

69
2es



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CONDUCTIVIDAD DE SISTEMAS DE POLIMEROS
BASICOS Y ACIDOS BENZOICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
CLAUDIA HERNANDEZ GALINDEZ



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1993



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	PAGINA
INTRODUCCION	1
1 FUNDAMENTOS TEORICOS	
1.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS	4
1.1.1 EL MODELO	10
1.1.2 CIRCUITOS EQUIVALENTES	12
1.1.3 GRAFICAS ESPECTROSCOPICAS	15
1.1.4 TIEMPO DE RELAJACION	16
1.1.5 TANGENTE DE PERDIDAS	17
1.1.6 CALCULO DE PARAMETROS	18
1.2 SISTEMAS POLIMERICOS	21
1.2.1 HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS	22
1.2.2 POLIMEROS CRISTALINOS Y AMORFOS	23
1.3 POLIMEROS IONICOS	24

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 POLIMEROS UTILIZADOS	27
2.2 PREPARACION DE LOS POLIMEROS	30
2.3 DESCRIPCION DE LA TECNICA	31

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 GRAFICAS EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS	36
3.2 GRAFICAS DE ARRHENIUS	43
3.3 TANGENTE DE PERDIDAS	48
3.4 CURVAS ESPECTROSCOPICAS	55
3.5 TIEMPO DE RELAJACION	61
3.6 DISCUSIONES	70

4 CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA	76
---------------------	-----------

INTRODUCCION

Los materiales poliméricos por lo general se han distinguido por sus propiedades como aislantes eléctricos, principalmente como recubrimiento en alambres conductores[14], sin embargo también es deseable que este tipo de materiales sean semiconductores debido a las características que distinguen a los polímeros de los demás materiales, como son su procesabilidad, su fácil producción, además de la posibilidad de combinarlos para obtener polímeros con las características deseadas.

Los sistemas poliméricos estudiados en este trabajo son nuevos, ya que fueron elaborados como parte del proyecto de Sales Poliméricas dentro del convenio de PEMEX con el Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, los cuales posiblemente sirvan para un posterior uso como materiales soporte en cristales líquidos, que tienen propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.

Actualmente en la industria electrónica, por ejemplo en las calculadoras se utilizan cristales líquidos, en algunos relojes de pulsera y de pared, etc. También

los polímeros electrolitos encuentran aplicación en este campo, como es el caso de los sensores químicos, celdas de almacenamiento de energía, pantallas electrocrómicas, aditivos para electrodos de baterías, electrolitos para baterías y más aun la ventaja particular de los electrolitos elastoméricos para la fabricación de fuentes de poder del tipo "chip", que pueden ser introducidas directamente en un circuito integral.

Este tipo de polímeros puede servir como soporte para micropartículas de cristales líquidos, ya que se piensa que en un futuro la electrónica va a ser reemplazada por la óptica, esto por la gran ventaja que implica el ahorro de energía con estos sistemas.

El objetivo de este trabajo es el de caracterizar las propiedades eléctricas de estos sistemas, por el método de Espectroscopía de Impedancias. La caracterización por otras técnicas se realiza actualmente, por lo que no se reportan en este trabajo.

En la última década, la Espectroscopía de Impedancias se ha desarrollado y se ha convertido en una herramienta fácil de usar y poderosa, que permite la medición de la respuesta eléctrica AC de los materiales, ya que mide la respuesta

eléctrica en función de la frecuencia de un sistema material/electrodo cuando se aplica un voltaje senoidal[19]. Esta técnica se puede aplicar a una amplia variedad de materiales y problemas; permite separar las propiedades de un material en sus componentes, para ser estudiados o modificados[4], así como también poder distinguir los mecanismos de polarización que se llevan a cabo en el material.

Este trabajo es tan solo un pequeño eslabón dentro de la cadena que ha de llevar a la aplicación del material.

En el capítulo I se exponen los principales conceptos sobre los cuales se basa la técnica que se empleó para la caracterización de los sistemas poliméricos.

El capítulo II da una breve descripción de la técnica experimental y las condiciones a las que se estudiaron las muestras.

El capítulo III muestra los resultados obtenidos, así como breves discusiones de éstos resultados.

El capítulo IV revela las conclusiones a las que se llegó después de haber efectuado este trabajo.

Por último se anexa la bibliografía consultada para la realización de este trabajo.

1 FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.

El estudio de las propiedades dieléctricas de una gran variedad de materiales a través de su respuesta a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable ($V = V_0 \sin \omega t$, donde ω es la frecuencia angular y t el tiempo), representa lo que actualmente se conoce como método de análisis por Espectroscopía de Impedancias, en el que las mediciones se realizan comunmente en el intervalo de frecuencia de 10^{-2} a 10^7 Hz.

La impedancia, característica física a determinar, generalmente tiene dos componentes, el resistivo y el reactivo (este último está compuesto de elementos capacitivo/inductivo), los cuales deben ser determinados. Esto se puede lograr aplicando un voltaje alterno a través de la muestra y una resistencia en serie. Los componentes de voltaje que entran y salen a través de la muestra son medidos por medio de un puente de impedancias.[4]

En el estudio de las propiedades eléctricas de materiales, los resultados son

dados generalmente en términos de resistividad específica, $R(\Omega\text{cm})$, conductividad específica $\sigma(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ o de intensidad de corriente $I(\text{amp})$. Estos términos se obtienen de las mediciones experimentales de la corriente que pasa por la muestra, con dimensiones conocidas sometida a un potencial fijo. Teniendo en cuenta que la conductividad es igual a la corriente que fluye a través de 1 cm^2 bajo un potencial de 1 volt, la conductividad está dada por:

$$J = \sigma E \quad \text{donde} \quad \frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{t} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{t}{AV} I \quad (2)$$

en donde σ es la conductividad, t el espesor, I la intensidad de corriente y V la tensión en volts para un condensador de placas paralelas.[5]

Es posible simplificar el problema algebraico que representa el involucrar voltajes y corrientes dependientes del tiempo, expresando al voltaje y amperaje alternos mediante números complejos.

Una forma aceptable de presentar y procesar información experimental de carácter eléctrico se hace mediante el formalismo de impedancias complejas (Z^*), aunque existen otras posibilidades, equivalentes en principio, como son los formalismos de admitancias complejas (Y^*), permitividad compleja (ϵ^*), y módulo complejo (M^*), en donde $Y = (Z)^{-1}$, $M^* = j\omega C_0 Z^*$ y $\epsilon^* = -jY^*/\omega C_0$, C_0 es la capacitancia en el vacío y ω la frecuencia angular. El concepto de impedancia es un concepto más general que el de resistencia debido a que la impedancia toma en cuenta diferencias de fase entre voltaje y amperaje, cuando éstas tienen un carácter periódico.

La admitancia (Y) de un circuito RLC en paralelo se define como un número complejo:

$$Y = \frac{1}{R} + j\omega C + \frac{1}{j\omega L} \quad (3)$$

y para el caso en que $L=0$

$$Y = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (4)$$

se cumple que $I = YV$, en donde V es el número complejo que representa el voltaje

a través de la combinación en serie R y L, e I es el número complejo que representa la corriente. Donde a Y se le llama admitancia. La misma relación puede expresarse con el recíproco de Y, designado por Z y se le llama impedancia:

$$V = \left(\frac{1}{Y}\right)I = ZI \quad (5)$$

La impedancia se mide en ohm(Ω). Si el elemento del circuito solo consistiera de una resistencia R, la impedancia sería real e igual a R, por lo que la ecuación 5 se parecería a la ley de Ohm para un circuito de corriente continua $V = RI$. [6]

Las propiedades de los tres elementos básicos de circuitos se resumen en:

Símbolo	Admitancia (Y)	Impedancia (Z)
R	1/R	R
L	$-j/\omega L$	$j\omega C$
C	$j\omega C$	$-j/\omega C$
	$I = YV$	$V = ZI$

Para un sistema solamente resistivo con un voltaje V aplicado y la intensidad de corriente I resultante vienen relacionados simplemente por $R=V/I$. Pero si la tensión es de la forma $V(t)=V_m \sin(\omega t)$, donde $\omega=2\pi f$, f la frecuencia de la señal, y se aplica a un sistema no solamente resistivo, entonces resultará una intensidad de corriente estacionaria $I(t)=I_m \sin(\omega t + \theta)$, θ representaría la diferencia de fase entre la tensión y la intensidad de corriente que por definición está adelantada con respecto a la tensión 90° . Por convención a la impedancia se le define como $Z(\omega)=V(t)/I(t)$ con $|Z(\omega)|=V_m/I_m$ y ángulo de fase $\theta(\omega)$. [1]

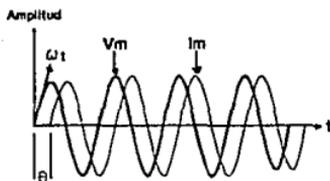


Figura 1.1 Desfasamiento de la intensidad de la corriente con respecto a la tensión

El Análisis Electrotérmico de polímeros involucra la medición de una corriente eléctrica que pasa a través de una muestra de polímero como función de la temperatura. Como la tensión que fluye a través de la muestra depende del

potencial eléctrico aplicado, entonces la Ley de Ohm se cumple.[5]

La ley de Ohm establece que la intensidad I de la corriente eléctrica que pasa por un conductor de resistencia R constante es proporcional al voltaje V aplicado; $I=V/R$.

Así, es posible obtener las propiedades dieléctricas de un polímero mediante el análisis que se realiza en términos de circuitos equivalentes que contengan elementos dependientes de la frecuencia. Y con dicho análisis es posible tener una guía de cuál es el mecanismo de conducción que se lleva a cabo en el material.

Con este método se puede obtener la relación entre la tensión aplicada y la intensidad de corriente que pasa a través del sistema como una función del tiempo.

Esto es posible debido a que frecuentemente hay una conexión directa entre el comportamiento de un sistema real y el comportamiento de un modelo idealizado de circuitos consistentes de componentes eléctricos discretos, existiendo esta relación, tenemos solamente que comparar nuestros datos experimentales en términos de impedancias o cualquiera de los otros tres formalismos, con las curvas teóricas generadas por él o los circuitos equivalentes elegidos para representar los

procesos físicos que tengan lugar en el sistema que se investiga.

Esta técnica se ha utilizado para caracterizar electrolitos sólidos, líquidos y otros tipos de materiales, dentro de un intervalo muy amplio de frecuencias, que va desde 10^3 a 10^{12} Hz, dependiendo del interés en particular que se tenga.[1]

1.1.1 EL MODELO

La técnica está basada en el análisis de la respuesta eléctrica de un sistema frente a un estímulo eléctrico que es dependiente del tiempo.

La forma del material a estudiar puede ser como paralelepípedo o pastilla, para tener la facilidad de colocarle en ambas caras un material que sirva como electrodo, que puede ser de plata, oro, platino, etc.[1], de acuerdo al tipo de material a caracterizar y se tendrá un arreglo del tipo: electrodo/muestra/electrodo.

Cuando se tiene un arreglo de este tipo, es posible formar un esquema de circuitos equivalentes, que muestre al sistema en estudio en el cual, una resistencia (R), represente una trayectoria de conducción. También se tienen elementos capacitivos (C) e inductivos (L) que se asocian a regiones de polarización de carga

espacial. Entonces, si se tiene que Z'' y Z' , son las partes compleja y real de la impedancia, y la observación de la respuesta eléctrica de un material, ya sea cerámico, polímero o el material en cuestión, de una sola fase exhibe, en un plano Z'' vs Z' , las mismas características que un circuito formado por elementos resistivos y capacitivos combinados en formas diversas, da pie para analizar aspectos fenomenológicos del proceso de conducción en materiales sólidos, haciendo uso de los circuitos equivalentes.

Para completar el modelaje sólo se necesita construir el circuito equivalente, por lo que es importante tener una idea clara de los procesos físicos que están ocurriendo, ya que ayudará a utilizar las combinaciones, que mejor simulen el comportamiento experimental del sólido.[1]

El hecho es que con un circuito en serie se tendrá un tipo de esquema en términos de impedancia diferente al que se tendrá con un circuito en paralelo. Esto es, un circuito RC en paralelo estará representado en una gráfica en términos de impedancias por un semicírculo, y en una gráfica en términos de admitancias por una recta paralela al eje de las ordenadas Y'' Fig. 1.2, para un circuito RC en serie se invertirán las gráficas Fig. 1.3.

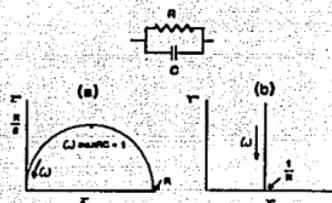


Figura 1.2 Respuesta eléctrica para un circuito RC en paralelo en términos de impedancias (a) y admitancias (b)

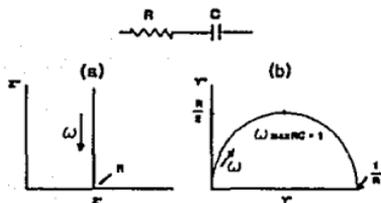


Figura 1.3 Respuesta eléctrica para un circuito RC en serie en términos de impedancias (a) y admitancias (b)

1.1.2 CIRCUITOS EQUIVALENTES

Por medio de la teoría de circuitos eléctricos, es posible encontrar otras combinaciones de los elementos RC que den el mismo valor de la impedancia total del sistema. En las figuras siguientes se muestran tres circuitos que producirían la

misma impedancia a todas las frecuencias. Aunque para el caso anterior, solo se tomó en consideración combinaciones en serie de las mallas RC en paralelo, que es el modelo de Voigt. Sin embargo, recurriendo exclusivamente a la teoría de circuitos eléctricos es posible encontrar otras combinaciones de los elementos RC que produzcan el mismo valor de la impedancia total del sistema.

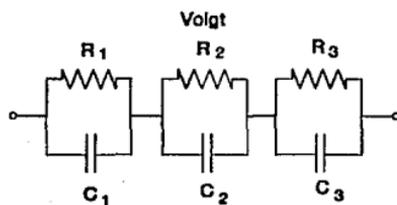


Figura 1.4 Modelo de Voigt

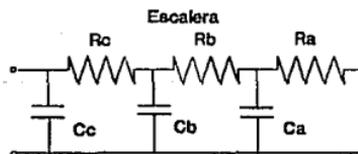


Figura 1.5 Modelo de Escalera

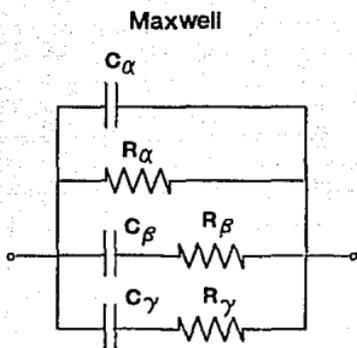


Figura 1.6 Modelo de Maxwell

En la representación del comportamiento de una muestra se puede seleccionar un arreglo de circuitos equivalentes de acuerdo a un arreglo con elementos de Voigt, Maxwell o Escalera. Dichas representaciones son matemáticamente equivalentes, el problema surge entre uno y otro modelo cuando se dá la interpretación física del proceso, por lo que se recomienda tener presente la física del problema. En la práctica se ha encontrado que cuando se elige el modelo de Maxwell, es conveniente realizar el cálculo de parámetros usando el plano de admitancias complejas, en tanto que si se elige el modelo de Voigt, resulta de mayor utilidad el empleo del plano de impedancias complejas que es el

más utilizado en el estudio de sólidos conductores de iones.[1]

1.1.3 GRAFICAS ESPECTROSCOPICAS

Las curvas espectroscópicas se obtienen de graficar la componente real o imaginaria de cualquiera de las variables Z' , M'' , Y'' o ϵ'' como función de la frecuencia. Pero también es común graficar en función del logaritmo de la frecuencia.

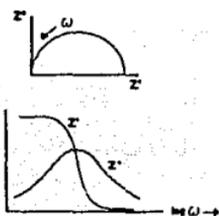


Figura 1.7 Curvas espectroscópicas

A un semicírculo en el formalismo de Z , le corresponderá un pico de Debye cuando se grafica la parte imaginaria de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia.

Lo que se puede decir de este tipo de gráficas, es que a un semicírculo en

cualquiera de los formalismos tiene asociada una curva sigmoïdal cuando se grafica la parte real de la variable compleja y un pico de Debye para la parte imaginaria de la variable compleja, ambas en funci3n del logaritmo de la frecuencia, Fig. 1.7.

1.1.4 TIEMPO DE RELAJACION

Cuando un material est1 sometido a un campo el1ctrico externo, el material se polariza, es decir, hay un ordenamiento de cargas. Existen diferentes tipos de polarizaci3n: polarizaci3n electr3nica en donde los electrones son los que se desplazan, polarizaci3n i3nica por ejemplo en diel1ctricos i3nicos, donde ocurre el desplazamiento de los iones positivos respecto de los negativos cuando se aplica el campo el1ctrico externo y la polarizaci3n t1rmica, que es la que se establece m1s lentamente. En el momento en que se deja de aplicar el campo el1ctrico el material tender1 hacia un equilibrio, el tiempo representativo en que tarda en alcanzar ese equilibrio es lo que se conoce como tiempo de relajaci3n τ , es decir, el estado polarizado decae aproximadamente 1/3 de acuerdo a un decaimiento exponencial. En efecto, considerando Φ_0 como la propiedad el1ctrica al tiempo $t=0$

$$\phi = \phi_0 e^{-\tau/\tau} \text{ por lo que } \phi(\tau) = \phi_0 e^{-1} \quad (6)$$

$$\text{es decir que } \phi(\tau) = \frac{\phi_0}{e} = 0.36\phi_0 \quad (7)$$

De aquí que τ represente el decaimiento a aproximadamente una tercera parte del proceso.

1.1.5 TANGENTE DE PERDIDAS

La tangente de pérdidas es el cociente de la energía eléctrica que se transforma en calor y la energía almacenada en un material dieléctrico que está bajo la acción de un campo eléctrico externo.

Las pérdidas dieléctricas se definen como el ángulo de defasamiento entre los vectores de tensión (campo eléctrico) e intensidad (vector de corriente).

El significado físico de la tangente de pérdidas es la relación entre la energía disipada por ciclo y la energía almacenada por ciclo, esto es, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Otra manera de expresar la tangente de pérdidas es $\tan \delta = Z'/Z''$.

1.1.6 CALCULO DE PARAMETROS

Una combinación de elementos RC en paralelo, sometidos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas.

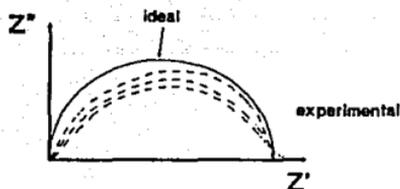


Figura 1.8 Comportamiento de las curvas experimentales con respecto al comportamiento ideal

La respuesta eléctrica de un sistema del tipo electrodo/muestra/electrodo, como el de la Fig. 1.8, muestra un comportamiento ideal, ya que el centro del semicírculo está sobre el eje real de la impedancia Z' y no hay deformación de la curva; cuando siguen un comportamiento ideal, se dice que su comportamiento es tipo Debye. En la práctica esto no sucede, dado que es muy difícil encontrar sistemas conductores de iones que exhiban un comportamiento ideal, debido a que

experimentalmente hay dispersión en la respuesta del material y se amplía el intervalo de frecuencias.

Las desviaciones de la idealidad pueden ser explicadas en términos de las pérdidas de energía eléctrica de los materiales, esto es, operando a V constante una disminución en R incrementa la energía disipada en el circuito equivalente.

En cuanto al cálculo de los parámetros, es evidente que la resistencia R se puede calcular simplemente como el valor de la intersección del semicírculo con el eje Z' . El punto máximo del semicírculo satisface la relación $\omega_{\text{máx}}RC = 1$ donde R es justamente el diámetro del semicírculo, entonces C en su magnitud se determina fácilmente. Con los valores de R calculados generalmente en función de la temperatura se pueden construir gráficas $\log \sigma$ vs $1/T$, esquema de Arrhenius, para obtener valores de la energía de activación E_a , necesaria para la conducción en el material.

El tiempo de relajación característico o la constante de tiempo, τ , de cada elemento RC en paralelo está dado por el producto de R y C .

$$\omega_{\text{máx}}RC=1 \quad (8)$$

Es posible definir $RC = 1/\omega_{\text{máx}} = \tau$ como la constante de tiempo de Maxwell para el circuito; τ mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia R y describe básicamente un tiempo de relajación del sistema RC.

En el dominio de la frecuencia, los elementos RC se pueden separar debido a la relación de la ecuación (8), la cual da la frecuencia de pérdida máxima, $\omega_{\text{máx}}$, en el espectro de la impedancia.

Por lo general es posible asignarle a las regiones adecuadas de la muestra los diferentes elementos RC dentro del espectro de la impedancia, para que así sean cuantificados los valores de los componentes individuales R y C.

De la Fig. 1.2 (a) se tiene que cada punto de la curva representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular, esto se comprueba matemáticamente, por ejemplo para el circuito RC en paralelo, mediante la siguiente expresión:

$$Z^* = R \left[\frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] - jR \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (9)$$

donde:

$$j = \sqrt{-1}, \quad Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad \text{y} \quad Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (10)$$

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

En el plano de admitancias la curva de dispersión correspondiente está descrita por la ecuación (4) que es una recta que corta al eje Y' en R^{-1} , como se observa en la Fig. 1.2 (b).

1.2 SISTEMAS POLIMERICOS

Los polímeros son estructuras moleculares que se caracterizan por tener moléculas con un tamaño mayor que las moléculas con las que estamos acostumbrados a trabajar, conocidas como macromoléculas, las macromoléculas están formadas por unidades moleculares repetitivas llamadas monómeros, éstas

se unen entre sí para constituir cadenas, de las más diversas formas, con estructuras lineales, ramificadas o entrecruzadas.

Las longitudes que alcanzan los polímeros es muy variada de acuerdo al grado de polimerización, y es este hecho, el que les dá a los polímeros propiedades mecánicas diferentes a los materiales constituidos por moléculas normales.

1.2.1 HOMOPOLIMEROS Y COPOLIMEROS

Por el tipo de monómeros con que se forma el polímero se pueden distinguir: homopolímeros y copolímeros.

Los homopolímeros están formados por la misma unidad monomérica repetitiva.

Los copolímeros están formados por dos o más unidades monoméricas, el acomodo de éstas en la cadena polimérica dependerá de las condiciones de la polimerización y también puede ser aleatoria, las cuales se pueden representar de la siguiente manera:

ALTERNADOS A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A

POR BLOQUE A-(B)_x-(A)_y-B

AL AZAR AA-B-A-BBB-AA-BBBB-AAA-B-AAAA

INJERTADOS

	B		
	B		B
	B		B
AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA			
	B		B
	B		B
			B

El propósito de este tipo de polímeros es el de variar las propiedades del polímero obtenido, de tal forma que casi es posible obtener un polímero a la medida de las necesidades requeridas (mayor resistencia, transparencia, facilidad de procesamiento, etc.).

1.2.2 POLIMEROS CRISTALINOS Y AMORFOS

De acuerdo a su estructura molecular, podemos clasificar a los polímeros en cristalinos y amorfos.

Como ya es sabido, un sólido cristalino se forma por el ordenamiento de sus moléculas en tres dimensiones; en el caso de los polímeros no se espera un

ordenamiento perfecto, pero es posible un ordenamiento parcial de las cadenas poliméricas, que formarían lo que se conoce como "grado de cristalinidad", por lo cual, son conocidos como polímeros cristalinos. Existen aquellos con un alto grado de cristalinidad, y existen los completamente cristalinos pero debido a que es imposible un ordenamiento perfecto de las cadenas son muy raros, en contraste a esto, si el polímero no presenta un acomodamiento ordenado, sino que se encuentra en un desorden total, se le denomina como polímero amorfo.

1.3 POLIMEROS IONICOS.

Los polímeros iónicos son polímeros que en sus estructuras tienen presentes grupos con enlaces iónicos, además de los enlaces covalentes carbono-carbono ya existentes entre las moléculas. Hay una amplia clasificación de estos polímeros con grupos de sales inorgánicas unidas a la cadena polimérica.[7]

Los enlaces presentes en estos materiales son tan estables que modifican las propiedades del polímero y se caracterizan por formar estructuras intermoleculares entrecruzadas no covalentes. Como ejemplo de este tipo de materiales se encuentran los ionomeros, los polianfolitos, los zwitteriones, etc.[8]

Una clase distinta de polímeros iónicos son los ionómeros que tienen relativamente bajas cantidades de grupos iónicos y se caracterizan porque forman redes entrecruzadas no covalentes con una baja concentración de grupos funcionales iónicos.[8]

En los casos en que el contenido de los grupos de sales es muy alto, por ejemplo, en donde cada monomero tiene un grupo de sales unidos, los polímeros son generalmente solubles en agua. De manera similar, las estructuras de polímeros que son altamente polares, tales como los de la poliacrilamida, son también solubles en agua y se comportan como polielectrolitos, aun cuando contienen pocos grupos iónicos.[9]

La combinación de bajo contenido iónico y baja polaridad en la estructura del polímero, da como resultado una clase de polímero comercial de interés científico. A estos polímeros iónicos se les conoce también como ionómeros.[9]

Los polianfolitos se forman de la neutralización de un ionómero con un ion metálico mono o divalente. Un polianfolito contiene grupos de aniones y cationes por lo que es soluble en disolventes no-polares y polares.

A los polímeros con sustituyentes que tienen enlaces ionizables se les llama polielectrolitos. Los polielectrolitos se pueden disociar para formar un polión y con carga opuesta un contraion.[10]

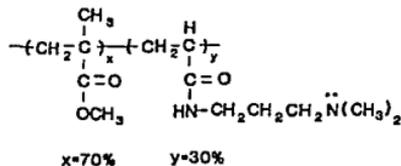
Los zwitteriones (su nombre lo indica zwitter del alemán, que significa dos, dos iones), son estructuras con dos iones presentes en la misma molécula o grupo funcional.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 POLIMEROS UTILIZADOS

Tras haber efectuado la medición de la conductividad en las diferentes muestras poliméricas los resultados obtenidos fueron procesados en términos de impedancias. Los polímeros a caracterizar son de dos tipos, homopolímeros y copolímeros, a los cuales se les fue intercambiando un grupo funcional, para observar con qué grupo funcional presentaba una mayor o una mejor conductividad.

El copolímero que se sintetizó (en los laboratorios a cargo del Dr. Takeshi Ogawa del IIM), fué a partir de los monómeros metilmetacrilato (MMA) y N,N-dimetil aminopropil acrilamida (DMAPAA):

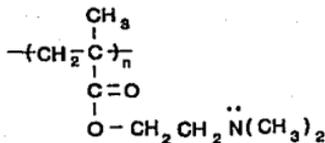


al cual se le adiciona el ácido benzoico con diferentes sustituyentes, estos son:

- 1) Acido Nitrobenzoico
- 2) Acido Hidroxibenzoico
- 3) Acido Cianobenzoico
- 4) Acido Aminobenzoico
- 5) Acido Etoxibenzoico
- 6) Acido p-Metoxi benciliden-p-amino benzoico
- 7) Acido Clorobenzoico

El homopolímero que se sintetizó fue el aminoetil N,N-dimetil metacrilato

P(DMAEMA):

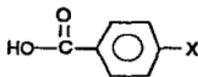


a este homopolímero solo se le adicionaron los siguientes ácidos:

- 1) Acido Nitrobenzoico
- 2) Acido Hidroxibenzoico
- 3) Acido Cianobenzoico
- 4) Acido Benzoico
- 5) Acido Metoxibenzoico
- 6) Acido Etoxibenzoico

En estas muestras hubo sublimación del ácido.

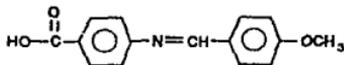
La estructura de los ácidos es la siguiente:



en donde:

X = H, OH, H₂N, OCH₃, CN, etc.

por ejemplo:



A continuación se darán las claves con las cuales se identificarán las diferentes muestras a lo largo de este trabajo:

Las claves en el caso que lleven el número 2 al final, simplemente indicará que se trata de la repetición de una misma muestra, sintetizadas en días diferentes. Las muestras que no presentaron conductividad, no se les dió clave.

-Sustituyentes en homopolímeros

P-NOB Nitrobenzoico

P-OHB Hidroxibenzoico

P-CNB Cianobenzoico

-Sustituyentes en copolímeros

Cop-NOB nitrobenzoico Cop-NHB aminobenzoico

Cop-OHB hidroxibenzoico Cop-NHB2 aminobenzoico

Cop-CNB cianobenzoico Cop-OEB etoxibenzoico

Cop-BNHB p-metoxibenciliden-p-aminobenzoico

Cop-BNHB2 p-metoxibenciliden-p-aminobenzoico

2.2 PREPARACION DE LOS POLIMEROS

Materiales:

Metilmetacrilato(MMA), metacrilato N,N-dimetilaminoetil (DMAMA) y N,N-dimetil animopropil acrilamida (DAPAM), fueron destilados a presión reducida antes de ser usados. Fueron polimerizados en benceno a 60°C utilizando

azobisisobutironitrilo como iniciador. Los polímeros fueron precipitados en hexanos y purificados por precipitaciones consecutivas en soluciones de benceno con hexanos. Las viscosidades inherentes fueron determinadas en etanol seco. El poli(DMAMA) y poli(MMA-co-DMAA) tuvieron 0.82 y 0.47 dl/g a 25°C respectivamente.

Preparación de las láminas:

Los polímeros se disolvieron en diclorometano o alcoholes tales como metanol e isopropanol y la razón de amina-ácido fué de 1 mol de amina por 0.8 de ácido. La solución fué filtrada para remover la materia insoluble y repartida en una superficie de mercurio limpia. El solvente se evaporó a la temperatura del cuarto a presión atmosférica. Las láminas removidas de la superficie de mercurio fueron secadas bajo presión reducida a 50°C antes de someterlos a observación bajo el microscopio y el difractor de rayos X. Por este último método se sabe que los polímeros son amorfos.

2.3 DESCRIPCION DE LA TECNICA

Las muestras utilizadas fueron los polímeros descritos anteriormente; se

encuentran en forma de láminas delgadas, cuyo espesor es aproximadamente de 0.2 mm.

De estas láminas delgadas se escoge una parte, lo más homogénea posible evitando las burbujas de aire atrapado en las muestras, se recorta una muestra de forma rectangular o cuadrangular. A esta muestra se le pegan los electrodos por ambos lados, los cuales son unas laminillas de oro que se pegaron con pintura de plata electroconductiva para asegurar que la distribución de carga sea homogénea a través de la muestra en estudio.

Una vez que los electrodos se encuentran pegados a la muestra, se introducirá en una celda de vidrio, como se muestra en la figura.

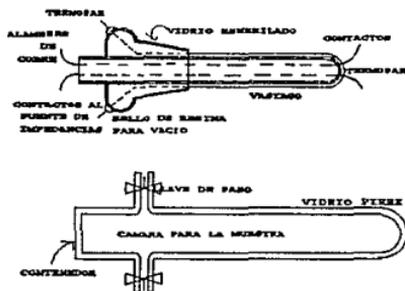


Fig. 2.1 Celda de Vidrio

Esta celda sella herméticamente lo que permite mantener a la muestra en una atmósfera de vacío, la celda de vidrio es introducida a un horno que se ajusta a una temperatura ligeramente caliente a $(30^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C})$, con el propósito de sacar la humedad que pudiera tener la muestra en su interior, para después de un tiempo pertinente (aproximadamente diez horas) comenzar a medir.

Ambos tipos de muestras tanto los copolímeros como los homopolímeros fueron tratadas de igual forma, la única diferencia fue que las mediciones de los homopolímeros se realizaron en atmósfera de N_2 , para evitar la sublimación del ácido en las muestras. En los copolímeros no fué necesaria la atmósfera de N_2 , debido a que las proporciones de amina-ácido utilizadas para cada polímero no fue la misma, en los homopolímeros la razón fue de 1:0.8 mientras que en los copolímeros la razón fue de 0.3:0.8, la cantidad de amina era mucho menor, por lo que no hubo sublimación, en ninguna muestra.

Las mediciones se efectuaron en un analizador de impedancias HP 4192A Hewlett Packard controlado por una computadora HP85, la cual se operó en un intervalo de frecuencia de 5 Hz a 13 MHz y con un voltaje de 0.5 volts, aumentando la temperatura en intervalos de 20 minutos.

Tomando como base la respuesta del polímero, la temperatura se incrementaba de 20° en 20° o de 15° en 15° , etc. y cuando el polímero comenzaba a dar respuesta, es decir, cuando se separaba del eje Z" para comenzar a formar un semicírculo en el plano Z" vs Z' los incrementos se hacían de 5° en 5° C.

Para controlar la temperatura, se tiene un control externo para el horno, y un control interno para la muestra.

Además se cuenta con una unidad de disco para almacenar la información, una impresora para sacar los listados y un plotter para sacar las gráficas de las mediciones realizadas.

El diagrama del sistema utilizado puede observarse en la Fig. 2.2.



Figura 2.2 Diagrama de conexión del Sistema

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 GRAFICAS EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS

La respuesta eléctrica del material polimérico se procesó en el plano de impedancias y de acuerdo a las curvas obtenidas para las diferentes muestras, tanto copolímeros como homopolímeros.

La respuesta eléctrica del sistema se estudió en términos de circuitos equivalentes.

En las figuras 3.1 a 3.5, es evidente que la respuesta eléctrica tiende a distribirse sobre un semicírculo en el plano Z'' vs Z' , por lo que se elige un circuito RC en paralelo.

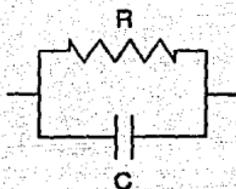


Figura 3.1 Circuito elegido

En todos los casos se observa que el centro de giro está fuera del eje real Z' , lo que significa que ningún compuesto exhibe un comportamiento ideal de Debye.

En las gráficas experimentales se forma un semicírculo desde el origen, cuyo diámetro disminuye conforme la temperatura aumenta, además cada punto está en función de la frecuencia, que aumenta hacia el origen.

De éstas gráficas se obtuvieron los valores de R en función de la temperatura, en donde el valor de R viene dado por el corte del semicírculo con el eje Z' , y en bajas frecuencias por intersección de la extrapolación de los arcos del círculo. Así, es posible calcular valores de $C = 1/2\pi f_{\max} R$, asociados a los

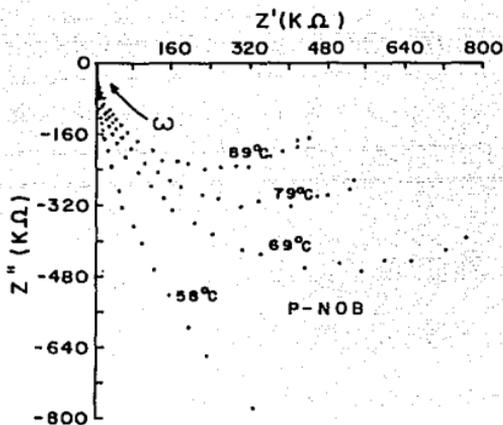


Figura 3.1 Comportamiento experimental en el plano complejo Z'' vs Z' para el homopolímero nitrobenzoico

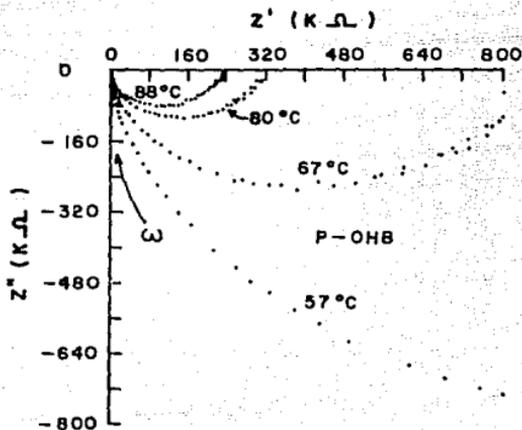


Figura 3.2 Comportamiento experimental en el plano complejo Z'' vs Z' para el homopolímero hidroxibenzoico

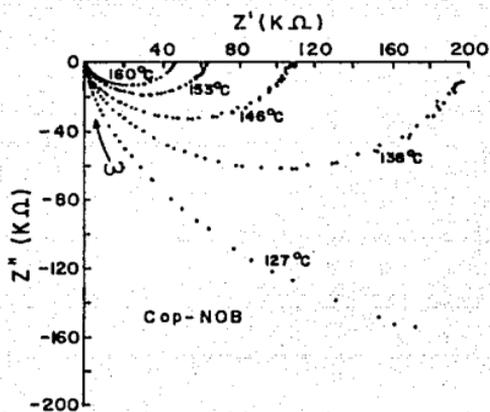


Figura 3.3 Comportamiento experimental en el plano complejo Z'' vs Z' para el copolímero nitrobenzoico

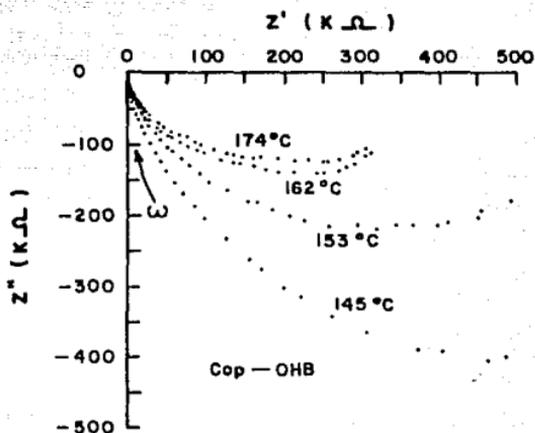


Figura 3.4 Comportamiento experimental en el plano complejo Z'' vs Z' para el copolímero hidroxibenzoico

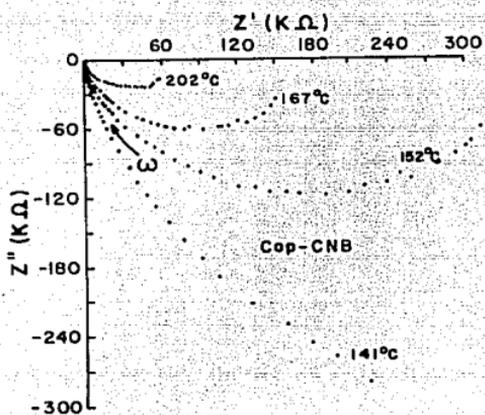


Figura 3.5 Comportamiento experimental en el plano complejo Z'' vs Z' para el copolímero cianobenzico

máximos de las curvas, ya que en todos los casos se cumple que $\omega_{máx}RC=1$. Los valores de las capacitancias encontradas son del orden de picofaradios (pF).

3.2 GRAFICAS DE ARRHENIUS

Con los valores de R, en función de la temperatura, es posible conocer el comportamiento de la conductividad $\sigma(T)$, que se obtienen mediante la ecuación de Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \text{EXP}(-E_a/kT)$, con la cual se puede construir la gráfica de $\log \sigma$ vs $1/T$ en la que la pendiente obtenida es la energía de activación (E_a). Los valores de la E_a fueron obtenidos de los datos lineales de las gráficas 3.6 y 3.7. Para obtener los valores de conductividad (σ), se escogió una temperatura base de 175°C para todas las muestras de copolímeros y homopolímeros; además para los homopolímeros se escogió una segunda temperatura base de 88°C , para compararlos entre sí.

El criterio que se usó para escoger las temperaturas fue el de seleccionar la temperatura a la cual se presentaba la mayor conductividad.

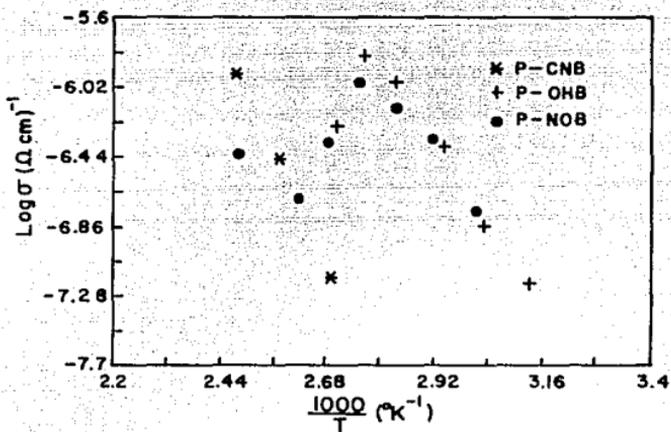


Figura 3.6 Comportamiento de la conductividad en función de la temperatura en los homopolímeros

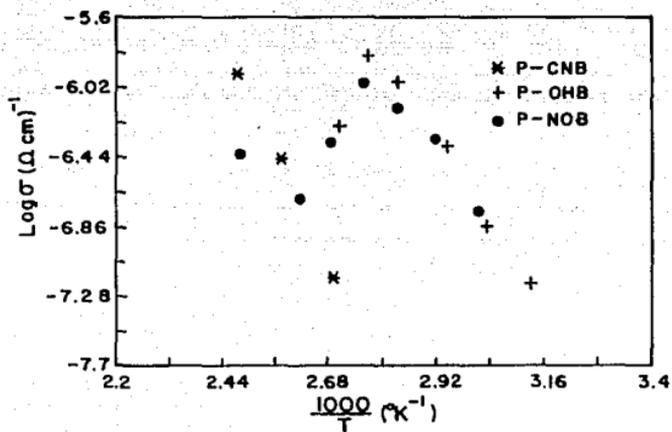


Figura 3.6 Comportamiento de la conductividad en función de la temperatura en los homopolímeros

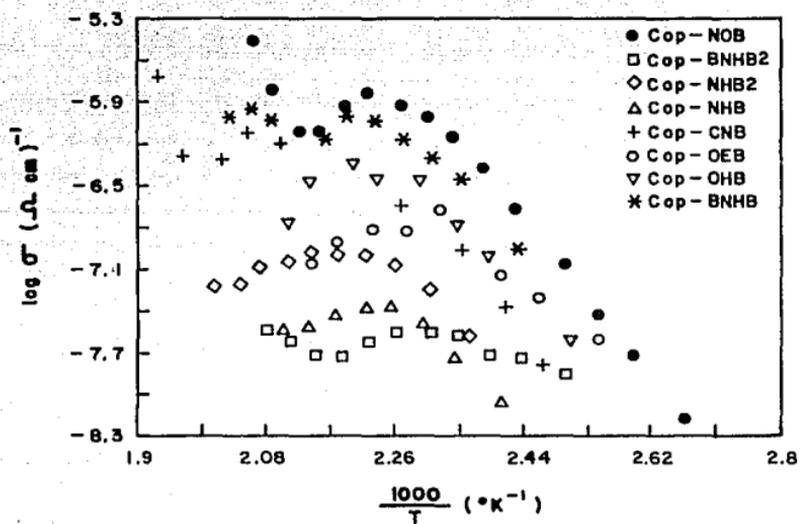


Figura 3.7 Comportamiento de la conductividad en función de la temperatura en los copolímeros

Tabla 3.1 Energías de Activación y Conductividades

	$E_a(\text{eV})$	$\sigma(\Omega\text{cm}^{-1})$ a 175°C	$\sigma(\Omega\text{cm}^{-1})$ a 88°C
Cop-NOB	1.12122	2.39×10^{-06}	---
Cop-OHB	0.85397	4.57×10^{-07}	---
Cop-CNB	0.76187	2.24×10^{-07}	---
P-NOB	0.58296	4.17×10^{-05}	1.07×10^{-06}
P-OHB	0.78786	2.24×10^{-04}	1.62×10^{-06}
P-CNB	1.14789	---	2.24×10^{-08}

El análisis que se desprende de estos resultados es que los homopolímeros presentaron una mayor conductividad sobre los copolímeros. En ambos casos el grupo funcional que presentó menor conductividad fué el ácido cianobenzoico, debido a que es un ácido débil, como la conductividad es muy pobre, no fué posible obtener mayor información de este homopolímero. Los ácidos hidroxibenzoico y nitrobenzoico son ácidos fuertes, por lo tanto presentan mayor conductividad. Estos tres grupos funcionales conducen debido a que contienen sustituyentes aceptores de electrones que dispersan la carga negativa, estabilizan al anión y aumentan así la acidez, ya que la acidez de un ácido carboxílico se debe a la fuerte estabilización por resonancia de su anión. Para el caso del grupo

a la fuerte estabilización por resonancia de su anión. Para el caso del grupo hidroxibenzoico en donde el sustituyente -OH es un donador de electrones se justifica por el hecho que puede funcionar a veces como atractor de electrones o como liberador de electrones, en este caso funciona como atractor de electrones acentuando la acidez.

Además de estas muestras, como se aclara en el capítulo 2, se caracterizaron otras, pero como se observa en la gráfica 3.6 no todas presentaron conductividad, por lo que no aparecen en la gráfica, estos son los homopolímeros con los ácidos benzoico, etoxibenzoico y metoxibenzoico. La respuesta encontrada a este hecho es que estos grupos son donadores de electrones que intensifican la carga negativa, desestabilizan al anión y disminuyen la acidez, son ácidos débiles que muy difícilmente donan protones, por lo tanto no hay un medio de transporte para que se de la migración de cargas.

En los copolímeros hubo un fenómeno adicional que ayudó a la conductividad en las muestras donadoras de electrones, este hecho fue, como anteriormente se mencionó, que las muestras son altamente higroscópicas y estuvieron almacenadas por espacio de 2 a 3 años antes de ser caracterizadas, lo que dió tiempo a que hubiera una absorción superficial de humedad en la

estructura del polímero. Esta humedad tiene la propiedad de disociarse en iones y éstos sí pueden migrar, provocando así que el polímero tenga una conductividad.

Como se observa en la tabla 3.1 los homopolímeros presentaron mayor conductividad en comparación con los copolímeros, pero además las conductividades en los copolímeros fueron Cop-NOB > Cop-OHB > Cop-CNB, no siendo igual en los homopolímeros en donde las conductividades fueron P-OHB > P-NOB > P-CNB, este hecho puede atribuirse a que la fuerza de estos dos grupos no es comparable; cabe aclarar que en los homopolímeros durante la realización de las mediciones los ácidos sublimaron, a excepción del P-OHB, este factor pudo contribuir para que su conductividad fuera mayor que la del P-NOB.

De las gráficas 3.6, 3.7, se observa que el comportamiento $\sigma(T)$ es prácticamente lineal, y se observa un cambio de pendiente, el punto de inflexión se dá a una temperatura diferente, de acuerdo al tipo de grupo funcional contenido en el polímero.

3.3 TANGENTE DE PERDIDAS

La tangente de pérdidas, o también conocida como el factor de pérdidas está

dado por:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

en donde, δ es el ángulo de pérdidas y ϵ''/ϵ' representa la razón entre la energía disipada por penetración de la onda de campo eléctrico y la energía almacenada en el material. La tangente de pérdidas se obtiene en función de la temperatura a una frecuencia fija. El criterio para elegir las frecuencias, es el de tomar los valores de frecuencia intermedios para eliminar en lo posible el porcentaje de error que se presenta por trabajar en los límites de frecuencia del equipo.

En las gráficas 3.8 a 3.12 se observa que en general a bajas frecuencias y altas temperaturas, esto es, para los copolímeros a temperaturas mayores de 150°C y 10 KHz, hay un incremento notable en la tangente de pérdidas, y para los homopolímeros las mayores pérdidas se dan a temperaturas más bajas, en comparación con los copolímeros, ya que en éstos el aumento de la tangente de pérdidas se da casi a partir de los 50°C a 10 KHz, por lo tanto el sistema es poco eficiente en estas condiciones. Mientras que por el contrario a altas frecuencias la tangente de pérdidas se conserva más o menos constante, independientemente de la temperatura.

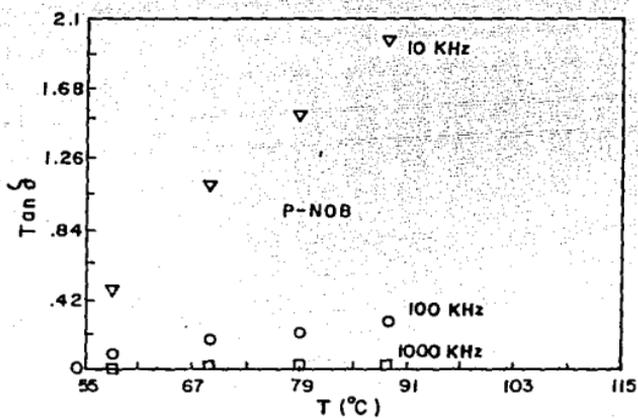


Figura 3.8 Tangente de pérdidas en función de la temperatura para el homopolímero nitrobenzoico

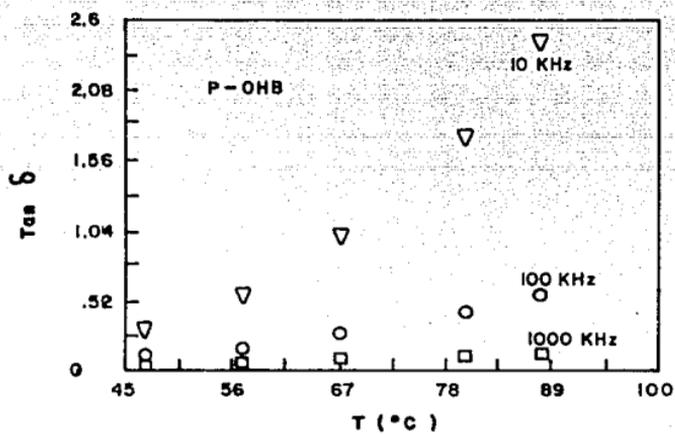


Figura 3.9 Tangente de pérdidas en función de la temperatura para el homopolímero hidroxibenzoico

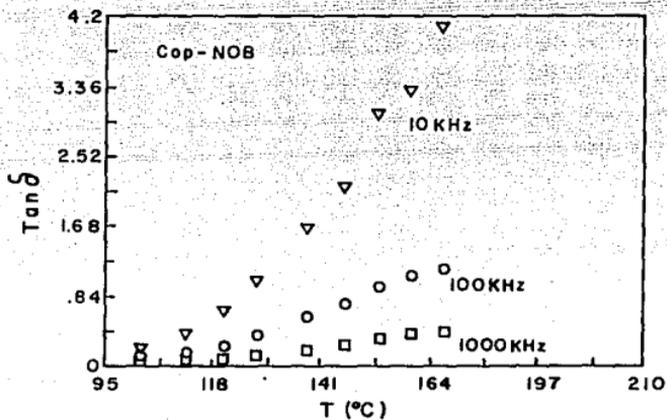


Figura 3.10 Tangente de pérdidas en función de la temperatura para el copolímero nitrobenzoico

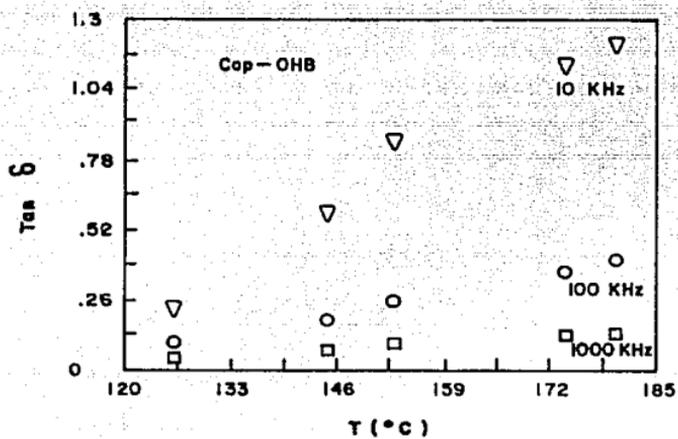


Figura 3.11 Tangente de pérdidas en función de la temperatura para el copolímero hidroxibenzoico

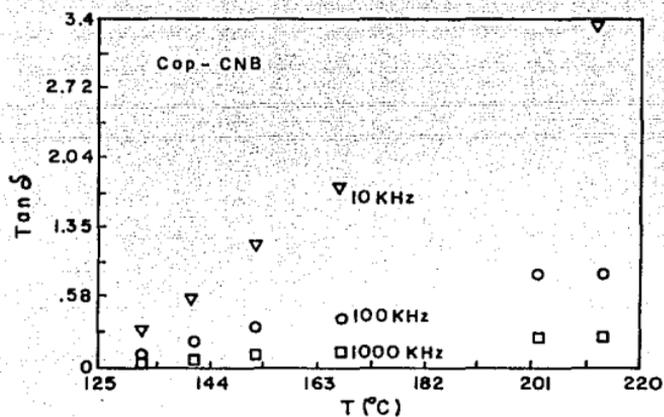


Figura 3.12 Tangente de pérdidas en función de la temperatura para el copolímero cianobenzoico

3.4 CURVAS ESPECTROSCOPICAS

Como se mencionó anteriormente, toda curva experimental semicircular, en el plano complejo correspondiente, tiene asociada una gráfica espectroscópica. En este trabajo se describen las curvas experimentales para Z , con los tres últimos datos de las gráficas correspondientes a las temperaturas, antes del cambio de pendiente.

De las gráficas 3.13 a 3.17 se observó que en todos los casos se presenta un solo pico de Debye. Además es evidente que las muestras no siguen un comportamiento ideal de Debye, sin embargo el P-NOB, en la curva sigmoidal de Z' intersecta al pico de pérdidas en su parte media, lo que indica que tiene un comportamiento más cercano a la idealidad.

En general todas las muestras de las gráficas 3.13 a 3.17 presentan un corrimiento de las curvas Z' y Z'' hacia frecuencias elevadas, así como una disminución del valor absoluto de Z'' a medida que la temperatura se incrementa, con dispersión a bajas frecuencias y altas temperaturas.

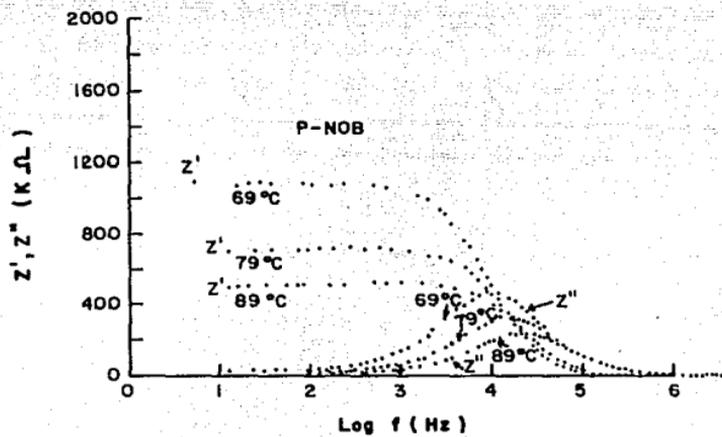


Figura 3.13 Curvas espectroscópicas experimentales para el homopolímero nitrobenzoico

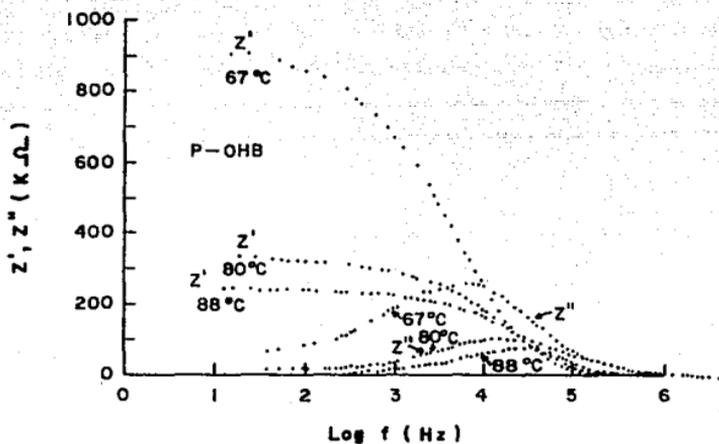


Figura 3.14 Curvas espectroscópicas experimentales para el homopolímero hidroxibenzoico

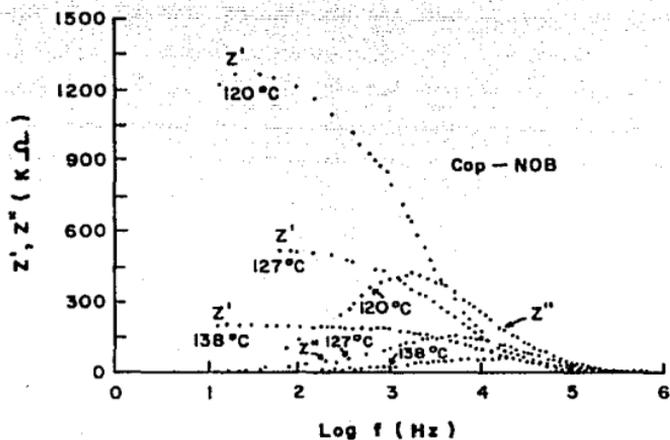


Figura 3.15 Curvas espectroscópicas experimentales para el copolímero nitrobenzoico

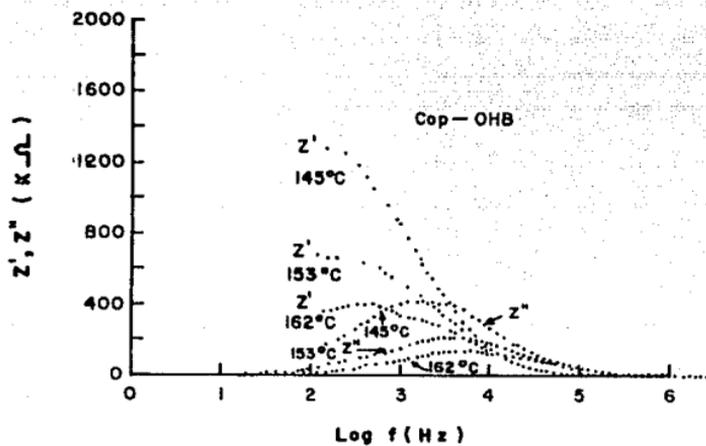


Figura 3.16 Curvas espectroscópicas experimentales para el copolímero hidroxibenzoico

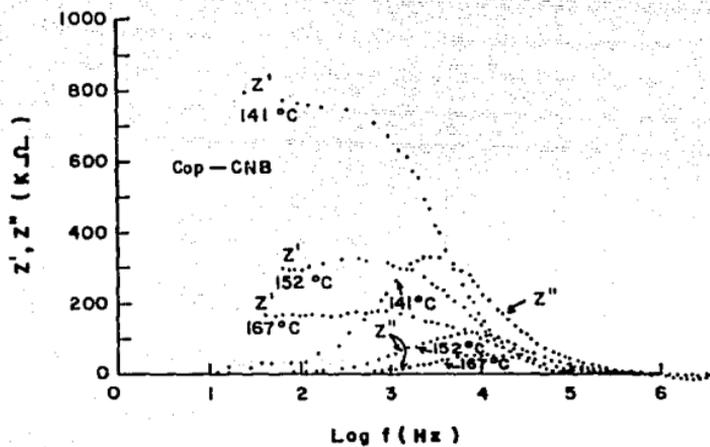


Figura 3.17 Curvas espectroscópicas experimentales para el copolímero cianobenzoico

3.5 TIEMPO DE RELAJACION

El tiempo de relajación, τ , se obtiene de las curvas de impedancias, gráficas 3.1 a 3.5, por medio de $\omega_{\text{máx}}RC = \omega_{\text{máx}}\tau = 1$, en el máximo de la curva, de aquí sale que $\tau = 1/\omega_{\text{máx}}$.

Los tiempos de relajación encontrados se reportan en la tabla 3.2, con estos datos es posible graficar el $\log \tau$ vs $1000/T$ como se ve en las gráficas 3.18 a 3.23.

Por el orden de magnitud de τ , se puede pensar que el proceso que se lleva a cabo es térmicamente activado, esto es, que la conducción eléctrica de las partículas cargadas se efectúa atravesando barreras de energía por medio de saltos. La energía para saltar es la energía de activación, cuyos valores para los polímeros estudiados aquí están dados en la tabla 3.1. Además si se observa el orden de magnitud de τ , hace pensar que el mecanismo de conducción que se lleva a cabo es por iones, ya que es un tiempo muy lento para que se de la conducción por electrones.

P-NOB

Tiempo de Relajación

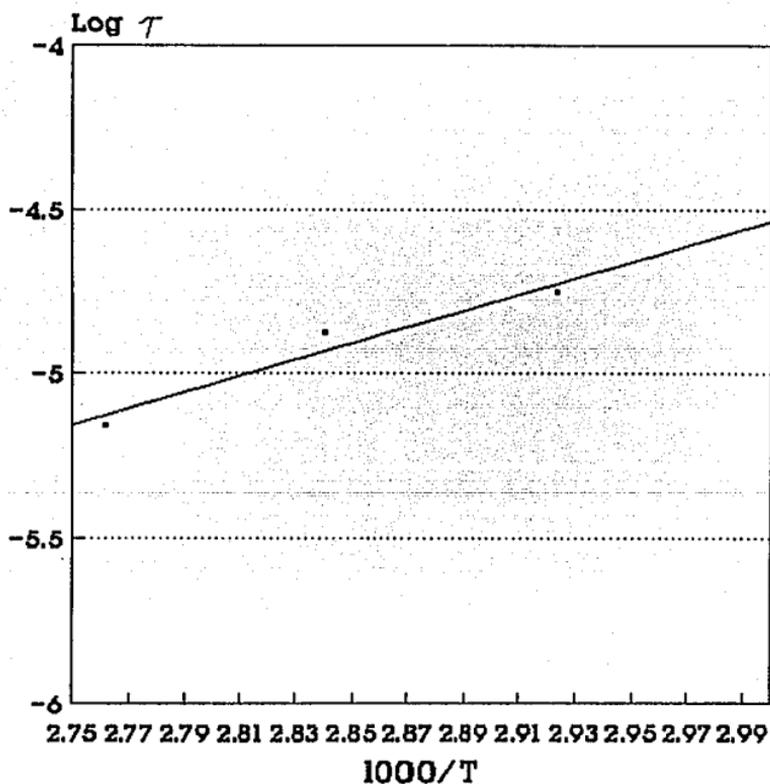


Figura 3.18

P-OHB

Tiempo de Relajación

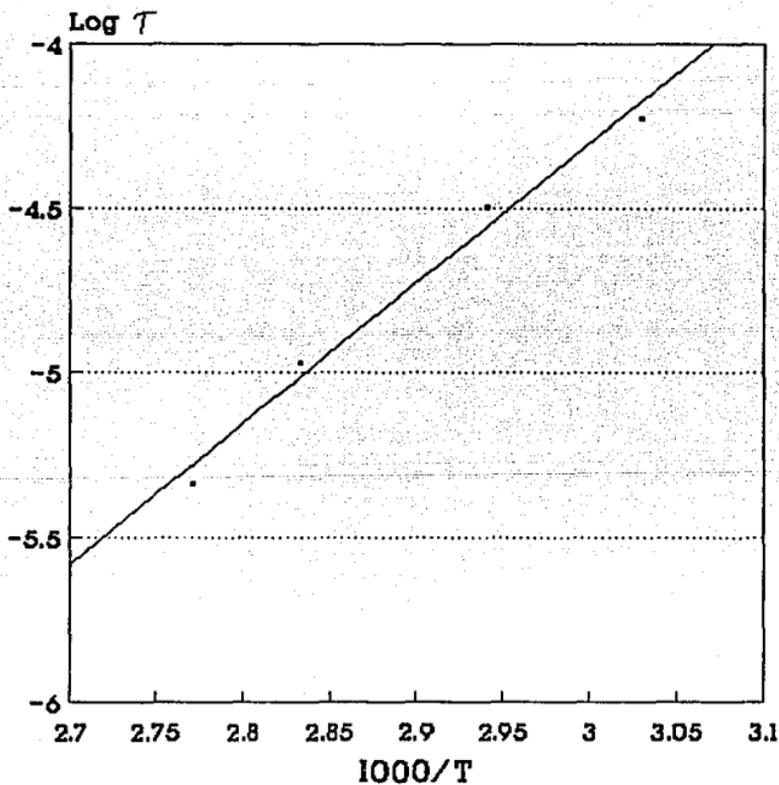


Figura 3.19

P-CNB

Tiempo de Relajación

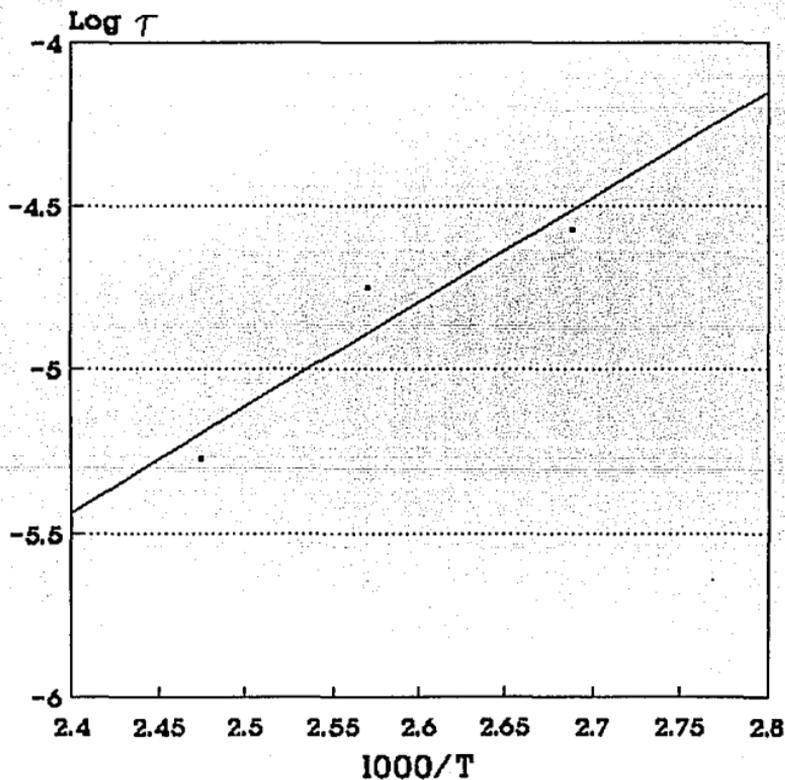


Figura 3.20

Cop-NOB

Tiempo de Relajación

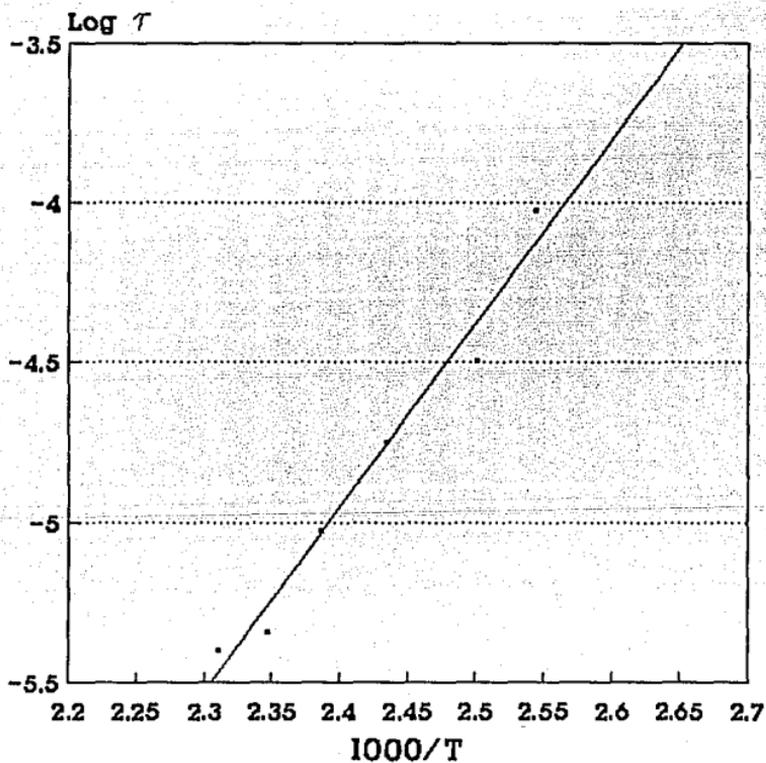


Figura 3.21

Cop-OHB

Tiempo de Relajación

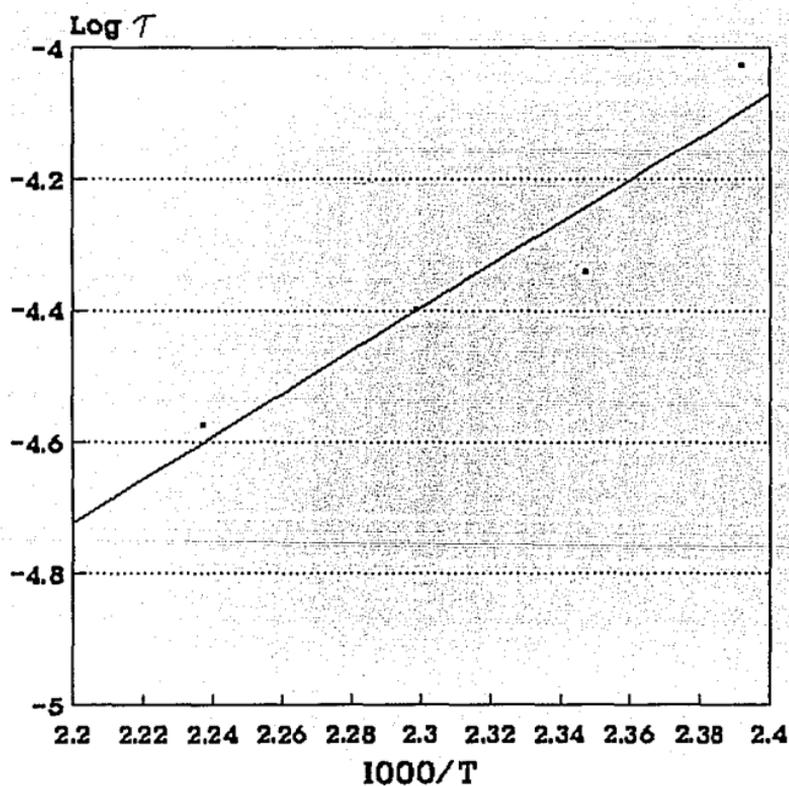


Figura 3.22

Cop-CNB

Tiempo de Relajación

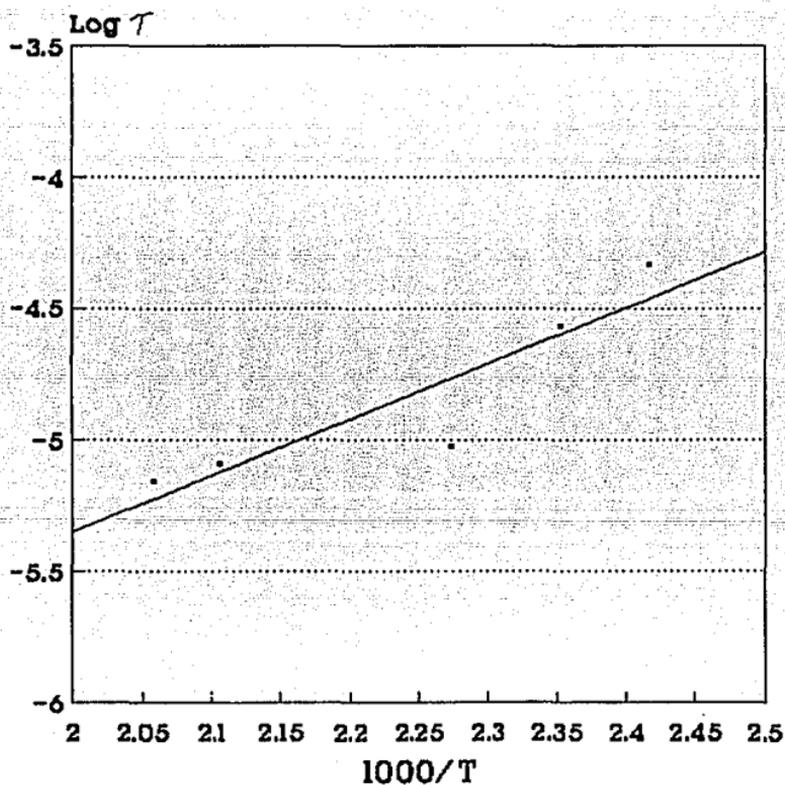


Figura 3.23

Tabla 3.2 Tiempos de Relajación

	τ	T(°C)	Log τ	1000/T(°K)
Cop-NOB				
	9.36E-05	120	-4.0286	2.5435
	3.18E-05	127	-4.4971	2.4991
	1.77E-05	138	-4.7524	2.4322
	9.36E-06	146	-5.0286	2.3857
	4.55E-06	153	-5.3422	2.3465
	3.98E-06	160	-5.4002	2.3086
Cop-OHB				
	9.36E-06	145	-4.0286	2.3914
	4.55E-05	153	-4.3422	2.3465
	3.98E-05	162	-4.4002	2.2981
	2.65E-05	174	-4.5763	2.2363
Cop-CNB				
	4.55E-05	141	-4.3422	2.4145

	τ	T(°C)	Log τ	1000/T(°K)
	2.65E-05	152	-4.5763	2.3521
	9.36E-06	167	-5.0286	2.2719
	7.96E-06	202	-5.0992	2.1045
	6.92E-06	213	-5.1599	2.0569
P-NOB				
	1.77E-05	69	-4.7524	2.9226
	1.33E-05	79	-4.8773	2.8396
	6.92E-06	89	-5.1599	2.7612
P-OHB				
	5.89E-05	57	-4.2295	3.0289
	3.18E-05	67	-4.4971	2.9398
	1.06E-05	80	-4.9742	2.8316
	4.55E-06	88	-5.3422	2.7689
P-CNB				
	2.65E-05	99	-4.5763	2.6870

	τ	T(°C)	Log τ	1000/T(°K)
	1.77E-05	116	-4.7524	2.5697
	5.31E-06	131	-5.2752	2.4743

Tabla 3.3 Energías de Activación para los Tiempos de Relajación

	Ea
Cop-NOB	5.7618
Cop-OHB	3.2620
Cop-CNB	2.1278
P-NOB	2.5148
P-OHB	4.2633
P-CNB	3.2185

3.6 DISCUSIONES

Después de haber analizado los resultados es posible decir que el mecanismo de conducción de estos polímeros es una mezcla de mecanismos, por dipolos y por

iones. Por dipolos, esto es, cuando se somete a un campo eléctrico al material, se polariza y hay un desplazamiento de cargas eléctricas debido a que los dipolos presentan un giro, es decir, una reorientación en la dirección del campo eléctrico, por lo que se puede pensar que hay una corriente eléctrica pero sin que ocurra una migración real de cargas. Este tipo de corriente es dependiente de la frecuencia. En cambio a bajas frecuencias el mecanismo de conducción que se lleva a cabo es por iones, en este caso se cree que los responsables son los iones H^+ , provenientes ya sea del ácido o del agua debido a que los ácidos entre más fuertes son más higroscópicos, lo cual provoca que las moléculas de agua queden atrapadas dentro del polímero. Con estos iones es posible que al aumentar la temperatura, el número de portadores efectivos de H^+ aumente debido a que el sistema está recibiendo energía térmica.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han caracterizado una serie de materiales poliméricos por la técnica de Espectroscopía de Impedancias. Los resultados obtenidos en este trabajo se puede decir que son comparativos con el comportamiento tipo Debye.

Los puntos importantes del análisis son los siguientes:

-En términos de las gráficas de impedancias complejas, los materiales aunque no muestran el comportamiento ideal de Debye, no se encuentran muy alejados de este caso, ya que en el plano Z'' vs Z' se muestra un semicírculo con su centro desplazado abajo del eje Z' . De este tipo de gráficas se obtienen los datos básicos que son dos cantidades que caracterizan al material R_0 y τ . De los valores obtenidos para τ se obtiene la gráfica de $\log \tau$ vs $1/T$, ésta muestra un comportamiento tipo Arrhenius y tiene asociada un valor de la energía de activación propia para cada polímero.

-Dos tipos más de gráficas fueron obtenidos en este análisis, una es la tangente de pérdidas, gráficas 3.8 a 3.12 y otra es el comportamiento de la conductividad en términos de la temperatura, gráficas 3.6 y 3.7. De las primeras

gráficas se discutió las variaciones del mecanismo de pérdidas de energía y del segundo tipo de gráficas se ha discutido el mecanismo de conducción que tiene lugar en el material.

El mecanismo de conducción que poseen este tipo de polímeros se piensa que es una mezcla de mecanismos: por dipolos y por iones, siendo más predominante el mecanismo de conducción por iones, ya que en este caso se cree que los responsables de la conducción son los iones H^+ , provenientes ya sea del ácido o del agua absorbida por los polímeros, debido a que los ácidos entre más fuertes son más higroscópicos, lo cual provoca que las moléculas de agua queden atrapadas dentro del polímero. Con estos iones es posible que al aumentar la temperatura, el número de portadores efectivos de H^+ aumente debido a que el sistema está recibiendo energía térmica.

De lo anterior se deduce que entre más fuerte sea el ácido del grupo funcional que se agrega, mayor conductividad presentará el polímero, ya que éste es más higroscópico puesto que los sustituyentes son aceptores de electrones que al dispersar la carga negativa, estabilizan al anión aumentando así la acidez.

De las gráficas de Arrhenius 3.6 y 3.7 en los resultados se observa que hay un cambio de pendiente, la hipótesis propuesta a este hecho es que posiblemente se deba a un entrecruzamiento del polímero, ya que éstos solubilizan por calentamiento lo cual implica una reticulación, provocando que la movilidad en las cadenas poliméricas disminuya notablemente y como es de esperarse, haya una disminución de la conductividad con la temperatura. Aunque aún no se clarifica el mecanismo de reticulación, actualmente se está estudiando.

Los homopolímeros presentan una mayor conductividad en comparación con los copolímeros, lo que puede deberse a que poseen una T_g menor y ésta, está asociada a una mayor movilidad, por lo tanto tienen una estructura menos rígida y por ende una mayor conductividad.

De los resultados también se observa que en los copolímeros el grupo que presenta mayor conductividad es el Cop-NOB, luego el Cop-OHB y por último el Cop-CNB. No siendo igual para el caso de los homopolímeros, ya que en éstos el que presenta mayor conductividad es el P-OHB, luego el P-NOB y por último sí coincide el P-CNB, la posible explicación a este hecho es que la fuerza del grupo nitrobenzoico y el hidroxibenzoico no son comparables, esto es, uno mostrará ser más fuerte en algunos casos, este comportamiento posiblemente se deba a la

estructura del polímero al que esté unido el ácido, se puede decir que son ácidos equivalentes y no hay un punto de comparación. Pero además es posible también que su conductividad haya disminuido debido a que el P-NOB sublimó.

BIBLIOGRAFIA

1. Huanosta Tera, Alfonso. Estudio de Propiedades de Transporte Eléctrico y Microestructural de los compuestos β -LnNb₃O₉ (Ln=La,Ce,Pr,Nd). Tesis Doctoral, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. Sep. 1992.
2. Huanosta Tera, Alfonso. Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis. Revista Mexicana de Física 38, No.4 (1992) 667-689.
3. Huanosta Tera, Alfonso. Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos. Revista Mexicana de Física 34, No.2 (1988) 279-295.
4. A. R. West et al. Electroceramics Characterization by Impedance Spectroscopy. Adv. Mater. Vol.2, No.3 (1990) 132-138.
5. Slade, Philip Jr; Jenkins, Lloyd. Techniques and Method of Polymer Evaluation. Vol.2, 1970.
6. Purcell, Edward M. Electricidad y Magnetismo, Ed. Reverté. 1980.
7. E.P. Otocka. Physical Properties of Ionic Polymers. Reviews in Macromolecular Chemistry. Vol.6 (1977) 275-293.

8. Valdés Márquez, Mario. Estudios Reológicos de Polímeros Iónicos. Tesis de Maestría en Ciencias (Física de Materiales). 1992.
9. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Vol.8. John & Wiley Sons. Ed Board USA. (1984) 393-423.
10. Margolis, James M. Conductive Polymer and Plastics. Chapman and Hall. NY and London. 1989.
11. Hans-Georg Elias. Macromolecules. Plenum Press, NY and London. Vol.1, Vol.2, 1977.
12. Ureta Barrón, Ernesto. Polímeros, estructura, propiedades y aplicaciones. Ed. Lumusa. México. 1989.
13. Y.S. Pak; G. Xu. Ionic conductivity and thermal analysis of a high-temperature polymer. J. Materials Res. Vol.8, No.4 Apr. (1993) 923-926.
14. A.R. Blythe. Electrical Properties of Polymer. Cambridge University Press. 1977.
15. Cardoso Martínez, Judith. Síntesis, Caracterización y Propiedades de Polímeros y Copolímeros Zwitterionicos. Tesis Doctoral. Facultad de Química. 1990.
16. A.K. Jonsher. Dielectric Relaxation in Solids. Chelsea Dielectrics Press. London 1983.
17. Morrison & Boyd. Química Orgánica. Addison Wesley. México. 1989.

18. Ogawa, Takeshi et al. Studies on Salts of Anime containing Polymers with Benzoic Acids I. Film Formation and Morphology. *Polymer Journal*, Vol.24, No.3 (1992) 219-227.
19. Coverdale, R. Tate et al. Computer Simulation of Impedance Spectroscopy in Two Dimensions: Application to Cement Paste. *Journal Am. Ceram. Soc.* Vol.76, No.6 (1993) 1513-1520.