPICAS PARA LOS CUATRO FORMALISMOS (Z, M, Y Y C) GRAFICADOS COMO FUNCIÓN DEL LOGARITMO DE LA FRECUENCIA.

material podría determinarse de la pendiente de la curva $\log(f.g. \cdot T/R)$ vs $1/T$ que es la representación de la ecuación para la conductividad térmicamente activada; donde f.g. corresponde a las dimensiones geométricas de la muestra bajo estudio y se define como el cociente de el grosor (g) entre el área (A).

Ahora, las curvas espectroscópicas podrán construirse, graficando las componentes real e imaginaria de Z^* , M^* , Y^* o ϵ^* en función del logaritmo de la frecuencia. Usualmente el comportamiento de las curvas espectroscópicas es analizado a la luz de las ecuaciones de Debye para dispersión dieléctrica.

Finalmente, debe mencionarse que el modelo de circuitos equivalentes como representación física de las propiedades eléctricas de un material frecuentemente es una aproximación, debido a la complicada respuesta eléctrica que a menudo exhiben los materiales. Entre los problemas que se pueden considerar está principalmente la desviación de las curvas de dispersión con respecto a semicírculos ideales. Entre las posibles causas experimentales de estas desviaciones se pueden señalar como importantes la naturaleza de las fronteras de grano en materiales policristalinos, la falta de homogeneidad estructural y los problemas de hidrofobicidad en los materiales poliméricos y la presencia de poros que actúan como un aislante de baja conductividad a bajas frecuencias y como un conductor de baja resistividad a frecuencias elevadas, debido a la polarización eléctrica. En el caso de materiales policristalinos, la conducción a través de fronteras de grano, la presencia de capas superficiales de cargas, la conductividad dieléctrica a través de los granos cristalinos o el proceso de relajación dieléctrica pueden ser causa de problemas adicionales. Uno de los problemas de mayor fuente de desviaciones es la polarización interfacial que se discutirá a continuación.

e. Polarización Interfacial [53].

En la práctica, un material puede considerarse compuesto de regiones no uniformes, además de impurezas que pueden estar presentes como una segunda fase. Estas discontinuidades materiales que afectan a las propiedades dieléctricas son frecuentemente conocidas como efectos tipo Maxwell-Wagner,

ya que ellos fueron los primeros en considerarlos teóricamente. Algunas complicaciones adicionales pueden ser atribuibles al mal contacto de los electrodos con la muestra y donde ciertas entidades, como iones depositados, pueden formar capas fronterizas aparentes. Así, que el conocimiento de estos problemas experimentales nos evitará mal interpretar nuestros resultados.

EFFECTOS DEL TIPO MAXWELL-WAGNER.

Una forma común de discontinuidades presentes en materiales sólidos dieléctricos son las fracturas o los huecos. La constante dieléctrica se efectara reduciendo su valor, dependiendo de la cantidad y distribución del espacio encerrado o del aire. Una de las más serias inhomogeneidades se presenta cuando tenemos un sistema consistente de un componente relativamente conductor mezclado con un aislante. Ejemplos comunes de esta situación es cuando mezclamos un material con partículas metálicas o con agua. Se puede esperar que estos sistemas se comporten como una malla RC tridimensional. Considerándolos de esta forma, se puede predecir una contribución extra, dependiendo de la frecuencia, a la constante dieléctrica y de pérdida debido al limitado flujo de corriente en la región aislante

Maxwell (1892) analizó un caso de inhomogeneidad teóricamente. El examinó el efecto de un campo aplicado a través de un sistema consistente de dos capas de materiales diferentes con constantes dieléctricas ϵ_1 y ϵ_2 y conductividades σ_1 y σ_2 respectivamente. Sus resultados demostraron que las cargas se acumularán con el tiempo en la interfase entre las capas, cualquiera que fueran $\epsilon_1\sigma_2 \neq \epsilon_2\sigma_1$.

Wagner (1914) dio un tratamiento interesante de un caso práctico importante, en donde un material aislante sufre la inclusión de impurezas conductoras. El modelo consiste en considerar a la impureza, con constante dieléctrica ϵ_2 y conductividad σ_2 , como una distribución de esferas pequeñas esparcida (con fracción de volumen f) en la matriz dieléctrica (constante dieléctrica ϵ_1 y conductividad despreciable). El dedujo las ecuaciones para los componentes de la constante dieléctrica compleja de la mezcla:

$$\epsilon' = \epsilon'_{\infty} \left(1 + \frac{k}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (31)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon'_{\infty} k \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (32)$$

donde:

$$\epsilon'_{\infty} = \epsilon_1 \left(1 + \frac{3f (\epsilon_2 - \epsilon_1)}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} \right) \quad (33)$$

$$k = \frac{9f \epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \quad (34)$$

y

$$\tau = \frac{\epsilon_0 (2\epsilon_1 + \epsilon_2)}{\sigma_2} \quad (35)$$

Si comparamos las dos primeras ecuaciones con las correspondientes al modelo de Debye, se puede apreciar que la mezcla muestra una relajación dieléctrica que es indistinguible en forma de aquella debido a la orientación de los dipolos. La última ecuación muestra que el tiempo de relajación decrece cuando la conductividad del material de las esferas se incrementa y el máximo de tan δ puede desplazarse hacia la región de radio-frecuencia. Por ejemplo, tomando $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 4$ y $\sigma_2 = 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$, podemos calcular un tiempo de relajación de alrededor de 1 μs . Consecuentemente el efecto puede ser fácilmente mal interpretado por uno de orientación de dipolos.

Sillars (1937) analizó el tema y demostró la importancia de la forma de la inclusión conductiva. El máximo de pérdida dieléctrica se ensancha y desplaza a mas bajas frecuencias. Las observaciones experimentales han demostrado las predicciones teóricas.

POLARIZACION DE LOS ELECTRODOS.

El efecto de polarización de los electrodos es importante cuando el material bajo estudio tiene una conductividad apreciable. Como una característica de este efecto, hay un incremento aparente en la

constante dieléctrica a bajas frecuencias. La anomalía se origina en una capa de alta impedancia en la superficie del electrodo. Puede ser causada por un contacto imperfecto entre el electrodo metálico y el espécimen, agravado por la acumulación de los productos de electrólisis, etc. A bajas frecuencias hay suficiente tiempo para cualquier débil conducción continua del espécimen para transferir todo el campo a través de las delgadas capas de electrodos y el resultado es un enorme incremento en la capacitancia medida. Johnson y Cole (1951) mostraron que la constante dieléctrica aparente ϵ_{ap} tiene la forma matemática siguiente:

$$\epsilon_{ap} = \epsilon' + \frac{\sigma^2 C_0}{\omega^2 \epsilon_0^2 C_e} \quad (36)$$

donde C_0 es la capacitancia geométrica de la muestra, que se encuentra en serie con una impedancia capacitiva, C_e , de los electrodos y ϵ' y σ son las verdaderas constante dieléctrica y conductividad (independientes de la frecuencia) del material. Esta fórmula describe total y exactamente el comportamiento observado en muchos líquidos, puede ser utilizada para corregir mediciones a bajas frecuencias para efectos de electrodos. Para los sólidos la impedancia de los electrodos es más compleja y se tiene poca información para poder tener una corrección más adecuada.

IV.7 BIBLIOGRAFIA.

1. J. Matthan, A. Uusimäki, H. Torvela, S. Leppävuori. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 22, 161 (1988).
2. R.A. Crossman *Polymer Engineering and Science* 25, 507 (1985).
3. M.Watanabe, K Sanui, N. Ogata, H. Kato, T. Kobayashi and Z. Ohtaki. *Macromolecules* 17, 2902 (1984); 17, 2908(1984).
4. I.M. Hodge, M.D. Ingram and A.R. West. *J Electroanal. Chem.* 74, 125 (1976).
5. R.D. Armstrong and K. Taylor. *J Electroanal. Chem.* 63, 9 (1975).
6. R.W. Powers and S.P. Mitoff. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology* 122, 226 (1975)
7. N. Kobayashi, M. Uchijama and E. Tsuchida. *Solid State Ionics* 17, 307 (1985).

8. N. Nagaoka, H. Naruse and I. Shinohara, M. Watanabe. *J Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 22, 659 (1984).
9. Y. Ito, K. Kanehori, K. Miyauchi, T. Kudo. *J. Mat. Sci.* 22, 1945 (1987)
10. K. Parhmanathan, L. A. Dissado, R. M. Hill. *J. Mat. Sci.* 20, 3716 (1987).
11. M. Galin, E. Marchal, A. Mathis, O. Meurer, V.M. Monroy Soto and J.C. Galin. *Polymer* 28, 1937 (1987).
12. J. Owen. *Ionic Conductivity de Comprehensive Polymer Science. Volumen 2. Polymer Properties.* G. Allen Ed. Pergamon Press. Oxford (1989).
13. J. Yacubowicz and M. Narkis. *Polym. Eng. Sci.* 28, 1581 (1988).
14. G.K. Narula, P.K.C. Pillai. *Acta Polym.* 40, 462 (1989) del CA: 111: 116076u.
15. Y. Kishimoto. *Polymer J.* 18, 639 (1986).
16. K. Tsunemi, H. Ohno and E. Tsuchida. *Electrochim. Acta* 28, 833 (1983).
17. K. Shigehara, N. Kobayashi and E. Tsuchida. *Solid State Ionics.* 22, 295 (1987).
18. B.H. khayat and J.K. Al-Kafaji. *Br. Polym. J.* 21, 369 (1989) de CA: 111:175111z.
19. M.C. Wintersgill, J.J. Fontanela, Y.S. Pak, S.G. Greenbaum, A. Al-Mudaris and A.V. Chadwick. *Polymer.* 30, 1123 (1989).
20. M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata. *Polymer J.* 18, 809 (1986).
21. S. Yano, H. Yamamoto, K. Tadano, Y. Yamamoto y E. Hirasawa. *Polymer* 28, 1965 (1987).
22. M. Watanabe, S. Nagno, K. Sanui y N. Ogata. *Solid State Ionics* 18/19, 338 (1986).
23. P.M. Blonsky, S. Ciancy, L.C. Hardy, C.S. Harris, R. Spindler, J.S. Tonge and D.F. Shriver. *CHEMTECH.* 758, (1987).
24. D.W. Xia and J. Smid. *J. Polym Sci: Polym Lett. Ed.* 22, 617 (1984).
25. H. Cheradame, A. Killis, L. Lestel, S. Boileau. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 30, 420 (1989).
26. M. H. Cohen and D. Turnbull. *J. Chem. Phys.* 31, 1164 (1959).
27. M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry. *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3701 (1955).
28. G.S. Fulcher. *J. Am. Ceram. Soc.* 8, 339 (1925).
29. R. Huq and G.C. Farrington. *J. Electrochem. Soc.* 135, 52A (1988).
30. M. Watanabe, S. Oohashi, K. Sanui. *Macromolecules.* 18, 1945 (1985).

31. G. Bánhegyi, M.K. Rho, J.C.W. Chien and F.E. Karasz. *J. Polym. Sci. Part B: Polym Phys.* 25, 57 (1987).
32. M. Watanabe, M.R. Kukawa, K. Sanui and Y. Ogata. *Macromolecules* 19, 188 (1986).
33. K.A. Mauritz and H. Yun. *Macromolecules* 21, 2738 (1988).
34. P.V. Wright. *J. Macromol Sci. Chem.* A26, 519 (1989) de CA: 110:174035v.
35. G. Boiteux, G. Seytre and G. Vallet. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 24, 145 (1989).
36. J.M.G. Cowie and A.C.S. Martin. *Polym. Commun.* 26, 298 (1985).
37. K.J. Adamis and S.G. Greenbaum, M.C. Wintersgill and J.J. Fontanella. *J. Appl. Phys.* 60, 1342 (1986).
38. P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P. Austin and H.R. Allcock. *J. Am. Chem. Soc.* 106, 6854 (1984).
39. D. W. Xia, B. Soltz and J. Smid. *Solid State Ionics.* 14, 221 (1984).
40. D.J. Bannister, G.R. Davies, I.M. Ward and J.E. McIntyre. *Polymer* 25, 1600 (1984).
41. L. Gargallo, M. Yazdani-Pedram, D. Radić, I. Hernández-Fuentes, A. Horta. *Makromol. Chem.* 189, 145 (1988).
42. R. Simon, H.J. Coles. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 27, 1823 (1989; de CA: 111:175096y).
43. K. Nagaoka, H. Naruse, I. Shinohara and M. Watanabe. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 22, 659 (1984).
44. D. Fish, I.M. Khan, E. Wu and J. Smid. *Br. Polym. J.* 20, 289 (1988).
45. A. Bouridah, F. Dalard, D. Deroo, H. Cheradame and J.F. LeNest. *Solid State Ionics.* 15, 233 (1985).
46. J.M.G. Cowie, A.C.S. Martin and A.M. Firth. *Br. Polym. J.* 20, 247 (1988).
47. C.V. Nicholas, D.J. Wilson, C. Booth and J.R.M. Giles. *Br. Polym. J.* 20, 289 (1988).
48. A. Hooper. *Chem. Ind. (London)* 198 (1986).
49. J.D. Andre, A. Killis, J.F. LeNest, H. M. Cheradame *Eur. Pat. Appl. EP* 37,776, 14 Oct 1981 de CA: 96:105624s.
50. A. Doi. *J. Mat. Sci.* 22, 761 (1987).
51. H. Nami Kawa. *J. Non-Cryst. Solids* 18, 1173 (1975).
52. A. Huanosta. *Revista Mexicana de Fisica* 34, 279 (1988).
53. I. M. Hodge, M.D. Ingram and A.R. West. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 58, 429 (1975).

54. Hsiu-Fung Cheng. *J. Appl. Phys.* 56, 1831 (1984).
55. R. Blythe. *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge University Press. Cambridge (1979).
56. J. R. Owen, J. Drennan, G.E. Lagos, P.C. Spurdens and B.C.H. Steele. *Solid State Ionics*. 5, 343 (1981)
57. Nippon Electric Co. Ltd. *Jpn. Kokai Tokkyo Kobo JP 57,147,867*. 11 Sep 1982 de CA: 98:42983b.
58. N. Kobayashi, H. Ohno, E. Tsuchida and R. Hirohashi. *Kobunshi Ronbunshu* 44, 317 (1987).
59. S. Pantaloni, S. Passerini and B. Scrosati. *J. Electrochem. Soc.* 134, 753 (1987).

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

CAPITULO V
PARTE EXPERIMENTAL

V. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe las técnicas experimentales empleadas para el desarrollo del proyecto. Se organizó de la siguiente forma: la síntesis de los materiales y sus respectivas caracterizaciones y las técnicas empleadas en el estudio de las propiedades en estado sólido, en solución y térmicas.

V.1 SINTESIS DE HOMOPOLIMEROS ZWITTERIONICOS

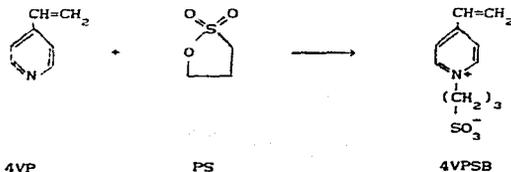
Esta síntesis se divide en dos etapas:

V.1.a. Preparación de los monómeros zwitteriónicos.

V.1.b. Polimerización vía radicales libres de los monómeros zwitteriónicos.

V.1.a. SINTESIS DE LOS MONOMEROS ZWITTERIONICOS.

El método de obtención general se realizó a través de la reacción de cuaternización de una amina terciaria (aromática o alifática) que contuviera una doble ligadura polimerizable y la 1,3 propano sulfona o la 1,4 butano sulfona, para así poder obtener la estructura sulfobetáinica [1]. Tomando como ejemplo la 4-vinil piridina esta reacción puede representarse como:



MATERIALES

Las aminas terciarias (la 2-vinil piridina, la 4-vinil piridina y la N,N-dimetilmetacriloxietilamina) y el cloruro de metacrililo fueron obtenidos de Aldrich, purificados previo a su uso por doble destilación a presión reducida, excepto el último reactivo cuya destilación fue a presión atmosférica. Se utilizó 1,3 dinitrobenceno (Aldrich) (recristalizado de metanol) para evitar la polimerización de estos materiales durante su purificación e hidruro de calcio como agente deshidratante. La presencia de agua fue determinada con la técnica de Karl-Fisher [2] la cual es capaz de detectar hasta 5 ppm de agua.

El disolvente de la reacción fue benceno (Backer, reactivo analítico) el cual fue secado con Na/benzofenona y destilado hasta que el complejo formado con estos dos últimos reactivos produjeron un azul muy intenso, según se describe en la literatura [3]

La 1,3 propano sultona y la 1,4 butano sultona (Aldrich, grado reactivo) fueron destiladas a presión reducida y guardadas en atmósfera inerte (nitrógeno previamente purificado con trampas de pirogalol, ácido sulfúrico, mallas moleculares y sílica gel con indicador) para su posterior uso.

TECNICA DE SÍNTESIS.

A un matraz de tres bocas provisto de una barra magnética, un refrigerante, un embudo de adición y un accesorio de entrada y salida de nitrógeno, se adicionó el disolvente recién destilado y el inhibidor de radicales (1,3 dinitrobenceno), el monómero y la propano o butano sultona, según sea el caso, en una relación molar de 1:1, todo esto en un flujo constante de nitrógeno seco. El matraz se colocó en un baño de aceite, provisto con un agitador y un termómetro. El tiempo de la reacción, la temperatura y el disolvente empleado para cada monómero se muestran en la tabla (I). El monómero zwitteriónico se obtuvo como un precipitado, el cual fue filtrado y lavado repetidas veces con acetona (reactivo analítico). Fue secado en un horno a vacío a una temperatura de 50 °C durante 24 horas.

TABLA I

CONDICIONES DE SINTESIS DE LOS MONOMEROS ZWITTERIONICOS*

PRODUCTO	MONOMERO	SULTONA	DISOLVENTE	T(°C)	t _{REAC.} (h)	RENDIMIENTO %
2VPSB	2VP	PROPANO	PGC	80	168	60
4VPSB	4VP	PROPANO	C ₆ H ₆	60	20	84
MPS	DMAEMA	PROPANO	C ₆ H ₆	60	20	75
MBS	DMAEMA	BUTANO	C ₆ H ₆	60	20	50
MES	DMAEAA	PROPANO	C ₆ H ₆	70	17	60

*La concentración de los componentes se considero en relacion molar de 1:1

CARACTERIZACION DE LOS MONOMEROS.

La caracterización fisicoquímica se realizó por sus espectros de infra-rojo (Espectrometro Nicolet Modelo FTIR SMX) y de resonancia magnética nuclear (Varian EM-360). Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Fisher/Johns. En las figuras 2 y 3 se muestran dos espectros típicos de estos monómeros.

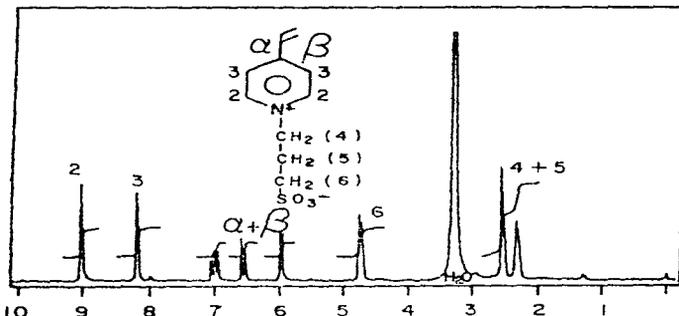


FIG. 2. ESPECTRO DE RMN DEL MONOMERO DE LA 4-VINILPIRIDINA SULFOBETAINICA

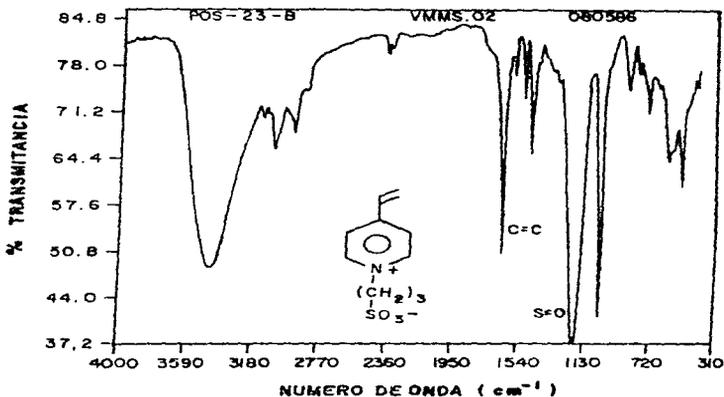


FIG 3. ESPECTRO DE FT-IR DEL MONOMERO DE LA 3-VINILPIRIDINA SULFobetáINICA

V.1.b. SINTESIS DE LOS HOMOPOLIMEROS ZWITTERIÓNICOS

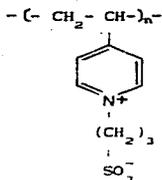
Una vez que se obtuvieron y purificaron los monómeros, se procedió a polimerizarlos vía radicales libres.

MATERIALES

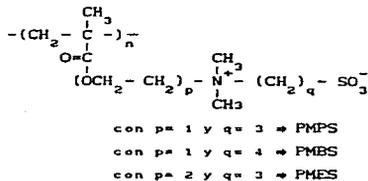
Los materiales para la síntesis fueron los siguientes: el iniciador, el ácido azocianovalérico (Aldrich, reactivo analítico) y su sal sódica. El disolvente empleado fue agua tridestilada y desgasificada.

Con estos materiales fue posible obtener homopolímeros cuyas estructuras pueden ser representadas en la forma siguiente:

ESQUEMA II



P(2VPSB) Y P(4VPSB)



DERIVADOS DEL ACIDO METACRILICO

TECNICA GENERAL DE SINTESIS.

A un matraz de bola provisto con una barra magnetica, un refrigerante y un adaptador para entrada y salida de nitrogeno, se adicionó el agua, el monómero, el hidróxido de sodio disuelto en agua y el iniciador. El sistema se introdujo en un baño de aceite con agitación y un termómetro para controlar la temperatura del baño. La temperatura de la reacción fue de 60 °C y el tiempo fue de 20 a 24 horas. En la tabla II, se muestra las condiciones de síntesis para cada homopolímero.

TABLA II

CONDICIONES DE SINTESIS DE LOS POLIMEROS ZWITTERIONICOS

PRODUCTO	[M]/[I]	[NAOH] (mol/l)	t _{REAC.} (h)	RENDIMIENTO %
P(2VPSB)	200	0.015	24	50
P(4VPSB)	200	0.008	20	66
PMPS	200	0.015	21	86
PMBS	199	0.012	20	84
PMES	200	-	20	56

CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE LOS HOMOPOLIMEROS ZWITTERIONICOS

La caracterización se realizó a través de sus espectros de i.r., r.m.n. ultravioleta y análisis elemental, mostrando los rasgos característicos de las poli(sulfobetainas) en concordancia con los reportados por Monroy y Galín [1]. En las tablas III.A y III.B se muestran los resultados obtenidos por las técnicas de análisis elemental, viscosimetría y calorimetría diferencial de barrido.

TABLA III.A

CARACTERIZACION DE LOS HOMOPOLIMEROS ZWITTERIONICOS POR A.E.

POLIMERO	%C		%N		%S		% H ₂ O
	TEO	EXP	TEO	EXP	TEO	EXP	
P(2VPSB) ^a	52.86	52.48	6.17	6.16	14.10	14.08	14.8
P(4VPSB) ^a	52.86	52.50	6.17	6.28	14.10	14.33	16.8
PMPS ^b	47.31	43.32	5.02	4.62	11.47	---	
PMBS ^b	49.15	45.80	7.85	7.82	10.92	---	

a. Determinados en el Centro Nacional de la Recherche Scientifique

b. Determinados en el Instituto de Investigaciones en Materiales

TABLA III.B

CARACTERIZACION DE LOS HOMOPOLIMEROS ZWITTERIONICOS

POLIMERO	[η] (g/mL)	M _v	T _g (°C)
P(2VPSB)	9.90 ^a	55,750 ^c	>250
P(4VPSB)	33.40 ^b	---	>250
PMPS	24.25 ^a	350000 ^d	>250
PMBS	4.60 ^a	29,000 ^d	257
PMES	---	---	140

a. Determinado en 0.1M de NaCl a 25°C.

b. Determinado en 0.3M de NaCl a 25°C.

c. K=0.0126 ml/g y a=0.61 de [1].

d. Se utilizaron los valores de K=0.0077 ml/g y a=0.64 de [1], como valores aproximados para estimar el M_v.

Como una forma adicional para determinar el peso molecular de la poli(4-vinilpiridina sulfobetaina) (P4VPSB), se utilizaron los datos obtenidos de la técnica de ultravioleta empleando como disolvente al Trifluoracetano. La banda de referencia fue aquella cuyo máximo se localizó a 229 ± 0.5 nm. Se realizó la curva de calibración de absorbancia (A) vs concentración con $(R^2(7) = 0.9994)$, lo que garantiza que se cumplía la ecuación de Beer y Lambert. La absorptividad (ϵ) fue reportada como $6750 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [1]. Finalmente el peso molecular se determinó como $M = bcc/A$, donde b es el tamaño de la celda (1 cm) y c se expresa en g/l. El peso molecular promedio estimado por este método fue de $190,000 \pm 20,000$.

V.2 SINTESIS DE COPOLIMEROS ZWITTERIONICOS.

La síntesis de los copolímeros zwitteriónicos se divide en dos etapas:

- V.2.a. Preparación de homopolímeros que contienen unidades repetitivas amino terciarias, los cuales llamaremos polímeros precursores.
- V.2.b. Reacción de cuaternización sobre los polímeros precursores.

V.2.a. SINTESIS DE LOS POLIMEROS PRECURSORES

Los polímeros de la 2- y de la 4-vinil piridinas fueron sintetizados vía radicales libres. En el caso de la 2-vinil piridina también se sintetizó por vía aniónica. Esta última técnica de síntesis se propuso para tener control sobre la estructura, los pesos moleculares y la distribución de los mismos.

MATERIALES

Los monómeros de las vinilpiridinas (Aldrich) fueron purificados, como se mencionó anteriormente, en el momento de utilizarlos. El metanol, disolvente en las polimerizaciones vía radicales, fue secado con sodio metálico, previo a su uso; el THF, empleado como disolvente para las polimerizaciones vía aniónicas, fue destilado de su complejo de Na/benzofenona. El difenil metano fue purificado por destilación

fraccionada a presión reducida (129-130 °C/17 mm Hg) y el naftaleno recristalizado de metanol. La acetanilida (Aldrich), material para titular el iniciador de la polimerización aniónica, fue recristalizada con agua y su punto de fusión fue de 112°C (reportado 114 °C).

TECNICA GENERAL DE LA SINTESIS DE LOS POLIMEROS VIA RADICALES

A un matraz de bola de 500 ml, provisto de una barra magnética, un refrigerante y una entrada de gas nitrógeno, se adicionó el disolvente seco y el monómero correspondiente purificado en una concentración de 2 mol/l. Se introdujo en un baño de aceite, el cual se encontraba a una temperatura de 60 °C. Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se adicionó el iniciador, AIBN, a una concentración de 4×10^{-2} mol/l. El tiempo de la reacción varió de sistema a sistema. De la solución resultante y dependiendo del tipo de material se purificó por diferentes sistemas disolventes/no disolventes. A continuación se describe las condiciones específicas para cada polímero:

- Para la poli(4-vinilpiridina) el disolvente empleado fue metanol y el tiempo de reacción de 96 h. La técnica de purificación fue la siguiente: se precipitó el polímero en agua destilada y se lavó repetidas veces con hexano. Se secó en un horno con vacío a 50 °C durante 24 horas. Se procedió a redisolver en metanol y se precipitó en un gran exceso de acetato de etilo frío, obteniéndose un polvo blanco. Se secó en un horno con vacío a 50 °C durante 24 horas. Rendimiento: 85%
- Para la poli(2-vinilpiridina) el disolvente empleado fue metanol y el tiempo de reacción de 96 h. El material resultante se precipitó de hexano, obteniéndose un polvo blanco, el cual fue filtrado y secado en estufa con vacío a 50 °C durante 24 h. Rendimiento: 32 %
- Para el poli(2-dimetilamino etil metacrilato) el disolvente empleado fue benceno y el tiempo de reacción de 21 h. El material resultante se precipitó en hexano y se redisolvió en benceno y fue liofilizado en un equipo semejante al que describe Rodríguez [4]. Rendimiento: 80%

TECNICA GENERAL DE LA SINTESIS DE LOS POLIMEROS VIA ANIONICA

La técnica de preparación de los polímeros vía aniónica se compone de dos etapas:

- I. Preparación del Iniciador.
- II. Polimerización del monómero.

I. PREPARACION DEL INICIADOR

En un matraz de tres bocas de 100 ml se adicionó 75 ml de THF seco, 2.25 g de naftaleno (1.76×10^{-2} moles) y 0.46 g de sodio limpio (2×10^{-2} moles) en atmósfera de nitrógeno seco y con agitación magnética. La reacción duró 12 horas a temperatura ambiente. Una vez concluido este tiempo se adicionó 2.91 g de difenilmetano (1.73×10^{-2} moles) y se dejó por 72 horas a temperatura ambiente en atmósfera inerte. Concluido este tiempo la solución presentaba una coloración café rojiza. El difenil metiluro de sodio se tituló con acetanilida disuelta en THF seco, para conocer su normalidad.

II. POLIMERIZACION DEL MONOMERO DE LA 2-VINILPIRIDINA.

A un matraz de bola de 500 ml de tres bocas, provisto de una barra magnética, una llave de entrada y otra de salida para nitrógeno, y un tapón de hule colocado en la boca central del matraz, se destiló directamente 300 ml de THF seco. Una vez concluida la destilación se colocó el matraz en un baño de hielo seco/acetona hasta que llegó al equilibrio térmico y se procedió a eliminar las posibles trazas de humedad o restos de materiales que pudieran inhibir al iniciador, empleando precisamente una cantidad adicional de este, hasta que el disolvente adquirió una coloración café obscuro y esta coloración persistió al menos 30 segundos. Se adicionó el monómero de la 2-vinil piridina (20.8 g, 0.198 moles) y 2.45 ml de iniciador con normalidad de 0.0848 N, cantidades estequiométricas que corresponderían a un peso molecular de 10^5 . La solución adquirió un coloración rojiza. Se dejó que la reacción continuara durante 1 hora. Concluido este tiempo se adicionó de 2 a 3 ml de metanol, para terminar la

reacción. Posteriormente se precipitó el polímero empleando un gran exceso de hexano. Se filtró y se secó en un horno con vacío a 40 °C. Rend. 100%.

CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS PRECURSORES.

La caracterización de los polímeros precursores se llevó a cabo empleando técnicas espectroscópicas (FTIR, UV y RMN); análisis elemental (cuantificando los valores porcentuales de carbono, nitrógeno e hidrógeno); viscosimétricas (en dioxano a 25 °C para la poli(2-vinilpiridina) y en etanol a 25 °C para la poli(4-vinilpiridina)); y Cromatografía de Permeación en Gel para la determinación de pesos moleculares (en piridina para el isómero 2 de la poli(vinilpiridina) y N,N dimetilformamida a 40 °C para el resto de los materiales); se utilizó como estándares la poli(2-vinilpiridinas) de distribución de pesos moleculares (Chemical Standards). En la tabla IV se muestran los datos más relevantes de la caracterización como síntesis representativas. En las figuras 3-6 se muestran los espectros de FT-IR y RMN de los polímeros precursores.

TABLA IV

CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS PRECURSORES

POLÍMERO	\bar{M}_{GPC}	$[\eta]$ (ml/g)	\bar{M}_v	T_g (°C)
P(2VP)R	59 300	34.46	64 000	98
P(4VP)R	120 000	23.80	35 740	148
P(2VP)A	300 000	50.00	100 000	102

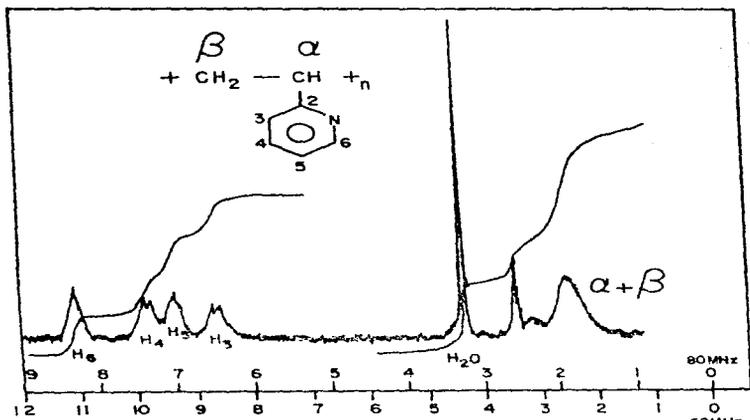


FIG. 3. ESPECTRO DE RMN DE LA POLI(2-VINILPIRIDINA) EN D₆-DMFO A 60°C 60MHz

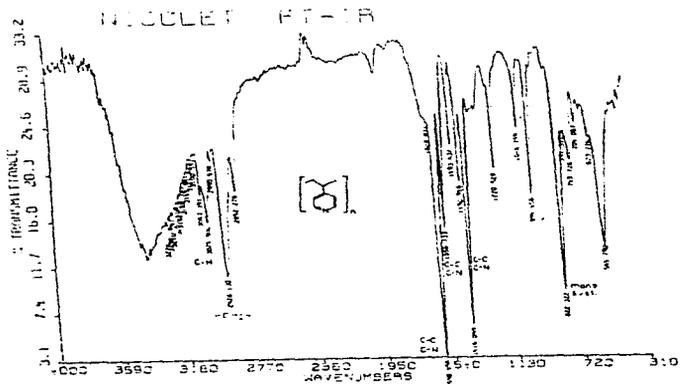


FIG. 4. ESPECTRO DE FT-IR DE LA P(VP)

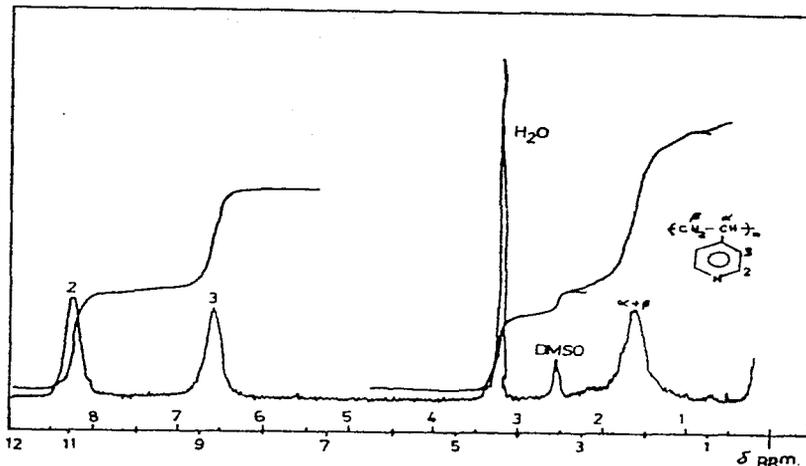


FIG 5. ESPECTRO DE RMN DE LA POLI(4VP)

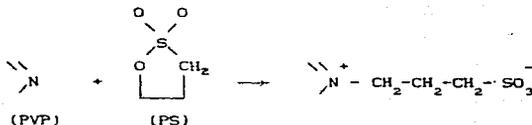
V.2.b REACCION DE CUATERNIZACION SOBRE LOS POLIMEROS PRECURSORES.

La reacción de cuaternización entre las polivinilpiridinas (PVP) y la 1,3 propano sulfona (PS) se realizó siguiendo la ruta general mostrada en el esquema III.

MATERIALES.

Los polimeros fueron secados previo a su uso. El acetonitrilo (Aldrich) bidistilado de CaH_2 y posteriormente destilado de P_2O_5 . El metanol y acetato de etilo fueron reactivos grado analítico (Baker).

ESQUEMA III



TECNICA GENERAL DE CUATERNIZACION.

En un matraz de tres bocas, provisto de un refrigerante, una entrada para nitrogeno, un sistema de adición y un agitador magnético, se mezcló el polímero (2- o 4- vinilpiridina, según sea el caso) en acetonitrilo y se calentó el sistema hasta 60 °C y se permitió que se disolviera completamente el material. Se adicionó la 1,3 propano sultona disuelta en acetonitrilo y se dejó con agitación magnética durante 24 horas a 60 °C y con flujo constante de nitrogeno. El sólido resultante se decantó y se disolvió en metanol; fue precipitado con acetato de etilo frío. El polímero modificado se secó en un horno de vacío a 50 °C durante 24 horas. En la tabla V se muestran las condiciones de síntesis de los copolímeros.

CARACTERIZACION DE LOS COPOLIMEROS

La estructura de los polímeros modificados, fue determinada por FTIR, empleando KBr como agente dispersante, por UV empleando 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) como disolvente. Análisis Elemental determinando los valores porcentuales de carbono, nitrógeno, azufre e hidrogeno y Cromatografía de Permeación en Gel empleando DMF a 40 °C empleando un conjunto de tres columnas de μ -styragel y estándares de la 2-vinilpiridina. Los resultados se muestran en las tablas VI a la VIII.

TABLA V

CONDICIONES DE SINTESIS DE LOS COPOLIMEROS

P(2VP)

Material	X_{teo}	[Mo] mol/l	[PS] mol/l	[Mo]/[PS]	Rendimiento %
1-2	5	1.14	0.058	19.70	79
2-2	10	1.14	0.114	9.97	84
3-2	20	1.00	0.220	4.55	81
4-2	40	1.00	0.440	2.27	63
5-2	80	1.00	0.880	1.14	70

X_{teo} es el grado de cuaternización teórico (en % en mol)

P(4VP)

Material	X_{teo}	[Mo] mol/l	[PS] mol/l	[Mo]/[PS]	Rendimiento %
1-4	5	1.14	0.057	20	84
2-4	10	1.14	0.114	10	85
3-4	40	1.43	0.629	2.27	70
4-4	80	1.90	1.672	1.14	69

X_{teo} es el grado de cuaternización teórico (en % en mol).

TABLA VI

DETERMINACIÓN DEL GRADO DE CUATERNIZACIÓN POR ANALISIS ELEMENTAL

P(2VP)

X_{TEO}	%S/%C	% H ₂ O	(%S/%C) _{CORREGIDO}	X_{EX}
5	0.023	2.09	0.022	5.2
10	0.049	11.05	0.040	10.9
20	0.052	5.86	0.069	19.4
40	0.067	6.27	0.066	18.6
100	0.268	14.80	0.268	100.7

P(4VP)

X_{TEO}	%S/%C	% H ₂ O	(%S/%C) _{CORREGIDO}	X_{EX}
3	0.0149	9.18	0.0135	3.6
5	0.0200	3.59	0.0199	5.3
10	0.0350	7.86	0.0350	8.8
100	0.2710	17.00	0.2730	103.0

TABLA VII

DETERMINACION DEL GRADO DE CUATERNIZACION POR RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR
P(2VP) P(4VP)

MATERIAL	X _{TEO}	X _{CALC}
P(2VP)	0	0
1-2	5	26.50
2-2	10	8.40
3-2	20	26.30
4-2	40	33.25
5-2	100	99.41

X GRADO DE CUATERNIZACION EN X
MOLAR

MATERIAL	X _{TEO}	X _{CALC}
P(4VP)	0	0
1-4	3	-
2-4	5	22.69
3-4	7	13.23
4-4	10	15.87
5-4	100	100.30

X GRADO DE CUATERNIZACION EN X
MOLAR

TABLA VIII

PESOS MOLECULARES DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL

MATERIAL	X ^a	V _e ^b (ml)	M _w ^c GPC	M _w ^c TEO	[η] ^{25°C} DMSO (dl/g)	[η] ^{25°C} TFE (dl/g)
P(2VP)	0	20.40	27000	27000	0.172	0.478
P(2VP)	5	19.72	34700	28500	0.170	0.438
P(2VP)	10	20.25	29000	30157	0.166	0.526
P(2VP)	20	20.50	26000	33330	--	--
P(2VP)	40	23.10	5400	39673	--	--
P(4VP)	0	20.10	32000	24000	0.207	0.462
P(4VP)	5	-- ^d	---	28500	--	0.453
P(4VP)	10	-- ^d	---	30157	0.206	0.460

- a. X es el grado de cuaternización en X en mol.
 b. Determinado en DMF a 40°C y flujo de 1 ml/min.
 c. Determinado con respecto a los estándares de la P(2VP).
 d. Mal resultado por su solubilidad limitada en DMF.

Las propiedades térmicas de los copolímeros fueron determinadas en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC Perkin Elmer Modelo IV) y la estabilidad térmica fue determinada por Termogravimetría (Termobalanza Dupont modelo TGA-951). Ver el siguiente capítulo.

V.3. DETERMINACION DE PROPIEDADES EN LOS MATERIALES SINTETIZADOS.

En esta seccion se describe la parte experimental de la determinación de propiedades de los materiales sintetizados. Se dividirá en tres partes dependiendo del tipo de propiedades a determinar, como son:

- V.3.1 Propiedades en Solución: determinación de viscosidades intrínsecas y constantes de Huggins.
- V.3.2 Propiedades Térmicas: determinación de temperaturas de transición vítreas y estabilidad térmica
- V.3.3 Propiedades Dieléctricas: determinación de conductividades, impedancias, capacitancias y constantes dieléctricas como función de la temperatura y la frecuencia.

V.3.1 PROPIEDADES EN SOLUCION

Para la determinación de propiedades en solución se siguió la siguiente técnica general.

Las viscosidades intrínsecas fueron determinadas en un viscosímetro tipo Ubbelohde modificado. Se pesó cuidadosamente el copolímero bajo estudio, el cual fue secado al menos 24 horas previo a su uso, colocada la muestra en un matraz aforado de 10 ml, disuelto en el disolvente orgánico o en agua destilada, según sea el caso, y aforado a la temperatura a la cual se determinaría la viscosidad. Se filtró la solución empleando filtros de Millipore y finalmente se adicionó al viscosímetro 7 mililitros de la solución empleando una pipeta de 10 mililitros. Las mediciones del tiempo de flujo se realizaron una vez que el sistema había alcanzado el equilibrio térmico y cada medición fue el promedio de al menos 10 lecturas. Posteriormente fue adicionándose 2 mililitros del disolvente utilizado, empleándose en este caso pipetas de 2 ml, a fin de obtener una nueva concentración y se repitió el proceso de medición. Se analizaron en promedio 5 concentraciones diferentes del mismo material. La temperatura del viscosímetro fue controlada con un baño de circulación forzada con control de temperatura de ± 0.01 °C (Neslab Modelo RTE 220). Los resultados serán mostrados en el siguiente capítulo.

V.3.2 PROPIEDADES TERMICAS.

Las propiedades térmicas de los materiales sintetizados fueron determinados principalmente por dos técnicas, las cuales fueron:

V.3.2.a Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

V.3.2.b Termogravimetría.

V.3.2.a CALORIMETRIA DE BARRIDO DIFERENCIAL.

Las propiedades térmicas de los materiales fueron determinadas en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC Perkin Elmer Modelo IV). El equipo fue calibrado con indio de alta pureza (99.99% de pureza) y se registró una temperatura de fusión de 156.6 ± 0.5 °C. Se determinó para las muestras sintetizadas, principalmente, su temperatura de transición vítrea, T_g . La técnica fue estandarizada para cada homopolímero y copolímero de la siguiente forma: se reporta la T_g obtenida después de dos corridas bajo las siguientes condiciones experimentales: la velocidad de calentamiento de 10 °C/min, con una sensibilidad de 10 mcal/min, una velocidad de la carta del graficador de 10 mm/min y un flujo de nitrógeno de 30 ml/min. Con la primera corrida se elimina el agua de los materiales, calentándolos hasta 150 °C y dejándolos durante 10 minutos a esta temperatura. En la segunda corrida se determina la T_g , como el valor medio ($\Delta C_p/2$) entre la línea base de la fase vítrea y la línea base de la fase hulsosa. La cantidad de la muestra fue de 8 a 25 mg, pesada en una microbalanza (Perkin Elmer) y colocada en paneles de aluminio y selladas con una prensa especial de Perkin Elmer. Los resultados son mostrados y discutidos en el siguiente capítulo.

V.3.2.b TERMOGRAVIMETRIA.

La estabilidad térmica de los materiales sintetizados fue determinada por Termogravimetría empleando una Termobalanza Dupont TGA-951. El método seleccionado fue el sugerido por Jeffrey (4), que nos proporciona un criterio cualitativo de la estabilidad de los materiales según sea su porcentaje de volátiles. Así, se detecta la temperatura a la cual se inicia la descomposición o eliminación de volátiles. Las temperaturas

consideradas son aquellas en las que se descomponen el 10%, 25% y 50% del material original. La cantidad de muestra empleada fue de 3 a 8 mg. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. Los resultados se muestran en el siguiente capítulo.

V.3.3 PROPIEDADES DIELECTRICAS.

La tecnica de medicion de propiedades dieléctricas consiste de cuatro etapas, que se describen a continuacion:

V.3.3.a Preparacion de las soluciones sólidas.

V.3.3.b Colocacion de los electrodos.

V.3.3.c Descripcion de la celda de medición y accesorios.

V.3.3.d Mediciones Dielectricas

V.3.3.a Preparacion de las soluciones sólidas.

MATERIALES

Los polimeros zwitteriónicos derivados del ácido metacrilico (PMES, PMPS y PMBS, ver esquema I arriba) fueron secados previo a su uso en un horno de vacio y almacenados en un desecador. Las sales empleadas fueron NaI (Baker), tetrafenilborato de sodio (BPh_4Na) y $LiClO_4$. Las dos últimas fueron compradas a Aldrich y todas utilizadas sin posterior purificación.

TECNICA DE PREPARACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS.

Las soluciones fueron obtenidas de sus respectivas mezclas de polimero zwitterionico, sal y agua destilada, se permitio que la solucion fuera homogenea dejandola agitar en un vibrador o en un baño de ultrasonido a temperatura ambiente. La soluciones solidas fueron recuperadas por liofilizacion (freeze-drying), empleando un equipo similar al que describe Rodriguez [5]. Secadas durante 24 horas a 60°C con una presión de 10^{-2} torrs, y guardadas en un desecador. La formación de soluciones homogeneas fue corroboradas por Rayos X (WAXS) empleando el metodo de polvos en un Difractómetro Siemens D-500 y con el tipo de radiación del $Cu K_{\alpha 1}$ y barrido en el intervalo de 2θ entre 2° a 70°, bajo condiciones de 35 KV y 30 mA

con una velocidad de barrido de 1-/min. El estudio del comportamiento térmico de las soluciones sólidas fue realizado en un equipo Perkin Elmer Modelo 2C acoplado con un microcomputadora. Los resultados se mostrarán en el siguiente capítulo.

Se pesó de 128 a 200 mg del material resultante en forma de polvo y se colocó en un pastillador provisto de entrada para vacío y presionado a 3 Ton/cm² durante 20-25 minutos. La pastilla así preparada fue de ϕ 1 mm y de 10 mm de diámetro. Su factor geométrico, definido como la razón del grosor al diámetro de la pastilla, fue de 0.15 cm⁻¹.

V.3.3.b Colocación de los electrodos.

La pastilla se cubrió por sus dos caras con pintura de plata del tipo electroconductiva (D-550 de la marca Dolite) y se emplearon laminillas de oro adheridas a la muestra con pintura de plata adicional, los cuales fueron finalmente amarrados a los alambres de platino de la celda (ver descripción abajo) con electrodos de oro con ayuda de la pintura de plata. El arreglo de la celda dieléctrica puede describirse de la siguiente forma:

plata/ polímero electrolito/plata

V.3.3.c Descripción de la celda de medición y accesorios.

En el estudio del comportamiento dieléctrico de los materiales es común obtener la información de carácter eléctrico en función de la temperatura. En este sentido es fácil darse cuenta de la necesidad de un buen control de temperatura y, frecuentemente, de la atmósfera en la cual esté inmersa la muestra bajo estudio. De aquí la necesidad de contar con una celda o portamuestras, con la versatilidad necesaria para un buen control de la temperatura y de la atmósfera a la que esté expuesta la muestra durante el experimento. En la figura (6) se muestra el esquema del sistema utilizado.

Las características de la celda empleada son las siguientes: permite el intercambio de gases o el mantenimiento de condiciones de vacío, en la cámara que alberga la muestra. La celda está construida de vidrio Pyrex. La parte principal es una estructura que termina en un vástago, al final del

cual se monta la muestra que va a ser caracterizada. La estructura sirve de sostén para dos electrodos y un termopar, el cual está colocado a una distancia no mayor de 10 milímetros de la muestra. La capsula de vidrio, o contenedor, que forma la celda tiene dos llaves de paso a través de las cuales se hace el intercambio de gases, o el vacío, dentro del contenedor. Los electrodos son dos alambres de cobre unidos a dos pequeños trozos de platino u oro (≈ 3 cm de largo y ≈ 0.5 mm de diámetro) que atraviezan la pared del vástago y sirven de contactos para colocar los electrodos de la muestra. La longitud de la celda es de aproximadamente 30 cm. En la figura (7) se muestra el esquema simplificado de la celda.

La celda se introduce en un horno horizontal con control de temperatura de ± 1 °C. El horno fue diseñado para ser empleado en el estudio de estos materiales. Consiste de un tubo de vidrio Pyrex totalmente cubierto por lámina de aluminio de 0.2 mm de espesor. El tubo está cerrado por tapas de

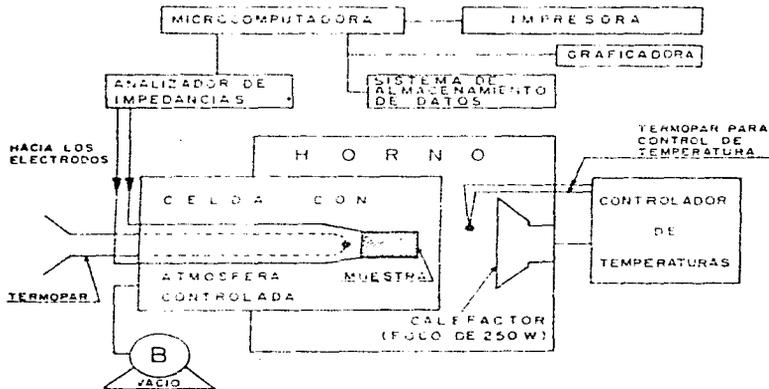


FIG. 6. REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL SISTEMA EMPLEADO

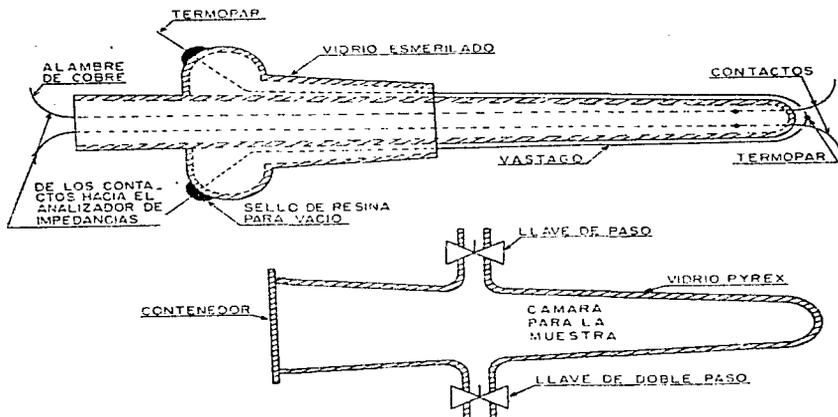


FIG 7. REPRESENTACION DE LA CELDA EMPLEADA

madera que sirven de sosten a la celda y al elemento calefactor, que es un foco de 250 watts. El controlador de temperatura que se utilizó es una versión modificada del controlador diseñado por E. Cabrera y colaboradores [7].

V. 3.3.d Mediciones Dieléctricas.

Para realizar las mediciones dieléctricas de las muestras bajo estudio fueron tratadas térmicamente, dejándolas en el sistema descrito anteriormente, al menos 12 h en vacío y a 50 °C para eliminar restos de humedad que pudieron absorber durante su montaje. Las mediciones dieléctricas se realizaron en un analizador de mediciones de impedancia

Hewlett Packard 4192 HPLF acoplado a una computadora HP 85, a un graficador y a una impresora. Las mediciones fueron hechas entre 5 Hz y 13 MHz y el intervalo de temperatura varió dependiendo del sistema bajo estudio. Las mediciones fueron realizadas después de dejarlas suficiente tiempo para su estabilización (de 20 a 30 min en cada ocasión) y fueron hechas en vacío empleando una bomba mecánica que produjo un vacío de 10^{-2} torr. El voltaje empleado fue de 0.5 V en todos los casos. En el capítulo de resultados se mostrarán los datos obtenidos en las mediciones dieléctricas.

BIBLIOGRAFIA.

1. V. M. Monroy and J.C. Galin. *Polymer* 25, 121 (1984); 254 (1984).
2. Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th. Ed. Longman Scientific & Technical. New York (1978).
3. D.D. Perrin and Armarego. Purification Of Laboratory Chemicals. Pergamon Press. Oxford (1980).
4. K.D. Jeffreys. *Brit. Plastics* 36, 88 (1963).
5. R. Rodriguez y L. *Revista de Instrumentacion y Desarrollo* (1989).
6. J. Cardoso y A. Huanosta. *Celda para Caracterizacion Dieléctrica de Materiales de Bajo Punto de Fusión en Atmosfera Controlada*. Aceptada para su publicación en la *Revista de Instrumentacion y Desarrollo*.
7. E. Cabrera, R. Espejel y R. Toca. *Rev. Mex. Fis.* 26 (1980).

CAPITULO VI
RESULTADOS Y DISCUSION

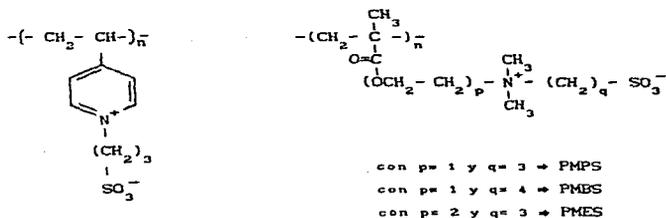
VI. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los materiales estudiados pueden dividirse en dos series, dependiendo de las propiedades analizadas en cada caso (ver esquema 1):

Serie I. Polimeros y Copolimeros Zwitteri6nicos derivados de la 2 y la 4 vinilpiridinas.

Serie II. Polimeros Zwitteri6nicos derivados del 6cido metacrílico.

ESQUEMA I



SERIE I: P(2VPSB) Y P(4VPSB) SERIE II: DERIVADOS DEL 6CIDO METACRILICO
Y SUS RESPECTIVOS COPOLIMEROS

Las propiedades estudiadas en la serie I fueron las propiedades en soluci6n y las propiedades t6rmicas.

Las propiedades estudiadas en la serie II fueron las propiedades diel6ctricas y las propiedades t6rmicas.

VI.1 SINTESIS Y CARACTERIZACION

Los métodos de síntesis propuestos bajo condiciones poco drásticas mencionadas en la parte experimental, permiten obtener copolímeros sin ninguna degradación química aparente cuando fueron caracterizados por GPC, aunque los datos obtenidos no son aun concluyentes. Estos resultados pueden ser diferentes a aquellos presentados para altos grados de cuaternización en donde hay un efecto aparente de degradación [3].

La modificación química de los polímeros precursores, P(4VP) Y P(2VP), fue determinada por la presencia de dos bandas intensas correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo sulfonato (SO_3^-) en su espectro de infra-rojo. Las vibraciones simétricas del grupo S=O fueron localizadas en el intervalo de $1038-1041 \text{ cm}^{-1}$, mientras que la vibración asimétrica fue determinada en el intervalo de $1190-1203 \text{ cm}^{-1}$. Cualitativamente fue observado que la intensidad de estas bandas se incrementaba como una función directa del grado de cuaternización.

Los espectros de ultravioleta para los copolímeros zwitteriónicos presentan dos bandas características de los derivados de la vinilpiridina a $197-205 \text{ nm}$ y a $258-269 \text{ nm}$ empleando como disolvente trifluoroetano. En el caso del homopolímero sulfobetáico derivada de la P(4VP), se observó una tercera banda en 229 nm y está reportado en la literatura que la presencia de esta tercera banda de alta absorptividad en 229 nm , es debido a la alta simetría del cromóforo [3]. La importancia analítica de esta banda es que podría en principio servir para cuantificar los grupos zwitteriónicos incorporados en ese isómero. Utilizando el polímero 100% cuaternizado como material estándar y el 2,2,2 trifluoroetano como disolvente común a todos los copolímeros, se obtuvo la curva de calibración empleando la banda correspondiente a 229 nm , que se comportó según la ecuación lineal de Lambert y Beer ($R^2(6) = 0.998$). Fueron realizados varios intentos para cuantificar la presencia de grupos zwitteriónicos, sin embargo, la presencia de hombros e incluso la ausencia de esta banda a bajos grados de cuaternización, impidió una determinación precisa. Posiblemente esta transición electrónica sea una manifestación de la presencia de agregados moleculares cuando se tienen copolímeros de alta densidad de grupos zwitteriónicos [280].

Con respecto a los datos calorimétricos, los valores de las temperaturas de transición (T_g) para los homopolímeros con contenidos iónicos de 100% para la P(4VP) y del 60% en adelante para la P(2VP), no pudieron ser medidos debido a la descomposición de las muestras arriba de 250 °C. La dependencia de la T_g como función del contenido de grupos zwitteriónicos es una clara indicación de las interacciones de los grupos iónicos, los cuales pueden posiblemente inducir a la formación de multipletes, cumulos y dominio de interacciones hidrofílicas. Ya que los resultados de este análisis fueron de particular importancia, serán tratados en la sección de propiedades térmicas.

Las mediciones viscosimétricas, tanto en disolventes orgánicos como inorgánicos, proporcionan la información requerida para evaluar las propiedades en solución diluida y pesos moleculares. Para los polímeros precursores empleados en los estudios de solución diluida, los pesos moleculares promedio viscosimétricos (M_v) fueron de 27,000 y 24,000 y de 33,200 y 32,000 determinados por GPC para los isómeros 2 y 4, respectivamente. Además, fueron sintetizados polímeros del isómero 2, por técnicas aniónicas, con pesos moleculares viscosimétricos de 1×10^5 y de 165,000 y 235,000 determinados por GPC. Un análisis más amplio sobre las propiedades en solución diluida serán discutidos en una sección posterior.

El uso de resonancia magnética protónica fue valioso, no solo en la elucidación de la estructura de los copolímeros, sino también en la determinación cuantitativa de los grupos zwitteriónicos. Fue posible caracterizarlos considerando dos regiones en el espectro. La primera, entre 6.5 y 8.30 ppm, zona donde se obtuvieron las señales correspondientes a los protones piridínicos. El multiplete obtenido en esta región integraba para ocho protones (llamaremos a este valor A): cuatro protones de la piridina (y) y cuatro para la piridina cuaternizada (x). La segunda región a oito campo fue considerada de 0 a 2.5 ppm, en donde se localizan las señales debidas a los protones provenientes de carbono saturado (B): siete protones correspondientes a la vinilpiridina cuaternizada y tres a la vinil piridina. Considerando la estequiometría del copolímero se propuso el sistema de ecuaciones siguiente para determinar el grado de cuaternización.

$$2x + 2y = A$$

$$7x + 3y = B$$

donde x es la medida del grado de cuaternización en % en mol.

En la tabla I se muestra los resultados obtenidos por esta técnica. Es claro de esta tabla que los resultados experimentales para los copolímeros

TABLA I
COMPARACION DE RESULTADOS ENTRE RMN Y ANALISIS ELEMENTAL

POLIMERO	X _{TEO}	X ^{a, b} _{RHN}	X ^a _{AE}	X DESVIACION ABSOLUTA	
				RHN	AE
P(4VP)	0	0	0	-	-
P(4VP)	3	-	3.59	-	0.59
P(4VP)	5	22.69	5.34	17.69	0.34
P(4VP)	7	13.23	-	6.23	-
P(4VP)	10	15.87	8.85	5.87	1.15
P(4VP)	100	100.80 ^c	103.00	0.80	3.00
P(2VP)	0	0	0	-	-
P(2VP)	5	26.50	5.92	21.50	0.92
P(2VP)	10	8.40	10.99	1.60	0.99
P(2VP)	20	26.30	19.64	6.30	0.36
P(2VP)	40	33.25	18.66	6.75	21.38
P(2VP)	100	99.41 ^c	100.80	0.69	0.80

a: X significa X en mol de grupos zwitteriónicos. b: determinado en d-DMSO a temperatura ambiente. c: en 0.8M NaCl.

de bajo grado de cuaternización no fueron confiables, atribuible a la imprecisión que proporciona la técnica de RMN (errores de ± 10%).

La técnica de análisis elemental parece ser que es la técnica más adecuada en la determinación de la estructura química, especialmente a bajos niveles de cuaternización. Una buena concordancia fue obtenida entre los grados de cuaternización teóricos y los datos obtenidos con análisis elemental hasta valores del 20% en el grado de cuaternización, con una

desviación máxima del 3% (ver tabla I). Para valores superiores, los porcentajes de cuaternización resultantes fueron menores a los esperados, de acuerdo a las condiciones estequiométricas fijadas inicialmente. Esto se muestra para el caso correspondiente al 40%. Este resultado implica dos posibles causas: por un lado, las condiciones poco drásticas que fueron utilizadas para evitar una degradación de la cadena durante la reacción de cuaternización, pero al mismo tiempo se impidió la completa introducción de los grupos iónicos y, por el otro lado, los efectos estéricos y electrostáticos pudieron inhibir la adición de más grupos zwitteriónicos cuando la proporción de estos grupos que ya se había incorporado era relativamente alta. Este argumento parece ser confirmado por el hecho de que la inhibición en la reacción de cuaternización de la P(2VP) fue más extensa que para su correspondiente isómero 4, ya que existe un impedimento estérico del primero con la cadena principal, según lo propone el modelo de Boucher [4] para reacciones intramoleculares con introducción de grupos iónicos.

VI.2 PROPIEDADES TERMICAS.

Las propiedades térmicas estudiadas en las series I y II fueron las obtenidas por las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC) y la de Termogravimetría (TG).

VI.2.a. Calorimetría Diferencial de Barrido

Los experimentos de DSC muestran que todos los materiales homopoliméricos zwitteriónicos presentan una decoloración amarillenta irreversible y posible modificación estructural a temperaturas superiores a 260 °C y solamente dos muestras presentaron una Tg perfectamente definida la PMES a 140 °C y la PMBS A 257 °C. Las temperaturas de transición vítrea que se reportan son sistemáticamente las de la segunda corrida, para eliminar cualquier interferencia con la humedad que han absorbido los materiales durante la preparación de las muestras para su análisis térmico.

Los resultados experimentales se encuentran graficados en la figura (1), donde se presenta la variación de la temperatura de transición vítrea del copolímero con respecto al contenido de grupos zwitteriónicos o grado

de cuaternización. Estos experimentos se realizaron para los copolímeros de la serie I.

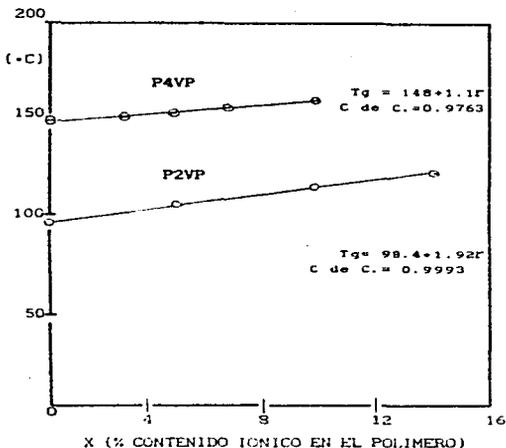


FIG. 1. VARIACION DE LA TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA CON EL CONTENIDO ZWITTERIONICO, PARA LOS COPOLIMEROS DE LA P2VP (O) Y P4VP (●).

Como puede observarse, las Tg de los copolímeros derivados de la poli(2-vinilpiridinas) (P2VP) son menores que las correspondientes a los derivados de la P4VP. Sin embargo, el aumento de la Tg con el contenido iónico es mayor en los derivados de la P2VP, ya que esta curva posee una pendiente mayor. Una interacción más fuerte del grupo piridinico con la cadena principal de la macromolécula en la P2VP puede propiciar una menor energía cohesiva y una configuración espacial con un alto grado de asimetría electrónica local, que se manifiesta en una movilidad intramolecular mayor y una Tg menor con respecto a la P4VP. En ésta última, el átomo de nitrógeno se encuentra en una posición simétrica con respecto a

la cadena, lo que trae como consecuencia un mayor ordenamiento espacial y una mayor distribución electrónica y por consiguiente una energía cohesiva mayor. En conjunto, estas características inducen una mayor rigidez en la P4VP y por lo tanto, una mayor Tg. Así mismo, una evidencia en favor de la mayor simetría en la poli(4-vinilpiridina) lo muestra los espectros electrónicos obtenidos por la técnica espectroscópica de UV que presentan una banda adicional solamente para el caso de la P4VPSB en 229 nm con alta absorptividad ($\epsilon = 6750 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) atribuible a la alta simetría del cromóforo [3].

La modificación de estos polímeros precursores por reacción de cuaternización afecta en un grado considerablemente mayor a la P2VP, en contraste con un pequeño efecto de la P4VP. Estas observaciones están en estrecha relación con materiales poliméricos a los cuales se les han introducido grupos iónicos y una medida de la interacción de la cadena polimérica con estos grupos iónicos ha sido considerada como la diferencia de Tg como función del contenido iónico (ΔT_g) [5]. Así la ΔT_g para la P2VP y la P4VP es de 20°C y 9°C, respectivamente, para igual incremento de grupos zwitteriónicos (de 0 a 10%) mostrando una mayor interacción en la P2VP al incrementar el grado de cuaternización. Tsutsui [6] y Kremer [7] reportaron que la Tg de materiales anfóliticos del tipo de los ionenos se incrementaba cuando se incrementaba el número de centros iónicos por unidad de volumen (densidad iónica), en perfecta concordancia con nuestros resultados.

Hay una evidencia adicional de que los grupos zwitteriónicos pueden formar cúmulos o "clusters", resultado de la interacción de tipo atractiva entre estos grupos iónicos de la misma cadena o de diferentes cadenas, llegando a formar una red con entrelazamientos formados por estos cúmulos. En efecto, estudios realizados por Castaño y colaboradores [8] por microscopía electrónica de transmisión en muestras sólidas de estos materiales, parecen coincidir en la formación de aglomerados y cúmulos. Esto confirma la existencia de un elevado grado de interacciones dipolo-dipolo entre los grupos zwitteriónicos y su dependencia con la concentración de éstos. Estas interacciones propician la disminución en la movilidad de las cadenas poliméricas al formar estructuras o cúmulos de estos grupos sulfobetainicos.

Es interesante el hecho de que en los dos casos estudiados de los copolímeros zwitteriónicos, la variación de la Tg con el grado de cuaternización es una relación lineal a bajos grados de contenido zwitteriónico (<20%). Este mismo efecto ha sido observado en ionómeros, en particular en copolímeros al azar estireno-4 vinilpiridina [9] hasta una relación molar de 9% de grupos iónicos y en copolímeros al azar de acrilato de etilo-sulfonatopropilbetaina hasta una relación en peso del monómero betainico del 32% [10]. Este último caso fue interpretado como un comportamiento semejante a los ionómeros, debido a las asociaciones de segmentos dipolares en multipletes. Estos sistemas mostraron que a mayores contenidos zwitteriónicos en los copolímeros de acrilatos, el comportamiento se ajustó mejor al modelo de Couchman [10].

1.2.b. Termogravimetría

El análisis termogravimétrico de los homo- y copolímeros zwitteriónicos mostró los siguientes resultados, basándose en la técnica propuesta por Jeffreys [11], la cual da una estimación cualitativa de la estabilidad térmica de los materiales sintetizados. Se reportaron los siguientes datos, en la forma que lo sugirió Jeffrey:

- a. La temperatura a la cual se inicia la descomposición (T_i).
- b. Las temperaturas a las cuales se descomponen el 25% y el 50% del material inicial ($T_{25\%}$ y $T_{50\%}$ respectivamente).
- c. El porcentaje de material remanente al terminar el calentamiento a la temperatura de 500°C en todos los casos) (% T_r).

La figura (2) muestra la temperatura de descomposición como función del contenido de grupos zwitteriónicos. Como puede observarse los polímeros precursores P2VP y P4VP presentan los valores más altos en su temperatura de descomposición y estos decrecen conforme aumenta el contenido de grupos zwitteriónicos incorporados al polímero. Como fue analizado, la temperatura de transición vítrea en ambos homopolímeros precursores es una indicación de la mayor energía cohesiva para la P4VP. Estas curvas proporcionan información de la estabilidad y la fuerza de la energía de enlace que une a los grupos piridínicos y sulfobetáinicos y da una estimación de la fuerza de los agregados.

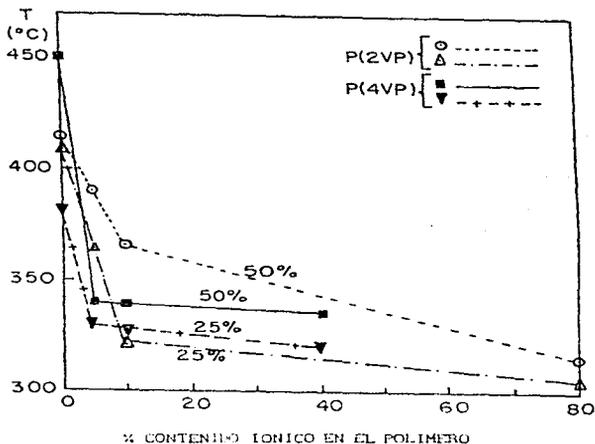


FIG 2. TEMPERATURA DE DESCOMPOSICION COMO FUNCION DEL CONTENIDO DE GRUPOS ZWITTERIÖNICOS

Los copolímeros derivados de la P4VP se descompusieron en un intervalo de temperaturas pequeño. En contraste los copolímeros derivados de la P2VP mostraron un intervalo más amplio de descomposición y también una mayor dependencia de la temperatura de descomposición con el contenido de grupos zwitteriönicos. Es interesante observar el comportamiento a bajos niveles de cuaternización. Los copolímeros de la P2VP presentaron una mejor estabilidad, indicando la presencia de cúmulos o agregados más estables. Una de las posibles razones para explicar este comportamiento es la diferencia de interacciones intra- e intermoleculares entre ambos isómeros. En la P2VP los grupos zwitteriönicos interactúan directamente con la cadena principal, debido a la posición del nitrógeno, y puede causar una expansión en la cadena con el fin de evitar las repulsiones entre estas dos partes del polímero, adoptando una conformación desprotegida para los grupos

zwitteriónicos. Esta conformación puede favorecer el incremento de las interacciones dipolo-dipolo intra- e intermoleculares con otros grupos iónicos, de tal forma que se propicie la formación de cumulos más estables.

La estabilidad termica decrece más pronunciadamente para el caso de la P2VP que para el de la P4VP en la región de altos contenidos iónicos, indicando la dificultad asociada con la introducción posterior de grupos sulfobetaina cuando el contenido iónico es relativamente alto. Es también posible que los agregados formados a altos contenidos iónicos inhiban la introducción de grupos iónicos adicionales. Esto se refleja en la pobre estabilidad en el intervalo de 60 al 80 % de contenido iónico.

En el caso de los homopolimeros zwitteriónicos se observaron los siguientes resultados que se muestran en la tabla III.

TABLA III
ESTABILIDAD TERMICA DE LOS HOMOPOLIMEROS ZWITTERIONICOS*

POLIMERO	T ₁ ^b (°C)	T _{25%} ^b (°C)	T _{50%} ^b (°C)	% _{500-c}
PMPS	315	355	375	5.90
PMBS	310	325	350	10.80
PMES	300	310	340	14.00
P4VPSB	325	345	380	30.00
P2VPSB	255	275	315	13.50

a Condiciones Experimentales: v = 10°C/min en Nitrógeno.

b Temperaturas obtenidas con una exactitud de ± 3 °C

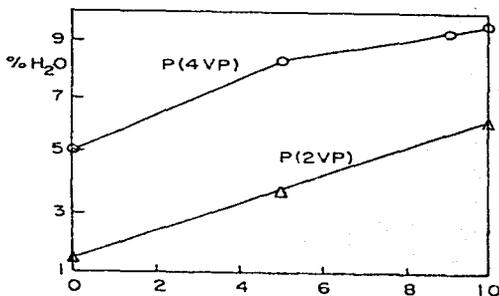
Estos datos están de acuerdo con los resultados obtenidos por Liaw y Lee [12]. Ellos estudiaron la estabilidad de un polimero con estructura del tipo PMPS en dos atmósferas diferentes (nitrógeno y aire). En atmósfera de nitrógeno se observaron dos etapas de descomposición que muestran dos picos a 380°C y 490°C. En la primera etapa, la pérdida de peso se inicia a 322°C

y continúa hasta 420°C con una pérdida de peso del 70%. La segunda etapa se completa hasta 540°C con una pérdida de peso de 25% y muestra una velocidad máxima de descomposición a 490°C. El porcentaje remanente a 800°C fue del 5% comparado con el 5.80% en nuestro caso. La temperatura inicial reportada en nuestros experimentos es de 315°C comparada con 322°C a igualdad de condiciones de velocidad y flujo de nitrógeno. Sin embargo, los pesos de las muestras fueron diferentes (5 mg en su trabajo y 2 mg en nuestro caso), teniendo como consecuencia un desplazamiento de temperaturas a mayores valores conforme aumenta el peso de la muestra. También hay que considerar la exactitud del método que, en el mejor de los casos, es del 3% [13].

La absorción de agua por las muestras se incrementa conforme se van incorporando los grupos zwitteriónicos en la cadena polimérica, reflejando el efecto hidrofílico esperado, asociado con una mayor densidad de carga [2]. Este efecto se muestra en la figura (3). Se observa que este efecto de higroscopia es más importante para los copolímeros derivados de la P4VP. Este es un resultado esperado, ya que la configuración simétrica existente en estos copolímeros puede coordinar una mayor cantidad de moléculas de agua, en comparación con los copolímeros derivados de la P2VP.

Un cálculo muy simplista que considera el agua vaporizable por unidad monomérica obtenida por TGA, determina un promedio de 2.4 moléculas de agua/unidad monomérica para el caso de la P4VPSE, de 1.5 para el caso de PMPS y de 1.75 para el caso de PMLS. Si se comparan estos resultados con los datos de Galin [2], obtenidos por DSC para el agua congelable (agua que interactúa fuertemente con la matriz polimérica), él calcula valores superiores para estos sistemas del orden de 4 moléculas de agua/unidad monomérica de PMLS, indicando que las moléculas de agua por unidad monomérica determinadas por Tg no contabiliza el número total de moléculas de agua que solvatan al material, provocando que las moléculas de agua remanentes presenten un efecto plastificante en los materiales, como fue observado por DSC (ver adelante).que.

Debe hacerse notar que la presencia del agua en los polímeros zwitteriónicos puede abatir en gran proporción la Tg, por el efecto de plastificación, además que se modifican las interacciones específicas del zwitterión solvatado [2].



%; CONTENIDO IONICO EN EL POLIMERO

FIG 3. PORCENTAJE DEL CONTENIDO DE AGUA EN LOS COPOLIMEROS ZWITTERIONICOS

La serie II fue elegida para estudiar el efecto de sales inorgánicas en sus propiedades térmicas y dieléctricas. Las sales empleadas fueron perclorato de litio (LiClO_4), yoduro de sodio (NaI) y tetrafenilborato de sodio (NaBPh_4). Este último en diferentes proporciones que fueron de 0.2 a 1M.

En la figura (4) se muestran los resultados experimentales sobre el efecto de la T_g como función de la concentración molar de la sal (NaBPh_4) para el sistema PMBS. Como puede observarse, la relación es lineal ascendente con un incremento de T_g (ΔT_g) de 15°C en el intervalo de 0.2 a 1.0 en la relación $[\text{NaBPh}_4]/[\text{PMBS}]$.

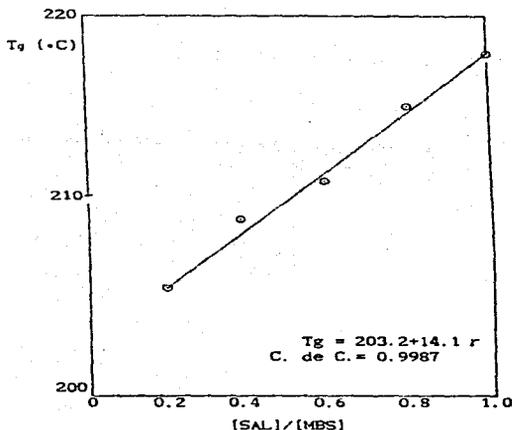


FIG 4. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LA SAL (N_2BPh_4) EN LA T_g PARA EL SISTEMA PMBS.

El incremento de la T_g con la concentración de sales 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. Por otra parte el ligero incremento en la ΔT_g de 15°C en el intervalo total de composiciones sugiere que las interacciones específicas entre el zwitterión y la sal son realmente débiles. Estas observaciones están de acuerdo con las reportadas por Gallin [2], quien estudió el sistema PMES- $LiClO_4$, encontrando una ΔT_g de solamente 10°C cuando la concentración de sal cambio de 0 a 1M. Nagaoka y colaboradores [14] reportan ΔT_g de 20°C cuando el cambio en la concentración de la sal fue de 0 a 0.1M en un sistema de copolímeros de (dimetilsiloxano-óxido de etileno)- $LiClO_4$ y hace alusión que en el caso del poli(óxido de propileno)- $LiClO_4$, el ΔT_g es de 50 °C para el mismo cambio de concentración, asociando este hecho al poder

de solvatación de los grupos éter.

Un aspecto interesante en la evaluación de la homogeneidad en la formación de la solución sólida polímero-sal empleando la técnica de DSC, es la determinación de la anchura de la transición vítrea (ΔT) determinada como la intersección de la tangente al punto de inflexión del termograma (el cual es muy próximo a la T_g) con la extrapolación de la línea base de la fase vítrea y la línea base de la fase elastomérica. En la tabla IV se presentan los datos experimentales para la serie PMBS- NaBPh_4 , considerando también los valores de ΔC_p alrededor de la T_g .

TABLA IV
 ΔT Y ΔC_p ALREDEDOR DE LA T_g

$\frac{[\text{NaBPh}_4]}{[\text{MBS}]}$	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	ΔC_p ($\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1}$)
0.2	20.01	0.216
0.4	23.72	0.191
0.6	21.82	0.189
0.8	23.20	0.175
1.0	21.11	0.218
PMBS	16.07	--

La anchura de la transición vítrea se incrementa ligeramente cuando se incrementa la concentración de la sal. Esto último puede ser considerado como una medida de la inhomogeneidad en las mezclas de polímero-sal [15]. Finalmente, el incremento en la capacidad calorífica en la T_g (ΔC_p) fue calculada con respecto al peso total de la mezcla. La variación en el ΔC_p con respecto a la composición es completamente despreciable: $\Delta C_p \approx 0.20 \pm 0.01 \text{ J g}^{-1}\text{K}^{-1}$. Este tipo de comportamiento ya ha sido observado en mezclas amorfas de ZnCl_2 /poli(oxipropileno) y la independencia del ΔC_p fue interpretada en términos de la formación de una verdadera solución polímero-sal [15]. Sin embargo, existen controversias para aceptar estos argumentos [2].

En la tabla V se muestran las Tg de la serie II, incluyendo las Tg para las mezclas en una relación molar 1:1 entre el polímero zwitteriónico y la sal, así como sus anchuras en la transición vítrea.

TABLA V
Tg PARA LA SERIE II Y SUS MEZCLAS SALINAS
EN RELACION MOLAR 1:1

MATERIAL	Tg (°C)	ΔT (°C)
PMPS	>250	-
PMBS	257	16.07
PMES	140	14.50
PMPS-NaBPh ₄	-	-
PMPS-NaI	157	22.30
PMBS-BPh ₄	217	21.11
PMBS-NaI	131	35.60
PMBS-LiClO ₄	162	22.60
PMES-BPh ₄	125	27.10

De los datos de la tabla V se puede concluir los siguientes puntos: el efecto de agregar sal al polímero en una proporción de 1:1, es el de incrementar la Tg, con lo cual se incrementa la rigidez de la cadena. Sin embargo, la presencia de agua en el sistema polímero-sal tiene un efecto de plastificante y el efecto es más marcado en el caso de adicionar NaI reflejando la más alta capacidad de solvatación del anión yoduro, comparado con los aniones perchlorato y tetrafenil borato. Aparentemente, el efecto de adicionar la sal es el de neutralizar las cargas, con lo cual disminuye las interacciones dipolo-dipolo de los grupos zwitteriónicos, formando lo que se conoce como formación ión-par entre la sal y los grupos iónicos del polímero. El intervalo de temperaturas en la transición vítrea (ΔT) es un

valor grande para el caso del sistema PMBS-NaI indicando una gran inhomogeneidad en la mezcla, con posibles micro-segregaciones de fase.

Con respecto a la estabilidad térmica de los polimeros y su influencia al adicionar la sal, a pesar de que no se realizó un estudio exhaustivo de las mezclas, las evidencias experimentales obtenidas se presentan en la tabla VI.

TABLA VI

ESTABILIDAD TÉRMICA DE LAS MEZCLAS POLIMERO-SAL EN RELACION MOLAR 1:1

SISTEMA	MASA (g)	T _i (°C)	T _{25°C} (°C)	T _{50°C} (°C)	% T _r ^a	% H ₂ O
PMBS	5.77	310	325	350	12	11
PMBS-BPh ₄	1.46	290	300	320	27	3
PMBS-LiClO ₄	7.54	275	290	310	27	13
PMBS-NaI	9.21	275	300	390	31	11

a. La temperatura final en todos los casos fue de 500°C.

Con los datos disponibles del sistema PMBS-SAL (1:1) se pueden inferir los siguientes resultados: la estabilidad disminuye ligeramente al adicionar la sal, pero esta disminución es independiente de la naturaleza de la sal. La interpretación más plausible es que el polimero tiene una capacidad de solvatar a las sales, casi independientemente de sus energías de red, de tal forma que el material resultante tendrá características similares manifestadas en la estabilidad térmica. Nótese nuevamente el efecto de la cantidad de masa empleada en cada experimento, desplazando las temperaturas hacia valores superiores conforme aumenta la masa. Con respecto a la cantidad de agua que absorbe el material, cuantificándola como agua vaporizable, no hay un efecto apreciable al adicionar la sal, excepto en el caso del tetrafenilborato de sodio, debido posiblemente al gran tamaño del anión que impide que los grupos zwitteriónicos sean

solvatados por el agua.

Fueron realizados experimentos termogravimétricos adicionales con muestras polímero-sal de la serie II, para conocer el tiempo necesario de calentamiento para eliminar al agua vaporizable, mostrando que en un proceso isotérmico de 100°C, se requería de 5-6 minutos para eliminar el total de agua vaporizable, con una exactitud del 2%. La presencia del agua, como fue ya manifestado anteriormente, actúa como plastificante y además influye en la determinación de las propiedades dieléctricas alterando los resultados (ver propiedades dieléctricas).

VI.3 PROPIEDADES EN SOLUCIÓN DILUIDA

Los experimentos que se realizaron para determinar las propiedades en solución diluida en este trabajo abarca exclusivamente a la serie I.

VI.3.a Solubilidad de los copolímeros

Las solubilidades que presentan los copolímeros sulfobetáinicos en disolventes orgánicos y acuosos se muestran en la tabla VII.

La solubilidad de los copolímeros en disolventes orgánicos está restringida a disolventes de altas constantes dieléctricas o con alta capacidad de formación de puentes de hidrógeno (TFE). Los copolímeros fueron insolubles en agua, excepto los copolímeros con alta densidad de carga (>40% de grupos zwitteriónicos para el caso de la P(2VP) y >80% para el caso de la P(4VP)). Estos resultados cualitativos refuerzan lo que ya se ha discutido con respecto a estos dos isómeros de la polivinilpiridina y sus compuestos sulfobetáinicos; esto es, la diferencia de simetría y, por lo tanto, la diferencia de densidades de cargas entre ellos, se manifiestan con una mayor solubilidad en agua para el caso de la P(2VP) y sus correspondientes copolímeros. La solubilidad de estos materiales en soluciones acuosas se promueve cuando se adiciona al agua sales monovalentes o divalentes, como ya fue observado en el caso de los lonenos 3,4 y 6,6, estudiados por Casson y Rambaum [16], en la serie de imidazoles estudiada por Salamone y colaboradores [17] y en los homopolímeros

sulfobetainicos estudiados por Monroy y Galin [18], teniendo en común todos estos materiales un grupo amonio. La hipótesis general para explicar este

TÁBLA VII
SOLUBILIDAD DE LOS COPOLIMÉROS SULFOBETAINICOS

MATERIAL		DISOLVENTES						
POLIMERO	X GRUPOS ZWITTER	DMSO	DMF	TFE	H ₂ O	0.5M NaCl	0.5M CaCl ₂	
P(2VP)	0	+	+	+	-	-	-	
P(2VP)	5	+	+	+	-	-	-	
P(2VP)	10	+	+	+	-	-	-	
P(2VP)	40	+	-	+	+	+	+	
P(2VP)	60	-	-	+	+	+	+	
P(4VP)	0	+	+	+	-	-	-	
P(4VP)	5	+	+	+	-	-	-	
P(4VP)	10	+	+	+	-	-	-	
P(4VP)	40	+	+	+	-	-	-	
P(4VP)	80	-	-	+	-	+	+	

DMSO= DIMETILSULFOXIDO; DMF=N,N-DIMETILFORMAMIDA; TFE=2,2,2-TRIFLUORO ETANOLO; + = SOLUBLE - = INSOLUBLE A TEMPERATURA AMBIENTE.

comportamiento es la siguiente: Independientemente del tipo de las interacciones intra- o intermoleculares y de su naturaleza (dipolares, enlaces de hidrogeno, etc.) que inhiben la solubilidad, la adición de sales es capaz de romper la red física, con la consecuente solubilidad y expansión de la cadena del polímero.

VI.3.b Soluciones Acuosas

Las mediciones de viscosidad intrínseca en solución acuosa abarcaron a los copolímeros de la P2VP y específicamente al copolímero con un grado de cuaternización del 60%. Uno de los objetivos del presente estudio es el análisis del comportamiento de un material con menor densidad de carga en las soluciones diluidas y comparar este con materiales 100% cuaternizados que han sido reportados previamente [17-18].

Una evidencia de las diferencias cualitativas de ambos homopolímeros con nuestro copolímero se muestra en las figuras (5) y (6). Dentro de los resultados presentados en la figura (5), se puede apreciar el comportamiento hidrodinámico del copolímero en soluciones acuosas con sales monovalentes (NaCl, NaI). Se observa un incremento inicial en la viscosidad intrínseca hasta que la concentración es de 0.5 M con una aparente saturación de los grupos zwitteriónicos para molaridades superiores. El comportamiento de la disolución cambia con una sal divalente (CaCl_2) donde se muestra un incremento en la viscosidad intrínseca sin señal de saturación en el intervalo de estudio (hasta 2M). El efecto de incrementar al doble el peso molecular del copolímero resulta en valores superiores de la viscosidad como era esperado, presentándose el mismo comportamiento para las sales monovalentes.

Los homopolímeros zwitteriónicos con 100% de grado de cuaternización muestran un incremento importante en la viscosidad intrínseca en el intervalo de bajas concentraciones y una segunda etapa lineal con una pendiente menos pronunciada a concentraciones superiores [18]. De acuerdo con Salamone [17] hay dos formas de explicar el incremento en la expansión de la cadena polimérica: la primera, que explica el rápido incremento en la viscosidad intrínseca a bajas concentraciones, se atribuye a los sitios de interacción específicos del anión por el grupo amonio de la molécula polimérica y el segundo, que explica el incremento lineal con menor pendiente, debido a la esfera de interacción del ión por el polianfolito, considerado que éste último es debido al fuerte campo electrostático que rodea al macrolón. El mecanismo propuesto por Salamone puede verse de la siguiente forma: una cierta porción de los iones del electrolito adicionado, está asociado muy estrechamente con la fracción correspondiente de los sitios de unión específicos a lo largo del polianfolito y, posteriormente, que la porción límite de unión es proporcional a la concentración del electrolito adicionado. Esta puede ser una explicación plausible de la forma de las curvas mostradas en las figuras (5) y (6). Es decir, a bajas concentraciones los sitios de unión del anión predominan. Cuando la concentración de la sal se incrementa, son ocupados poco a poco los sitios de unión potenciales, mostrando un decremento en la tendencia de formación posteriores de sitios. Ya que la formación de los enlaces abatirá la capacidad de drenar de la partícula del polímero, se espera un

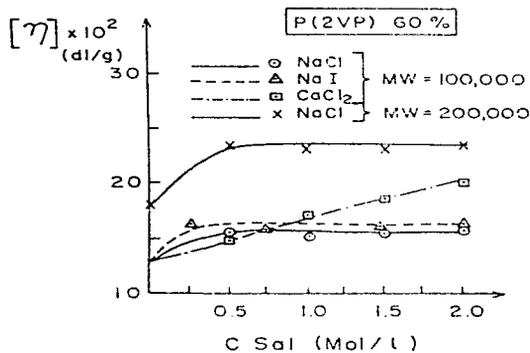


FIG 5. COMPORTAMIENTO HIDRODINAMICO DEL COPOLIMERO DE LA P(2VP) EN SOLUCION ACUOSA.

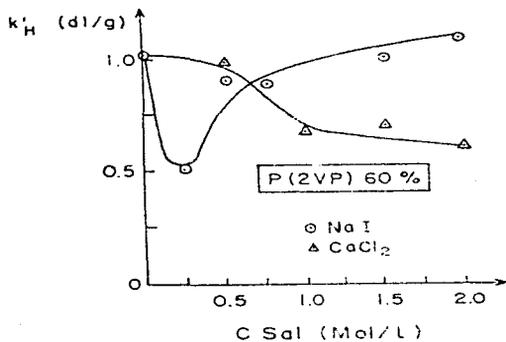


FIG 6. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE SAL EN LA k'_H .

incremento en la viscosidad, rápida al principio debido al rápido decremento en el drenado y con menor velocidad cuando la tendencia a ocupar los sitios de unión disminuye, predominado en este caso la esfera de interacción.

En contraste en nuestro caso los copolímeros con sales monovalentes, el rápido incremento es seguido por una región de saturación sin tendencia a incrementarse. Cuando la concentración de sal se incrementa, la capacidad para sitios de unión posteriores se reduce debido, quizás, al número más pequeño de unidades zwitteriónicas, obteniéndose de esta manera una viscosidad constante. En este contexto, el mayor valor de la viscosidad intrínseca observada en las soluciones de yodo refleja la alta capacidad de unión del anión yodo, debido a la pequeña esfera de hidratación que tiene este ión [16].

En el caso de las soluciones con cationes divalentes (CaCl_2) se observó un comportamiento diferente. El sistema mostró un incremento en el volumen hidrodinámico con la concentración de la sal sin ninguna tendencia a la saturación. Este comportamiento es similar al que presentan los homopolímeros sulfobetáinicos, donde está presente la atmósfera de unión y es responsable por el incremento en la viscosidad intrínseca a mayores concentraciones de sal. Otra posible explicación se refiere a la habilidad que tiene el anión para neutralizar la carga positiva localizada en el anillo piridínico. En contraste, el catión divalente, no puede neutralizar efectivamente la carga de los grupos sulfonatos, debido a que están rodeados de una gruesa capa de hidratación, abatiendo considerablemente su capacidad de unión. Esto incrementa la repulsión de los grupos sulfonatos negativos a lo largo de la cadena, produciendo un efecto total de expansión en la cadena. Esta repulsión será más importante conforme sea más efectiva la neutralización del grupo piridínico. La mayor concentración relativa de los aniones en las sales divalentes podría ayudar a llevar a cabo una neutralización más efectiva que con las correspondientes soluciones con sales monovalentes.

Estas explicaciones parecen estar de acuerdo con los valores de las constantes de Huggins mostrada por los copolímeros (figura 6). Estos valores fueron calculados de acuerdo a la ecuación de Huggins:

$$\eta_{red} = [\eta] + k'_H [\eta]^2 C$$

donde η_{red} y $[\eta]$ son las viscosidades reducidas e intrínseca, respectivamente.

A modo de comparación se presentan los resultados para dos sales. El copolímero en la solución de NaI muestra un decremento brusco en k'_H correspondiendo a la región donde la viscosidad intrínseca de la solución crece más rápidamente. Como es conocido, la k'_H es generalmente considerada como una medida de la interacción del polímero-disolvente. Un decremento en k'_H está asociado con un incremento en las interacciones polímero-disolvente [17]. A mayores concentraciones de sal el valor de k'_H se estabiliza, reflejando un decremento en estas interacciones por la efectiva neutralización de las cargas y correspondiendo a un valor constante de la viscosidad intrínseca.

En el caso de las soluciones con CaCl_2 , k'_H tiene un valor alto para bajas concentraciones de sal continuando con un decremento paulatino a concentraciones superiores. Este comportamiento parece indicar un incremento de las interacciones polímero-disolvente el cual es consistente con el incremento de la viscosidad intrínseca.

VI.3.c Disolventes Orgánicos

Las viscosidades intrínsecas de los precursores poliméricos y sus copolímeros correspondientes fueron medidas usando dos disolventes: dimetil sulfóxido (DMSO) y 2,2,2-trifluoroetanol (TFE). Los resultados obtenidos para las soluciones de DMSO se muestran en las Figuras (7) y (8).

Como puede observarse, el incremento en el contenido zwitteriónico resulta en un fuerte cambio en la viscosidad intrínseca, llegando a ser más importante para el caso de los copolímeros de la P(ZVP). A bajas proporciones de grupos zwitteriónicos, en el intervalo de 0-15%, la viscosidad intrínseca se incrementa y decrece para grados de cuaternizaciones superiores. El incremento inicial en $[\eta]$ puede interpretarse como debido al incremento en los pesos moleculares, ya que no

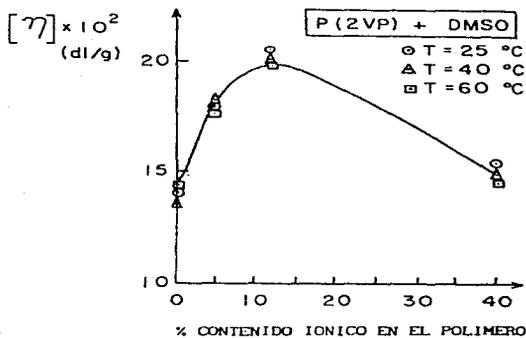


FIG 7. COMPORTAMIENTO HIDRODINAMICO DEL COPOLIMERO DE LA P(2VP) EN SOLUCION ORGANICA.

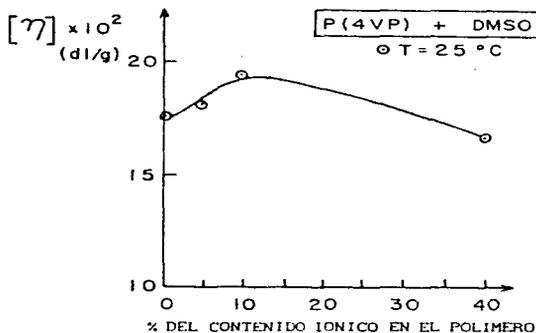


FIG. 8. COMPORTAMIENTO HIDRODINAMICO DE LOS COPOLÍMEROS EN SOLUCIÓN ORGÁNICA

existe un gran incremento en las interacciones dipolo-dipolo debido a la baja concentración de grupos iónicos, pero el cambio sustancial observado en los copolímeros de la P(2VP) es debido a factores adicionales. Como fue mencionado en la sección previa, la introducción de grupos iónicos al polímero precursor resulta en un incremento del impedimento estérico y, por lo tanto, repulsiones intermoleculares entre el esqueleto de la macromolécula y los grupos iónicos. Estas interacciones inducen a una expansión de la molécula. Conforme se van adicionando más grupos iónicos en la cadena, se empiezan a manifestar fuerzas de atracción entre los grupos zwitteriónicos, que al incrementarse estas por la mayor densidad de grupos iónicos, se manifiestan por una contracción del volumen hidrodinámico molecular. Este comportamiento está en concordancia con los resultados obtenidos de su estabilidad térmica, como fue discutido en las secciones previas. También indica la presencia de un cambio de nivel crítico donde las interacciones atractivas dominantes pueden inducir una formación de cúmulos.

Los valores de las constantes de Huggins son reportados en las figuras (9) y (10). El comportamiento es opuesto a aquel observado en las gráficas de viscosidades intrínsecas y es análogo al observado por Salomone para una serie de vinilimidazoles [17]. Debe de recordarse que los valores de k'_H en buenos disolventes usualmente caen en el intervalo de 0.4 ± 0.1 , incrementándose este valor con la menor afinidad del sistema polímero-disolvente. El mínimo en estas curvas corresponde a la región donde la afinidad en el sistema polímero-disolvente es máximo. Esta afinidad decrece para proporciones superiores de grupos zwitteriónicos y

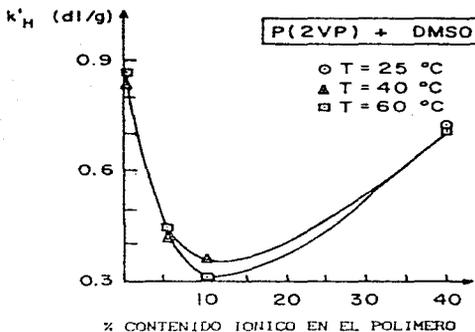


FIG 9. EFECTO DEL CONTENIDO DE GRUPOS IONICOS EN LA k'_H .
 los polimeros son insolubles alrededor del 80% de contenido iónico, evidenciando la presencia de aglomerados.

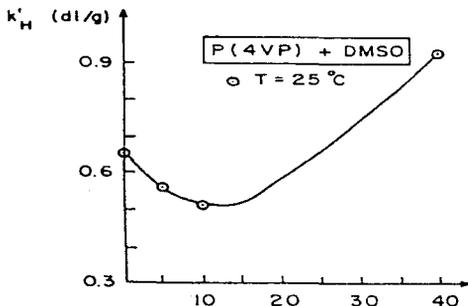


FIG 10. EFECTO DEL CONTENIDO IÓNICO EN LA k'_H PARA LOS COPOLÍMEROS DE LA P(4VP) EN DMSO.

El efecto de la temperatura en la viscosidad intrínseca y la constante de Huggins no es significativa. Esto se muestra en las figuras (7) y (9) para los copolímeros de la P(2VP), en donde en la figura (7) se observa un pequeño decremento en la viscosidad intrínseca para temperaturas superiores.

Los resultados utilizando TFE confirman las observaciones mostradas en DMSO. La figura (11) muestra los datos experimentales.

Los valores de la $[\eta]$ muestran un incremento de 0.425 a 0.54 ml/g en los copolímeros de la P(2VP), cuando la proporción de grupos zwitteriónicos cambia de 0 a 10%. En el caso de los copolímeros de la poli(4-vinilpiridina), los valores de la $[\eta]$ son casi constantes en el intervalo de 0 al 10% de contenido iónico del polímero. En ambos casos los

valores de la viscosidad intrínseca son superiores a los presentados por estos mismos sistemas pero teniendo como disolvente al DMSO. Estos valores superiores obtenidos para los sistemas con TFE confirman que este disolvente es considerado como un buen disolvente para los copolímeros, ya que posee una mayor afinidad hacia las poli(vinilpirridinas) que el DMSO, a pesar de su relativamente baja constante dieléctrica ($\epsilon = 27$), bajo parámetro de solubilidad ($\delta = 11.7$ cal/cc) y bajo momento dipolar ($\mu = 2.03$ D). Este punto enfatiza la importancia de la capacidad de formación de puentes de hidrógeno del medio sobre el grupo sulfonato parecido más eficiente que las interacciones dipolares que presenta con el DMSO.

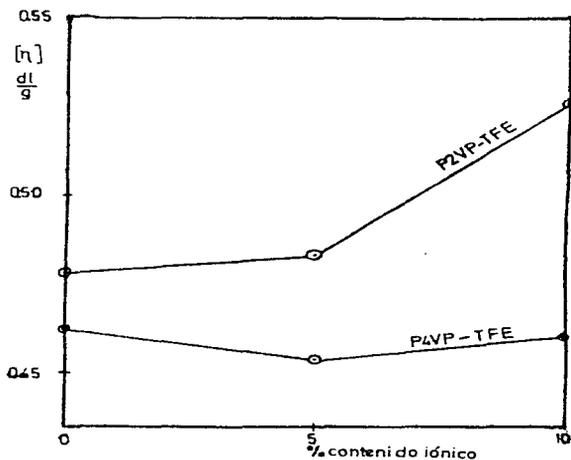


FIG 11. COMPORTAMIENTO HIDRODINAMICO DE LOS COPOLIMEROS EN TFE.

VI.4 PROPIEDADES DIELECTRICAS

En el estudio de las propiedades dieléctricas se trabajó exclusivamente con los materiales de la serie II. Las razones que fueron consideradas para no incluir a las muestras derivadas de la 2 y 4 vinilpiridinas sulfobetainas en la determinación de las propiedades dieléctricas fueron las siguientes: la alta rigidez que mostraba la cadena principal de la vinilpiridina, la cual se incrementaba conforme se incrementaba el grado de cuaternización con grupos sulfobetainicos, debido, probablemente, a las fuertes interacciones dipolares intra- e intermoleculares entre las unidades zwitterionicas (ver la figura 1 de éste capítulo). Este hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos de sus temperaturas de transición vítrea, las cuales cambian de 98 °C a 464 °C (este último dato es extrapolado para un 100% de grupos zwitterionicos incorporados por reacciones de cuaternización y suponiendo una relación lineal de la figura 1). Para el caso de la poli(2-vinilpiridina) con 0% a 100% de grupos sulfobetainicos, respectivamente. Para el caso de la poli(4-vinilpiridina) los valores de la Tg cambian de 144°C a 375 °C (extrapolado, como se menciona arriba) a 0 y 100 % respectivamente [1]. Por otro lado los polimeros zwitterionicos derivados del Acido metacrilico son mas flexibles, e incluso su Tg se abate conforme se incrementa la longitud del grupo lateral como era de esperarse, y, por ejemplo, al pasar de 0% a 100% de contenido de grupos zwitterionicos del PMPS la Tg cambia de 19 °C a 257 °C, respectivamente, y aun se pueden analizar sus propiedades dieléctricas, aunque el intervalo de temperaturas es pequeño, antes que el material se descomponga térmicamente (ver Tabla III). Estas observaciones están en estrecha concordancia con las presentadas por Galin y colaboradores para las poli(sulfobetainas) [2].

Previo al análisis dieléctrico de los sistemas derivados de la serie I se discutira la morfología de las muestras, importante característica en las propiedades de conducción ionica.

VI.4.a Morfología de las Soluciones Sólidas.

Una de las características importantes en la conducción iónica de los materiales poliméricos mezclados con sales inorgánicas, es la formación de una solución lo mas homogénea y amorfa posible. Como ha sido demostrado por varios autores el proceso de alta conducción iónica es debido a la presencia de un transporte iónico dentro de las regiones amorfas de los materiales [19-21]. En la determinación de la homogeneidad de las muestras amorfas con la sal bajo estudio, se utilizó la técnica de Rayos X en polvo. En la figura (12) se muestran los espectros para los sistemas de la serie II y sus respectivas soluciones sólidas salinas. La figura (12a) muestra los espectros de rayos X de los derivados de la PMBS a diferentes concentraciones de tetrafenilborato de sodio (NaBPh_4). Como puede observarse a bajas concentraciones de sal, la ausencia de picos correspondientes a regiones cristalinas, pero conforme se incrementa la concentración de ésta, aparece una banda en aproximadamente $2\theta = 11^\circ$, correspondiente a un pico de difracción de la sal inorgánica, incrementándose conforme aumenta la concentración de sal en la mezcla, haciendo obvia la presencia de una fase cristalina (sal no disuelta en la fase amorfa de la matriz polimérica). Tratando de cuantificar el grado de cristalinidad máximo en estos materiales, que correspondería a la mezcla equimolecular con $r = [\text{BPh}_4]/[\text{PMBS}] = 1$, se desarrolló un método cuantitativo con las graficas intensidad dispersada vs. el ángulo 2θ . Se utilizó el polímero sin dopar como referencia de un material amorfo y a la sal de tetrafenilborato de sodio como el material de referencia de un material cristalino. A través de la gráfica de $I-1/\lambda$ vs. I_c-1/λ se obtuvo la curva de calibración para el caso del sistema con $r = 1$ ($R^2(S) = 0.997$). El valor estimado de la cristalinidad fue de aproximadamente 5 % [22]. También se analizaron los sistemas con r de 0 a 0.8 para el mismo tipo de componentes. Abajo se discuten los resultados obtenidos. Para analizar el comportamiento cualitativo de las fases en estos sistemas, consistentes en una fase amorfa compuesta de polímero y sal y una fase cristalina oculta en la matriz polimérica amorfa, se empleó la técnica de microscopia de luz polarizada. Al equipo se le acopló una platina de calentamiento y una cámara fotográfica. La figura (13) muestra algunas fotografías que ejemplifican los resultados obtenidos. En la figura (13a) se muestra una fotografía de la muestra $[\text{NaBPh}_4]/[\text{MBS}]$ con relación molar de $r=0.8$. Nótese

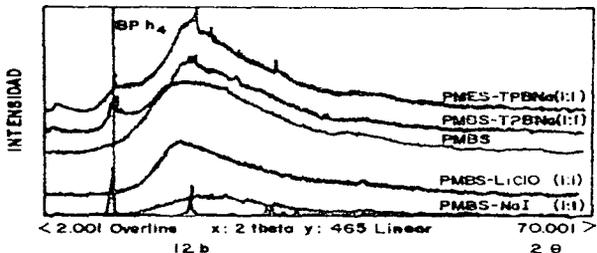
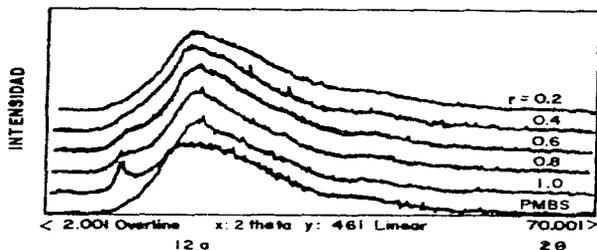
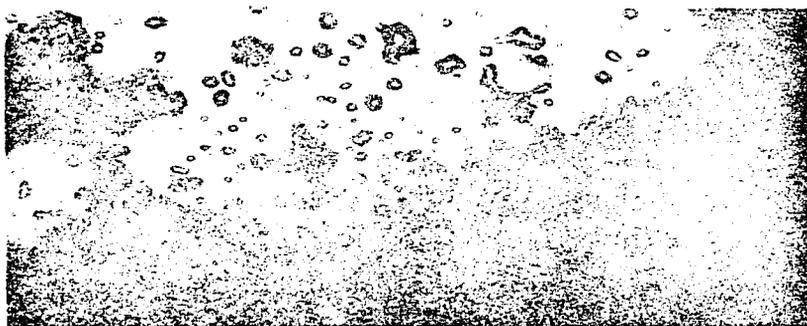


FIG. 12. ESPECTROS DE RAYOS X PARA LOS HOMOPOLIMEROS ZWITTERIONICOS Y SUS SOLUCIONES SALINAS. a. PARA EL SISTEMA PMBS Y NaBPh₄ CON DIFERENTES RELACIONES MOLARES (r) b. PARA LOS DIFERENTES SISTEMAS DE LA SERIE 11 Y SUS SOLUCIONES SALINAS CON RELACION MOLAR 1:1.

la presencia de las fases cristalinas dispersas a temperaturas menores a 230°C. A T>231°C (figura 13b) la fase cristalina funde y se observa una disolución de la sal en la fase amorfa. Este hecho esta de acuerdo con los trabajos realizados con Sorensen y Jacobsen [23], al estudiar al sistema POE-LiCF₃SO₃. Ellos observaron la desaparición de una de las fases a temperaturas superiores a 70 °C, en el sistema formado de dos fases (un complejo cristalino estequiométrico y una fase amorfa), correspondiente a



(a)



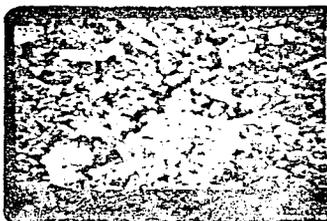
(b)

FIG. 13. FOTOGRAFÍAS OBTENIDAS POR MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA PARA EL SISIUMA (INAsP₃)/LPHS) CON UNA RELACION ESTEQUIOMETRICA DE 0.8.
a. A UNA TEMPERATURA DE 200 °C. b. A UNA TEMPERATURA DE 235 °C Y CON UNA AMPLIFICACION DE 100X.

a la disolución de los complejos cristalinos en la fase amorfa del PEO que mejora de una manera notable la conducción iónica arriba de esta temperatura. Una de las explicaciones lógicas de este hecho experimental, es considerar un incremento en la movilidad de los iones, ya que las regiones cristalinas inhiben la movilidad del ión de una manera semejante a barreras potenciales.

Observaciones adicionales que corroboraran la desaparición de la fase cristalina en nuestros materiales fueron obtenidas por DSC. Como ya fue mencionado, los datos reportados por calorimetría fueron aquellos que correspondía a un material después de un tratamiento térmico. Analizando las gráficas correspondientes a la primera corrida, se observó un pico endotérmico en las muestras que contenían sales (por ejemplo, con $r = 0.9$) con un máximo a 228 °C y una entalpía de 1.25 cal/g. Esta evidencia experimental muestra la fusión de la sal BPh_4 , único componente que puede presentar una transición de primer orden y posterior disolución en la fase amorfa como un proceso de más alta probabilidad, debido a que este pico no estuvo presente en la segunda corrida, lo que confirma que no ocurre la recristalización del tetrafenilborato de sodio. Es importante hacer resaltar, que la conductividad iónica empieza a ser importante arriba de estas temperaturas de fusión (228 °C, en el ejemplo discutido). Desafortunadamente, no es posible calcular el porcentaje de cristalinidad por DSC y corroborar los datos obtenidos por Rayos X, debido a que el estándar para cuantificar la cristalinidad debería ser la propia sal BPh_4 , considerándolo como un material 100 % cristalino y determinar su calor latente de fusión; se realizaron experimentos para determinar su entalpía de fusión encontrándose que se descomponía antes de fundir. La razón de este comportamiento puede ser explicada a la luz de las propiedades coligativas. En las soluciones sólidas que estudiamos, el polímero puede ser considerado como el disolvente de la sal inorgánica y a pesar de que existen regiones cristalinas segregadas de las soluciones, la sal no disuelta interacciona con la región amorfa, produciéndose un abatimiento del punto de fusión de la sal. Este último argumento está fundamentado en la variación de la posición del máximo obtenido experimentalmente, cambiando de 228°C para $r = 0.9$, a 232°C para $r = 0.2$ y a 242°C para $r = 0.1$, de acuerdo con lo esperado (no se presentan los termogramas correspondientes).

Finalmente, en el estudio de la morfología de los sistemas polimero-sal, éstos se analizaron empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). Las fotografías más representativas de la serie PMBS-BPH₁ son mostradas en la figura (14). La primera fotografía (figura 14a) representa al sistema con $r = 0.8$ con ampliificaciones de 500 X; la figura (14b) del mismo sistema con 2000 X; las figuras (14c) y (14d) representan al sistema con $r = 0.6$, a 500 X y 2000X, respectivamente. El conjunto de fotografías muestran un sistema heterogéneo evidenciando una segregación de fases, en concordancia con los resultados mostrados por las técnicas de Rayos X y DSC.



(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 14. FOTOGRAFÍAS OBTENIDAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO LOS HOMOPOLÍMEROS ZWITTERIÓNICOS Y SUS SOLUCIONES SALINAS.

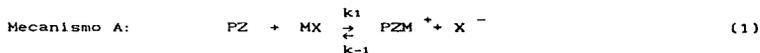
VI.4.b ANALISIS TERMODINAMICO DE LAS INTERACCIONES POLIMERO-SAL.

La disolución de una sal en una matriz de una poli(sulfobetaina) puede llevarse a cabo a través de dos posibles mecanismos de solvatación para formar una solución homogénea, que serán discutidos a continuación. Una consecuencia inevitable de una interacción efectiva entre los componentes de la sal y las unidades zwitteriónicas, es la rigidez de la cadena, con un consecuente incremento de la temperatura de transición vítrea de la muestra, T_g . El incremento de la T_g no solo depende de la cantidad de sal sino también de la naturaleza de la sal adicionada. Diversos autores han analizado el efecto de este incremento como función de la concentración de la sal. Moacanin y Cuddihy han reportado un incremento lineal en la T_g para el sistema poli(óxido de propileno)/LiClO₄, cuando se adiciona hasta 0.1 para la relación [cation]/[grupos éter]. A concentraciones superiores se observó un mayor incremento en la T_g , pero este no es el comportamiento general para todos los sistemas. Cowie [24] y colaboradores han encontrado con sistemas de poli(itaconato de di(propilenglicol)) con diversas sales, una dependencia tipo sigmoidal de la T_g con la sal adicionada. Galin y colaboradores [2] también han reportado una relación lineal entre el incremento de la T_g con la sal añadida a sistemas del tipo sulfobetainas.

La diferencia en la T_g , $\Delta T_g = T_g - T_g^*$, donde T_g^* es la temperatura de transición vítrea del polímero sin dopar, ha sido considerada como una medida de las interacciones entre la sal y la cadena del polímero. Así, Cowie en su trabajo con polímeros tipo "peine" de los derivados del itaconato, mostraron que para razones de [cation]/[grupos éter] de hasta 0.3, las ΔT_g fueron de 76 y 96K para sales de LiClO₄ y NaClO₄, respectivamente. Cuando se adiciona LiCl la ΔT_g fue solo de 4K, para la misma relación estequiométrica [24]. Un valor elevado de ΔT_g indica una disociación substancial de la sal para formar cationes solvatados presentando un entrecruzamiento, debido a las interacciones intramoleculares, o una mayor rigidez en la cadena. Bajos valores de ΔT_g sugiere que la disociación es pequeña y la sal existe predominantemente como pares-iones.

Uno puede tratar, con la información disponible, de obtener indicios del tipo de interacciones que predominan entre la sal (MX) y la unidad

zwitteriónica [Z], proponiendo los siguientes mecanismos y analizarlos a la luz del equilibrio químico, de la misma forma que Cowie lo presenta en su trabajo [24].



donde PZ es el polímero sulfobetáinico (el cual en este esquema puede ser considerado como el número de grupos sulfonatos disponibles para la solvatación del catión), PZM⁺ es el catión solvatado y MX es una sal con un metal alcalino.

La constante de equilibrio para el mecanismo A, puede expresarse de la siguiente forma:

$$K = \frac{[\text{PZM}^+]^2}{(\text{Po} - [\text{PZM}^+])^m \cdot [\text{PZM}^+]} \quad (2)$$

donde Po es la concentración original de los grupos sulfonatos y m es la concentración inicial de sal adicionada al sistema. Si $[\text{PZM}^+]/\text{Po} = f$ y $m/\text{Po} = r$, la K se puede expresar en estos términos:

$$K = \frac{f^2}{(1-f)(r-f)} \quad (3)$$

El cambio en Tg cuando se adiciona la sal puede considerarse que sigue una relación dada como:

$$\Delta T_g = C_f (K, r) \quad (4)$$

donde C es una constante y f es expresado como una función de K y r. Como puede verse en la figura (4) la relación entre la Tg y la concentración de sal para el sistema [BPh₄]/[PMBS] = r es lineal y sigue la ecuación $T_g = 203.2 + 14.1 r$ ($R^2(5) = 0.998$). Debido a la pequeña diferencia entre Tg (14 °C) para el cambio de r (de 0 a 1), podemos suponer como un aproximación que $f \ll 1$ para encontrar la relación entre ésta última y K y r:

$$f = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4Kr}}{2} \quad (5)$$

de tal forma que después de sustituir la ecuación (5) en la ecuación (4) ΔTg puede expresarse como:

$$\Delta Tg = C \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4Kr}}{2} \quad (6)$$

que evidentemente no es una relación lineal entre ΔTg y r .

Para cualquier f , la ecuación (5) se expresa de la siguiente forma:

$$\alpha_1 = \frac{f}{r} = \frac{\frac{K + Kr}{K - 1} \pm \sqrt{\frac{K + Kr}{K - 1} - \frac{4Kr}{K - 1}}}{2r} \quad (7)$$

donde α_1 es el grado de disociación para el mecanismo (A).



Su constante de equilibrio se expresa como:

$$K = \frac{f}{(1-f)(r-f)} \quad (8)$$

con el mismo significado de f y r del mecanismo anterior. Nuevamente hacemos la suposición que $f \ll 1$ y, por lo tanto, f en función de K y r es:

$$f = \frac{Kr}{K + 1} \quad (9)$$

y relacionándolo con ΔTg , tenemos:

$$\Delta Tg = C Kr / (K + 1) \quad (10)$$

que muestra una relación lineal con r cuando $f \ll 1$. Comparando este

resultado con los obtenidos por calorimetría (ver figura 4), tenemos:

$$\Delta T_g = 14.1 \quad r \quad (11)$$

y, por lo tanto:

$$\frac{KC}{K+1} = 14.1 \quad (12)$$

lo que indica que el valor de K es dependiente del valor de C. Cowie [24] determinó que C dependía de la naturaleza de la sal involucrada, pero que no era significativo para poder fijar sus datos. Para los cuatro sistemas estudiados tomaron un valor promedio de 2000. Considerando este posible valor, la $K = 7.1 \times 10^{-3}$. Ahora es posible determinar el grado de disociación α , definido como f/r , de tal manera que:

$$\alpha = \frac{K}{1+K} \quad (13)$$

lo que indica que α es independiente de la cantidad de sal adicionada al sistema. De tal manera que el grado de disociación de la sal, α , tiene el valor de 0.7%, pequeño y en contraposición con los datos obtenidos por Rayos X, los cuales muestran poco contenido de cristalinidad y, por lo tanto, alta disociación. Además los datos de calorimetría dan evidencias cualitativas de la poca presencia de la fase cristalina.

Buscando algún indicio que nos permita fijar el valor de C, se estimaron los grados de cristalinidad de los espectros de rayos X para los sistemas BPh₄/PMBS a diferentes valores de r, tomando como referencia a los patrones de difracción del polímero no dopado como material amorfo y a la sal pura como material cristalino. Se obtuvo la constante de calibración (k') para estos sistemas de la gráfica $I-I_a$ vs. I_c-I_a , donde I , I_c e I_a corresponden a las intensidades del sistema polímero-sal y los materiales cristalino y amorfo, respectivamente, a un ángulo 2θ constante, obteniéndose valores de 0.05 ± 0.015 ($R^2 = 0.997$) y una cristalinidad máxima de 5.1% para $r = 1$ y de 2.22% para $r = 0.2$, con una incertidumbre del 1%. Ya que el grado de cristalinidad, χ_c , es una medida del grado de disociación, según la relación $(1-\alpha)$, se concluye que α es casi independiente de la cantidad de sal adicionada al sistema.

Por otro lado, este valor elevado de α ($96\% \pm 1$), nos permite fijar un valor de $C = 14.14$ y determinar $K = 380$, por la ecuación (12). Ahora calcularemos el grado de disociación, eliminando la suposición que $f \ll 1$, y por lo tanto α se expresa como:

$$\alpha_2 = \frac{1+r+1/K \pm \sqrt{(1+r+1/K)^2 - 4r}}{2r} \quad (14)$$

En la tabla VIII se muestra el cálculo del grado de disociación como función de la concentración de sal adicionada al polímero PMBS y se compara con las estimaciones del grado de cristalinidad (χ_c).

TABLA VIII
VARIACION DE α CON r Y EL GRADO DE CRISTALINIDAD

r	α_1 (%)	α_2 (%)	$(1-\alpha_2)(\%)$	χ_c (%)
0.20	99.92	99.67	0.33	2.22 ± 1.8
0.40	99.80	99.56	0.44	3.90 ± 1.8
0.60	99.60	99.35	0.65	4.70 ± 2.0
0.80	97.86	98.70	1.23	3.27 ± 1.0
1.00	95.00	95.00	5.00	5.10 ± 1.0

Como conclusiones se deben resaltar los siguientes puntos: a) de los dos mecanismos propuestos no hay una gran diferencia en la cantidad de sal que se disocia y no es posible con los datos obtenidos por las técnicas de DSC y Rayos X a la luz de la termodinámica clásica, discriminar alguno de ellos, cuando el valor de r tiende a uno. b) El grupowitterionito inace a una disociación casi completa de la sal y casi independiente de la cantidad de sal adicionada, en perfecta concordancia con las estimaciones de los datos de Rayos X que muestran la presencia de bajo contenido de sal en fase cristalina. c) El grupo sulfobetáinico es capaz de solvatar cualquier tipo de sal independientemente de su energía de red en relaciones estequiométricas, como es mostrado en la tabla VIII para el sistema PMBS-NaBPh₄, en perfecta concordancia con lo reportado por Gallin y colaboradores [1]. d) La constante de equilibrio aparente tiene un valor

alto ($3.8 \times 10^2 \pm 20$) indicando un proceso espontaneo a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta G^\circ = -6213 \text{ cal/mol}$). d) Las interacciones entre la sal y el polimero son débiles, reflejado con su baja $\Delta T_g = 14.1$, permitiendo que los cationes puedan moverse con mayor facilidad, reflejandose en una posible conductividad con altos valores. e) Finalmente, los valores obtenidos de Rayos X son valores aproximados, pero que nos da una buena evidencia experimental.

VI.4.c Estudios dieléctricos.

Las propiedades dieléctricas de nuestros sistemas fueron analizadas en función de la impedancia compleja. En la figura (15) se observa una serie de curvas de impedancia como función de la temperatura, para la muestra PMBS-BPh₄ (1:0.8 molar). La forma de los semicírculos muestran un comportamiento quasi-Debye. Debido al comportamiento que presentan en el

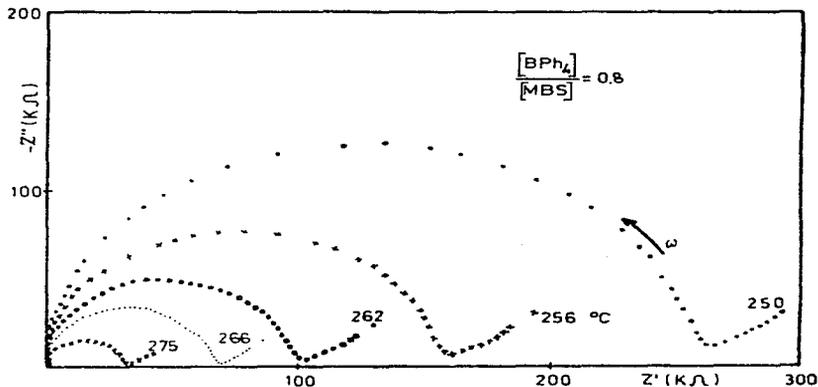


FIG 15. FAMILIA DE CURVAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA PARA EL SISTEMA (BPh₄)-PMBS) EN RELACION 0.8:1, A DIFERENTES TEMPERATURAS.

plano de impedancias, la forma óptima para modelar su conducta física es emplear circuitos equivalentes paralelo, cuya expresión matemática está dada por la expresión (15):

$$Z^* = R_b \left\{ \frac{1}{1 + (\omega R_b C_g)^2} \right\} - i R_b \left\{ \frac{\omega R_b C_g}{1 + (\omega R_b C_g)^2} \right\} \quad (15)$$

donde ω es la frecuencia angular e i es la unidad imaginaria ($-1^{1/2}$), en concordancia con la proposición de Watanabe y colaboradores (23). El centro de la curva del espectro de impedancias basado en la ecuación (15), se localiza en $R_b/2$ sobre el eje Z' . Su correspondiente circuito equivalente se muestra en la figura (16).

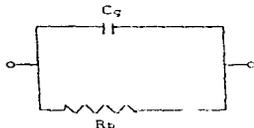


FIG 16. CIRCUITO EQUIVALENTE PARA INTERPRETAR DIAGRAMAS DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS. R_b ES LA RESISTENCIA DEL BULTO Y C_g ES LA CAPACITANCIA GEOMETRICA.

En la figura (17) se muestra el semicírculo dado por la simulación empleando la ecuación (15) y considerando los siguientes valores para el sistema $r = 0.8$; $T = 256^\circ\text{C}$, $C_g = 15.93 \times 10^{-13}$ F y $R_b = 66.6$ k Ω . Nótese la excelente reproducción de los datos experimentales. De acuerdo a la teoría de la percolación, el incremento de sitios preferenciales para llevar a cabo el mecanismo de conducción iónica en un sistema polimérico, necesariamente debe seguir un comportamiento de Debye (21). En los sistemas que nosotros hemos estudiado, el número de sitios preferenciales en los cuales puede difundirse el ión, son ambos grupos iónicos, incrementándose por los grupos éter que tienen la capacidad de coordinar a estos iones. Sin embargo, si analizamos el centro del arco mostrado en la figura (17), se observa que estos centros caen abajo del eje Z' y se desvían del comportamiento de Debye.

A fin de cuantificar esta desviación, se utilizó el factor β propuesto por el modelo de Cole-Cole [26], donde β es el ángulo de fase, el cual mide la desviación del centro del arco del eje Z' , como se muestra en la figura (17). En este caso la ecuación (15) puede ser reescrita de la siguiente forma [23]:

$$Z^* = \frac{R_b}{1 + j\omega R_b C_g} \quad (\omega = 1/R_b C_g) \quad (15a)$$

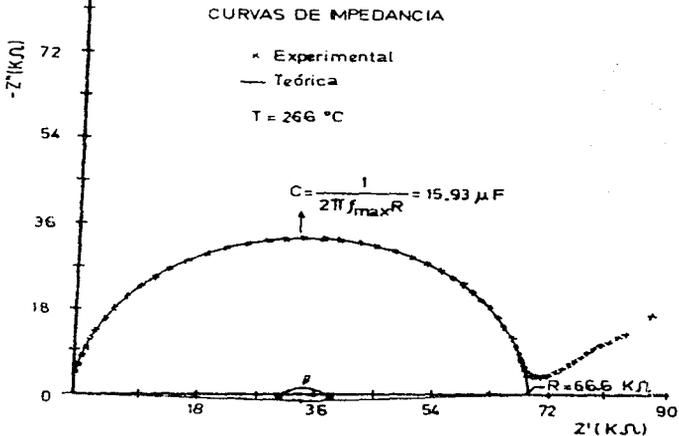


FIG 17. CURVAS DE IMPEDANCIA EN EL PLANO COMPLEJO PARA EL SISTEMA PMBS-BPh4 CON $\tau = 0.8$, A 266 °C.

y su equivalente del modelo de Cole-Cole:

$$Z^* = \frac{R_b}{1 + (j\omega R_b C_g)^\beta} \quad (\omega = 1/R_b C_g) \quad (16)$$

con $0 < \beta \leq 1$.

La gráfica (18) muestra el comportamiento de β como función de la temperatura. El análisis de esta gráfica muestra que β es una función muy débil con la temperatura y que las muestras dadas por las relaciones $0.8 \leq r \leq 0.2$ muestran las menores desviaciones ($1 > \beta > 0.95$). Concentraciones extremas presentan desviaciones superiores hasta valores de 0.72. Aparentemente a bajas concentraciones los dipolos formados por los grupos zwitteriónicos interactúan debido a que la sal no ha logrado neutralizar completamente los macroiones. Adiciones posteriores de sal logran neutralizar parte de estos grupos, cubriendo una de las condiciones físicas que requiere el

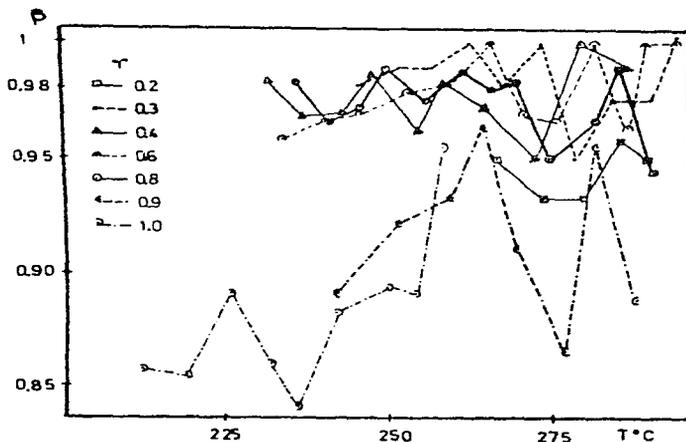


FIG 18. COMPORTAMIENTO DE β COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA LOS SISTEMAS $[BPh_4]-(PNBS)$

comportamiento del modelo de Debye: ser un conjunto de cargas no interactuantes. A concentraciones altas ($r > 0.8$) casi todos los grupos han

formado lo que se conoce como un par-ión, logrando una configuración de dipolos, nuevamente interactuantes. Como es fácil notar, a través del cambio de concentración (r), existen al menos dos diferentes mecanismos de conducción, como ya fueron descritos anteriormente, en concordancia con lo expuesto por West (27).

La figura (19) muestra la relación entre la conductividad iónica y la composición para el sistema PMBS-BPh₄ a temperaturas entre 240°C y 275°C.

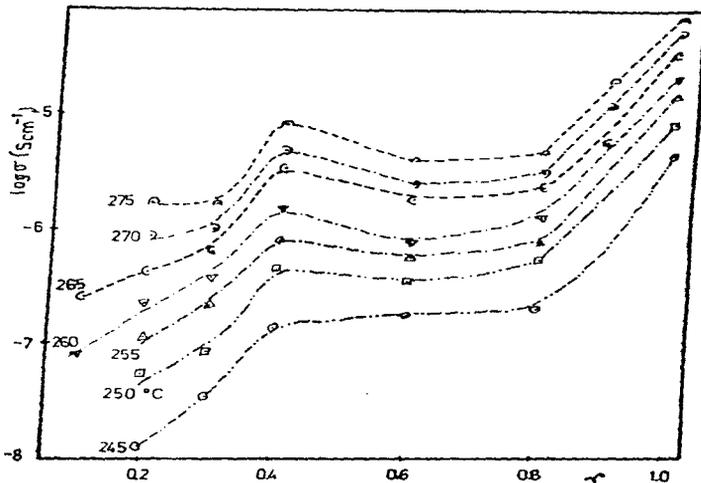


FIG 19. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LA SAL EN LA CONDUCTIVIDAD A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA EL SISTEMA PMBS-BPh₄.

Los resultados a mas bajas temperaturas han sido omitidos deliberadamente, debido a que las conductividades son extremadamente bajas a través del intervalo de composiciones y por tanto no son importantes en

la discusión. La figura muestra para cada sistema un mínimo en conductividad a bajas concentraciones de sal. Como es bien conocido, la conductividad viene dada por la expresión $\sigma = c q \mu$ donde c es la concentración de los iones móviles, q la carga de los iones y μ la movilidad de los iones. Así, el aumento en la conductividad en la región de bajas concentraciones puede ser atribuido al incremento en el número de transportadores iónicos, aunque el incremento es pequeño debido a la solvatación de los iones por los grupos zwitteriónicos. A concentraciones superiores la conductividad aumenta ligeramente y permanece relativamente constante y posteriormente aumenta cuando tenemos una relación molar 1:1. Este comportamiento es debido al decremento en la movilidad de los transportadores, principalmente por dos factores: el incremento en las Tg's de las soluciones sólidas cuando aumenta la concentración del BPh₄, disminuyendo la movilidad segmental de la cadena lateral e incrementando, por lo tanto, la rigidez de la macromolécula y la presencia de la sal en fase cristalina a concentraciones superiores a 0.4 molar. La forma general de las curvas es la misma para todas las concentraciones estudiadas. Esto sugiere que el mecanismo de transporte iónico es el mismo independientemente de la concentración de sal. El comportamiento de estos sistemas está en concordancia con lo reportado por Galin, et al. [2] en materiales tipo zwitteriónicos, esto es, la conductividad aumenta conforme aumenta la concentración de la sal, en bien definido contraste con el comportamiento de los ionómeros, en donde la conductividad es una función decreciente del grado de neutralización de los grupos ácidos.

La figura (20) muestra la variación en la conductividad como función de la temperatura a diferentes fracciones mol de la sal, señalando la energía de activación (E_a) para cada sistema PMBS-BPh₄. La energía de activación para cada caso fue calculada de la expresión de Arrhenius (ecuación 17).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (17)$$

donde σ es la conductividad, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta y E_a la energía de activación.

Los resultados muestran un ligero incremento en la conductividad de 0 a 0.4 en el valor de r , con una región donde la conductividad es prácticamente la misma para todos los sistemas. Al describir la conductividad iónica en los material poliméricos, como resultante de la transportación del ion como un mecanismo de brinco de sitio en sitio. El sitio más estable para realizar estos brinco, de acuerdo con Munshi y Owens [25], es el anión. Además, en nuestro caso, debemos considerar las características estructurales dadas por el grupo zwitteriónico, como es la alta solvatación hacia las sales y como otro posibles sitio donde puede brincar, no sólo el anión, sino también el el catión, asegurando interacciones cooperativas entre los grupos sulfonato y los iones, pareciendo que contribuye a la generación de transportadores de iones. La

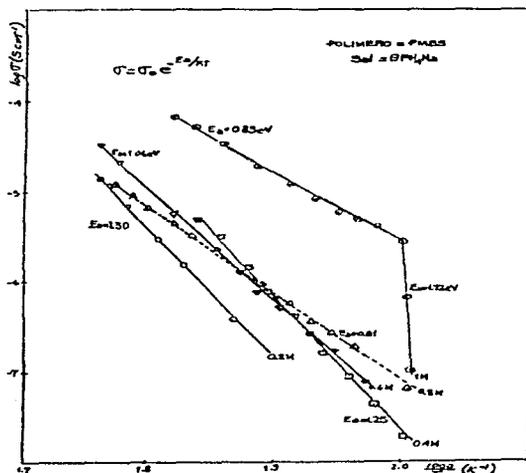


FIG. 20. DEPENDENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD CON LA TEMPERATURA SEGUN LA ECUACION DE ARRHENIUS.

pequeña variación en la E_a en las últimas relaciones molares es algo esperado, ya que la conductividad tiene poca variación cuando cambia la concentración de sal, excepto a relaciones molares bajas. La recta que representa al sistema equimolar muestra un cambio de pendiente con diferentes valores de E_a . Los valores de E_a entre la fase vítrea y la fase hulsosa cambia de 0.44 a eV para este sistema con $r = 1$, en forma equivalente a los valores descritos por Galin [2] para materiales zwitteriónicos en la misma relación molar (1:1), pero empleando LiClO_4 como sal y cuyos valores fueron superiores (1.6 eV a 2.4 eV, respectivamente). Estas diferencias pueden ser explicadas debido a la dependencia entre la E_a con el radio iónico de la sal, en concordancia con Munshi y Owens [25].

En el caso de una formación de ión-par, la energía necesaria para separa estos iones esta dada por la ecuación (18):

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(r_a + r_c)} \quad (18)$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío, ϵ es la constante dieléctrica del medio y r_a y r_c se refieren a los radio iónicos del catión y del anión, respectivamente. De esta ecuación es fácil deducir que si los radios iónicos del anión y del catión se incrementan, la energía de activación requerida para separar los iones decrece.

La dependencia de la conductividad con la temperatura también fue analizada a la luz de la ecuación de Vogel-Tannan-Fulcher (VTF):

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp(-B/(T-T_0)) \quad (19)$$

donde A es una constante, T_0 puede considerarse como la temperatura a la cual la entropía configuracional se aproxima a cero y B esta relacionada con una energía de activación aparente. Aunque T_0 no ha sido accesible experimentalmente, normalmente se considera que tiene un valor de ≈ 50 K abajo de T_g . Ha sido demostrado que la ecuación de VTF puede ser obtenida de la aproximación de entropía configuracional, desarrollada por Gibbs, en

la cual B es expresada como:

$$B = \frac{T_0 S_c^* \Delta\mu}{k_B \Delta C_p T} \quad (20)$$

donde S_c^* es la entropía configuracional mínima requerida para un arreglo cooperativo de un segmento de cadena polimérica involucrada en el transporte iónico en la matriz y $\Delta\mu$ es la altura de la barrera de energía potencial por unidad monomérica impidiendo este tipo de rearrreglo segmental. El ΔC_p es el cambio en la capacidad calorífica en la transición de vidrio a líquido a la temperatura T y k_B es la constante de Boltzmann. Adam y Gibbs han sugerido que es razonable considerar que $S_c^* = k_B \ln 2$, con lo cual es posible calcular $\Delta\mu$, conociendo ΔC_p , B y T_0 . Estas dos últimas han sido estimadas usando la ecuación de VTF. Los valores de ΔC_p se reportan en la tabla IV. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IX.

TABLA IX
DETERMINACION DE LA BARRERA DE ENERGIA POTENCIAL DE LA ECUACION DE VTF

POLIMERO	r	B (K)	$R^2(n)$	T_0 (K)	$T_v - T_0$ (K)	ΔC_p JKmol^{-1}	$\Delta\mu$ KJmol^{-1}	E_a KJmol^{-1}
PMBS-BPh ₄	1.0	1260	0.972(10)	383	107.3	63.29	147.3	80.1
PMBS-BPh ₄	0.8	1353	0.995(12)	403	84.5	51.28	121.0	78.2
PMBS-BPh ₄	0.6	1621	0.975(12)	403	81.7	55.38	155.8	102.3
PMBS-BPh ₄	0.4	1833	0.995(9)	398	83.8	55.96	179.2	120.6
PMBS-BPh ₄	0.2	3296	0.974(6)	408	71.0	63.87	356.6	325.2

Los correspondientes valores de $\Delta\mu$ estimados para algunos de los sistemas estudiados en este trabajo tienen valores superiores que las E_a calculadas de la ecuación de Arrhenius. Parece haber un decremento en $\Delta\mu$ cuando se incrementa la concentración de sal, en contraste muy marcado con el caso de los poli(itaconatos) estudiados por Cowie [28]. Como fue mencionado, $\Delta\mu$ corresponde a la altura de la barrera potencial que impide el movimiento segmental, de tal manera, que aparentemente cuando se adiciona más sal al sistema, la neutralización de los grupos zwitteriónicos

debe minimizar las fuerzas de repulsión y la posibilidad de rearreglo del segmento de cadena, aunque requerirá mayor energía, debido a la mayor rigidez de la cadena, la energía electrostática ganada es mayor conforme se incrementa la concentración de sal. Esto es evidente cuando pasamos, por ejemplo, de 0.2 a 0.4 y a mayores concentraciones este se decrementará ligeramente. Cowie [28] sugiere que esta energía está asociada con el proceso de intercambio asociativo del catión y el oxígeno en el mecanismo de transporte de iones. Compara sus valores con los reportados por Papke, considerando que la energía de activación para romper los enlaces $O-Na^+$ es del orden de 30 a 50 $KJ mol^{-1}$. En nuestro caso, las interacciones del sodio-oxígeno, es entre los oxígenos del ión sulfonato (SO_3^-) interviniendo, probablemente 4 átomos de oxígeno en la coordinación del ión sodio, de forma semejante al caso del poli(óxido de etileno), lo cual estaría en concordancia con el intervalo de $\Delta\mu$ determinado en este trabajo, excepto en el caso de la relación de sal-polímero de 0.2. Posiblemente, esta diferencia está fuertemente relacionada con la formación de agregados y del tamaño de estos en los compuestos iónicos al irse adicionando la sal. Eisenberg [5] sugiere que la formación de agregados es gobernada por dos tendencias opuestas como se menciona arriba: asociación entre pares iónicos ($\Delta G < 0$) y alargamiento de los segmentos de la cadena polimérica cuando se lleva a cabo una asociación entre pares iónicos ($\Delta G > 0$). Se postulan dos diferentes tipos de agregados: multipletes y cumulos. La formación de multipletes está limitada principalmente por restricciones espaciales, cuando la energía electrostática ganada es mucho mayor que el trabajo hecho para deformar la cadena. A bajas concentraciones de sal la probabilidad de formarse agregados es a nivel de multipletes (asociación de un número pequeño de pares iónicos, < 8 , rodeados de material no iónico de la cadena), por lo cual la energía para poder llevar a cabo el proceso de intercambio asociativo entre el oxígeno y el catión debe de ser mucho mayor, en perfecta concordancia con nuestros datos. A concentraciones superiores, la formación de agregados son mayores uniéndose varios multipletes para formar los cumulos, en donde aparte de los pares iónicos interviene material no iónico. La densidad de cargas iónicas para poder llevar a cabo el intercambio entre el $O-Na^+$ es mayor, y por lo tanto, la energía electrostática es el factor energético cada vez más importante conforme se agrega más sal, requiriendo menor energía de intercambio para el proceso de transporte iónico por lograr una trayectoria de percolación.

Por otro lado, los valores de las diferencias de $T_g - T_o$, sobrepasa los valores de 50 K, considerado como el valor en donde la aplicación de las ecuación de VTF y WLF son válidas. Sin embargo, aunque poco frecuente, existen sistemas cuyas diferencias excede con mucho este límite de 50 K, como es el caso de hules, tales como el poli(butadieno) cis-trans cuya diferencia es de 126 K y el poli(butadieno) con alto contenido de cis con 137 K. Para sistemas diluidos estas diferencias también son importantes, como en el caso del nitrato de celulosa con una diferencia de 132 K. Cowie [24] en su análisis de los sistemas polímero-sal con la ecuación de VTF, determina valores de hasta 67.3 K.

Dentro de la serie II, se prepararon muestras con diferentes tipos de sal (NaI y LiClO_4) con diferentes tipos de radios iónicos. Los resultados de una misma estructura (PMBS) con diferentes sales en relación 1:1, se muestran en la figura (21). Además de los radios iónicos, existen otros factores que contribuyen a la conductividad de una forma importante en este tipo de sistemas como es la temperatura de transición vítrea del sistema polímero-sal y la polarizabilidad del anión. En la tabla V se muestran los valores obtenidos por DSC para los sistemas analizados en este trabajo. Como puede observarse en esta tabla, la T_g para el sistema polímero- NaI (1:1 molar) tiene la más baja T_g , lo que ocasiona una mayor movilidad en el mismo intervalo de temperatura y por lo tanto se esperaría una mayor conductividad. Además el contraión yoduro es muy polarizable. Así que de estos factores, aparentemente los dos últimos son los determinantes para explicar la gráfica. Finalmente, en la figura (22) se muestra el efecto de la estructura química, en donde se observa que al incrementarse la cadena lateral de la unidad monomérica, la flexibilidad aumenta y esto se refleja en una menor T_g y como consecuencia una mayor conductividad, (nótese los valores de conductividad para PMPS- NaI y PMBS- NaI con relación molar 1:1, los cuales cambian de 6.5×10^{-6} a $4.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 200 °C).

Otro aspecto interesante, lo han mostrado aquellos materiales de la serie II cuando se forman soluciones sólidas en relaciones 1:1, donde es fácil visualizar de la figura (21), que existen dos regiones rectas con diferentes valores en su energía de activación. Galin y colaboradores [2] lo interpretan como la temperatura a la cual se observa la transición del

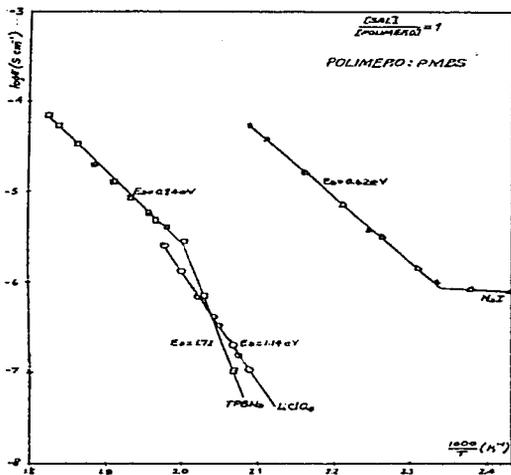


FIG 21. EFECTO DEL TIPO DE SAL EN LA CONDUCTIVIDAD PARA MATERIALES DE PMES-SAL EN RELACION 1:1.

vidrio a la región hulesa de los polimeros, sugiriendo que las gráficas de Arrhenius proporcionan un método para determinar la Tg. La tabla X, muestra las comparaciones en la determinación de la Tg por calorimetría (DSC) y las gráficas de Arrhenius, obtenidas por espectroscopia de corriente alterna (EAC).

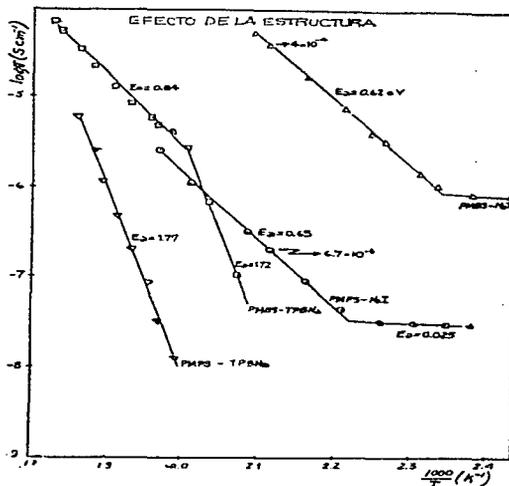


FIG 22. EFECTO DE LA ESTRUCTURA QUIMICA EN MATERIALES DE LA SERIE II.

TABLA X
COMPARACION DE LAS T_g OBTENIDAS POR DSC Y EAC

SISTEMA(1:1)	T _g DSC (-C)	T _g EAC (-C)
PMBS-BPh ₄	222	230
PMPS-NaI	157	177
PMBS-BPh ₄	217	250
PMBS-NaI	131	154

De forma general, las Tg obtenidas por DSC fueron siempre inferiores a las Tg obtenidas por EAC. No debemos olvidar que en el caso de las Tg obtenidas por calorimetría, la transición de vidrio-hule se realiza en intervalos de temperaturas relativamente grandes. La técnica de EAC proporciona un intervalo muy estrecho para su determinación, siendo ésta la más importante ventaja en la determinación de Tg.

Resulta interesante el análisis del polímero PMBS sin sal, ya que la Ea resultante de la gráfica de Arrhenius es muy alta (ver figura 23). Con sus correspondientes valores de conductividad altos. Debe notarse, también, el número limitado de datos con valores de conductividad significativos. Compárese los valores de σ obtenidos para el material de la misma familia con $r = 1$. La observación inmediata sería que el material sin sal es mejor conductor que su correspondiente material con sal. Sin embargo, la reducida estabilidad térmica del primer material y, por lo tanto, su relativamente estrecho intervalo de temperaturas para realizar su estudio, comparado con el material con sal, justifica el estudio de materiales salinos. En la misma figura (23) se muestra el efecto de la atmósfera, durante las mediciones de conductividad. La muestra correspondiente al polímero PMBS fue analizada en vacío y en aire. La conductividad mostrada en aire es hasta de 3 órdenes de magnitud superior comparada con la analizada en vacío. La teoría de percolación señala que la presencia de humedad proveniente del aire, proporciona un número mayor de sitios de percolación incrementando la conductividad. Esta es una de las razones por lo cual evitamos trabajar en aire y se tuvo que someter a un tratamiento térmico de al menos 12 horas, previo a su uso.

Una última observación relativa a los altos valores de conductividad obtenidos en estos estudios. De acuerdo con Galin y colaboradores (2), las conductividades para el sistema reportado (PMES-LiClO₄, 1:1), obtenidas por la técnica de corriente de depolarización térmicamente estimulada (TSDC), cambiaron de 1×10^{-10} a 2×10^{-9} S m⁻¹ para el material puro y el material con sal a 120 °C, respectivamente. En primer lugar, el intervalo de temperaturas de estudio fue diferente. En segundo lugar, la técnica que se empleó fue diferente y no necesariamente los valores pueden ser comparados. El tercer punto fue el tratamiento térmico que tuvieron las muestras. En el

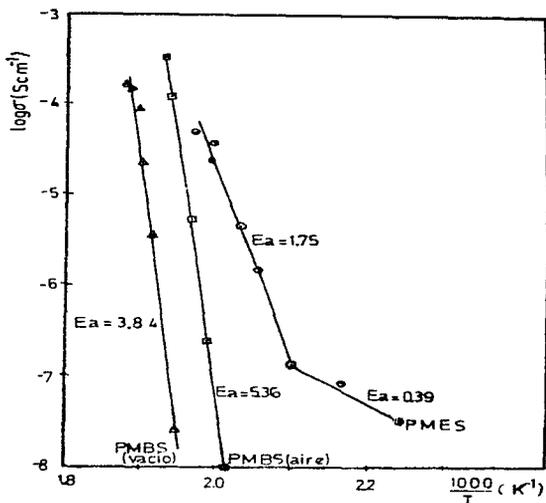


FIG 23. EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CONDUCTIVIDAD EN PMBS SIN DOPAR.

caso los resultados reportados por Galin y su grupo [2] emplearon directamente sus muestras al análisis por TSDC y en nuestro caso, como fue descrito en la parte experimental, los materiales fueron sometidos a un tratamiento térmico de 50°C durante 12 h como mínimo. Watanabe [23] observó en sistemas de poli(β -propiolactona)- LiClO_4 que al ser sometidas a un tratamiento térmico (72 horas y a 55°C) la σ se incrementaba hasta por 3 ordenes de magnitud de aquellas que no fueron sometidas a este tratamiento. Fue demostrado también, que el incremento de σ no fue causado por un incremento en el número de portadores iónicos, sino del incremento en la movilidad debido a un decremento en la distancia entre los transportadores iónicos y con una mayor disociación de la sal, con una eliminación de la fase cristalina. No fueron hechas en ningún caso las mediciones sin

eliminar el agua, ya que es conocido que la presencia de humedad incrementa la conductividad, debido a un incremento de sitios que proporciona el agua para la percolación de los transportadores de carga.

VI.4.d Análisis de la Relajación Dieléctrica.

La relajación dieléctrica se ha considerado como un método físico para estudiar desde el punto de vista microscópico las propiedades eléctricas de un material, ya sea en solución o en estado sólido, y nos puede dar indicios de la movilidad de los grupos dipolares en un intervalo de frecuencias superiores a muchas otras técnicas [21]. La influencia de la frecuencia en diversas propiedades, tales como la permitividad real e imaginaria, ϵ' y ϵ'' , respectivamente, nos permite tener evidencias adicionales sobre el comportamiento de los materiales dieléctricos.

A modo de ejemplo, la figura (24) muestra las gráficas de Z' y Z'' como función del logaritmo de la frecuencia (f) ($\omega = 2\pi f$). De acuerdo con la teoría de Debye, la gráfica de Z'' deberá presentar un máximo, de tal suerte que $\omega_{\max} = 1/\tau$, donde τ es el tiempo de relajamiento, y, además, el máximo debe coincidir con la máxima disminución de la gráfica de Z' vs $\log f$. De hecho, estas gráficas son otra forma de verificar si las muestras siguen el modelo de Debye, con la condición adicional que el máximo deba tener una anchura media de 1.14 décadas. Es obvio de la figura (24) que la gráfica Z'' vs. $\log f$ muestra una curva simétrica con una distribución de tiempos de relajamientos de anchura superior a la que predice el modelo de Debye.

Almond y colaboradores [29] estudiando materiales conductores iónicos propusieron el análisis de datos de la espectroscopia a.c., no solo para obtener la conductividad del material (sea comparable a la obtenida por técnicas d.c., sino en la determinación de datos tales como la velocidad de brincos de los iones, empleando los principios de la respuesta universal analizada por Joncher [25] y presentada en el apéndice II. Basicamente, Jonscher ha propuesto que en conductores iónicos por mecanismos de brincos, la pérdida dieléctrica $\epsilon''(\omega)$ toma la forma universal dada por la ecuación (21):

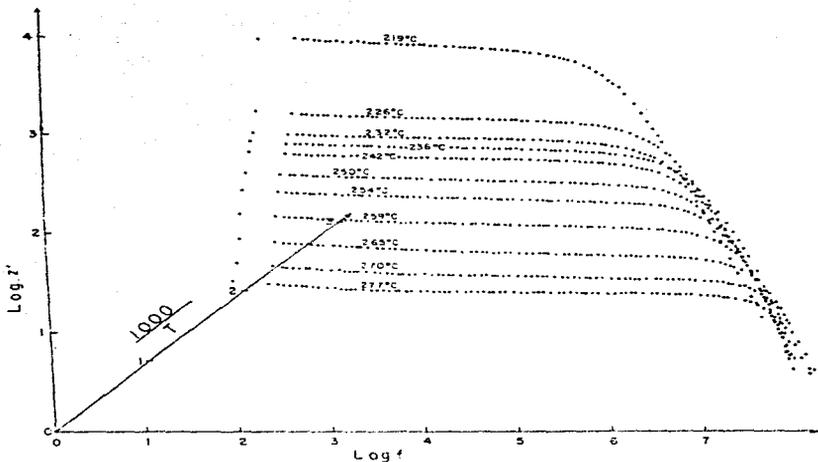


FIG 24. CURVAS DE IMPEDANCIA IMAGINARIA Y REAL COMO FUNCION DE LA FRECUENCIA Y LA TEMPERATURA

$$\epsilon''(\omega) \approx (\omega/\omega_p)^{n_1-1} - (\omega/\omega_p)^{n_2-1} \quad (21)$$

donde ω_p es una frecuencia característica la cual en dieléctricos dipolares esta asociada con la frecuencia de los picos de pérdida dieléctrico. En sólidos conductores la pérdida dieléctrica y la conductividad estan relacionados por:

$$\epsilon''(\omega) \approx \sigma(\omega)/\epsilon\omega \quad (22)$$

La expresion general para la conductividad $\sigma(\omega)$ de un material el cual presenta tanto dispersion tanto a bajas como altas frecuencias pueden ser obtenidas de las ecuaciones (21) y (22) considerando que $n_1 \neq 0$:

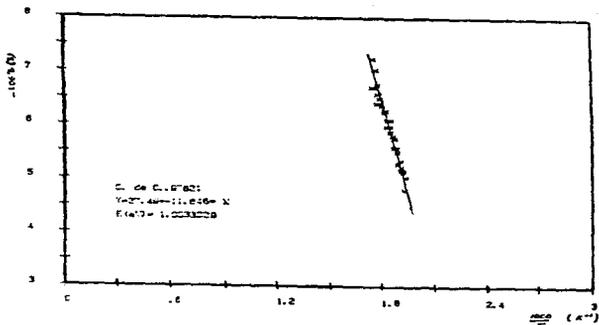


FIG 25. DEPENDENCIA DEL TIEMPO DE RELAJAMIENTO, τ , COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA.

$$\sigma(\omega) = K \omega_p^{1-n_1} \omega^{n_1} + K \omega_p^{1-n_2} \omega^{n_2} \quad (23)$$

En general, cuando $\omega = \omega_p$ ambos términos en la ecuación (23) son iguales a la conductividad d.c., $K\omega_p$. La magnitud de K es una medida de la concentración del ión móvil, según la ecuación aplicable a técnicas d.c.:

$$\sigma(0) = K\omega_p = \{Nea/kT\}\gamma c(1-c)\omega_p \quad (24)$$

donde γ es un factor geométrico que puede incluir un factor de correlación, c es la concentración del ión móvil en una red N con sitios equivalentes por unidad de volumen, a es la distancia del brinco del ión y e es la carga electrónica.

La determinación de la conductividad ($\sigma\omega$), así como los exponentes n_1 y n_2 puede ser determinados de una manera simple a través de la gráfica $\log \sigma(\omega)$ vs $\log \omega$ según se muestra en la figura (26). Se puede observar que a bajas frecuencias se encuentra una conductividad independiente de la frecuencia, la cual es considerada como la conductividad equivalente a la de técnicas d.c. y ha sido reportado [26] que los datos obtenidos con este criterio están en buena concordancia con las mediciones d.c. utilizando electrodos "no-bloqueantes". La presencia de esta conductividad independiente de la frecuencia es una evidencia de que el sistema es poco dispersante a bajas frecuencias, y de esta forma la evaluación de $\epsilon(\omega)$ es apropiada. Así mismo, esta misma gráfica permite la determinación de n_1 y n_2 , según se muestra en la misma figura (26). Los valores tan bajos de $n_1 = 0.02 \pm 0.003$ indican una dispersión a bajas frecuencias tan pequeña que lo hace indistinguible, dentro del error experimental, de una meseta independiente de la frecuencia.

Los dos componentes de la permitividad compleja medida $\epsilon^*(\omega)$ y la admitancia compleja Y^* como función del $\log f$ se muestran en la figura (27) y (28) a diferentes temperaturas. La parte real de la permitividad, figura (27a) claramente tiende hacia un valor límite a altas frecuencias, ϵ_∞ . Con estas gráficas, nuevamente es posible determinar los exponentes de la ecuación (21). También es posible demostrar que estas curvas siguen la relación de Kramers-Kronig a altas y bajas frecuencias, según la ecuación (25):

$$\epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega) = \cot(\pi n/2) \quad (25)$$

Almond [29] también sugiere el uso de esta ecuación para poder evaluar n_1 , lo cual realizó con bastante éxito. El valor de los exponentes decrece con la temperatura, aunque en este caso esta variación es tan pequeña que prácticamente es despreciable.

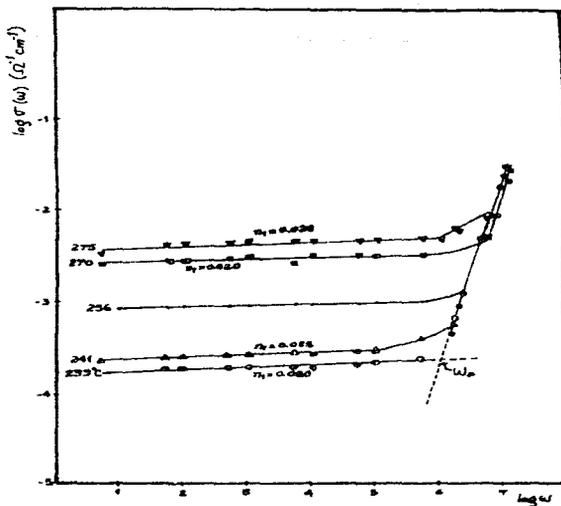


FIG 26. GRAFICAS DE LOG $\sigma(\omega)$ COMO FUNCION DEL LOG f , PARA EL SISTEMA $[\text{BPh}_4]/[\text{NBS}] = 0.8$.

En el caso de la admitancia real e imaginaria, Y'' y Y' , como función de la frecuencia, el comportamiento no es nuevo, ya que como sabemos $Z^* = 1/Y^*$ y a su vez Y^* puede ser considerada como la conductividad compleja, σ^* . De esto se deduce, que la parte real de la admitancia, Y' , iguala a la conductividad σ , como es mostrado en la figura (28).

En la tabla XI se muestran los resultados de las estimaciones de las concentraciones de los iones móviles para los sistemas $[BPh_4]^-/[MBS]^+ = r$, a través del cálculo de K, empleando los valores obtenidos en los datos de las gráficas anteriores.

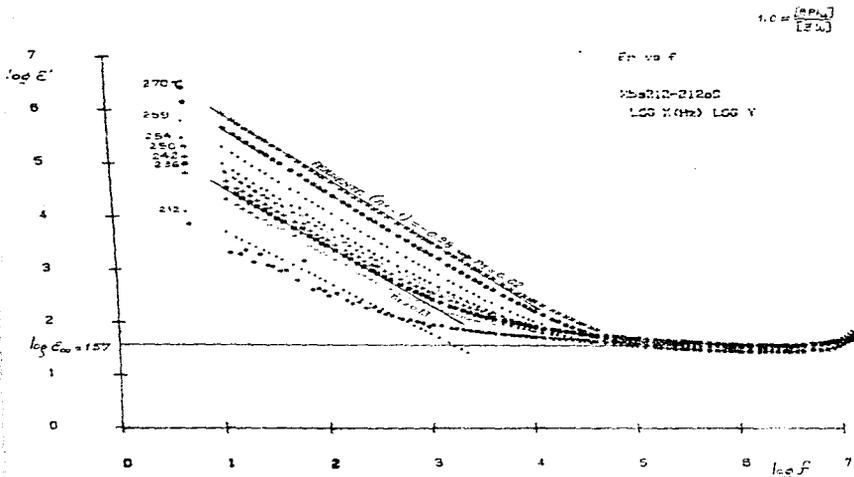


FIG 27A. GRAFICAS DE LA PERMITIVIDAD REAL VS LOG F.

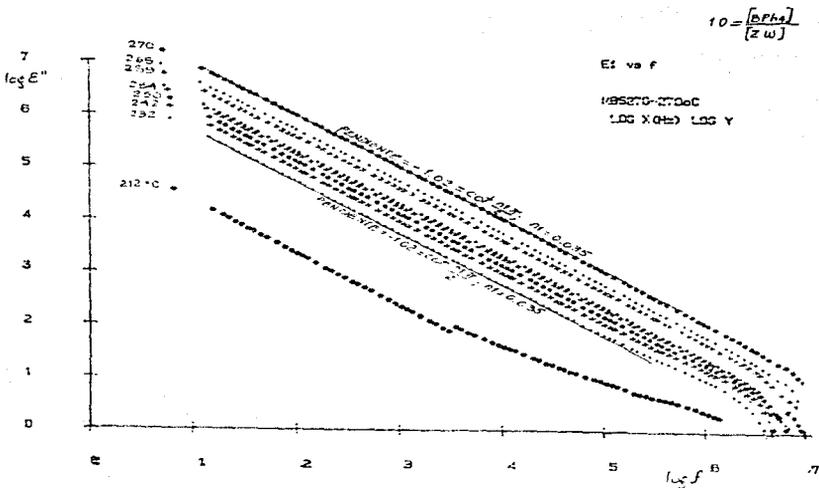


FIG. 27B. GRAFICA DE LA PERMITIVIDAD IMAGINARIA COMO FUNCION DEL LOG F.

De la tabla XI se puede concluir que la concentración de iones móviles es prácticamente la misma, independientemente de la temperatura y el valor de r , con un valor promedio de $2.84 \pm 1 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{Hz}^{-1}$. Este valor obtenido es comparable con aquel reportado por Almond [27] para la β'' alúmina que es de $1.5 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{Hz}^{-1}$ a 560 °C, material de importancia tecnológica en la construcción de baterías.

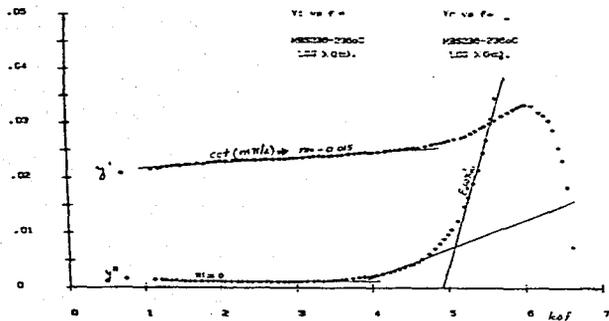


FIG 2B. GRAFICA DE LA ADMITANCIA COMPLEJA COMO FUNCION DEL LOG f .

Es factible determinar la constante dielectrica volumetrica, que ha sido evaluada para los sistemas de la serie II, obteniendose un valor promedio de 31 ± 2 , en todo el intervalo de r e incluso independiente de la naturaleza del polimero y de la sal.

TABLA XI

DETERMINACION DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS IONES MOVILES EN EL SISTEMA $[BPh_4]/[MBS]$

r	T (°C)	$K \propto [IONES] \times 10^{12}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{Hz}^{-1}$)
1.0	226	2.96
1.0	259	4.13
1.0	265	2.36
0.8	236	2.49
0.8	266	2.41
0.8	291	2.49
0.6	246	2.04
0.6	266	1.67
0.6	287	1.80
0.4	237	2.82
0.4	255	2.47
0.4	273	2.46
0.0	247	3.78
0.0	253	3.50
0.0	258	5.25

Información adicional relacionada con los movimientos segmentales de la cadena polimérica, puede ser proporcionada por las gráficas ϵ'' vs la temperatura, para analizar las transiciones tipo $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, etc. Sin embargo, en nuestro estudio, en las mencionadas gráficas no se observó ninguna transición en el intervalo de estudio, incluyendo alguna posible proceso de descomposición del material, que también puede visualizarse en este tipo de gráficas.

VI.5 BIBLIOGRAFIA.

1. J. Cardoso, O. Soria, V.M. Monroy. *Memorias del III Congreso Nacional de Polimeros*. pág. 322. Septiembre de 1986. Mexico, D.F.
2. M. Galin, E. Marshal, A. Mathis, B. Meurer, V.M. Monroy and J.C. Galin *Polymer* **28**, 1937 (1987).
3. V.M. Monroy and J.C. Galin. *Polymer* **25**, 121 (1984).
4. E. A. Boucher. *Prog. Polym. Sci.* **6**, 63 (1978).
5. S. Gauthier, D. Duchesne and A. Eisenberg. *Macromolecules* **20**, 753 (1987).
6. T. Tsutsui, R. Tanaka and T. Tanaka. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **B14**, 2273 (1976).
7. F. Kremer, L. Dominguez, W.H. Meyer and G. Wagner. *Polymer* **30**, 2023 (1989).
8. V. Castaño, A.E. Gonzalez, J. Cardoso, O. Manero, V.M. Monroy. *J. Mat. Sci.* Aceptado para su publicación.
9. S. Gauthier and A. Eisenberg. *Macromolecules* **20**, 760 (1984).
10. Y. L. Zheng, M. Galin and J.C. Galin. *Polymer* **29**, 725 (1988).
11. K.D. Jeffreys. *Brit. Plastics* **36**, 88 (1963).
12. D.J. Lill and Lee. *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 4697 (1985).
13. W.W.D. Wendlandt. *Thermal Methods of Analysis* 2nd Ed. John Wiley & Sons New York (1974).
14. K. Nagaoka, H. Naruse and I. Shinozawa. *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* **22**, 659 (1984).
15. D.B. James, R.E. Wetton and E.S. Brown. *Polymer* **20**, 187 (1979).
16. D. Casson and A. Resbaum. *Macromolecules* **5**, 75 (1972).
17. J.C. Salamone, W. Volksen, A.P. Olson, S.C. Israel. *Polymer* **19**, 1157 (1978).
18. V.M. Monroy and J.C. Galin. *Polymer* **25**, 264 (1984).
19. K. Nagaoka, H. Naruse and I. Shinozawa. *J. Polym. Sci.: Polymer Letters Ed.* **22**, 659 (1984).
20. M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui and N. Ogata. *Solid State Ionics* **18 & 19**, 338 (1986).
21. J. Owen. "Ionic Conductivity" de *Comprehensive Polymer Science*. Volumen 2. Polymer Properties. C. Booth & C. Price. Pergamon Press. Oxford (1989).
22. J.E. Babek. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. John

- Wiley & Sons. Chichester (1980).
23. M. Watanabe, M. Togo, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi and Z. Ohtaki. *Macromolecules* **17**, 2908 (1984).
 24. J.M.G. Cowie, R. Ferguson and A.C.S. Martin. *Polymer Communications*, **28**, 130 (1987).
 25. M.Z.A. Munchi, B.B. Owens and S. Nguyen. *Polymer J.* **20**, 597 (1988).
 26. K.S. Cole and R.H. Cole. *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1985).
 27. P. Quintana, F. Velasco and A.R. West. *Solid State Ionics* **34**, 149 (1989).
 28. J.M.G. Cowie and A.C.S. Martin. *Polymer*, **28**, 627 (1987).
 29. D.P. Almond, C.C. Hunter, A.R. West. *J. Mat. Sci.* **19**, 3236 (1984).
 30. A.K. Joncher. *J. Mater. Sci.* **16**, 2037 (1981).
 31. M.A. Chaudhry and A.K. Jonscher. *J. Mat. Sci.* **20**, 3581 (1985).

**CONCLUSIONES
Y
ESTUDIO PROSPECTIVO**

VII. CONCLUSIONES Y ESTUDIOS PROSPECTIVOS

VII.1 CONCLUSIONES

Los métodos de síntesis desarrollados en este proyecto, mostraron que es factible obtener copolímeros zwitteriónicos sin ninguna degradación química aparente, cuando fueron analizados por GPC, aunque este punto no está confirmado por lo limitado de los datos experimentales. Estos resultados son diferentes a aquellos presentados para altos grados de cuaternización en donde hay un efecto aparente de degradación. El éxito de la obtención de los copolímeros fueron las condiciones poco drásticas empleadas en su síntesis, aunque solo se lograron bajas tasas de cuaternización. En el caso de altas tasas de cuaternización, fueron empleadas condiciones de síntesis más drásticas, presuponiendo una degradación de la cadena. Esto no puede ser confirmado hasta realizar determinaciones de los pesos moleculares por técnicas absolutas, tal como la dispersión de la luz. Con esta técnica es posible conocer, además, el radio de giro y la distancia extremo-extremo.

El uso de las técnicas espectroscópicas proporcionaron evidencias importantes para la caracterización de los polímeros modificados, pero solo desde el punto de vista cualitativo, ya que cuantitativamente mostraron desviaciones de los valores esperados, de acuerdo a las condiciones estequiométricas inicialmente fijadas, hasta de un 20%. El análisis elemental resultó ser una técnica confiable en la determinación cuantitativa del grado de cuaternización con una desviación máxima del 3%, lo cual permite concluir que bajo estas condiciones de síntesis, es posible obtener copolímeros zwitteriónicos a bajas tasas de cuaternización (<20%).

Los resultados presentados para las propiedades en solución diluida y térmicas de los copolímeros del tipo sulfobetainas, indicaron la presencia de fuertes interacciones entre los grupos iónicos que eventualmente llegan a formar aglomerados, cúmulos o multipletes de segmentos dipolares. Estos aglomerados solo pueden ser formados bajo condiciones termodinámicas favorables y de acuerdo a uno de los mecanismos de solvatación propuestos

para los grupos zwitteriónicos, si es factible la formación de agregados, lo cual es evidente cuando se estudian estos materiales en sistemas orgánicos con bajas constantes dieléctricas.

En soluciones acuosas, los copolímeros zwitteriónicos manifestaron el llamado comportamiento anti-polelectrolito, determinado por la expansión del volumen molecular con el incremento de la fuerza iónica del medio. Este efecto se presentó a altas densidades de carga y correspondió a una alta proporción de grupos iónicos. Este comportamiento especial fue altamente dependiente de la cantidad y tipo de sal presente.

En soluciones orgánicas, el incremento en la densidad de carga condujo a un fuerte cambio en la viscosidad intrínseca y resultó ser más marcado en caso del isómero 2 de la poli(vinilpiridina) debido a fuertes interacciones relacionados con su estructura.

Las propiedades térmicas de los homo- y copolímeros proporcionaron evidencias del efecto de plastificación con el agua, principalmente cuando éstos contenían sal. El incremento de la T_g como función del contenido de grupos zwitteriónicos en los polímeros fue lineal, en estrecha concordancia con un gran número de materiales tipo electrolitos y nuevamente están influenciadas por la naturaleza de la estructura en los isómeros 2 y 4 de la poli(vinilpiridina). La estabilidad térmica de los materiales fue influenciada por el contenido iónico en los polímeros. La adición de sal a los homopolímeros zwitteriónicos derivados del ácido metacrílico y de la propeno y butano sulfonato, disminuyó ligeramente la estabilidad térmica del polímero, independientemente de la naturaleza de la sal. La temperatura de transición vítrea en los sistemas de los homopolímeros zwitteriónicos-sal se incrementa linealmente, debido a una mayor rigidez en la estructura polimérica, con una variación de $dT_g/dr = 14.1$ K. infiriéndose una interacción débil entre los pares-iones de los grupos zwitteriónicos y los iones de la sal.

La formación de soluciones sólidas entre un homopolímero zwitteriónico y una sal alcalina es un proceso termodinámicamente factible ($\Delta G^0 < 0$), por la solvatación de los grupos zwitteriónicos por los iones de las sales, debido a que esta última se disocia casi en un 100%.

En relación a las propiedades de conductividad iónica, los homopolímeros zwitteriónicos derivados del ácido metacrílico presentaron alta conductividad ($\sigma = 10^{-6} - 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ en el intervalo de 225 a 250 °C) con los mejores valores para los polímeros con cantidades estequiométricas de sal, combinándolo con un mayor intervalo de temperaturas donde las respuestas en sus propiedades eléctricas son significativas. Los espectros de la impedancia compleja, impedancia real e imaginaria como función de la frecuencia mostraron un comportamiento de los sistemas polímero-sal cuasi-Debye, corroborado con el modelo de Cole-Cole, con su parámetro de ajuste β aproximadamente igual a 1, para los sistemas con relaciones $[\text{PPh}_4]/[\text{PMBS}]$ entre 0.2 y 0.8. Relaciones diferentes mostraron curvas de impedancia imaginaria simétricas pero con distribuciones de tiempo de relajamiento más anchas y factores de ajuste β hasta de 0.61. El efecto de la temperatura sobre la conductividad presentó un comportamiento tipo Arrhenius en el intervalo de estudio, aunque también fue posible representar esta dependencia con la ecuación de Vogel-Tamann-Fulcher, con valores de energías de activación E_a superiores a la que predice la ecuación de Arrhenius en los sistemas estudiados. Los valores de estas energías fueron interpretados en función de un mecanismo de intercambio iónico en las asociaciones entre el catión y el ión acilo, lo cual corresponde a una relación de $[\text{M}]/[\text{Na}] = 4$. También se presentaron evidencias para la interpretación de la dependencia de la conductividad iónica en función de la concentración de sal, concluyendo que a mayor contenido de sal, la formación de aglomerados de los segmentos dipolares favorecen una trayectoria de percolación mostrando la mayor conducción iónica a relaciones estequiométricas equimolares para los sistemas $[\text{PPh}_4]/[\text{MBS}]$.

El comportamiento eléctrico de los materiales fue analizado por circuitos equivalentes RC. Su comportamiento fue dividido en un circuito equivalente interpretado como un circuito RC cuando sus elementos se encuentran en paralelo y la respuesta del material a bajas frecuencias, nos permite concluir que sigue un comportamiento típico de un conductor iónico.

El análisis de los resultados de relajamiento dielectrico, proporcionaron información adicional con respecto a la conductividad iónica y no, permite corroborar el comportamiento cuasi-Debye de las muestras. El mecanismo de relajamiento de los materiales con sal para el sistema

PMBS-BPha fue idéntico, independientemente de la concentración de la última para el sistema [BPha]/[MBS] en el intervalo de 0.2 a 0.8. Una estimación de la concentración de iones móviles se determinó alrededor de $2 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{Hz}^{-1}$ comparable a la β alumina, material de importancia tecnológica.

Los datos fueron analizados empleando la teoría de "respuesta universal" propuesta por Jonscher, la cual representa los datos experimentales ajustandolos con dos parámetros dados por n_1 y n_2 . Fue determinado que el parámetro n_1 es prácticamente igual a cero, mostrando que la conductividad como función de la frecuencia presentaba una meseta bien definida que permite comparar las conductividades obtenidas por la espectroscopia de corriente alterna y las técnicas d.c.

La constante dieléctrica volumétrica para los materiales de la serie II, fue determinada empleando la información obtenida por la espectroscopia a.c., encontrándose que su valor era prácticamente constante e independiente de la temperatura y de la estructura química del polímero y de la sal para todos los sistemas estudiados en este trabajo. Su valor calculado fue de 31 ± 2 .

La percolación fue el mecanismo de conducción que más información nos proporcionó en la interpretación de los resultados experimentales obtenidos, concluyendo que la estructura zwitteriónica presentaba dos sitios preferenciales para la movilidad de los transportadores de carga: el anión proveniente de la sal y los grupos sulfonatos pertenecientes a los grupos zwitteriónicos, de tal manera que al incrementarse el número de sitios preferenciales, el comportamiento en la conductividad iónica se asemeja más al propuesto por el modelo de Debye.

VII.2 ESTUDIOS PROSPECTIVOS

Dentro de los estudios derivados de este trabajo de investigación que pueden ser propuestos para realizarse en el futuro, se encuentran los siguientes:

- a. Confirmación de la obtención de los copolímeros de bajo y alto grado de cuaternización, determinando su peso molecular empleando el GPC y teniendo como detectores un viscosímetro y un dispersor de luz. La información que nos proporcionará estas técnicas son: el peso molecular absoluto, el valor del grado de dispersión (M_w/M_n) de los polímeros, el segundo coeficiente virial, como medida cuantitativa de la interacción polímero-disolvente, la distancia promedio extremo-extremo y el radio de giro de la macromolécula.
- b. La síntesis de estructuras derivadas del aceto metacrílico con cadenas laterales más flexibles, introduciendo mayor número de grupos tipo etoxilo, con T_g suficientemente bajas, de tal forma que al ser introducidos los grupos sulfobetáinicos, la T_g se encuentre alrededor de la temperatura ambiente. Esta hipótesis está fundamentada por el hecho que al introducir un grupo etoxilo al PMES, y obtener el material denominado PMS, la T_g disminuyó por más de 150 °C. Otra opción de incrementar la cadena lateral, es aumentar la distancia entre el grupo amonio, portador de la carga positiva en el grupo sulfobetáinico, y el grupo sulfonato. La diferencia es de un metilo y los cambios en el momento dipolar son importantes, reflejándose en un incremento sustancial en la conductividad iónica por casi dos órdenes de magnitud a 200 °C.
- c. Estudios de conductividad iónica en estructuras zwitteriónicas con grupos tipo carboxílicos o N-óxidos, ya que de una forma similar a las sulfobetainas, presentan altas constantes dieléctricas y fuertes interacciones dipolares. Básicamente las estructuras se deberán basar en grupos con alta flexibilidad en la cadena polimérica, como resulta ser el caso de los metacrilatos. Por otro lado, debido a la alta movilidad del ión litio las sales incorporadas al polímero zwitteriónico deberá ser del tipo de $LiClO_4$ o $LiCF_3SO_3$.

- d. Debido a la escasa información sobre las propiedades térmicas de los homopolímeros zwitteriónicos, se propone un estudio completo de la degradación térmica de los materiales sintetizados y la proposición de un mecanismo de degradación y su influencia de la descomposición de estos materiales en la conductividad iónica.
- e. Finalmente, para las posibles aplicaciones de estos materiales en pilas secas se requiere que estos materiales sean obtenidos en forma de película y que la formación de las soluciones sólidas polímero-sal sea lo más homogéneo posible. Reportes recientes proponen el uso de la técnica de polimerización iniciada por plasma empleando un generador de energía en la región de microondas y partiendo de la mezcla del monómero y de la sal. Como es bien conocido esta técnica permite obtener películas extremadamente delgadas y ser variadas casi a voluntad.

A P E N D I C E

APENDICE I.

CONCEPTOS BASICOS EN DIELECTRICOS [1-4]

Cuando se aplica un campo eléctrico a un material, el grado de respuesta de un material se puede analizar en un capacitor de placas paralelas. Si aplicamos un voltaje constante V a este capacitor, donde los platos estan separados por una distancia d en el vacio (ver figura 1a), el campo electrico E producido en esta region sera uniforme, teniendo una magnitud dada por la ecuación (1):

$$E = V/d \quad (1)$$

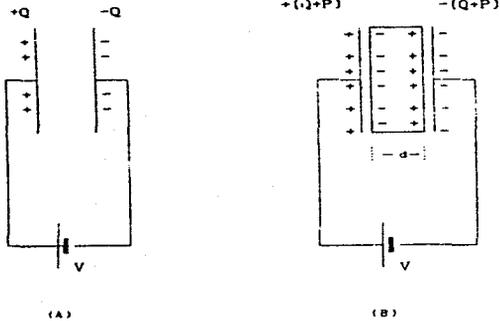


FIG 1. CARGAS EN UN CAPACITOR DE PLACAS PARALELAS CON (A) VACIO ENTRE LAS PLACAS Y (B) UN DIELECTRICO ENTRE LAS PLACAS

La dirección que tiene E es perpendicular a los platos y la carga $-Q$ y $-Q$ por unidad de área almacenada en los platos está dada por la ley de

Coulomb y son proporcionales a la magnitud del campo:

$$Q = \epsilon_0 E \quad (2)$$

La constante de proporcionalidad ϵ_0 es llamada la permitividad del vacío y tiene el valor de $8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$. La capacitancia del vacío por unidad de área de electrodo, C_0 , es definida como la razón de la carga almacenada por unidad de área de electrodo al voltaje aplicado, o sea:

$$C_0 = Q/V \quad (3)$$

Ahora consideremos al capacitor con el material de interés entre sus placas (ver figura 1b). El material responderá al campo eléctrico aplicado redistribuyendo sus componentes de carga (electrones y protones), de tal manera que las cargas positivas estarán orientadas en el electrodo negativo y viceversa. Este efecto es llamado polarización, P , del material. A menos que el campo sea muy intenso, la magnitud de la polarización es directamente proporcional al campo. Cada elemento de volumen, dv , de un material isotrópico polarizado, se comportará eléctricamente como si consistiera de cargas $+q$ y $-q$, separados por una distancia l en la dirección del campo, produciendo un momento dipolar $ql = P dv$. Estos dipolos se combinarán en una forma análoga a la unión cabeza-cola de imanes, para producir cargas $+P$ y $-P$ por unidad de área en la superficie adyacente a los electrodos.

La razón del incremento en la capacitancia con material y con vacío, ϵ ,

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{Q + P}{Q} \quad (4)$$

varía de material a material dependiendo de la magnitud de la polarización que se lleve a cabo en el material. Este valor característico es esencialmente independiente del voltaje aplicado y, por lo tanto, del campo eléctrico, y es común llamarlo *constante dieléctrica* del material. Haciendo las sustituciones adecuadas en las ecuaciones anteriores y adoptando la notación vectorial, tenemos:

$$P = (\epsilon - 1) \epsilon_0 E$$

(5)

La cantidad $\epsilon_0 \epsilon E$ es conocida como el *desplazamiento dieléctrico* D en el material, y puede ser obtenido de la ecuación (5):

$$D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P.$$

(6)

Esta última es la ecuación fundamental del campo eléctrico, la cual se aplica a cualquier punto en un material isotrópico. En este contexto la cantidad $\epsilon_0 \epsilon$ es llamada la *permitividad absoluta*. El flujo del desplazamiento dieléctrico empieza y termina en cargas libres y es continuo, aún en las interfaces entre dos medios; a diferencia del campo eléctrico que es discontinuo en la interfase entre dos materiales como resultado de los diferentes grados de polarización.

POLARIZABILIDAD MOLECULAR

Veamos ahora los diferentes contribuyentes a la polarización a nivel molecular. Hay tres componentes de la polarización molecular:

a) *Polarización electrónica*. Un campo eléctrico aplicado a un material provoca un ligero desplazamiento de los electrones de cualquier átomo con respecto al núcleo positivo. El desplazamiento es muy pequeño debido a que el campo eléctrico aplicado es muy débil (casi nunca superior a 10^8 V m^{-1}), comparado con el campo intra-atómico de un electrón debido al núcleo (del orden de 10^{11} V m^{-1}). Sin embargo, la polarización electrónica puede reaccionar a muy altas frecuencias y es responsable de la refracción de la luz.

b) *Polarización atómica*. Un campo eléctrico puede distorsionar el arreglo de núcleos atómicos en una molécula o red. El movimiento de núcleos pesados es más lento que el de los electrones, así que la polarización atómica no puede llevarse a cabo a frecuencias muy altas como la polarización electrónica y no es observada arriba de las frecuencias del infra-rojo. La magnitud de la polarización atómica es usualmente pequeña, frecuentemente una décima de la polarización electrónica, aunque hay excepciones, principalmente en compuestos iónicos, los cuales sufren un

desplazamiento del arreglo simétrico que normalmente tienen.

c) *Polarización orientacional.* Si las moléculas ya poseen un momento dipolar permanente, existe una tendencia para que éstos sean alineados por el campo eléctrico aplicado para producir una polarización neta en esa dirección. La orientación de los dipolos moleculares puede ser una contribución importante para la polarización total de un material en un campo aplicado, aunque esta puede ser lenta para desarrollarla, ya que es altamente dependiente de las interacciones molécula-molécula.

En la figura 2 se muestra las características en la polarización de un material como función de la frecuencia. La constante dieléctrica sigue un patrón muy similar.

EFFECTO DE LA ESTRUCTURA DEL POLIMERO EN LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS

La mayoría de los polímeros sintéticos son compuestos consistentes de largas moléculas, semejantes a cadenas, donde las unidades moleculares repetitivas están unidas por enlaces covalentes. Los átomos, los cuales forman la columna vertebral de los polímeros orgánicos, son predominantemente de carbono e hidrógeno y algunas veces en combinación con oxígeno, nitrógeno y azufre.

Una forma conveniente de pensar acerca del comportamiento dieléctrico de los polímeros es no considerar la cadena de la macromolécula como la entidad polarizable, sino considerar al componente de la unidad repetitiva. Para la mayoría de los materiales poliméricos, el grado de polimerización es más grande que el centenar, así que el efecto de los grupos terminales pueden ser despreciado para la mayoría de los propósitos. La principal restricción en la movilidad de cada segmento, es su unión química a cada lado del segmento con el resto de la cadena molecular y el fuerte ordenamiento molecular, o correlación de los segmentos a lo largo de la cadena. Esta correlación está fuertemente dominada por las fuerzas intermoleculares. Este último es una de los factores que deben de ser considerados en el tratamiento teórico de las propiedades dieléctricas de estos materiales.

Quando los momentos dipolares permanentes están presentes en una cadena polimérica, se puede distinguir dos situaciones diferentes: una donde la columna vertebral del polimero se fija rigidamente en una conformación simple y otra donde la cadena principal es flexible y los grupos laterales pueden rotar libremente. El primero es característico de un material cristalino. Sin embargo, ocasionalmente puede ser favorecida una configuración particular especial aun en sólidos no cristalinos.

Si un polimero se mantiene en una conformación fija, el momento dipolar resultante de una molecula completa dependera fuertemente de la compensación o refuerzo de los segmentos individuales. Por ejemplo, el politetrafluoroetileno contiene grupos fuertemente polares, sin embargo, su constante dielectrica es muy pequeña; la razón es que los momentos dipolares de la unidad $-CF_2-$ se encuentran alternados y existe un balance exacto entre unos y otros. En contraste en el PVC, los momentos dipolares de C-Cl son aditivos, debido a la conformación preferencial planar de tipo zigzag (ver figura 3), por lo que la constante dielectrica del polimero es alta.

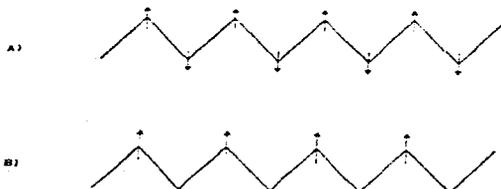


FIG. 3. ARREGLO ESQUEMATICO DE GRUPOS POLARES EN CADENAS POLIMERICAS
A) DIPOLOS BALANCEADOS B) DIPOLOS ADITIVOS.

APENDICE II

RELAJAMIENTO DIELECTRICO

Teoría general.

La orientación de dipolos moleculares es un proceso relativamente lento si se compara con transiciones electrónicas o vibraciones moleculares las cuales tienen frecuencias, generalmente, arriba de 10^{12} Hz. Además, no consiste en un cambio uniforme en el arreglo de todas las moléculas; está más relacionado con un ligero ajuste de sus orientaciones promedio sobrepuesta a una continua agitación térmica. Solamente cuando se permite un tiempo suficientemente grande, después de la aplicación de un campo eléctrico para que la orientación alcance el equilibrio, la polarización será máxima, correspondiendo a la más alta constante dieléctrica observable del material. Si el tiempo del experimento es amplio, la constante dieléctrica es conocida como *la constante dieléctrica estática*, etc. De otra forma, si la polarización es medida inmediatamente después de que el campo es aplicado, sin permitir suficiente tiempo para que tenga lugar la orientación dipolar, entonces la constante dieléctrica instantánea observada se denotará como *ca*, será pequeña y es debida solamente a efectos deformacionales. Con frecuencia los experimentos se llevan a cabo entre estos dos límites de escala de tiempo, y por lo tanto, habrá una dispersión de datos entre los valores extremos de la constante dieléctrica.

Iniciaremos nuestro análisis de este efecto de velocidad, considerando la aplicación de un campo eléctrico alterno E , con amplitud E_0 y frecuencia angular ω , a través de un material dieléctrico:

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (7)$$

Este campo produce polarización, el cual se alterna en dirección y, si la frecuencia es suficientemente alta, la orientación de cualquier dipolo que esté presente se retrasará con respecto al campo aplicado. Matemáticamente, podemos expresarlo como un retraso en la fase δ en el

desplazamiento dieléctrico:

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (8)$$

y puede ser escrito como:

$$D = D_1 \cos \omega t + D_2 \sin \omega t \quad (9)$$

donde:

$$D_1 = D_0 \cos \delta \quad \text{y} \quad D_2 = D_0 \sin \delta \quad (10)$$

lo que nos permite definir dos constantes dieléctricas:

$$\epsilon' = \frac{D_1}{\epsilon_0 E_0} \quad \text{y} \quad \epsilon'' = \frac{D_2}{\epsilon_0 E_0} \quad (11)$$

relacionados por:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \tan \delta \quad (12)$$

La constante dieléctrica compleja o permitividad relativa puede obtenerse combinando estas dos cantidades:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (13)$$

El significado de las partes real e imaginaria puede percibirse fácilmente considerando al material dentro de un capacitor (capacitancia C_0 cuando está vacío), como se muestra en la figura (4). La corriente I , la cual fluye en el circuito externo cuando se aplica un voltaje alterno dado por $V = V_0 e^{j\omega t}$, puede ser calculada como sigue:

$$\begin{aligned} I &= \epsilon^* C_0 dV/dt \\ &= j\omega \epsilon^* C_0 V \\ &= j\omega C_0 (\epsilon' + j\epsilon'') V \end{aligned} \quad (14)$$

Esto implica que tenemos un componente capacitivo de la corriente,

$$I_c = i\omega \text{Coc}'' V \quad (15)$$

el cual está desfasado con respecto al voltaje por 90°, y un componente resistivo:

$$I_R = \omega \text{Coc}'' V \quad (16)$$

el cual está en fase con el voltaje. Solamente el último componente puede producir trabajo y el significado físico de la cantidad $\tan \delta$, previamente definido, puede ser interpretado de la siguiente forma:

$$\tan \delta = \frac{e''}{e'} = \frac{\text{energía disipada por ciclo}}{\text{energía almacenada por ciclo}} \quad (17)$$

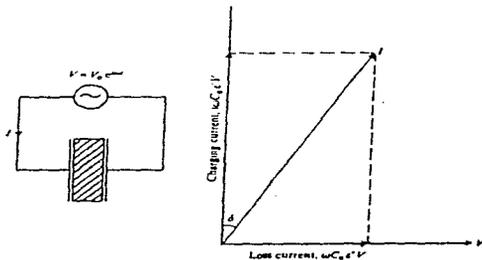


FIG 4. PERDIDA AC EN UN DIELECTRICO: (A) DIAGRAMA DEL CIRCUITO, (B) DIAGRAMA DE ARGAND DE LA RELACION VOLTAJE-CORRIENTE COMPLEJA.

la ϵ'' es conocida como el factor de pérdida dielectrónica y la $\tan \delta$ es usualmente llamada la tangente de pérdida dieléctrica o factor de disipación.

ϵ' y ϵ'' son cantidades determinadas experimentalmente y que pueden caracterizar la dispersión dieléctrica sobre un intervalo de frecuencias. A fin de poder interpretar este comportamiento dispersivo, es necesario primero encontrar una relación entre cantidades macroscópicas y propiedades microscópicas, empleando un modelo razonable que explique la forma en que las moléculas respondan al campo aplicado.

La teoría básica del comportamiento de relación dieléctrica, propuesta por Debye, se inicia con un tratamiento macroscópico de la dependencia de la frecuencia. Este tratamiento se fundamenta en dos premisas esenciales: aproximación exponencial al equilibrio y la aplicabilidad del principio de superposición de Boltzmann.

La ecuación de dispersión de Debye puede ser escrita como:

$$\epsilon'' = \frac{D(\omega)}{c\omega E(\omega)} = \epsilon\omega + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (18)$$

La parte real y la parte imaginaria pueden ser expresadas como:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (19)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (20)$$

donde τ es una constante de tiempo característico, comúnmente conocida como *tiempo de relajamiento dieléctrico*.

Las gráficas de ϵ' y ϵ'' contra la frecuencia del campo aplicado (escala logarítmica) a través de la región de dispersión se muestran en la figura

(6). El pico de pérdida dieléctrica tiene una anchura a la mitad de altura de 1.14 décadas. El máximo del pico se encuentra cuando $\omega\tau = 1$, correspondiente a una frecuencia crítica $\omega_{max} = 1/\tau$ y la localización de este máximo proporciona la forma más fácil de obtener el tiempo de relajación de resultados experimentales. La diferencia de la medición de constantes dieléctricas medidas a bajas y altas frecuencias es llamada la *resistencia de la relajación* y está relacionado al área bajo la curva de absorción:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\infty} - \epsilon_0 = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln\omega) \quad (21)$$

Este es un caso particular de la relación de Kramers-Krönig la cual expresa la interdependencia general de cantidades semejantes a ϵ'' y ϵ' para cualquier sistema lineal.

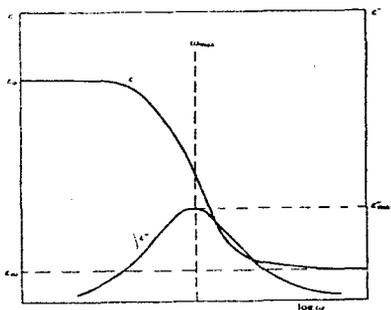


FIG 6. CURVAS DE DISPERSION DIELECTRICA DE DEBYE.

Jonscher [5] propone los siguientes procesos físicos los cuales pueden ser analizados a la luz de la respuesta ideal de Debye.

- i. Dipolos idénticos no interactuantes "flotando" en un medio viscoso con movimiento térmico aleatorio.
- ii. Dipolos idénticos no interactuantes "saltando" entre orientaciones preferidas con respecto a la posición de los vecinos mas cercanos.
- iii. Un conjunto de cargas no interactuantes, cada una brincando entre paredes de doble potencial idénticas.
- iv. Una serie de combinaciones de una resistencia R y una capacitancia C.
- v. El proceso de generación-recombinación para pares de electrón-hoyo en un nivel simple de recombinación en un semiconductor.

En el caso del proceso (i), la frecuencia del pico de pérdida ω_{max} está relacionada a la viscosidad η por $\omega_{max} = 2\pi kT/\eta$; para (ii) y (iii) está relacionada a la frecuencia natural del mecanismo de saltos activado térmicamente; el (iv) relacionado con el producto RC y el (v) relacionado con el tiempo de recombinación.

El mecanismo (i) no se aplica en sólidos, en cambio los mecanismos (ii) y (iii) son procesos clásicos para el estado sólido. El mecanismo (iv) se espera que se aplique donde existen una barrera tipo Schottky u otra barrera química en serie con un medio resistivo volumétrico y el (v) que se presente en uniones de semiconductores tipo p-n.

Es un hecho innegable que la mayoría de los materiales sólidos no cumplen con el modelo ideal de Debye y que incluso muchos de ellos se alejan de este comportamiento extensiblemente.

La dependencia de ϵ'' en ϵ' puede ser usada para probar la aplicación del modelo de Debye a un caso real. Si eliminamos los parámetros ω entre las ecuaciones (19) y (20), se obtiene:

$$\left\{ \epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right\}^2 + \epsilon''^2 = \left\{ \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right\}^2 \quad (22)$$

Esta es la ecuación de un círculo, con centro $[(\epsilon_s + \epsilon_\infty)/2, 0]$ y radio $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$, por lo que una gráfica de ϵ'' vs ϵ' daría un círculo, como se

muestra en la figura (6). Los resultados experimentales para muchos líquidos muestran una excelente concordancia con estas curvas teóricas y sus tiempos de relajación son del orden de 10^{-11} s.

Las relajaciones observadas en polímeros, sin embargo, muestran curvas de dispersiones más anchas y un máximo menor en la curva de dispersión que aquellas que predice el modelo de Debye y además la curva de ϵ'' vs ϵ' cae dentro del semicírculo. Cole-Cole [6] sugirió la siguiente ecuación semiempírica para relajamiento dieléctrico en polímeros:

$$\epsilon'' = \epsilon_0 \omega + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^a} \quad (23)$$

donde a es un parámetro, con valores $0 < a < 1$.

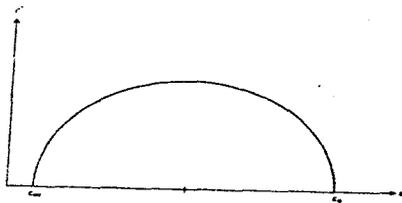


FIG 6. GRAFICA SEMICIRCULAR DEL TIPO COLE-COLE.

La ecuación (23) describe mejor una dispersión más amplia, obteniéndose una gráfica ϵ'' vs ϵ' donde el centro del semicírculo se encuentra abajo de las abscisas. Esto corresponde a una superposición de un grupo de procesos de relajación similares al tipo de Debye, con un intervalo de tiempos de relajación que son simétricamente distribuidos alrededor de τ . Esta

expansión en los tiempos de relajación parece ser explicado a partir de la amplitud de la relajación en un sistema de moléculas de cadenas largas enredadas, donde las fuerzas de restricción de la orientación de los dipolos segmentales cubren un amplio intervalo. Aunque la forma exacta de la distribución de los tiempos de relajación en la ecuación de Cole-Cole es complicada y no está basada en ningún modelo especial, el parámetro α es conveniente para especificar la anchura de los picos de relajación experimental y ha sido empleado extensivamente para este propósito. Davidson y Cole [7] mejoraron el ajuste con datos experimentales, con una ecuación semiempírica ligeramente diferente:

$$\epsilon'' = \epsilon''_0 + \frac{\epsilon''_0 - \epsilon''_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (24)$$

donde β es un parámetro con valores entre $0 < \beta \leq 1$.

La ecuación (24) corresponde a una distribución sesgada de tiempos de relajación alrededor de τ , pero otra vez no tiene ninguna fundamentación teórica particular aparte de que mejora la concordancia con los experimentos para ciertos materiales.

Existen otras dos ecuaciones empíricas con estructura semejante a las dos últimas expresiones, la de Havriliak y Negami y la de Fuoss y Kirkwood [8], que dan características intermedias entre las ecuaciones (23) y (24).

Recientemente, se ha sugerido que la forma matemática de la función matemática que describe el proceso orientacional temporal de los dipolos para la aproximación al equilibrio propuesta por Debye, puede ser la responsable de lo ancho de la relajación dipolar en los polímeros. Williams y Watts [9] propusieron una función de decaimiento de la forma:

$$\psi(t) = e^{-(t/\tau)^\gamma} \quad (25)$$

con $0 < \gamma \leq 1$, en concordancia en el caso de muchos polímeros, pero la explicación física para esta clase de función de decaimiento aún no ha sido establecida.

Jonscher [5] en su excelente revisión sobre la relajación dieléctrica de sólidos, analiza el modelo de respuesta dieléctrica "universal", independientemente de las propiedades físicas y químicas de los materiales. La universalidad de la respuesta empírica observada, tiene su interpretación teórica en término de la teoría de muchos-cuerpos. La revisión considera solo a la región de bajas frecuencias, en la cual la respuesta "viscosa" domina y un límite superior arbitrario de 10 a 100 GHz, considerando de esta forma un intervalo de al menos de quince décadas, que resulta ser la región de interés en aplicaciones eléctricas y electrónicas. A frecuencias superiores, en el intervalo de THz o superiores, los efectos vibracionales de los fonones y de la red empiezan a ser dominantes en las respuestas. Por otro lado, se argumenta que los procesos dominantes en la región de bajas frecuencias son las interacciones de muchos cuerpos, los cuales pueden ser descritos como interacciones "débiles".

La teoría de muchos cuerpos pretende ser un modelo unificado, dentro del cual puedan ser interpretados la gran mayoría de datos experimentales. Por supuesto, debe considerarse que esta aproximación no intenta explicar el comportamiento real de todos los materiales en el intervalo completo de frecuencias, en término de un mecanismo simple. La mayoría de los materiales muestran 2 o 3 mecanismos, parcialmente sobrepuestos, y donde cada uno de estos mecanismos se interpretan en términos de procesos físicos simples.

Debe de aceptarse la complejidad del problema y obtener funciones empíricas adecuadas para modelarlas, sin intento de producir una justificación rigurosa en términos de un proceso fundamental. Esta es la aproximación que sustenta la escuela de distribución de tiempos de relajamiento (DTR).

La figura (7) muestra una clasificación general, para tratar de entender las respuestas tan complejas de los diversos materiales, mostrando algunos de los mecanismos propuestos.

LA FORMULACION DE LA LEY "UNIVERSAL"

Ha sido mostrado que la totalidad de las respuestas dieléctricas de todos los materiales, puede expresarse a través de la forma empírica de la ley de

potencias del pico de pérdida, dada por las siguientes ecuaciones, que expresan la llamada "ley Universal" [5]:

$$\chi''(\omega) = \frac{A}{(\omega/\omega_p)^{-m} + (\omega/\omega_p)^{1-n}} \quad (26)$$

con

$$0 < \left\{ \begin{matrix} m \\ 1-n \end{matrix} \right\} < 1 \quad (27)$$

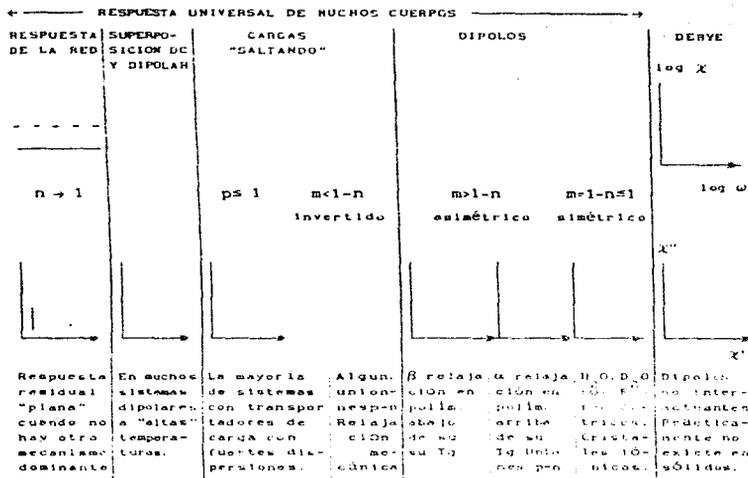


FIG 7. UNA CLASIFICACION GENERAL DE TODAS LAS RESPUESTAS DIELECTRICAS OBSERVADAS EN LOS SOLIDOS. EN LA GRAFICA SUPERIOR SE MUESTRA EL $\log \chi''(\omega)$ VS EL $\log \omega$ (---) Y EL $\log \chi''(\omega)$ VS $\log \omega$ (—). LOS DIAGRAMAS INFERIORES MUESTRAN LA CORRESPONDIENTE GRAFICA DE χ' COMPLEJA, DONDE χ' ES LA SUSCEPTIBILIDAD DIELECTRICA COMPLEJA. LOS EXPONENTES m Y n SERAN DISCUTIDOS EN EL TEXTO.

mientras que la parte real sigue la ecuación:

$$\begin{array}{ll} \chi''(\omega) \propto \omega^{-1} & \text{para } \omega > \omega_p \\ \text{y} & \\ \chi''(\omega) = \text{constante} & \text{para } \omega < \omega_p \end{array} \quad (28)$$

Es conocida como "ley Universal" debido a que la obedecen la mayoría de los materiales, independientemente de:

- a. Estructura Física: monocristales, policristales, amorfos y vidrios.
- b. Tipo de enlace: covalente, iónico y molecular.
- c. Tipo químico: orgánico, inorgánico y biológico.
- d. Especies polarizadas: dipolos, electrones saltando, polarones y iones.
- e. Un amplio intervalo de temperaturas: de las más bajas alcanzadas a las más altas compatibles con la estabilidad del material bajo estudio.

Debe hacerse notar que todos estos diferentes materiales que obedecen la ley universal, satisfacen dos criterios extremadamente generales relacionados al movimiento de las especies polarizadas presentes en ellos:

- i. Los dipolos o cargas responsables de la polarización ejecutan transiciones de saltos o brinco súbitos entre orientaciones o sitios preferidos. El tiempo de escala de estas transiciones es muy rápido en comparación con todos los otros procesos que tienen lugar en los materiales, en particular con campos variables aplicados externamente. La naturaleza de estas transiciones es completamente diferente de los movimientos lentos de los dipolos de Debye en un medio viscoso.
- ii. Cualquiera de las transiciones súbitas de un dipolo o carga individual excita una respuesta extremadamente lenta de la totalidad de los dipolos o cargas vecinos a través de interacciones cooperativas de muchos cuerpos.

Esta diferencia entre la respuesta lenta y rápida es de fundamental importancia en la nueva interpretación de la naturaleza física de la

respuesta dieléctrica.

Si consideramos el dominio de tiempos en lugar de la de frecuencias dada por la ecuación (26), puede proponerse dos leyes de potencias:

$$f(t) \propto t^{-n} \quad \text{para } t < 1/\omega_p \quad (29)$$

y

$$f(t) \propto t^{-1-m} \quad \text{para } t > 1/\omega_p \quad (30)$$

Estas dos leyes corresponden a dos procesos físicos secuenciales los cuales son diferentes uno de otro e independientes, en vista de la información contenida en la figura (9). Este es un concepto completamente diferente del significado del pico de pérdida en el dominio de frecuencias en contraste con la teoría clásica de Debye, en la cual el pico de pérdida corresponde a algún mecanismo "principal" en una distribución.

Se nota, además, que la ley de potencias de la ecuación (29) tiene la característica única de que su transformada de Fourier en el dominio de frecuencias es:

$$\chi(\omega) \propto (i\omega)^{n-1} = \{\cos(n\pi/2) - i \sin(n\pi/2)\} \omega^{n-1} \quad (31)$$

por lo que se ve que los componentes de la parte real e imaginaria tienen la misma dependencia en la frecuencia, en completo contraste con la respuesta de Debye. Esto implica una independencia en la frecuencia de la razón:

$$\frac{\chi'(\omega)}{\chi''(\omega)} = \frac{\text{energía almacenada}}{\text{energía perdida}} = \cot(n\pi/2) \quad (32)$$

en el intervalo de frecuencias en donde esta ley es aplicable.

El significado físico inmediato de la relación de energía (ecuación 32) es que cada transición de dipolo o carga individual altera la polarización dieléctrica ocasionando una pérdida de energía finita, independientemente de la velocidad de cambio de la polarización inducido por el campo

sinusoidal aplicado. Esto produce un ángulo de fase constante entre la polarización y el campo, independientemente de la frecuencia, en completo contraste con la constante de tiempo de retardamiento, τ , postulada en el modelo de Debye.

Dissado y Hill [10], considerando algunas de las ideas expuestas arriba, y empleando la teoría de muchos cuerpos, han desarrollado el formalismo que, en principio, fue establecido empíricamente dado por la ecuación (26).

RELAJACION DIELECTRICA EN POLIMEROS SOLIDOS

En un material polimérico sólido están presentes procesos de relajación dieléctrica diferentes. Esta multiplicidad se puede observar en un barrido de pérdida dieléctrica a frecuencia constante como una función de la temperatura (figura 8). Cuando la temperatura es elevada, las movibilidades moleculares de varios tipos llegan a ser sucesivamente energizadas y disponibles para la orientación dipolar. Por convención los procesos de relajación dieléctrica son etiquetados como: α , β , γ ... y así sucesivamente, empezando con el proceso de mayor temperatura. Los mismos procesos de relajación son, generalmente, también responsables de las dispersiones en las propiedades mecánicas, aunque un proceso de arreglo molecular particular puede producir un efecto más fuerte dieléctrico que mecánico, o viceversa.

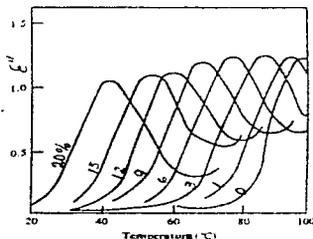


FIG 8. UNA CURVA ESQUEMATICA DE PERDIDA DIELECTRICA

Algunos polímeros son totalmente amorfos y solamente hay una fase presente en el material sólido. En este caso hay siempre una relajación α de alta temperatura asociado con un movimiento micro-Browniano de la cadena como un todo y, además, al menos una relajación subsidiaria a baja temperatura (β , γ , etc.). La intensidad relativa de la relajación dieléctrica α y β , depende de cuantas posibles orientaciones de los grupos dipolares pueden tener lugar a través de la limitada movilidad permitida para el proceso β ante la mas difícil, pero mas extensa movilidad del proceso α que toma lugar: hay una distribución de la alineación de los dipolos totales entre los procesos de arreglos moleculares.

Un análisis detallado de las relajaciones requiere corridas isotérmicas de constantes dieléctricas y de pérdida como una función de la frecuencia f , de tal forma, que se puedan obtener los movimientos efectivos dipolares y las energías de activación de los tiempos de relajación. En la figura (9) se muestra un ejemplo típico de un par de gráficas de ϵ' y ϵ'' vs \log de f . De una serie de gráficas de este tipo pueden obtenerse los tiempos de relajacion, de los procesos individuales de relajación, como una función de la temperatura.

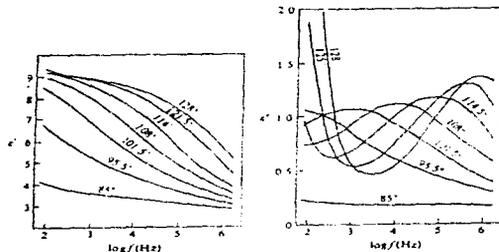


FIG 9. CURVAS DE RELAJAMIENTO DIELECTRICAS PARA EL PVC

La estructura molecular es uno de los factores que influyen notablemente a la temperatura de transición vítrea y sus tiempos de relajación dieléctricos asociados. Si consideramos un grupo muy voluminoso en la cadena lateral, la T_g puede decrecer evitando que la cadena principal pueda empacarse estrechamente y viceversa. También la T_g puede reducirse adicionando un plastificante [11].

Cuando un polímero posee un grupo no muy polar, la relajación dieléctrica puede tener un efecto muy débil, el cual es difícil de observar, aunque exista el proceso de rearrreglo molecular. En estas circunstancias frecuentemente es posible mejorar el efecto dieléctrico asociado, adicionando unos cuantos grupos polares, el cual en otra forma no modifican de una forma importante al sistema. Esta técnica ha sido notablemente aplicada al poli(etileno), el cual es de gran interés tecnológico; oxidando el PE suavemente en presencia de oxígeno, algunos grupos $-CH-$ son convertidos en los grupos polares $-C=O$, los cuales son acomodados aun en la red cristalina del PE.

Los mecanismos de relajación molecular pueden ser examinados usando métodos dieléctricos, un hecho muy valioso, debido a que el intervalo de frecuencias accesibles de mediciones dieléctricas es más amplio que el de cualquier otra técnica. Varios procesos moleculares en polímeros no polares también pueden presentarse accidentalmente como una consecuencia de un acoplamiento del movimiento de las cadenas poliméricas con el desplazamiento de algunas impurezas de moléculas pequeñas, las cuales pueden ser polares o aún iónicas.

En polímeros parcialmente cristalinos donde en el sólido coexisten la fase cristalina y la amorfa, los espectros de relajación son más complicados. Además de los procesos orientacionales que tiene lugar en la región amorfa, hay diferentes mecanismos operando dentro de la región cristalina y sus fronteras. Es usualmente posible decidir si un pico de pérdida pertenece a la fase amorfa o esta asociada con cristales, variando la cristalinidad. Al reducir la cristalinidad, por un rápido templado del fundido, mejora la intensidad de cualquier proceso de relajación originado en la fase amorfa.

Otras complicaciones pueden provenir de los polímeros en sus espectros dieléctricos. Por ejemplo en polímeros con cadenas laterales, las cuales pueden introducir un proceso de relajación distinto, conectado con movimientos moleculares en un punto de ramificación y del entrecruzamiento, el cual restringe de una forma importante, ciertas clases de movimientos moleculares.

Los procesos de relajamiento en polímeros sólidos son resumidos en el diagrama mostrado en la figura (10).

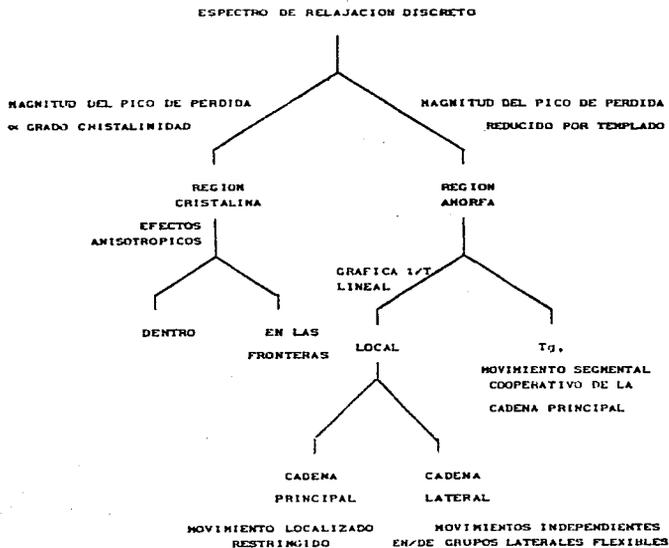


FIG 10. ESQUEMA GENERALIZADO DE PROCESOS DE RELAJACION DIELECTRICOS EN POLIMEROS.

APENDICE III

ACTIVACION TERMICA DE LA RELAJACION DIPOLAR

En esta sección se discutirá la teoría que ha sido central para la comprensión de la dependencia de la temperatura de casi todos los procesos de velocidad de reacción: la activación térmica sobre una barrera de energía potencial.

El modelo simplemente consiste de dos estados, A y B. (fig. 9) separados por una barrera de energía potencial de altura ΔU^* , y la reacción cuya velocidad es calculada en el cambio $A \rightarrow B$. A y B pueden ser considerados que representan dos orientaciones de un grupo dipolar alrededor de un enlace de valencia, uniendo al grupo del resto de la molécula. La coordenada de reacción se considera al ángulo de rotación alrededor del enlace. La reacción seguirá la conocida ecuación de velocidad unimolecular:

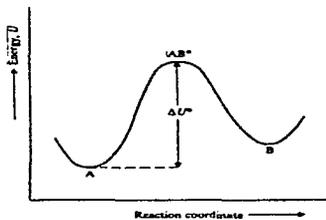


FIG 11. DIAGRAMA DE ENERGIA POTENCIAL PARA UN PROCESO ACTIVADO TERMICAMENTE

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A \quad (33)$$

donde C_A es la concentración de los dipolos en el estado A y k_A es la constante de velocidad. Es claro que las moléculas deben adquirir una cantidad extra de energía, ΔU^* , a fin de vencer la barrera energética previa para pasar del estado A al estado B. Ahora consideremos la conocida estadística de Boltzmann, la cual nos proporciona la probabilidad de que una molécula posea un exceso de energía ΔU^* , la cual es proporcional a $e^{-\Delta U^*/kT}$, así que la constante de velocidad puede ser expresada como:

$$k_A = A e^{-\Delta U^*/kT} \quad (34)$$

donde A es una constante o una función casi independiente de la temperatura, k es la constante de Boltzmann y ΔU^* la energía de activación. El tiempo de relajación, τ , puede ser considerado como equivalente con $1/k_A$, con lo cual se puede llegar a la ecuación (35):

$$\ln \tau = \frac{\Delta U^*}{kT} + \text{const.} \quad (35)$$

Esta ecuación, con la estructura de la bien conocida ley de Arrhenius, significa que una gráfica de $\ln \tau$ vs $1/T$ deberá producir una línea recta cuya pendiente está directamente relacionada a la energía de activación.

A fin de calcular la velocidad de reacción absoluta, analizaremos brevemente la teoría de estado de transición, propuesto por Eyring, Laidler y Glasstone en 1941 [12]. En esta teoría la etapa intermedia en la reacción, correspondiente al pico en la curva de energía potencial y llamado estado de transición o complejo activado, AB^* , es tratado como un estado pseudo-estable cuya concentración en el equilibrio puede ser calculada en término de las funciones de partición. Una función de partición resume la distribución de moléculas sobre todos los posibles

estados de energía y determina la energía libre del sistema. Puede ser factorizado con respecto a cada grado de libertad independiente. Las funciones de partición son un poco arbitrarias para el estado de transición, debido a que hay un grado de libertad especial - la vibración sobre la colina potencial. Esto supone que la frecuencia ν de esta vibración es lenta (constante de fuerza negativa) y produce la velocidad del cambio del estado de transición al estado final. Basándose en esta premisa, entonces:

$$k_A = K^* \nu \quad (36)$$

donde K^* es la constante de equilibrio químico para el estado de transición, definida como:

$$K^* = \frac{C_{AB}^*}{C_A} \quad (37)$$

donde C_{AB}^* es la concentración de los dipolos en el estado de transición. Aplicando el principio de minimización de la energía libre en el equilibrio, tenemos la conocida ecuación de Gibbs:

$$K^* = e^{-\Delta G^*/RT} \quad (38)$$

donde ΔG^* es el cambio de la energía libre en el paso al estado de transición. Eyring sugirió, sin embargo, que es adecuado separar completamente la función de partición $kT/h\nu$ para el grado de libertad perteneciente a la vibración en la coordenada de reacción, debido a que este grado de libertad es solo accesible a las moléculas activadas, así que:

$$K^* = \frac{kT}{h\nu} e^{-\Delta G^*/RT} \quad (39)$$

Finalmente la constante de velocidad de reacción queda expresada como:

$$k_A = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} \quad (40)$$

y, por lo tanto:

$$\tau = \frac{1}{k_A} \quad (41)$$

$$= \frac{h}{kT} e^{\Delta G^\circ / RT} \quad (42)$$

$$= \frac{h}{kT} e^{-\Delta S^\circ / R} e^{\Delta H^\circ / RT} \quad (43)$$

donde ΔS° es la entropía molar de activación y ΔH° es la entalpía molar de activación. Puede notarse que el factor pre-exponencial es dependiente de la temperatura, aunque la dependencia de la temperatura del tiempo de relajación será dominado por el factor exponencial. Despreciando el factor entrópico, el tiempo de relajamiento a temperatura ambiente es:

$$\tau \approx 10^{-12} e^{\Delta H^\circ / RT} \quad (44)$$

APENDICE IV

RELAJACION DIPOLAR COOPERATIVA EN POLIMEROS

Una de las principales características del comportamiento de materiales poliméricos amorfos o parcialmente cristalinos es la temperatura de transición vítrea, T_g . A bajas temperaturas la mayoría de los plásticos llegan a ser duros y quebradizos, semejantes a un vidrio, mientras que a altas temperaturas llegan a ser hulosos o correosos y tienen gran flexibilidad y resistencia. El cambio de una a la otra forma, se encuentra en un intervalo restringido de temperaturas. La transición es de pseudo-segundo orden ya que es dependiente de la velocidad de calentamiento y de la historia térmica del material. Hay diversas formas para determinar la T_g : por métodos calorimétrico, dilatométrico, resonancia magnética nuclear, entre otros.

Se puede atribuir T_g a un principal cambio en la movilidad segmental micro-Browniana, la cual es capaz de la reorganización de las cadenas a gran escala, presentándose como respuesta a un esfuerzo aplicado (por ejemplo, el producido por un cambio de temperatura), mientras que a bajo de T_g las cadenas están "congeladas" en una posición determinada. En otras palabras, una T_g observada es aquella temperatura a la cual la constante de tiempo para un proceso de arreglo molecular llega a ser comparable con la escala de tiempo del experimento empleado para medirla. Como puede esperarse, al iniciarse la movilidad molecular, a una temperatura arriba de T_g , los dipolos permanentes que estaban rigidamente unidos a la cadena del polímero, se orientan en un campo eléctrico, por lo cual, a partir de la temperatura de transición vítrea, hay una importante dispersión dieléctrica.

La dependencia de la temperatura del tiempo de relajación dieléctrico del proceso molecular asociado con la T_g , no se ajusta con la sencilla ley de Arrhenius. La gráfica de $\ln \tau$ vs $1/T$ es curvada, como si la energía de activación fuera incrementándose hacia temperaturas más bajas. Este efecto es observado en otras propiedades y la conclusión general es que un arreglo a gran escala involucra un mecanismo cooperativo, esto es, el movimiento de

una molécula no es independiente de sus vecinos. Uno puede ver este mecanismo en términos del volumen libre: para que un segmento molecular se mueva o se enrosque debe existir un lugar vacante para que pueda hacerlo y ocupar este nuevo lugar. La disponibilidad de sitios vacantes puede ser expresado como un volumen libre promedio por segmento molecular v_f , definido por:

$$v_f = v - v_0 \quad (45)$$

donde v es el volumen real ocupado por un segmento y v_0 es el volumen de la esfera perfectamente empacada, aproximadamente igual al volumen por segmento a 0 K. El volumen libre se incrementa con la temperatura, como es evidente por el valor relativamente alto del coeficiente de expansión de un hule. Esto podría ser explicado en base a que se requiere una energía extra con la formación de un hoyo, así que la probabilidad de que exista un hoyo en un sistema se incrementará con la temperatura, de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann. A bajas temperaturas, donde el volumen libre es reducido, la probabilidad de encontrar un hoyo con el tamaño adecuado, puede llegar a ser el factor controlante en el movimiento molecular. Considerando la probabilidad de encontrar juntos a los huecos para proporcionar el volumen libre crítico v_f^* , el cual es necesario para que tenga lugar un tirón segmental, Bueche [13] ha demostrado que la dependencia de la velocidad de movimiento segmental r en el volumen libre tiene la forma de:

$$r \propto \exp(-v_f^*/v_f) \quad (46)$$

Ahora consideremos la razón de las velocidades del movimiento segmental para un polímero a dos diferentes temperaturas, T_1 y T_2 , donde los volúmenes libres segmentales son v_{f1} y v_{f2} , respectivamente:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = v_f^* \left(\frac{1}{v_{f1}} - \frac{1}{v_{f2}} \right) \quad (47)$$

Si se considera que el exceso de velocidad de expansión del hule sobre aquel del estado vítreo es enteramente atribuible a un incremento en el volumen libre, se puede escribir:

$$\nu_{T_2} = \nu_{T_1} + \alpha \nu_1 (T_2 - T_1) \quad (48)$$

donde α es la diferencia entre los coeficientes de expansión cúbica arriba y abajo de la temperatura de transición vítrea y ν_1 es el volumen segmental real a la temperatura T_1 . Entonces sustituyendo para ν_{T_2} en la ecuación (47):

$$\ln \frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{(\nu_1^* / \nu_{T_1})(T_2 - T_1)}{(\nu_{T_1} / \alpha \nu_1) + T_2 - T_1} \quad (49)$$

Esta ecuación tiene la misma forma como la bien conocida ecuación de Williams-Landel-Ferry [14], la cual correlaciona el comportamiento mecánico de todos los polímeros cerca de su T_g , estipulando que $T_1 = T_g$ (T_g medido por el mismo método para cada polímero). De resultados experimentales, se encuentra que:

$$\frac{\nu^*}{\nu_{T_g}} = 40 \quad \text{y} \quad \frac{\nu_{T_g}}{\nu_1 \alpha} = 52 \quad (50)$$

lo cual implica que ν^* = (tamaño de un segmento molecular). La ecuación de WLF puede ajustarse a los datos experimentales, si se considera:

$$\tau_2 / \tau_1 = \tau_1 / \tau_2 \quad (51)$$

esto es, si se toma el tiempo del relajamiento dipolar como una medida de la movilidad segmental. La dependencia de la relajación con la temperatura puede ser escrita como:

$$\log a_T = \log \frac{\tau_T}{\tau_{T_g}} = - \frac{C_1 (T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (52)$$

donde C_1 y C_2 son constantes universales. Watanabe y colaboradores [15-18] han descrito exitosamente sistemas donde intervienen poli(éteres) empleando la ecuación (52).

APENDICE V

EL MODELO DE PERCOLACION

La teoría de la percolación está relacionada con el efecto de variar, en un sistema al azar, la abundancia de las interconexiones existentes. La transición de percolación se lleva a cabo cuando se incrementa la conectividad o densidad u ocupación o concentración y hace de la percolación un modelo natural para una diversidad de fenómenos, como es el caso de la presencia de una transición de fase muy estrecha en la cual subitamente aparece conectividades de largo alcance. La transición de la percolación proporciona un esplendido prototipo para una transición de segundo orden en general. Algunos ejemplos importantes del uso de los conceptos de percolación en la física del estado sólido, es la transición vítrea (para movimientos atómicos), la transición de Anderson (para movimientos electrónicos) y las transiciones electrónicas ("brincos de intervalos variables").

El modelo de percolación puede ser explicado de una forma muy simple empleado el siguiente experimento. Supóngase una red de comunicación, representada por una red cuadrada con interconexiones. Esta red está limitada por dos centros de comunicaciones bien alejados, pero perfectamente conectados a través de las interconexiones de la red. Uno se preguntaría por el número de enlaces (o enlaces) necesarios que deben ser cortados para poder aislar a los dos centros de comunicación. La respuesta a esta pregunta es considerada como la parte modular de la teoría de percolación: la presencia de una transición súbita en la cual desaparece la conectividad del sistema a largo alcance (o de la otra forma, aparece). Esta transición básica, la cual sucede abruptamente en función a la variación de la composición del sistema (o alguna densidad generalizada), constituye la llamada percolación umbral. En la percolación umbral las propiedades pueden cambiar cualitativamente de una forma súbita. Si consideramos la fracción de enlaces no cortados a remanentes como p , habrá una fracción de enlaces crítica, p_c , en la cual ya no exista conectividad entre los centros de comunicación en esa red cuadrada. Para $p < p_c$, no existe una trayectoria conectada entre los enlaces conductores que atraviese la red de un centro de comunicación a otro. La teoría de percolación

proporciona una respuesta para determinar la p_c , que corresponde a $p_c = 1/2$ en una red cuadrada.

Nótese el uso del término percolación de enlaces en las especificaciones para la determinación de la percolación umbral. Una red está compuesta de sitios (vértices, intersecciones entre enlaces) y enlaces (bordes, uniones, barras de conexión entre sitios). Hay dos tipos básicos de procesos de percolación en una red: percolación de enlaces y percolación de sitios. En el ejemplo mostrado anteriormente, para ambos procesos iniciamos con un objeto geométrico regular, una red periódica. Para un sistema de dos estados no geométrico, conlleva un problema de carácter estadístico, la asignación de cada sitio o enlace es aleatorio. En la percolación de enlaces, cada enlace es conectado (lo cual ocurre con una probabilidad p) o desconectado (lo cual sucede con una probabilidad $1-p$). Para evocar una imagen de flujo de fluidos, en lugar de utilizar conectar/desconectar emplearemos los términos bloquear/desbloquear, teniendo en cuenta la motivación original para el uso del término percolación para la conectividad umbral. La consideración de un sistema completamente al azar significa que la probabilidad p , para cada enlace, es independiente del estado del enlace vecino.

En la percolación de sitios, cada enlace se considera que será conectado, y es ahora que los sitios son los que llevan el carácter de conectividad de la estructura. Cada sitio es ya sea conectado (desbloqueado) o desconectado (bloqueado), con probabilidades p y $1-p$, respectivamente. Otra vez, p es el mismo en cada sitio y no es influenciado por el estado del sitio vecino. Emplearemos para este mecanismo, el concepto de sitios vacíos/llenos en lugar de sus correspondientes desbloqueados/bloqueados, para implicar la dependencia de la concentración o densidad, que es un importante aspecto de la mayoría de los fenómenos, los cuales pueden ser modelados como procesos de percolación de sitios.

Brevesmente analizaremos el concepto de enlaces y sitios adyacentes. Dos enlaces son adyacentes si ellos inciden en el mismo sitio; dos sitios son adyacentes si son incidentes con el mismo enlace. De una manera intuitiva, la palabra adyacentes se refiere al vecino más cercano. Un conjunto de

enlaces o sitios conectados son llamados cúmulos. De esta forma, en percolación de sitios, dos sitios llenos pertenecen al mismo cúmulo si están unidos por una trayectoria de conexión de los vecinos más cercanos ensamblando una fila de sitios llenos. De forma semejante, en percolación de enlaces, dos enlaces no bloqueados pertenecen al mismo cúmulo si están unidos por al menos una trayectoria continua de enlaces no bloqueados.

LA TRAYECTORIA DE LA PERCOLACION.

El término de percolación para esta clase de modelos geométricos estadísticos fue propuesto en 1957 por J.M. Hammersley, quien tenía en mente el paso de un fluido en una red de canales, bloqueando algunos canales al azar. El proceso de percolación de enlaces puede ser visualizado en términos de un flujo de algún "fluido" generalizado a través de un medio representado por tuberías interconectadas, algunas de las cuales tienen válvulas cerradas, como se muestra en la figura (1b). Esta analogía de "plomaría" puede servir también para construir los sitios de percolación como se muestra en la figura (1a). Ahora las válvulas son colocadas en las uniones (intersecciones) en lugar que en las tuberías, de la red de plomería. Es claro de este esquema, que puede ser considerado un proceso de percolación combinado, el cual corresponde a válvulas cerradas, tanto en las tuberías como en las uniones. Este modelo es llamado percolación de enlaces y sitios, y es un ejemplo de una interesante y útil generalización de la teoría de percolación "convencional".

El aspecto más sorprendente de un fenómeno de percolación, es el cambio dramático que ocurre en la conectividad del sistema al umbral de la percolación. Consideremos un sistema en el cual se va incrementando la concentración y la probabilidad de la formación de enlaces para formar una posible trayectoria de percolación. Así, se incrementa la probabilidad p de que un enlace, escogido al azar, sea no bloqueado, de $p = 0$ a través de $p = p_c$ hasta $p = 1$. Ya que no existen a priori vías construidas para la percolación, la direccionalidad del proceso en cualquier sentido es igualmente posible. Consideremos el sistema representado en la figura (2), consistente en una red cuadrada en el cual se ha sobrepuesto un proceso de percolación de sitios.

igualmente posible. Consideremos el sistema representado en la figura (2), consistente en una red cuadrada en el cual se ha sobrepuesto un proceso de percolación de sitios.

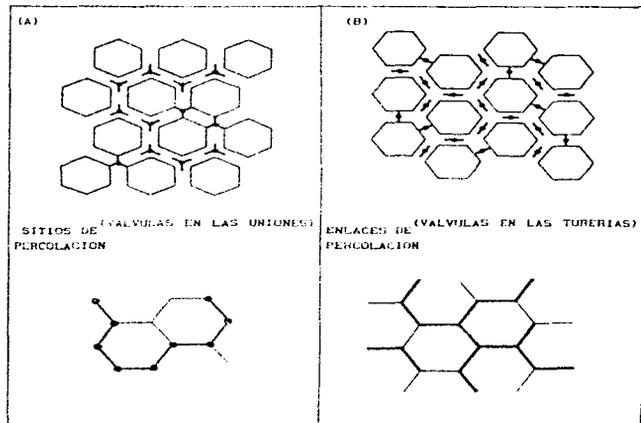


FIG 1. ANALOGIA DE FLORECITA PARA DIFERENCIAR SITIOS Y ENLACES DE PERCOLACION

Para $p < 1$, a régimen de baja concentración, casi todos los sitios llenos se encuentran aislados, con tamaño del cúmulo igual a uno. Eligiendo un sitio al azar, la posibilidad de que este sea un sitio lleno es p . Supongamos que el sitio elegido esté lleno y nos preguntamos cuál sería la probabilidad de que este sitio pertenezca a un cúmulo de tamaño s . Ya que hay cuatro vecinos cercanos en la red cuadrada, y ya que $p < 1$, la oportunidad de que llegue a ser este caso es $4p$, el cual es despreciable. Expresándolo de otra forma, a bajas concentraciones la probabilidad de encontrar un cúmulo de tamaño s es del orden de p^s . De tal forma que la distribución de tamaños de cúmulos, en el límite de densidad cuando $p \rightarrow 0$, es una distribución muy estrecha con un valor máximo de $s = 1$ y después cae exponencialmente cuando se incrementa s .

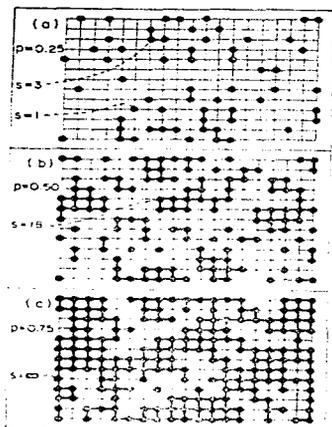


FIG. 2. PERCOLACION DE SITIOS EN UNA RED CUADRADA, TIENDIENDO VARIOS TAMAÑOS DE CUMULOS (s) PARA TRES VALORES DE p , LA FRACCIÓN DE SITIOS LLENOS. PARA $p = 0.75$, ESTA PRESENTE UN CUMULO NO LIMITADO.

La distribución de tamaños de cúmulos se expresa típicamente como una función discreta $n(s)$, definiendo a $s = 1, 2, 3, \dots$, donde $n(s)$ es normalizado por sitio, esto es, $n(s)$ es el número de cúmulos de tamaño s dividido por el número total de sitios en el sistema (para sistemas grandes, naturalmente).

Cuando p se incrementa, la proporción de sitios llenos pertenecientes a cúmulos con $s \geq 2$ se incrementa, ya que la probabilidad de continuar un cúmulo -debido a que se encuentra un sitio adyacente lleno- llega a incrementarse. El tamaño de cúmulo promedio, s_{prom} , crece. Ya que el número de sitios que se encuentran en un cúmulo de tamaño s es proporcional

a $sn(s)$, entonces el promedio de sitios ponderal es:

$$s_{\text{prom}} = \frac{\sum_{s=1}^{s=\infty} s^2 n(s)}{\sum_{s=1}^{s=\infty} sn(s)} \quad (1)$$

La suma en el denominador de esta expresión es proporcional al número total de sitio llenos y es igual a p . El numerador es la suma correspondiente a la cual cada sitio lleno es pesado por el tamaño del cúmulo al cual pertenece. s_{prom} se inicia (para pequeñas p) con la unidad, reflejando un dominio total de cúmulos con un solo componente a bajas concentraciones. Cuando p se incrementa, s_{prom} también lo hace. La figura (2a) donde se muestra una red cuadrada para $p = 0.25$, obtenida con un generador de números aleatorios. El número de sitios llenos es del 25% y el tamaño promedio del cúmulo es de alrededor a 3.5. Los singuletes siguen estando presentes, pero ahora aparecen cúmulos de mayor tamaño en forma apreciable.

Si incrementamos p a 0.5, llenando los sitios vacíos nuevamente al azar (ver figura 2b). Los cúmulos han crecido, incluso algunos se han unido entre sí para formar cúmulos de mayor tamaño. El valor de s_{prom} se ha incrementado a 20, y esta cantidad continuara incrementándose con mayor rapidez conforme aumenta p , aunque hasta ahora, todos los cúmulos tienen un tamaño finito. Si se incrementa p a 0.75 de la forma usual (figura 2c), se observa un cúmulo grande que se extiende a través de toda la muestra y a este gran cúmulo lo llamaremos cúmulo "extendido". Si se incrementa el tamaño de la red cuadrada indefinidamente, este cúmulo extendido persiste. En teoría de percolación se le conoce a este cúmulo extendido como trayectoria de percolación. Note que aunque el cúmulo de percolación tiene un tamaño infinito (∞), no llena la red entera (excepto en el límite de $p = 1$, el límite de alta densidad). En lugar de esto, coexiste con un cúmulo finito e islas de sitios vacíos.

El evento crítico en la conectividad se ha presentado entre $p = 0.5$ y $p = 0.75$. Si se hubieran realizado estos cambios con pequeños incrementos, se hubiera podido determinar el inicio de esta trayectoria de percolación en $p = 0.59$, la cual corresponde a una concentración crítica p_c para los sitios

de percolación en una red cuadrada. Cuando se incrementa la concentración arriba de p_c , marca el punto de aparición del cúmulo extendido y el sistema se encuentra interconectado, definiendo de esta forma el punto umbral para los sitios de percolación.

Arriba de p_c , existe la trayectoria de percolación y abajo de p_c ésta no existe. De $p = p_c$ a $p = 1$, la trayectoria de percolación va creciendo hasta llenar la red entera. Consideremos una fracción de enlaces conectados p , la posibilidad de que al elegir un enlace al azar, éste se encuentre conectado al cúmulo infinito es P . Obviamente P es menor que p (excepto cuando el sistema está lleno, cuando $P = p = 1$). En otras palabras, P es la fracción del sistema completo que se llena por la trayectoria de percolación. P es conocida como la probabilidad de percolación. La probabilidad de percolación es idéntica a cero a $p = p_c$. Arriba de p_c se incrementa rápidamente. La probabilidad de percolación $P(p)$ es realmente una función clave que caracteriza un proceso de percolación, ya que exhibe una singularidad en p_c , mostrando un cambio cualitativo para las conectividades a largo alcance y nos proporciona la principal medida del crecimiento en volumen en la red extendida, cuando la concentración se incrementa, perteneciendo este último a un incremento en p .

BIBLIOGRAFIA

1. R. Blythe. *Electrical Properties of Polymers*. Cambridge University Press, Cambridge (1979).
2. P. Lorrain, D.R. Corson. *Electromagnetic Fields and Waves*. W.H. Freeman and Company, San Francisco (1962).
3. A. Huanosta. *Revista Mexicana de Fisica* **34**, 279 (1988).
4. J. Owen. *Ionic Conductivity de Comprehensive Polymer Science*. Volumen 2. Polymer Properties. G. Allen Ed. Pergamon Press, Oxford (1989).
5. A. K. Jonncher. *J. Mater. Sci.* **16**, 2037 (1981).
6. K.S. Cole and R.H. Cole. *J. Chem. Phys.* **9**, 341 (1941).
7. D.W. Davidson and R.H. Cole. *J. Chem. Phys.* **18**, 1417 (1950).
8. R. M. Fousc. *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 375 (1941).
9. M. Cook, D. C. Watts, G. Williams. *Trans. Faraday Soc.* **66**, 2503 (1970).
10. K. Pathmanathan, L.A. Dissado, R. M. Hill. *J. Mat. Sci* **20**, 3716 (1985).
11. F.W. Billmeyer. *Textbook of Polymer Science*. 2nd Edition John Wiley & Sons, Inc. New York (1962).
12. K.J. Laidler. *Clasificación de Peaceleres*. Alhambra, Madrid (1966).
13. F. Bueche. *Physical Properties of Polymers*. Interscience, New York (1962).
14. M.L. Williams, R.E. Lanceli, J.D. Ferry. *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955).
15. M. Watanabe, G. Nagano, K. Sanui, N. Ogata. *Polymer J.* **19**, 809 (1986).
16. M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata. *Macromolecules* **19**, 815 (1986).
17. M. Watanabe, S. Oshachi, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi, Z. Ohtaki. *Macromolecules* **18**, 1915 (1985).
18. M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, H. Kato, T. Kobayashi and Z. Ohtaki. *Macromolecules* **17**, 2993 (1984); **17**, 2908 (1984).